

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Influência da Precipitação de Fases Secundárias na Resistência à
Corrosão do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32520**

Lívio de Carvalho Valeriano

Itajubá, março de 2012

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

Lívio de Carvalho Valeriano

**INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DE FASES SECUNDÁRIAS NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER
DUPLEX UNS S32520**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de concentração: METAIS

Orientador: Prof. Edmilson Otoni Corrêa, Dr.

Co-orientadora: Prof. Neide Aparecida Mariano, Dra.

Março de 2012

Itajubá- MG

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Influência da Precipitação de Fases
Secundárias na Resistência à Corrosão do Aço
Inoxidável Super Duplex UNS S32520

Autor: **Lívio de Carvalho Valeriano**

Orientador: **Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa**

Co-orientadora: **Prof. Dra. Neide Aparecida Mariano**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alain Laurent Marie Robin – EEL/USP.

Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves - IEM/UNIFEI.

Prof^a. Dra. Neide Aparecida Mariano - ICT /UNIFAL – Co-orientadora.

Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa - IEM/UNIFEI – Orientador.

Dedicatória

A minha família e ao amigo Manoel Bento de Oliveira, com amor, gratidão, confiança e motivação foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade de trabalhar em um ambiente acadêmico, de conhecer e aprender com os bons profissionais.

A meu orientador, Dr. Edmilson Otoni Corrêa pela dedicação, paciência, amizade e conhecimentos transmitidos durante a elaboração desse trabalho.

A minha co-orientadora, Prof. Dra. Neide Aparecida Mariano, pelo apoio e amizade.

Aos Professores Dr. Ângelo Fernando Padilha (USP), Dr. Eduardo Miguel da Silva, Dr. Rodrigo Magnabosco (FEI), Dr. Alain Laurent Marie Robin (EEL-USP), Msc. Jorge Luiz Rosa (FATEA), Dra. Maria Aparecida Garcia Tommaselli Chuba Machado (UFGD), Dra. Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo, Dr. Demétrio Artur Werner Soares (UNIFEI) e Dr. Ricardo Risso Chaves (UNIFEI) pela ajuda prestada.

Aos funcionários do Laboratório de Metalurgia e Materiais do IEM da UNIFEI: Antônio Benedito da Silva, Marcos Cirilo dos Santos e Jonas Mendes pela grande ajuda prestada.

Ao Laboratório de Biomateriais do ICE da UNIFEI pelo uso do microscópio eletrônico de varredura.

Aos alunos de mestrado da EEL-USP, Luciano Braga Alkmin e Luiz Alberto dos Santos, pelo auxílio na execução dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Aos colegas do curso de Mestrado em Materiais para Engenharia, pelas conversas e momentos de descontração.

Aos meus pais, José e Maria, e aos meus irmãos, Lúcio e Sandro pelo apoio e incentivo.

À Patricia de Cassia dos Reis pelo carinho, apoio, paciência e companheirismo que me ajudaram a realizar esse trabalho.

A FAPEMIG pelo apoio financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente me auxiliaram neste trabalho.

Pesquisa é ver o que todo mundo já viu, e pensar o que ninguém pensou.

Albert Szent-Gyorgyi

Resumo

Valeriano, L. V. (2012), *Influência da Precipitação de Fases Secundárias na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Super duplex UNS S32520*, Itajubá, 66p. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e super duplex (AISD) são ligas do sistema Fe-Cr-Ni-Mo que possuem o nitrogênio. As propriedades superiores desses aços são obtidas através da composição química com altos teores de cromo e molibdênio e do tratamento termomecânico durante a conformação mecânica a aproximadamente 1200°C, originando uma microestrutura balanceada, composta de aproximadamente 50% de ferrita (α) e 50% de austenita (γ), com uma quantidade similar de contornos de grão alfa/alfa e gama/gama, e de interfaces alfa/gama. Os aços inoxidáveis duplex são interessantes nas indústrias de prospecção de petróleo, química, petroquímica, de energia elétrica, papel e celulose devido à combinação das propriedades mecânicas, especialmente o alto limite de escoamento e a alta tenacidade, e das propriedades de alta resistência à corrosão por pites e corrosão sob tensão em meios contendo cloretos. Os efeitos da precipitação de fases secundárias e fases intermetálicas sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão são nocivos devido à distribuição diferenciada dos elementos de liga na fase ferrítica e austenítica. Este trabalho tem com objetivo avaliar o efeito da temperatura de solubilização na precipitação de fases secundárias e na resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex UNS S32520 (UR 52N+). Para tanto foram realizados tratamentos térmicos de solubilização nas temperaturas de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C seguidos de resfriamento rápido em água, com envelhecimento posterior a 850°C por 5 e 10 minutos, seguido de resfriamento ao ar. Os resultados mostraram que maiores temperaturas de solubilização provocam crescimento de grão e aumento da fração volumétrica de ferrita. A caracterização microestrutural confirmou a precipitação de fase sigma, porém, em quantidade insuficiente para afetar a dureza do aço super duplex. Os resultados da polarização potenciodinâmica e de espectroscopia de impedância eletroquímica apresentam um comportamento semelhantes para as condições estudadas.

Palavras-chave

Aços inoxidáveis super duplex, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, UNS S32520.

Abstract

Valeriano, L. V. (2012), *Influence of Secondary Phase Precipitation in Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel UNS S32520*, Itajubá, 66p. MSc. Dissertation - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Duplex stainless steels (DSS) and super duplex stainless steels (SDSS) are alloys of the Fe-Cr-Ni-Mo system having nitrogen as an alloying element. The superior properties of these steels are obtained by the chemical composition with high levels of chromium and molybdenum and the thermomechanical treatment for the mechanical forming at approximately 1200 ° C, resulting in a balanced microstructure composed of approximately 50% of ferrite (α) and 50% austenite (γ) with a similar amount of grain boundary alpha/alpha and gamma/gamma and interface alpha/gamma. The duplex stainless steels are interesting in the industries of oil exploration, chemical, petrochemical, power, pulp and paper due to a combination of mechanical properties, especially the yield strength and toughness, and the properties of high resistance to pitting corrosion and stress corrosion cracking in chloride. The effect of precipitation of intermetallic phases and precipitates on the mechanical properties and corrosion resistance is harmful due to the uneven distribution of alloying elements in ferritic and austenitic phases. The goal of this work was to evaluate the effect of solution annealing temperature and precipitation of secondary phases on the corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32520 (UR 52N +). For it was performed solution annealing heat treatments at temperatures of 1050°C, 1150°C and 1250°C followed by quenching in water, subsequent aging at 850°C for 5 and 10 minutes followed by cooling in air. The results show that higher solution annealing temperatures cause grain growth and increase the volume fraction of ferrite. Microstructural characterization confirmed the precipitation of sigma phase, but not enough to affect the hardness of the super duplex stainless steel. The results of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy were similar for the conditions studied.

Keywords

Super duplex stainless steels, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, UNS S32520.

SUMÁRIO

Capítulo 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivo	3
Capítulo 2	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.1 Aços inoxidáveis	4
2.1.2 Elementos de liga	5
2.2 Aços inoxidáveis duplex e super duplex	7
2.2.1 Histórico	7
2.2.2 Microestrutura do aço inoxidável duplex	7
2.2.5 Solidificação dos aços inoxidáveis duplex	10
2.2.6 Fases dos aços inoxidáveis duplex e aços inoxidáveis super duplex	13
2.2.7 Propriedades mecânicas	20
2.2.8 Corrosão – aspectos gerais	21
2.2.8.1 Corrosão de metais	21
2.2.9 Ensaio de polarização potenciodinâmica	24
2.2.10 Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex	25
Capítulo 3	30
MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Material em estudo	30
3.2 Tratamentos térmicos	30
3.3 Preparação dos corpos-de-prova	30
3.4 Caracterização microestrutural	31
3.4.1 Microdureza Vickers	31
3.4.2 Ferritoscopia	31
3.4.3 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura	32

3.5	Ensaio de corrosão	33
3.5.1	Preparação da solução	33
3.5.1	Ensaio eletroquímico	34
Capítulo 4	35
RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1	Análise microestrutural.....	35
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
4.1.2	Quantificação de fases	40
4.1.3	Microdureza Vickers	46
4.2.	Ensaio de corrosão	48
4.2.1	Ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 3,5% de NaCl	48
4.2.2	Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica	54
Capítulo 5	59
CONCLUSÕES	59
Capítulo 6	60
SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS	60
7 BIBLIOGRAFIA	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Visão tridimensional do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006).....	1
Figura 2 – Diagrama binário de equilíbrio Fe-Cr (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006).....	4
Figura 3- Diagrama de fase binário do sistema Fe-Ni (ASM HANDBOOK, 1992).....	6
Figura 4 - Diagrama de fase binário do sistema Fe-Mn (ASM HANDBOOK, 1992).....	6
Figura 5 - Representação esquemática da microestrutura duplex (PADILHA, 2000).	8
Figura 6 - Seção isotérmica do sistema ternário Fe-Cr-Ni a 1300°C (ASM HANDBOOK, 1992).....	9
Figura 7 - Seção isotérmica do sistema ternário Fe-Cr-Ni a 1000°C (ASM HANDBOOK, 1992).....	9
Figura 8 - Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis (PADILHA e PLAUT, 2009).	10
Figura 9 - O coeficiente de partição dos elementos de liga em função da temperatura de laminação (TEHOVNIK <i>et al.</i> , 2011).	11
Figura 10. Diagrama esquemático e semi-quantitativo mostrando a precipitação de diferentes fases que podem ocorrer nos AID's (PADILHA e PLAUT, 2009).....	14
Figura 11 - Diagrama esquemático mostrando a formação de fase sigma em um AID por decomposição eutetóide da fase ferrita (PADILHA e PLAUT, 2009).....	17
Figura 12- Morfologia da fase sigma em função da temperatura de recozimento (a) 950°C, (b) 850°C e (c) 750°C (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).	18
Figura 13 - Curvas de polarização potenciodinâmica – diagrama hipotético para um sistema que apresenta passivação com as regiões anódica e catódica (LIMA, 2007).....	24
Figura 14 - Variação do PREN da austenita e da ferrita em função da temperatura de solubilização do AID (RIBEIRO e SANTOS, 2009).....	27
Figura 15 - Quantidade de fases deletérias em função do tempo de envelhecimento a 800°C, 850°C e 900°C em SD-A e SD-B (PARDAL <i>et al.</i> , 2009).	28
Figura 16 - A variação do potencial de corrosão por pite com a porcentagem volumétrica de fase sigma (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999).	28
Figura 17 - Princípio de funcionamento do ferritoscópio [HELMUT, 2006].	32
Figura 18 – Imagem gerada pelo software AnalySIS Five no processo de quantificação de fases.	33
Figura 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura. Ataque eletrolítico com solução de 10% de ácido oxálico.....	35

Figura 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura. Ataque eletrolítico com solução de 10% de KOH.	36
Figura 20 – Microscopia Eletrônica de Varredura. Ataque eletrolítico com solução de 10% de ácido oxálico e com solução de 10% de KOH.	37
Figura 21- Microscopia Eletrônica de Varredura. Ataque eletrolítico com solução de 10% de ácido oxálico e com solução de 10% de KOH.	39
Figura 22 - Fração volumétrica de ferrita em função das temperaturas de solubilização de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C e do tempo de envelhecimento a 850°C.	41
Figura 23 - Fração volumétrica de ferrita em função das temperaturas de solubilização de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C.....	42
Figura 24 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita em função das temperaturas de solubilização de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C.....	43
Figura 25 - Fração volumétrica da fase ferrita e de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento a 850°C na condição solubilizada a 1.050°C.....	44
Figura 26 - Fração volumétrica de fase ferrita e de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento a 850°C na condição solubilizada a 1.150°C.....	44
Figura 27 - Fração volumétrica de fase ferrita e de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento a 850°C na condição solubilizada a 1.250°C.....	45
Figura 28 - Variação da microdureza Vickers em função das temperaturas de solubilização de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C e do tempo de envelhecimento a 850°C.	47
Figura 29 - Evolução do potencial em circuito-aberto do aço inoxidável super duplex UNS S32520 em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.....	48
Figura 30 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520, como-recebido, em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.....	49
Figura 31 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520, solubilizado a 1150°C, em solução de 3,5% NaCl, ab temperatura ambiente.	50
Figura 32 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520, solubilizado a 1150°C e envelhecido a 850°C por 5 minutos, em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.	50
Figura 33 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520, solubilizado a 1150°C e envelhecido a 850°C por 10 minutos, em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.	51
Figura 34 – Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520 nas condições: como-recebido, solubilizado a 1150°C, solubilizado a	

1150°C e envelhecido a 850°C por 5 e 10 minutos, em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.	51
Figura 35 - Evolução da densidade de corrente em função do tempo do ensaio de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520, em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.	53
Figura 36 - Diagrama de Nyquist do aço inoxidável super duplex UNS S32520 no potencial de corrosão em solução de 3,5% NaCl, à temperatura ambiente.	55
Figura 37 - Diagrama de Bode do aço inoxidável super duplex UNS S32520 no potencial de corrosão, em solução de 3,5% NaCl, à temperatura ambiente.	56
Figura 38 - Modelo de circuito equivalente usado.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e super duplex ((FEDELE, BRANDI e LEBRÃO, 1999; PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006; LO, SHEK e LAI, 2009; FEDELE, BRANDI e LEBRÃO, 1999; MOTTA et al., 2009).....	15
Tabela 2- Propriedades mecânicas à temperatura ambiente dos AID selecionados na norma ASTM A790 (RIBEIRO e SANTOS, 2009).	20
Tabela 3 - Percentuais de fase σ e potenciais de pites medidos (TAVARES <i>et al.</i> , 2006).	27
Tabela 4 - Composição química (% em peso) do aço.	30
Tabela 5 - Composição química (% massa) das amostras solubilizadas a 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C, e envelhecidas a 850°C por 5 e 10 minutos.	40
Tabela 6 – Fração volumétrica de fases secundárias precipitadas durante o tratamento térmico de envelhecimento durante cinco e dez minutos.	46
Tabela 7 – Potencial em circuito aberto do aço inoxidável super duplex UNS S32520 em solução de 3,5% NaCl à temperatura ambiente.	49
Tabela 8 – Potencial de corrente nula e densidade de corrente de corrosão, potencial e densidade de corrente de pite aço inoxidável super duplex UNS S32520 em solução de 3,5% NaCl à temperatura ambiente.	52
Tabela 9 - Número equivalente de resistência ao pite (PREN) das fases ferrita e austenita.	54
Tabela 10 – Parâmetros obtidos através da extrapolação dos dados experimentais dos espectros de impedância, em solução de 3,5% NaCl, à temperatura ambiente.	58

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AID – Aços inoxidáveis dúplex
- AISD – Aços inoxidáveis superdúplex
- AOD – Descarburacão por sopro combinado de oxigênio e argônio
- C – Capacitância
- CCC – Estrutura cúbica de corpo centrado
- CFC – Estrutura cúbica de face centrada
- CPE – Elemento de fase constante
- $C\alpha/C\gamma$ – Razão de contiguidades
- E_{corr} - Potencial de corrosão
- EDS – Espectroscopia por dispersão de energia
- E_{pite} - Potencial de pite
- HB – Dureza Brinell
- HV – Microdureza Vickers
- i_{corr} – Densidade de corrente de corrosão
- i_{pite} – Densidade de corrente de pite
- MEV – Microscópio eletrônico de varredura
- NaCl – Cloreto de sódio
- PRE – Resistência equivalente ao pite
- PREN – Número de resistência equivalente ao pite
- PRE_W – Resistência equivalente ao pite para aços com adição de tungstênio
- R_p - Resistência à polarização
- R_s – Resistência do eletrólito
- UNS – Unified Numbering System*
- $VV(\alpha)$ – Fração volumétrica de ferrita
- $VV(\gamma)$ – Fração volumétrica de austenita
- Z – Impedância
- α – Ferrita
- α' – Fase alfa linha
- γ – Austenita
- γ_2 – Austenita secundária
- δ - Parâmetro de dispersão

Δ – Parâmetro duplex

σ – Fase sigma

χ – Fase chi

ω - Frequência angular

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e super duplex (AISD) são ligas do sistema Fe-Cr-Ni-Mo que possuem o nitrogênio, substituindo parcialmente o níquel, com o objetivo de melhorar tanto as propriedades mecânicas como as de resistência à corrosão, além de diminuir o custo destes aços (HERRERA *et al.*, 2008; MOTTA *et al.*, 2009; BRANDI, SILVEIRA e VASCONCELLOS, 2010).

O diagrama ternário Fe-Cr-Ni é o diagrama básico de aços inoxidáveis (ver Figura 1). Ele mostra a presença de apenas três fases sólidas: austenita, ferrita e fase sigma. Para uma alta razão Cr/Ni, a ferrita delta pode ocorrer durante a solidificação e a fase sigma pode ocorrer durante o envelhecimento em temperaturas entre 550°C e 900°C. O intervalo composicional do campo da fase sigma aumenta, quando a temperatura está abaixo de 900°C, como mostrado na Figura 1 (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006).

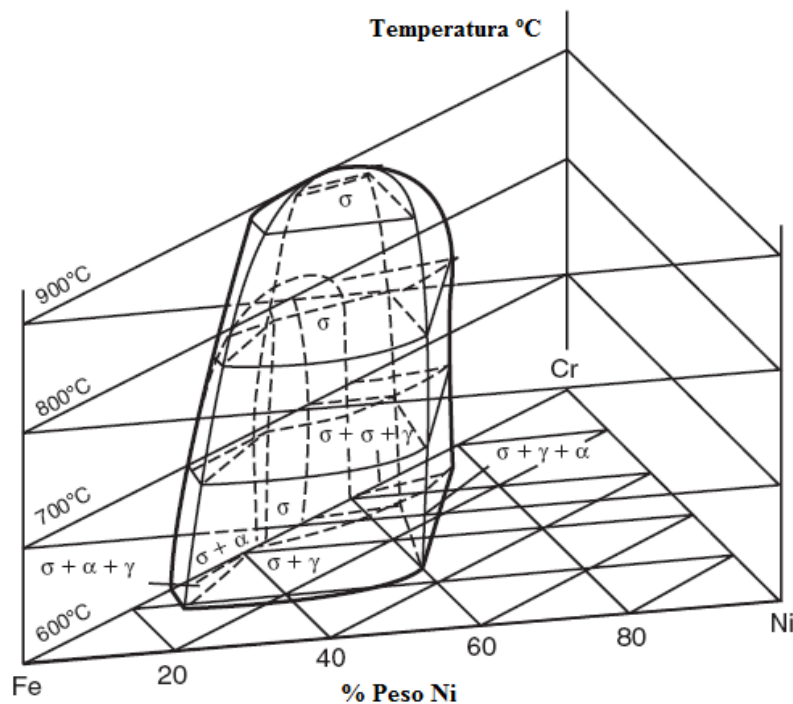


Figura 1 - Visão tridimensional do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006).

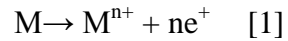
As propriedades superiores dos aços inoxidáveis duplex são obtidas da composição química, que apresenta altos teores de cromo (Cr) e molibdênio (Mo) (BATISTA *et al.*, 2011a) e de um tratamento termomecânico durante a conformação mecânica a aproximadamente 1200°C, originando uma microestrutura balanceada, composta de, aproximadamente, 50% de ferrita e 50% de austenita, precipitada na forma de ilhas, com uma quantidade de contornos de grão alfa/alfa e gama/gama similar a quantidade de interfaces alfa/gama (ASM HANDBOOK, 1992; MACHADO e PADILHA, 2000; MARTINS e BONAVINA, 2003; MARTINS, CASTELETTI e HARA, 2004; LI *et al.*, 2009).

O que permite uma combinação excelente de propriedades mecânicas, especialmente um alto limite de escoamento e uma alta tenacidade, com uma alta resistência à corrosão por pites e sob tensão em meios contendo cloretos (MENEZES *et al.*, 2005; SANTOS, GHENO e KURI, 2007; FONTES *et al.*, 2008; RIBEIRO e SANTOS, 2009; MOTTA *et al.*, 2009; KURODA e SHIMADA, 2009; PADILHA e PLAUT, 2009; RAMAN e SIEW, 2010; VASCONCELLOS, ROSENTHAL e PARANHOS, 2010; LI *et al.*, 2011; BATISTA, KURI e MARIANO, 2011b).

Os aços inoxidáveis duplex são interessantes nas indústrias de prospecção de petróleo, química, petroquímica, de energia elétrica, papel e celulose, observando sua alta resistência e alta tenacidade em combinação com resistência à corrosão e corrosão sob-tensão (NILSON, 1992; MENEZES *et al.*, 2005; MARTINS e CASTELETTI, 2005; FONTES *et al.*, 2008; KURODA e SHIMADA, 2009; MAGNABOSCO, 2009; BRANDI, SILVEIRA e VASCONCELLOS, 2010; BARNOUSH, ZAMANZADE e VEHOFF, 2010; BATISTA *et al.*, 2011a; LI *et al.*, 2011; YOUSEFIEH, SHAMANIAN e SAATCHI, 2011). Os aços inoxidáveis duplex são comumente usados como uma liga tratada termomecanicamente, fundida e soldada (BATISTA *et al.*, 2011a).

Devido à estrutura de grãos muito finos e à mistura de ferrita e austenita, a resistência mecânica dos AID's é muito alta, portanto, podem ser usados em muitos ambientes corrosivos dentro de uma faixa de temperatura de -50°C a 300°C (ALVAREZ-ARMAS, 2008), como componentes das indústrias nucleares e de extração de petróleo, carcaças de bombas, válvulas, dutos, elementos estruturais, componentes rotativos e tubos de trocadores de calor (MOTTA *et al.*, 2009; BATISTA *et al.*, 2011a). Esses materiais podem trazer uma elevada redução de custos com matéria-prima e mão-de-obra nas construções em que são empregados (BORSATO, 2006).

Para materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente eletroquímico, isto é, uma reação química na qual existe a transferência de elétrons de uma espécie química para outra espécie química. Por exemplo, o metal hipotético M, que tem uma valência n (ou n elétrons de valência) pode experimentar oxidação de acordo com a Equação 1:



na qual M se torna um íon positivamente carregado com carga n+ e no processo perde seus n elétrons de valência.

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex UNS S32520 (UR 52N+) após tratamento térmico de solubilização na temperatura 1150°C e envelhecido a 850°C nos tempos de 5 e 10 minutos e avaliar o efeito da temperatura de solubilização na precipitação de fases secundárias.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Aços inoxidáveis

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

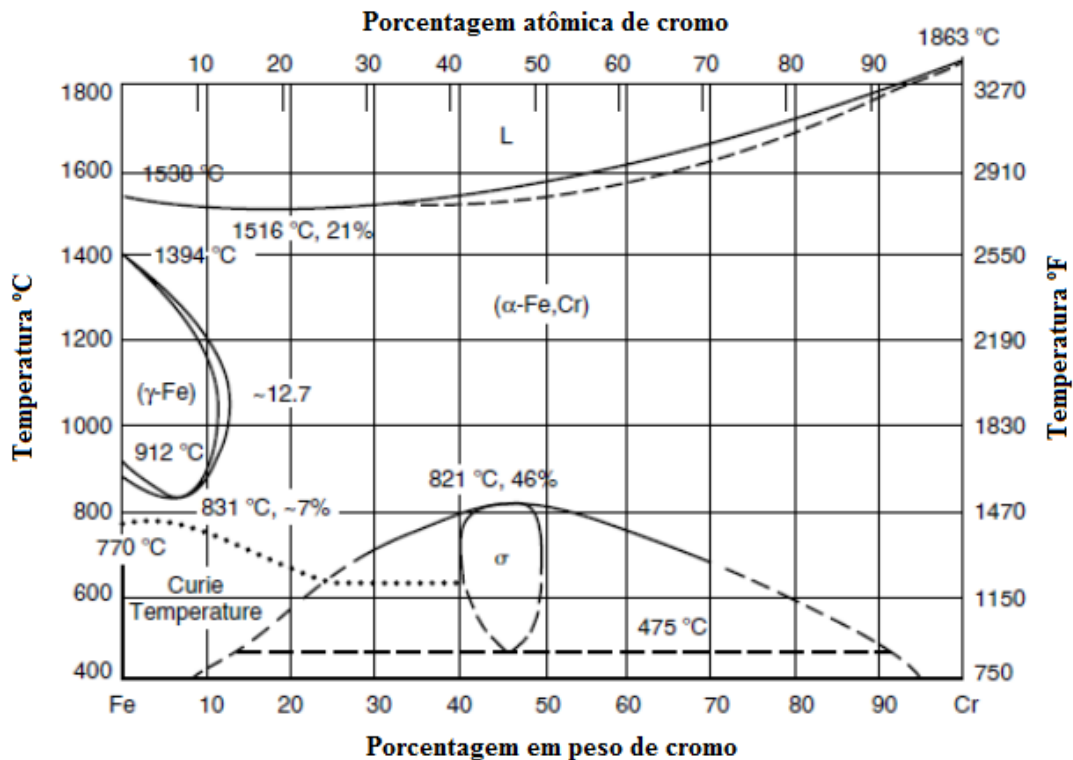


Figura 2 – Diagrama binário de equilíbrio Fe-Cr (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006).

Aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contém no mínimo 10,5% de cromo e máximo de 1,2% de carbono e outros elementos de liga (LIMA, 2007).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é atribuída à formação de um filme de óxido de cromo (Cr_2O_3) na superfície do metal, pelo processo de passivação. A faixa de condições sobre a qual a passividade pode ser mantida depende do meio, do tipo e da composição dos aços inoxidáveis. A passivação é caracterizada devido à presença de uma película passiva, superficial, fina, com espessura típica de 3nm a 5 nm, aderente, invisível e

estável de óxido de cromo (Cr_2O_3), responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, que se forma instantaneamente na presença de oxigênio, (LIMA, 2007).

2.1.2 Elementos de liga

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 BONAVIDA, 2003), aumenta a cinética de precipitação e a fração volumétrica de fase σ (NILSON, 1992; MARTINS e FORTI, 2008).

O molibdênio é um elemento estabilizador da ferrita que aumenta a tendência de fragilização a 475°C (MARTINS e BONAVIDA, 2003). Apresenta efeito benéfico nas propriedades mecânicas e de corrosão, mas afeta a microestrutura do material, tornando o aço susceptível à precipitação de fases intermetálicas, tais como fase de Laves (Fe_2Mo), fase chi (γ) e fase sigma (σ) (ESCRIBA *et al.*, 2006; ALVAREZ-ARMAS, 2008), aumentando a cinética de precipitação e fração volumétrica de fase σ (NILSON, 1992; MARTINS e FORTI, 2008).

O nitrogênio reforça a matriz ferrítica e a austenítica, através do mecanismo de endurecimento por solução sólida intersticial, além de estabilizar a austenita em altas temperaturas (MARTINS, CASTELETTI e HARA, 2004). O nitrogênio diminui a proporção dos elementos cromo, níquel e molibdênio na ferrita (ALVAREZ-ARMAS, 2008; LI *et al.*, 2011), o que retarda a precipitação da fase σ . O nitrogênio aumenta a elasticidade, a resistência à tração e a ductilidade (LI *et al.*, 2009), bem como o potencial de corrosão por pite (MACHADO e PADILHA, 2000). O nitrogênio aumenta a temperatura na qual a austenita começa a se formar a partir da ferrita, portanto, mesmo com taxas de resfriamento relativamente rápidas, o equilíbrio das frações volumétricas de ferrita e austenita pode ser atingido (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

O níquel é um estabilizador da austenita (LIMA, 2007; LO, SHEK e LAI, 2009). Com o aumento da concentração de níquel, a cinética de precipitação de fase sigma é acelerada, uma vez que há diminuição da fração volumétrica de ferrita delta na microestrutura antes do

tratamento térmico de envelhecimento. A Figura 3 mostra claramente o forte efeito estabilizador do Ni na austenita.

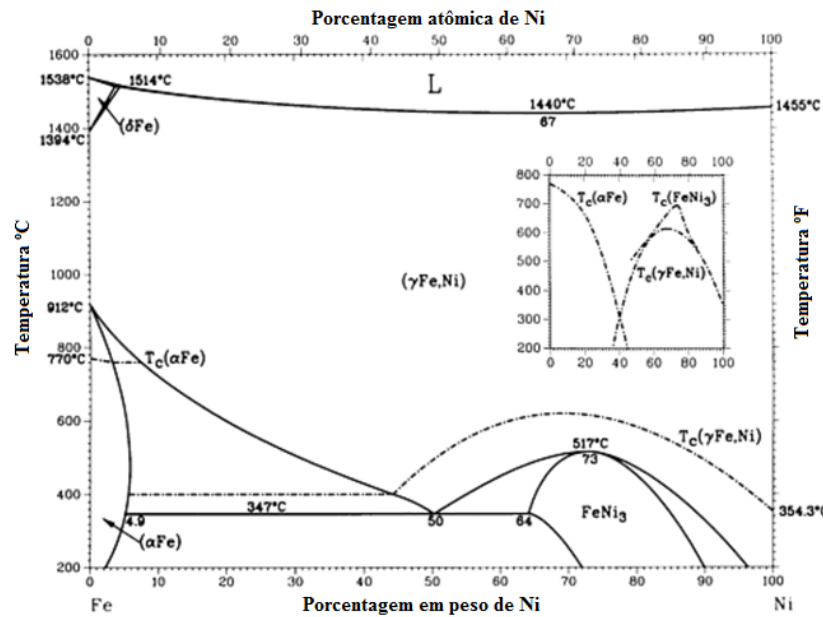


Figura 3- Diagrama de fase binário do sistema Fe-Ni (ASM HANDBOOK, 1992).

O manganês estabiliza a austenita e aumenta a solubilidade do N, substitui o Ni com um bom custo-benefício (MARTINS e BONAVINA, 2003; LI *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2011). Acelera as precipitações de fase σ (LO, SHEK e LAI, 2009; LI *et al.*, 2009). A Figura 4 mostra o caráter estabilizador do Mn sobre a austenita.

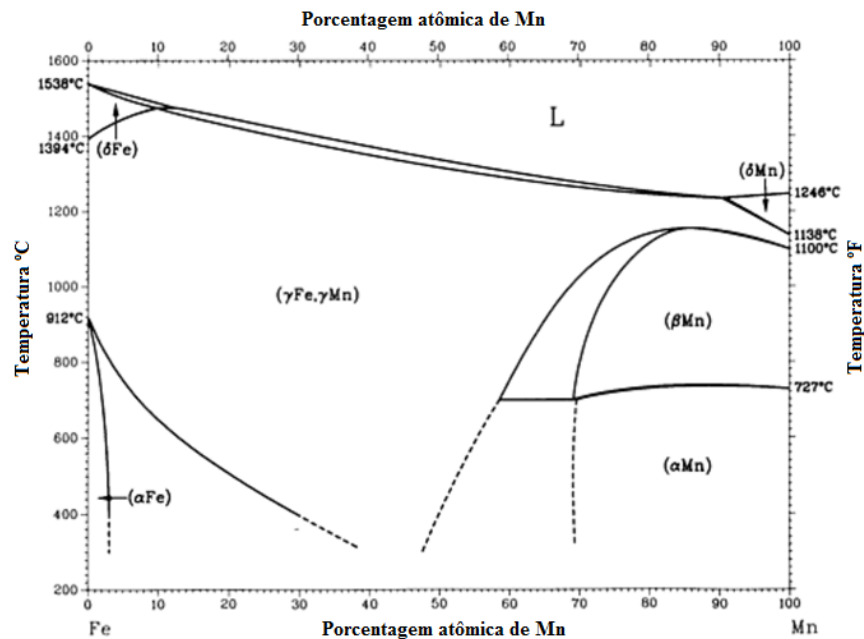


Figura 4 - Diagrama de fase binário do sistema Fe-Mn (ASM HANDBOOK, 1992).

O tungstênio retarda a formação da fase sigma (MARTINS e CASTELETTI, 2009).

O nióbio e o titânio reduzem a atividade do carbono e nitrogênio. Ao reagirem com o carbono ajudam a prevenir a formação de carbonetos de cromo (LIMA, 2007), que causam o empobrecimento da Cr na matriz ferrítica, desse modo o filme óxido formado é mais homogêneo.

O silício e o cobre são adicionados para aumentar a resistência à oxidação e à corrosão em meios contendo ácido sulfúrico. Usualmente são adicionados em aços inoxidáveis austeníticos (LIMA, 2007).

O cobre é adicionado como elemento de liga dos aços inoxidáveis, com o objetivo de elevar as características mecânicas através do endurecimento por precipitação, com tratamentos térmicos de envelhecimentos realizados em baixas temperaturas (próximo de 500°C), sem perdas na resistência à corrosão (MARTINS e BONAVINA, 2003); (MARTINS e RITONI, 2007).

2.2 Aços inoxidáveis duplex e super duplex

2.2.1 Histórico

A origem dos aços inoxidáveis austenítico-ferríticos deu-se por volta de 1933, na França, quando um erro de adição de elementos de liga durante a fusão de um aço inox do tipo 18%Cr – 9%Ni – 2,5%Mo, na Companhia Jacob Holtzer, levou a uma composição química com 20%Cr – 8%Ni – 2,5%Mo, contendo uma alta fração volumétrica de ferrita na matriz austenítica. Esse aço inoxidável com características magnéticas foi estudado no laboratório de pesquisa Unieux na França, onde se descobriu que, independente do tratamento térmico empregado, a liga bifásica α/γ era resistente ao ataque intergranular em vários meios corrosivos (MARTINS, CASTELETTI e HARA, 2004).

2.2.2 Microestrutura do aço inoxidável duplex

Segundo Padilha (PADILHA, 2000) um material bifásico pode apresentar diferentes tipos de microestrutura, dependendo da quantidade, tamanho, distribuição e morfologia das fases. A microestrutura duplex ideal deve apresentar:

Fração volumétrica das fases $VV(\alpha) = VV(\gamma) = 0,5$

Parâmetro duplex (Δ) = 1

Parâmetro de dispersão (δ) = 2

Razão de contiguidades $C\alpha/C\gamma = 1$

no qual: o parâmetro Δ representa a razão entre a quantidade de contornos de grãos da fase γ pela quantidade de contornos de grãos da fase α ; o parâmetro δ representa a razão entre a quantidade de interfaces α/γ pela quantidade de contornos α/α (α é a fase matriz); a contiguidade representa o grau de adjacência ou continuidade de cada fase.

A Figura 5 mostra uma representação da microestrutura duplex.

I. Duplex

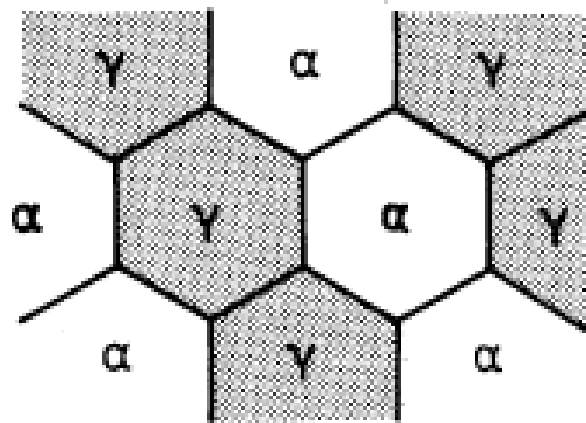


Figura 5 - Representação esquemática da microestrutura duplex (PADILHA, 2000).

2.2.3 Classificação dos aços inoxidáveis duplex

Aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex podem ser classificados em dois subgrupos (PADILHA e PLAUT, 2009):

1) Ligas com baixo teor de carbono ($0,01\%p \leq C \leq 0,08\%p$), geralmente trabalhadas mecanicamente (ligas deformadas, trabalhadas). AID's trabalhados mecanicamente apresentam uma interessante combinação de propriedades, tais como resistência à corrosão, resistência mecânica, ductilidade, tenacidade e soldabilidade.

2) Ligas com alto teor de carbono ($0,3\%p \leq C \leq 0,5\%p$), usadas na condição fundida. AID's de alto teor de C apresentam baixa tenacidade e ductilidade, mas têm uma excelente resistência ao desgaste.

2.2.4 O sistema Fe-Cr-Ni

Em 1927, Bain e Griffith relataram seus resultados do sistema Fe-Cr-Ni, o qual apresenta somente três fases sólidas: austenita (γ), ferrita (α) e fase sigma (σ), conforme visto

nos diagramas de fase ternário Fe-Cr-Ni das Figuras 6 e 7, no qual os aços inoxidáveis duplex estão baseados.

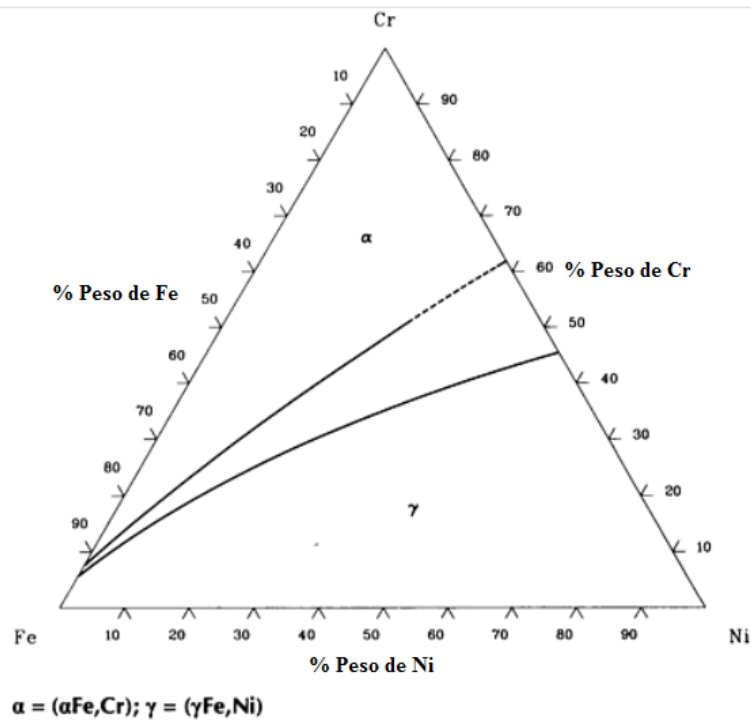


Figura 6 - Seção isotérmica do sistema ternário Fe-Cr-Ni a 1300°C (ASM HANDBOOK, 1992).

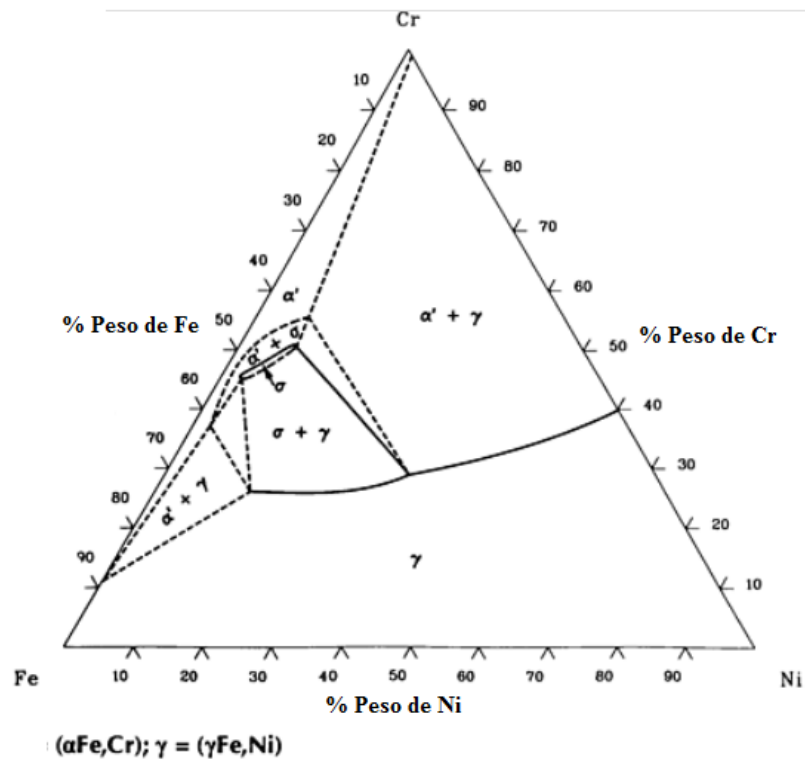


Figura 7 - Seção isotérmica do sistema ternário Fe-Cr-Ni a 1000°C (ASM HANDBOOK, 1992).

2.2.5 Solidificação dos aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex são aços produzidos através do sistema de descarburização por sopro combinado de oxigênio e argônio (AOD), e por isso podem apresentar baixíssimo teor de carbono (BORSATO, 2006).

O modo de solidificação de um AID depende, essencialmente, da composição química. A Figura 8 apresenta o diagrama de Schaeffler usado para prever a microestrutura com base no cromo equivalente e níquel equivalente (RIBEIRO e SANTOS, 2009). As faixas de composição típica dos aços inoxidáveis ferríticos, martensíticos, austeníticos, e ligas duplex foram sobrepostas sobre este diagrama.

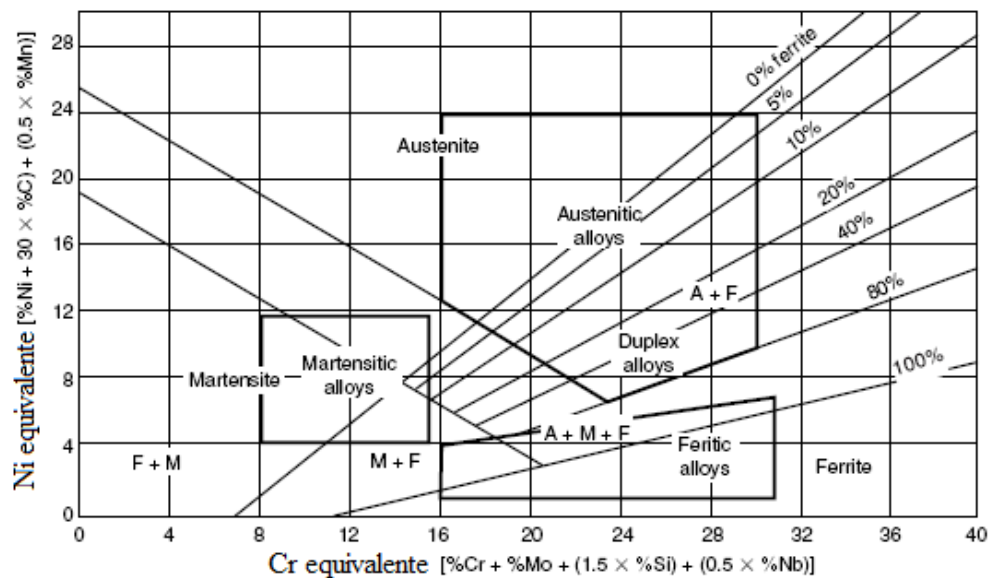


Figura 8 - Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis (PADILHA e PLAUT, 2009).

O método Schaeffler permite uma avaliação aproximada da microestrutura em função da composição do aço; entretanto esse método não leva em conta a influência da taxa de resfriamento e os tratamentos térmicos de envelhecimento (PADILHA e PLAUT, 2009).

Os aços inoxidáveis podem solidificar por vários mecanismos ou modos: ferrítico ou modo A ($L \rightarrow L+\alpha \rightarrow \alpha$); ferríticos-austeníticos ou modo B ($L \rightarrow L+\alpha \rightarrow L+\alpha+\gamma \rightarrow \gamma+\alpha$); austenítico-ferríticos ou modo C ($L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+\alpha \rightarrow \gamma+\alpha$) e austeníticos ou modo D ($L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$). A previsão do seu modo e da sequência de solidificação também pode ser avaliada previamente com sucesso usando as proporções de cromo e níquel equivalentes (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006).

2.2.5.1 Aços inoxidáveis duplex trabalhados mecanicamente

Uma microestrutura completamente ferrítica forma-se durante a solidificação. A transformação parcial da ferrita em austenita ocorre durante o resfriamento produzindo precipitados de austenita na matriz de ferrita. Durante a laminação a quente e o recozimento, a microestrutura permanece dentro do campo bifásico do diagrama de fases Fe-Cr-Ni, com lamelas alternadas de ferrita e austenita. Os aços inoxidáveis duplex são processados por laminação ou forjamento a quente, e laminação a frio seguido pelos tratamentos térmicos de recozimento e de têmpera para equilibrar a proporção das duas fases (REICK, POHL e PADILHA, 1998; PADILHA, RANDLE e MACHADO, 1999; LO, SHEK e LAI, 2009).

2.2.5.2 Ajuste da proporção das fases austenita e ferrita nos aços inoxidáveis duplex e aços inoxidáveis super duplex

As fases ferrita e austenita têm composições químicas diferentes. A obtenção da proporção 1:1 das fases austenita e ferrita em um AID é atingida principalmente pelo controle dos elementos estabilizadores da austenita (carbono, níquel, nitrogênio, cobre e manganês) e ferrita (cromo, molibdênio, tungstênio, nióbio, ferro e silício) (REICK, POHL e PADILHA, 1998; POHL e STORZ, 2004; BONOLLO, TIZIANI e FERRO, 2009; PADILHA e PLAUT, 2009; RIBEIRO e SANTOS, 2009). Para cada elemento, o coeficiente de partição pode ser introduzido, definido como a razão entre a quantidade de elementos na ferrita e na austenita, respectivamente (BONOLLO, TIZIANI e FERRO, 2009). A Figura 9 mostra o coeficiente de partição dos elementos de liga em função da temperatura de laminação.

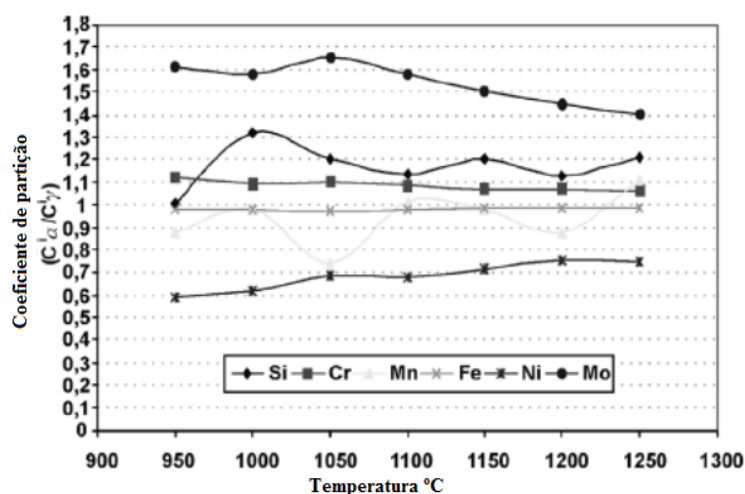


Figura 9 - O coeficiente de partição dos elementos de liga em função da temperatura de laminação (TEHOVNIK *et al.*, 2011).

O nitrogênio é o elemento mais importante na determinação do balanço adequado de fases pelo seu forte poder estabilizador da austenita e pela sua elevada difusividade, uma vez que é um elemento intersticial (RIBEIRO e SANTOS, 2009).

A partição dos elementos entre austenita e ferrita é conduzida pelo fenômeno da difusão, ou seja, o coeficiente de partição depende da taxa de resfriamento. No resfriamento lento existe uma excelente partição dos elementos entre as duas fases, baseado nas características termodinâmicas de cada elemento, já quando o resfriamento é rápido, a difusão é inibida, produzindo austenita e ferrita de composição homogênea, conduzindo a coeficientes de partição com valores muito próximos de 1 (BONOLLO, TIZIANI e FERRO, 2009). Geralmente as taxas de resfriamento mais rápidas, favorecem a retenção de ferrita (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

2.2.5.3 Tratamento térmico de solubilização

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

A principal influência da temperatura de solubilização é sobre o tempo necessário para a transformação e a morfologia da austenita secundária (γ_2) formada durante a transformação. Uma temperatura de solubilização maior produz uma ferrita com menor teor de cromo, isso aumenta o tempo necessário para a transformação $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ e produz uma γ_2 em forma de agulha intergranular (LAI, WONG e LI, 1995).

2.2.5.4 Precipitação de austenita

A formação de austenita ocorre entre 650°C e 1.200°C por nucleação e crescimento. A transformação ferrita \rightarrow austenita em AID é muito semelhante à transformação austenita \rightarrow ferrita proeutetóide em aços carbono de baixa liga. Inicialmente, a austenita precipita nos contornos de grão ferrita/ferrita e cresce com morfologia Widmanstätten dentro dos grãos. Mais tarde, a austenita também precipita-se na forma de ilhas de lamelas intragranulares (PADILHA e PLAUT, 2009).

Durante o trabalho a quente (entre 1.050°C e 1.200°C) a microestrutura formada é de lamelas alternadas de ferrita e austenita. O fato da energia de interface α/γ ser menor que as

energias dos contornos de grão α/α e γ/γ , induz à formação de uma típica microestrutura lamelar (PADILHA e PLAUT, 2009).

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

2.2.6 Fases dos aços inoxidáveis duplex e aços inoxidáveis super duplex

O contínuo desenvolvimento dos AID's tem resultado em complexas composições de aço, contendo uma quantidade substancial de elementos de liga. Esses elementos de liga são introduzidos no aço com o objetivo final de obter melhores propriedades mecânicas e/ou alta resistência à corrosão. Mas os benefícios de tais adições invariavelmente estão ligados as inevitáveis desvantagens, dentre as quais, a mais importante seria a potencial instabilidade microestrutural do material. Durante o processamento ou uso, os AID's estão sujeitos a várias transformações de fase, começando do estado líquido até temperaturas abaixo de zero. Na maioria dos casos a formação dessas fases é indesejável de modo que se faz necessário um processo cuidadoso para evitar ou minimizar a formação destas (PADILHA e PLAUT, 2009); (ESCRIBA *et al.*, 2010).

Essas fases podem ser formadas durante a solidificação da liga, ou em tratamentos térmicos posteriores, ou processos de deformação plástica, ou mesmo devido ao envelhecimento durante o seu uso, causando um efeito sobre a plasticidade e a vida útil do material (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999). Quando os aços inoxidáveis super duplex são expostos a temperaturas inferiores as de solubilização, o equilíbrio termodinâmico meta estável é quebrado e o material busca uma condição termodinâmica mais estável, através da precipitação de fases intermetálicas, fases carbônicas e do desbalanceamento microestrutural entre ferrita e austenita (MARTINS e CASTELETTI, 2005).

Durante tratamento térmico ou processo de soldagem, fases secundárias podem ser formadas no intervalo de temperatura de 300-1.000°C, conforme pode ser visto na Figura 10. Essas fases podem afetar adversamente as propriedades mecânicas e as de resistência à corrosão desses materiais (NILSON, 1992; POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007; BONOLLO, TIZIANI e FERRO, 2009; SATHIRACHINDA, PETTERSON, *et al.*, 2011), como aumento de dureza, formação de zonas empobrecidas em cromo na microestrutura e

alteração na composição química (BRANDI, SILVEIRA e VASCONCELLOS, 2010). Por este motivo alguns cuidados devem ser tomados devido ao alto teor de elementos de liga que podem ocasionar o surgimento de algumas fases intermetálicas como a fase sigma (σ), fase chi (χ), fase R, fase τ , fase π , Cr_2N , CrN , austenita secundária (γ_2), carbetos do tipo M_{23}C_6 e M_7C_3 , e precipitados ricos em cobre (NILSON, 1992); MARTINS, CASTELETTI e HARA, 2004; MARTINS e FORTI, 2008; MOTTA *et al.*, 2009). Essas fases geralmente coexistem e é muito difícil separar as contribuições relativas de cada fase (NILSON, 1992).

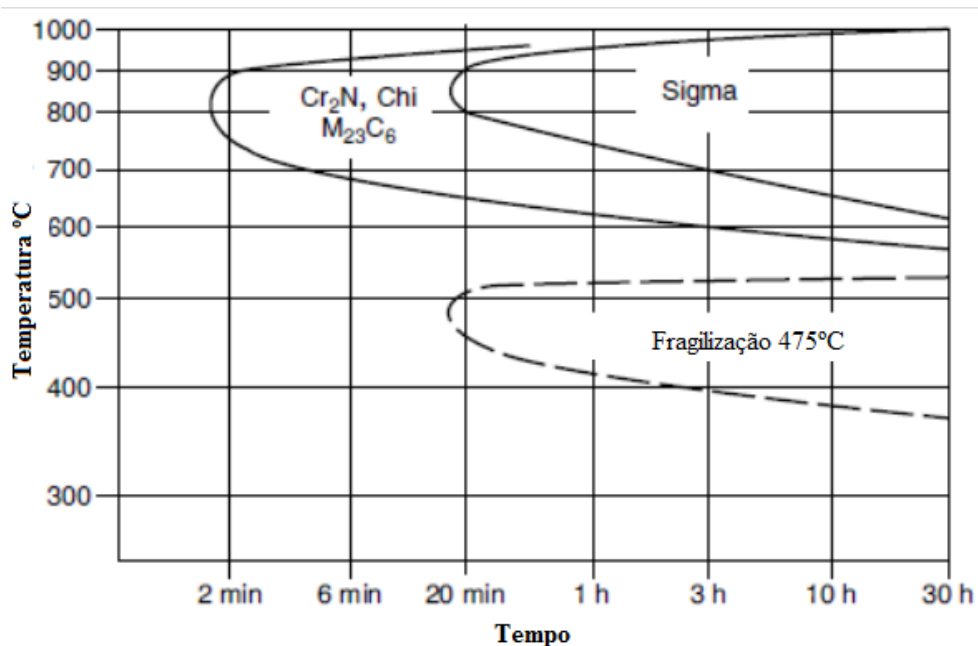


Figura 10. Diagrama esquemático e semi-quantitativo mostrando a precipitação de diferentes fases que podem ocorrer nos AID's (PADILHA e PLAUT, 2009).

O efeito dos precipitados e de fases intermetálicas sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão é nocivo devido à distribuição diferenciada dos elementos de liga na fase ferrítica e austenítica (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007). O Cr e o Mo são retirados da matriz para a formação dessas fases intermetálicas (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2008).

A fase ferrita apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com numerosos sistemas de escorregamento, baixa densidade de empacotamento e alta energia de defeito de empilhamento (EDE), enquanto a austenita é cúbica de face centrada (CFC), apresenta menos sistemas de escorregamento do que a ferrita, alta densidade de empacotamento e baixa EDE (REICK, POHL e PADILHA, 1998; PADILHA e PLAUT, 2009). Por esse motivo, tecnicamente todas as precipitações relevantes podem ser encontradas na ferrita, uma vez que

a taxa de difusão na ferrita é cerca de 100 vezes maior do que a taxa na austenita (REICK, POHL e PADILHA, 1998; ANGELINI, DE BENEDETTI e ROSALBINO, 2004; POHL e STORZ, 2004; POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

A Tabela 1 apresenta as principais fases presentes nos aços inoxidáveis duplex e super duplex, a composição, a estrutura e os intervalos de temperatura correspondentes.

Tabela 1 – Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e super duplex ((FEDELE, BRANDI e LEBRÃO, 1999; PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006; LO, SHEK e LAI, 2009; FEDELE, BRANDI e LEBRÃO, 1999; MOTTA et al., 2009).

Fase	Fórmula química	Estrutura cristalina	Temperatura de precipitação °C
Sigma (σ)	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$	Tetragonal de Corpo Centrado	600-1000
Nitreto de cromo	Cr_2N	Hexagonal	700-900
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	350-750
Austenita secundária		Cúbica de Face Centrada	600-1000

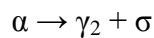
2.2.6.1 Fase sigma

A precipitação da fase sigma pode ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex. A precipitação deste intermetálico Fe-Cr-Mo, de estrutura tetragonal, com 30 átomos por célula unitária, provoca perda de tenacidade e resulta em uma matriz empobrecida de cromo e molibdênio (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006).

Nos aços austeníticos, a precipitação geralmente requer centenas ou mesmo milhares de horas e geralmente a fração volumétrica precipitada é inferior a 5%. A precipitação pode ser representada por uma reação comum de precipitação: $\gamma \rightarrow \gamma_2 + \sigma$, onde γ_2 é uma austenita empobrecida de cromo e molibdênio se comparada com a austenita original. A precipitação ocorre predominantemente nos contornos de grãos, especialmente nos pontos triplos (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006).

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, JUNIOR, *et al.*, 2006). Por ser uma fase rica em cromo e molibdênio

(NILSON, 1992), provoca o empobrecimento desses elementos nas regiões vizinhas, tornando essas regiões mais susceptíveis à formação de pites (MACHADO e PADILHA, 2000); Forma-se por resfriamento contínuo e lento a partir de 1.000°C (ESCRIBA *et al.*, 2006); (TAVARES *et al.*, 2006), ou por exposição isotérmica no intervalo de 600°C a 1.000°C (REICK, POHL e PADILHA, 1998; KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999; ESCRIBA *et al.*, 2006; BORSATO, 2006; VILLANUEVA, JUNIOR, *et al.*, 2006; POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007) sendo mais rápida na faixa de 700°C a 900°C (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999; ESCRIBA *et al.*, 2006); VILLANUEVA *et al.*, 2006; TAVARES *et al.*, 2006), por meio da reação eutetóide:



Onde a ferrita (α) decompõe-se em fase sigma (σ) e austenita secundária (γ_2) com disposição lamelar ou então divorciada (TAVARES *et al.*, 2006; ESCRIBA *et al.*, 2006; BORSATO, 2006; POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007; RIBEIRO e SANTOS, 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, DE BENEDETTI e ROSALBINO, 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 11 (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999; MACHADO e PADILHA, 2000; MARTINS e BONAVINA, 2003; POHL e STORZ, 2004; POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2008; PADILHA e PLAUT, 2009; MAGNABOSCO, 2009; ESCRIBA *et al.*, 2010).

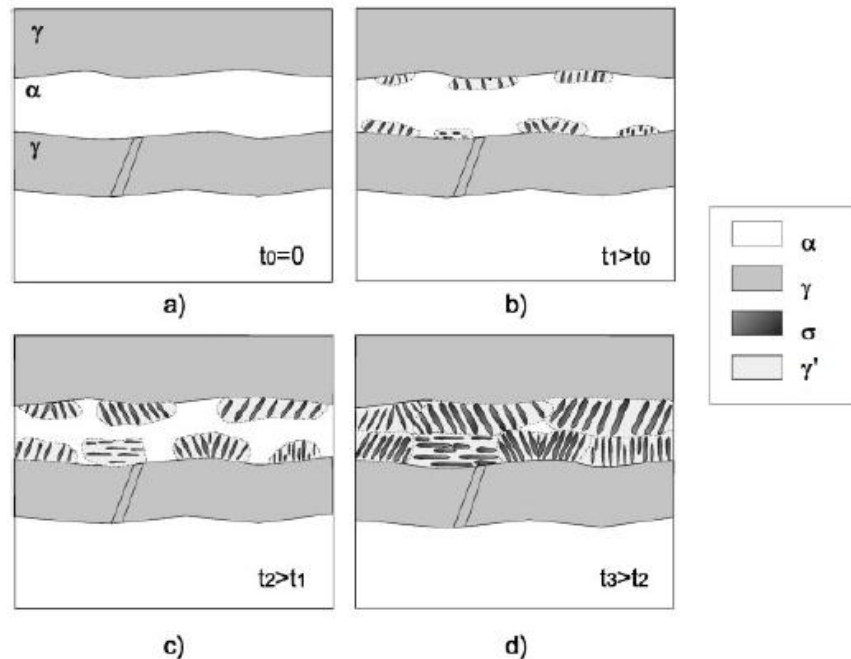


Figura 11 - Diagrama esquemático mostrando a formação de fase sigma em um AID por decomposição eutetóide da fase ferrita (PADILHA e PLAUT, 2009).

A fase sigma se precipita inicialmente como um filme, formando uma auréola na interface austenita/ferrita. Em temperaturas da ordem de 700°C a 800°C, este filme se torna mais espesso, até a formação da austenita secundária na frente de crescimento, permitindo a cooperação para o crescimento eutetóide lamelar. Para altas temperaturas o movimento para o crescimento cooperativo é mais difícil, porque isso implicaria no consumo do potencial termodinâmico para formar a interface sigma/austenita. Além disso, em altas temperaturas os átomos podem difundir-se por distâncias maiores, o que favorece a formação de partículas maciças e isoladas de fase sigma, ou seja, uma reação eutetóide divorciada (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999; MAGNABOSCO, 2009).

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

A fase sigma é extremamente dura, frágil, não magnética, apresenta uma estrutura tetragonal complexa e causa fragilização quando precipitada na estrutura de um material (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999; MACHADO e PADILHA, 2000; POHL e STORZ, 2004; BORSATO, 2006); TAVARES *et al.*, 2006; LO, SHEK e LAI, 2009; RIBEIRO e SANTOS, 2009).

Devido à fragilidade da fase sigma a tenacidade e a ductilidade do material é fortemente reduzida por pequenos teores desta fase (RIBEIRO e SANTOS, 2009); (MARTINS, CASTELETTI e HARA, 2004; TAVARES *et al.*, 2006).

Devido à variação da fração volumétrica de fase sigma em função do tempo de exposição ao tratamento isotérmico do AID, é possível prever que o aumento da dureza se deve à presença de fase sigma (BORSATO, 2006; RIBEIRO e SANTOS, 2009).

A morfologia da fase sigma precipitada muda conforme a temperatura de envelhecimento, como mostrado na Figura 12. Em temperaturas de precipitação menores que 750°C, uma estrutura *coral-like* da fase sigma pode ser encontrada (Figura 12c). A quantidade de núcleos de fase sigma, no início da precipitação é bastante elevada, dependendo de curtas distâncias de difusão em baixas temperaturas de precipitação. Sendo assim, uma velocidade menor de difusão causa alta supersaturação local e leva a uma alta densidade de precipitados. Um comportamento diferente de precipitação pode ser observado em temperaturas acima de 950°C (Figura 12a). A fase sigma é maior e mais compacta a estas temperaturas e a ligação entre os cristais da fase sigma fraca, resultante de uma menor força motriz para a nucleação, mas uma alta taxa de difusão em temperaturas elevadas (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

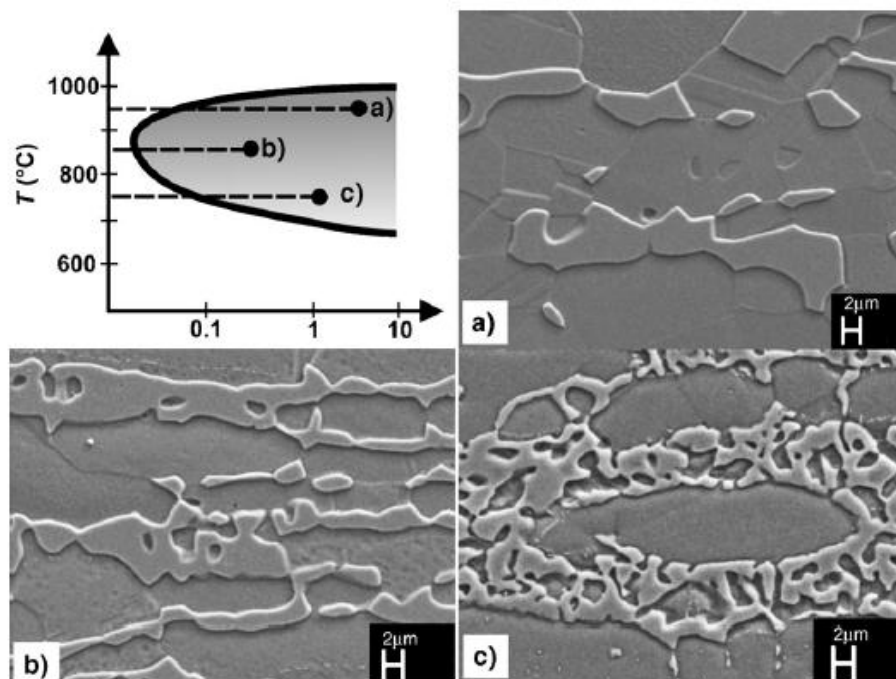


Figura 12- Morfologia da fase sigma em função da temperatura de recozimento (a) 950°C, (b) 850°C e (c) 750°C (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

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).

2.2.6.2 Fase chi (χ)

A fase χ é um composto com carbono dissolvido, que pode comportar-se como um composto intermetálico ou como um carboneto do tipo $M_{18}C$ (MARTINS e BONAVIDA, 2003; LO, SHEK e LAI, 2009; ESCRIBA, MATERNA-MORRIS e PLAUT, 2009). É formada em menor quantidade do que a fase sigma e sua composição química é de aproximadamente 56% de Fe, 17% de Cr e 27% de Mo (CHAVES *et al.*, 2006).

Enquanto a fase sigma está presente no sistema binário Fe-Cr, a fase chi aparece somente no ternário Fe-Cr-Mo e nos sistemas quaternários Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006).

A precipitação da fase χ em aços inoxidáveis duplex é metaestável, e ocorre entre 750°C e 850°C sempre antes da precipitação da fase sigma e em menor quantidade do que a fase sigma. Com o início da precipitação da fase sigma, a fase χ é consumida em favor da fase sigma (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007; ESCRIBA *et al.*, 2010).

2.2.6.3 Fase alfa linha (α')

A precipitação da fase alfa linha provoca uma queda na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (FONTES *et al.*, 2008).

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. Essa fase possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (FONTES *et al.*, 2008).

2.2.6.4 Austenita secundária

A austenita secundária formada na reação eutetóide é mais pobre em Cr, Mo e N do que a austenita original e isso causa uma queda considerável na resistência à corrosão do aço (VILLANUEVA *et al.*, 2006; RIBEIRO e SANTOS, 2009; MAGNABOSCO, 2009).

Durante a precipitação da fase σ , o cromo é absorvido e o níquel é rejeitado para regiões adjacentes dentro da ferrita, portanto, a formação de γ_2 é possível em regiões adjacentes às regiões empobrecidas de cromo (enriquecidas de níquel) dentro da fase ferrita (LAI, WONG e LI, 1995).

O aumento da temperatura da solubilização de 1.050°C a 1.250°C favorece a precipitação de austenita secundária intergranular γ_2 nos estágios iniciais do envelhecimento e o atraso na formação da fase σ por causa da diluição dos elementos formadores de σ na região da ferrita, e a remoção do número de contornos de grãos que são sítios preferenciais para a precipitação (BADJI *et al.*, 2008)

2.2.7 Propriedades mecânicas

As principais propriedades dos AID's são a elevada resistência mecânica, conforme mostrado na Tabela 2, elevada resistência à corrosão por pite e à corrosão sob-tensão em ambientes com cloretos (ALVAREZ-ARMAS, 2008). Apresentam uma boa resistência à erosão e à fadiga, elevada absorção de energia ao impacto, baixa expansão térmica e boa soldabilidade (RIBEIRO e SANTOS, 2009).

Tabela 2- Propriedades mecânicas à temperatura ambiente dos AID selecionados na norma ASTM A790 (RIBEIRO e SANTOS, 2009).

UNS	Limite de escoamento (Mpa)	Limite de resistência (Mpa)	Alogamento (%)	Dureza (HB)
S 31200	450	690	25	280
S 31500	440	630	30	290
S 31803	450	620	25	290
S 31304	400	600	25	290
S 32550	550	760	15	297
S 32750	550	800	15	310
S 32760	550	750	25	200-270
S 32900	485	620	20	271
S 32950	480	690	20	290

Os AID's têm um comportamento superplástico, indicado pelas grandes e uniformes deformações às quais podem estar sujeitos sem a formação de estrição em temperaturas próximas à metade da temperatura de fusão dos mesmos, isso se deve pela presença de uma

estrutura muito refinada, obtida durante a transformação de parte da fase ferrítica para a combinação de estrutura austenítica/ferrítica (BORSATO, 2006).

A alta tenacidade deste aço é resultado não somente do pequeno tamanho de grão, mas também da forte presença de austenita em sua estrutura (BORSATO, 2006).

2.2.8 Corrosão – aspectos gerais

2.2.8.1 Corrosão de metais

Corrosão é definida como um ataque destrutivo e não intencional de um metal por ação química, eletroquímica ou física do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Estima-se que aproximadamente 5% do Produto Interno Bruto (PIB) das nações industrializadas são gastos na prevenção, manutenção e substituição de produtos perdidos ou contaminados por reações de corrosão (CALLISTER, 2002; LIMA, 2007).

2.2.8.2 Heterogeneidades responsáveis pela corrosão eletroquímica

Quando os contornos de grãos funcionam como anodo, o grão funciona como catodo, por esse motivo tem-se o ataque eletrolítico preferencialmente nos contornos de grão (GENTIL, 1996).

Orientações dos grãos – Os grãos orientados em diferentes direções devem apresentar diferentes potenciais (GENTIL, 1996).

Diferença de tamanhos dos grãos – Um grão fino, de certo metal, contém energia interna maior que um grão grosseiro deste mesmo metal, portanto, espera-se que apresentem diferentes potenciais eletroquímicos (GENTIL, 1996).

Tratamentos térmicos ou metalúrgicos diferentes – Se uma parte da superfície de um metal sofre um tratamento térmico diferente das demais regiões, tem-se uma diferença de potencial entre essas regiões, um exemplo comum é soldagem de peças metálicas, uma vez que o aquecimento pode causar a precipitação de novas fases e o crescimento de grão (GENTIL, 1996).

2.2.8.3 Polarização

A polarização pode ser definida como o deslocamento de cada potencial de eletrodo do seu valor de equilíbrio. Todo metal imerso em uma solução contendo seus íons, possui um

potencial E. Se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial irá variar para um novo valor E' que dependerá da corrente aplicada. A diferença entre esses dois potenciais é chamada de sobrepotencial, dada pela Equação 2 (GENTIL, 1996; LIMA, 2007).

$$\eta = E' - E \quad [2]$$

Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. A polarização pode ocorrer pela presença de meio oxidante, diferenças de concentração iônica, diferença de temperatura e aeração e pela presença de uma fonte externa. A polarização eletroquímica pode ser dividida em três tipos principais (LIMA, 2007):

- ✓ Polarização por concentração refere-se às reações eletroquímicas controladas pelo processo de difusão de íons no eletrólito. Este tipo de polarização ocorre frequentemente em eletrólitos parados ou com pouco movimento.
- ✓ Polarização por ativação refere-se ao processo eletroquímico controlado por uma sequência de reações na interface metal-eletrólito, ou seja, a velocidade da reação é controlada pela etapa de transferência de elétrons (CALLISTER, 2002).
- ✓ Polarização ôhmica corresponde à queda ôhmica de potencial através de uma porção do eletrólito ao redor do eletrodo ou filme formado como produto de corrosão.

2.2.8.4 Passivação

Existem alguns metais e ligas que sob condições ambientais, perdem a sua reatividade e se tornam extremamente inertes. Este fenômeno, denominado passividade, é exibido pelo cromo, ferro, níquel, titânio e muitas de suas ligas. O comportamento passivo é resultado da formação de uma película de óxido muito fina e altamente aderente sobre a superfície do metal, a qual serve como barreira protetora contra a corrosão (CALLISTER, 2002).

O aumento da resistência à corrosão destes aços é dado através da formação de um filme passivo, proveniente da reação do cromo com o oxigênio (O₂) do meio, produzindo um fino filme de óxido de cromo (Cr₂O₃) (MARTINS e JULIANO, 2004).

Nos metais que sofrem passivação, os baixos níveis de oxigênio podem torná-los susceptíveis à corrosão localizada, devido à dificuldade de formação do filme passivo de Cr₂O₃, enquanto que altos teores de oxigênio podem favorecer a formação do filme (MARIANO *et al.*, 2006).

Segundo Batista (BATISTA, 2002) para estabelecer passividade ao metal base, o filme de óxido deve apresentar baixa condutividade iônica; boa condutividade eletrônica para reduzir a diferença de potencial através do filme, e tornar possível a adsorção química do oxigênio na interface filme/solução ou filme/atmosfera; baixa solubilidade no eletrólito e lenta dissolução; estabilidade sobre uma ampla faixa de potencial; boa resistência mecânica e aderência ao metal.

2.2.8.5 Corrosão por pite

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

A corrosão por pites é um tipo de ataque muito localizado, onde a destruição é confinada a pequenas áreas, da ordem de milímetros quadrados ou menos, resultando em pequenos furos que penetram o metal, enquanto que as outras partes de sua superfície permanecem passivas. O aparecimento do pite está relacionado à presença de certos ânions agressivos no meio, na maioria dos casos o íon cloreto é um dos mais agressivos e o mais abundante na natureza. O potencial acima do qual os pites nucleiam e se desenvolvem é definido como potencial de pite e convencionou-se que o seu valor é aquele no qual a densidade de corrente aumenta acentuadamente, praticamente sem variação de potencial. O potencial de pite é influenciado pela composição do meio, da concentração do íon agressivo, da temperatura, da composição da liga e do tratamento superficial. O significado físico do potencial de pite é o potencial eletroquímico a partir do qual o filme de Cr_2O_3 é quebrado localmente e o aço inoxidável fica exposto ao meio corrosivo. Quanto maior for esse valor, mais difícil será a perfuração local do filme protetor, e conseqüentemente maior a resistência à formação do pite. Os pites no aço inoxidável geralmente são afastados entre si e a maior parte da superfície é passiva. Entretanto a velocidade de propagação do pite é muito rápida (MARTINS, CASTELETTI e HARA, 2004; MARIANO *et al.*, 2000; PICON *et al.*, 2010).

As condições de corrosão em água do mar profunda é caracterizada por baixas temperaturas, alta concentração de cloreto, baixa quantidade de oxigênio, presença de CO_2 e H_2S , microorganismos e alta concentração de sais dissolvidos. A corrosão por pites é muito comum em água do mar e de difícil controle (MARIANO *et al.*, 2006; PICON *et al.*, 2010).

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

2.2.9 Ensaios de polarização potenciodinâmica

A Figura 13 ilustra uma curva de polarização potenciodinâmica hipotética de um material que sofre passivação. Pode-se dividir a curva de polarização potenciodinâmica em três regiões, ativa, passiva e transpassiva. Na região ativa ocorrem duas reações, catódica (redução) e anódica (oxidação). Na reação anódica o metal oxida de seu estado metálico M para íons M^{n+} . Nesta reação, estado $+n$ de oxidação do metal, indica que n elétrons foram tirados de cada átomo do metal. Para manter a neutralidade eletrônica estes elétrons devem ser consumidos pela reação catódica (LIMA, 2007).

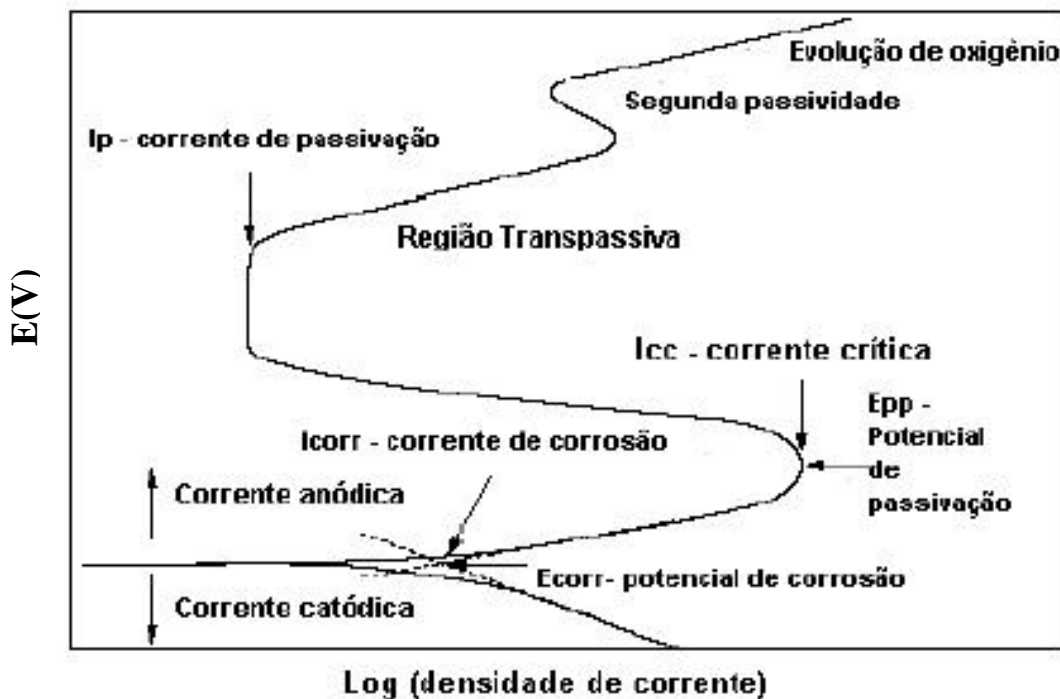


Figura 13 - Curvas de polarização potenciodinâmica – diagrama hipotético para um sistema que apresenta passivação com as regiões anódica e catódica (LIMA, 2007).

No potencial de corrosão a taxa do processo de oxidação é exatamente igual a do processo de redução, o sistema se encontra em estado estacionário. A partir de certo ponto a corrente sofre um rápido decréscimo com o aumento do potencial, esse comportamento corresponde ao início da região passiva, na qual a corrente se mantém muito baixa em uma faixa de potencial (LIMA, 2007). Em um determinado potencial a corrente começa a aumentar novamente, esta é a região transpassiva, onde a barreira criada pelo filme óxido é quebrada, em soluções de concentrações suficientemente agressivas, há a formação de pites. Baixas correntes na região passiva indicam um alto grau de proteção. A região passiva a potenciais mais positivos indicam um filme passivo mais estável (LIMA, 2007).

2.2.10 Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex

A resistência à corrosão é determinada pela capacidade que AID tem de se passivar no ambiente que estiverem expostos. Essa propriedade é influenciada pelos elementos de liga presentes na composição química do aço, embora outros fatores como tamanho de grão, distribuição e morfologia de inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície também exerçam influência (SENATORE, FINZETTO e PEREA, 2007).

É bem conhecido que os AID's sofrem alterações microestruturais durante um tratamento térmico inadequado, comprometendo as suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Resistência à corrosão por pite dos AID's pode ser otimizada por uma adequada taxa de difusão durante o recozimento e alteração da composição da fase. Portanto, a resistência total à corrosão de AID pode ser melhorada pela modificação das microestruturas (HAN *et al.*, 2011).

Segundo Padilha e Plaut (PADILHA e PLAUT, 2009) o número de resistência equivalente à corrosão por pite, PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), ou somente resistência equivalente à corrosão por pite, PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) (NILSON, 1992; MARTINS e CASTELETTI, 2005; ALVAREZ-ARMAS, 2008; MOTTA *et al.*, 2009; JEON *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2011), é dado segundo a Equação 3:

$$\text{PREN} = \% \text{ Cr} + 3,3\% \text{ Mo} + (16 \text{ ou } 30) \% \text{ N} \quad [3],$$

onde as composições são dadas em peso.

A equação 3 é indicada para os aços inoxidáveis austeníticos e pode ser empregada na comparação entre eles e os aços inoxidáveis duplex (SENATORE, FINZETTO e PEREA,

2007). Segundo Padilha e Plaut (PADILHA e PLAUT, 2009) o valor de “30” para o nitrogênio na Equação 3 é válido para aços austeníticos, enquanto “16” é usado para aços duplex.

Algumas ligas contêm uma adição de tungstênio, que é outro elemento que age para aumentar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis. Para essas ligas, a resistência à corrosão por pite é expressa como PRE_w , de acordo com a Equação 4 (ALVAREZ-ARMAS, 2008); (YOO *et al.*, 2010):

$$PRE_w = \%Cr + 3.3\%Mo + 1.65\%W + 16\%N \quad [4].$$

Para os aços inoxidáveis duplex, o parâmetro que mede a resistência equivalente à corrosão por pites (PRE) varia entre 35 a 40, enquanto que nos super duplex este valor é superior a 40 (NILSON, 1992; MARTINS e CASTELETTI, 2005); (ALVAREZ-ARMAS, 2008; PADILHA e PLAUT, 2009; ESCRIBA *et al.*, 2010; SATHIRACHINDA *et al.*, 2011), o que torna o aço inoxidável super duplex ainda mais resistente a ambientes contendo íons da família dos halogênios, principalmente o íon cloreto (ALVAREZ-ARMAS, 2008); (MOTTA *et al.*, 2009).

O aumento da temperatura de solubilização produz um aumento da fração volumétrica de ferrita (LI *et al.*, 2011), juntamente com crescimento dos grãos de ferrita, que tendem a ser equiaxiais, e diminui a anisotropia na morfologia da fase ferrita na matriz. Além disso, o aumento do teor de ferrita leva à redução do cromo e ao aumento do níquel na fase ferrita, isto implica que o cromo inicial na ferrita é espalhado sobre um volume maior de ferrita, gerando a diminuição da concentração de cromo na ferrita (LAI, WONG e LI, 1995); (TAN *et al.*, 2009).

Com o aumento da temperatura de solubilização há uma mudança no coeficiente de partição dos elementos de liga que formam as fases austenita e ferrita, que por sua vez altera os valores de $PREN$ da fase austenítica e ferrítica, conforme mostrado na Figura 14.

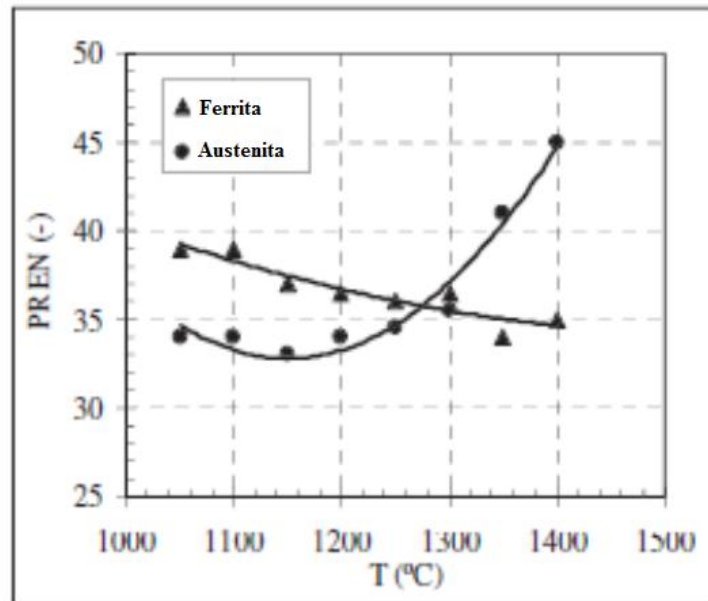


Figura 14 - Variação do PREN da austenita e da ferrita em função da temperatura de solubilização do AID (RIBEIRO e SANTOS, 2009).

O aumento da fração volumétrica de fase sigma reduz o potencial de pite do AID, conforme mostrado na Tabela 3, no ensaio de polarização cíclica em solução de 35% de NaCl, a temperatura ambiente (TAVARES *et al.*, 2006).

Tabela 3 - Percentuais de fase σ e potenciais de pites medidos (TAVARES *et al.*, 2006).

Condições	% σ	E pite (V_{SCE})
Como- recebido	0	1,17
800°C -5 minutos	0,52 \pm 0,10	1,15
800°C -10 minutos	1,70 \pm 0,60	1,16
800°C -15 minutos	4,01 \pm 0,90	1,11
800°C -20 minutos	4,47 \pm 1,44	1,25
800°C -30 minutos	12,42 \pm 1,13	0,78

A Figura 15 mostra a quantidade de fases deletérias (σ , χ , γ_2) precipitadas em função do tempo nas temperaturas de envelhecimento de 800°C, 850°C e 900°C, do aço inoxidável super duplex UNS 32750. Sendo SD-A um tubo de diâmetro igual a 273,00 mm com granulometria fina, enquanto SD-B é uma barra de diâmetro igual a 203,20 mm com granulometria grosseira.

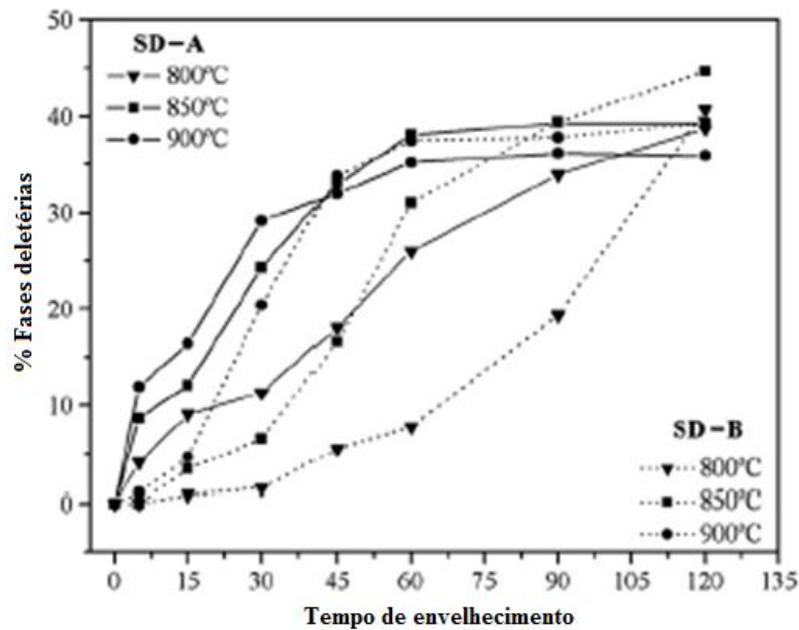


Figura 15 - Quantidade de fases deletérias em função do tempo de envelhecimento a 800°C, 850°C e 900°C em SD-A e SD-B (PARDAL *et al.*, 2009).

Em seu trabalho Kobayashi e Wolyneć (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999) observaram que após o tratamento térmico a 850°C por 5 horas houve uma acentuada diminuição nos valores de potencial de pite, como uma consequência direta da precipitação de fase sigma. Isso pode ser visualizado na Figura 16, na qual os potenciais de pite dos aços inoxidáveis duplex UNS S31500 (3RE60), UNS S31803 (AV2205), UNS S 32404 (UR50) e UR50 são plotados em função da porcentagem volumétrica da fase sigma (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999).

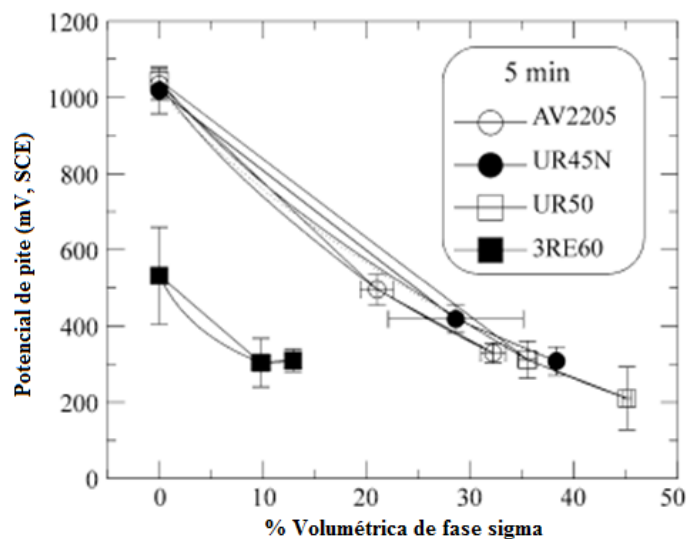


Figura 16 - A variação do potencial de corrosão por pite com a porcentagem volumétrica de fase sigma (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999).

O potencial de pite foi determinado em solução aquosa de 3,5% NaCl com velocidade de varredura de 1 mV/s iniciada 5 minutos após a imersão da amostra dentro da solução.

2.2.10.1 Influência da concentração dos íons cloretos na corrosão dos aços inoxidáveis duplex

Desde o início de 1950 as indústrias de petróleo já registravam a ocorrência de diversos tipos de corrosão em tubulações e equipamentos empregados na extração de petróleo e gás, quando expostos a meio contendo íons de cloreto. Com o crescente desenvolvimento mundial da produção de petróleo e gás, os estudos sobre os mecanismos de corrosão e de prevenção de falhas catastróficas têm sido cada vez mais importantes para o desenvolvimento de novas tecnologias (MARIANO *et al.*, 2006).

Os íons cloretos causam corrosão aquosa em aços inoxidáveis porque aumentam a condutividade elétrica da solução e penetram facilmente no filme óxido protetor, quebrando assim a sua passividade. À medida que a concentração desses íons aumenta, o mesmo acontece com a densidade de corrente, porque os íons cloreto apresentam alta densidade de carga (BATISTA, 2002); (MARTINS, 2009).

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material em estudo

O material estudado é designado pela Unified Numbering System (UNS) como sendo o aço inoxidável super duplex UNS S32520 (UR 52N+), na forma de chapa com 5,4 mm de espessura, cuja composição química é dada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química (% em peso) do aço.

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	N	Cu	O	Fe
0,024	0,295	0,867	0,0004	0,0464	24,90	6,50	4,04	0,218	1,399	0,005	61,70

3.2 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Metalurgia e Materiais da UNIFEI. Para a solubilização foi usado um forno elétrico da marca Nabertherm, modelo HT 04/17 que atinge temperatura máxima de 1.750°C. O tratamento térmico de envelhecimento foi feito no forno elétrico da marca EDG Equipamentos tipo mufla, modelo 3000 que atinge 1100°C de temperatura máxima.

Inicialmente foram cortadas amostras do aço inoxidável super duplex com 10 x 10 x 5,4 mm. Visando obter quantidades diferentes de ferrita na estrutura do aço inoxidável super duplex os tratamentos térmicos de solubilização foram feitos em três temperaturas diferentes (1.050, 1.150 e 1.250°C), com duração de 30 minutos, seguidos de resfriamento rápido em água.

As amostras solubilizadas nas três temperaturas diferentes, foram envelhecidas a $850 \pm 2^\circ\text{C}$ por 5 e 10 minutos, resfriadas ao ar. O objetivo dos tratamentos térmicos de envelhecimento foi a precipitação de fase sigma.

3.3 Preparação dos corpos-de-prova

A preparação das amostras para a caracterização microestrutural incluiu as seguintes etapas: embutimento, com máquina de embutir AROTEC BEM-30, lixamento com lixas com granas 180 até 1200 e polimento com alumina de 0,05 micra.

Para revelar as fases ferrita e austenita utilizou-se o ataque químico Behara Modificado (80 ml de água destilada e deionizada, 20 ml de ácido clorídrico, 1g de metabissulfato de potássio) (ZUCATO et al., 2002; MOTTA *et al.*, 2009). A essa solução de estoque foram adicionados 2g de bifluoreto de amônio. O tempo necessário do ataque variou de 30 segundos a dois minutos dependendo da amostra. Após o ataque as amostras foram lavadas com água e álcool etílico e secadas em ar quente. Para revelar a fase sigma as amostras foram atacadas eletroliticamente em uma solução aquosa de 10% de ácido oxálico (VILLANUEVA et al., 2006; RAMAN e SIEW, 2010) com uma tensão de 5V por aproximadamente 20 segundos, em seguida as amostras foram lavadas com água e álcool etílico e secadas em ar quente. O ataque eletrolítico com uma solução de 10% de hidróxido de potássio (KOH), aplicando-se uma tensão de 5V entre 20 e 40 segundos, também foi realizado para revelar as fases secundárias (ZUCATO et al., 2002; MAGNABOSCO, 2009; YOUSEFIEH, SHAMANIAN e SAATCHI, 2011).

3.4 Caracterização microestrutural

3.4.1 Microdureza Vickers

As amostras foram submetidas a ensaios de microdureza, visando avaliar a influência das alterações microestruturais nas propriedades mecânicas do aço. Após a preparação metalográfica, mas antes do ataque químico, cada amostra foi submetida a 10 medições de microdureza na escala Vickers, em um Microdurômetro HV-1000 da marca Digimess, com carga de 0,5 kgf (4,9 N), com tempo de impressão de 10 segundos.

3.4.2 Ferritoscopia

O ferritoscópio mede o teor de ferrita, ou seja, o teor de fase ferromagnética. A medida do ferritoscópio é baseada no método da indução magnética. Um campo magnético gerado por uma bobina interage com a(s) fase(s) magnética(s) da amostra. As mudanças no campo magnético induzem uma voltagem proporcional ao conteúdo de fase ferromagnética numa segunda bobina. Como a fase σ é uma fase paramagnética, gerada a partir da ferrita, sua precipitação deve provocar uma queda no sinal de leitura de fase ferromagnética no ferritoscópio (SILVA, 2011). A Figura 17 ilustra o método de indução magnética de medição, usando como exemplo de um revestimento austenítico (HELMUT FISCHER, 2006).

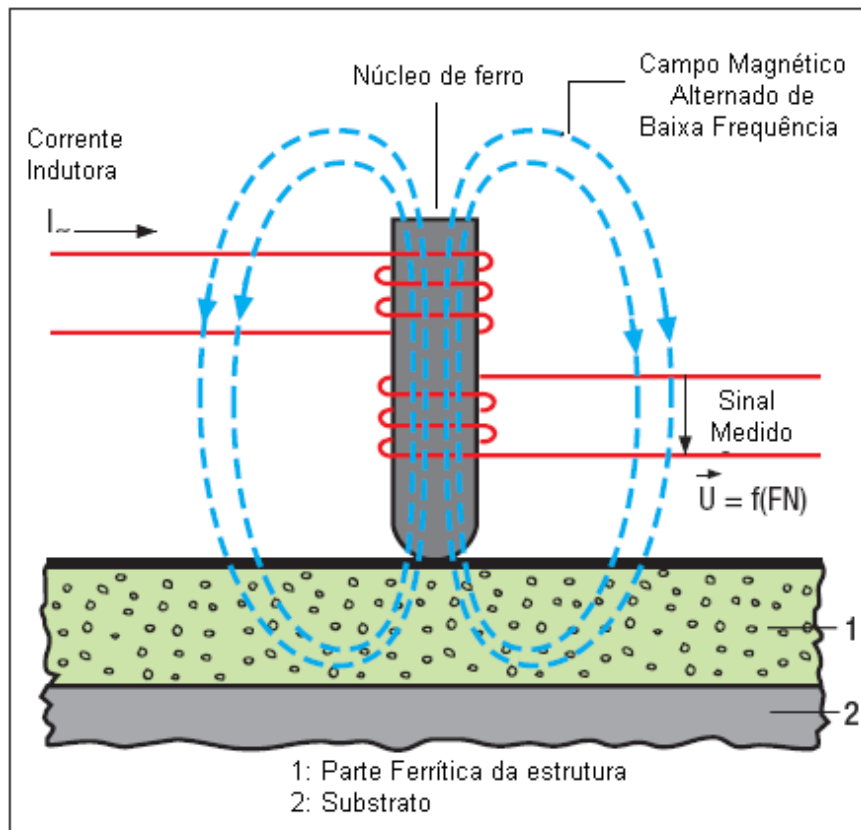


Figura 17 - Princípio de funcionamento do ferritoscópio [HELMUT, 2006].

A determinação da quantidade de ferrita através do ferritoscópio é um método de medição não destrutivo, indireto, simples e fácil de ser executado (HELMUT FISCHER, 2006).

A fração volumétrica de ferrita (ferromagnética) foi determinada através de um ferritoscópio da marca Fischer e modelo MP30 (VILLANUEVA *et al.*, 2006); (BRANDI, SIVEIRA e VASCONCELLOS, 2010). O ferritoscópio foi calibrado com padrões tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Para esse ensaio as amostras foram lixadas até a lixa com grana 1.200. Foram realizadas 10 medidas em cada amostra (LI *et al.*, 2011). As medidas foram realizadas no Centro de Laboratórios Mecânicos da Faculdade de Engenharia Industrial (FEI).

3.4.3 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura

Após os ataques químicos as amostras foram observadas em um microscópio óptico Zeiss Jen Vert no Laboratório de Metalurgia e Materiais da UNIFEI e em um microscópio

eletrônico de varredura (MEV) da marca Hitachi, modelo TM 3000, da Escola de Engenharia de Lorena-USP.

A morfologia e a distribuição das fases presentes no aço estudado foram observadas com ajuda da microscopia óptica e da microscopia eletrônica de varredura. A composição química das fases foi determinada através de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), usando-se o MEV da marca Shimadzu, modelo SS-550 do laboratório de Biomateriais da UNIFEI e a medição da fração volumétrica da fase sigma foi obtida da estereologia quantitativa através da análise em microscópio óptico utilizando o software AnalySIS Five, conforme ilustrado pela Figura 18.

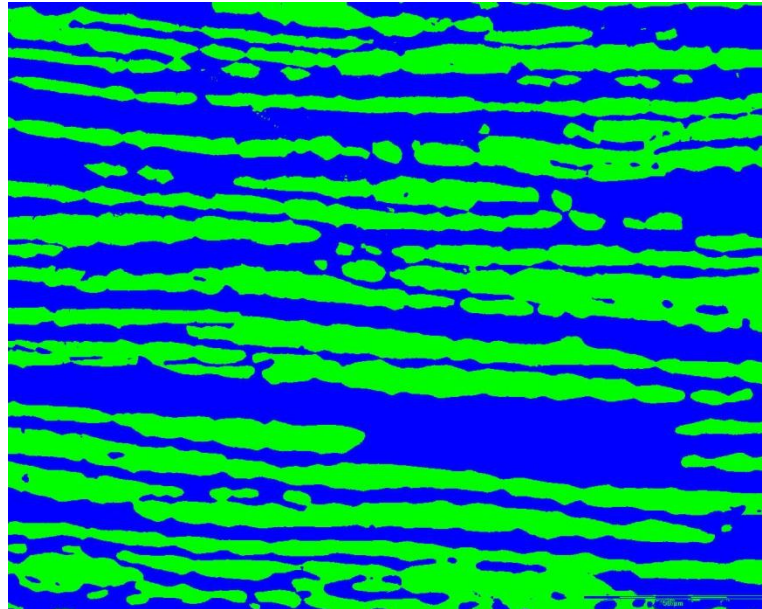


Figura 18 – Imagem gerada pelo software AnalySIS Five no processo de quantificação de fases.

3.5 Ensaio de corrosão

3.5.1 Preparação da solução

Para os ensaios de polarização potenciodinâmica e de impedância eletroquímica foi utilizada solução de 3,5 % em peso de cloreto de sódio (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999; YOUSEFIEH, SHAMANIAN e SAATCHI, 2011), (35g de NaCl + 965 ml de água destilada). A solução foi preparada com reagentes padrões analíticos e água destilada, e era descartada ao final de cada ensaio, para evitar contaminações.

3.5.1 Ensaios eletroquímicos

Utilizou-se uma célula eletroquímica típica de três eletrodos, sendo o contra-eletródo uma folha de platina de área total 12 cm^2 , o eletrodo de referência calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho construído a partir das amostras do AISD embutidas em resina, com um fio de latão proporcionando o contato elétrico. As áreas dos eletrodos de trabalho variaram de $1,08 \text{ cm}^2$ a $1,40 \text{ cm}^2$.

O eletrodo de trabalho foi lixado com lixas abrasivas até a grana 1.200, antes de cada experimento. As condições ensaiadas foram: material como-recebido, solubilizado a 1.150°C , solubilizado a 1150°C e envelhecido a 850°C por 5 minutos e solubilizado a 1.150°C e envelhecido a 850°C por 10 minutos. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente. Cada experimento foi constituído sequencialmente em:

- ✓ Medição de potencial em circuito aberto versus tempo (3 horas);
- ✓ Medição de impedância eletroquímica no potencial de corrosão com amplitude de sinal de 10 mV e frequência entre 10^{-2} e 10^5 Hz;
- ✓ Polarização potenciodinâmica entre -0,5 V em relação ao potencial de corrosão até +1,5 V/ECS com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} (PARDAL et al., 2009; BATISTA, KURI e MARIANO, 2011b).

Foram realizadas pelo menos três réplicas do ensaio para cada condição (SENATORE, FINZETTO e PEREA, 2007). Após cada réplica, o eletrodo de trabalho foi novamente lixado com papéis abrasivos até a grana 1.200. Os equipamentos utilizados foram a interface eletroquímica marca SOLARTRON modelo 1287A e o analisador de respostas em frequências marca SOLARTRON modelo 1260A monitorados através do programa de corrosão Corr Ware/Zplot SOLARTRON mod. 125587S da Escola de Engenharia de Lorena - USP.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise microestrutural

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 19 e 20 mostram as micrografias das amostras como-recebida e solubilizadas nas temperaturas 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C. Verifica-se, neste caso, somente presença das fases: ferrita (α) e austenita (γ).

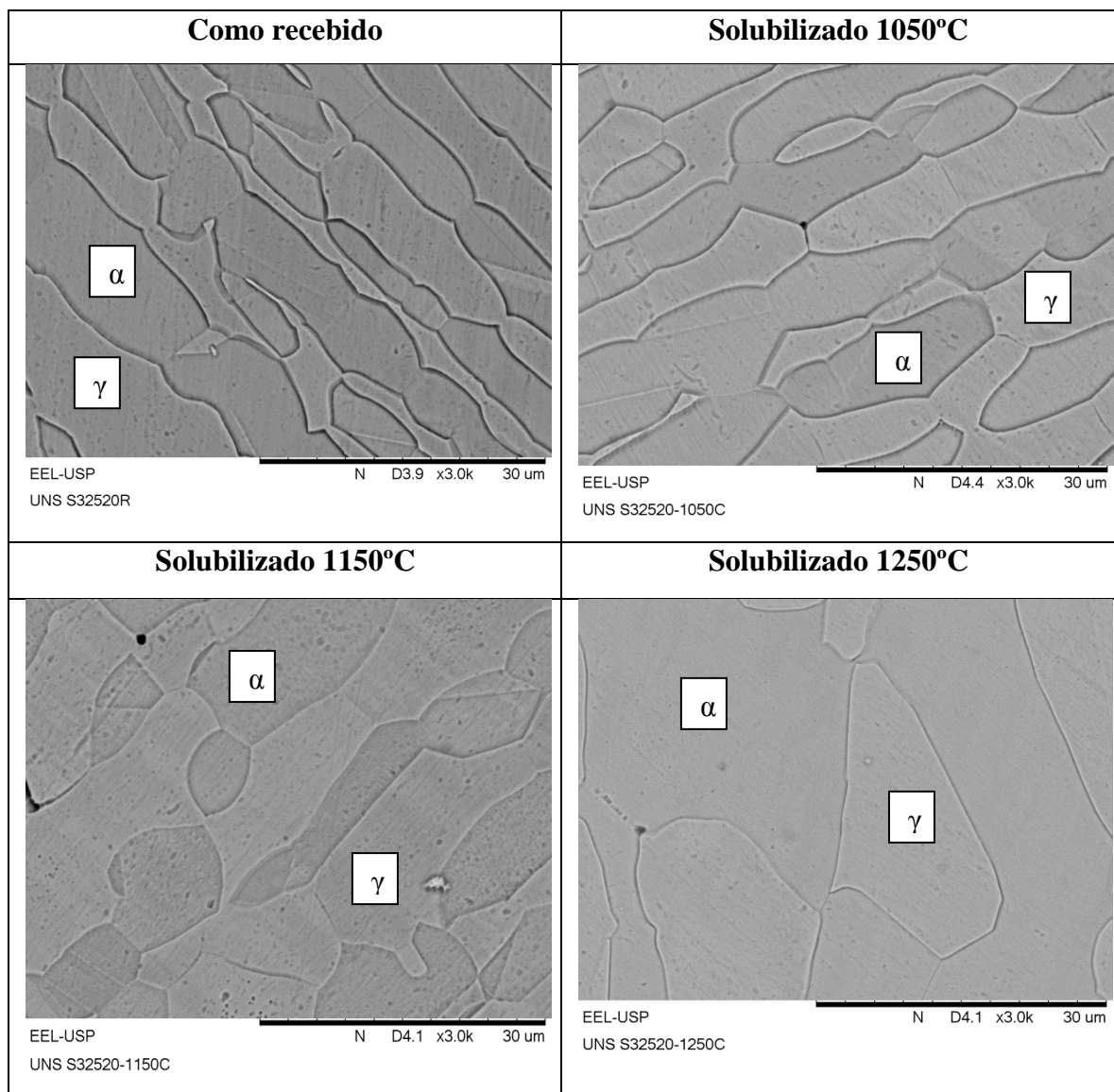


Figura 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura. Ataque eletrolítico com solução de 10% de ácido oxálico.

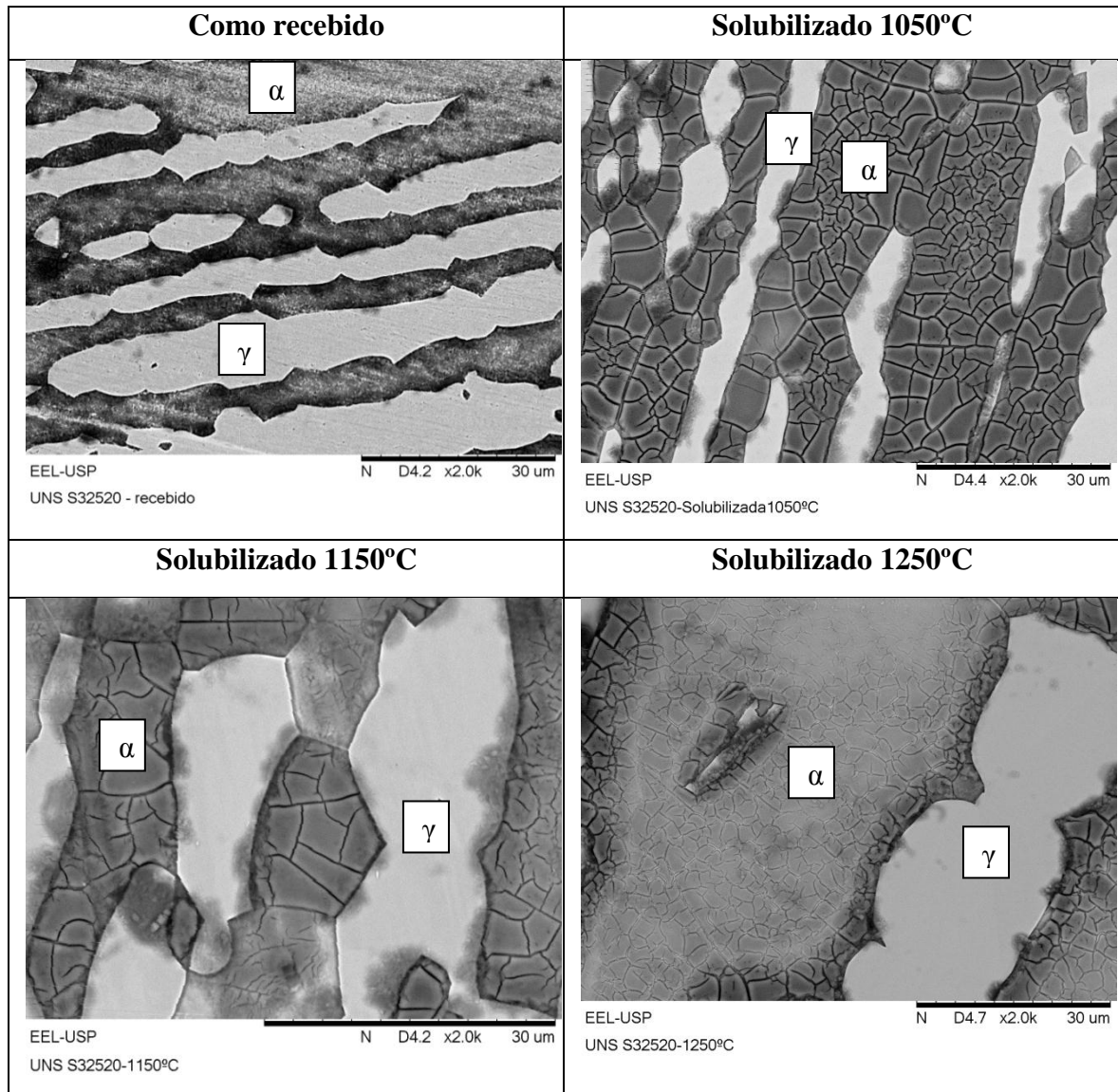


Figura 20 – Microscopia Eletrônica de Varredura. Ataque eletrolítico com solução de 10% de KOH.

Analisando as Figuras 19 e 20 torna-se evidente que a morfologia dos contornos de grão varia gradualmente com a temperatura de solubilização; os grãos evoluem de um formato alongado para um formato equiaxial. O tamanho de grão ferrítico aumenta significativamente com a temperatura, em comparação com o austenítico.

Nota-se também no que se refere às transformações de fase, que o aumento da temperatura de solubilização leva a um aumento do percentual de ferrita dentro das amostras.

A Figura 21 mostra as micrografias das amostras solubilizadas nas temperaturas 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C e envelhecidas a 850°C por 5 minutos. Verifica-se a presença das fases: ferrita (α), austenita (γ) e o surgimento da fase sigma (σ). Nota-se a precipitação de fase sigma principalmente nos contornos de grão α/α e nas interfaces α/γ . A micrografia da condição solubilizada a 1250°C e envelhecida a 850°C por 5 minutos, mostra fase sigma

precipitada no contorno de grão α/α e uma pequena quantidade de austenita secundária (γ_2) em forma de agulhas intergranulares precipitada no grão de fase ferrita.

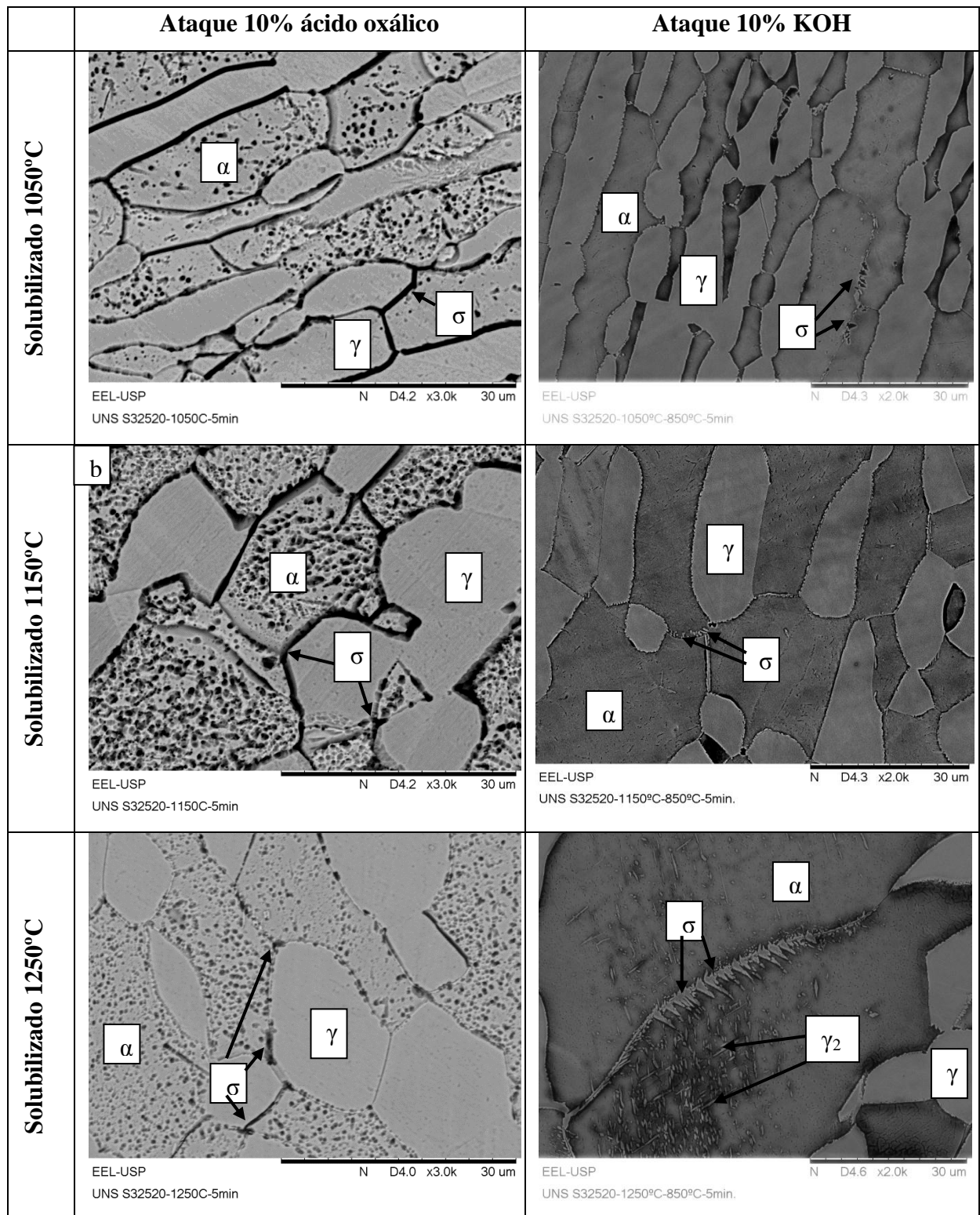
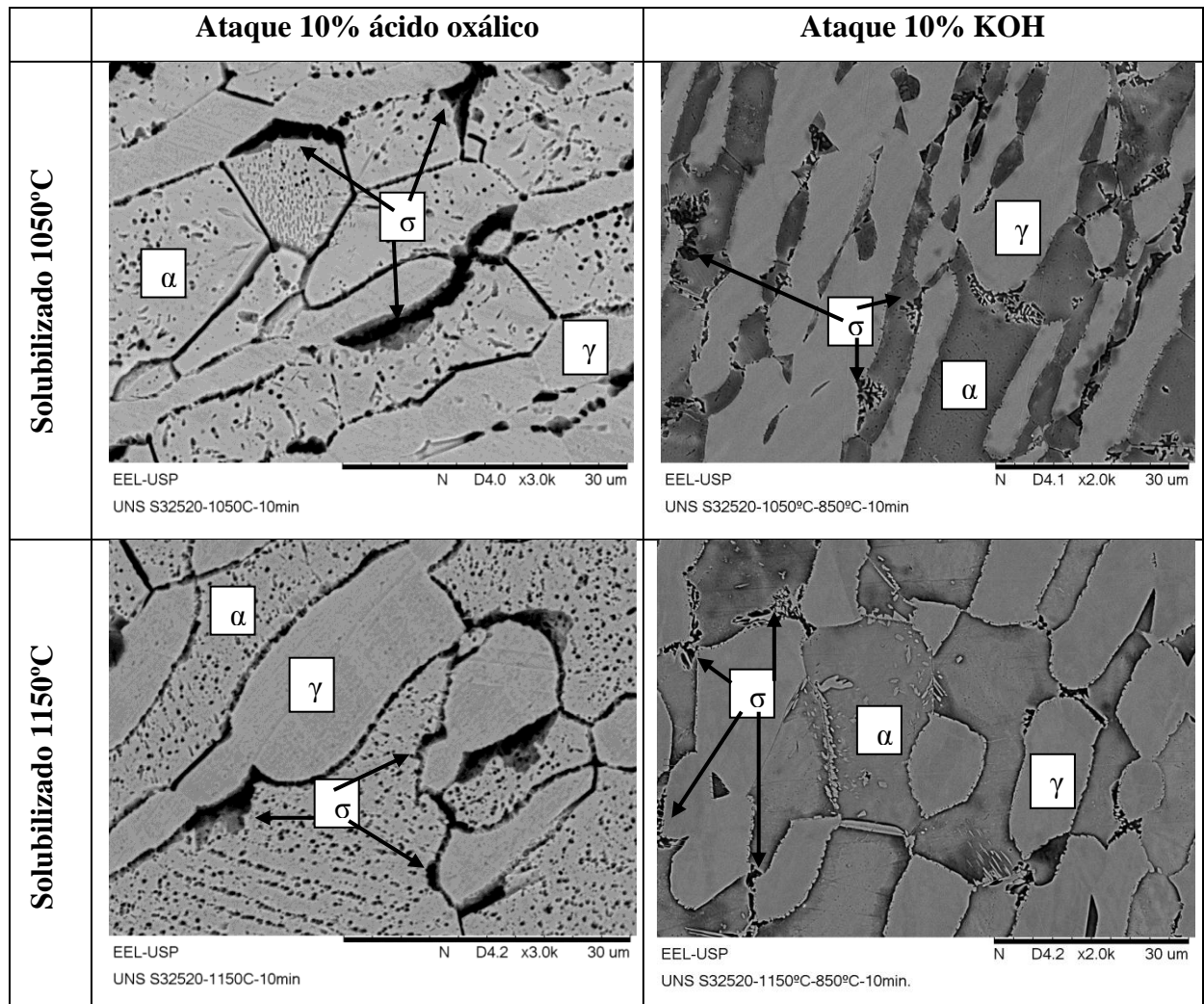


Figura 21 – Microscopia Eletrônica de Varredura. Ataque eletrolítico com solução de 10% de ácido oxálico e com solução de 10% de KOH.

A

Figura 22 mostra as micrografias das amostras solubilizadas nas temperaturas 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C e envelhecidas a 850°C por 10 minutos. Verifica-se a presença das fases: ferrita (α), austenita (γ) e fase sigma (σ). Com o aumento do tempo de envelhecimento, há um aumento da quantidade de fase sigma precipitada, o que condiz com os resultados obtidos por ferritoscopia e pela estereologia quantitativa. Na temperatura de solubilização de 1.250°C, envelhecida por 10 minutos a 850°C, pode-se observar a precipitação de austenita secundária (γ_2) na forma de agulhas intergranulares, resultado que também foi observado por Lai, Wong e Li (LAI, WONG e LI, 1995).



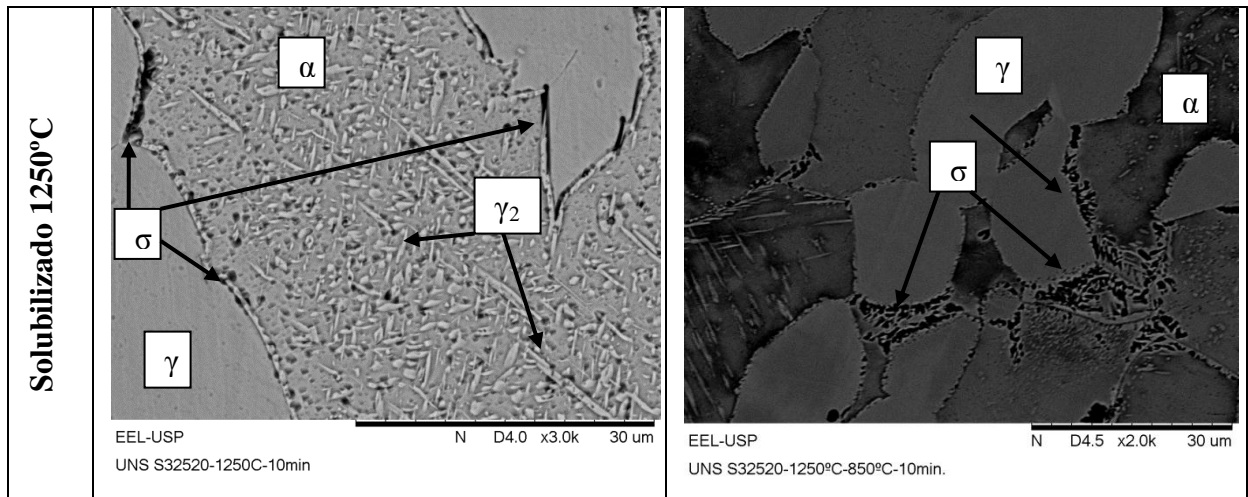


Figura 22- Microscopia Eletrônica de Varredura. Ataque eletrolítico com solução de 10% de ácido oxálico e com solução de 10% de KOH.

A Tabela 5 apresenta a composição química determinada por EDS das condições estudadas. Em todas as condições estudadas observa-se que a fase austenita é mais rica em níquel do que a fase ferrita; Já a fase ferrita é mais rica em cromo e molibdênio do que a fase austenita, uma vez que o Cr e o Mo são elementos estabilizadores da ferrita, e Ni é um elemento estabilizador da austenita. Esse comportamento condiz com os trabalhos de Tehovnik *et al* (TEHOVNIK *et al.*, 2011), Escriba *et al.* (ESCRIBA *et al.*, 2010), Sathirachinda *et al.* (SATHIRACHINDA *et al.*, 2011), Escriba *et al.* (ESCRIBA, MATERNA-MORRIS e PLAUT, 2009), Jeon *et al* (JEON *et al.*, 2010), Silva (SILVA, 2011) e Villalobos *et al* (VILLALOBOS, ALBITER e MALDONADO, 2009).

A composição química das fases do AISD tem influência nas características do filme passivo de óxido formado sobre a superfície do metal base. O Cr_2O_3 garante a estabilidade do filme devido a facilidade de oxidação do Cr, o MoO melhora ainda a estabilidade do filme, e sua baixa porosidade dificulta a difusão através do filme e proporciona maior proteção ao metal base. O NiO aumenta mais a aderência do filme sobre a superfície metálica devido a sua semelhança cristalográfica com o metal (BATISTA, 2002).

Tabela 5 - Composição química (% massa) das amostras solubilizadas a 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C, e envelhecidas a 850°C por 5 e 10 minutos.

Condição	Fases	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	Fe
Recebido	α	28.364	5.335	5.713	2.077	0.880	58.511
	γ	25.622	3.876	7.652	2.262	0.872	60.588
1050°C	α	29.383	4.217	5.990	2.456	0.692	57.954
	γ	25.710	3.285	8.359	2.358	0.658	60.288
1050°C 5 min	α	26.627	4.972	5.488	1.365	1.184	60.364
	γ	24.490	3.415	7.501	3.202	1.256	60.136
1050°C 10 min	α	26.513	4.759	5.683	2.814	0.896	60.231
	γ	24.467	3.606	9.975	2.555	0.643	59.397
1150°C	α	24.922	3.069	7.618	2.863	0.661	61.528
	γ	24.229	2.175	9.282	2.464	0.576	61.850
1150°C 5 min	α	28.131	4.236	4.783	2.381	1.020	59.449
	γ	25.553	3.728	7.401	2.319	0.741	61.001
1150°C 10 min	α	24.546	4.804	7.218	2.891	0.402	60.541
	γ	23.658	3.437	9.327	2.066	0.751	61.512
1250°C	α	26.151	4.512	4.620	2.657	1.033	61.027
	γ	24.441	3.558	7.119	3.250	0.945	61.632
1250°C 5 min	α	27.317	5.144	5.880	1.507	1.413	58.739
	γ	25.372	3.292	7.517	1.711	0.916	61.192
1250°C 10 min	α	27.153	4.825	5.635	2.419	0.879	60.022
	γ	23.998	3.994	7.599	0.516	0.804	63.684

4.1.2 Quantificação de fases

4.1.2.1 Ferritoscopia

Na condição como recebido a fração volumétrica de fase ferrita delta medida foi de $51,28 \pm 0,54\%$. A Figura 23 mostra a variação da fração volumétrica de ferrita do aço inoxidável super duplex UNS S32520 solubilizado nas temperaturas de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C e envelhecido a 850°C por cinco e dez minutos. O tempo de zero minuto de

envelhecimento corresponde às amostras apenas solubilizadas, sem envelhecimento. O tratamento térmico de envelhecimento causa a diminuição da fração volumétrica de ferrita, indicando que ocorreu a precipitação de fases secundárias e intermetálicas.

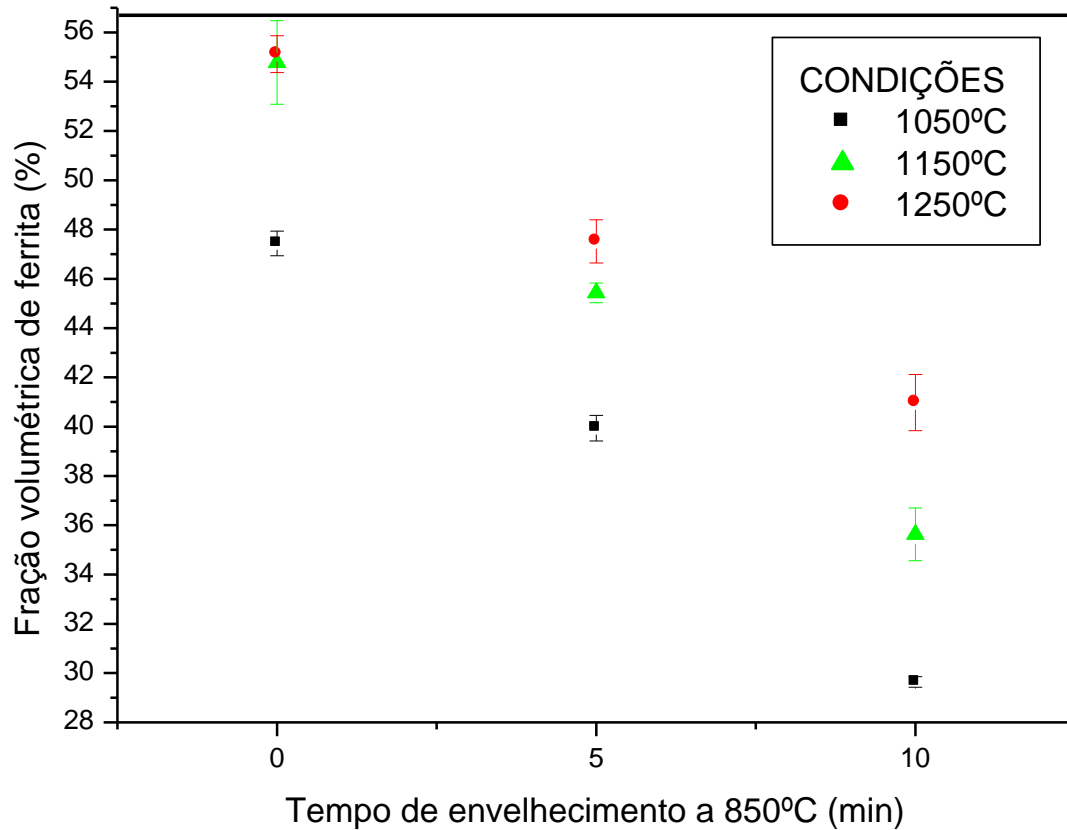


Figura 23 - Fração volumétrica de ferrita em função das temperaturas de solubilização de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C e do tempo de envelhecimento a 850°C.

A Figura 24 mostra um aumento da fração volumétrica da fase ferrita em função do aumento da temperatura de solubilização, esse comportamento pode ser explicado pela transformação de $\gamma \rightarrow \alpha$.

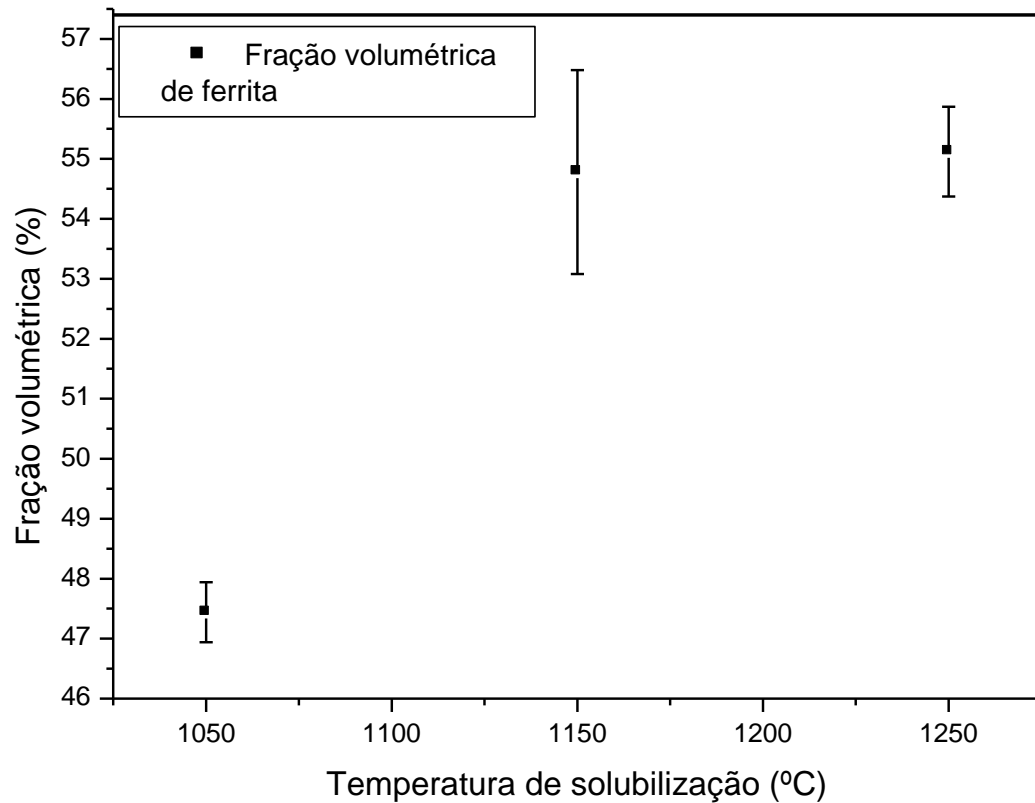


Figura 24 - Fração volumétrica de ferrita em função das temperaturas de solubilização de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C.

4.1.2.2 Estereologia quantitativa

Na condição como recebido a fração volumétrica de fase ferrita foi de $59,83 \pm 2,865\%$ e de fase austenita foi de $39,89 \pm 2,865\%$. A Figura 25 mostra a variação da fração volumétrica da fase ferrita e da fase austenita do aço inoxidável super duplex UNS S32520 solubilizado nas temperaturas de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C.

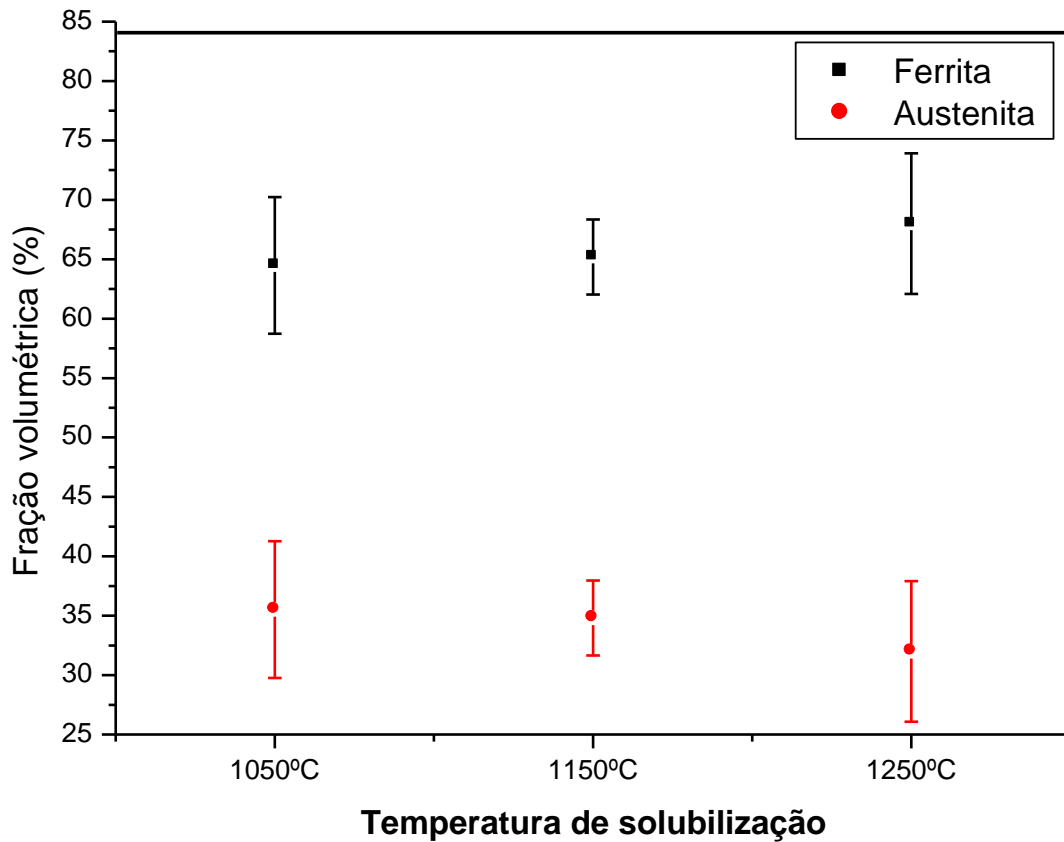


Figura 25 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita em função das temperaturas de solubilização de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C.

Com o aumento das temperaturas de solubilização há um aumento da fração volumétrica da fase ferrita e uma diminuição da fração volumétrica de fase austenita, esse comportamento pode ser explicado pela transformação de $\gamma \rightarrow \alpha$ (TAN et al., 2009; TEHOVNIK *et al.*, 2011).

As Figuras 26, 27 e 28 mostram a fração volumétrica da fase ferrita e das fases secundárias em função do tempo de envelhecimento a 850°C para as temperaturas de solubilização de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C, respectivamente. O tempo de zero minuto de envelhecimento corresponde às amostras apenas solubilizadas, sem envelhecimento.

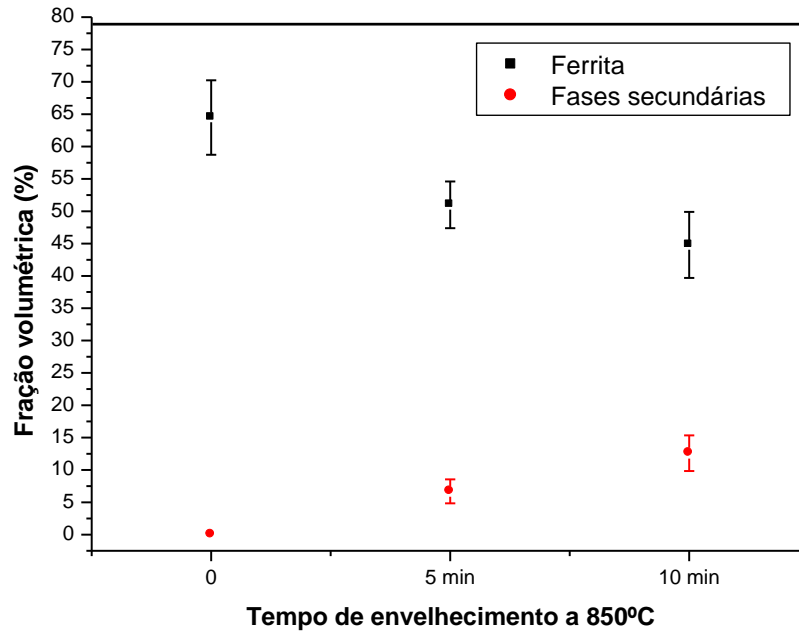


Figura 26 - Fração volumétrica da fase ferrita e de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento a 850°C na condição solubilizada a 1.050°C.

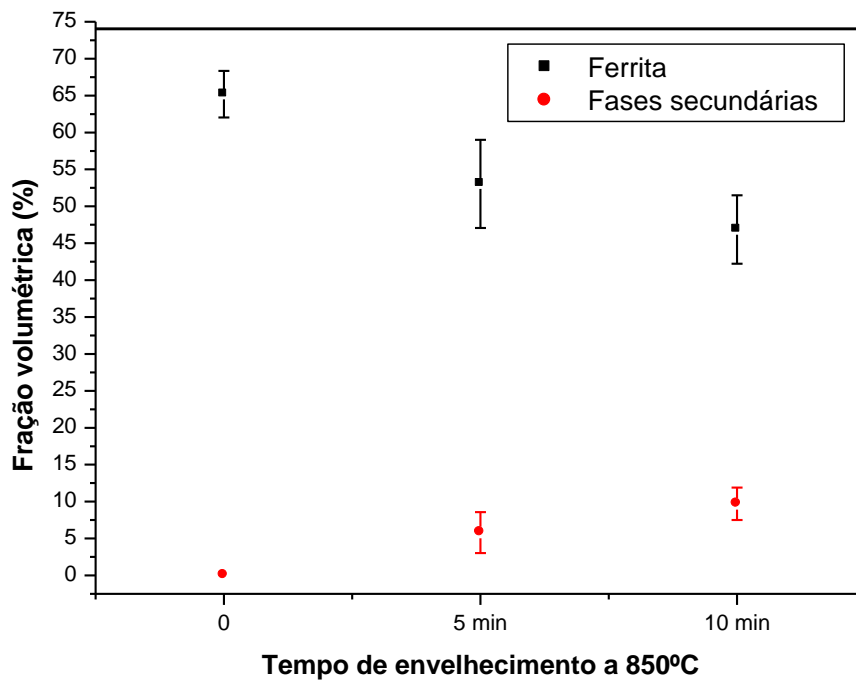


Figura 27 - Fração volumétrica de fase ferrita e de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento a 850°C na condição solubilizada a 1.150°C.

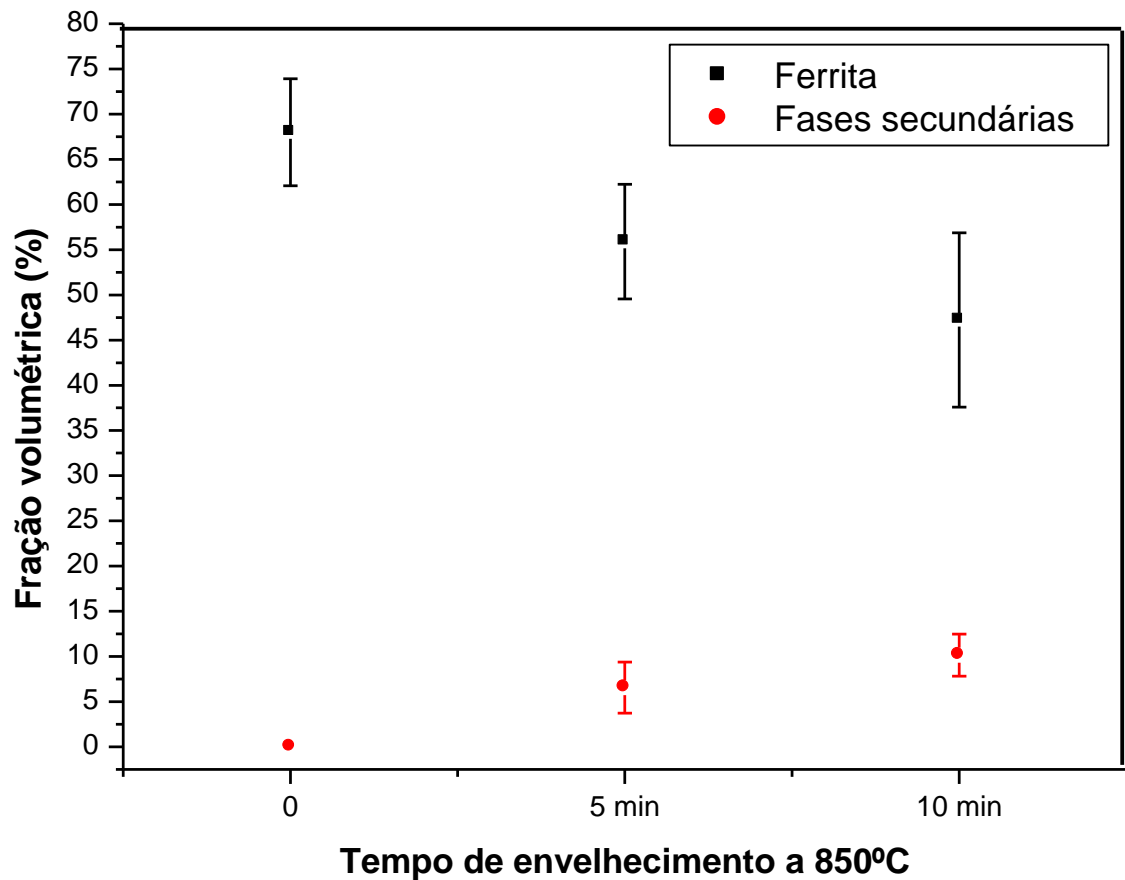


Figura 28 - Fração volumétrica de fase ferrita e de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento a 850°C na condição solubilizada a 1.250°C.

O aumento do tempo do tratamento térmico de envelhecimento favorece a precipitação de fases secundárias, principalmente a fase sigma, isso foi constatado pelo aumento da fração volumétrica das mesmas. A fração volumétrica de ferrita diminui com o aumento do tempo de envelhecimento, devido à reação eutetóide $\alpha \rightarrow \gamma_2 + \sigma$ (MARTINS, CASTELETTI e HARA, 2004).

A Tabela 6 mostra as frações volumétricas de fases secundárias precipitadas durante o envelhecimento nas três temperaturas de solubilização.

Tabela 6 – Fração volumétrica de fases secundárias precipitadas durante o tratamento térmico de envelhecimento durante cinco e dez minutos.

Temperatura de solubilização	Tempo de envelhecimento	Fração volumétrica de fases secundárias(%)
1.050°C	5 minutos	6,70 ± 1,85
	10 minutos	12,60 ± 2,75
1.150°C	5 minutos	5,76 ± 2,78
	10 minutos	9,71 ± 2,20
1.250°C	5 minutos	6,55 ± 2,83
	10 minutos	10,15 ± 2,33

As frações volumétricas de fase σ são muito semelhantes para as condições envelhecidas por 5 minutos, independente da temperatura de solubilização. Este mesmo comportamento também é observado na condição envelhecida por 10 minutos, conforme apresentado na Tabela 6. Este resultado pode ser explicado devido à influência da temperatura de tratamento térmico de solubilização na formação da fase sigma. Em altas temperaturas de solubilização ocorre o crescimento de grão ferrítico, desde modo reduzindo o número de sítios de nucleação da fase sigma o que reduz tendência para a formação da mesma. Por outro lado, em altas temperaturas, pode ocorrer a formação de ferrita de alta temperatura (aumento na fração volumétrica de ferrita), facilitando a formação de fase sigma durante o tratamento térmico de envelhecimento (ZUCATO et al., 2002; BADJI *et al.*, 2008).

4.1.3 Microdureza Vickers

Na condição como recebido a microdureza Vickers medida foi de $280,51 \pm 5,02$ HV. A Figura 29 mostra a variação da microdureza Vickers do aço inoxidável super duplex UNS S32520 solubilizado nas temperaturas de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C e envelhecida a 850°C por cinco e dez minutos. O tempo de zero minuto de envelhecimento corresponde às amostras apenas solubilizadas, sem envelhecimento.

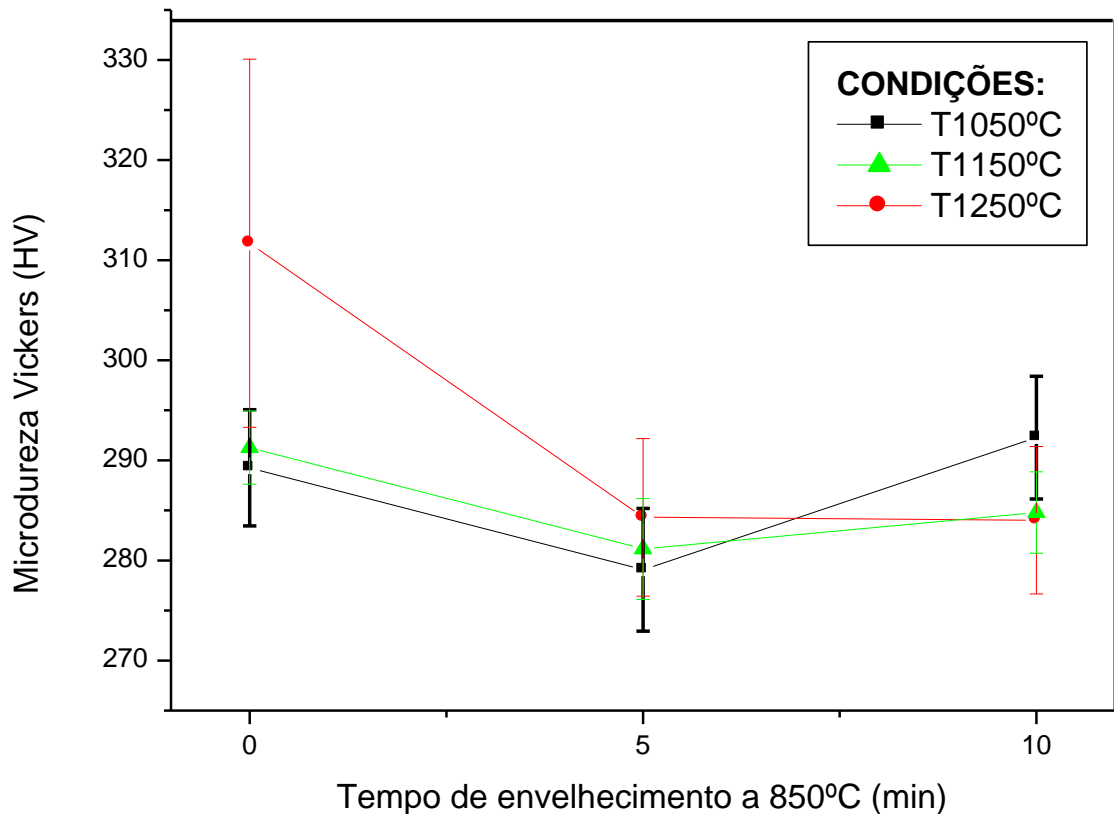


Figura 29 - Variação da microdureza Vickers em função das temperaturas de solubilização de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C e do tempo de envelhecimento a 850°C.

Após tratamento térmico de solubilização entre as temperaturas de 1.050°C e 1.250°C observou-se um pequeno aumento da microdureza Vickers em relação a condição como-recebido devido provavelmente ao endurecimento por solução sólida, resultante do aumento da solubilidade do nitrogênio (RIBEIRO e SANTOS, 2009).

Com cinco e dez minutos de envelhecimento a precipitação de fases secundárias é insuficiente para afetar a microdureza, comportamento que também foi observado por Tavares *et al* (TAVARES *et al.*, 2006) e Pardal *et al* (PARDAL *et al.*, 2009).

4.2. Ensaio de corrosão

4.2.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 3,5% de NaCl

Uma primeira avaliação dos resultados obtidos é que houve uma boa reprodutibilidade das curvas experimentais de impedância e de polarização.

Os potenciais em circuito aberto das amostras como-recebida, solubilizada a 1150°C, solubilizada a 1150°C e envelhecida por 5 e 10 minutos, em solução de 3,5% NaCl, deslocaram na direção dos potenciais mais positivos com o tempo e tenderam a se estabilizar, conforme mostrado pela Figura 30. Este comportamento é indicativo de materiais passivos. A

Tabela 7 apresenta os potenciais de circuito aberto após 3 horas de imersão e observa-se que não houve variação significativa nas amostras.

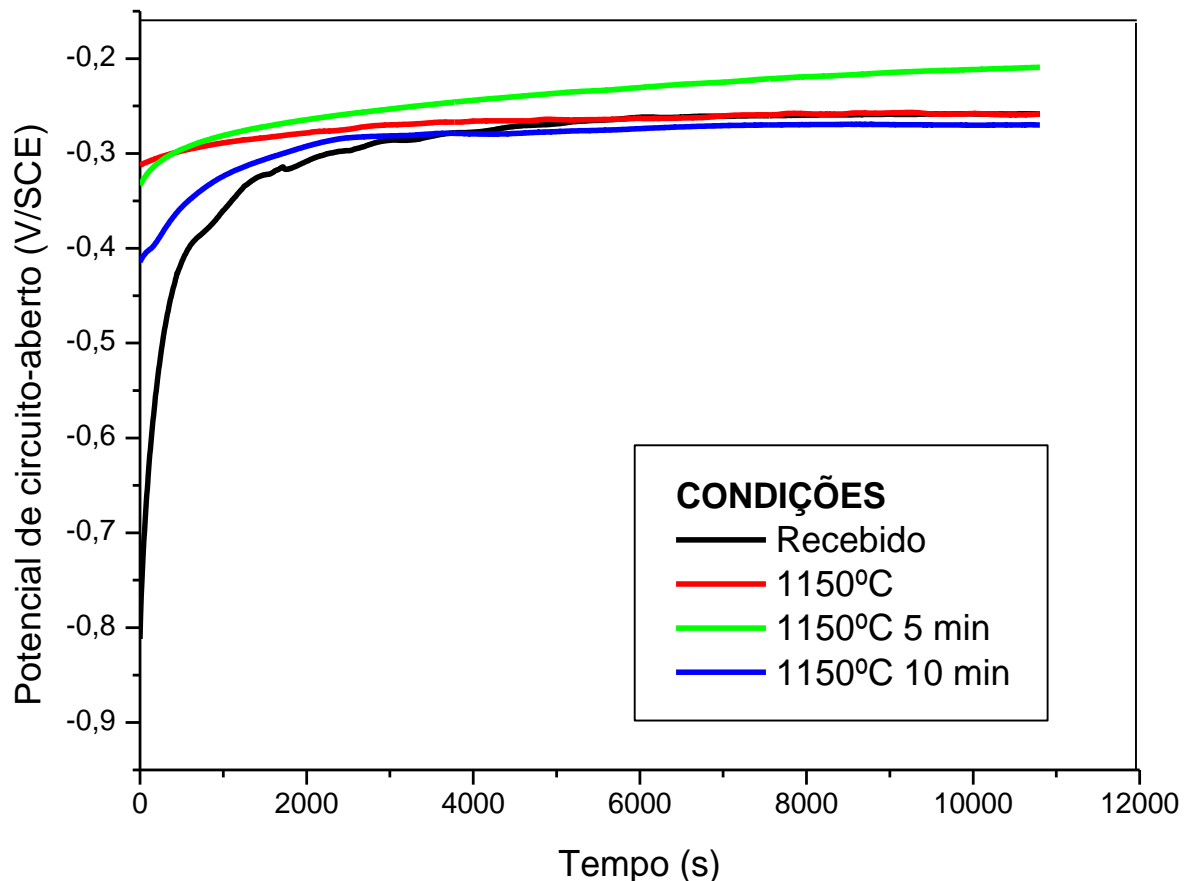


Figura 30 - Evolução do potencial em circuito-aberto do aço inoxidável super duplex UNS S32520 em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.

Tabela 7 – Potencial em circuito aberto do aço inoxidável super duplex UNS S32520 em solução de 3,5% NaCl à temperatura ambiente.

Condição	E(V/SCE)
Recebido	-0,2582
1150°C	-0,2585
1150°C- 5 minutos	-0,2093
1150°C -10 minutos	-0,2700

As curvas de polarização em solução de 3,5% NaCl são apresentadas nas Figuras 31 à 35. A Tabela 8 apresenta os potenciais e as densidades de corrente de corrosão e de pite. A densidade de corrente de pite foi medida no início do aumento da corrente na região transpassiva. As curvas de polarização apresentam duas regiões passivas, conforme indicado nas Figuras 30, 31, 32 e 33. Este comportamento é devido à microestrutura duplex, composta de fase ferrítica e fase austenítica. A primeira região passiva está associada à passivação da fase ferrita e a segunda região passiva à fase austenita (YOO *et al.*, 2010). Os elementos Cr e Mo, têm a dupla função de estabilizar e passivar a ferrita, enquanto que dentro da austenita, estes elementos têm a função única de passivar a austenita. O efeito destes elementos em melhorar a resistência ao pite é muito maior na austenita do que na ferrita (BATISTA, 2002).

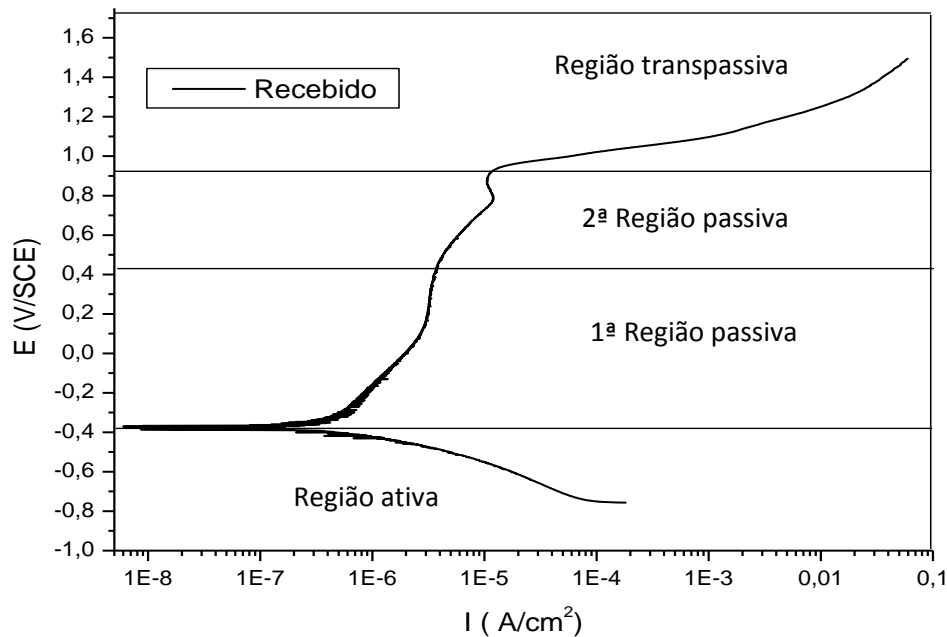


Figura 31 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520, como-recebido, em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.

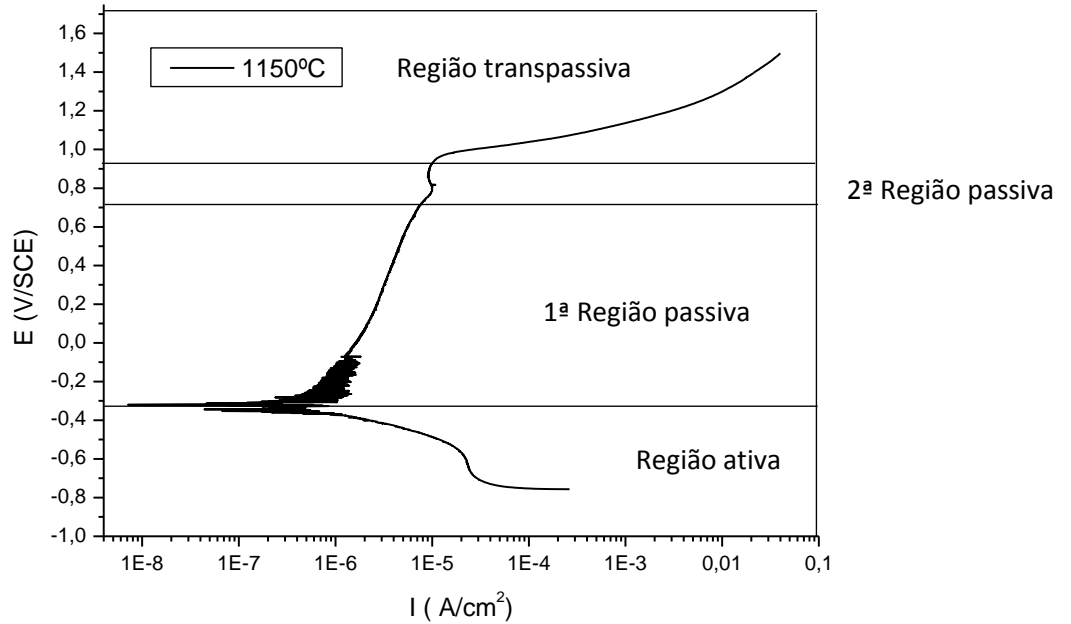


Figura 32 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520, solubilizado a 1150°C, em solução de 3,5% NaCl, ab temperatura ambiente.

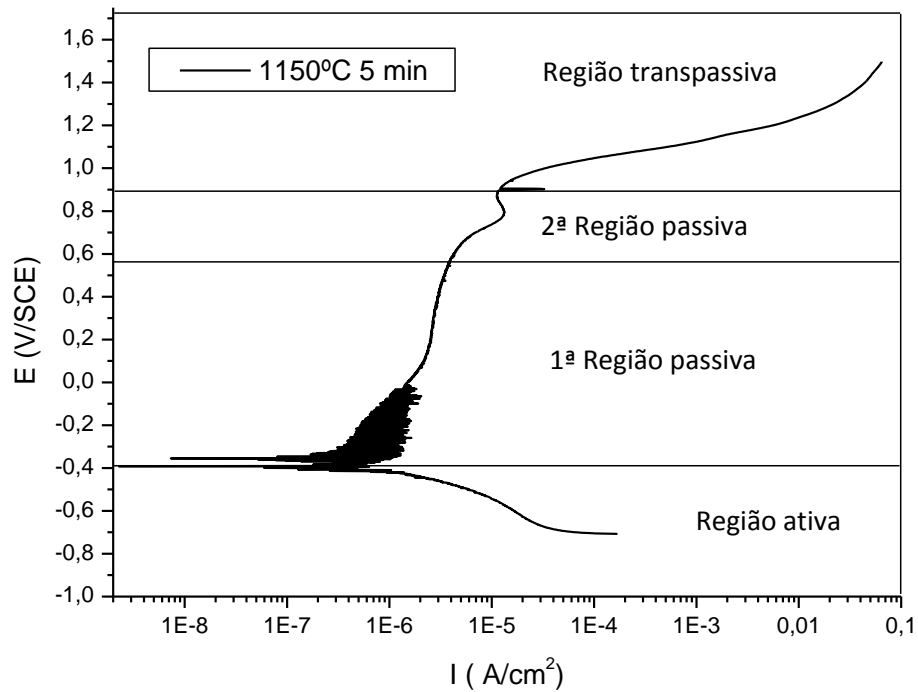


Figura 33 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520, solubilizado a 1150°C e envelhecido a 850°C por 5 minutos, em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.

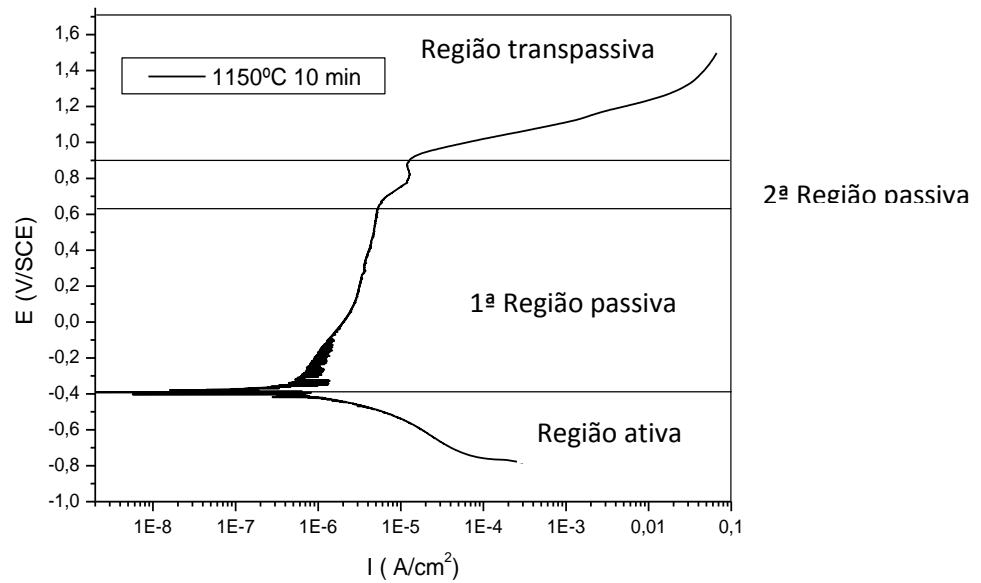


Figura 34 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520, solubilizado a 1150°C e envelhecido a 850°C por 10 minutos, em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.

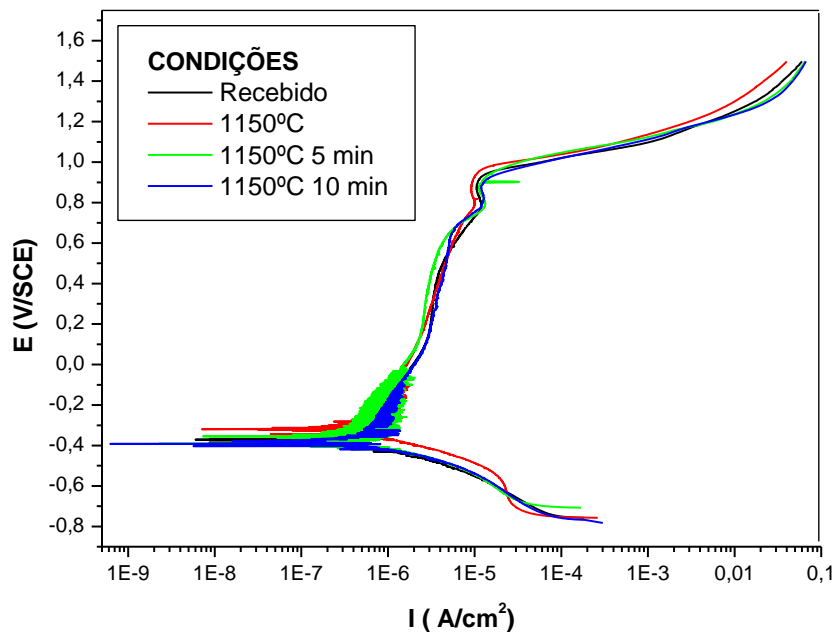


Figura 35 – Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520 nas condições: como-recebido, solubilizado a 1150°C, solubilizado a 1150°C e envelhecido a 850°C por 5 e 10 minutos, em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.

Tabela 8 – Potencial de corrente nula e densidade de corrente de corrosão, potencial e densidade de corrente de pite aço inoxidável super duplex UNS S32520 em solução de 3,5% NaCl à temperatura ambiente.

Condição	E_{corr} (V/SCE)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{pite} (V/SCE)	i_{pite} (A/cm ²)
Recebido	-0,37859	$5,5138 \cdot 10^{-7}$	0,9139	$1,0341 \cdot 10^{-5}$
1.150°C	-0,33276	$9,075 \cdot 10^{-7}$	0,9161	$9,090 \cdot 10^{-6}$
1.150°C- 5 minutos	-0,3997	$1,2104 \cdot 10^{-7}$	0,9118	$1,2393 \cdot 10^{-5}$
1.150°C -10 minutos	-0,38138	$9,5496 \cdot 10^{-7}$	0,9138	$1,1295 \cdot 10^{-5}$

Os potenciais de corrosão estimados destas curvas (ou potenciais de corrente nula) para o aço são mais negativos do que os valores determinados pela medição dos potenciais em circuito aberto, isto é mostrado pelas

Tabela 7 e Tabela 8. Este comportamento pode ser devido ao fato que a polarização começou em potenciais bem mais negativos do que o potencial de corrosão, o que pode ter removido parcialmente o filme passivador.

As densidades de corrente de corrosão determinadas a partir das curvas de polarização pelo método de extrapolação são da ordem de 10^{-7} A.cm⁻² para as condições ensaiadas. Estes valores indicam uma alta resistência à corrosão do AISD em solução de 3,5% de NaCl. No entanto estes valores devem ser considerados com cuidado; de fato a polarização catódica pode ter modificado a superfície do aço e os valores obtidos podem não representar exatamente o comportamento espontâneo dos materiais e suas resistências à corrosão.

Pode-se observar na Figura 36 que a quebra de passividade do aço para todas as condições ensaiadas ocorre em aproximadamente + 0,900 V/ECS, uma vez que há um aumento da densidade de corrente. As curvas da densidade de corrente em função do potencial em solução de 3,5% NaCl são apresentadas na Figura 36.

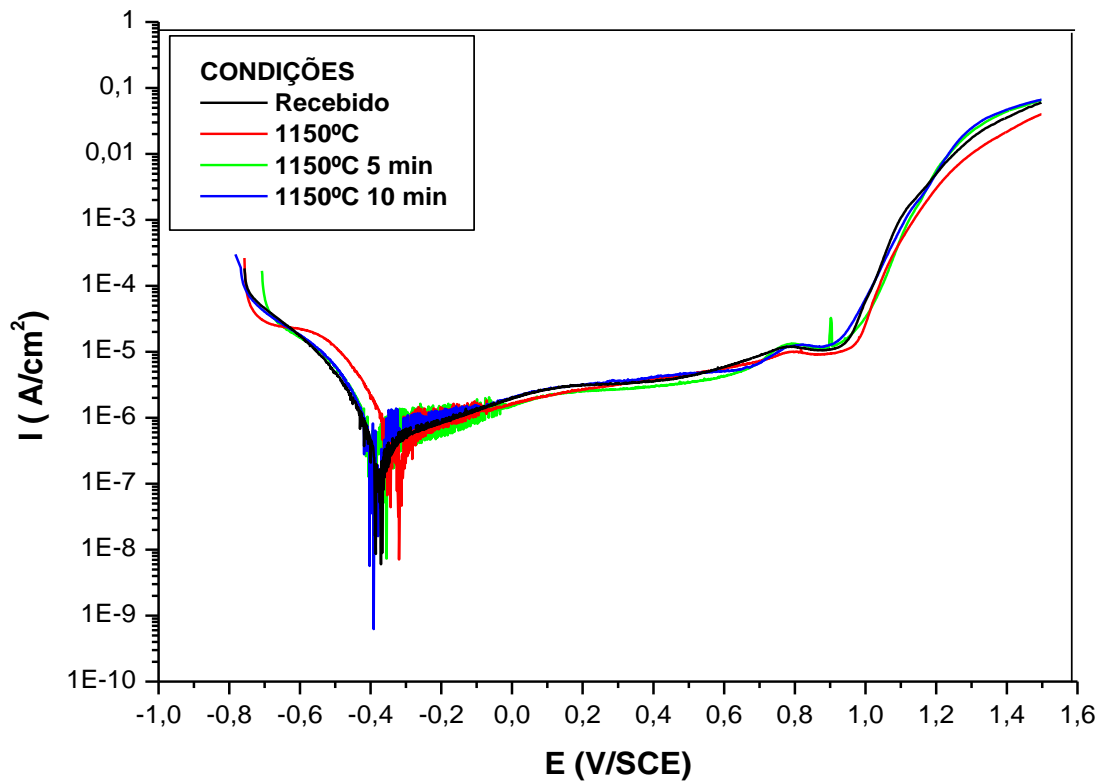


Figura 36 - Evolução da densidade de corrente em função do tempo do ensaio de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32520, em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.

No estudo dos aços inoxidáveis super duplex é interessante conhecer também os valores do PREN de cada fase, conforme pode ser observado na Tabela 9, uma vez que a corrosão seletiva preferencial de uma das fases pode ocorrer devido à grande diferença dos valores do PREN entre as fases. Valores de PREN próximos entre as fases são um indicativo de que os elementos responsáveis pela resistência ao pite (Cr e Mo), estão distribuídos de forma uniforme. Sendo assim, o filme passivo formado sobre a superfície metálica terá uma composição química bastante uniforme, e desta forma, evita os defeitos de composição no filme passivo.

Tabela 9 - Número equivalente de resistência ao pite (PREN) das fases ferrita e austenita.

Condição	Fases	Cr	Mo	N	PREN
Recebido	α	28.364	5.335	0.218	49.46
	γ	25.622	3.876	0.218	41.90
1150°C	α	24.922	3.069	0.218	38.54
	γ	24.229	2.175	0.218	34.89
1150°C 5 min	α	28.131	4.236	0.218	45.60
	γ	25.553	3.728	0.218	41.34
1150°C 10 min	α	24.546	4.804	0.218	43.88
	γ	23.658	3.437	0.218	38.49

N foi considerado com o mesmo valor na composição nominal da liga.

Então, no caso de ocorrência de pites, estes devem nuclear e crescer dentro da fase austenita, entretanto, não é o que ocorre na prática. Os pites após nucleados nas interfaces crescem para dentro da ferrita, apesar da ferrita ter PREN superior ao da austenita, porque dentro da ferrita os elementos Cr e Mo, têm a dupla função de estabilizar e passivar a ferrita, enquanto que dentro da austenita, estes elementos têm a função única de passivar a austenita. O efeito destes elementos em melhorar a resistência ao pite é muito maior na austenita do que na ferrita. A ferrita precisa de uma quantidade muito maior destes elementos do que na austenita, para que tenha a mesma resistência ao pite (BATISTA, 2002).

Os resultados do ensaio da polarização para as quatro condições estudadas, indicam que em períodos curtos de tempo de envelhecimento (5 e 10 min), a resistência à corrosão não apresenta grandes alterações devido à distribuição dos elementos responsáveis pela resistência ao pite e da composição química das fases. O tempo de exposição ao envelhecimento não é suficiente para precipitar uma quantidade de fases secundárias que afete a resistência à corrosão do aço.

4.2.2 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

A resistência à corrosão é melhor avaliada usando a espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de corrosão logo depois da medição dos potenciais em circuito aberto. A espectroscopia de impedância eletroquímica envolve a aplicação de uma perturbação de potencial no sistema sob investigação. A aplicação do potencial possibilita que

o sistema seja perturbado empregando poucos mV, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado estacionário (DAMOS, MENDES e KUBOTA, 2004).

Os diagramas de Nyquist e de Bode do aço inoxidável super duplex no potencial de corrosão são apresentados nas Figuras 37 e 38, respectivamente. Os diagramas de Nyquist apresentam semicírculos e os diagramas de Bode revelam uma relação linear com inclinação próxima de -1, entre $\log |Z|$ e $\log (f)$ e um ângulo de fase próximo de -80° , na região de baixa frequência, para todas as amostras ensaiadas, o que evidencia um comportamento altamente capacitivo, típico de materiais passivos (FONTES *et al.*, 2008).

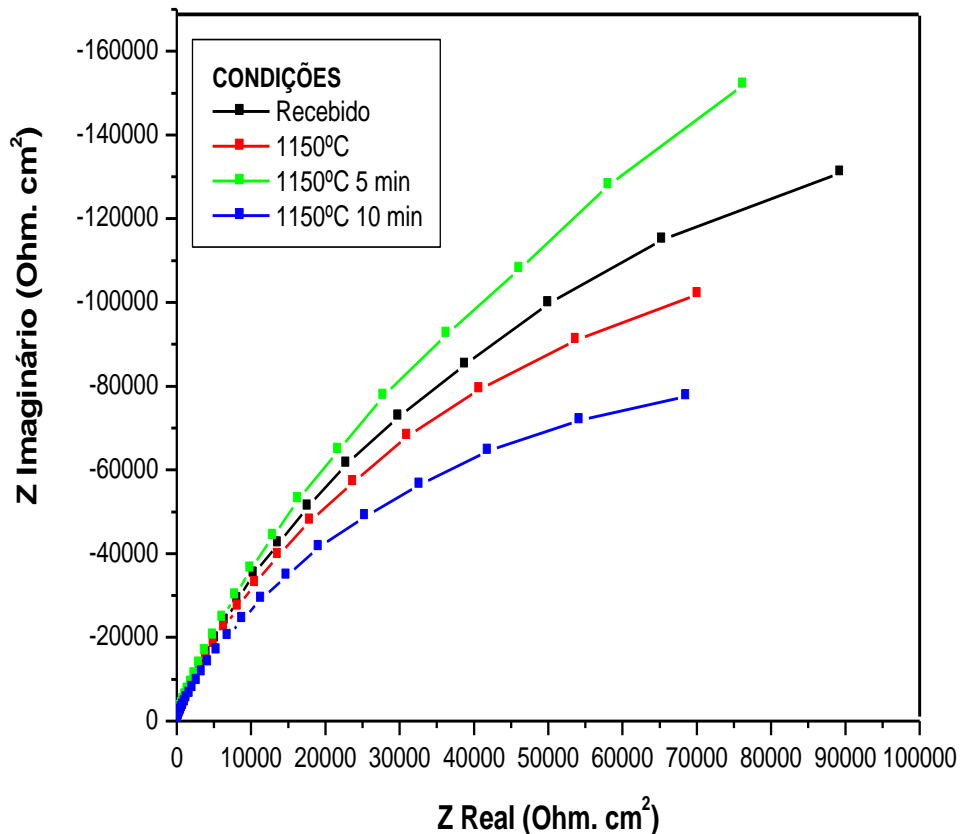


Figura 37 - Diagrama de Nyquist do aço inoxidável super duplex UNS S32520 no potencial de corrosão em solução de 3,5% NaCl, à temperatura ambiente.

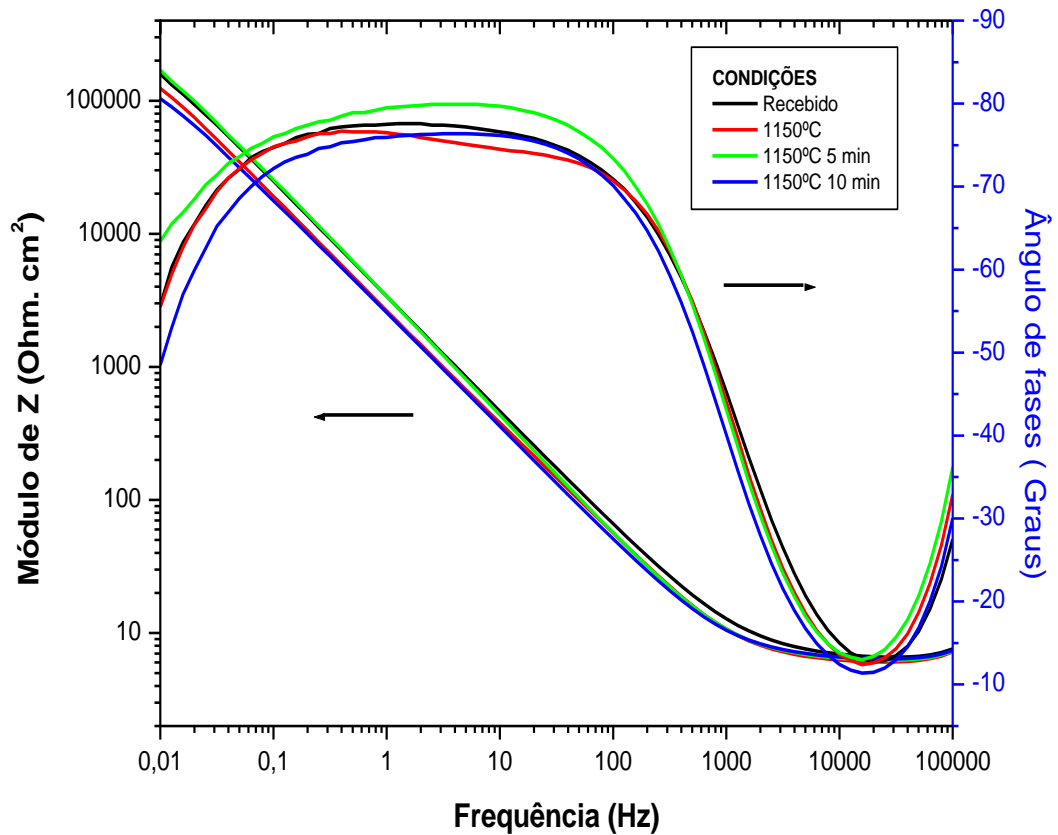


Figura 38 - Diagrama de Bode do aço inoxidável super duplex UNS S32520 no potencial de corrosão, em solução de 3,5% NaCl, à temperatura ambiente.

Um circuito equivalente consistindo de um capacitor, representado por um elemento de fase constante (CPE), em paralelo com uma resistência, R_p , os quais juntos em série com a resistência da solução, R_s , pode simular os dados experimentais dos espectros, conforme mostrado na Figura 39. Os elementos deste circuito foram obtidos através de ajuste por meio de software denominado Zview. No lugar de capacitância foi usado um elemento de fase constante CPE cuja impedância é dada pela Equação 5:

$$Z_{CPE} = [(i\omega)^n \cdot C]^{-1} [5]$$

onde C é a capacitância, ω a frequência angular e n esta relacionado com a distribuição não homogênea de corrente devido, por exemplo, à heterogeneidade.

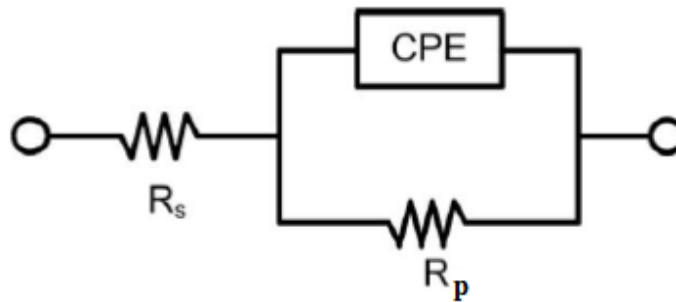


Figura 39 - Modelo de circuito equivalente usado.

Na Figura 39 R_s é a resistência do eletrólito entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. R_p e C podem ser atribuídos ao processo de transferência de carga no qual R_p é a resistência elétrica resultante da formação de caminhos ionicamente condutores através da camada passiva e C representa a capacitância da camada passiva incluindo os defeitos. O valor de n pode ser interpretado da seguinte maneira: $n=1$ corresponde a um capacitor ideal, $n=0,5$ impedância de Warburg, $n=0$ um resistor e $n=-1$ um indutor. Valores de $n < 1$ representa um capacitor imperfeito atribuído à heterogeneidade da superfície resultado de uma superfície rugosa, por exemplo. Esta imperfeição resulta em um deslocamento do semicírculo abaixo do eixo real no plano complexo de impedância (YOO *et al.*, 2010).

De acordo com os resultados da Tabela 10 não houve alteração de R_s nas condições estudadas, uma vez que o eletrólito é o mesmo para as condições estudadas. A condição solubilizada a 1.150°C e envelhecido a 850°C por 5 minutos apresenta maior resistência à polarização, portanto, é a condição de maior resistência à corrosão. Este fato pode ser verificado pelo valor de i_{corr} de $1,2104 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, que é maior comparado as demais condições como apresentado na Tabela 8. A resistência diminui na seguinte ordem: como-recebida, solubilizada a 1.150°C e solubilizada a 1.150°C e envelhecido a 850°C por 10 minutos. A condição solubilizada a 1.150°C e envelhecida a 850°C por 10 minutos é menos resistente à corrosão. Este comportamento é devido à maior quantidade de fases secundárias presentes, principalmente a fase sigma, que provoca o empobrecimento de Cr e Mo da matriz ferrítica (NILSON, 1992; MACHADO e PADILHA, 2000; FONTES *et al.*, 2008; ESCRIBA, MATERNA-MORRIS e PLAUT, 2009). Os valores de R_p para todas as condições estão bem próximos aos encontrados por Yoo *et al* (YOO *et al.*, 2010), indicando a existência de um filme passivo.

A condição solubilizada a 1.150°C e envelhecida a 850°C por 5 minutos apresentou valor de n muito próximo a 0,89, o qual indicou a formação de um filme passivo homogêneo sobre a superfície do metal (YOO *et al.*, 2010). Esse comportamento é devido a variações da

distribuição dos elementos na microestrutura durante o processo de fabricação e aos tratamentos térmicos posteriores. Os elementos podem estar distribuídos homogeneamente formando uma única fase ou particionados na microestrutura, deste modo, a homogeneidade do filme de óxido formado sobre a superfície metálica, depende da distribuição dos elementos na liga e da fração volumétrica de cada fase. Uma distribuição não uniforme dos elementos provavelmente favorecerá a formação de um filme heterogêneo, com diferentes propriedades em diferentes pontos.

Nas demais condições em estudo, os valores de n apresentam-se pouco abaixo ao valor da condição solubilizada a 1150°C e envelhecido a 850°C por 5 minutos, provavelmente pelo fato de não apresentarem a mesma uniformidade no filme passivo desta condição.

Portanto, entende-se que a condição solubilizada a 1150°C e envelhecido a 850°C por 5 minutos foi a que apresentou maior resistência em comparação as demais condições em estudadas.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos através da extrapolação dos dados experimentais dos espectros de impedância, em solução de 3,5% NaCl, à temperatura ambiente.

CONDIÇÃO	Rs (Ohm.cm ²)	CPE		Rp (Ohm.cm ²)
		C (F/cm ²)	(n)	
Como-recebido	6,722	6,08.10 ⁻⁵	0,858	455210
1150°C	6,101	7,77.10 ⁻⁵	0,851	372240
1150°C 5 min	6,402	6,01.10 ⁻⁵	0,884	522230
1150°C 10 min	6,476	8,23.10 ⁻⁵	0,855	214680

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Os precipitados e as fases intermetálicas mantiveram-se dissolvidos após os tratamentos térmicos de solubilização nas temperaturas de 1.050°C, 1.150°C e 1.250°C seguidas de resfriamento rápido em água.

Com o aumento da temperatura do tratamento de solubilização ocorre a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, que afeta a quantidade e a morfologia das fases ferrita e austenita. A fração volumétrica de ferrita aumenta e há o crescimento do tamanho de grãos de ferrita, que tendem a ser equiaxiais.

A fração volumétrica de ferrita aumenta e juntamente com o crescimento do tamanho de grãos de ferrita, que tendem a ser equiaxiais.

A fase sigma precipita preferencialmente nas interfaces entre as fases ferrítica e austenítica e crescem nos grãos de ferrita.

O tratamento térmico de envelhecimento a 850°C favoreceu a precipitação de fases secundárias, principalmente a fase sigma, causando a diminuição da fração volumétrica de ferrita com o passar do tempo de envelhecimento, devido à reação eutetóide $\alpha \rightarrow \gamma_2 + \sigma$.

A microdureza Vickers não é afetada pela fração volumétrica de fase sigma precipitada durante curtos tempos de tratamento térmico de envelhecimento.

A medição dos potenciais em circuito aberto indica um comportamento passivo e que não houve variação significativa entre as condições estudadas.

O tempo de exposição ao tratamento térmico de envelhecimento é insuficiente para afetar a resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex UNS S32520, indicando que numa eventual soldagem, estes aços não terão sua resistência à corrosão afetada consideravelmente.

A condição solubilizada a 1.150°C e envelhecido a 850°C por 5 minutos apresenta maior resistência à polarização, portanto, é a condição de maior resistência à corrosão.

Capítulo 6

SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

- 1) Realizar os ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica para as condições solubilizadas a 1050°C e 1250°C, envelhecidas por 5 e 10 minutos, respectivamente. Usando solução de 3,5% NaCl.
- 2) Estudar a influência da concentração de NaCl e da temperatura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável super duplex UNS S32520 quando da polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, de acordo com a norma ASTM - D-1141-90 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1990).
- 3) Realizar o ensaio de difração de raios X e mapear a distribuição dos elementos na microestrutura por espectrometria por dispersão de raios X (EDS).
- 4) Realizar envelhecimentos isotérmicos em diferentes temperaturas para estudar a influência da morfologia da fase sigma no comportamento eletroquímico do aço.
- 5) Realizar processos de soldagem em aços dúplex variando o tempo e a temperatura dos processos para estudar o comportamento eletroquímico.

7 BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, p. 51-57, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for substitute ocean water - Designation D-1141-90. **In: Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, 1990.

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.

ASM HANDBOOK. Alloy Phase Diagrams. **ASM International**, Ohio, 3, 1992.

BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BETTAHAR, K.; KHERROUBA, N. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of σ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering A**, v. 496, p. 447– 454, 2008.

BARNOUSH, A.; ZAMANZADE, M.; VEHOFF, H. Direct observation of hydrogen-enhanced plasticity in super duplex stainless steel by means of in situ electrochemical methods. **Scripta Materialia**, v. 62, p. 242–245, 2010.

BATISTA, S. R. F. **Resistência à corrosão de aços inoxidáveis dúplex fundidos, em ambientes contendo íons cloretos e CO₂**. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia- Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 171. 2002.

BATISTA, S. R. F. et al. **Resistência à corrosão de aços inoxidáveis dúplex conformados por spray**. 6º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Caxias do Sul - RS: [s.n.]. 2011a.

BATISTA, S. R. F.; KURI, S. E.; MARIANO, N. A. **Comportamento de corrosão de aços inoxidáveis dúplex fundidos, em água do mar sintética**. 6º Congresso brasileiro de Engenharia de fabricação. Caxias do Sul - RS: [s.n.]. 2011b.

BONOLLO, F.; TIZIANI, A.; FERRO, P. Chapter 4: Welding processes, microstructural evolution and final properties of duplex and superduplex stainless steels. In: ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREULI, S. **Duplex Stainless Steels**. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, v. 1, 2009. Cap. 4, p. 141-159.

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.

BRANDI, S. D.; SILVEIRA, L. M. Y.; VASCONCELLOS, D. L. B. Aplicação da norma ASTM A923-Prática A para identificação de fases intermetálicas em junta soldada de aço inoxidável superduplex UNS 32750. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 1, p. 153–158, 2010.

BRANDI, S. D.; SIVEIRA, L. M. Y.; VASCONCELLOS, D. L. B. Aplicação da norma ASTM A923-Prática A para identificação de fases intermetálicas em junta soldada de aço inoxidável superduplex UNS 32750. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 1, p. 153–158, 2010.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª edição. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CHAVES, R.; COSTA, I.; MELO, H. G.; WOLYNEC, S. Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless steel with electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1842-1846, 2006.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970-979, 2004.

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. Intermetallic Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels during High Temperature Exposition. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p. 478-484, 2010.

ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R. L. . P. A. F. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, p. 1214-1219, 2009.

FEDELE, R.; BRANDI, S. D.; LEBRÃO, S. G. **Soldagem multipasse do aço inoxidável duplex UNS S31803 por eletrodo revestido**. XXV CONSOLDA Congresso Nacional de Soldagem. Belo Horizonte: [s.n.]. 1999.

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**. 3ª. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 1996.

HAN, D.; JIANG, Y.; SHI, C.; LI, Z.; LI, J. Influence of the microstructure and alloying element on the polarization behaviour within the crevice of UNS S32304 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 53, p. 3796–3804, 2011.

HELMUT FISCHER. **Catalogo do Ferritoscopio modelo MP 30E**. [S.l.]. 2006.

HERRERA, C.; LIMA, N. B.; KLIAUGA, A .M.; PADILHA, A. F. Microstructure and texture of duplex stainless steel after melt-spinning processing. **Materials Characterization**, v. 59, p. 79–83, 2008.

JEON, S-H.; KIM, S. T.; LEE, I. S.; PARK, Y. S. Effects of sulfur addition on pitting corrosion and machinability behavior of super duplex stainless steel containing rare earth metals: Part 2. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3537–3547, 2010.

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.

KURODA, T.; SHIMADA, M. Micro flash butt welding of super duplex stainless steel with Zr-based metallic glass insert. **Vacuum**, v. 83, p. 153-156, 2009.

LAI, J. K. L.; WONG, K. W.; LI, D. J. Effect of solution treatment on the transformation behaviour of cold-rolled duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 203, p. 356-364, 1995.

LI, J.; XU, Y.; XIAO, X.; ZHAO, J.; JIANG, L.; HU, J. A new resource-saving, high manganese and nitrogen super duplex stainless steel 25Cr–2Ni–3Mo–xMn–N. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 245–251, 2009.

LI, J.; MA, Z.; XIAO, X.; ZHAO, J.; JIANG, L. On the behavior of nitrogen in a low-Ni high-Mn super duplex stainless steel. **Materials and Design**, v. 32, p. 2199-2205, 2011.

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.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, v. 65, p. 39–104, 2009.

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.

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

MARIANO, N. A.; PIRES, A. C.; MUROLO, J. P.; KURI, S. E. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 1, p. 135–139, 2006.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting. **Materials Characterization**, v. 60, p. 150–155, 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.; CASTELETTI, L. C. **Caracterização microestrutural do aço inoxidável super duplex ASTM A 890 grau 6A**. In: 12º CONAF – Congresso de Fundição. São Paulo-SP: [s.n.]. 2005.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; HARA, P. L. T. **Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox super duplex ASTM A890 GR 6A**. In: 59º Congresso anual da ABM. São Paulo: [s.n.]. 2004.

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.

MARTINS, M.; JULIANO, R. C. Influência da temperatura de tratamento térmico na microestrutura do aço inoxidável super duplex ASTM A890/A890M grau 5A. **Revista Fundição & Matérias Primas**, p. 68-79, 2004.

MARTINS, M.; RITONI, E. **Tenacidade ao impacto dos aços inoxidáveis duplex CD4MCu e CD4MCuN**. In: 13º Congresso de Fundição, 2007, São Paulo. São Paulo: [s.n.]. 2007.

MENEZES, J. W. A.; REIS, F. E. U.; ABREU, H. F. G; MIRANDA, H. C.; RIBEIRO, J. E. M.; OLIVEIRA, H. R. **Efeito da energia de soldagem sobre a fração volumétrica da fase ferrítica no aço inoxidável duplex UNS S 31803**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador - BA: [s.n.]. 2005.

MOTTA, T.; FARIAS, C. T.; TELMO, E.; SOBRAL, M. D.; PEREIRA, M.; RIBEIRO, I. **Determinação das velocidades sônicas em aço superduplex exposto a diferentes tratamentos térmicos**. 9º Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação tecnológica. Belém- PA: [s.n.]. 2009.

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

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia, Microestrutura e Propriedades**. Curitiba - PR: Hemus Editora, 2000.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Chapter 3: Phase transformation and microstructure. In: ALVARES-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREULI, S. **Duplex Stainless Steels**. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, v. 1, 2009. Cap. 3, p. 115-139.

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.; RANDLE, V.; MACHADO, I. F. Microstructure and microtexture changes during solution nitriding to produce austenitic case on ferritic–austenitic duplex stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 15, p. 1015-1018, 1999.

PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M.; M.P., CINDRA FONSECA; SOUZA, J.A.; CORTE, R.R.A.; ABREU, H.F.G. Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, p. 165-172, 2009.

PICON, C. A.; FERNANDES, F. A. P.; TREMILIOSI-FILHO, G.; RODRIGUES, C. A. D.; CASTELETTI, L. C. Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 65-69, 2010.

POHL, M.; STORZ, O. Sigma phase in duplex stainless steels. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 95, n. 7, p. 631-638, 2004.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitation on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, p. 65-71, 2007.

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.

RAMAN, R. K. S.; SIEW, W. H. Role of nitrite addition in chloride stress corrosion cracking of a super duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 52, p. 113–117, 2010.

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.

SANTOS, F. S.; GHENO, S. M.; KURI, S. E. Microscopia de varredura por sonda (SPM) aplicada a aços inoxidáveis dúplex. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 60, n. n° 1, p. 183-187, 2007.

SATHIRACHINDA, N.; PETTERSON, R.; WESSMAN, S.; KIVISAKK, U.; PAN, J. Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel-Implications and limitations. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1792-1798, 2011.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. n° 1, p. 175–181, 2007.

SILVA, A. **Efeito da Temperatura de Solubilização na Precipitação de Fase Sigma de um Aço Inoxidável Superdúplex**. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, p. 55. 2011.

TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, T.; XU, J.; LI, J. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, p. 1049-1054, 2009.

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.

TEHOVNIK, F.; ARZENŠEK, B.; ARH, B.; SKOBIR, D.; PIRNAR, B.; ŽUŽEK, B. Microstructure Evolution in SAF 2507 Super Duplex Stainless Steel. **Materials and technology**, v. 45, n. 4, p. 339–345, 2011.

VASCONCELLOS, P. I. G.; ROSENTHAL, R.; PARANHOS, R. P. R. Estudo da soldagem de tubos de aço inoxidável duplex e superduplex na posição 5G. **Revista Soldagem e inspeção**, v. 15, n. 3, p. 191-199, 2010.

VILLALOBOS, D.; ALBITER, A.; MALDONADO, C. Microstructural changes in SAF 2507 superduplex stainless steel produced by thermal cycle. **Revista Matéria**, v. 14, p. 1061-1069, 2009.

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.

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.

YOUSEFIEH, M.; SHAMANIAN, M.; SAATCHI, A. Optimization of the pulsed current gas tungsten arc welding (PCGTAW) parameters for corrosion resistance of super duplex stainless steel (UNS S32760) welds using the Taguchi method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 782-788, 2011.

ZUCATO, I.; MOREIRA, M. C.; MACHADO, I. F.; GIAMPIETRI, S. M. Microstructural characterization and the effect of phase transformations on Toughness of the UNS S31803 duplex stainless steel aged treated at 850°C. **Materials Research**, v. 5, n. 3, p. 385-389, 2002.