

INFLUÊNCIA DO GRAU DE DEFORMAÇÃO NA CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO
DE FASES INTERMETÁLICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S31803
E LEAN DUPLEX UNS S32304.

Gustavo Balderramas Hulpan Pereira.

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO
DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO
METALURGISTA.

Examinado por:



Prof. Oscar Mattos, D.Sc. - Orientador



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.



Eng. Kioshy Santos de Assis, M. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO de 2014



INFLUÊNCIA DO GRAU DE DEFORMAÇÃO NA CINÉTICA DE
PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS DOS AÇOS
INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S31803 E LEAN DUPLEX UNS S32304

Gustavo Balderramas Hulpan Pereira

Projeto de Graduação apresentado ao Curso
de Engenharia Metalúrgica da Escola
Politécnica, Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de
Engenheiro.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro

Fevereiro 2014

INFLUÊNCIA DO GRAU DE DEFORMAÇÃO NA CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO
DE FASES INTERMETÁLICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S31803
E LEAN DUPLEX UNS S32304.

Gustavo Balderramas Hulpan Pereira.

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO
DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO
METALURGISTA.

Examinado por:

Prof. Oscar Mattos, D.Sc. - Orientador

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.

Eng. Kioshy Santos de Assis, M. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO de 2014

Pereira, Gustavo Balderramas Hulpan

Influência do grau de deformação na cinética de precipitação de fases intermetálicas dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e lean duplex UNS S32304/ Gustavo Balderramas Hulpan Pereira - Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

ix, 30 p.: 65 il.; 29,7cm

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2014.

Referencias Bibliográficas: p. 61-65

1. Aço Inoxidável Duplex 2. DL-EPR 3. Fases Intermetálicas 4. Deformação Plástica

I. Oscar Rosa Mattos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica. III Influência do grau de deformação na cinética de precipitação de fases intermetálicas dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e lean duplex UNS S32304.

*“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não na
vitória propriamente dita.”*

Mahatma Gandhi

Agradecimentos

À Deus.

Aos meus pais, Rita de Fátima e Maciel, e ao meu irmão Diogo, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos da minha vida e a todos os meus familiares.

Ao laboratório LNDC, e ao meu orientador Oscar Rosa Mattos, que possibilitaram a execução deste trabalho.

Aos Engenheiros Kioshy Santos de Assis e Leandro Mazzei, pela oportunidade, pelo apoio e pelo incentivo durante todo o meu estágio.

À Raquel Maranhão e toda sua família, pelo amor e incentivo.

Ao grupo de amigos de faculdade, denominados Metalmat Underground, que durante os anos de graduação se tornaram de suma importância durante minha formação no curso de Engenharia Metalúrgica.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista.

INFLUÊNCIA DO GRAU DE DEFORMAÇÃO NA CINÉTICA DE
PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS
DUPLEX UNS S31803 E LEAN DUPLEX UNS S32304.

Gustavo Balderramas Hulpan Pereira

Fevereiro/2014

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Curso: Engenharia Metalúrgica

Neste presente trabalho investigou-se como a deformação plástica, e a precipitação de fases intermetálicas influenciam na resistência à corrosão nos aços inoxidáveis duplex UNS S31803, e lean duplex UNS S32304. As amostras foram deformadas com diferentes níveis de deformação (5%, 10% e 20%), e em seguidas tratadas termicamente a 750°C por 30 minutos (E750-30M), possibilitando a precipitação de fases intermetálicas. Para calcular a resistência à corrosão das amostras foram utilizados os ensaios de DL-EPR, onde se demonstrou uma maior susceptibilidade à corrosão localizada na amostra com menor % em peso de molibdênio (UNS S32304) e maior nível de deformação (20%).

Palavras-chave: Aços Inoxidáveis Duplex, Deformação, Fases Intermetálicas, Resistência à Corrosão, DL-EPR.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Metallurgical Engineer.

INFLUENCE OF DEGREE OF DEFORMATION ON PRECIPITATION
KINETICS OF INTERMETALLIC PHASES OF DUPLEX STAINLESS STEELS
UNS S31803 AND LEAN DUPLEX STAINLESS STEEL S32304.

Gustavo Balderramas Hulpan Pereira

February /2014

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Curso: Engenharia Metalúrgica

In this study, it was investigated how plastic deformation and precipitation of intermetallic phases influence the corrosion resistance in two stainless steels: one duplex UNS S31803 and another lean duplex UNS S32304. The samples were deformed in different strain levels (5%, 10% and 20%) and heat treated at 750°C for 30 minutes (E750-30M), allowing the precipitation of intermetallic phases. In order to calculate the corrosion resistance, the technique of Electrochemical Potentiokinetic Reactivation with Double Loop (DL-EPR) were used, and showed a greater susceptibility to localized corrosion in the sample with lower % in weight of molybdenum (UNS S32304) and higher level of strain (20%).

Keywords: Duplex Stainless Steels, Deformation, Intermetallic Phase, Corrosion Resistance, DL-EPR.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1. Aços Inoxidáveis.....	2
2.1.1. Aços Inoxidáveis Duplex.....	3
2.1.2. Principais Elementos Químicos.....	5
2.1.3. Características.....	9
2.1.4. Microestrutura.....	10
2.1.5. Precipitação de Fases Intermetálicas.....	13
2.1.5.1. Fase Alfa-linha (α').....	14
2.1.5.2. Fase G.....	15
2.1.5.3. Fase R.....	16
2.1.5.4. Fase pi (π).....	16
2.1.5.5. Fase chi (χ).....	16
2.1.5.6. Carbetos ($M_{23}C_6$).....	17
2.1.5.7. Austenita Secundária (γ_2).....	19
2.1.5.8. Nitretos de Cromo (Cr_2N / CrN).....	20
2.1.5.9. Precipitados Ricos em Cobre (ϵ).....	22
2.1.5.10. Fase Sigma (σ).....	23
2.1.6. Resistência à Corrosão.....	26
2.2. Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica com Dupla Varredura (DL-EPR).....	27
3. Materiais e Métodos.....	29
3.1. Seleção dos Materiais.....	29

3.1.1. Aço Inox UNS S32304.....	29
3.1.2. Aço Inox UNS S31803.....	29
3.2. Teste de Deformação Plástica (TDP).....	30
3.3. Tratamento Térmico.....	31
3.4. Quantificação de Fases.....	32
3.5. Ensaio DL-EPR.....	33
4. Resultados e Discussão.....	36
4.1. Quantificação de Fases.....	36
4.1.1. UNS S32304.....	36
4.1.2. UNS S31803.....	39
4.2. Ensaio DL-EPR.....	50
4.2.1. Análise Pós Ensaio de DL-EPR.....	55
5. Conclusões.....	59
6. Proposta Para Trabalhos Futuros.....	60

1. INTRODUÇÃO

Existe atualmente um grande número de classes de aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD). A principal diferença está na composição química. A presença de elementos como cromo (Cr), molibdênio (Mo) e nitrogênio (N) têm influência direta na estabilidade da camada passiva, na resistência à corrosão localizada e nas propriedades mecânicas dos AIDs. Um parâmetro que permite avaliar o peso percentual destes elementos na resistência à corrosão localizada é o índice de resistência equivalente ao pite ($PRE_N = [\%Cr] + 3,3.[\%Mo] + 16.[\%N]$). O aumento deste parâmetro (que significa aumento no percentual em peso dos elementos Cr, Mo e N) é utilizado com cautela, visto que a norma ISO 15156-3 relata que o aumento do PRE_N pode estar associado com o aumento da susceptibilidade à formação de fases intermetálicas. Entretanto, existe uma lacuna no que tange os estudos sistemáticos acerca da influência da deformação plástica associado à presença destes elementos na cinética de precipitação de fases intermetálicas. Neste sentido, o presente trabalho apresentará um estudo incipiente acerca da influência de diferentes níveis de deformação plástica na cinética de precipitação de fases intermetálicas nos aços inoxidáveis duplex UNS S32304 e UNS S31803. Para tal estudo, as amostras foram submetidas à deformação plástica e em seguida tratadas termicamente, possibilitando a precipitação de fases intermetálicas. Para medir a susceptibilidade das amostras à corrosão localizada, estas foram submetidas ao ensaio de DL-EPR, demonstrando que a amostra com menos percentagem em peso de molibdênio (UNS S32304) e maior nível de deformação (20%) apresentou uma maior susceptibilidade à corrosão localizada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são constituídos, basicamente, de um sistema binário Fe-Cr, com pelo menos 11% de Cr em sua composição química. Estes aços são de grande interesse para a engenharia, em função de sua resistência à corrosão, além de excelentes propriedades mecânicas a temperaturas elevadas [1].

A classificação para aços inoxidáveis é baseada na sua microestrutura a temperatura ambiente, são estes:

- a) Aços Inoxidáveis Austeníticos: Estas ligas caracterizam-se pela predominância da fase austenita (γ), que possui estrutura cúbica de face centrada (CFC). Esta estrutura tem sua formação favorecida pela adição de elementos estabilizadores de γ , como níquel, manganês e nitrogênio. Estas ligas possuem boa usinabilidade e tenacidade em baixas temperaturas.
- b) Aços Inoxidáveis Ferríticos: Estas ligas caracterizam-se pela predominância da fase ferrita (δ), que possui estrutura cúbica de corpo centrada (CCC). São ligas ferromagnéticas e possuem boa ductilidade e formabilidade, entretanto a tenacidade pode ser limitada a baixas temperaturas.
- c) Aços Inoxidáveis Martensíticos: São ligas de Fe-Cr com teor de carbono, em geral, acima de cerca de 0,1%, garantindo uma microestrutura martensítica após o resfriamento. São ferromagnéticos e endurecíveis por tratamento térmico. Mais recentemente, estão sendo desenvolvidos e usados aços denominados “supermartensíticos”, os quais possuem carbono abaixo de 0,1% e extra baixos teores de elementos residuais.

- d) Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação: Ligas que contêm adições de elementos de liga que permitem o endurecimento da martensita de baixo carbono pela precipitação de compostos intermetálicos (alumínio, cobre, titânio, vanádio e/ou nióbio).

2.1.1. Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex, também conhecidos como AID, são ligas que contêm em sua microestrutura as fases ferrita, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), denotada por δ , e austenita, com estrutura cúbica de face centrada (CFC), denotada por γ , aproximadamente iguais [4]. De acordo com o diagrama de fases, durante a solidificação ocorre a formação de fase δ , mas durante o resfriamento subsequente a γ se forma na matriz de ferrita δ pré-existente. A relação $\delta/\gamma, \approx 1:1$, somente será alcançada com a adição de elementos de liga estabilizadores de ferrita e de austenita, que favorecem a formação de uma fase em detrimento da outra [2,3]. A quantidade de cada fase será em função da sua composição química, do tratamento termomecânico e do tratamento térmico realizado [7].

Os elementos de liga são divididos em gamagêneos (estabilizadores de austenita) ou alfa-gêneos (estabilizadores de ferrita δ). Entre a maioria dos elementos de liga nos AIDs, Cr, Mo, Si, Nb, V, W, Ti, Ta e Al são formadores de ferrita, ao passo que Ni, C, N, Cu, Mn e Co são formadores de austenita [8].

Os AIDs apresentam uma alta resistência mecânica combinada com uma alta resistência à ambientes corrosivos contendo íons cloreto. Essas propriedades mecânicas derivam da relação percentual entre as fases δ e γ . A δ é uma fase relativamente frágil, porém apresenta resistência à corrosão sobtensão. Enquanto a austenita é dúctil e pode vir a sofrer corrosão sobtensão. Nilsson e colaboradores [2,3] apontaram que as

propriedades resultantes não são simplesmente resultados de uma lei de misturas, mas sim da sinergia e interação entre as fases e os elementos de liga.

Os AIDs são divididos em classes. Essas classes correspondem a uma faixa de número equivalente à resistência ao pite (PRE_N – *pitting resistance equivalent number*). Este índice é calculado pelas equações 1 e 2. A diferença entre estas é que a segunda leva em consideração o efeito do tungstênio.

$$PRE_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (\text{Eq.1})$$

$$PRE_W = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N \quad (\text{Eq. 2})$$

Os AIDs com maiores teores de Cr, Mo e N, e com adições menores de Cu e W alcançam um valor de $PRE_N \geq 40$ apresentando melhores propriedades tanto mecânicas quanto de resistência à corrosão, sendo assim denominados aços inoxidáveis superduplex (AIDSD) [4,5].

Na tabela 1 é possível observar a composição química típica dos AIDs e AIDSDs comerciais mais comuns. Em destaque os AIDs que serão estudados neste presente trabalho.

Tabela 1: Composição química dos AID e AIDSD mais comuns. Adaptado de [6].

Denominação UNS	Nome Comercial	Cr	Mo	Ni	N	C	Outros Elementos	PRE_N^*
S32304	SAF 2304	23	0,2	4,0	0,10	0,03	-	25
S31803	SAF 2205	22	3,0	5,3	0,17	0,03	-	35
S32750	SAF 2507	25	3,8	7,0	0,27	0,03	-	42
S32760	ZERON 100	25	3,6	7,0	0,25	0,03	0,70 Cu 0,70 W	41

* PRE_N : Número equivalente de resistência ao pite.

2.1.2. Principais Elementos Químicos

Cromo (Cr)

Com efeito ferritizante, o cromo estabiliza a ferrita com estrutura CCC nos AIDs. A influência do cromo na estabilidade do campo ferrítico é dada por uma equação empírica que quantifica em termos do Cr_{eq} o efeito do Cr e outros elementos de liga na capacidade de estabilizar o campo ferrítico:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7\%Nb \quad (\text{Eq. 3})$$

O principal objetivo do cromo é melhorar a resistência à corrosão pela formação de um filme protetor muito fino de óxido de cromo (Cr_2O_3) que é responsável pela passivação do aço. Para maiores teores de cromo teremos uma melhor estabilidade do filme passivo, aumentando assim sua resistência à corrosão. Em contrapartida, maiores teores de cromo podem provocar a precipitação de fases deletérias que reduzirão as propriedades mecânicas do material, bem como a sua resistência à corrosão. No caso dos AIDs o teor mínimo de cromo é de 20%, muito maior que a percentagem de 11,5% dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos [9, 10].

Níquel (Ni)

Ao contrário do cromo, o níquel (Ni) pertence a outro grupo de elementos que estabilizam a fase γ de estrutura CFC. A equação empírica envolvendo o Ni e outros elementos gamagêneos responsáveis pela estabilidade do campo austenítico, conhecida como níquel equivalente (Ni_{eq}), é apresentada abaixo [9]:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35\%Cr + 20\%N + 0,25\%Cu \quad (\text{Eq. 4})$$

As equações 3 e 4 mostram a necessidade do balanço de composição química a fim de se obter as proporções de fases desejadas, normalmente por volta de 40-60% de ferrita δ , junto ao tratamento térmico adequado. O níquel é responsável pela mudança de

estrutura cristalina de CCC (ferrítica) para CFC (austenítica), como visto nas figuras 1 e 2.

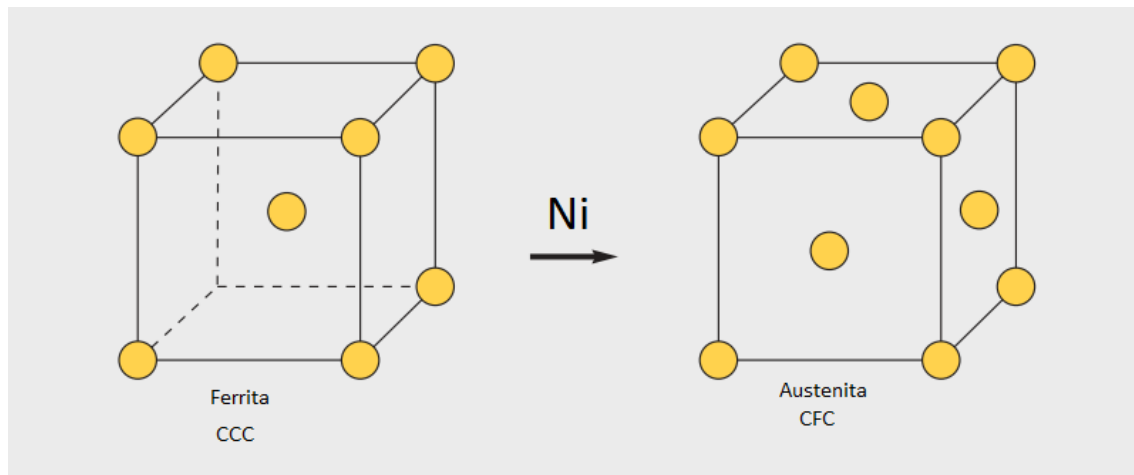


Figura 1: Mudança da estrutura CCC para CFC pela adição de níquel. Adaptado de [11].

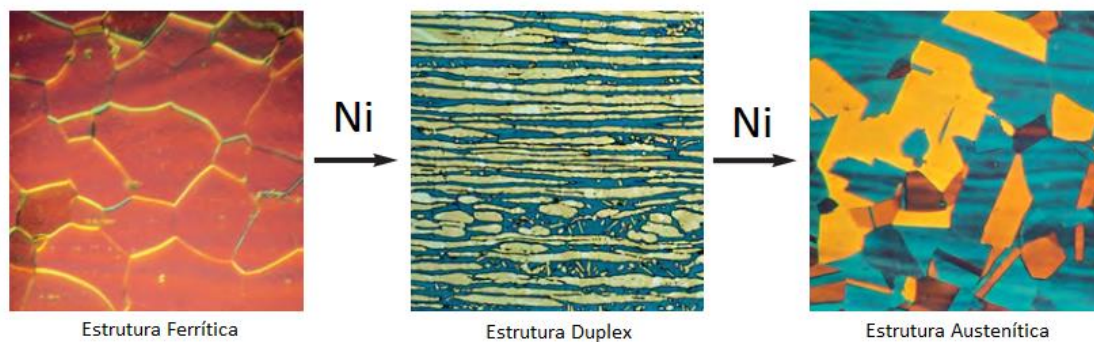


Figura 2: Com o aumento no teor de níquel é possível observar a mudança da microestrutura do aço inoxidável de ferrítico para austenítico. Adaptado de [11].

Os valores de níquel em aços inoxidáveis ferríticos são muito baixos, enquanto nos AIDs variam entre 1,5 a 7% e nos aços austeníticos variam entre 6%-8%.

Um aumento no teor de níquel pode vir a ser prejudicial, pois o mesmo elevaria a fração de austenita acima de 50%, enriquecendo a ferrita com elementos como Cr e Mo, que ao serem expostos a temperaturas entre 650-1000°C favorecerão a precipitação de fases intermetálicas, tais como a fase sigma (σ), por exemplo.

Molibdênio (Mo)

Bem como o cromo, o molibdênio tem o efeito de estabilizar a ferrita δ (conforme visto na equação 3). Como observado na equação 1 o molibdênio tem efeito três vezes mais efetivo que o cromo em relação a resistência à corrosão por pites e por frestas em soluções contendo íons cloretos [9]. Um limite de 3% na adição de Mo deve ser respeitado, pois teores maiores que este valor aumenta a tendência à formação de fases intermetálicas indesejáveis [12].

Tungstênio (W)

Com um valor de até 2%, a adição de tungstênio aumenta a resistência à corrosão dos AIDs por pites e por frestas, pois este é responsável pela diminuição da corrente de passivação e aumento da faixa de potencial de passivação do aço [9]. Sua adição acima da ideal também propicia a precipitação de fases intermetálicas na faixa de temperatura de 700-1000°C. Quanto à precipitação de fase σ , o tungstênio equivale ao molibdênio, porém apresentando um efeito cinético diferente. Estudos mostram que em aços que apresentam tungstênio em sua composição química a formação de fase chi (χ) ocorre de forma mais rápida do que em AIDs que não apresentam tungstênio em sua composição química [9,13,14].

Manganês (Mn)

A adição de manganês tem por principal finalidade aumentar a resistência mecânica sem comprometer a ductilidade. Sua adição excessiva pode diminuir a temperatura crítica de pite (*CPT – Critical Pitting Temperature*).

Cobre (Cu)

A sua adição esta limitada a 2% nos AIDs. A sua presença nos AIDs pode levar a precipitação de partículas finas ricas em cobre na faixa de temperatura de 300-600°C, estes precipitados melhoram a resistência à corrosão e à abrasão em peças fundidas [9]. Em aços inoxidáveis austeníticos a presença de cobre reduz a taxa de corrosão em meios não oxidantes.

Silício (Si)

Sua concentração é mantida abaixo de 1% devido sua alta susceptibilidade a formação de fase σ . Entretanto, altas concentrações de silício (3,5-5,5%) melhoram substancialmente a resistência à formação de pites e diminui a possibilidade de falhas devido à corrosão sobtensão. Em meios contendo ácido nítrico a adição de silício é vantajosa evitando a oxidação em altas temperaturas.

Nitrogênio (N)

O nitrogênio assume um papel de suma importância nas propriedades do AIDs, este aumenta a resistência à corrosão e a resistência mecânica, e ainda melhora a soldabilidade. O nitrogênio é um elemento estabilizador da austenita, sendo muitas vezes substituto do níquel neste papel. Podemos ver pela equação de Ni_{eq} (equação 3) que o nitrogênio é muito mais efetivo que os demais elementos gamagêneos.

O nitrogênio, assim como o carbono, são endurecedores por solução sólida. Porém o nitrogênio é muito mais efetivo, uma vez que o nitrogênio não causa problemas relacionados à sensitização (formação de carbonetos de cromo nos contornos de grão). O nitrogênio ainda é responsável pelo retardamento da cinética de precipitação das fases σ e χ , reduzindo o coeficiente de partição de cromo em relação à γ [9]. Ele ainda

melhora a resistência à corrosão localizada por pites e frestas, e eleva a temperatura crítica de pite.

Carbono (C), Enxofre (S) e Fósforo (P)

A adição de carbono deve ser baixa, a fim de evitar a sensitização. Valores de até 0,03% são usados. Já os valores de enxofre e fósforo devem ser ínfimos evitando problemas relacionados a trincas a quente de solidificação durante o resfriamento do metal de solda e a formação de sulfetos de baixo ponto de fusão, como o FeS e o NiS, que influenciam no surgimento de trincas à quente de liquação [9].

2.1.3. Características

Os AIDs foram desenvolvidos como forma alternativa aos aços inoxidáveis austeníticos para aplicações que exigem elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, principalmente à corrosão sob tensão, seja nas indústrias química, petroquímica, de papel, alimentícia, farmacêutica, entre outras.

Os AIDs são ligas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni-Mo-N na faixa de composição: 18,5-27% de Cr, 4-8% de Ni, 2-4% de Mo e $C \leq 0,08\%$ e ainda podem conter Cu. Têm-se diferentes tipos de AIDs que podem ser classificados segundo a sua composição química [15]:

- **23% Cr - 4% Ni - 0,10% N**, por não apresentarem molibdênio, são mais econômicos e podem substituir os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 (são chamados de Lean Duplex).
- **22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,17% N**, são considerados padrões e por terem um teor maior de nitrogênio, apresentam uma maior resistência à corrosão por pite em ambientes agressivos.

Os AIDs apresentam microestrutura bifásica ferrita-austenita em proporções aproximadamente iguais a 50%, o que lhes confere boa resistência à corrosão sob tensão, alta resistência à corrosão intergranular, excelentes propriedades mecânicas e boa soldabilidade [16]. Estas propriedades são como consequência do balanço da fase δ e da fase γ na microestrutura, este balanço é obtido pelo controle da composição química e do processamento termomecânico. Sendo assim, se a proporção de γ aumenta, a resistência à corrosão sob tensão e a resistência mecânica diminuem. Por outro lado, se a proporção de δ aumenta, diminui a tenacidade à fratura do material [17].

Dependendo da velocidade de resfriamento e do tempo de manutenção em determinadas faixas de temperaturas fases intermetálicas podem precipitar, levando a fragilização destes aços. De acordo com a temperatura de precipitação podemos classificar a fragilização dos AIDs em dois grupos:

- **Baixa Temperatura:** Normalmente acontece numa faixa de temperatura de 300-500°C. Geralmente está associada à utilização do equipamento em serviço e, desta forma, limita a temperatura máxima de aplicação dos AIDs [6,15,18].
- **Alta Temperatura:** Ocorre na faixa de temperatura de 600-1000°C onde precipitam diversas fases intermetálicas (σ , χ , τ , Cr_2N ,...). Esta fragilização pode ocorrer durante um procedimento de soldagem ou devido a um tratamento térmico inadequado.

2.1.4. Microestrutura

Como já dito anteriormente, o aço inoxidável duplex possui uma microestrutura formada por duas fases, δ e γ . O ideal é que esta microestrutura tenha cerca de 50% em

volume de grãos cada uma dessas fases. A figura 3 mostra uma micrografia típica do aço inoxidável duplex mostrando a fase δ (cinza escuro) e a fase γ (cinza claro).

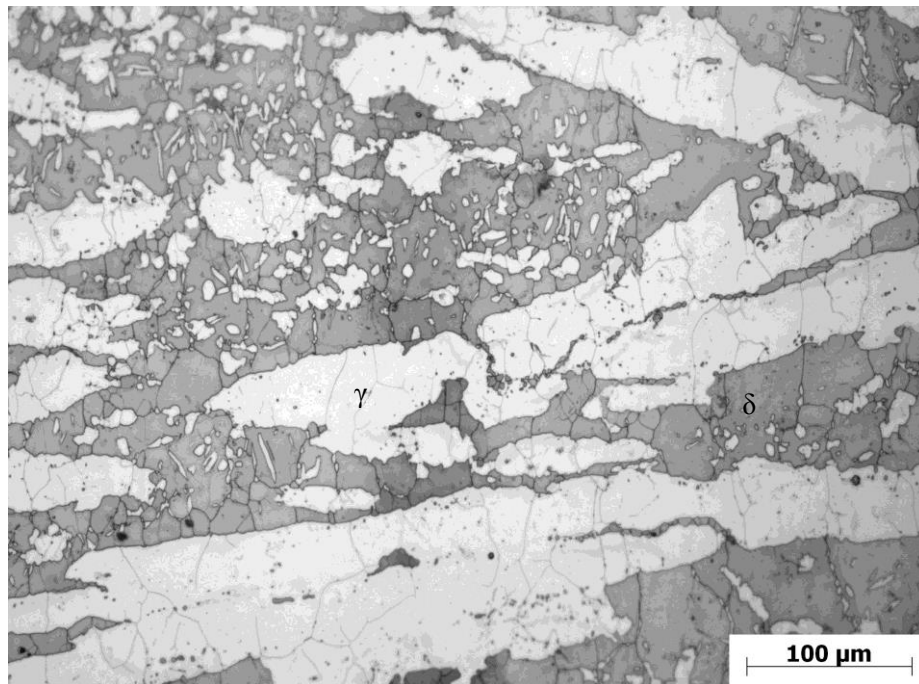


Figura 3: Microestrutura típica do aço inoxidável duplex.

A quantidade de ferrita e austenita na microestrutura irá variar com a temperatura, como pode ser visto no diagrama Fe-Cr-Ni da figura 4. Elementos de liga adicionados em pequenas quantidades também podem alterar a quantidade de δ e γ presentes na liga. O efeito da adição destes elementos de liga pode ser visto de acordo com o teor de " Cr_{eq} ", equação 3, e " Ni_{eq} ", equação 4, que reflete diretamente na estabilidade da ferrita e da austenita. Esses dois parâmetros podem ser usados para estimar o teor de ferrita diretamente no diagrama de Schaeffler ou Delong [21], figura 5.

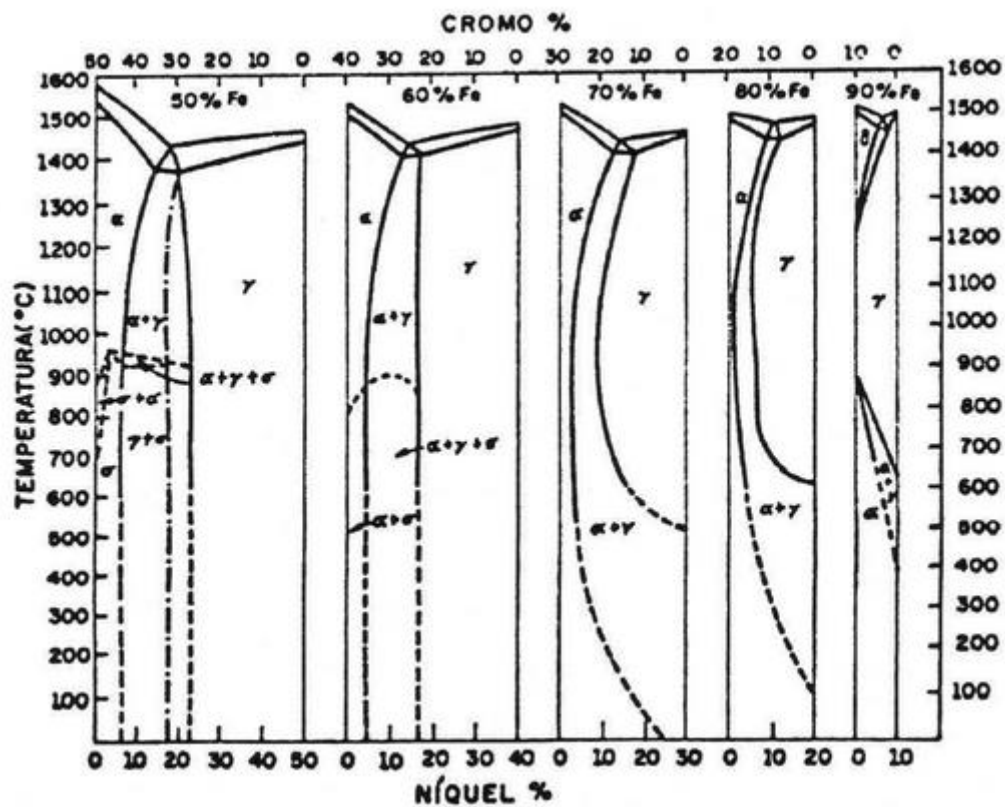


Figura 4: Diagrama Fe-Cr-Ni para teores de ferro entre 50 e 90% [19].

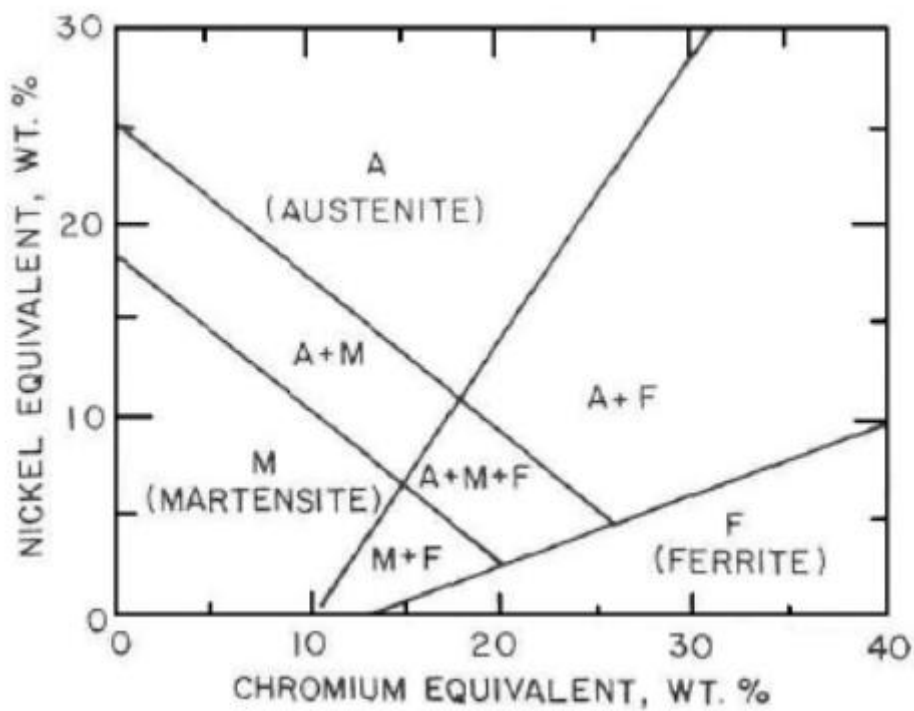
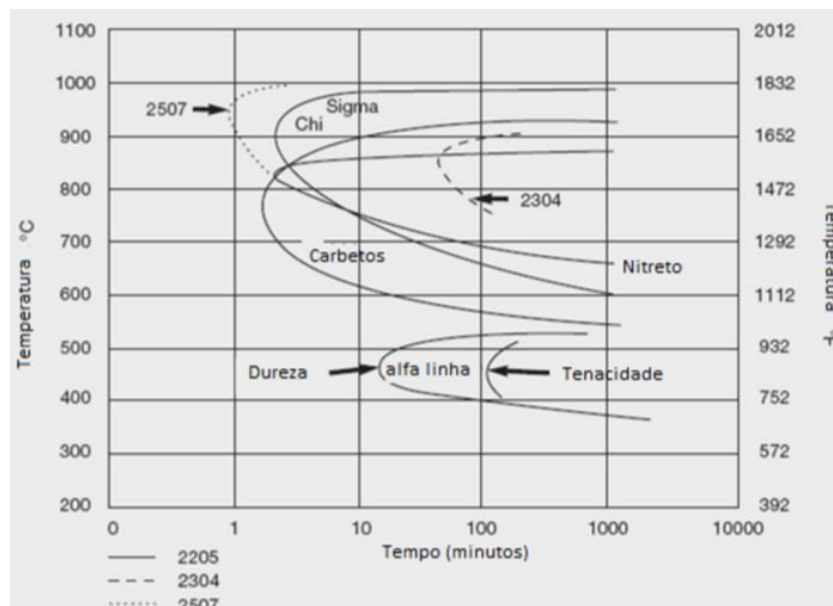


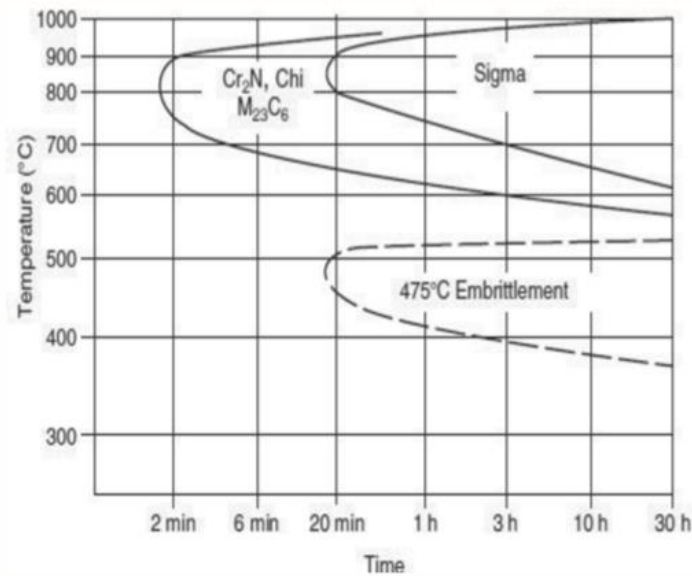
Figura 5: Diagrama de Schaeffler [19].

2.1.5. Precipitação de Fases Intermetálicas

Além das fases δ e γ , outras fases intermetálicas podem precipitar nos AIDs quando expostos à uma faixa de temperatura de 300-1000°C, conforme citado brevemente em função da temperatura de precipitação, descrita no item 2.1.3. Esta exposição pode decorrer das condições de serviços, de ciclos térmicos de soldagem ou ainda de tratamentos térmicos e/ou termomecânicos. A figura 6 apresenta uma curva TTT (tempo-temperatura-transformação), onde se observa as principais fases intermetálicas que podem vir a precipitar nos AIDs:



(a)



(b)

Figura 6: Diagramas de resfriamento contínuo. (a) Comparação na cinética de precipitação entre diferentes AIDs [4] e (b) cinética de precipitação de diferentes fases nos AIDs [42].

Essas fases intermetálicas, não magnéticas, tendem a reduzir as propriedades mecânicas (queda da tenacidade e da ductilidade com aumento da dureza) e resistência à corrosão do material. As fases mais prejudiciais são aquelas mais ricas em cromo e molibdênio, devido, principalmente, a capacidade de remover quantidades de Cr das regiões adjacentes a elas na matriz. Abaixo segue uma explicação mais detalhada destas fases:

2.1.5.1. Fase Alfa-linha (α')

Formada durante o envelhecimento entre 450-520°C, a alfa-linha é uma fase estável e também está relacionada ao fenômeno de fragilização a 475°C.

A precipitação desta fase ocorre na ferrita, enquanto a austenita não é afetada [21]. Os precipitados são muito finos e sua presença imobilizam as discordâncias, causando no material uma perda de tenacidade e ductilidade, levando o material à fratura do tipo frágil das regiões ferríticas como visto na figura 7.

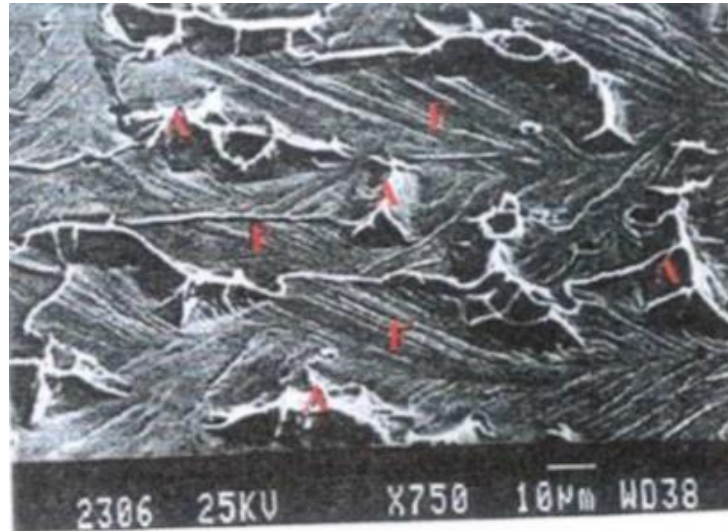


Figura 7: Aspecto da fratura do AID UNS S31803 após longo tempo de exposição a 475°C. F = Ferrita; A = Austenita [21].

A formação da alfa-linha pode ocorrer de duas formas:

- nucleação e crescimento, quando o teor de cromo na ferrita é baixo;
- decomposição espinodal, quando o teor de cromo nesta mesma fase é alto [22].

2.1.5.2. Fase G

Esta fase tem sua composição baseada em níquel, silício e em maior proporção de molibdênio enquanto é empobrecida de cromo e ferro [19]. A concentração de elementos que compõem esta fase aumenta quando mantidos numa faixa de temperatura de 350°C, para tempos de envelhecimento de 1000 a 30000 minutos [7].

O processo de precipitação ocorre preferencialmente em sítios de discordâncias e na interface δ/γ ou na interface δ/δ , além disto, aços inoxidáveis contendo molibdênio apresentam uma precipitação mais uniforme do que os aços inoxidáveis que não contém este elemento.

2.1.5.3. Fase R

A fase R é um composto intermetálico enriquecido em molibdênio. Este se precipita em pequenas quantidades num intervalo de temperatura de 550-700°C [22]. Devido a sua formação observa-se uma redução na tenacidade e na temperatura crítica de pite. Os precipitados deste composto podem se precipitar tanto intergranular quanto intragranular. Os precipitados intergranulares podem ser mais deletérios quanto à corrosão por pites, desde que o aço tenha teores maiores de 4% de molibdênio, causando uma redução do teor deste elemento na vizinhança do precipitado [23].

2.1.5.4. Fase pi (π)

Semelhante a Fase R, a fase π contribui para a fragilização e corrosão por pite. Esta fase precipita de forma intragranular em aços inoxidáveis duplex quando tratados na temperatura de 600°C.

2.1.5.5. Fase chi (χ)

A fase chi assemelhasse muita à fase sigma (σ) no percentual de cromo, porém com um teor de molibdênio muito maior. Esta fase é, normalmente, coexistente com a fase sigma, tornando-se difícil separar os efeitos nocivos de cada fase sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

A precipitação a fase χ ocorre na faixa de temperatura de 700-900°C, entretanto, após longos períodos de envelhecimento, toda a fase chi se transformará em fase σ .

A fase χ e σ são difíceis de ser distinguidas, sendo necessário o uso de Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) ou Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizando elétrons retroespalhado para uma possível distinção. Na figura 8 podemos ver a fase χ com maior contraste que a fase σ .

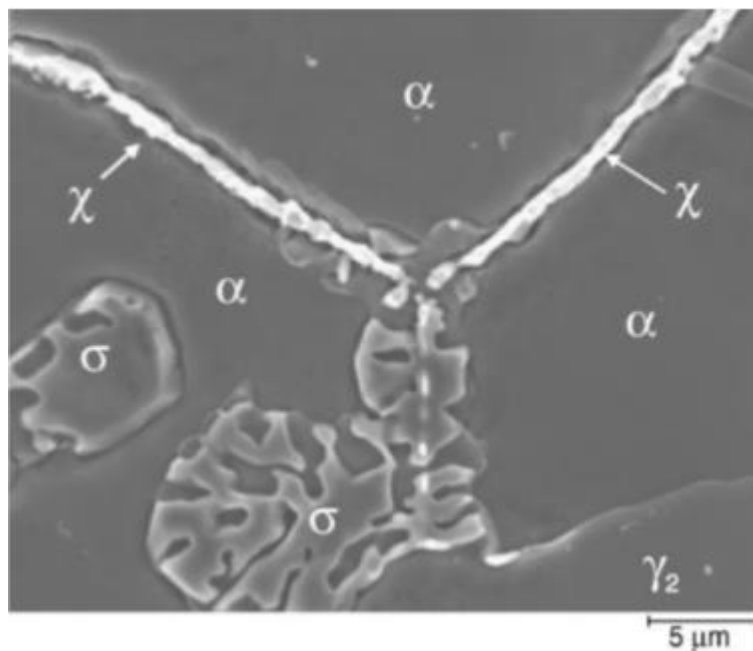


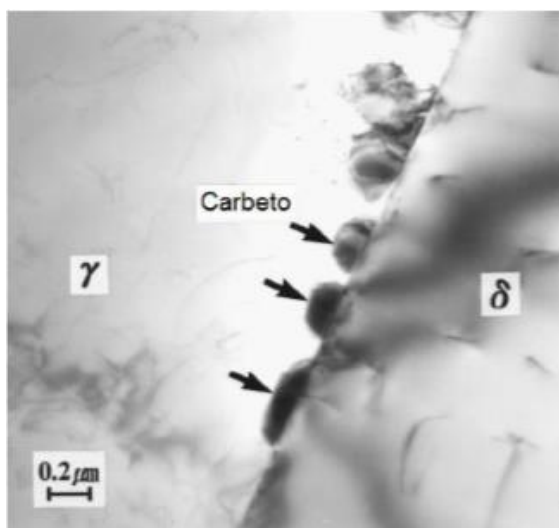
Figura 8: Precipitação de fase chi e sigma num AID fundido. Adaptado de [24].

2.1.5.6. Carbetos ($M_{23}C_6$ e M_7C_3)

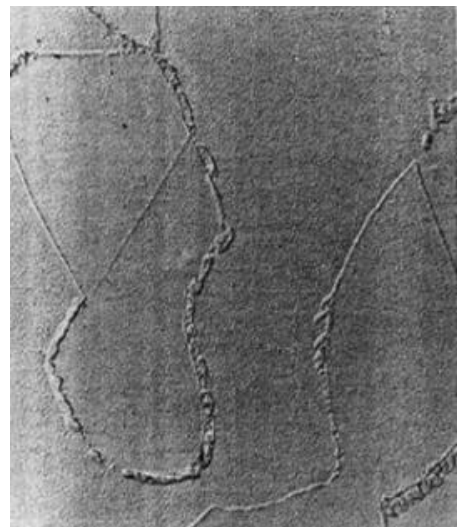
Como a precipitação desta fase está diretamente relacionada ao carbono, aços inoxidáveis onde a percentagem deste elemento é muito baixa, a precipitação de carbeto torna-se menos importante. Estudos recentes mostraram que a corrosão intergranular causada pela precipitação de carbeto parece ser improvável nos aços inoxidáveis superduplex e duplex mais modernos [6,30].

Os carbeto M_7C_3 precipitam numa faixa de temperatura entre 950-1050°C, enquanto os carbeto $M_{23}C_6$ precipitam em temperaturas abaixo de 950°C. A precipitação de carbeto ocorre previamente à formação de outras fases secundárias, em estágios muito rápidos de envelhecimento, e só podem ser evitados por um resfriamento rápido de uma temperatura elevada [28].

Carbeto precipitam preferencialmente na fronteira δ/γ , podendo ainda ser encontrados em fronteira δ/δ e γ/γ . Alguns casos mostraram ainda a precipitação de carbeto no interior do grão de δ e γ . Carbeto são responsáveis pela sensitização em aços austeníticos em temperaturas elevadas, sendo de difícil precipitação nos AIDs devido a grande solubilidade do cromo na ferrita [25,28]. Por sua vez, uma vez que haja a sua precipitação, pode provocar queda da resistência à corrosão do material [28,31].



(a)



(b)

Figuras 9: (a) microscopia feita por MET com precipitados de carbeto na interface ferrita/austenita; (b) liga duplex após um minuto a 750°C com precipitação de carbeto na interface δ/γ [8,24].

2.1.5.7. Austenita Secundária (γ_2)

Durante um resfriamento muito rápido, a formação de austenita (primária) pode ser prejudicada, obtendo uma microestrutura com altos teores de ferrita metaestável, rica em elementos gamagêneos. Após alguma forma de reaquecimento, tratamento térmico ou um procedimento de soldagem, a austenita secundária precipita a partir da ferrita.

A γ_2 pode se precipitar em conjunto com as fases intermetálicas ricas em cromo: como a fase σ (decomposição eutetóide da ferrita $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$), o Cr_{23}C_6 e o Cr_2N . Com o empobrecimento de cromo na ferrita ao redor dessas fases, este fenômeno desestabiliza a ferrita transformando-a em austenita secundária. O crescimento desta austenita secundária ao redor de carbonetos e da fase σ ocorre de três modos diferentes [8]:

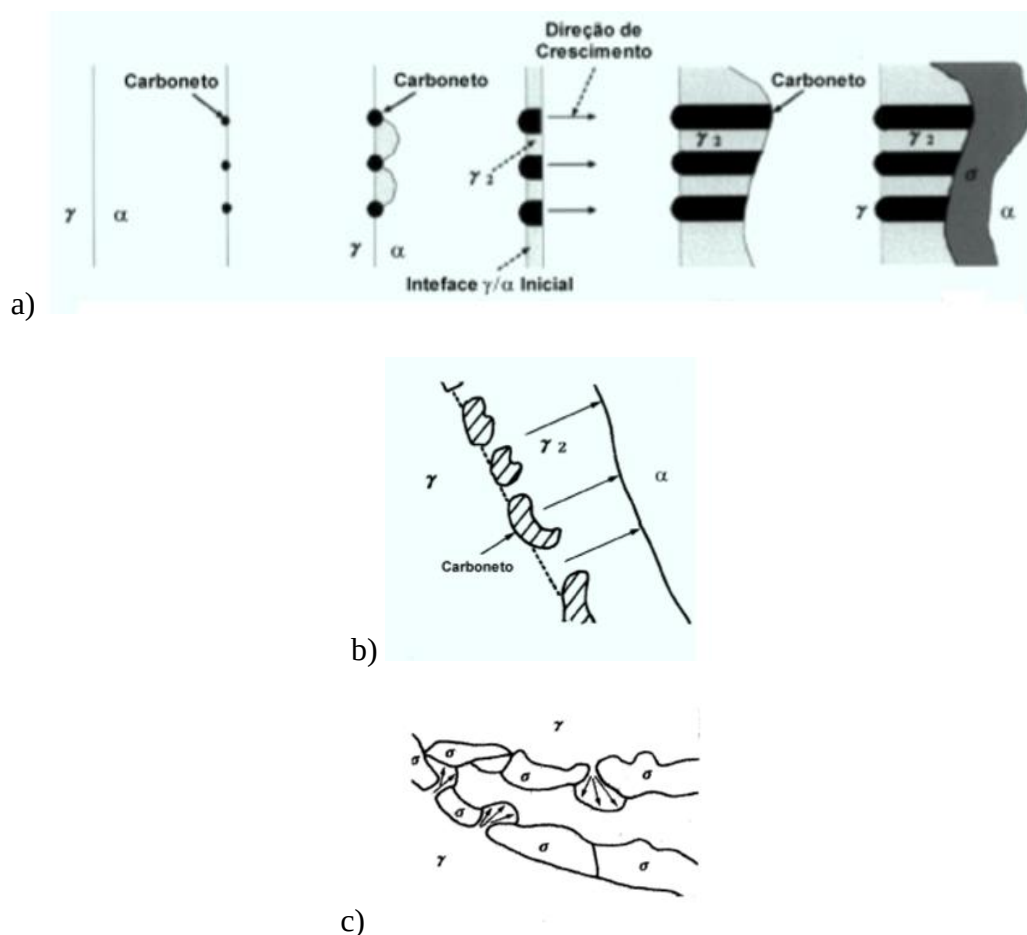


Figura 10: Modo de crescimento da austenita secundária associada à precipitação de carbonetos ou fase σ [8].

- a) Crescimento lamelar acompanhado do crescimento do carboneto $M_{23}C_6$ a partir da interface δ/γ , dando origem a reação eutetóide: $\alpha \rightarrow Cr_{23}C_6 + \gamma_2$ (figura 10a). Com a precipitação do carboneto, a ferrita fica empobrecida de cromo, transformando-se em austenita secundária. Esta transformação rejeita cromo para a ferrita adjacente, permitindo o crescimento do carboneto e assim o crescimento cooperativo das duas fases [4,5].
- b) Crescimento lamelar sem o acompanhamento do carboneto, onde este se precipita na forma de “larva” na interface δ/γ (figura 10b). A austenita secundária neste caso cresce em direção a ferrita devido ao fato dos átomos de carbono e cromo estarem difundindo-se em direção dos carbonetos (que também crescem), e assim favorecendo a expansão da austenita secundária [8,29].
- c) A austenita secundária cresce na saliência da fase σ (figura 10c), que é induzida pelo empobrecimento do cromo ao redor da fase σ .

2.1.5.8. Nitretos de Cromo (Cr_2N / CrN)

Devido à evolução dos AIDs com teores de nitrogênio cada vez maior, os estudos relacionados à precipitação de nitretos de cromo têm se intensificado cada vez mais. Sua precipitação ocorre na faixa de 700-900°C durante resfriamento rápido ou tratamentos isotérmicos. No primeiro caso os precipitados aparecem intragranularmente, enquanto nos tratamentos isotérmicos estes aparecem intergranularmente nas interfaces δ/δ ou δ/γ . Segundo PINTO [8] a precipitação de Cr_2N em contornos de grão δ/γ leva a formação de γ_2 (empobrecido em cromo). Isto causa a perda de balanço químico entre a δ e a γ e perda de resistência à corrosão local na liga, facilitando a ocorrência de corrosão por pites nessas áreas. Como visto na figura 11 [31].

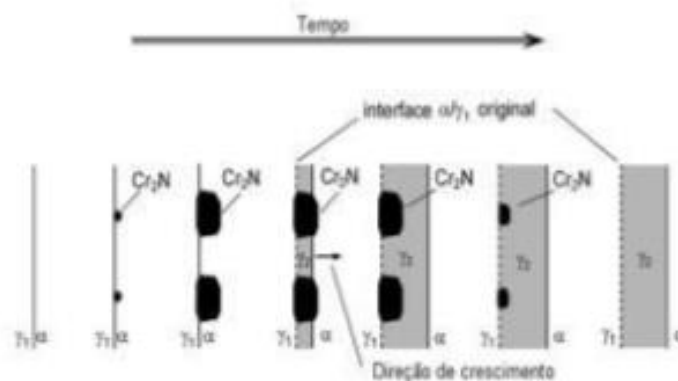


Figura 11: Representação esquemática do mecanismo de precipitação de Cr_2N e γ_2 na interfase ferrita/austenita [31].

No caso dos AIDs e aços inoxidáveis superduplex (AISDs) o nitreto Cr_2N precipita-se na forma de bastonetes e o nitreto CrN aparece na forma de plaquetas. Devido o nitrogênio ser um importante elemento estabilizador de γ , durante o resfriamento praticamente todo o nitrogênio estará na em solução sólida na fase γ . Como consequência, a quantidade de precipitados na ferrita será praticamente nula. Entretanto se a fase γ for suprimida de nitrogênio significará que o mesmo ficará em solução sólida supersaturada na δ , provocando a precipitação de nitretos de cromo em sua matriz. Na figura 12 podemos ver a solubilidade de nitrogênio em função da temperatura das microestruturas ferrita e austenita [32].

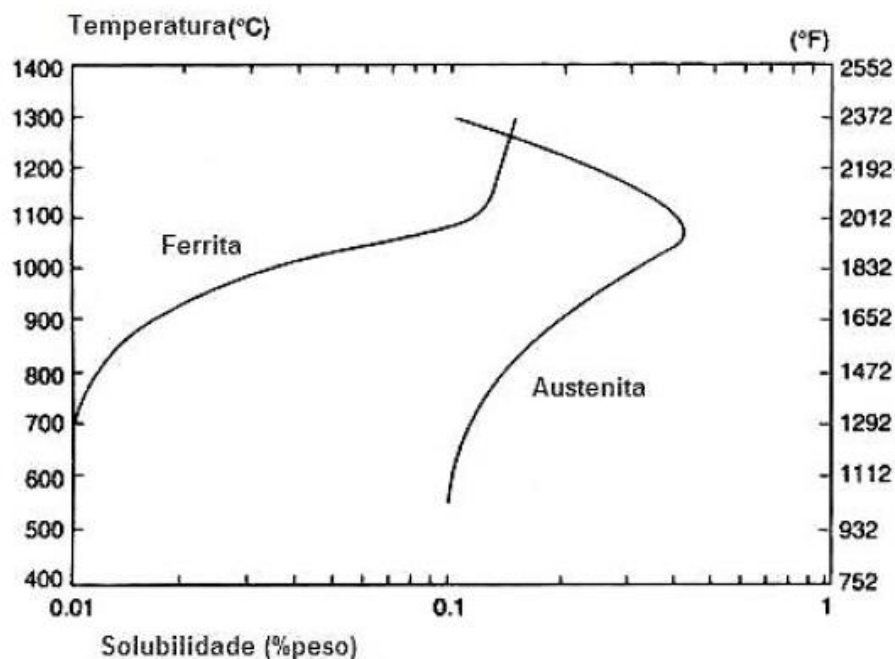


Figura 12: Solubilidade do nitrogênio em função da temperatura para as microestruturas ferrita e austenita [32].

2.1.5.9. Precipitados Ricos em Cobre (ϵ)

A adição de cobre tem sido utilizada nos AIDs com a finalidade de promover uma melhora nas propriedades de resistência à corrosão e também induzir um endurecimento por precipitação na liga. O endurecimento da liga está relacionado diretamente pela precipitação destes finos precipitados ricos em cobre, que acontece numa temperatura por volta de 300°C. Contudo, este endurecimento está relacionado também a uma queda de tenacidade ao impacto [7].

Estudos em AIDs contendo adição de cobre, mostraram que o cobre em solução sólida facilita a passivação da austenita. Porém, estudos posteriores mostraram que a precipitação desta fase rica em cobre em aços ferríticos e austeno-ferríticos aumenta a dureza e diminui a resistência à corrosão da fase ferrítica.

2.1.5.10. Fase Sigma (σ)

De todas as fases intermetálicas que podem vir a se formar nos AIDs, a fase sigma é a mais importante, devido a sua maior fração volumétrica e sua grande influência nas propriedades mecânicas. A fase σ é não magnética, com estrutura cristalina tetragonal e composta basicamente por ferro, molibdênio e cromo [8,24].

A precipitação desta fase ocorre preferencialmente na fase ferrita, pois esta apresenta um teor mais elevado dos elementos formadores de fase σ . A decomposição da ferrita geralmente ocorre através da reação eutetóide: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. O nome austenita secundária é devido ao baixo teor de cromo e molibdênio desta austenita. A precipitação de fase σ não é ditada pela difusão, mas sim pelo rearranjo atômico em pequena escala para formar a complexa estrutura desta fase [33]. Sua precipitação ocorre preferencialmente na interface δ/γ , onde a fase σ nucleia epitaxialmente na austenita e cresce para a ferrita [34]. Na figura 13 podemos observar o diagrama TTT de precipitação de fase σ no AID UNS S31803 [35].

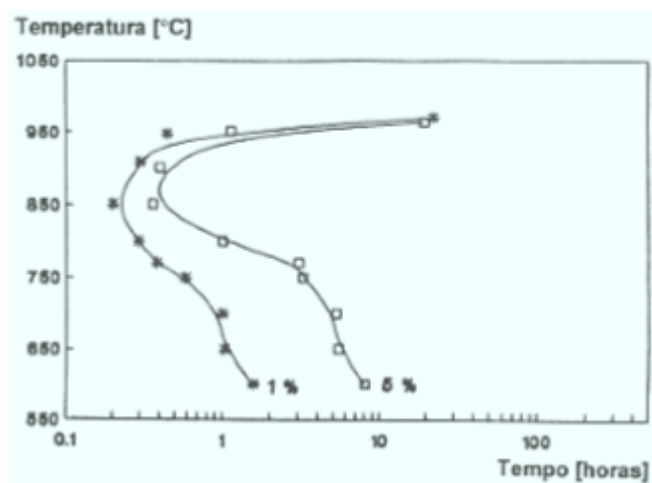


Figura 13: Diagrama TTT de precipitação de fase sigma no AID UNS S31803 [35].

A precipitação desta fase ocorre numa faixa de temperatura entre 600-1000°C com taxa máxima de precipitação entre 850-900°C. De acordo com a temperatura de

precipitação a morfologia desta fase muda. Em baixas temperaturas, 750°C, ela apresenta uma morfologia como vista na figura 14 [24]. Nesta faixa de temperatura a quantidade de núcleos formados no início da precipitação é maior, devido a menores distâncias de difusão percorrida pelos elementos formadores de fase σ , ou seja, menores taxas de difusão levam a uma supersaturação local e, conseqüentemente, a uma maior dispersão de precipitados de fase σ .

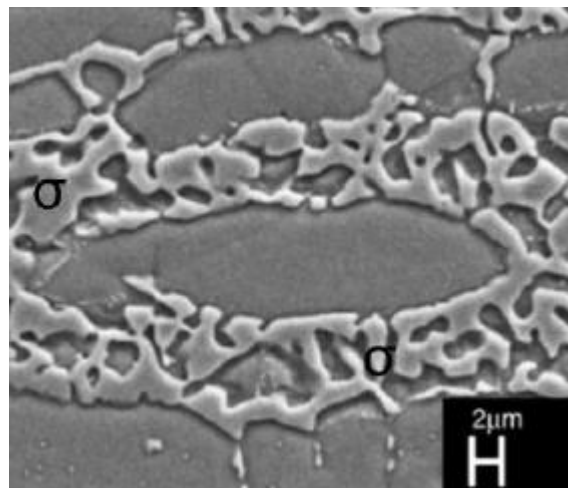


Figura 14: Morfologia da fase sigma em relação à temperatura de recozimento isotérmico a 750°C [24].

Em temperaturas mais altas, >950°C, a fase σ é maior e mais compacta, devido a menor taxa de nucleação. Em altas temperaturas a taxa de difusão é maior, evitando a supersaturação local. Um exemplo da morfologia da fase σ nesta temperatura pode ser observado na figura 15 [24].

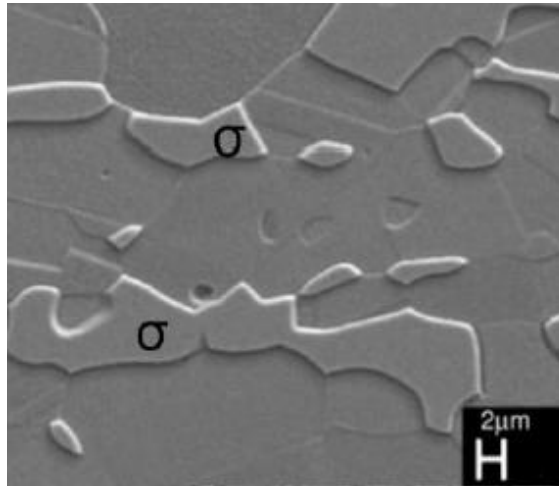


Figura 15: Morfologia da fase sigma em relação à temperatura de recozimento isotérmico a 950°C [24].

Em temperaturas intermediárias, 850°C, é possível observar uma transição na morfologia (forma e tamanho) da fase σ , como visto na figura 16 [24].

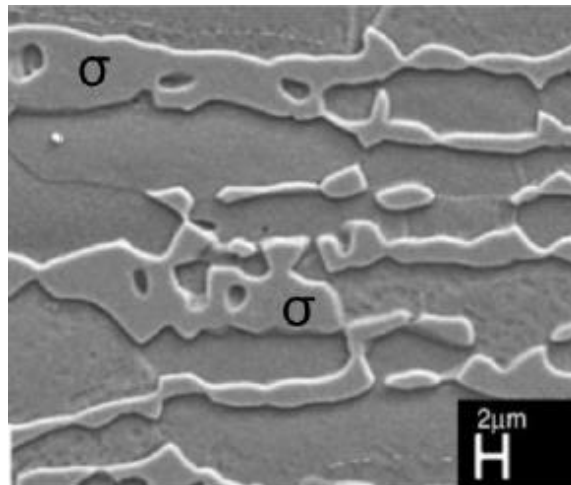


Figura 16: Morfologia da fase sigma em relação à temperatura de recozimento isotérmico a 950°C [24].

2.1.6. Resistência à Corrosão

Os AIDs possuem uma ótima resistência à corrosão localizada por pites e frestas. Estes aços vieram para atender a demanda de aços inoxidáveis com maior resistência à corrosão sobtensão em solução contendo íons cloretos, sendo este bem superior ao dos aços inoxidáveis austeníticos. Esta maior resistência é possível, principalmente, à presença de fase ferrítica, que interage eletroquimicamente com a fase austenítica, diminuindo a susceptibilidade a este tipo de corrosão [7].

A resistência à corrosão dos AIDs é possível, basicamente, graças a combinação dos efeitos sinérgicos relacionados à interação entre o alto teor de cromo e outros elementos de liga, que promovem a formação de um fino filme de oxido protetor, da ordem de Ângstrons, que isola o material do ambiente no qual este se encontra [29]. Como exemplos de outros elementos, a adição de níquel aumentará consideravelmente a sua passividade em ácidos redutores. E ainda, o molibdênio se torna um agente mais efetivo na resistência à corrosão por pites em meios contendo íons cloreto [36].

Na figura 17 é possível observar a resistência à corrosão sobtensão de alguns aços inoxidáveis como os AIDs UNS S31803 e UNS S32304 e um AISD UNS S32750 em função da temperatura e da concentração de íons cloretos em solução. As tensões aplicadas durante o ensaio foram da ordem do limite de escoamento dos materiais. Abaixo das linhas pontilhadas o material não sofreu trincamento associado ao fenômeno [7].

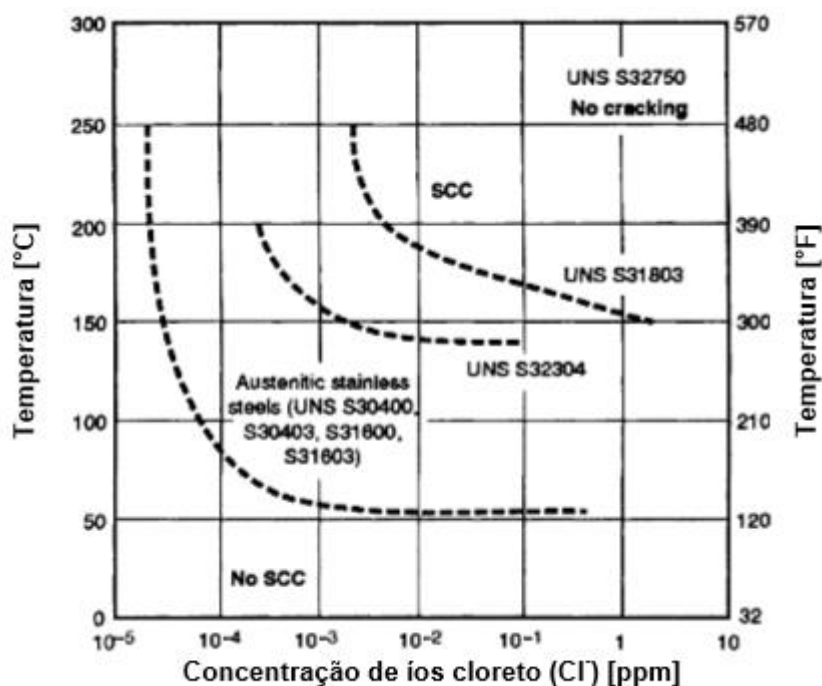


Figura 17: Resistência á corrosão sobtensão em função da temperatura e concentração de íons de cloreto. Adaptado de [4].

2.2. Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica com Dupla Varredura (DL-EPR)

A técnica de Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica com Dupla Varredura (DL-EPR) tem como objetivo a determinação quantitativa da susceptibilidade à corrosão localizada em aços inoxidáveis [37,38]. O ensaio consiste basicamente numa curva de polarização cíclica, onde, inicialmente, a amostra é deixada no potencial de circuito aberto (potencial de corrosão, E_{ocp}) por um tempo fixo, para estabilização do sistema. Quando este potencial é determinado, é realizada uma varredura de potencial constante até um valor pré-determinado de sobretensão anódica ($\eta = 700$ mV), denominada varredura anódica, em relação a este potencial. Em seguida, uma varredura no sentido catódico, denominada varredura de reativação, é aplicada no material até o potencial de

corrosão. Na figura 18 é possível observar a varredura anódica (seta 1) e a varredura de reativação (seta 2).

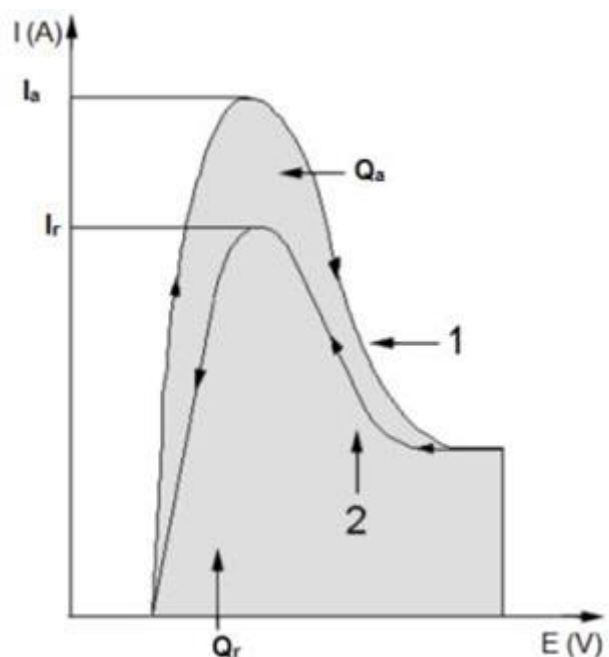


Figura 18: Representação esquemática do ensaio de DL-EPR; 1– varredura anódica; 2– varredura catódica; I_a – corrente de pico na varredura anódica (corrente de ativação); I_r – corrente de pico na varredura catódica (corrente de reativação) Q_a – carga anódica; Q_r – carga de reativação. Adaptado de [39].

Este ensaio é normalizado pela ISO 12732:2006(E), e sua análise de resultados pode ser feita através da análise da relação entre as correntes de pico de reativação, varredura catódica, e de ativação, varredura anódica, (I_r/I_a) ou pela relação entre as cargas, áreas sob as respectivas curvas, (Q_r/Q_a). Quanto maior esse valor, maior é a susceptibilidade à corrosão localizada do material em questão [39].

O pico da varredura de reativação, denominado por I_r , dependerá da capacidade de estabilidade do filme passivo formado. Ou seja, caso haja degradação do filme devido a alguma falha localizada, fases deletérias por exemplo, maior será o pico da varredura de reativação. Por outro lado, se o filme se mantiver íntegro sem corrosão

localizada, a curva de reativação será semelhante ao da situação anterior, porém com um pico menor de corrente.

3. Materiais e Métodos

3.1. Seleção dos Materiais

Os materiais utilizados foram dois aços inoxidáveis: um do tipo lean duplex (UNS S32304) e outro duplex (UNS S31803). A seguir suas composições químicas medidas e suas propriedades mecânicas serão apresentadas.

3.1.1. Aço Inox UNS S32304

O Aço Inox UNS S32304 é do tipo lean duplex com composição química de acordo com a tabela 2.

Tabela 2: Composição química medida do material:

AID UNS S32304											
C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Al (%)	Cu (%)	Co (%)	V (%)	Nb (%)	N (ppm)
0,016	1,263	0,460	22,960	3,790	0,287	0,006	0,430	0,081	0,042	0,015	1186

Suas propriedades mecânicas podem ser vista na tabela 3.

Tabela 3: Propriedades mecânicas medida do AID UNS S32304.

Propriedade	Valor
Limite de Escoamento 0,2% (Mpa)	518,5
Limite de Resistência (Mpa)	694,1
Alongamento (%)	21,3
Dureza (HRB)	98,7

3.1.2. Aço Inox UNS S31803

O aço Inox UNS S31803 é um aço duplex cuja composição química pode ser observada na tabela 4.

Tabela 4: Composição química medida do material:

AID UNS S31803											
C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Al (%)	Cu (%)	Co (%)	V (%)	Nb (%)	N (ppm)
0,016	1,942	0,224	22,550	5,400	2,970	0,011	0,165	0,160	0,131	0,019	1238

Suas propriedades mecânicas podem ser vista na tabela 5.

Tabela 5: Propriedade mecânica medida do AID UNS S31803.

Propriedade	Valor
Limite de Escoamento 0,2% (Mpa)	442,5
Limite de Resistência (Mpa)	642,7
Alongamento (%)	24,1
Dureza (HRB)	95,3

Com ajuda das tabelas 2 (item 3.1.1) e 4 (3.1.2), e da equação 1, podemos calcular o PRE_N das duas amostras, como mostrado na tabela abaixo.

Tabela 6: Calculo do PRE_N das amostras de AID.

AID	Cr (%)	Mo (%)	N (ppm)	PRE_N
UNS S32304	22,96	0,29	1186	23,94
UNS S31803	22,55	2,97	1238	32,37

3.2. Testes de Deformação Plástica (TDP)

O TDP consiste na aplicação de um determinado grau de deformação através do controle da elongação. Com a ajuda de um extensômetro, é possível aplicar graus de deformação controlados em diferentes níveis de deformação. Para este trabalho foram utilizados os seguintes níveis de deformação: 5%, 10% e 20%.

Nas figuras 19 e 20 apresentamos os gráficos dos respectivos ensaio de deformação plástica dos AIDs UNS S32304 e UNS S31803, respectivamente.

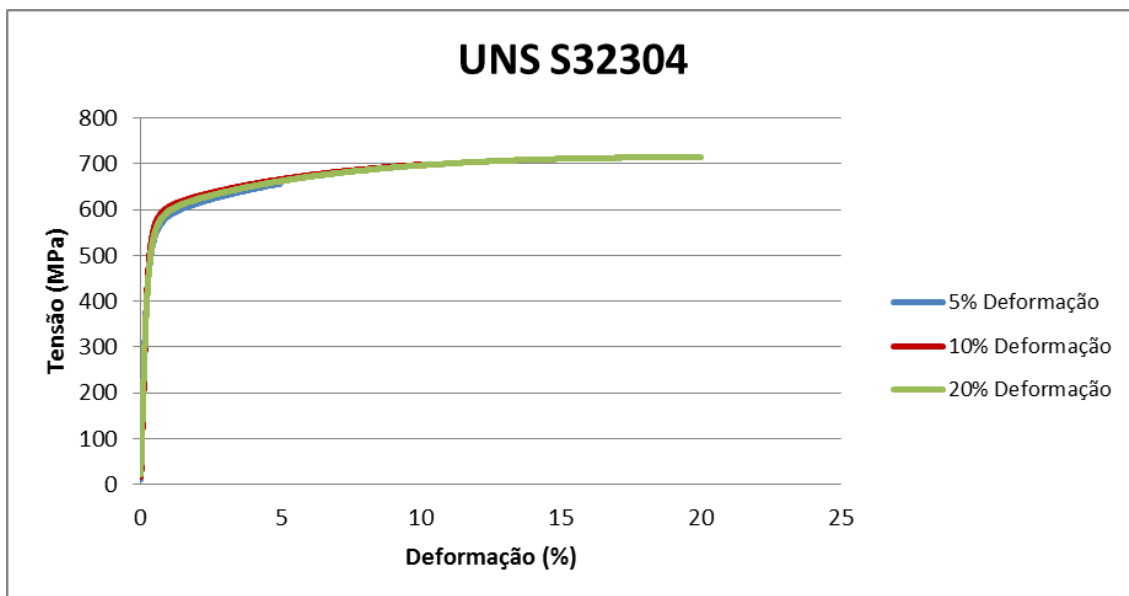


Figura 19: Ensaio de Tração do AID UNS S32304.

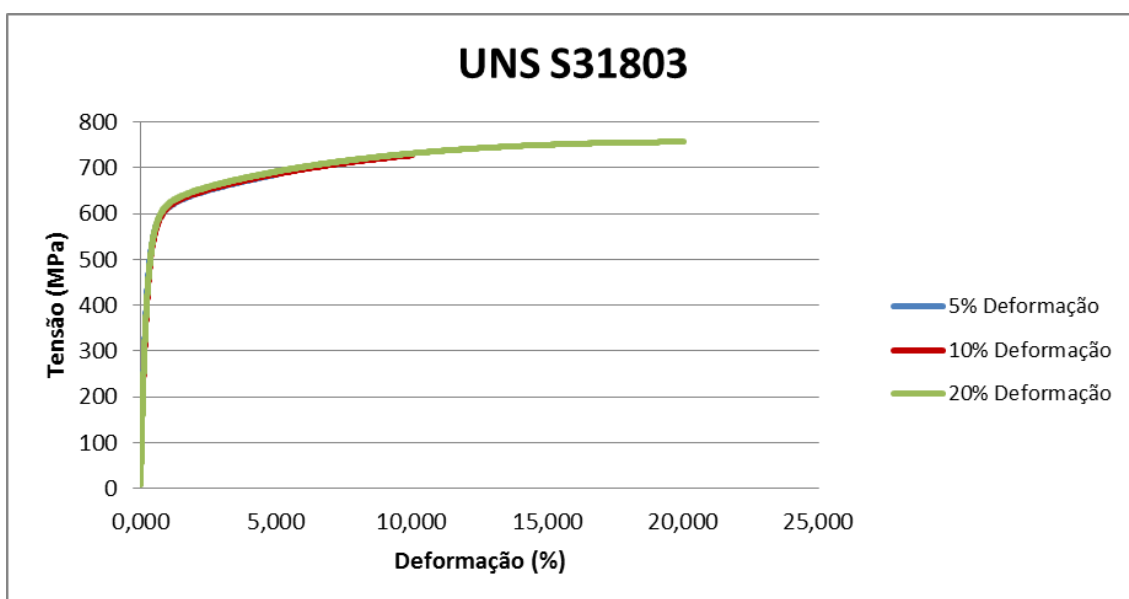


Figura 20: Ensaio de Tração do AID UNS S31803.

3.3. Tratamento Térmico

Os corpos-de-prova passaram pelo tratamento térmico de envelhecimento a 750°C por 30 minutos (E750-30M). Este tratamento térmico foi selecionado com base na figura 6(b), pois segundo a curva de resfriamento contínuo apresentada para os AIDs UNS

S31803 e UNS S32304 é possível obter a faixa de temperatura e tempo (somente χ , Cr_2N e Cr_{23}C_6 , para AIDs com alto carbono). Do ponto de vista experimental estamos buscando observar se para os diferentes graus de deformações aplicados haverá aumento na cinética de precipitação das fases intermetálicas e, conseqüentemente, mudança na curva de resfriamento contínuo destes materiais (deslocamento para o eixo das ordenadas). Com isso, as fases que não surgirão no tratamento térmico E750-30M na amostra como recebida (0% de deformação) poderão surgir nas amostras após TDP seguido pelo tratamento térmico E750-30M. O forno utilizado para o tratamento térmico pode ser visto na figura abaixo.



Figura 21: Forno utilizado para o tratamento térmico dos corpos-de-prova.

3.4. Quantificação de Fases

As amostras foram lixadas em lixas de #120 até #1500, seguido de polimento com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$.

Foram realizados diferentes tipos de ataques, com objetivos específicos e que estão descritos na tabela 7.

Tabela 7: Relação entre ataque e seu principal objetivo.

Ataque	Modo de Ação	Parâmetros	Objetivo
Behara Modificado	Imersão	10-15 segundos	Quantificação ferrita/austenita
HNO ₃ 40%	Eletrolítico	1,2 V por 2 minutos, em seguida 0,7 V por 7 minutos	Quantificação de fases intermetálicas
NaOH 40%	Eletrolítico	0,2 V por 200 segundos	Diferenciação entre as fases intermetálicas

As micrografias foram obtidas em microscópio óptico da marca Zeiss, utilizando o programa *AxioVision Rel. 4.7*. Foram obtidas 30 micrografias com um aumento de 500x, em diferentes campos de cada amostra, seguindo procedimento descrito na norma ASTM E1245-03, que permite a quantificação de segundas fases em aços inoxidáveis utilizando procedimento automatizado de tratamento de imagens. Para a quantificação de fases γ e δ , o programa *Image-Pro Plus* foi utilizado. Para a quantificação de fases intermetálicas as imagens tiveram que ser obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV), com elétrons retroespalhado, dada a dificuldade em obtenção de resolução e contraste por microscopia óptica. Foram obtidas também 30 micrografias com aumento de 500x e o mesmo procedimento utilizado nas imagens por microscopia óptica, para quantificação das fases δ e γ , foi utilizado nas imagens obtidas por MEV para quantificação das fases intermetálicas.

3.5. Ensaios DL-EPR

Para os ensaios de DL-EPR as amostras foram embutidas a frio com resina epóxi, após fixação do contato elétrico. A fixação do contato nas amostras foi realizada através de um equipamento de solda de ponto, na extremidade dos corpos-de-prova, bem distante da região de interesse. As amostras então foram lixadas até a lixa de #600 e em seguida

foi passado esmalte nas bordas para evitar qualquer fenômeno de borda nos ensaios eletroquímicos. Na figura 22 as amostras prontas para o ensaio podem ser observadas.

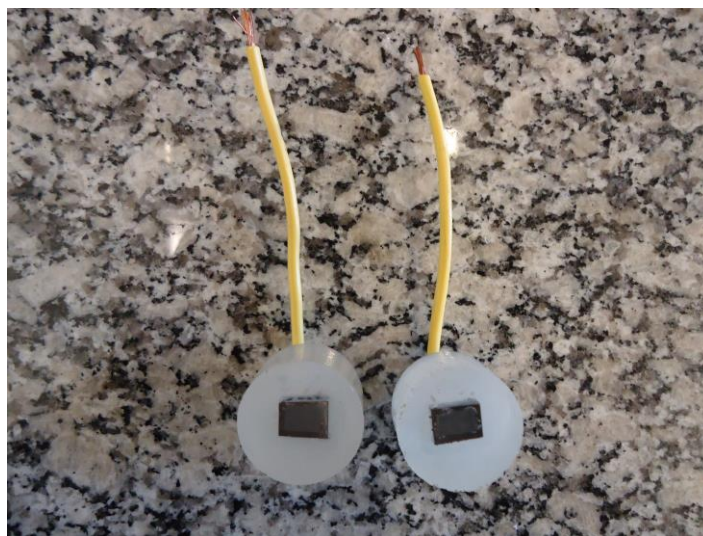


Figura 22: Amostras embutidas a frio para o ensaio de DL-EPR.

O equipamento utilizado foi um potenciostato Autolab PGSTAT302N juntamente com o programa *General Purpose Electrochemical System* (GPES) 4.9. A célula utilizada no ensaio de DL-EPR consiste em três eletrodos, eletrodo de trabalho (AIDs), eletrodo de referência (calomelano) e contra-eletrodo de platina. Na figura 23 é observado o equipamento utilizado e a célula utilizada no ensaio de DL-EPR.

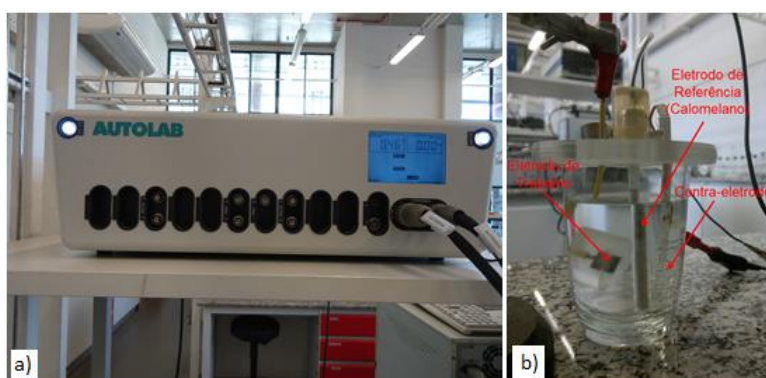


Figura 23: Procedimento utilizado nos testes de DL-EPR. (a) equipamento utilizado para o ensaio de DL-EPR; (b) célula de ensaio de DL-EPR com arranjo dos eletrodos.

Foram realizadas duas varreduras por amostra. O procedimento utilizado nos testes eletroquímicos consistiu de:

- varredura anódica que partiu do potencial de circuito aberto ($E_{ocp} \approx -400 \text{ mV}$) até um valor de sobretensão (η) de 700mV, com taxa de varredura de potencial de 0,56mV/s;
- em seguida foi realizada uma varredura catódica (reversa), na mesma taxa de varredura de potencial, até o E_{ocp} .

Durante a varredura anódica obtém-se um valor de corrente de pico (I_a) e dependendo de aspectos metalúrgicos, como por exemplo à precipitação de fases intermetálicas, que resultem no surgimento de regiões empobrecidas em Cr e Mo, que se tornem sítios preferenciais para o processo corrosivo, poderá acontecer um processo de dissolução anódica dentro da varredura catódica, chamado de reativação, resultando num outro valor de corrente de pico (I_r).

A partir dos gráficos obtidos é possível extrair os parâmetros conforme descritos na figura 18. Para estes ensaios, com a extensa experiência do LNDC/COPPE/UFRJ no uso desta técnica, foram utilizados os valores de carga (Q_r e Q_a) como parâmetro para avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada dos materiais em questão, pois a ocorrência de mais de um valor de corrente de pico durante as varreduras implica em mais de um processo de dissolução.

4. Resultados e Discussões

4.1. Quantificação de Fases

4.1.1. AID UNS S32304

A quantificação das fases δ/γ para o AID UNS S32304 realizada na amostra como recebida (0% de deformação) pode ser vista na tabela abaixo.

Tabela 8: Percentagem de fases δ/γ no AID UNS S32304.

Ferrita δ (%)	Austenita γ (%)
$54,37 \pm 5,52$	$45,63 \pm 5,52$

A quantificação de fases intermetálicas do AID UNS S32304 para as amostra sem TDP e com TDP e após tratamento térmico podem ser vistas na tabela 9.

Tabela 9: Percentagem de fases intermetálicas no AID UNS S32304.

Deformação (%)	Fases Intermetálicas (%)
0	$0,33 \pm 0,02$
5	$0,37 \pm 0,05$
10	$0,51 \pm 0,03$
20	$0,59 \pm 0,04$

Durante a análise das amostras deformadas plasticamente do AID UNS S32304 foi possível observar que há uma evolução indicando aumento na cinética de precipitação das fases intermetálicas (FI). Uma explicação plausível é que durante a deformação, bandas de deformação são formadas tanto na fase γ quanto na fase δ e as bandas de deformação (interfaces) localizadas no interior dos grãos de δ , nas interfaces δ - δ e δ - γ funcionam como sítios de nucleação para a precipitação de novas fases durante o tratamento térmico, resultando no aumento da cinética de precipitação de fases intermetálicas. Logo, a evolução de FI foi significativa em função do grau de deformação, pois inicialmente temos para a amostra com 0% de deformação um %FI =

$0,33 \pm 0,02$ e para a amostra com 20% de deformação um $\%FI = 0,59 \pm 0,04$ (aumento de $\approx 79\%$). Nas figuras de 24-27 é visível a evolução da precipitação de FI em função do grau de deformação.

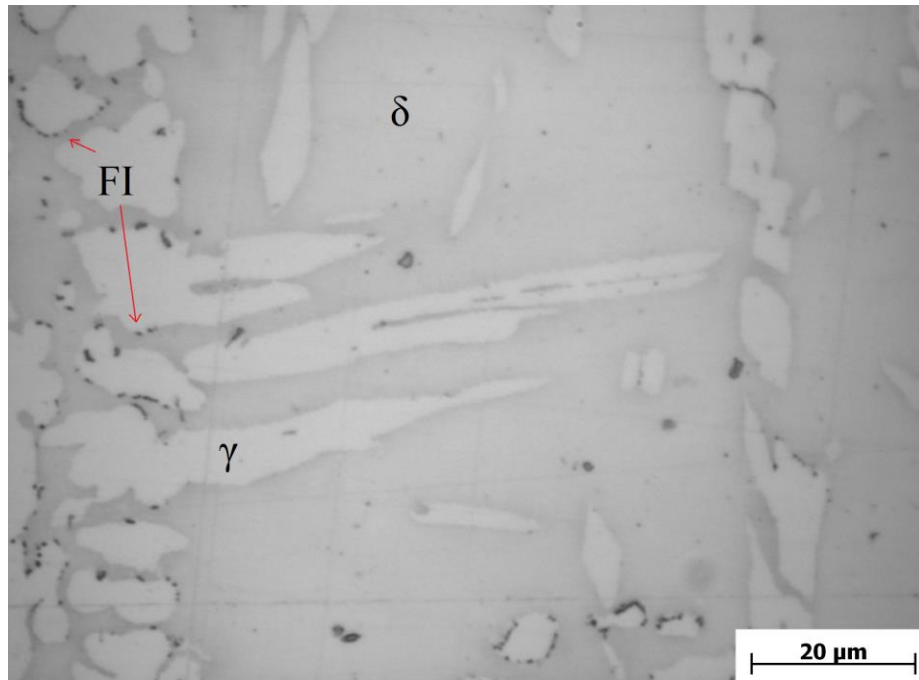


Figura 24: AID UNS S32304 com 0% de deformação $\rightarrow$ E750-30M.

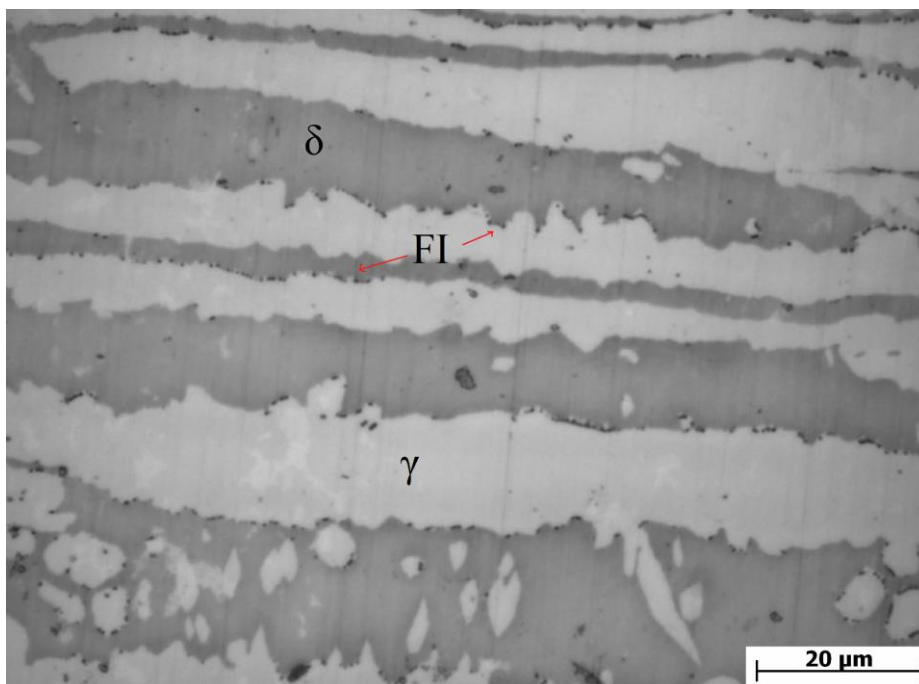


Figura 25: AID UNS S32304 com 5% de deformação $\rightarrow$ E750-30M.

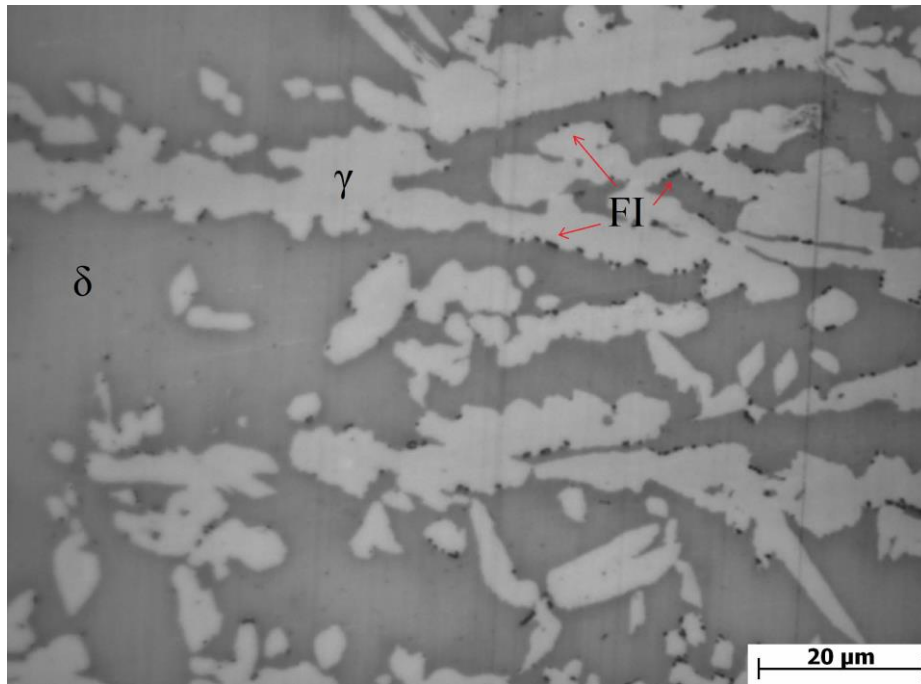


Figura 26: AID UNS S32304 com 10% de deformação → E750-30M.

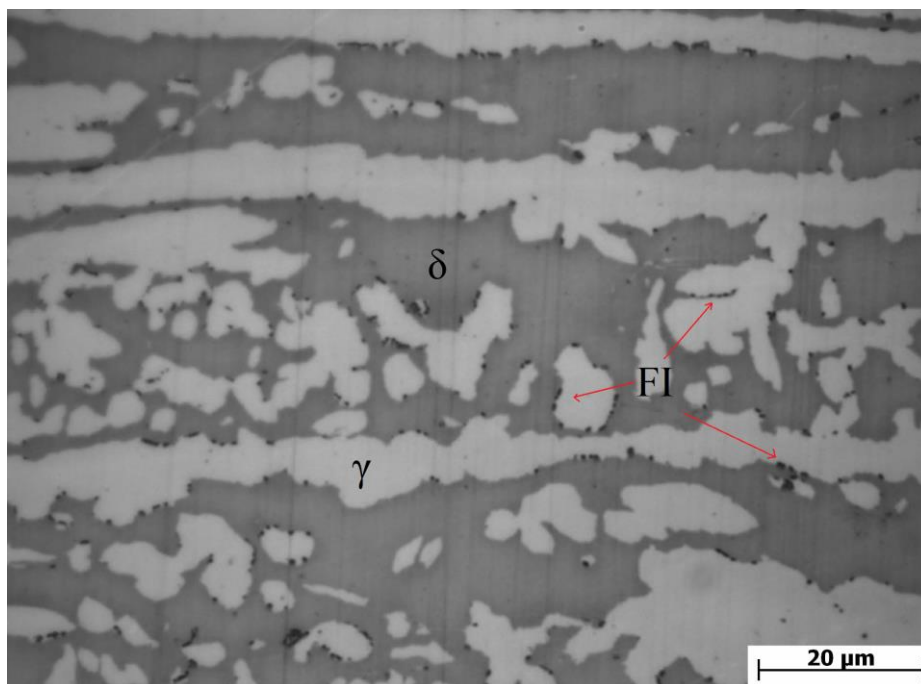


Figura 27: AID UNS S32304 com 20% de deformação → E750-30M.

4.1.2. AID UNS S31803

A quantificação das fases δ/γ para o AID UNS S31803 para a amostra como recebida (0% de deformação) pode ser vista na tabela abaixo.

Tabela 10: Percentagem de fases δ/γ no AID UNS S31803.

Ferrita δ (%)	Austenita γ (%)
38,59 $\pm$ 1,59	61,41 $\pm$ 1,59

A quantificação de fases intermetálicas do AID UNS S31803 para as amostra sem TDP e com TDP e após tratamento térmico podem ser vistas na tabela 11.

Tabela 11: Percentagem de fases intermetálicas no AID UNS S31803.

Deformação (%)	Fases Intermetálicas (%)
0	2,51 $\pm$ 0,37
5	3,60 $\pm$ 0,49
10	4,81 $\pm$ 0,54
20	5,80 $\pm$ 0,58

Para as amostras do AID UNS S31803 a mesma relação entre o aumento no grau de deformação com a cinética de precipitação de fases intermetálicas foi encontrado. Nas figuras 28-31 apresentamos a evolução de fases intermetálicas em função do grau de deformação.

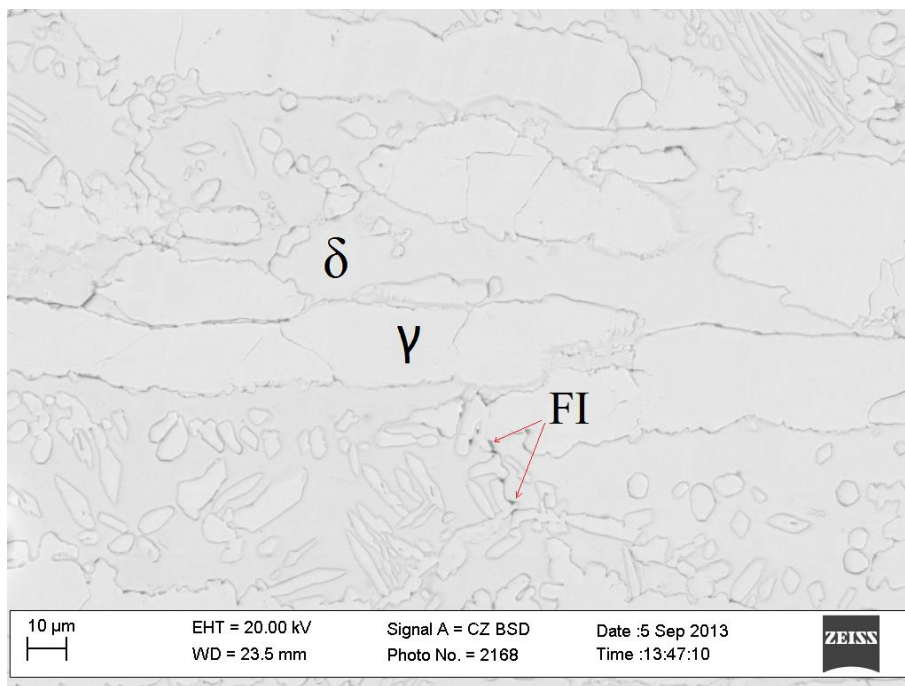


Figura 28: AID UNS S31803 com 0% de deformação → E750-30M.

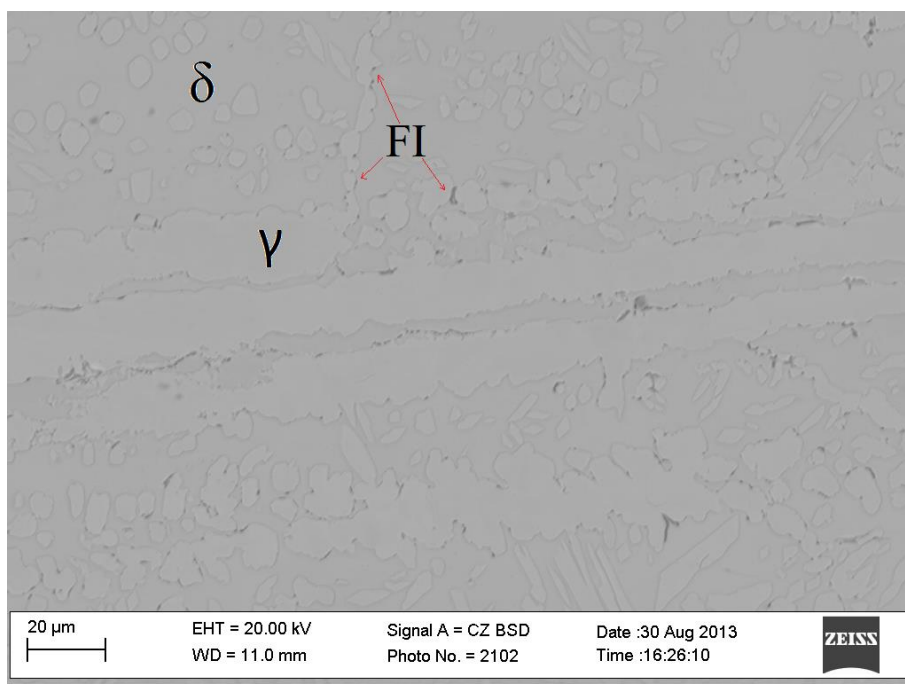


Figura 29: AID UNS S31803 com 5% de deformação → E750-30M.

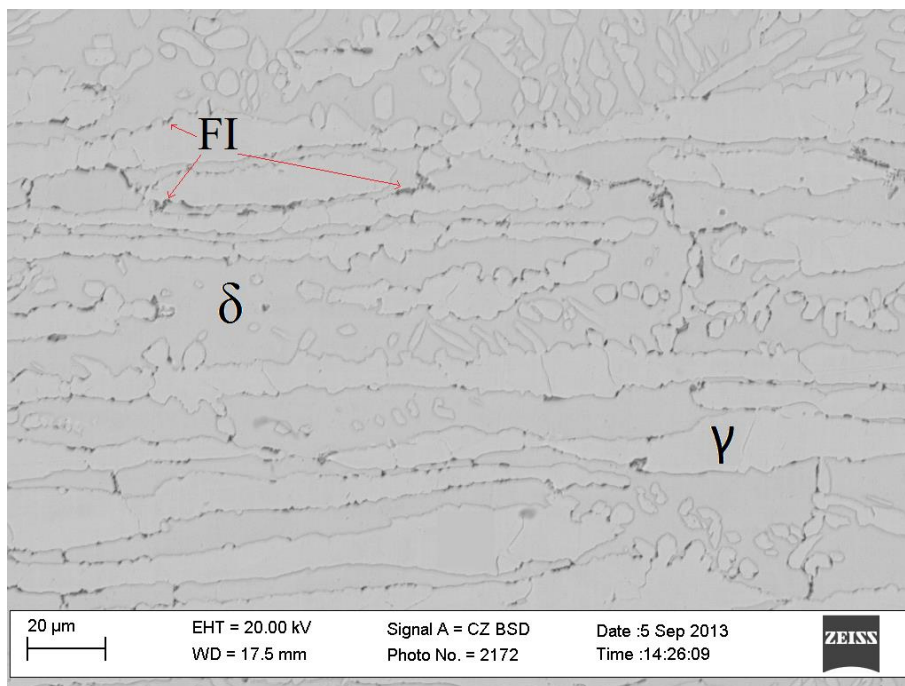


Figura 30: AID UNS S31803 com 10% de deformação → E750-30M.

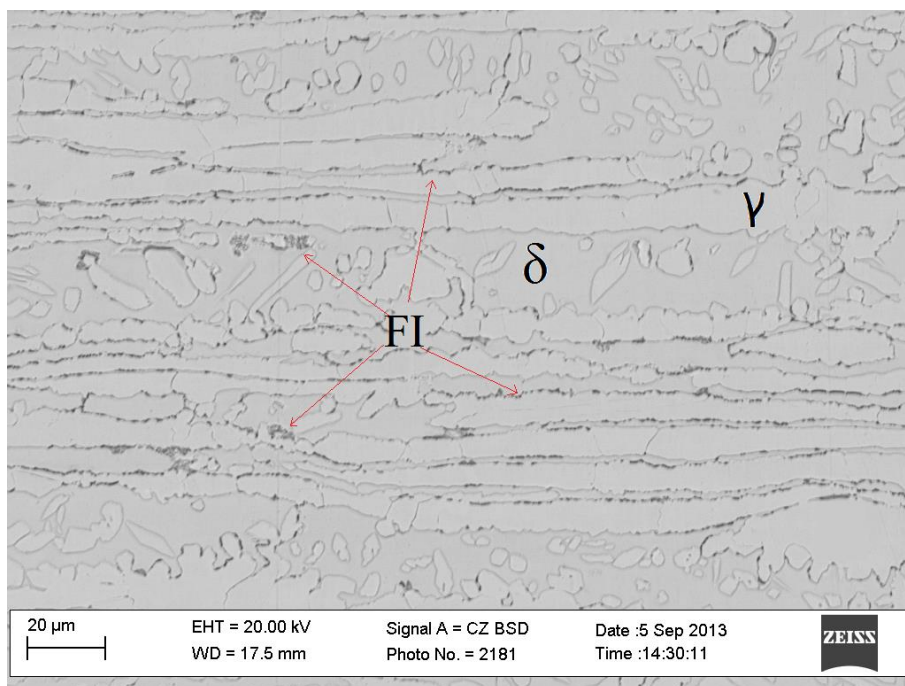


Figura 31: AID UNS S31803 com 20% de deformação → E750-30M.

Comparando as duas classe de AIDs é possível observar que nas amostras do AID UNS S32304 houve uma menor cinética de precipitação de fases intermetálicas (tabela 12 e figura 32).

Tabela 12: Comparação da evolução do %FI em função do % de deformação

Deformação (%)	FI (%) – UNS S31803	FI (%) – UNS S32304	Aumento (%)
0	2,51 ± 0,37	0,33 ± 0,02	660
5	3,60 ± 0,49	0,37 ± 0,05	873
10	4,81 ± 0,54	0,51 ± 0,03	843
20	5,80 ± 0,58	0,59 ± 0,04	883

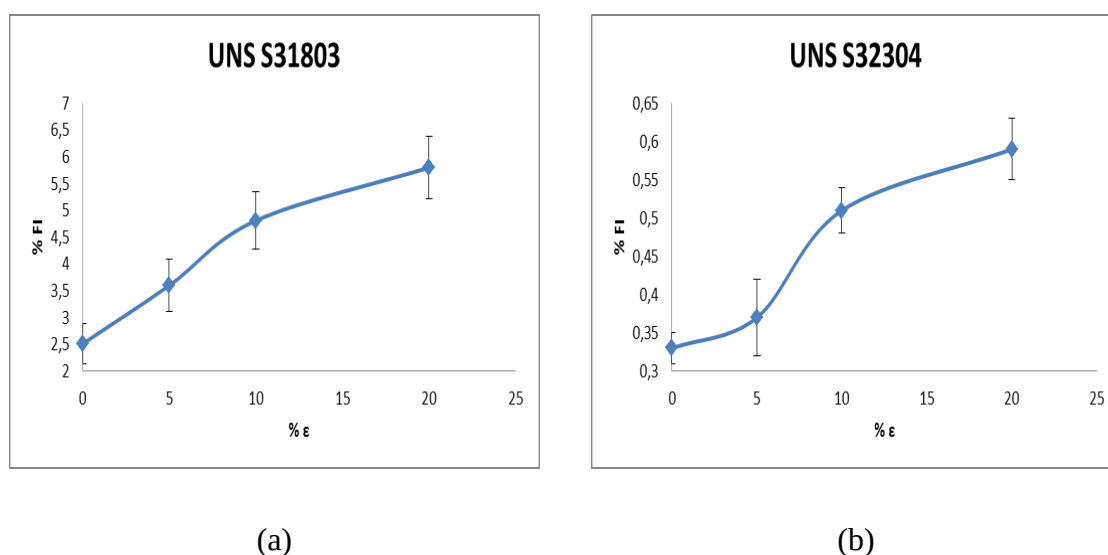


Figura 32: Análise comparativa entre a cinética de precipitação de FI em função do grau de deformação e após E750-30M

Este fato pode estar relacionado ao mais baixo %Mo no AID UNS S32304 (0,287%) se comparado com o %Mo do AID UNS S31803 (2,970%) e a diferença de valores de PRE_N (23,94 para o AID UNS S32304 e 32,37 para o AID UNS S31803). Logo, todas as curvas TTTs de precipitação são deslocadas para a esquerda, mas esse

deslocamento é mais acentuado para o AID UNS S31803, no que tange a cinética de precipitação de FI. Outro ponto que merece uma observação relevante são os aspectos gráficos obtidos entre o %FI e % de deformação aplicado (figura 32). Analisando a figura 32a (UNS S31803) observamos uma relação aproximadamente linear entre o %FI e % de deformação, para o tratamento térmico E750-30M, o que em outras palavras quer dizer que quanto maior o % de deformação aplicado mais acelerado será a cinética de precipitação de FI, ou seja, ainda não atingimos o patamar de máxima fração transformada de FI para o tempo de tratamento térmico realizado (E750-30M). Ou seja, se deixarmos por mais tempo teremos ainda o processo de precipitação predominante ao de crescimento. Agora quando observamos a figura 32b vemos três aspectos distintos: um patamar inferior mostrando pouca influência do % de deformação na cinética de precipitação de FI entre 0% de deformação e 5% de deformação uma clara mudança de inclinação na região entre 5% de deformação e 10% de deformação, mostrando um aumento significativo na cinética de precipitação de FI; estabelecimento de um patamar entre 10% de deformação e 20% de deformação, mostrando novamente pouca influência do % de deformação na cinética de precipitação de FI. Estes fatos podem estar indicando que para este tratamento térmico (E750-30M) acima de 10% de deformação atingimos o valor máximo de %FI em função do baixo %Mo, ou seja, se deixarmos um tempo maior possivelmente a alteração microestrutural resultante seja o crescimento das FI presentes e um aumento %FI insignificante, mostrando que neste caso o crescimento é predominante à precipitação.

Uma vez que as fases intermetálicas foram encontradas nas amostras tratadas termicamente, foi necessário um estudo mais detalhado sobre essas fases (caracterização e identificação), visando tentar identificar qual, ou quais, fases intermetálicas podem ter precipitado durante o tratamento térmico realizado (E750-30M). Como referência

utilizamos um trabalho publicado por Jackson e colaboradores [42], onde foi possível diferenciar as fases intermetálicas sigma (σ) e chi (χ) por meio do ataque potencioestático em solução NaOH 10N (40%), com aplicação de potencial variando entre 150 mV – 200mV por intervalos de tempo variando entre 60 e 200 segundos. Os resultados apresentados por Jackson e colaboradores [42] mostraram ser possível diferenciar as FI das fases δ/γ . O resultado obtido por Jackson e colaboradores [42] é apresentado na figura 33.



Figura 33: Microestrutura após ataque. Fase sigma (σ) em marrom; fase chi (χ) em azul; ferrita (δ) em marrom claro; fase austenita (γ) em branco. Adaptado de [42].

Com base na figura 33 e no trabalho supracitado o procedimento de caracterização e identificação das FI pôde ser otimizado. Nas figuras 34-41 encontram-se as caracterizações com as identificações das possíveis FI presentes nos AID UNS S32304 (figuras 34-37) e AID UNS S31803 (figuras 38-41).

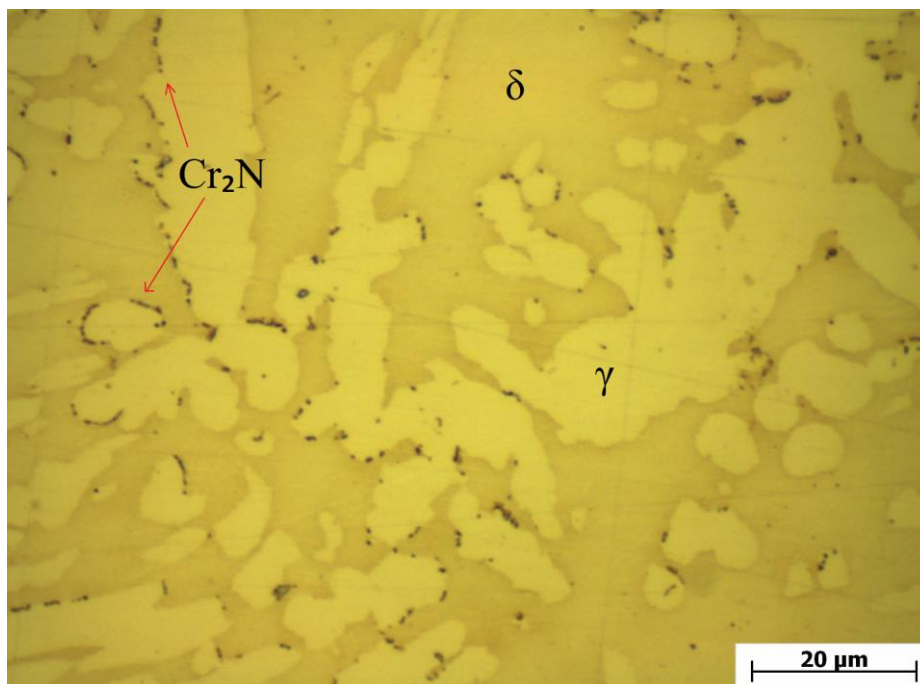


Figura 34: Identificação das fases intermetálicas no AID UNS S32304 com 0% de deformação → E750-30M.

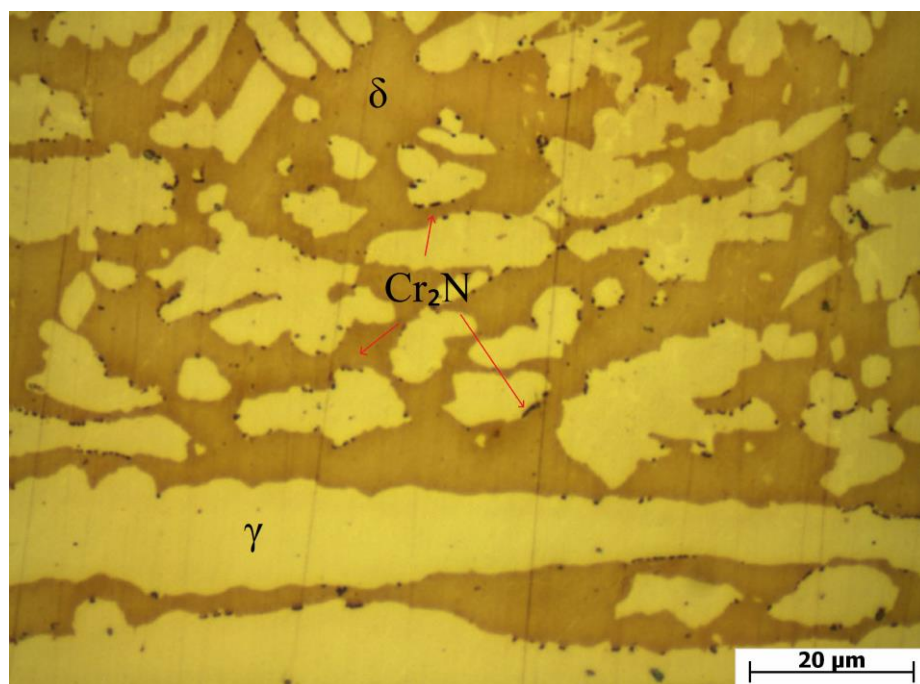


Figura 35: Identificação das fases intermetálicas no AID UNS S32304 com 5% de deformação → E750-30M.

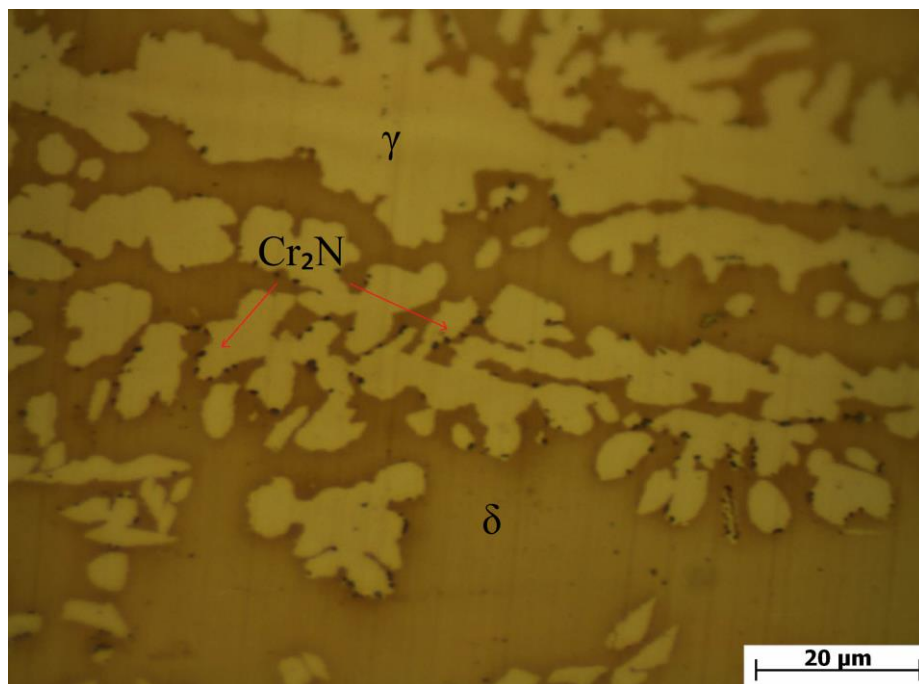


Figura 36: Identificação das fases intermetálicas no AID UNS S32304 com 10% de deformação → E750-30M.

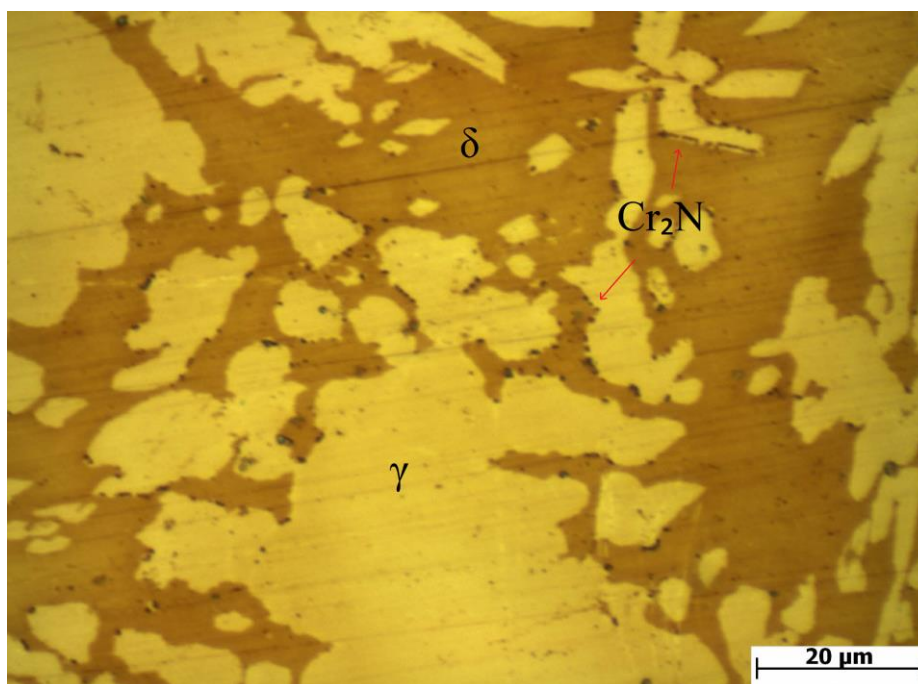


Figura 37: Identificação das fases intermetálicas no AID UNS S32304 com 20% de deformação → E750-30M.

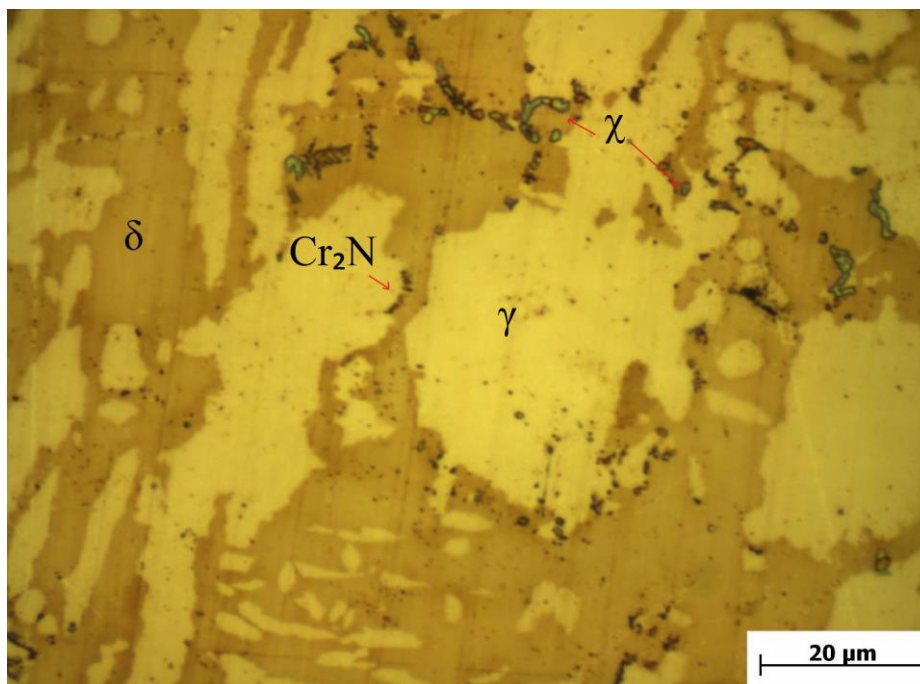


Figura 38: Identificação das fases intermetálicas no AID UNS S31803 com 0% de deformação $\rightarrow$ E750-30M.

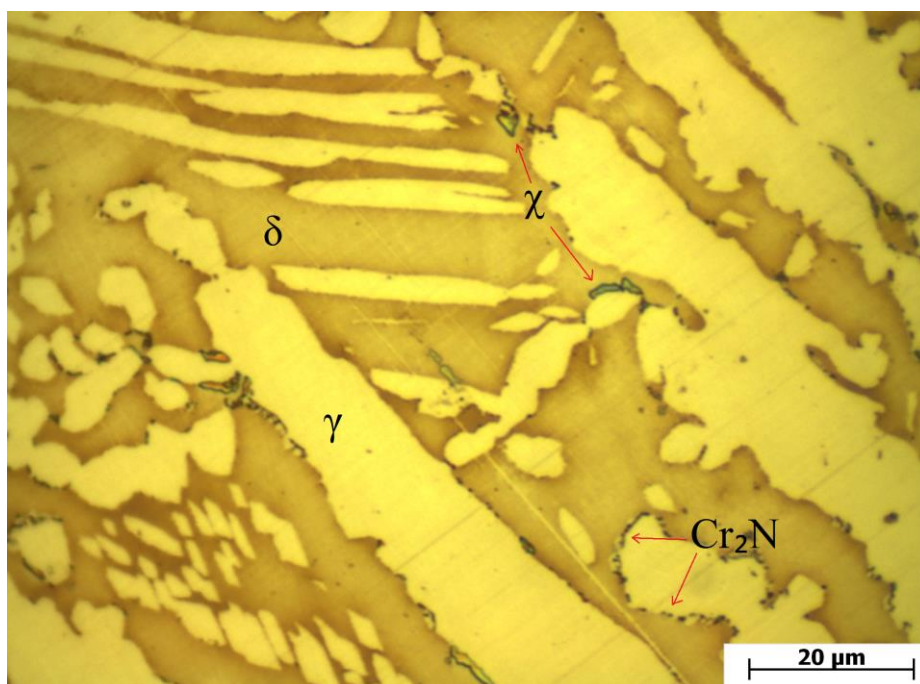


Figura 39: Identificação das fases intermetálicas no AID UNS S31803 com 5% de deformação $\rightarrow$ E750-30M.

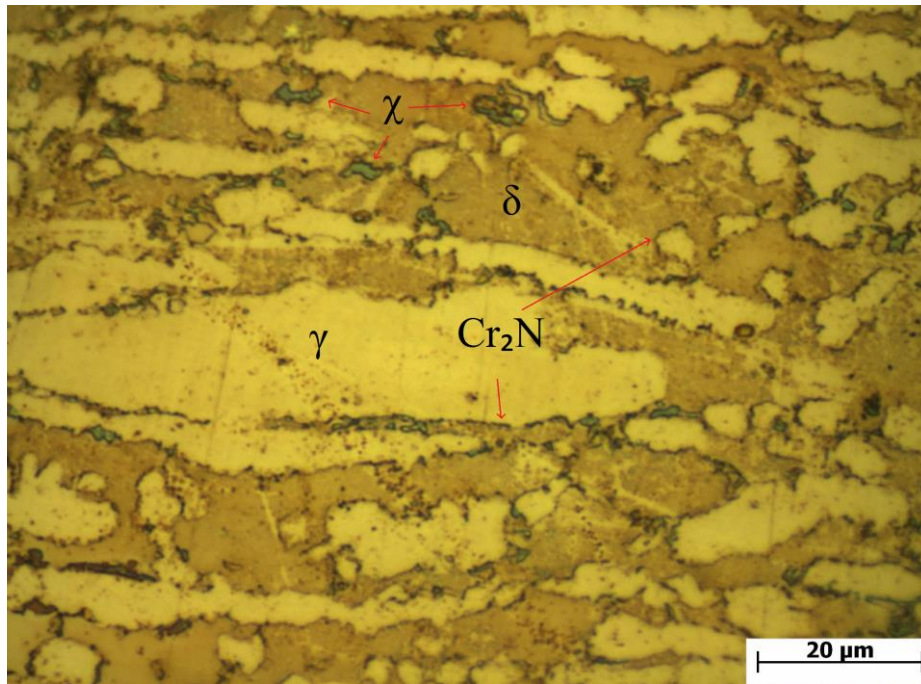


Figura 40: Identificação das fases intermetálicas no AID UNS S31803 com 10% de deformação $\rightarrow$ E750-30M.

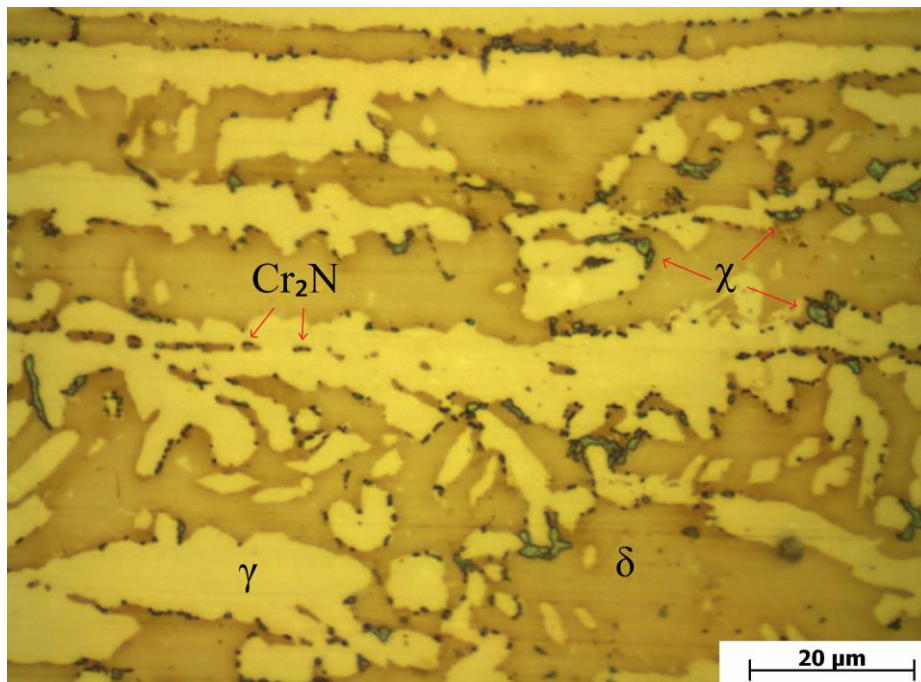


Figura 41: Identificação das fases intermetálicas no AID UNS S31803 com 20% de deformação $\rightarrow$ E750-30M.

Devido a sua coloração azulada, a fase intermetálica χ (χ) foi facilmente identificada nas amostras do AID UNS S31803 tratadas termicamente. Esta fase precipitou quase que majoritariamente em todas as amostras do AID UNS S31803, porém, houve ainda uma razoável quantidade de outros finos precipitados. Estes precipitados, em função da localização (interfaces δ - γ), composição química do aço (principalmente % em peso de Cr) e revisão bibliográfica (figura 6b), foram identificados como nitretos de cromo (Cr_2N). Contudo, nas amostras do AID UNS S32304 a fase χ se mostrou ausente, havendo apenas a precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) na interface δ - γ . A ausência de fase χ no aço AID UNS S32304 pode estar relacionado também ao baixo percentual em peso de Mo, visto que este elemento é um dos principais constituintes desta fase intermetálica (juntamente com o Cr). Logo, o baixo percentual em peso de Mo, elevado percentual em peso de Cr ($\approx 23\%$), presença de 1186 ppm de N ($\approx 0,12\%\text{N}$) e faixa de temperatura de tratamento térmico perfazem condições termodinâmica e cinética que favorecem a precipitação de nitretos de cromo em detrimento de outras fases intermetálicas.

Com relação à fase σ , como visto na figura 6b e para os tratamentos térmicos de envelhecimento a 750°C por 30 minutos, a cinética de precipitação desta fase é mais lenta que a cinética para precipitação de outras fases intermetálicas, principalmente fase χ e Cr_2N .

A precipitação de Cr_2N ao invés do CrN pode estar associada ao tempo de permanência dentro da faixa de temperatura de precipitação e ao resfriamento. O CrN tem sua precipitação mais favorável durante um processo em que há rápido aquecimento até a faixa de temperaturas de precipitação seguido por rápido resfriamento (processo característico obtido durante a soldagem) resultando num precipitado com mais baixo percentual em peso de Cr. No caso estudado, a taxa de aquecimento, o tempo de

envelhecimento (30 minutos) e o rápido resfriamento podem ter permitido um enriquecimento maior em Cr, resultando na precipitação do Cr_2N .

Para as amostras do AID UNS S32304 a ausência de fase chi (χ) pode estar associado ao deslocamento da sua curva TTT para a direita em relação ao eixo das ordenadas, possivelmente em função do baixo percentual em peso de Mo.

4.2. Ensaios DL-EPR

Usualmente, para um resultado quantitativo, o ensaio de DL-EPR requer uma otimização das condições de teste. Inicialmente foi utilizada uma solução de HCL 3M (conforme especificado na própria norma como a mais apropriada para testes eletroquímicos em aços austeno-ferríticos), porém os resultados dos ensaios realizados com esta solução não foram reprodutíveis e foi inviável obter valores de Q_r/Q_a confiáveis. Os valores de Q_r/Q_a não mostraram diferenças para esta solução quando comparamos com as amostras nas diferentes condições, possivelmente devido ao fato da concentração de HCl ser muito elevada e, conseqüentemente muito reativa, diminuindo assim a reprodutividade do teste. Na figura 42 nota-se como o ensaio de DL-EPR da amostra com 0% de deformação tratada termicamente do AID UNS S31803 se comportou para a solução de HCl 3M.

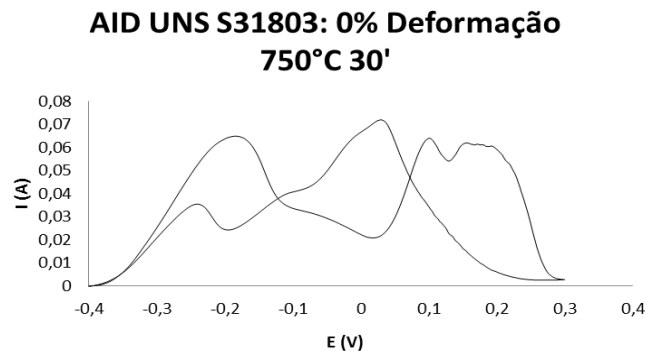


Figura 42: Ensaio de DL-EPR do AID UNS S31803 com 0% de deformação tratada termicamente com solução de HCl 3M.

Foi necessária então a diminuição da concentração de HCl da solução. A nova solução de HCl 2 M apresentou uma melhor reprodutibilidade, aspectos gráficos onde as regiões de ativação e reativação ficaram mais bem definidas e os valores de Q_r/Q_a mais confiáveis do ponto de vista de avaliação da susceptibilidade à corrosão localizada. Neste sentido, a configuração experimental utilizando a concentração de HCl com 2M apresentou um bom equilíbrio entre um ataque suficientemente agressivo e uma boa seletividade de corrosão. Com ajuda da figura 43 observa-se como a mudança de solução teve influência direta no ensaio e DL-EPR.

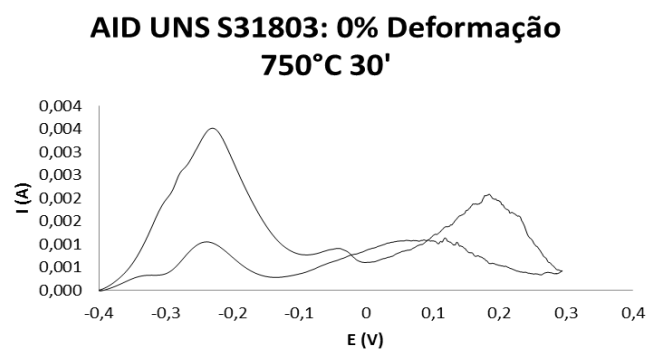


Figura 43: Ensaio de DL-EPR do AID UNS S31803 com 0% de deformação tratada termicamente com solução de HCl 2M.

Após o ajuste da concentração da solução, os ensaios de DL-EPR apresentaram de um modo geral, gráficos semelhantes, tanto para as amostra sem tratamento térmico quanto para as amostras com tratamento térmico. O perfil gráfico é apresentado nas figuras 44 e 45.

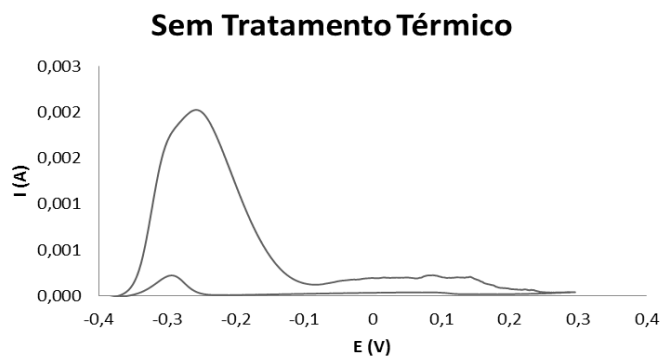


Figura 44: Gráfico de DL-EPR para amostras sem tratamento térmico.

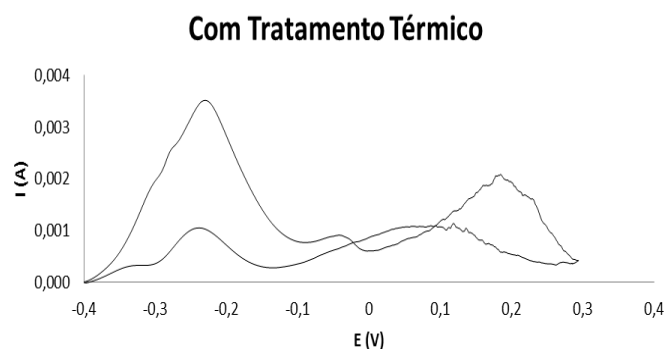


Figura 45: Gráfico de DL-EPR para amostras com tratamento térmico.

Segundo o estudo de Leal [44], a aparição de dois picos anódicos é decorrente da presença de nitretos de cromo. Para este estudo foi considerado a área sob a curva levando em consideração os dois picos, durante os calculos das relações Q_r/Q_a .

Os valores de Q_r/Q_a para as amostras do AID UNS S32304 e AID UNS S31803 sem e com tratamento térmico são mostrados nas tabelas 13 e 14. Para melhor

compreensão dos resultados, estes são apresentados na forma de gráficos nas figuras 46 e 47.

Tabela 13: Valores dos resultados de DL-EPR para o AID UNS S32304.

UNS S32304	Média	Desvio Padrão
Sem Deformação	0,83	0,05
Sem Deformação E750-30M	1,10	0,07
5% Deformação	0,90	0,04
5% Deformação E750-30M	1,23	0,04
10% Deformação	0,92	0,04
10% Deformação E750-30M	1,33	0,06
20% Deformação	0,95	0,05
20% Deformação E750-30M	1,45	0,07

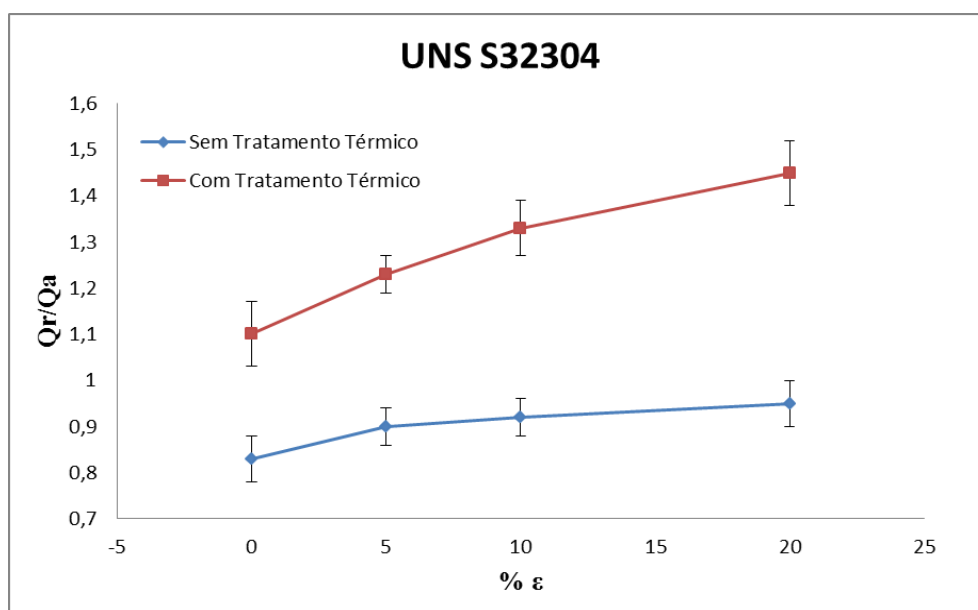


Figura 46: Gráfico com os resultados de DL-EPR para o AID UNS S32304.

Tabela 14: Valores dos resultados de DL-EPR para o AID UNS S31803.

UNS S31803	Média	Desvio Padrão
Sem Deformação	0,23	0,06
Sem Deformação E750-30M	0,55	0,08
5% Deformação	0,24	0,05
5% Deformação E750-30M	0,69	0,09
10% Deformação	0,25	0,03
10% Deformação E750-30M	0,81	0,04
20% Deformação	0,27	0,02
20% Deformação E750-30M	1,04	0,07

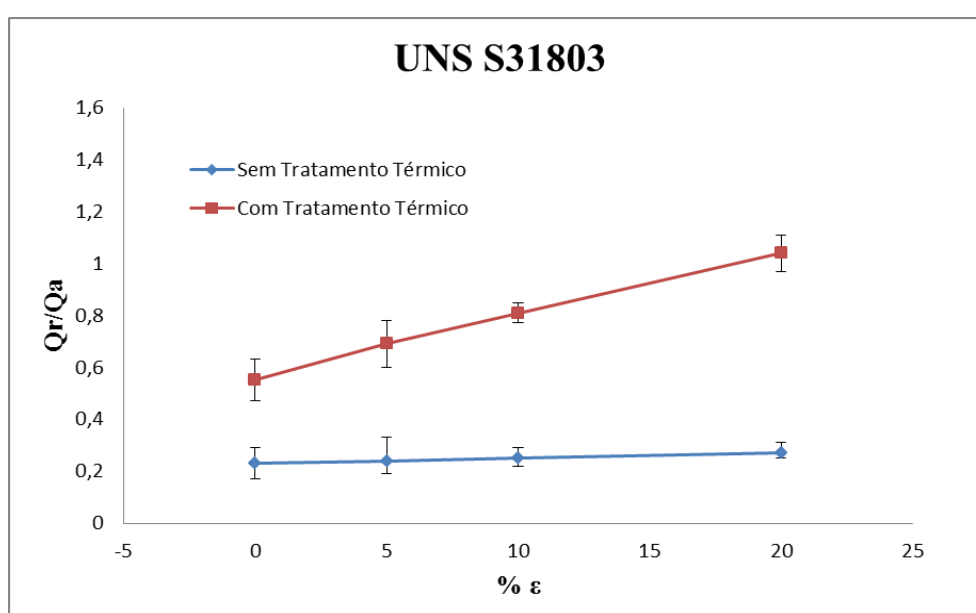


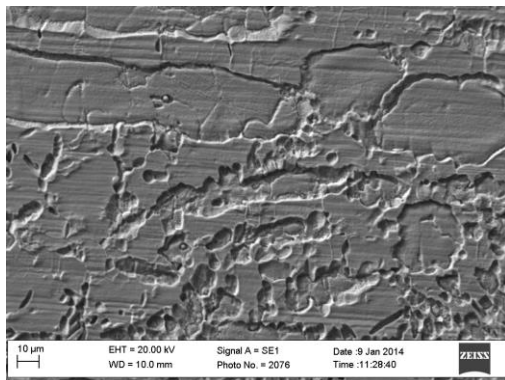
Figura 47: Gráfico com os resultados de DL-EPR para o AID UNS S31803.

Observa-se uma estabilidade nos resultados de DL-EPR para as amostras sem tratamento térmico de ambos os AIDs. Isso mostra que o ensaio de DL-EPR não evidencia qualquer relação entre a deformação plástica com a resistência à corrosão localizada dos AID. A resistência à corrosão dos AIDs está diretamente relacionada a sua composição química, como a deformação plástica não implica numa mudança de composição química no material, nem das fases δ e γ , a resistência à corrosão do

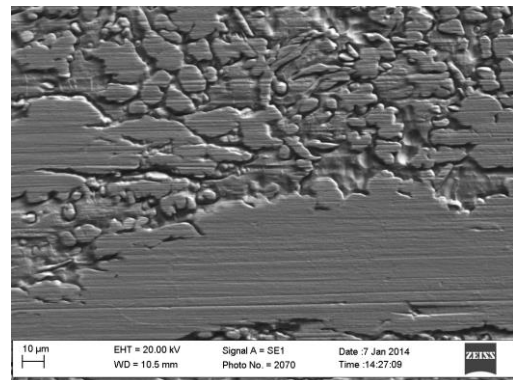
material permanece inalterada. Observa-se ainda que a média dos valores de Q_r/Q_a para as amostras do AID UNS S32304 sem tratamento térmico foi maior que para as amostras do AID UNS S31803. Isso demonstra o que já foi observado por Kovach [36] que, sendo a diferença básica entre os materiais utilizados o %Mo, essa diferença tem grande influência na resistência à corrosão por pites em meios contendo íons cloreto.

4.2.1. Análise pós ensaios de DL-EPR

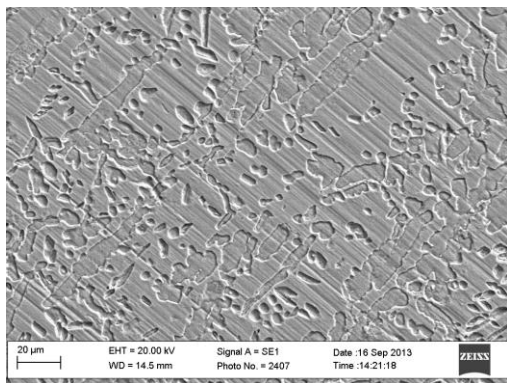
As micrografias tiradas após o ensaio de DL-EPR (figura 48) mostram que em todos os casos das amostras sem tratamento térmico, o UNS S31803 se mostrou mais resistente à corrosão localizada que o UNS S32304, conforme já destacado pelos valores de Q_r/Q_a , e o processo de corrosão aconteceu preferencialmente na fase γ nos dois AIDs estudados.



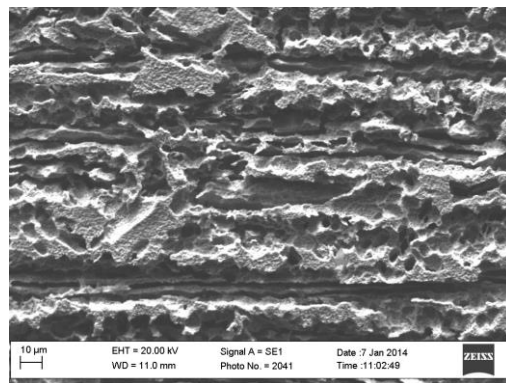
(a)



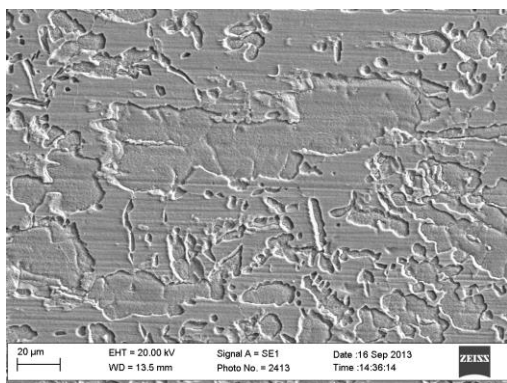
(b)



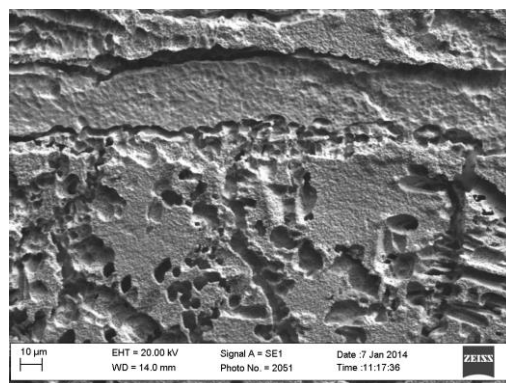
(c)



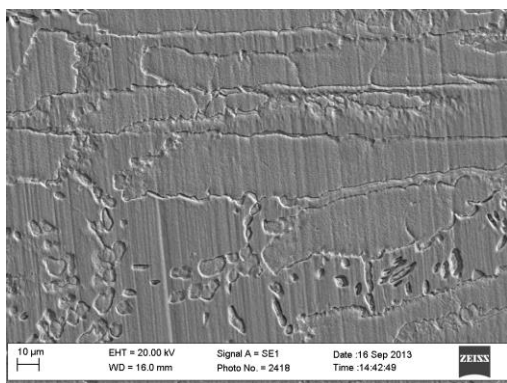
(d)



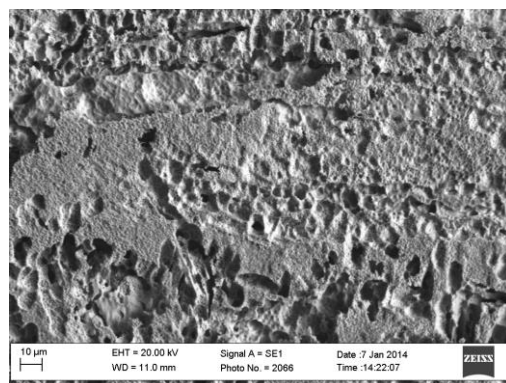
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 48: Micrografias após ensaio de DL-EPR. (a) UNS S31803 sem deformação, (b) UNS S32304 sem deformação, (c) UNS S31803 5% deformação, (d) UNS S32304 5% deformação, (e) UNS S31803 10% deformação, (f) UNS S32304 10% deformação, (g) UNS S31803 20% deformação, (h) UNS S32304 20% deformação.

Para as amostras com tratamento térmico, os valores de DL-EPR se mostraram crescente, conforme já citado anteriormente, tanto para o AID UNS S32304 quanto para o AID UNS S31803, ou seja, quanto maior o grau de deformação da amostra, maior o valor de Q_r/Q_a , e assim, maior a susceptibilidade do material à corrosão localizada.

Independente do tipo de FI estes precipitados são ricos em cromo e empobrecem as regiões adjacências neste elemento, tornando-as mais susceptíveis à corrosão localizada. Assim, quanto maior o %FI nas amostras, menor sua resistencia à corrosão, como observado. Por estar na categoria de Lean Duplex, o AID UNS S32304 tem uma menor resistência a corrosão em comparação aos duplex, este fato fica evidente na figura 49, pois mesmo com a presença de nitretos de cromo, a corrosão foi generalizada entre as microestruturas. O aumento no valor de DL-EPR justifica-se pela menor capacidade do filme passivo se manter íntegro tanto devido a maior a percentagem de fases intermetálicas quanto devido ao mais baixo PRE_N .

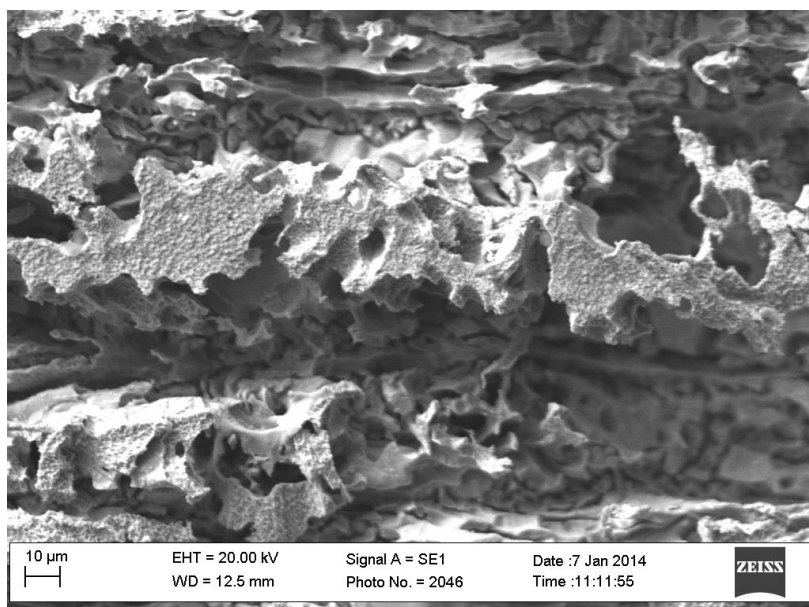


Figura 49: Microestrutura do AID UNS S32304 com tratamento térmico após ensaio de DL-EPR.

Já para o AID UNS S31803 foram identificadas duas fases intermetálicas nas amostras envelhecidas, a fase chi (χ), com composição química $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$, e o nitreto de cromo (Cr_2N). Ambas as fases ricas em cromo e a fase chi rica, também, em molibdênio, empobrecem as adjacências dos precipitados destes elementos, tornando-os mais susceptíveis a corrosão por pites em meios contendo íons cloreto.

A corrosão ocorreu preferencialmente nas adjacências das fases intermetálicas, como visto na figura 50. A presença de “vales” entre os contornos de grãos de δ/γ é uma indicativa da incapacidade do filme passivo se manter íntegro nesta região. Estas regiões são exatamente as vizinhanças das fases intermetálicas, conforme comparado com a figura 31.

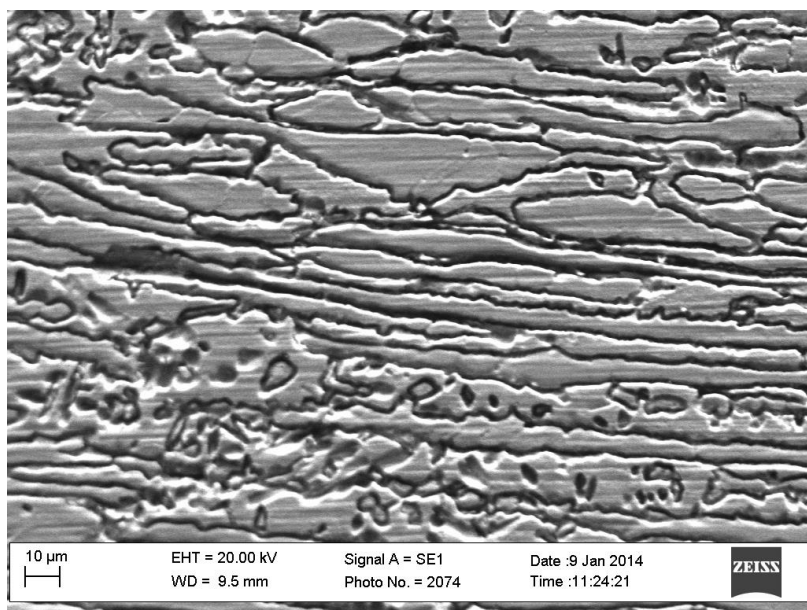


Figura 50: Microestrutura do AID UNS S31803 com tratamento térmico após ensaio de DL-EPR.

5. Conclusões

- Para diferentes graus de deformação plástica, é possível obter diferentes percentuais de fases intermetálicas, ou seja, quanto maior o grau de deformação da amostra, maior será a quantidade de fases intermetálicas na mesma.
- O tratamento térmico de 750°C por 30 minutos foi suficiente para precipitar nitreto de cromo (Cr_2N) na amostra UNS S32304 e precipitar fase chi (χ) e nitreto de cromo (Cr_2N) no AID UNS S31803.
- A deformação plástica (até 20%), na amostra, não foi capaz de interferir na degradação do filme passivo, não mostrando qualquer diferença nos ensaios de DL-EPR para as amostras somente submetidas aos TDP, sem tratamento térmico para os dois materiais.
- Para as amostras tratadas termicamente houve um aumento significativo nos ensaios de DL-EPR com o aumento no nível de deformação, devido a maior precipitação de fases intermetálicas nas amostras com maiores níveis de deformação nos dois tipos de AID.
- A influência do molibdênio ficou implicitamente comprovada tanto no que tange a cinética de precipitação de fases intermetálicas (o AID UNS S32304 apresentou menor cinética de precipitação de fases intermetálicas se comparado com o AID UNS S31803) quanto no tipo de fases intermetálicas que se formam (o AID UNS S32304, com baixo Mo, teve somente a formação de Cr_2N enquanto que o AID UNS S31803 apresentou além de Cr_2N a presença de fase χ).

6. Proposta para trabalhos futuros

- Avaliar de forma mais sistemática o efeito do Mo na cinética de precipitação de fases intermetálicas para outros tratamentos térmicos de envelhecimentos (outros tempos e temperaturas) tanto do ponto de vista de corrosão localizada quanto do ponto de vista de tenacidade à fratura em meios hidrogenados. Pois pode haver uma faixa de temperaturas em que o processo de precipitação de crescimento seja significativo no aço UNS S31803 e não significativo no aço UNS S32304;
- Avaliar a influência do percentual de Mo no processo de decomposição spinodal da ferrita δ na faixa de temperaturas entre 400°C-500°C;
- Avaliar a influência da soldabilidade em função do percentual em peso do Mo.

Referências

- [1] Silva, A. L. V. C., e Mei, P. R., **Aços e Ligas Especiais**, Editora Edgard Blücher, 2º Edição, 2006, ISBN 85-212-0382-9.
- [2] NILSSON, J.-O., CHAI, G. **The Physical Metallurgy of Duplex Stainless Steel**. Relatório técnico, Sandvik Materials Technology, R&D Center., 1997.
- [3] NILSSON, J.-O., CHAI, G. **Recent Development Of Duplex Stainless Steels**. Disponível em: <http://www.fdp.nl/fil/Duplex_%20Stainless_%20Steel_2.pdf>.
- [4] METALS HANDBOOK, **Welding, Brazing and Soldering**.,ASM International, v. 6, 1993.
- [5] LIMA, D. B. P. L., **Avaliação de soldabilidade do aço inoxidável superduplex UNS S32750**., Tese de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR, 2006.
- [6] NILSSON, J. O. Super Duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.
- [7] LEITE, R. A., **Avaliação da tenacidade a fratura de uma junta soldada de um aço inoxidável superduplex com a utilização de proteção catódica**., Tese de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM/UFRGS, 2009.
- [8] PINTO, P. S. G., **Avaliação da resistência ao impacto de juntas de aço inoxidável superduplex soldadas por GMAW pulsado com diferentes misturas gasosas**., Tese de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM/UFRGS, 2009.
- [9] Gunn, R. N. (Ed.) *Duplex Stainless Steels: Microstructures, Properties and Applications*. Abington Publishing, 1997.

- [10] REVIE, R. W., UHLIG, H. H. Corrosion and Corrosion Control. Wiley-Interscience, 2008.
- [11] "Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels", *International Molybdenum Association*, 2009.
- [12] Iris Alvarex-Armas, S. D. M. (Ed.). *Duplex Stainless Steels*. First ed. London, England, Wiley, 2009.
- [13] NILSSON, J. -O., WILSON, A., HUHTALA, T., et al. "Structural Stability os Super Duplex Stainless Steel Weld Metals and Its Depence on Tungsten and Cooper1, *Metallurgical and Materials Transactions A*,v. 27A, n. 2196-2208, 1996.
- [14] ALSARRAF, J. *Hydrongen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Satinless Steels*. Tese de Doutorado, Cranfield University, 2010.
- [15] CHARLES, J. Why and Where duplex stainless steel. In: Conference Duplex Stainless Steel 97. **Proceedings**. The Netherlands, 1997, p.29-42.
- [16] FOLKHARD, E. **Welding Metalurgy os Stainless Steels**. Springer-Verlag Wien, New York, 1988.
- [17] BAESLACK, W., LIPPOLD. J. C., Phase transformation behavior in duplex stainless steel wledments. **Metal construction**. v.20, n.1, p.26R-31R, 1988.
- [18] SOLOMON, H. D. e DEVINE, T. M. Duplex stainless steel – a tale of two phases, In Conference Duplex Stainless Steel 1994. Proceedings. Ohio, 1984, p. 693-757.
- [19] SHEK, C. H., WONG, K. W., LAI, J. K. L. Review of Temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. *Materials Science & Engeneering*. 1996, Vol 19, pp. 153-200.
- [20] CHARLES, J. Structure and mechanical properties of duplex stainless steels. In Conference Duplex Stainless Steel 94. Glasgow-Scotland, 1994. Proceedings. England, TWI, 1994, paper K1.

- [21] LULA, R. A. American Society for metals 1993.
- [22] PINTO, T. B., **Comportamento mecânico de um aço inoxidável duplex do tipo 2205 sob a influência da temperatura e precipitação de fases frágeis.**, Tese de D. Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2006.
- [23] NILSSON, J.-O.; e LIU, P. Aging at 400°C-600°C of submerged arc welds of 22%Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and effect on toughness and microstructure. **Materials Science Technology**, v.7, pp. 853-862, 1991.
- [24] POHL, M.; STROZ, O.; GLOGOWSKI, T., **Effect of intermetallic precipitations on the Properties of duplex stainless steel.**, Material Characterization, n.58, pp. 65-71, 2006.
- [25] **MAGALHÃES, M., MAGNABOSCO, R.** Formação de fase sigma em aço inoxidável duplex SAF 2205 – efeito de rápido aquecimento entre 700 e 900°C. UNIFEI. 2004. Pp 4-9, Relatório final de curso.
- [26] CALLISTER, Jr., W. D. Materials Science and Engineering: an Introduction. Department of Metallurgical engineering. University of Utah. 4th Ed. Salt Lake City, Utah, 1996 – Section 12.5.
- [27] ASM HANDBOOK – Volume 9 – Metallography and Microstructures. P. 228-293.
- [28] **LEE, K. M., CHO, H. S., CHOI, D. C.** Effect of isothermal treatment of SAF 2205 stainless steel on migration of d/g interface boundary and growth of austenite. Journal of Alloys and Compounds. 1999, Vol. 285, pp. 156-161.
- [29] MARTINS, M., **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência a corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau A.**, Tese de D.Sc., Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, IFSC/USP, 2006.

- [30] SMUNK, O. **Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steel.**, D.Sc. Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology.
- [31] RAMIREZ, A.; LIPPOLD, J. e BRANDI, S. “The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels”. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. August, 2003.
- [32] LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J.; **Welding metallurgy and weldability of stainless steels.**, Wiley-Interscience, 1 ed., 2005.
- [33] VITEK, J. M.; DAVID, S. A. The sigma phase transformation in austenitic stainless steels. **Welding Journal**. V. 65, n. 4, p. 106s-111s, 1986.
- [34] SRUTT, A. J.; LORIMIER, G. W. Structure property relationships of Zeron 100. In: Conference Duplex Stainless Steels’86, The Hague-The Netherlands, 1986. **Proceedings**. The Netherlands, Nederlands Instituut Voor Lastechniek, 1986, p.310-318.
- [35] BRANDI, S. **Estudo da soldabilidade do Aço Inoxidável Duplex DIN W. Nr. 1.4462 (UNS S31803).** São Paulo, 1992, 265p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [36] KOVACH, C. W., **High-Performance Stainless Steels.** Technical Marketing Resources.
- [37] CIHAL Vladimír, “Trends in the electrochemical polarization potentiodynamic reactivation method – EPR”, [Artigo] // **Chemical and biochemical engineering quarterly.** – 2006. – Vol. 21. – pp. 47-54.
- [38] WOLYNEC Stephan., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, [Livro] – EdUSP, 2003.

- [39] International Organization for Standardization. **ISO 12732:2006(E) : Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method)**. Suíça, 2006.
- [40] LI, X.; MIODOWNIK, A. P.; SAUNDERS, N. Modelling of materials properties in duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. v.18, ago. 2002, p.861-868.
- [41] THORVALDSSON, T.; ERIKSSON, H.; KUTKA, J.; SALWÉN, A. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel. **Stainless steels'84 Conf. Proceeding**. The Institute of Metals, London, p.101-105, 1985.
- [42] JACKSON, E. M. L. E. M.; VISSER, P. E.; CORNISH, L. A. **Distinguishing Between Chi and Sigma Phase in Duplex Stainless Steels Using Potenciostatic Etching**. Physical Metallurgy Division and Department of Metallurgy and Materials Engineering.
- [43] REICK, W., POHL M., PADILHA A. F. Steel Heat Treatment, metallurgy and Technologies, Metalurgia International. v.3, 1990, p 46-50.
- [44] LEAL, P. **Análise Crítica da Técnica de Reativação Eletroquímica Potenciocinética em Duplo Loop (DL-EPR) Aplicada a Aços Inoxidáveis Duplex: Limitações e Potencialidades**. Rio de Janeiro, 2013, 80p. Tese de Mestrado – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.