



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

ASPECTOS METALÚRGICOS E DE CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750 SOLUBILIZADO

Marcelo Miranda

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 Metalurgista.

Orientadores:

Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Kioshy Santos de Assis

Rio de Janeiro

Janeiro de 2011

ASPECTOS METALÚRGICOS E DE CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750 SOLUBILIZADO

Marcelo Miranda

PROJETO DE FORMATURA SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA
ESCOLA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE BACHAREL EM ENGENHARIA METALÚRGICA

Aprovada por:

Prof. Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos, D.Sc.

Prof. Oscar Rosa Mattos, Dr.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Eng. Kioshy Santos de Assis

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JANEIRO DE 2011

Miranda, Marcelo

Aspectos Metalúrgicos e de Corrosão do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750 / Marcelo Miranda. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2010.

X, 51 p.: Il.; 29,7 cm.

Orientador: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos e Kioshy Santos de Assis.

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2011.

Referências Bibliográficas: p.46-48.

1. Aço Inoxidável Super Duplex 2. Tratamento Térmico de Solubilização 3. Corrosão 4. DL-EPR 5. Nitretos de Cromo 6. Par Galvânico Ferrita/Austenita

A minha família

Agradecimentos

Desejo prestar agradecimentos as seguintes pessoas, sem as quais eu não teria conseguido chegar até aqui:

À minha família pelo seu apoio durante toda minha vida. Em especial ao meu pai, à minha mãe e ao meu irmão.

À minha namorada pelo seu amor e por esperar o fim dos meus estudos para vir para o Brasil.

A todos os professores do departamento de metalurgia e de materiais com os quais eu cursei matérias, pela orientação e pelos conhecimentos.

Aos meus amigos que me ajudaram ao longo dessa jornada.

Aos professores Oscar Rosa Mattos , Luiz Henrique de Almeida, Fernando Luiz Bastian e a professora Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos por sua orientação e atenção.

Aos amigos do LNDC. Em especial para o Kioshy Santos de Assis, Flávio Vieira Vasques de Souza e Felipe Parmagnani de Azevedo pela imensurável ajuda durante todo esse trabalho.

Resumo do projeto de formatura apresentado à UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau Bacharel em Engenharia Metalúrgica

ASPECTOS METALÚRGICOS E DE CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750 SOLUBILIZADO

Marcelo Miranda

Janeiro/2011

Orientador: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Kioshy Santos de Assis

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O aço inoxidável superduplex UNS S32750 foi submetido a tratamentos térmicos de solubilização nas temperaturas de 1120°C, 1220°C e 1300°C durante uma hora, seguido de resfriamento em água. A influência da temperatura nas relações ferrita/austenita e os tamanhos de grão foi avaliada através de metalografia quantitativa. As amostras solubilizadas foram submetidas a ensaios eletroquímicos utilizando a técnica de Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica com Dupla Varredura (DL-EPR) seguindo a norma ISO 12732. Também foram realizados ensaios de perda de massa segundo as recomendações das normas ASTM G1 e G31. O aumento da temperatura de solubilização acarretou crescimento do tamanho de grão, aumento da fração volumétrica da ferrita e diminuição do fator de forma. No ensaio de perda de massa a amostra solubilizada a 1120°C teve a maior resistência à corrosão. Com base nos ensaios de DL-EPR, a amostra solubilizada a 1120°C apresentou as maiores razões I_r/I_p e Q_r/Q_p , mesmo procedendo-se à normalização desses resultados em função dos tamanhos de grão. Esse resultado não apresenta correlação direta com a perda de massa nem com a possível precipitação de nitretos.

Palavras chave: DL-EPR, UNS S32750, corrosão, temperatura de solubilização.

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

Metallurgical and corrosion aspects of annealed super duplex stainless steel UNS S32750

Marcelo Miranda

January/2011

Advisor: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Kioshy Santos de Assis

Course: Metallurgical engineering

The UNS S32750 superduplex stainless steel was submitted to annealing treatments at 1120°C, 1220°C and 1300°C during one hour, followed by quenching in water. The influence of the temperature on the ferrite/austenite ratio and on the grain sizes was evaluated by quantitative metallography. The annealed samples were submitted to electrochemical tests employing the Double Loop-Electrochemical Potentiokinect Reactivation (DL-EPR) technique, according the ISO 12732 standard. Weight-loss measurements were also used as suggested by ASTM G1 and G31 standards. Raising the annealing temperature resulted in increasing grain sizes, higher ferrite volumetric ratio and diminishing shape factor. The samples solubilized at 1120°C presented the highest corrosion resistance according to weight-loss measurements. Based on DL-EPR results, the samples solubilized at 1120°C have the highest I_r/I_p and Q_r/Q_p ratios, even considering normalization by the grain size. This result does not show direct relation neither wither weight-loss measurements nor with possible nitride precipitation.

Key words: DL-EPR, UNS S32750, corrosion, annealing solution temperature.

Índice

1 – Introdução	1
2 – Revisão bibliográfica	2
2.1 – Apresentação geral dos aços inoxidáveis superduplex	2
2.2 – Transformações durante o aquecimento do superduplex:	3
2.3 – Consequências da tempera em água num superduplex solubilizado	7
2.3.1 – Efeito do resfriamento rápido no balanço ferrita/austenita.....	7
2.3.2 – Precipitação de nitretos de cromo durante o resfriamento acelerado.....	7
2.4 – Corrosão conceitos gerais.....	8
2.4.1 – Passivação	9
2.4.2 – Corrosão localizada no contorno de grão.	10
2.5 – Pares galvânicos no UNS S32750.....	11
2.6 – Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica DL-EPR.....	11
2.7 – Integração numérica e estatística	14
3 – Metodologia experimental.....	15
3.1 – Material e tratamento térmico	15
3.2 – Determinação da fração volumétrica.....	16
3.3 – Determinação do tamanho de grão	18
3.4 – Ensaio de perda de massa	19
3.5 – Ensaio de DL-EPR (ISO 12732)	20
3.6 – Ensaio de DL-EPR com eletrodo rotatório	21
3.7 – Medidas de EDS	21
4 – Resultados e Discussão	21
4.1 – Efeito da temperatura de solubilização no balanço entre as fases, na distribuição dos elementos de liga e no tamanho de grão	21
4.2 – Efeito da temperatura de solubilização na morfologia das fases	34
4.3 – Precipitação de nitretos de cromo	36
4.4 – Perda de massa	38
4.5 – DL-EPR	41
4.6 – DL-EPR 1000rpm.....	46
5 – Conclusões.....	47
6 – Referências.....	49

1 – Introdução

A exploração do petróleo em lâminas de água cada vez mais profundas vem exigindo aprimoramentos dos materiais devido às condições extremas em que estes operam. Em condições de pressão elevada e ambientes agressivos, o uso de materiais com melhores propriedades mecânicas e maior resistência à corrosão é crucial.

O acidente recente no Golfo do México acarretou na poluição de imensas zonas marinhas na costa dos Estados Unidos. Este acidente ambiental fez com que novas barreiras fossem criadas, por parte das autoridades governamentais americanas, em relação à exploração do petróleo. Além disso, a empresa responsável perdeu aproximadamente um terço do seu valor de mercado.

No Brasil, a extração do petróleo em águas ultra profundas pode vir a apresentar um elevado risco caso as melhores técnicas e os materiais mais resistentes e confiáveis não sejam adotados. Para garantir o desenvolvimento de todos os requisitos necessários para a extração desse petróleo de difícil acesso, a principal empresa de petróleo do Brasil vem realizando importantes investimentos no desenvolvimento de novas tecnologias.

Os aços inoxidáveis super duplex se apresentam como uma opção atraente neste cenário de águas profundas devido a sua boa resistência à corrosão e elevadas propriedades mecânicas. Estes aços são constituídos das fases ferrita e austenita, apresentando uma mistura das propriedades dos aços completamente ferríticos e austeníticos.

A exposição dessas ligas em determinadas faixas de temperatura pode acarretar na precipitação de diversas fases deletérias prejudicando as propriedades mecânicas e de corrosão. Este trabalho visa compreender o efeito da temperatura de solubilização na microestrutura e como essa pode vir a influenciar na resistência à corrosão do material.

Para atingir este objetivo, o aço inoxidável superduplex UNS S32750 foi submetido a tratamentos térmicos de solubilização nas temperaturas de 1120°C, 1220°C e 1300°C durante uma hora, seguido de resfriamento em água.

Foram determinadas as relações ferrita/austenita e os tamanhos de grão através de metalografia quantitativa utilizando software para tratamento das imagens segundo a norma ASTM 1382-97, com intuito de avaliar a influência da temperatura de solubilização no balanço entre as fases ferrita/austenita e no tamanho de grão. As amostras solubilizadas foram submetidas a ensaios eletroquímicos utilizando a técnica

de Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica com Dupla Varredura (DL-EPR) seguindo a norma ISO 12732 e a técnica de perda de massa segundo as recomendações das normas ASTM G1 e G31.

Outros aspectos como precipitação de nitretos de cromo, par galvânico entre as fases ferrita e austenita e um possível efeito dos produtos de corrosão na técnica DL-EPR foram avaliados.

2 – Revisão bibliográfica

2.1 – Apresentação geral dos aços inoxidáveis super duplex

Os aços inoxidáveis super duplex são constituídos basicamente de um sistema ternário Fe-Cr-Ni. A literatura geralmente apresenta esses aços de acordo com diferentes nomenclaturas. A tabela 1 apresenta alguns exemplos de ligas com as suas respectivas composições químicas.

Tabela 1: Composições químicas de alguns dos aços superduplex, adaptado de (MOREUIL, ARMAS, 2009) e (EURO-INOX, 2010).

USA		Norma Européia (NE)		C	Si	Mn	P max	S	N	Cr	Mo	Ni	Outros
Grade	ASTM	NE designação de nome	NE designação de número										
SAF 2507	UNS S32750	X2CrNiM oN25-7-4	1.4410	≤0,03	≤1,0	≤2,0	0,035	≤0,015	0,24 - 0,35	24,00 - 26,00	3,00 - 4,50	6,00 - 8,00	
255	UNS S32520	X2CrNiM oCuN25-6-3	1.4507	≤0,03	≤0,70	≤2,0	0,035	≤0,015	0,20 - 0,30	24,00 - 26,00	3,00 - 4,00	6,00 - 8,00	Cu:1,00 - 2,50
Zeron 100	UNS S32760	X2CrNiM oCuWN25-7-4	1.4501	≤0,03	≤1,00	≤1,0	0,035	≤0,015	0,20 - 0,30	24,00 - 26,00	3,00 - 4,00	6,00 - 8,00	Cu:0,50 - 1,00; W: 0,50 - 1,00

Estes aços são compostos pelas fases ferrita (CCC) e austenita (CFC). O melhor desempenho das propriedades mecânicas e de corrosão ocorre em microestruturas com frações aproximadamente iguais de ferrita e austenita sem a presença de outras fases secundárias, (MUTHUPANDI, 2003).

Os super duplex, quando comparados com aços austeníticos, apresentam maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão sob tensão, (NILSSON, 1992). Quando comparados com os aços ferríticos, tem menor suscetibilidade à fragilização

pelo hidrogênio, maior tenacidade à fratura e podem operar em temperaturas mais baixas sem o risco de fratura frágil, (NILSSON, 1992).

Um parâmetro bastante utilizado para avaliar a resistência à corrosão dos aços super duplex é o PREN (Pitting Resistance Equivalent Number). Nos super duplex este valor é maior do que 40, sendo calculado pela fórmula, (MOREUIL, ARMAS, 2009):

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

Ou

$$\text{PREN} = (\% \text{Cr}) + 3,3 (\% \text{Mo} + 0,5 (\% \text{W})) + 16 (\% \text{N}) \text{ para ligas com W.}$$

Modificações na composição química e tratamentos térmicos alteram a razão ferrita/austenita. No que concerne à composição química, o principal elemento austenitizante é o níquel. Outros elementos como o manganês, o carbono e o nitrogênio também favorecem a formação da austenita.

O principal elemento ferritizante é o cromo. O molibdênio e o silício também contribuem com a formação da ferrita. Dessa forma, foram estabelecidos o cromo e o níquel equivalentes. Estes são definidos respectivamente pelas seguintes fórmulas, (MAEHARA, 1983):

$$\text{Creq} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1,5(\% \text{Si}) \quad \text{Nieq} = \% \text{Ni} + 0,5(\% \text{Mn}) + 30(\% \text{C}) + 25(\% \text{N})$$

2.2 – Transformações durante o aquecimento do superduplex:

Este trabalho visa estudar o efeito da temperatura de solubilização nas propriedades do superduplex. Logo, tratamentos de envelhecimento a temperaturas inferiores a temperatura de solubilização [mínimo de 1070°C, (Sathirachindaa, *et al*, 2010)] não serão abordadas nesse texto. Inúmeras transformações podem ocorrer abaixo dos 1000°C, tais como: fase σ , fase R, fase χ , fase α' , dependendo sobretudo da taxa de resfriamento utilizada.

Com o aumento da temperatura, a fração volumétrica da ferrita aumenta e a fração volumétrica da austenita diminui, (GHOSH, MONDAL, 2008). Entretanto, esta não chega a zero para o UNS S32750, de acordo com cálculos termodinâmicos com o Thermo-Calc, (RAMIREZ, LIPPOLD, BRANDI, 2003).

A figura 1 mostra de forma qualitativa a variação da fração volumétrica da ferrita com o aumento da temperatura.

A variação da temperatura de solubilização acarreta em modificações nos coeficientes de repartição dos elementos de liga. O coeficiente de repartição é definido como a quantidade de um determinado elemento de liga que fica em solução sólida na ferrita ou na austenita. No caso do cromo, este elemento se concentra principalmente na ferrita em todas as faixas de temperatura. Desta forma o coeficiente de repartição do cromo na ferrita é maior do que o da austenita. Ou seja, a maior parte do cromo fica na estrutura da ferrita, (MOREUIL, ARMAS, 2009).

Foi visto que o aumento da temperatura de solubilização acarreta numa maior fração volumétrica de ferrita. Dessa forma, o aumento de volume da ferrita resulta em uma diminuição da concentração do cromo nesta fase, (Sathirachindaa, *et al*, 2010), (TAN, 2009).

No caso do Cr, do Mo e do Si, a quantidade desses elementos que chega na ferrita devido à decomposição da austenita é menor do que o efeito da diluição desses elementos devido ao maior volume da ferrita. Isto resulta num decréscimo do cromo equivalente na ferrita com o aumento da temperatura de solubilização (isto é, aumento da fração volumétrica da ferrita).

Na análise dos elementos níquel e nitrogênio, é possível utilizar a mesma lógica descrita acima. Sendo que neste caso, a chegada de mais Ni e N oriundos da decomposição da austenita são maiores do que o efeito da diluição desses elementos na ferrita. Dessa forma, o níquel equivalente na ferrita aumenta com o aumento da temperatura de solubilização (isto é, diminuição da fração volumétrica da austenita), (RAMIREZ, LIPPOLD, BRANDI, 2003).

É possível afirmar que em maiores temperaturas de solubilização a ferrita contém uma maior concentração de Ni e N e uma menor quantidade por volume de Cr, Mo e Si em solução sólida, (RAMIREZ, LIPPOLD, BRANDI, 2003), (Sathirachindaa, *et al*, 2010).

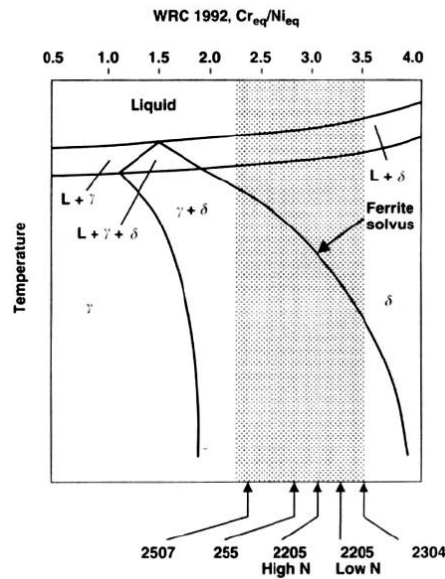
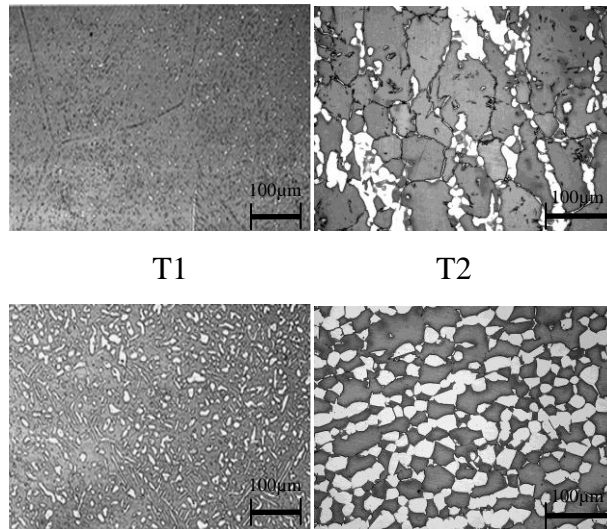
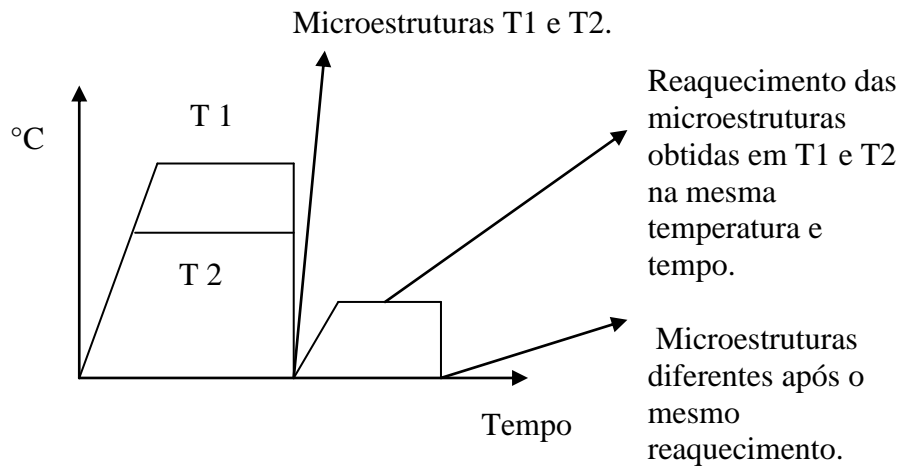


Figura 1 – Diagrama de fase pseudobinário, (LIPPOLD, KOTECKI, 2005).

Em toda transformação de fase, dado tempo suficiente, o aquecimento do material permite que este chegue ao balanço ferrita/austenita termodinamicamente estável. Entretanto, a morfologia da microestrutura final depende da microestrutura inicial conforme mostrou (CHEN, YEN, YANG, 2007). A figura 2 exemplifica este aspecto.

Suponha um mesmo aço super duplex que será solubilizado em duas temperaturas distintas T1 e T2. Sendo T1 muito elevado a microestrutura correspondente em um resfriamento rápido será aquela marcada por T1 na figura. Nesta condição a estrutura será basicamente ferrítica com alguma austenita nos contornos de grãos e dentro dos grãos da ferrita.

Por outro lado, aquela que foi solubilizada em T2 terá uma estrutura mais clássica com uma quantidade de austenita mais elevada. Se ambas amostras forem solubilizadas em uma mesma temperatura por um mesmo tempo, as estruturas finais obtidas serão distintas, embora a fração volumétrica de austenita final sempre tenderá a mesma. No caso da amostra T1 toda austenita estará praticamente precipitada dentro dos grãos da ferrita enquanto no segundo caso T2, haverá grãos de ferrita e austenita. Utilizando os conceitos de distribuição de elementos de liga citados nos parágrafos acima, a ferrita da microestrutura T1 esta mais saturada em N e Ni do que a ferrita da T2. Este maior grau de saturação de elementos gamagênicos na ferrita favorece a precipitação de austenita intragranular.



Envelhecimento a partir da amostra T1 Envelhecimento a partir da amostra T2

Figura 2 – Efeito da microestrutura inicial na final, considerando duas microestruturas iniciais diferentes. Adaptado de (CHEN, YEN, YANG, 2007).

2.3 – Consequências da têmpera em água num super duplex solubilizado

Um resfriamento acelerado a partir da temperatura de solubilização não permite que o material chegue à sua estrutura de equilíbrio na temperatura ambiente, o material apresenta uma microestrutura metaestável e muitas das características presentes em elevadas temperaturas são preservadas. Isto é válido quando os mecanismos são controlados por transformações difusionais. O resfriamento a partir de elevadas temperaturas retém grandes quantidades de lacunas. Este excesso, de defeitos pontuais, auxilia na nucleação heterogênea aumentando taxas de difusão substitucionais e/ou pelo alívio da energia oriunda do desarranjo de deformação, (PORTER, EASTERLING, 1992).

2.3.1 – Efeito do resfriamento rápido no balanço ferrita/austenita

Com o aumento da temperatura de solubilização a quantidade de ferrita aumenta, como já foi explicado no item 2.2. Altas taxas de resfriamento não permitem a formação de grandes quantidades de austenita e a estrutura, após o resfriamento, fica predominantemente ferrítica. Isto faz com que a ferrita fique supersaturada em N e Ni. Entretanto, a estrutura CCC apresenta um limite de solubilidade para esses elementos austenitizantes. Isto pode acarretar na nucleação heterogênea de austenita. Diferentes sítios de precipitação e morfologias podem ocorrer; por exemplo, filmes contínuos ao longo dos contornos de grão e grandes arranjos paralelos de agulhas precipitados dentro dos grãos de ferrita. Precipitados de austenita formados dentro dos grãos da ferrita se nucleiam em discordâncias ou inclusões (MONLEVADE, FALLEIROS, 2006). Austenita de Windmanstätten se forma em contornos de grão e tem o seu crescimento em direção ao interior dos grãos da ferrita. (MONLEVADE, GOLDENSTEIN, FALLEIROS, 2009) e (MOREUIL, ARMAS, 2009).

2.3.2 – Precipitação de nitretos de cromo durante o resfriamento acelerado

Quanto mais alta é a temperatura de solubilização, maior é a quantidade de ferrita. Com a diminuição da temperatura a ferrita simplesmente não comporta tanto N em solução sólida, mas devido a grande taxa de resfriamento o N não tem tempo suficiente para se difundir até um grão de austenita adjacente. Isto acarreta na

precipitação de nitretos de cromo dentro do grão da ferrita. Tanto a austenita quanto os nitretos de cromo competem pelo N em solução sólida na ferrita. Quanto mais rápido é o resfriamento, maior é quantidade de nitretos de cromo formados e menor é a quantidade de austenita formada durante o resfriamento, (RAMIREZ, LIPPOLD, BRANDI, 2003), (NILSSON, 1992) (PERREN, SUTER, 2000) e (ANGELINI, DE BENEDETTI, 2004).

Os nitretos de cromo podem apresentar duas composições químicas: Cr₂N ou CrN. Nenhum trabalho, até o presente momento, identificou o tipo CrN na liga UNS S32750 sendo identificado apenas o tipo Cr₂N neste material, (Sathirachindaa, *et al*, 2010).

2.4 – Corrosão conceitos gerais

Corrosão é um fenômeno eletroquímico que está relacionado com a natureza dos metais e dos eletrólitos, isto é, da interface metal-eletrólito. Um metal é constituído de íons positivos envoltos por uma nuvem de elétrons. Estes elétrons podem circular livremente em qualquer direção no material. A fase líquida é constituída de moléculas neutras, de cátions e ânions. A corrosão envolve troca de íons do metal para solução e de elétrons para espécies dissolvidas que irão se reduzir na superfície do metal. Este processo pode ser definido em dois tipos de reações. Reações anódicas tipo $M = M^{n+} + ne$ e reações catódicas, como exemplos, $2H^+ + 2e = H_2$ e $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$.

Um metal imerso numa solução adquire um potencial que é chamado de potencial de circuito aberto. Neste potencial as reações catódicas e anódicas tem a mesma velocidade, o que representa um estado estacionário. Normalmente, se este estado estacionário for um processo de corrosão este potencial é conhecido como potencial de corrosão.

Vamos analisar o seguinte exemplo para explicitar o processo de corrosão. O ferro imerso dentro da água tem o potencial de -0,4V. A água tem duas espécies que podem consumir elétrons, o O₂ dissolvido e o H⁺. O potencial dessas duas reações são 1,24V e 0V, respectivamente. O potencial do ferro se encontra abaixo dessas duas reações. Logo, é possível ter a reação anódica do ferro e as duas reações catódicas de consumo de elétrons. O oxigênio pode se adsorver na superfície do ferro, já o H⁺, dependendo do pH, precisa de uma maior energia de ativação para se adsorver na superfície do ferro nesse meio. Em meios neutros, pode-se considerar a redução do

oxigênio como o fator limitante para a corrosão do ferro, sendo representado pela seguinte reação catódica: $O_2+2H_2O+4e=4OH$. Esta simples análise engloba alguns dos principais conceitos de um processo de corrosão. Alguns deles serão abordados com maior rigor nas próximas seções.

2.4.1 – Passivação

O fenômeno de passivação consiste na formação de um filme de óxido na superfície do metal. A formação dessa camada protetora contra a corrosão depende do material e do meio no qual o metal se encontra imerso. Este mecanismo de proteção contra a corrosão se baseia na dificuldade de troca de elétrons, na superfície do metal, com as espécies do eletrólito, (MOREUIL, ARMAS, 2009).

Quanto mais aderente, uniforme e isolante elétrico for esta camada protetora, maior é a capacidade de proteção contra a corrosão. A velocidade com que este filme se forma e a dificuldade com que ele se rompe também são parâmetros de extrema importância no estudo da resistência à corrosão dos metais com capacidade de passivação.

Do ponto de vista do material, a passivação depende da presença de elementos de liga capazes de formar uma camada de óxido na superfície do metal. O principal responsável pela passivação nos aços inoxidáveis é o cromo. Entretanto, outros elementos também contribuem com a formação desse filme protetor, (MOREUIL, ARMAS, 2009).

Analisando a passivação pelo lado da solução no qual o metal se encontra imerso, a formação do filme passivo depende principalmente do pH e do poder oxidante da solução. O poder oxidante é a capacidade com que as reações catódicas consomem elétrons.

A maioria dos metais não é capaz de formar um filme passivo em valores de pH da ordem de 1. Nestas condições de elevada acidez, a formação de uma camada de óxido pode vir a ocorrer em maiores valores de potencial (isto é, maiores poderes oxidantes). Como técnica de caracterização desse processo é possível citar as diversas curvas de DL-EPR que serão apresentadas posteriormente. Nessas, em valores mais baixos de potencial, não é possível a formação de um filme passivo. Já com o aumento do potencial, é atingida a corrente necessária para a formação desse óxido protetor.

2.4.2 – Corrosão localizada no contorno de grão.

No tópico anterior foi visto que a formação do filme passivo depende de alguns elementos em solução sólida na matriz. Neste item, discutiremos como essa proteção pode ser afetada pela precipitação de fases deletérias ricas em elementos de liga que contribuem com a formação do filme passivo.

O contorno de grão é uma zona energeticamente favorável para a nucleação heterogênea. Essa região é energeticamente mais favorável para localização de ataque corrosivo do que o interior dos grãos. Isto ocorre mesmo na ausência de precipitados, devido à presença preferencial de toda sorte de defeitos existentes no material.

Foi apresentado anteriormente que o cromo é o principal responsável pela formação do filme passivo nos aços inoxidáveis. O cromo em solução sólida não se encontra ligado quimicamente, sendo capaz de participar na formação do filme passivo quando possível.

A precipitação de alguma fase rica em cromo faz com que este elemento fique ligado quimicamente a outros. Dessa forma o precipitado “rouba” o cromo da solução sólida, diminuindo a capacidade de passivação da matriz. Isto acarreta num empobrecimento local desse elemento de liga em volta do precipitado e localização da corrosão.

Em situações em que o próprio elemento de base da matriz é o responsável pela formação do filme passivo, a corrosão localizada pode ser explicada por uma diferença de potencial entre o precipitado e a matriz. Por exemplo: nas ligas de Al-Cu a precipitação nos contornos de grão ricos em cobre acarreta na corrosão intergranular do Al, criando dessa forma um micro par galvânico entre a matriz e o precipitado, (REBOUL).

É importante ressaltar que a precipitação pode acarretar na corrosão localizada dos contornos de grão mesmo que o filme passivo não esteja presente. Isto ocorre devido à formação de um micro par galvânico entre o precipitado e a matriz.

Vale lembrar que a precipitação não ocorre exclusivamente nos contornos de grão. Fases com menor energia interfacial com a matriz e matrizes com maiores níveis de saturação podem acarretar na precipitação dentro dos grãos. Este modo de precipitação também acarreta na diminuição da resistência a corrosão do material, caso estes precipitados contenham elementos que contribuam com a passivação.

2.5 – Pares galvânicos no UNS S32750

O contato eletroquímico de materiais com composições químicas diferentes pode acarretar em corrosão preferencial de um deles. O material com o maior potencial se comporta como um catodo e o material com o menor potencial se comporta como anodo, fenômeno este conhecido como corrosão galvânica.

O material em estudo nesse trabalho apresenta três fases com composições químicas diferentes. A fase ferrita rica em elementos ferritizantes, a fase austenita rica em elementos gamagênicos e a fase nitreto de cromo de composição Cr_2N .

Segundo medidas de Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) realizadas no UNS S32750 a ferrita apresenta um potencial mais baixo do que a austenita. Os nítretos em geral são muito pequenos para serem medidos individualmente. Entretanto, os nítretos de maiores tamanhos, em amostras temperadas em água e envelhecidas, apresentam um potencial maior do que o da ferrita e o da austenita. (Sathirachindaa, *et al*, 2010).

2.6 – Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica DL-EPR

Esta técnica eletroquímica tem como o objetivo a determinação do grau de sensibilização em aços inoxidáveis, (CIHAL, 2006) e (WOLYNEC, 2003).

O ensaio DL-EPR consiste basicamente numa curva de polarização. Neste ensaio eletroquímico são feitos ciclos de varredura de potencial. Neste caso, um ciclo é definido como a varredura a partir do potencial de corrosão em direção a potenciais mais elevados, seguido do retorno ao potencial de corrosão.

A figura 3 apresenta esquematicamente a variação cíclica do potencial. Inicialmente, a amostra é deixada em circuito aberto (isto é, no potencial de corrosão) por um tempo fixo. Determinado o potencial de corrosão, é aplicada uma sobretensão anódica em relação a este potencial. Em seguida, é aplicada uma varredura no sentido catódico até o potencial de corrosão. Este ciclo pode ser repetido várias vezes. As setas 1 e 2 da Figura 3 indicam os sentidos das varreduras de potencial.

A montagem da célula eletroquímica consiste numa célula padrão com três eletrodos, a saber: eletrodo de trabalho, referência e contra eletrodo de platina.

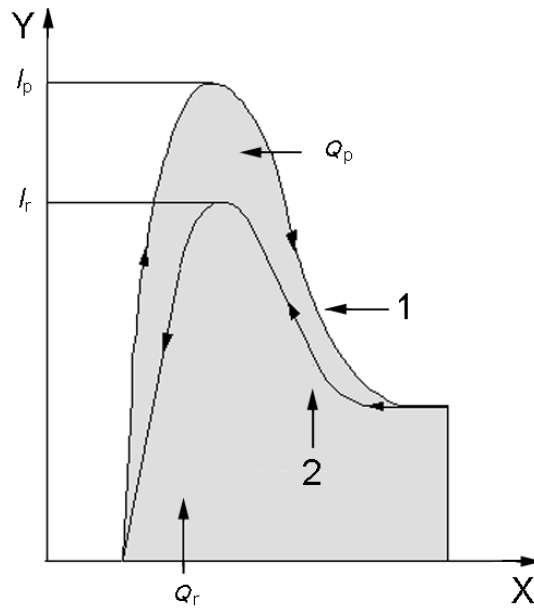


Figura 3 – Representação esquemática da variação cíclica do potencial. X= potencial, Y= corrente, 1= varredura no sentido anódico (curva de ida) e 2= varredura no sentido catódico (curva de volta).

É possível extrair os seguintes valores da figura 3:

O valor máximo do ciclo 1, o ciclo da ida. Representado pelo valor I_p ;

O valor máximo do ciclo 2, o ciclo da volta. Representado pelo valor I_r ;

A área sob a curva do ciclo 1, . Representado pelo valor Q_p ;

A área sob a curva do ciclo 2,. Representado pelo valor Q_r ;

Em seguida, são calculadas as razões I_r/I_p e Q_r/Q_p . Quanto maior esse valor, maior é o grau de sensibilização da amostra. Estes valores podem ser normalizados pelo tamanho de grão da amostra de acordo com as equações 1 e 2. Sendo L = tamanho de grão em cm; A = área da amostra em cm^2 ; G tamanho de grão determinado pela norma ISO 643.

$$\frac{I_r}{I_p} = \frac{I_r * A}{L * I_p} = \frac{I_r}{I_p * 10 * \sqrt{2^{G+5}}} \text{ Equação 1}$$

$$\frac{Q_r}{Q_p} = \frac{Q_r * A}{L * Q_p} = \frac{Q_r}{Q_p * 10 * \sqrt{2^{G+5}}} \text{ Equação 2}$$

No potencial de corrosão a amostra não apresenta filme passivo. Com o aumento do potencial a corrente vai aumentando, até ser atingida a corrente necessária para a

formação do filme passivo. Quando este começa a se formar, a corrente cai e o potencial vai aumentando sem aumento do valor de corrente. Isto é, a amostra se encontra dentro do regime passivo.

Durante a varredura no sentido oposto (diminuição do potencial), o filme passivo vai sendo rompido na medida em que o potencial diminui. Nas zonas sensibilizadas, o filme passivo é rompido mais facilmente.

As zonas em que o filme passivo se rompe mais facilmente são as principais responsáveis pela corrente no ciclo da volta.

Quando o potencial retorna ao potencial de corrosão todo o filme passivo foi rompido. Entretanto, as zonas não sensibilizadas demoram mais tempo para romper o filme passivo. De tal forma que estas contribuem menos com os valores de corrente do ciclo da volta.

Se a taxa de varredura fosse muito lenta, mesmo numa amostra não sensibilizada, as curvas de ida e de volta estariam sobrepostas em relação aos valores de corrente pois, a taxa em que o potencial é diminuído seria menor do que a taxa em que o filme é rompido em regiões não sensibilizadas.

Agora supondo que a taxa de varredura fosse muito rápida. Neste caso dV/dt pode ser muito mais rápida que a taxa de dissolução do filme passivo das zonas sensibilizadas. Nestas condições, a curva de volta pode vir a ficar praticamente com o mesmo valor da corrente de passivação.

As discussões apresentadas nos dois parágrafos acima corroboram que a taxa de varredura é um parâmetro de grande importância nessa técnica.

Foi visto nos itens anteriores que a resistência do filme passivo esta relacionada com a presença dos elementos em solução sólida e que a composição química da ferrita varia de acordo com a temperatura de solubilização. Essa mudança na quantidade de elementos em solução sólida na ferrita pode acarretar em diferentes taxas de formação e de rompimento do filme passivo.

Também foi visto que a variação da fração volumétrica da ferrita e da austenita acarreta na mudança da quantidade de elementos em solução sólida em cada fase. Por estes motivos, um desbalanço entre a fração volumétrica da ferrita e da austenita pode vir a ter um efeito deletério na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex. Em temperaturas de solubilização mais elevadas, onde a quantidade ferrita é maior, a ferrita pode sofrer um ataque preferencial em relação à austenita.

No item 2.3.2 foi visto que o resfriamento rápido a partir da temperatura de solubilização acarreta na precipitação de nitretos de cromo. Os nitretos de cromo podem ter um efeito deletério na resistência do filme passivo na medida em que este precipitado retira cromo e nitrogênio da solução sólida.

Além dos aspectos apresentados até agora, outros parâmetros como temperatura e composição do eletrólito influenciam no ensaio DL-EPR. A escolha das melhores condições de execução dessa técnica esta relacionada com a taxa de varredura do potencial, a temperatura e a concentração do eletrólito. A escolha inadequada desses parâmetros pode acarretar em uma perda de sensibilidade de detecção do grau de sensitização do material, (BO, 2009).

2.7 – Integração numérica e estatística

A idéia básica da integração numérica é a substituição de uma função $f(x)$ por um polinômio qualquer, permitindo assim a integração.

Existem diversos métodos numéricos para a integração. O método dos Trapézios Repetidos garante uma boa aproximação da função e é de fácil execução. Este é calculado pela equação 3, sendo $h = f(X_{i+1}) - f(X_i)$.

$$\int_{x_0}^{x_m} f(x)dx = \frac{h}{2} [f(x_0) + [\sum_{n=1}^{m-1} f(x_n)] + f(x_m)] \text{ Equação 3}$$

Todas as barras de erros apresentadas em todos os gráficos deste trabalho são os intervalos de confiança com risco de 5%. Estes foram calculados de acordo com a equação 4, onde: D = desvio padrão; $t(n)$ pode ser obtido na norma ASTM E1382; n = números de amostras.

$$\frac{D * t(n)}{\sqrt{n}} \text{ Equação 4}$$

Neste trabalho foi utilizado o teste de comparação de duas médias para verificar se duas médias determinadas a partir de duas populações de amostras apresentam uma diferença significativa.

O teste de comparação de duas médias permite afirmar com um risco escolhido se essas duas médias são estatisticamente diferentes.

Sejam M1 e M2 as médias de uma característica das populações X e Y. Onde os desvios padrões de X e Y são aproximadamente iguais. Os parâmetros m e n são os números de ensaios realizados de X e Y respectivamente. S_x e S_y são as variâncias de X e Y respectivamente.

O objetivo é a verificação da hipótese de que M1=M2. Isto não é verdade se |T|>t_{1-α/2}. T é calculado pelas equações 5 e t é fornecido em tabelas de distribuição de T Student. Neste trabalho qualquer afirmativa considerando a comparação de duas médias apresenta uma incerteza de 5% (α=0,05) e foi calculada segundo a metodologia aqui apresentada. Esta metodologia pode ser obtida em (PINHEIRO *et al*, 2009)

$$T = n \frac{M1-M2}{\sqrt{S^2 * (\frac{1}{m} + \frac{1}{n})}} \quad S^2 = \frac{(m-1)*S_X + (n-1)*S_Y}{m+n-2} \quad \text{Equações 5}$$

3 – Metodologia experimental

3.1 – Material e tratamento térmico

O material utilizado foi cortado a partir de um tubo do aço inoxidável super duplex UNS S32750 com composição química (% em peso) de acordo com a tabela 2.

Tabela 2 – Composição química do material.

Fabricante	Corrida	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
SANDVIK	519644	0,015	0,32	0,46	0,019	0,0007	25,6	6,51	3,88	0,12	0,28

Foram realizados tratamentos térmicos de solubilização nas temperaturas de 1120°C, 1220°C e 1300°C durante uma hora. Ao termino de 1 hora, as amostras foram temperadas em água.

Todas as amostras foram retiradas, de um tubo constituído da liga UNS S32750, longe do cordão de solda. A figura 4 apresenta o esquema de corte utilizado na preparação das amostras. O tubo foi cortado com disco em segmentos de aproximadamente 10 cm. Desses segmentos foram cortadas, com Isomet, amostras planas com cerca de 1,2cm². Essas amostras foram destinadas à caracterização microestrutural e ensaios de corrosão.

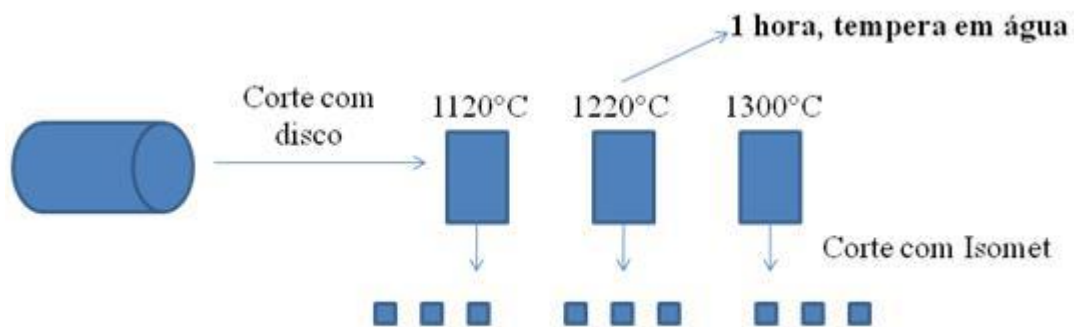


Figura 4 – Esquema de corte das amostras.

3.2 – Determinação da fração volumétrica

Todas as amostras foram polidas até a pasta de diamante de 1 μ m. Em seguida, as amostras foram atacadas eletroliticamente com NaOH (40% em massa) na temperatura ambiente com uma diferença de potencial de 3V durante 12 segundos. Este ataque acarreta num contraste bastante significativo entre a ferrita (mais escura) e a austenita (mais clara).

As amostras atacadas foram levadas ao microscópio ótico e foram retiradas 20 micrografias num aumento de 200 vezes.

Estas micrografias foram analisadas com o auxílio do ImagePro. Tons de cinza foram escolhidos manualmente de tal forma a garantir a melhor separação entre as fases. Feito isso, foram calculadas as frações volumétricas com o auxílio do Image-Pro Plus, segundo as recomendações da ASTM 1382-97.

As figuras 5 e 6 mostram a metodologia utilizada no cálculo da fração volumétrica. A figura 5 ressalta o contraste bastante evidente entre a ferrita (escura) e a austenita (clara). A figura 6 mostra como a separação das duas fases foi feita através do contraste de tonalidade.

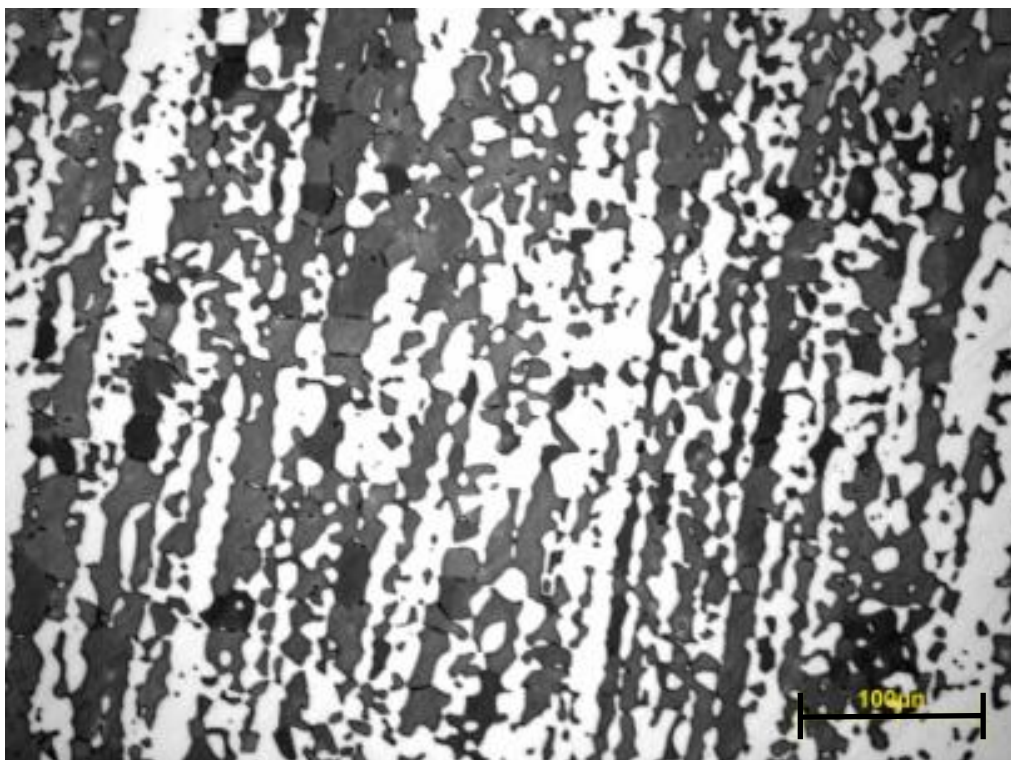


Figura 5 – Micrografia da amostra solubilizada a 1120°C.

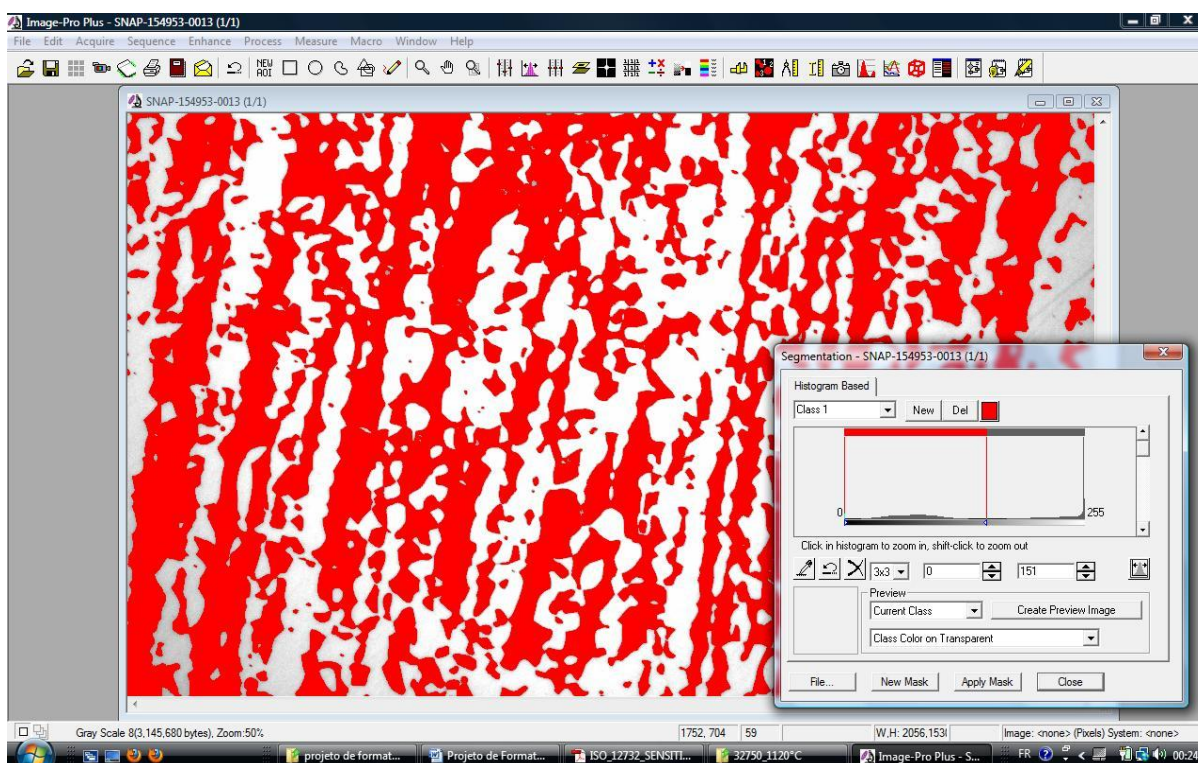


Figura 6 – Separação das fases pelo contraste. Mesma micrografia da Figura 5.

3.3 – Determinação do tamanho de grão

As amostras foram polidas até a lixa 600, em seguida foi feito um polimento eletrolítico em solução de ácido perclórico 60ml + 940ml etanol durante um minuto e trinta segundos com uma ddp de 3V na temperatura ambiente. Após o polimento eletrolítico, as amostras foram atacadas eletroliticamente em ácido nítrico (30% em massa) durante 12 segundos com uma diferença de potencial de 3V na temperatura ambiente.

As amostras solubilizadas nas temperaturas de 1220°C e 1300°C foram levadas ao microscópio ótico e cerca de 30 micrografias foram retiradas num aumento de 200 vezes. Para a amostra solubilizada a 1120°C foi utilizado um aumento de 500 vezes e cerca de 40 imagens foram retiradas. Em seguida essas amostras foram analisadas com o ImagePro. Com o auxílio desse Software, foram medidos aproximadamente 300 grãos na direção de laminação e aproximadamente 300 grãos na direção perpendicular a direção de laminação. Foi calculada a média das duas direções, determinando o tamanho de grão da amostra. Todas as recomendações da ASTM 1382-97 foram seguidas.

A figura 7 mostra claramente os contornos de grão da ferrita e da austenita.

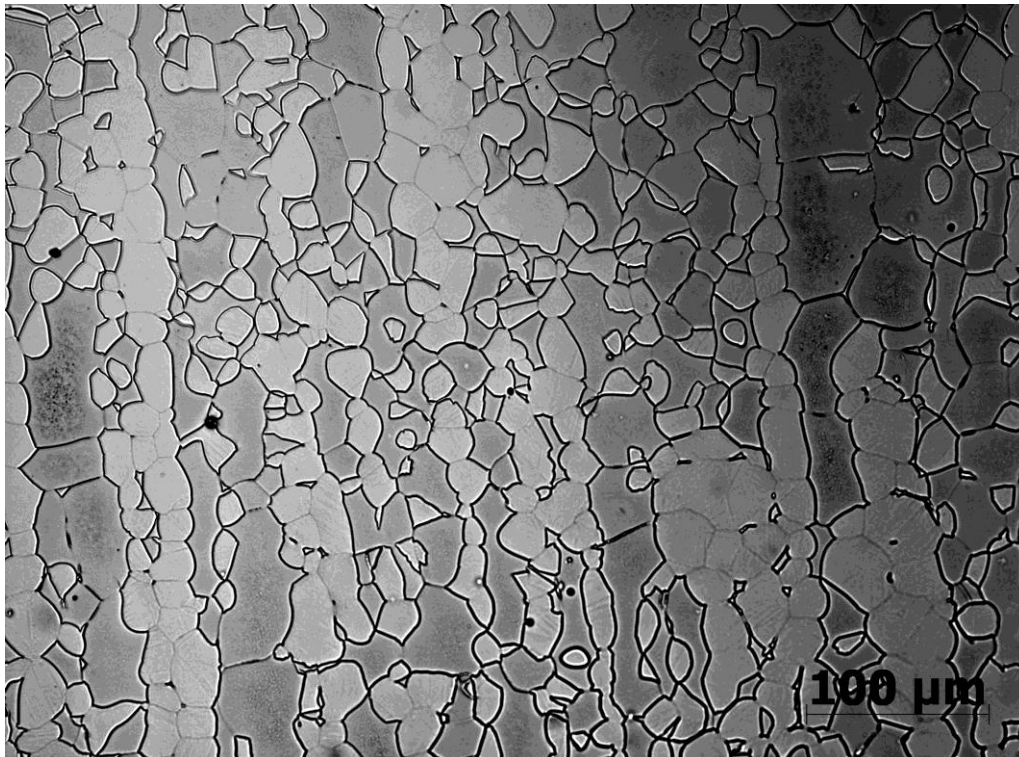


Figura 7 – Micrografia mostrando os grãos da ferrita e da austenita a 1220°C.

3.4 – Ensaio de perda de massa

Todas as amostras foram polidas até a lixa 600 em todas as suas 6 faces. Foram utilizadas 3 amostras para cada uma das temperaturas de solubilização. Antes da realização do ensaio, as amostras foram imersas num banho de etanol com vibração ultrasônica durante uns 10 minutos. Em seguida, estas foram secadas e pesadas numa balança com precisão de 0,0001g.

Para evitar a corrosão por crêvice, as amostras foram penduradas com uma linha de nylon evitando o contato uma com as outras e com a parede do recipiente. A figura 8 mostra a montagem do ensaio.

O tempo de imersão, na solução de 1 litro de HCl 3M, foi de 24 horas na temperatura ambiente. A norma exige no mínimo 5ml/cm², foi utilizado um volume de eletrólito superior ao exigido pela norma. Passadas as 24 horas, as amostras foram retiradas ao mesmo tempo e imersas em água. Todas as amostras foram limpas com sabão de coco e esfregadas delicadamente. Em seguida as amostras foram limpas com etanol, secadas e pesadas. Foram feitas observações no microscópio ótico.

Antes de realizar o ensaio, a limpeza dos produtos de corrosão com ácido nítrico a 60°C durante 20 minutos foi feita numa amostra neutra. Foi observada uma corrosão insignificante do metal de base de 0,0002 g.

Depois da observação no microscópio ótico, as amostras foram imersas durante 20 minutos num béquer com a solução descrita no parágrafo acima. Em seguida as amostras foram limpas com etanol e pesadas.

As recomendações das normas G1 (Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens) e G31 (Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals) foram seguidas.

A taxa de corrosão pode ser calculada através da equação 6. Onde T= tempo (horas=h), $K=10^4 * D$ (g/m²*h), W= perda de massa (g), D=densidade da amostra (g/cm³).

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{K*W}{A*T*D} \text{ Equação 6.}$$

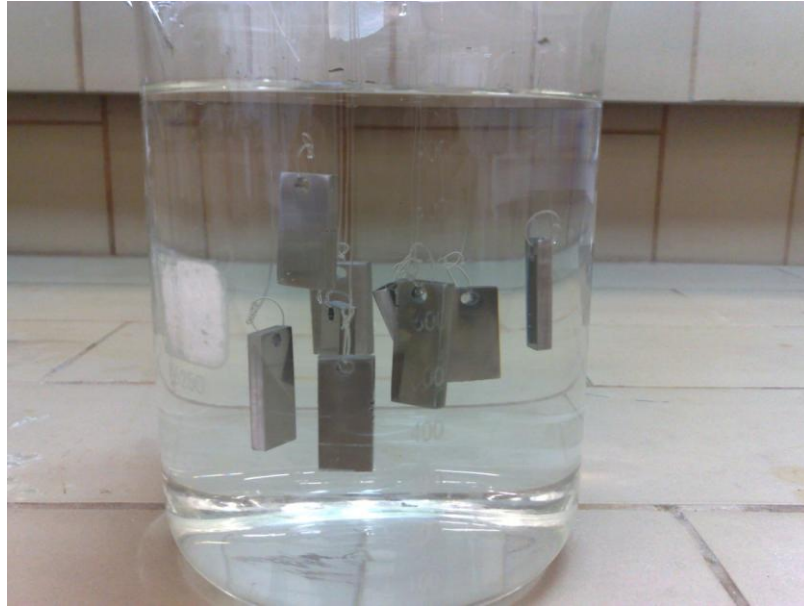


Figura 8 – Ensaio de perda de massa.

3.5 – Ensaios de DL-EPR (ISO 12732)

Os eletrodos de trabalho foram revestidos com resina de tal forma que apenas uma das faces ficasse exposta ao eletrólito. O contato elétrico foi feito com um fio de liga Cr-Ni soldado na amostra. A interface entre a resina e o metal em contato com a solução foi revestida com verniz para evitar a corrosão por crêvice. A área em contato com o eletrólito foi medida com um paquímetro antes de cada ensaio.

Todos os ensaios de DL-EPR utilizaram a mesma taxa de varredura e foram feitos na temperatura ambiente. Antes de cada ensaio as amostras foram polidas até a lixa 600 e a solução foi descartada após cada ensaio. Foi utilizado um eletrólito com concentração de 3M de HCl.

O tempo de estabilização do potencial de corrosão foi o mesmo para todas as amostras, 15 minutos. A taxa de varredura foi 0,56 mV/s. A sobretensão foi de 700mV em relação ao potencial de corrosão. Foram feitos três ciclos de varredura nessas condições. Foram utilizados apenas os valores do segundo ciclo.

O potencial foi medido com uma referência de calomelano saturado ($E_{cal} = 0,242 + E_{hidrogênio}$). Foi utilizado um contra eletrodo de platina.

3.6 – Ensaios de DL-EPR com eletrodo rotatório

A norma ISO 12732 não prevê o uso de eletrodos rotatórios. Entretanto, essa modificação foi feita para avaliar um possível efeito dos produtos de corrosão que ficavam aderidos na superfície da amostra. Todas as condições do ensaio DL-EPR, descritas no item anterior, foram mantidas constantes.

A rotação utilizada foi de 1000 rpm. Foram analisadas apenas as amostras solubilizadas a 1120°C e a 1300°C.

3.7 – Medidas de EDS

A variação, com a temperatura de solubilização, da distribuição dos elementos de liga em solução na ferrita foi analisada através da técnica EDS. Para cada uma das temperaturas de solubilização foram analisados 10 feixes.

É importante ressaltar que os resultados dessa técnica podem ser utilizados de forma semi-quantitativa dependendo da metodologia adotada. Todas as análises de MEV/EDS foram realizadas na camada $K\alpha_1$ e a energia de corte foi a do carbono.

4 – Resultados e Discussão

4.1 – Efeito da temperatura de solubilização no balanço entre as fases, na distribuição dos elementos de liga e no tamanho de grão

A sequência de micrografias da figura 9 mostra qualitativamente o aumento da fração volumétrica da ferrita com o aumento da temperatura de solubilização. A figura 10 mostra o aumento da porcentagem de ferrita com o aumento da temperatura de solubilização.

O aumento da temperatura de solubilização acarreta um aumento de volume da ferrita. Isto acarreta uma diluição dos elementos de liga que se encontram predominantemente dissolvidos na ferrita. A figura 11 apresenta o efeito da diminuição do cromo equivalente na ferrita.

Em temperaturas de solubilização mais elevadas, a quantidade de austenita diminui. Logo, uma maior quantidade dos elementos presentes na austenita fica na

ferrita. Esta entrada de “novos” elementos de liga na ferrita faz com que o níquel equivalente aumente. A figura 12 apresenta esse efeito.

A variação da distribuição dos elementos de liga foi avaliada por (RAMIREZ, LIPPOLD, BRANDI, 2003) e (Sathirachindaa, et al, 2010). Estes autores também constataram que o níquel equivalente aumenta e o cromo equivalente diminui, na ferrita, com o aumento da temperatura.

A figura 13 mostra a localização dos feixes e as tabelas 3, 4, 5 apresentam os percentuais em peso das análises com EDS. Nestas tabelas é possível constatar o aumento do níquel e a diminuição do cromo na ferrita com o aumento da temperatura de solubilização.

As figuras 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 apresentam os espectros de energias dos 10 feixes focalizados na ferrita solubilizada a 1120°C. As figuras 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33 apresentam os espectros de energias dos 10 feixes focalizados na ferrita solubilizada a 1220°C. As figuras 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43 apresentam os espectros de energias dos 10 feixes focalizados na ferrita solubilizada a 1300°C.

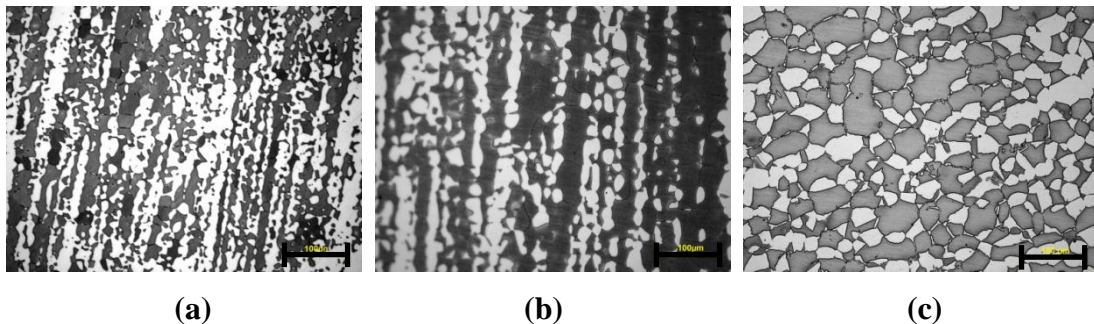


Figura 9 – Micrografia (a) 1120°C, (b) 1220°C e (c) 1300°C.

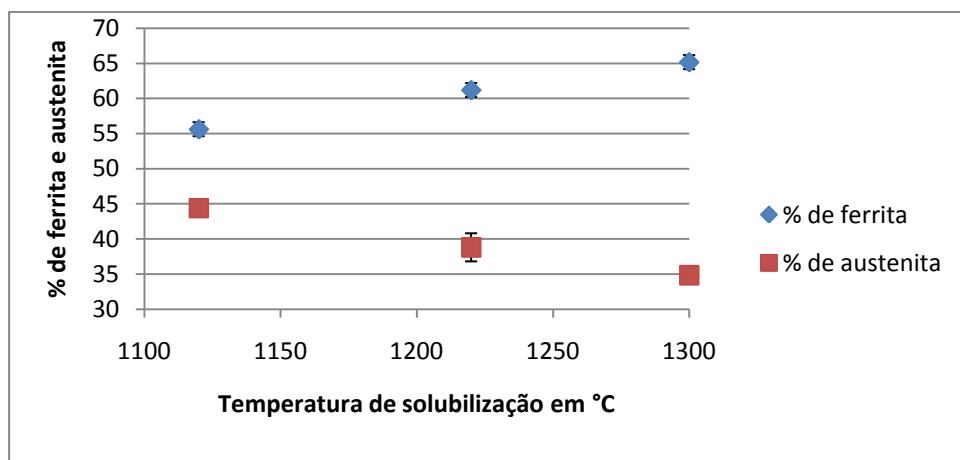


Figura 10 – Efeito da temperatura de solubilização no balanço entre as fases

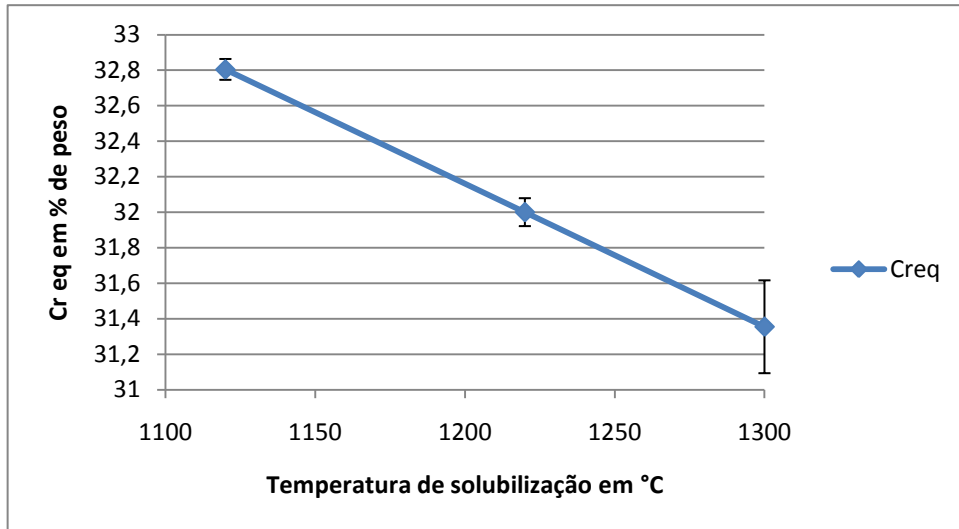


Figura 11 – Efeito da temperatura de solubilização no Cr eq da ferrita

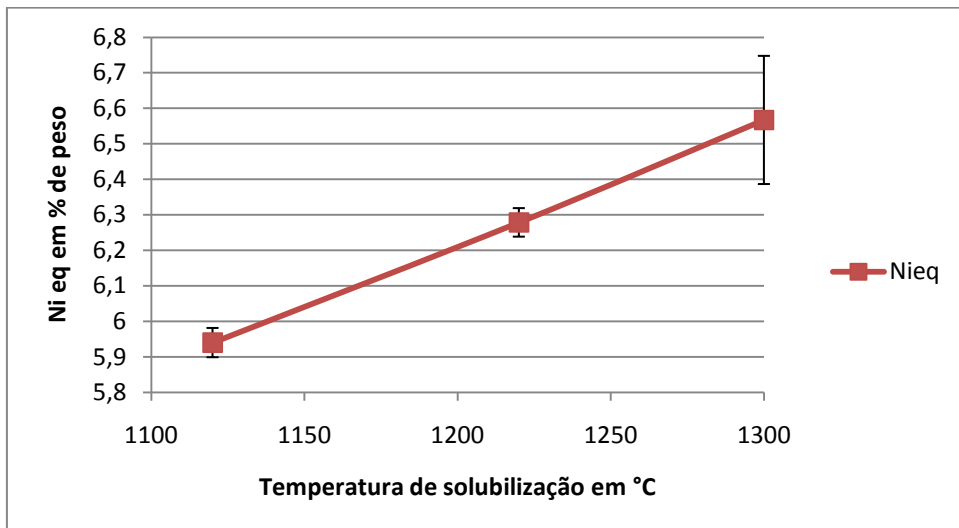


Figura 12 – Efeito da temperatura de solubilização no Ni eq da ferrita.

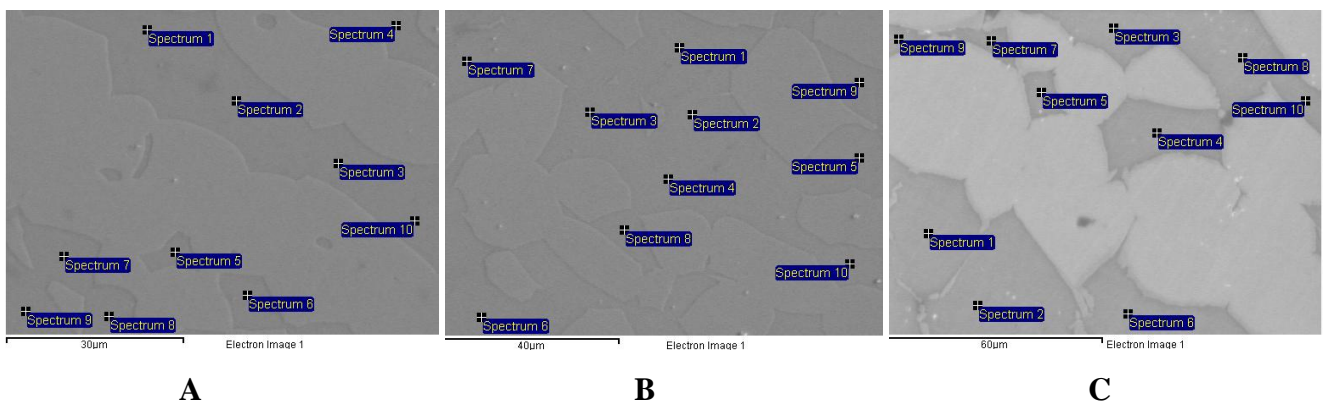


Figura 13 – Localização dos feixes, A 1120°C, B 1220°C, 1300°C.

Tabela 3 – Espectros na ferrita da amostra solubilizada a 1120°C, valores em % peso.

Feixe	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
1	0,48	26,99	1,13	61,02	5,43	4,95	100,00
2	0,46	27,17	1,01	60,98	5,38	5,00	100,00
3	0,48	27,10	1,05	60,87	5,48	5,01	100,00
4	0,48	27,15	1,07	61,03	5,41	4,86	100,00
5	0,47	27,07	1,09	61,03	5,34	5,00	100,00
6	0,48	27,09	1,10	61,04	5,29	5,00	100,00
7	0,49	26,97	1,12	60,96	5,43	5,03	100,00
8	0,46	27,11	1,08	60,81	5,41	5,14	100,00
9	0,50	27,19	1,08	60,91	5,37	4,94	100,00
10	0,48	27,07	1,11	60,85	5,44	5,04	100,00
Média	0,48	27,09	1,08	60,95	5,40	5,00	100,00
Dsv. Padrão	0,01	0,07	0,03	0,08	0,06	0,07	
Max.	0,50	27,19	1,13	61,04	5,48	5,14	
Min.	0,46	26,97	1,01	60,81	5,29	4,86	

Tabela 4 – Espectros na ferrita da amostra solubilizada a 1220°C, valores em % peso.

Feixe	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
1	0,40	26,66	1,14	61,39	5,71	4,72	100,00
2	0,45	26,72	1,08	61,31	5,66	4,78	100,00
3	0,47	26,39	1,03	61,48	5,77	4,86	100,00
4	0,44	26,51	1,12	61,42	5,77	4,73	100,00
5	0,45	26,75	1,07	61,25	5,73	4,75	100,00
6	0,40	26,65	1,09	61,44	5,79	4,64	100,00
7	0,45	26,53	1,10	61,48	5,70	4,74	100,00
8	0,42	26,67	1,13	61,29	5,80	4,70	100,00
9	0,45	26,63	1,09	61,31	5,74	4,79	100,00
10	0,43	26,49	1,10	61,58	5,64	4,76	100,00
Média	0,44	26,60	1,09	61,40	5,73	4,75	100,00
Desv. Padrão	0,02	0,11	0,03	0,10	0,05	0,06	
Max.	0,47	26,75	1,14	61,58	5,80	4,86	
Min.	0,40	26,39	1,03	61,25	5,64	4,64	

Tabela 5 – Espectros na ferrita da amostra solubilizada a 1300°C, valores em % peso.

Feixe	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
1	0,41	25,89	1,13	61,83	6,27	4,47	100,00
2	0,43	25,98	1,08	61,87	6,10	4,54	100,00
3	0,43	26,00	1,08	61,82	6,11	4,58	100,00
4	0,40	26,11	1,15	61,73	6,20	4,41	100,00
5	0,44	26,11	1,04	61,70	6,08	4,63	100,00
6	0,40	26,09	1,01	61,86	6,13	4,50	100,00
7	0,46	26,22	1,15	61,51	5,43	5,24	100,00
8	0,39	25,93	1,08	61,90	6,17	4,52	100,00
9	0,43	26,12	1,09	61,69	5,70	4,97	100,00
10	0,44	26,19	1,07	61,55	6,04	4,71	100,00
Média	0,42	26,06	1,09	61,75	6,02	4,66	100,00
Desv. Padrão	0,02	0,11	0,04	0,14	0,26	0,26	
Max.	0,46	26,22	1,15	61,90	6,27	5,24	
Min.	0,39	25,89	1,01	61,51	5,43	4,41	

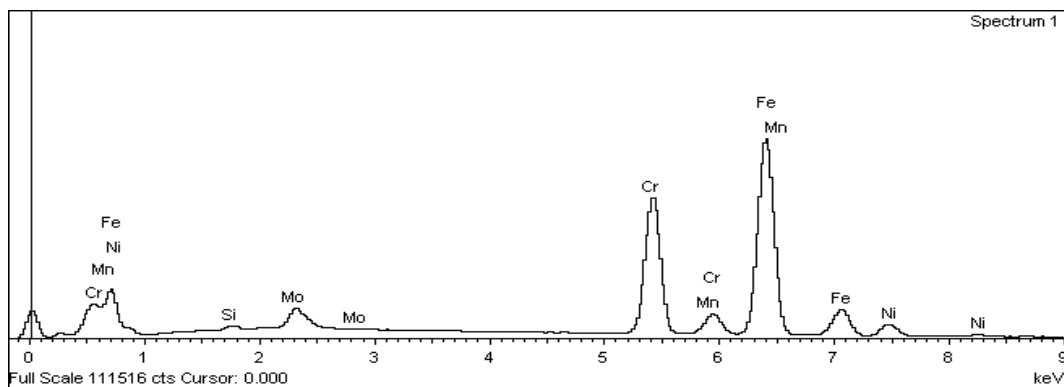


Figura 14 – Espectro localização 1, amostra solubilizada a 1120°C.

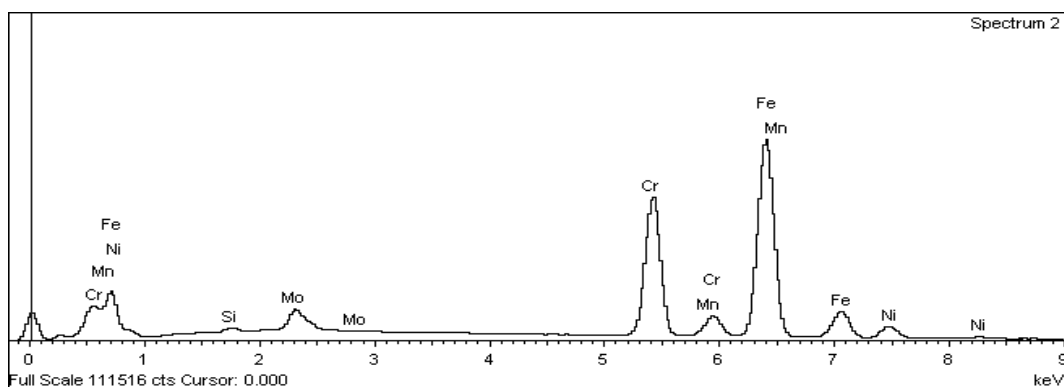


Figura 15 – Espectro localização 2, amostra solubilizada a 1120°C.

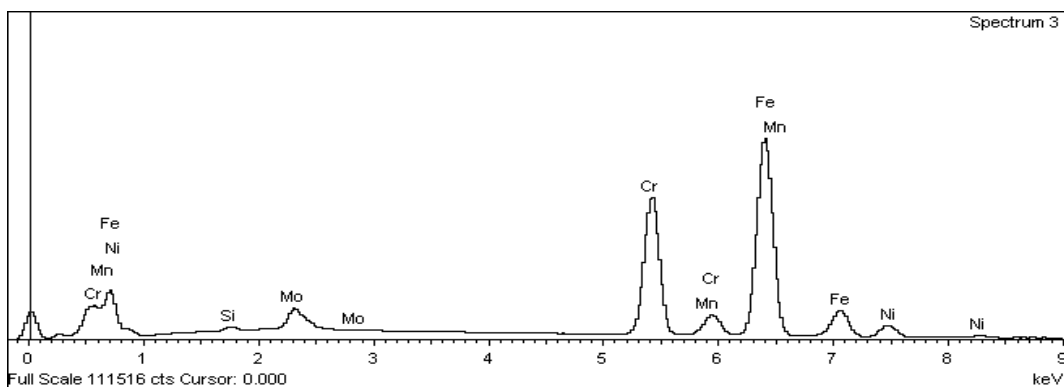


Figura 16 – Espectro localização 3, amostra solubilizada a 1120°C.

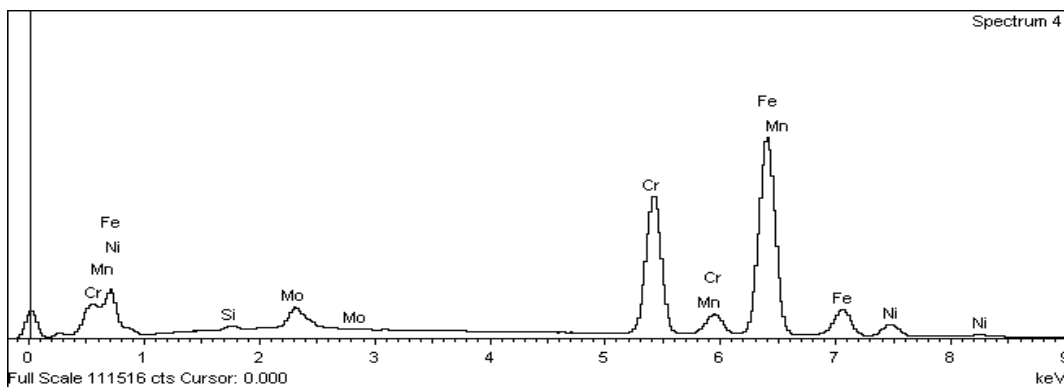


Figura 17 – Espectro localização 4, amostra solubilizada a 1120°C.

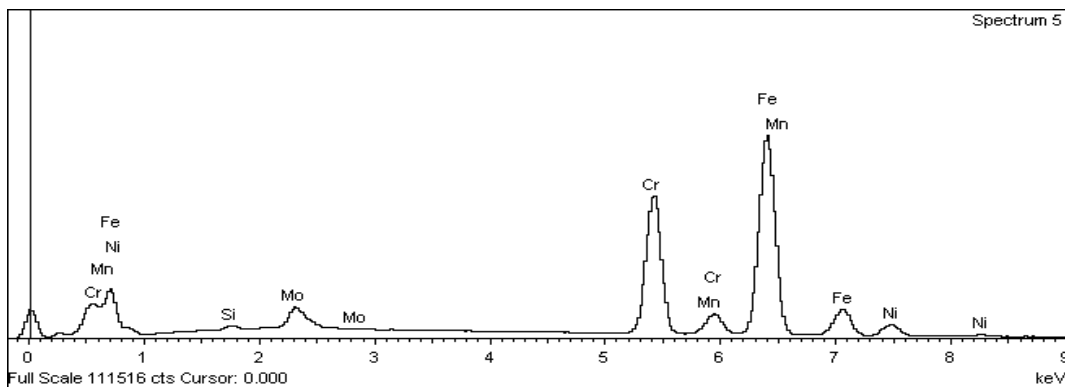


Figura 18 – Espectro localização 5, amostra solubilizada a 1120°C.

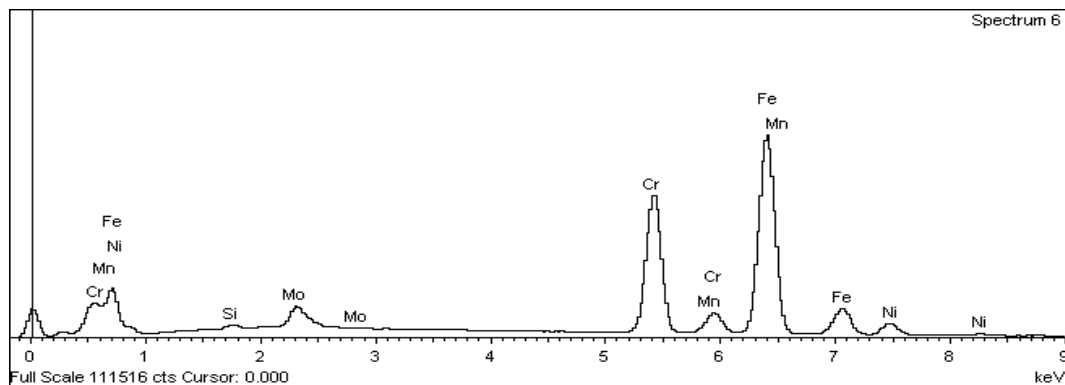


Figura 19 – Espectro localização 6, amostra solubilizada a 1120°C.

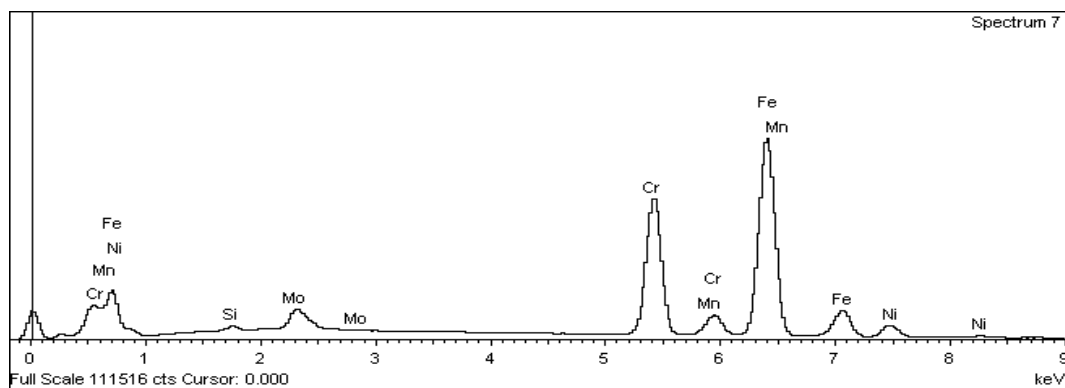


Figura 20 – Espectro localização 7, amostra solubilizada a 1120°C.

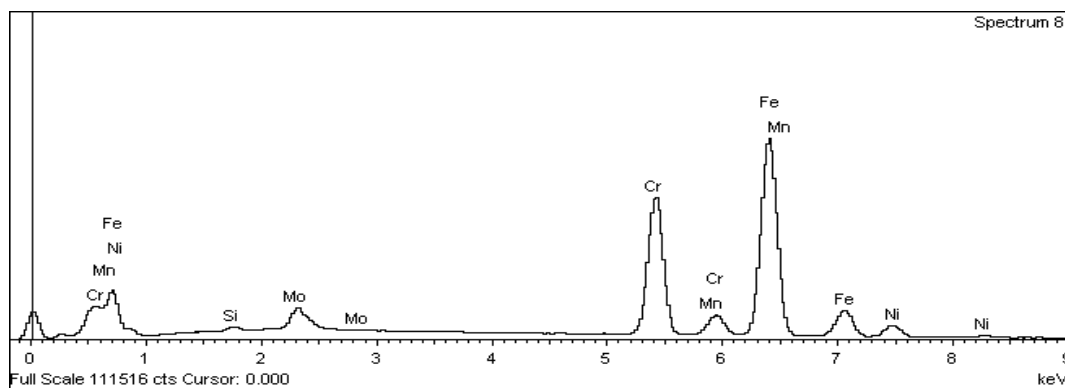


Figura 21 – Espectro localização 8, amostra solubilizada a 1120°C.

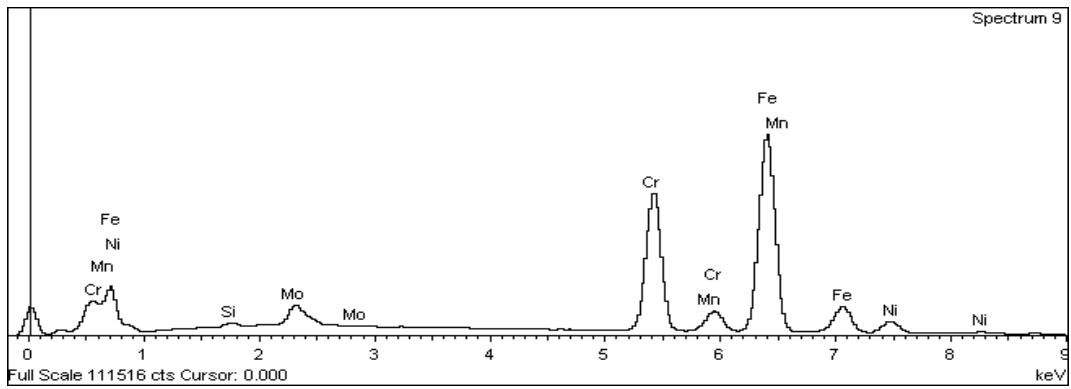


Figura 22 – Espectro localização 9, amostra solubilizada a 1120°C.

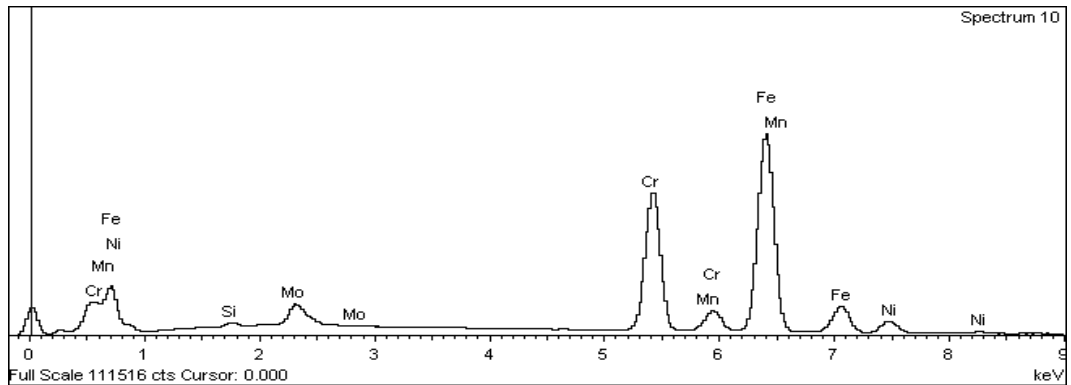


Figura 23 – Espectro localização 10, amostra solubilizada a 1120°C.

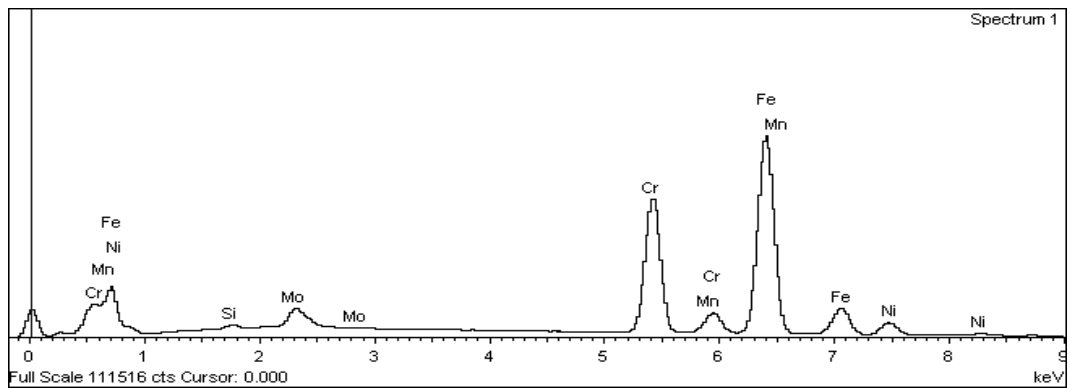


Figura 24 – Espectro localização 1, amostra solubilizada a 1220°C.

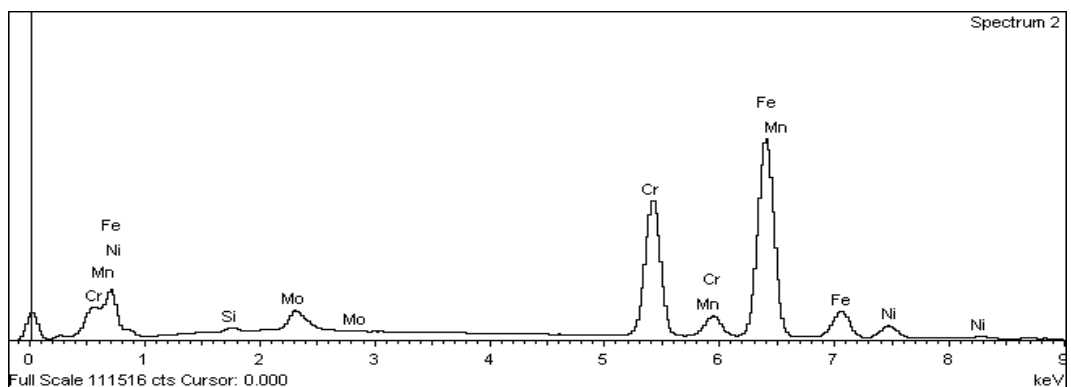


Figura 25 – Espectro localização 2, amostra solubilizada a 1220°C.

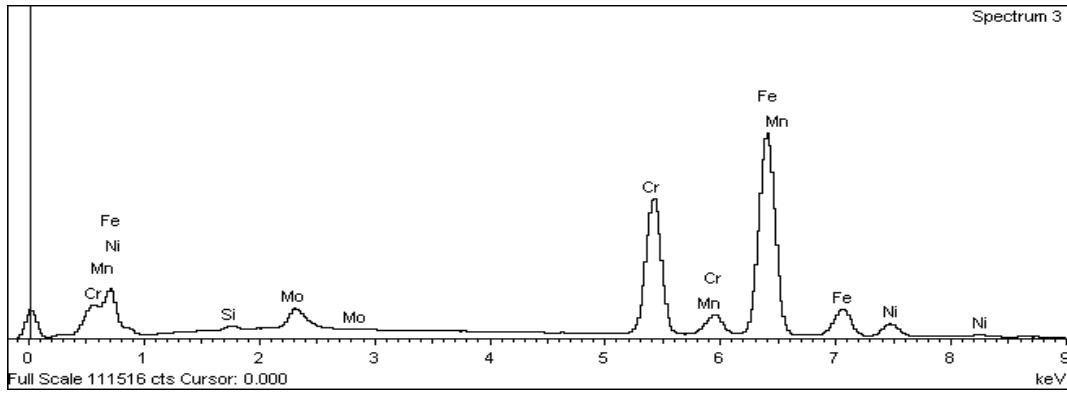


Figura 26 – Espectro localização 3, amostra solubilizada a 1220°C.

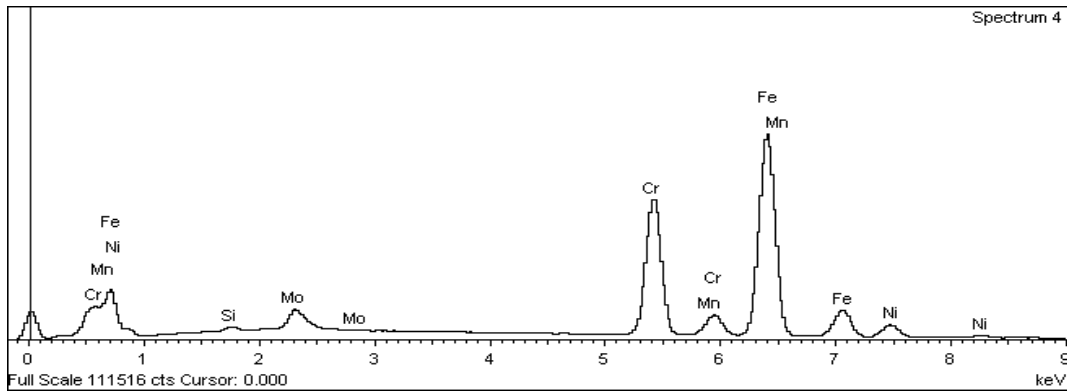


Figura 27 – Espectro localização 4, amostra solubilizada a 1220°C.

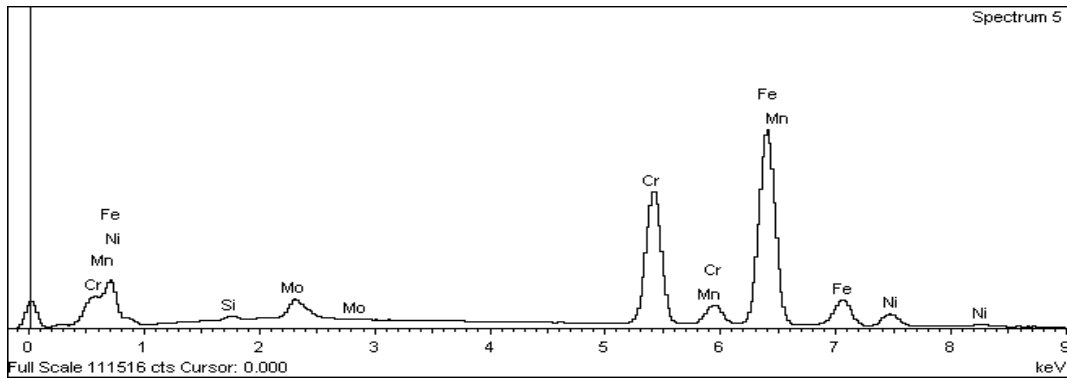


Figura 28 – Espectro localização 5, amostra solubilizada a 1220°C.

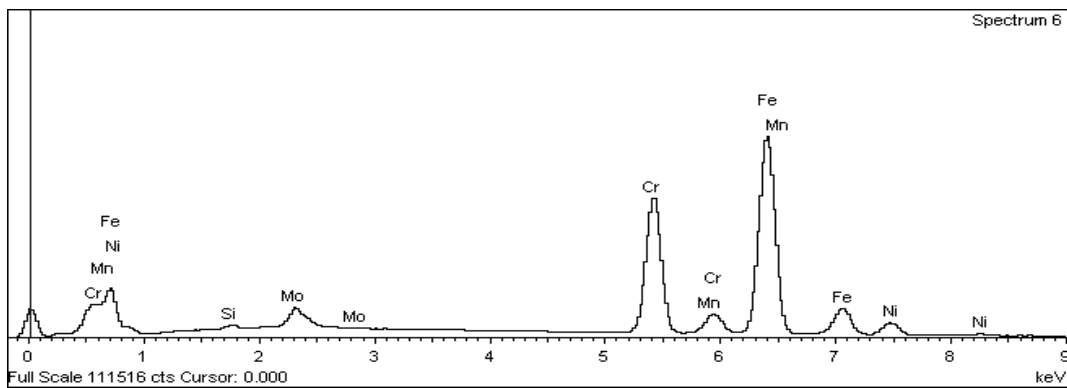


Figura 29 – Espectro localização 6, amostra solubilizada a 1220°C.

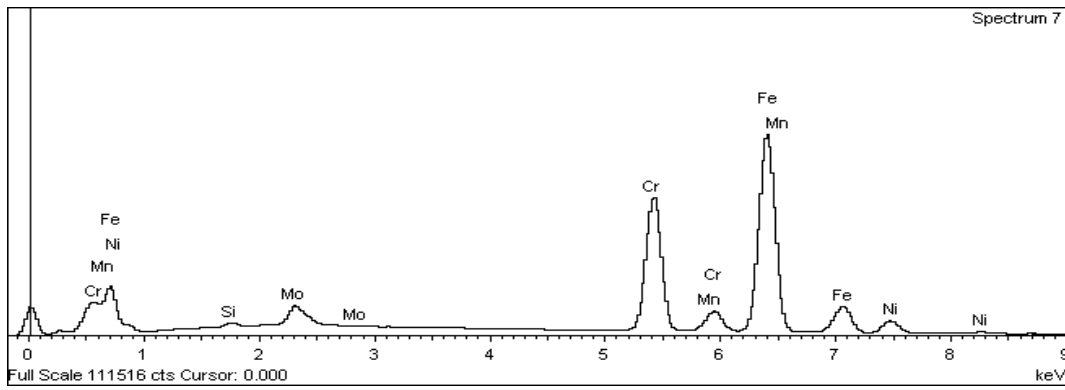


Figura 30 – Espectro localização 7, amostra solubilizada a 1220°C.

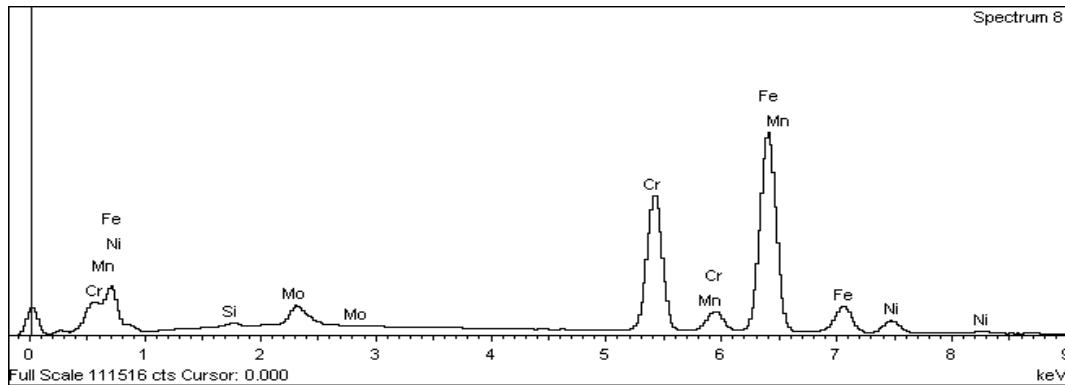


Figura 31 – Espectro localização 8, amostra solubilizada a 1220°C.

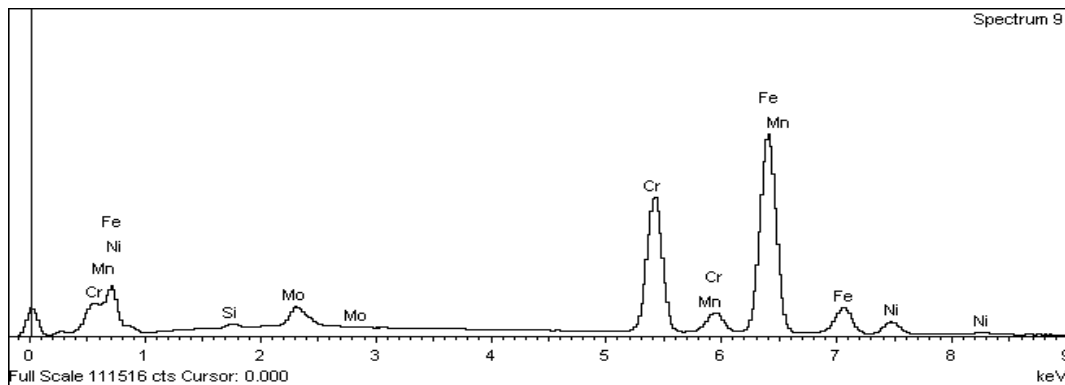


Figura 32 – Espectro localização 9, amostra solubilizada a 1220°C.

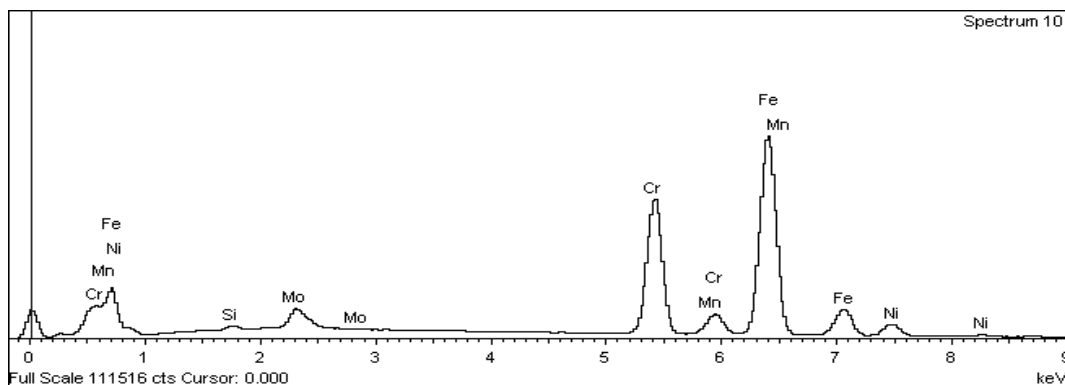


Figura 33 – Espectro localização 10, amostra solubilizada a 1220°C.

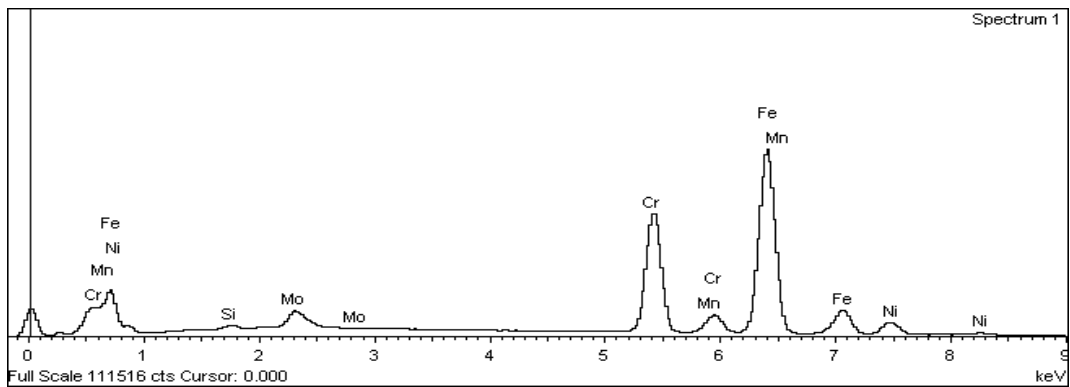


Figura 34 – Espectro localização 1, amostra solubilizada a 1300°C.

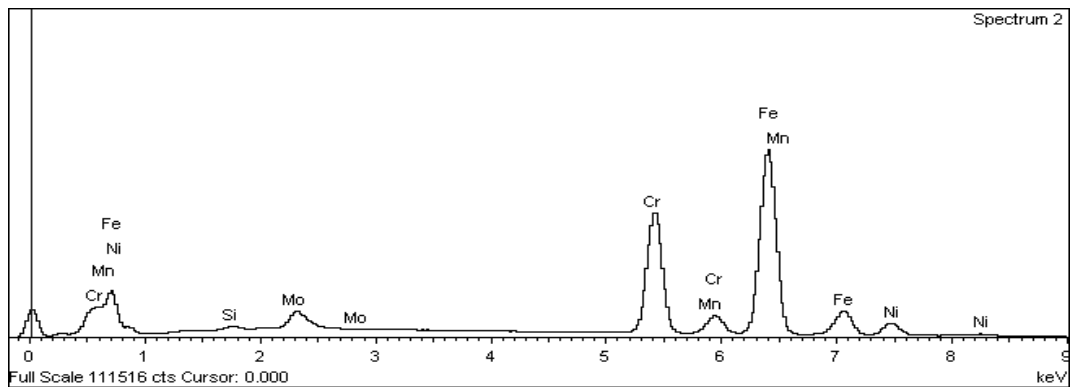


Figura 35 – Espectro localização 2, amostra solubilizada a 1300°C.

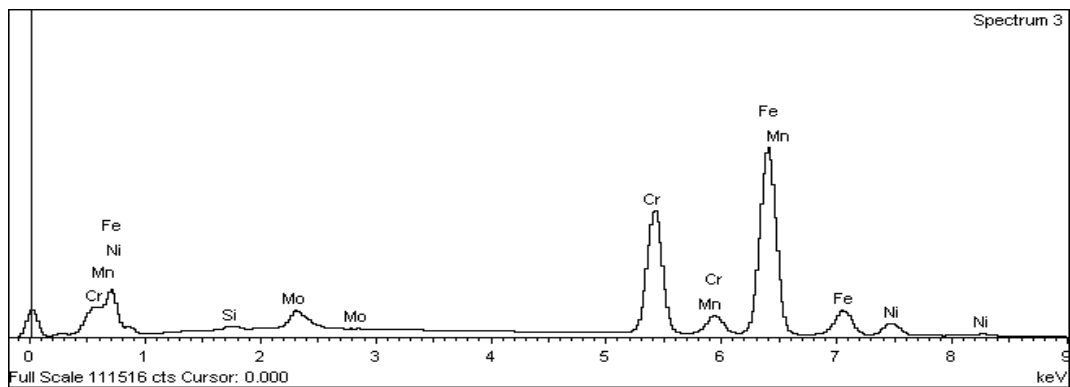


Figura 36 – Espectro localização 3, amostra solubilizada a 1300°C.

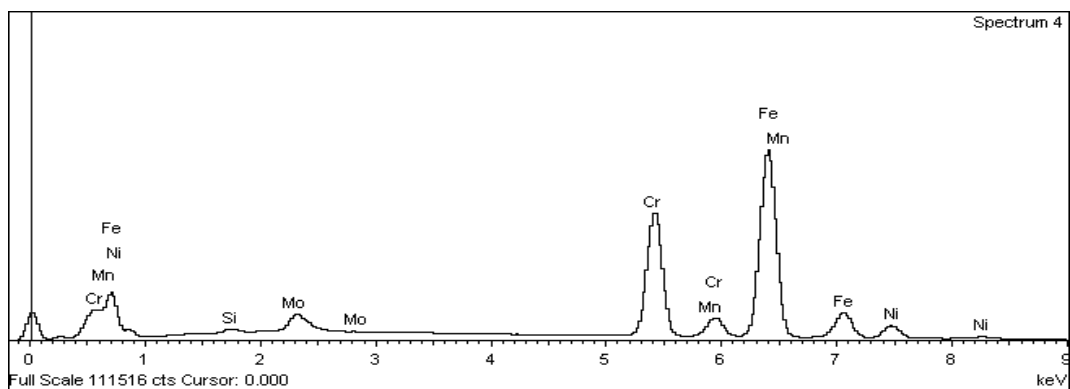


Figura 37 – Espectro localização 4, amostra solubilizada a 1300°C.

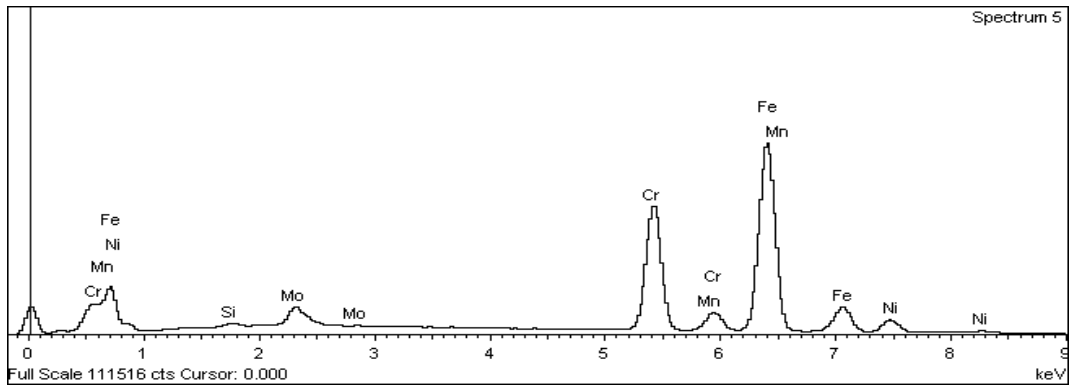


Figura 38 – Espectro localização 5, amostra solubilizada a 1300°C.

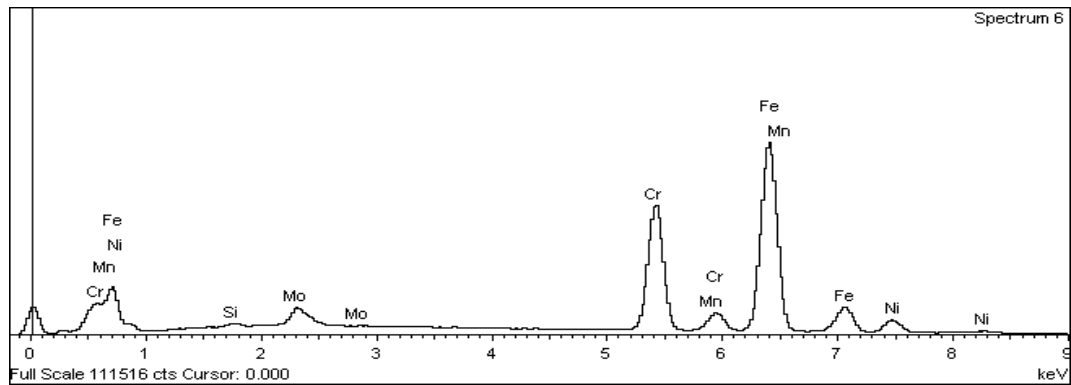


Figura 39 – Espectro localização 6, amostra solubilizada a 1300°C.

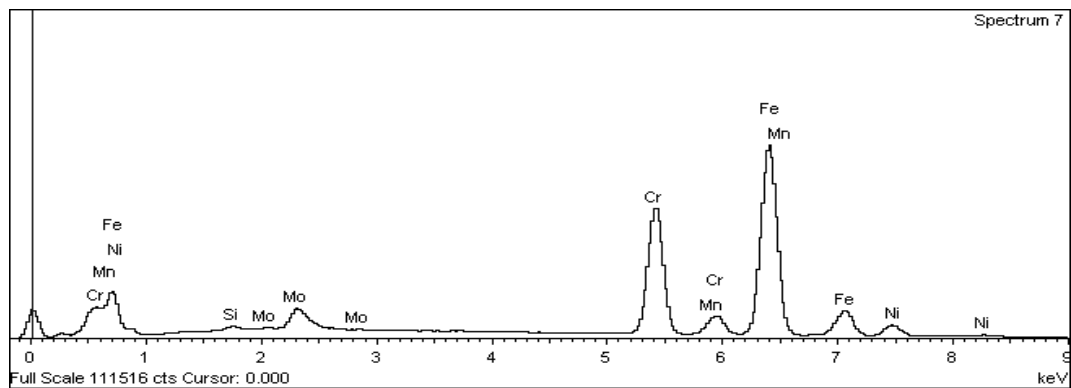


Figura 40 – Espectro localização 7, amostra solubilizada a 1300°C.

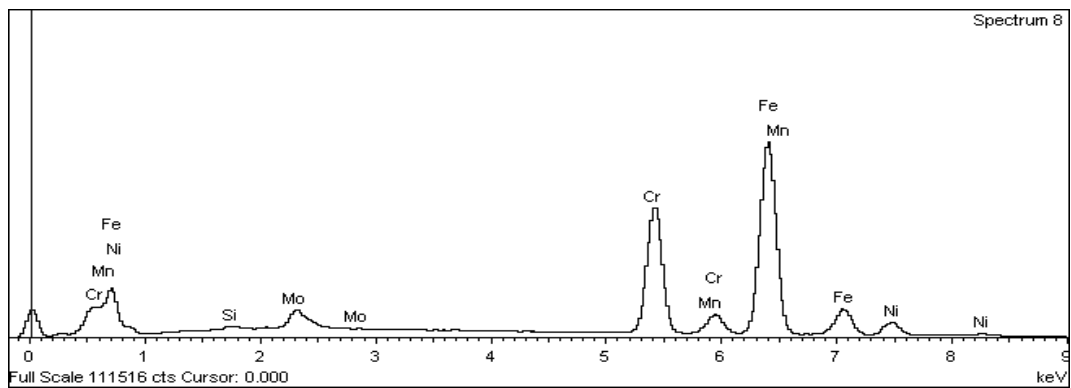


Figura 41 – Espectro localização 8, amostra solubilizada a 1300°C.

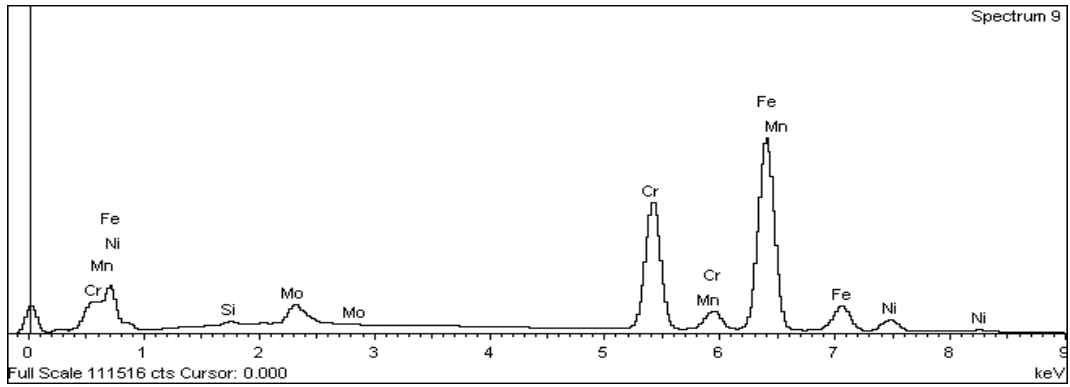


Figura 42 – Espectro localização 9, amostra solubilizada a 1300°C.

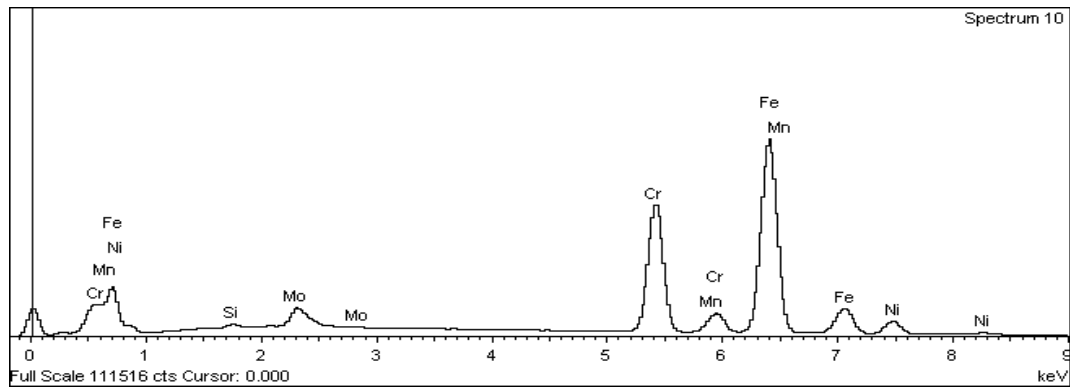


Figura 43 – Espectro localização 10, amostra solubilizada a 1300°C.

O aumento da temperatura de solubilização acarreta crescimento do tamanho de grão da ferrita e da austenita e diminuição do fator de forma dos grãos. As figuras 44, 45 e 46 apresentam estes efeitos da temperatura de solubilização. O fator de forma é a razão entre o comprimento de grão na direção de laminação (D1) dividido pelo comprimento na direção perpendicular a essa (D2). Esta diminuição do fator de forma pode acarretar numa perda de anisotropia das propriedades mecânicas da amostra.

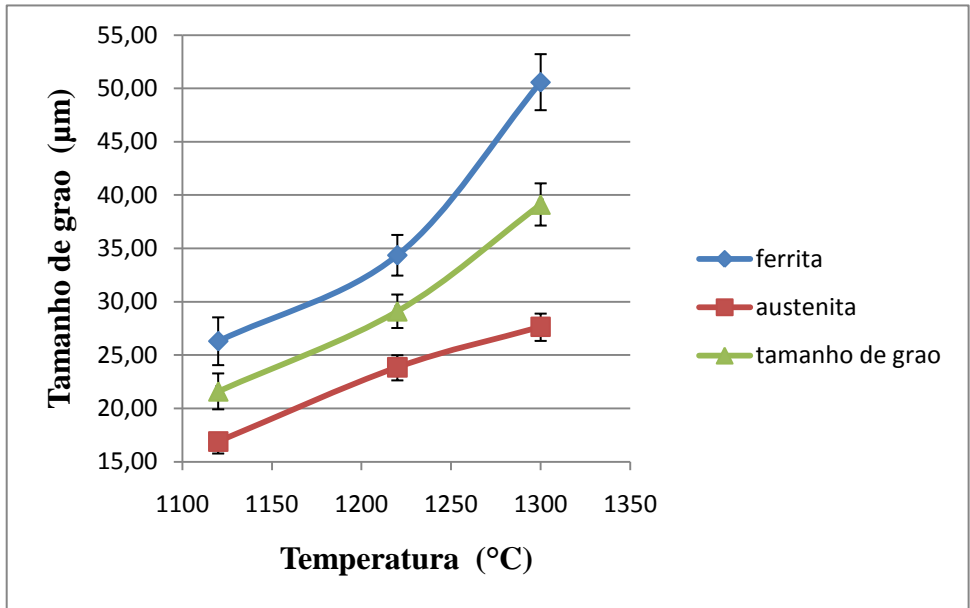


Figura 44 – Crescimento do tamanho de grão.

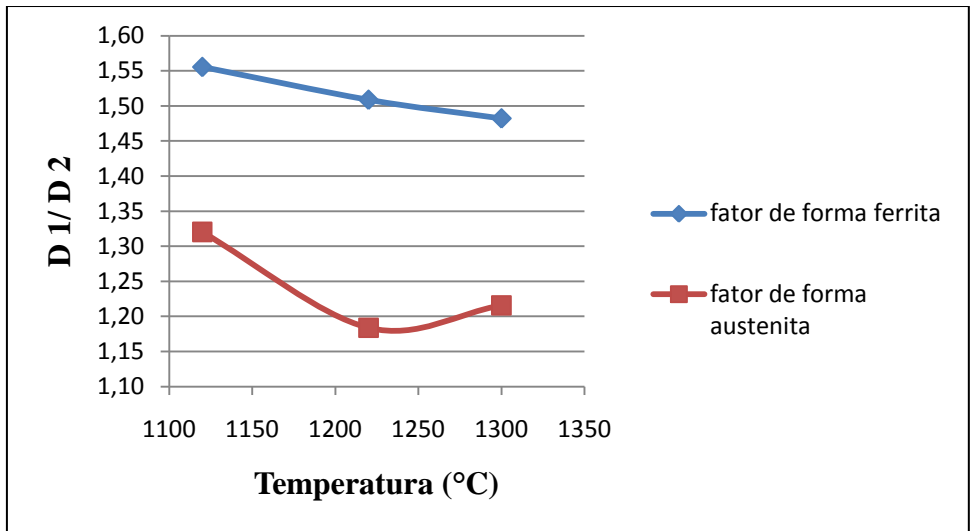


Figura 45 – Variação do fator de forma.

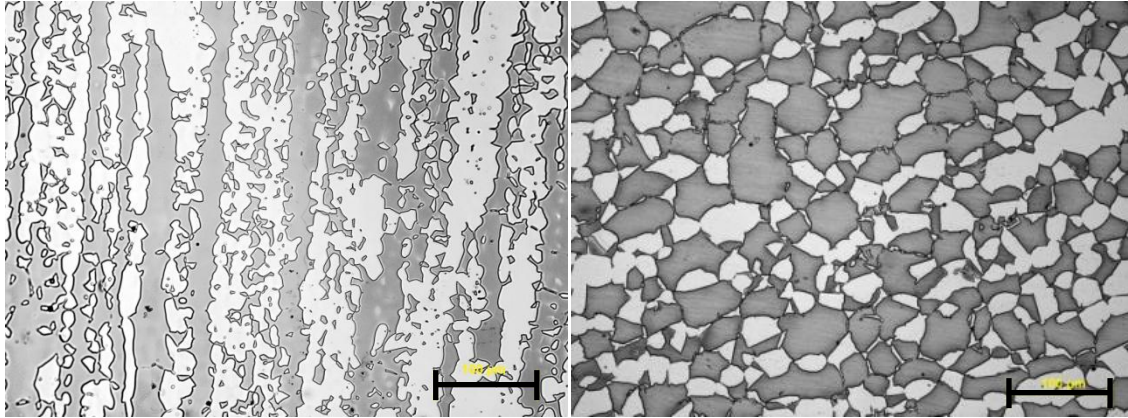


Figura 46 – Diminuição do alongamento dos grãos. Esquerda 1120°C e direita 1300°C.

4.2 – Efeito da temperatura de solubilização na morfologia das fases

O resfriamento rápido a partir de maiores temperaturas de solubilização faz com que haja na ferrita uma maior suscetibilidade à precipitação intragranular de nitretos de cromo e de austenita. Na amostra solubilizada a 1300°C foi observada uma maior quantidade de austenita com morfologia de agulha (indicada pela seta) precipitada dentro dos grãos da ferrita, figura 47. Tendo em vista que a energia de interface para a formação de um precipitado alongado é maior, esta pode estar relacionada com o maior grau de saturação de elementos gamagênicos na ferrita.

A figura 48 mostra a precipitação de austenita com morfologia de Windmanstätten (indicado pela seta) nos contornos de grão da ferrita da amostra solubilizada a 1300°C. A precipitação de austenita com esse tipo de morfologia foi observada exclusivamente na amostra solubilizada na maior temperatura de solubilização.

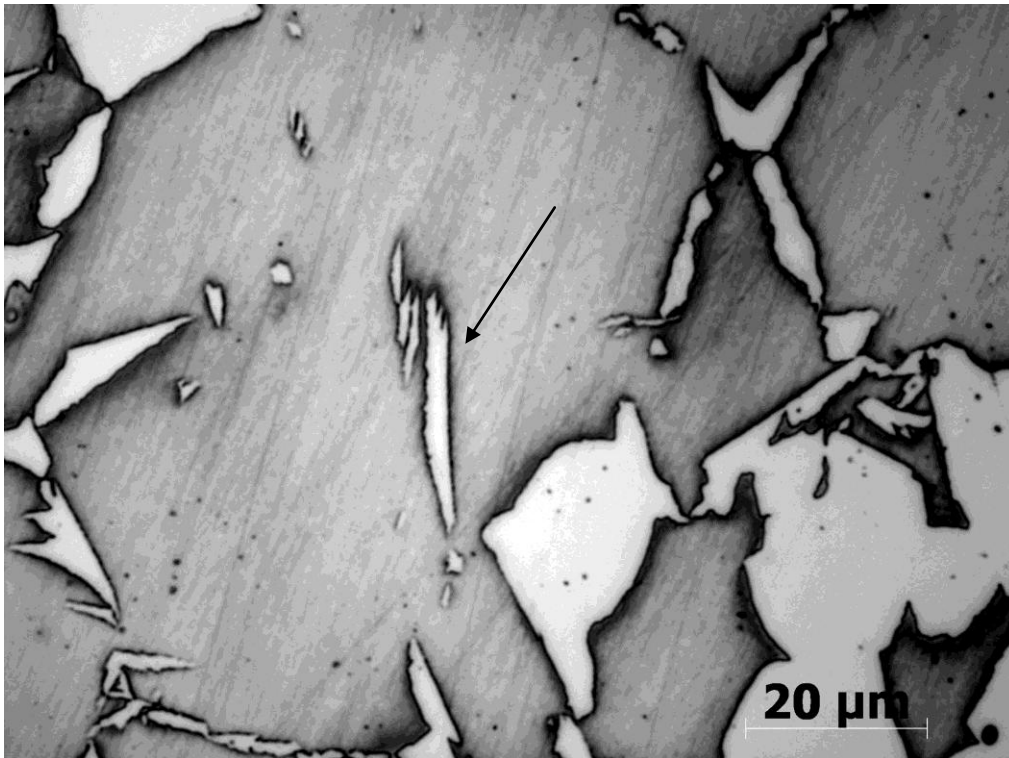


Figura 47 – Austenita com morfologia de agulha. Amostra solubilizada a 1300°C.

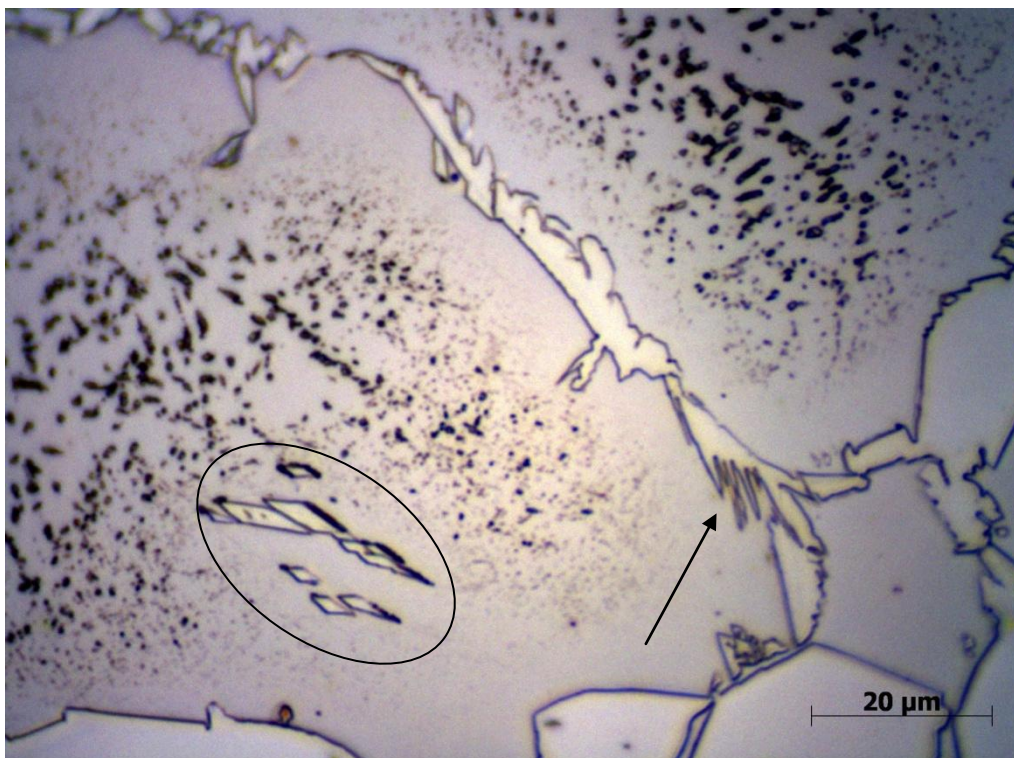


Figura 48 – Amostra solubilizada a 1300°C.

4.3 – Precipitação de nitretos de cromo

Os nitretos de cromo em amostras solubilizadas tem tamanho da ordem de 100nm, dificultando bastante a sua observação (Sathirachindaa, et al, 2010). Uma quantificação precisa dos nitretos de cromo requer o uso do MET. Entretanto, o ataque com ácido nítrico ataca os nitretos de cromo dentro dos grãos da ferrita. Isto permitiu uma análise qualitativa do indício da presença desses precipitados. Este procedimento também foi realizado por (Sathirachindaa, et al, 2010).

Comparando as micrografias das figuras 50 e 48 é possível observar a presença de nitretos de cromo em alguns dos grãos das amostras solubilizadas a 1220°C e 1300°C. Estas fases aparecem como os pontos pretos dentro da ferrita (indicado pela seta na figura 50). Segundo (Sathirachindaa, et al, 2010) a precipitação de nitretos de cromo ocorre apenas em alguns dos grãos da ferrita.

A amostra solubilizada a 1120°C não apresenta nenhum indício de precipitação de nitretos nesta resolução, figura 49.

A maior suscetibilidade à precipitação de nitretos de cromo esta relacionada com a maior saturação da ferrita em elementos gamagênicos. A elipse na figura 48 chama a atenção para a competição entre a precipitação de austenita e nitretos de cromo. Observe que não existem precipitados de nitreto de cromo (pontos pretos) nas proximidades da austenita com morfologia de agulha. A precipitação da austenita diminui a suscetibilidade a precipitação de nitretos de cromo. Pois, esta diminui a quantidade de N em solução sólida na ferrita.

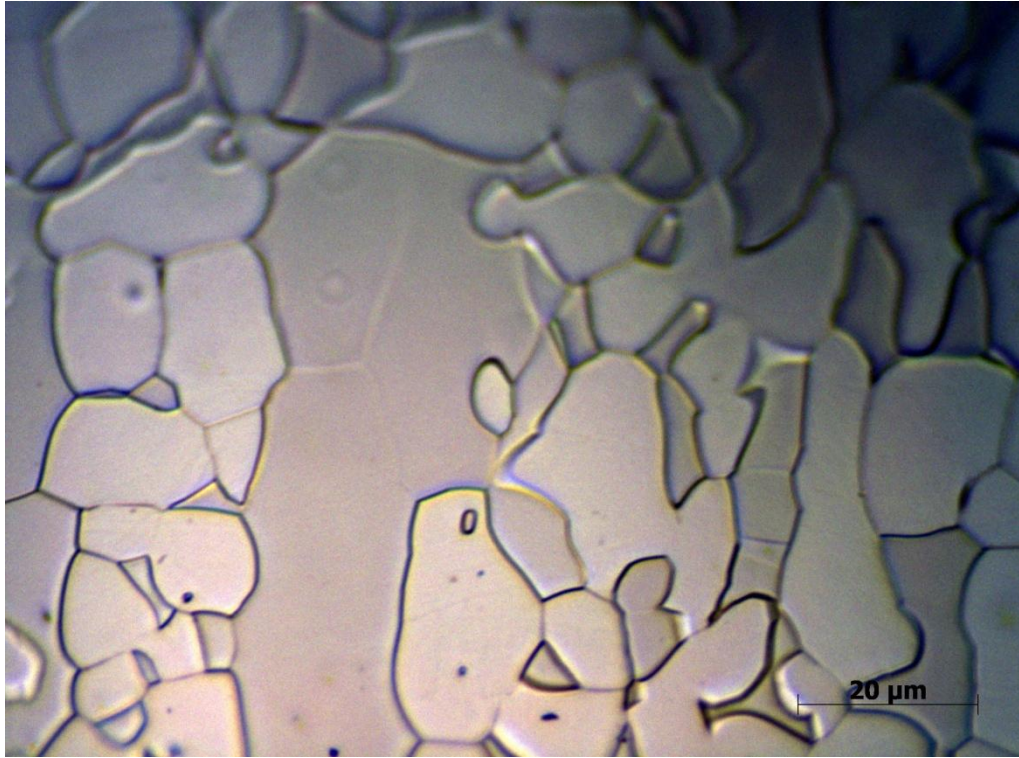


Figura 49 – Amostra solubilizada a 1120°C.

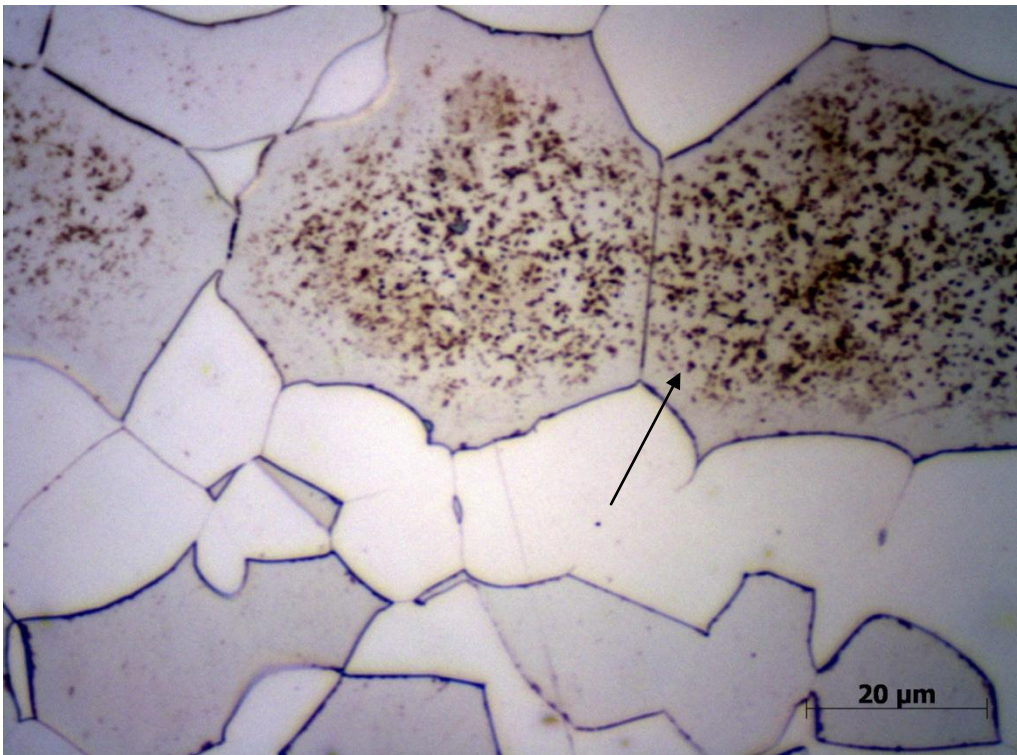


Figura 50 – Amostra solubilizada a 1220°C.

4.4 – Perda de massa

A tabela 6 apresenta os resultados do ensaio de perda de massa. A massa foi medida antes do ensaio (massa inicial) e ao término do ensaio foram medidas as massas após a limpeza com sabão de coco (massa 1) e em seguida após a limpeza com ácido (massa 2). É possível constatar que a limpeza com sabão de coco foi suficiente para eliminar a maior parte dos produtos de corrosão e que a limpeza com ácido não acarretou em perdas significativas do metal de base. As colunas A, B, C são as réplicas de cada temperatura. A taxa de corrosão pode ser calculada de acordo com a equação 6.

A figura 51 mostra a perda de massa após a limpeza com ácido. É possível constatar um aumento da perda de massa com o aumento da temperatura.

Nos itens anteriores foi visto que a fração volumétrica da ferrita aumenta com o aumento da temperatura de solubilização e que provavelmente a quantidade de nitretos também aumentaria com a temperatura.

De acordo com medidas de impedância localizada realizadas na França, a ferrita apresenta uma menor impedância do que a austenita e os nitretos de cromo podem acarretar numa diminuição da resistência à corrosão. Por estes motivos, é de se esperar que a amostra solubilizada na maior temperatura apresente a menor resistência à corrosão. Isto foi constatado neste ensaio.

A figura 52 apresenta o aspecto representativo das superfícies das amostras (1120°C, 1220°C e 1300°C) após o ensaio de perda de massa. A micrografia na parte superior esta focada na fase mais próxima à superfície (austenita). Já a micrografia abaixo foca a parte mais profunda no mesmo local da amostra (ferrita). Esta diferença pode ser oriunda de um possível par galvânico entre as duas fases ou da diferença nas taxas de corrosão da ferrita e da austenita neste meio.

Tabela 6 – Resultados da perda de massa.

UNS S32750				
	Massa (gramas)	A	B	C
1120°C	Massa inicial	7,8198	8,2513	7,6039
	Massa 1	7,6435	8,0643	7,423
	Massa 2	7,6431	8,0634	7,4217
	Perda_1	0,1763	0,187	0,1809
	Perda_2	0,1767	0,1879	0,1822
	Área total cm ²	906,08	934,18	901,07
	Taxa de corrosão [g/h*m ²]	0,08	0,08	0,08
1220°C	Massa inicial	7,4252	7,1978	6,8542
	Massa 1	7,2148	7,0027	6,6719
	Massa 2	7,2143	7,0016	6,6707
	Perda_1	0,2104	0,1951	0,1823
	Perda_2	0,2109	0,1962	0,1835
	Área total cm ²	877,22	879,86	856,40
	Taxa de corrosão [g/h*m ²]	0,10	0,09	0,09
1300°C	Massa inicial	8,0948	7,6402	8,2632
	Massa 1	7,8625	7,4178	8,0478
	Massa 2	7,8624	7,4172	8,0472
	Perda_1	0,2323	0,2224	0,2154
	Perda_2	0,2324	0,223	0,216
	Área total cm ²	913,33	880,77	924,38
	Taxa de corrosão [g/h*m ²]	0,11	0,11	0,10

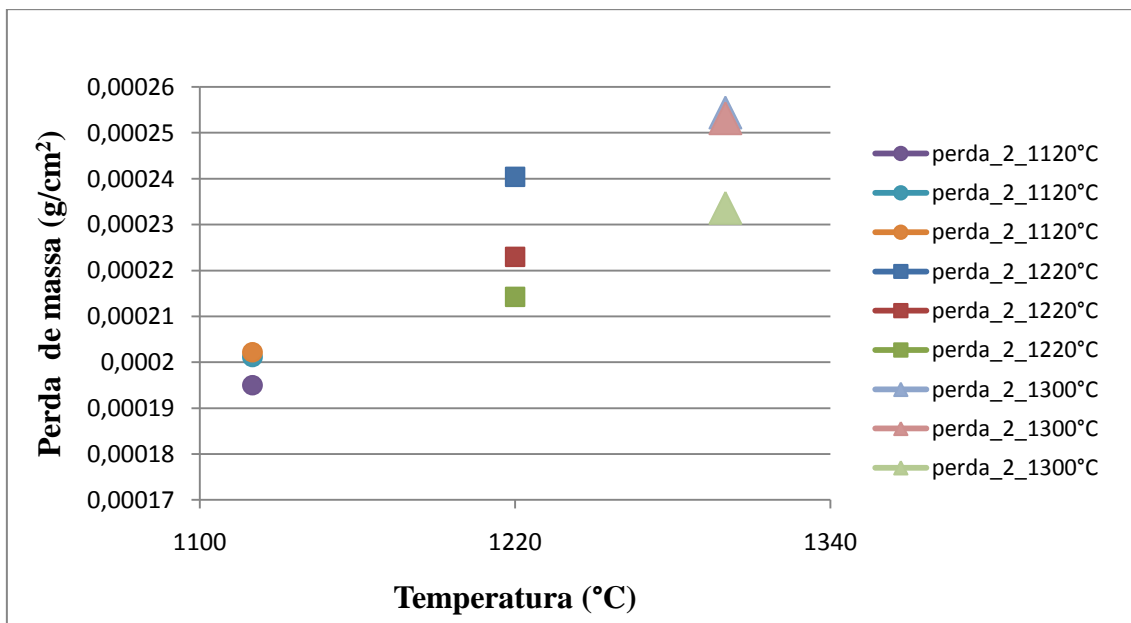


Figura 51 – Efeito da temperatura de solubilização.

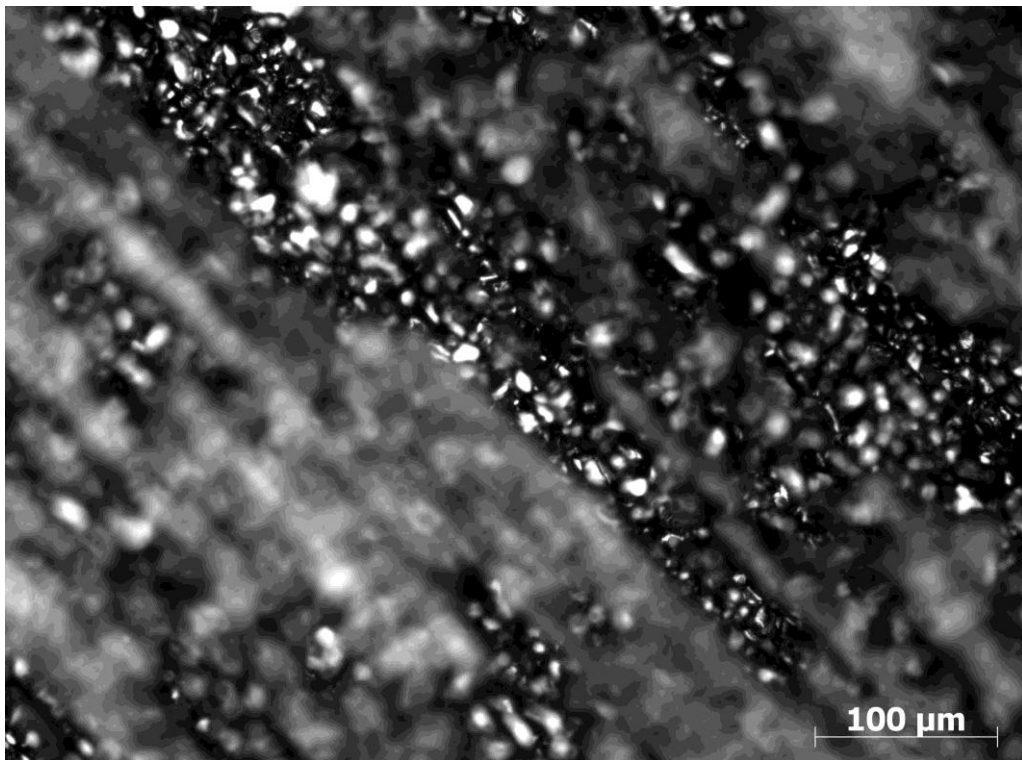
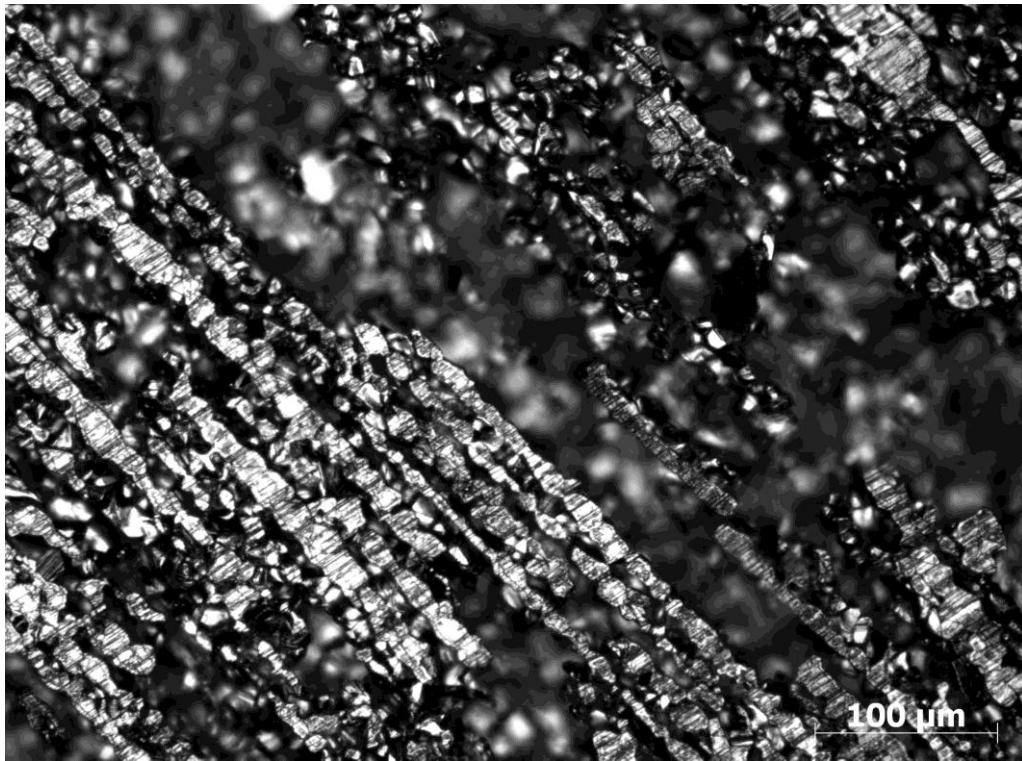


Figura 52 – Aspecto representativo das superfícies após os ensaios de perda de massa.

4.5 – DL-EPR

As figuras 53 e 54 mostram os resultados dos ensaios de DL-EPR avaliados através da razão de correntes (I_r/I_p) e da razão de cargas (Q_r/Q_p). Ao todo foram realizados 10 ensaios para cada uma das temperaturas de solubilização. Nas análises de razão de pico e razão de carga, a amostra solubilizada a 1120°C apresenta a maior razão de I_r/I_p e de Q_r/Q_p . As amostras solubilizadas a 1220 e 1300°C não apresentaram nenhuma diferença significativa.

Foi utilizada a comparação das médias de razão de pico e de carga das amostras solubilizadas a 1120°C e a 1220°C. A partir dos cálculos realizados é possível afirmar, com apenas 5% de risco, que a temperatura de solubilização de 1120°C acarreta num maior I_r/I_p do que a temperatura de 1220°C segundo o ensaio de DL-EPR realizado com os parâmetros descritos anteriormente. Esta análise estatística foi feita para garantir que a diferença das amostras solubilizadas em diferentes temperaturas não é apenas oriunda da dispersão dos resultados.

Segundo os itens abordados anteriormente, a amostra solubilizada a 1300°C apresenta uma maior fração volumétrica de ferrita e possivelmente uma maior fração de nitretos de cromo precipitados na ferrita. Foi visto que a ferrita apresenta uma menor impedância e os nitretos podem ser prejudiciais a resistência à corrosão. Tudo indica que o resultado do DL-EPR, nas condições de ensaio em que ele foi feito, não apresenta relação com esses aspectos.

Um parâmetro que poderia explicar essa possível contradição é o maior número de contornos de grão da amostra solubilizada a 1120°C. Foi visto anteriormente que os contornos de grão são preferencialmente atacados, isto pode acarretar numa indicação de maiores correntes para amostras de menor tamanho de grão. É por este motivo que a norma prevê a normalização das medidas pelo tamanho de grão.

A figura 55 apresenta as razões de I_r/I_p normalizadas pelo tamanho de grão de acordo com as recomendações das normas ISO 12732 e ASTM 1382. Mesmo com a normalização, a amostra solubilizada a 1120°C ainda apresenta a maior razão de I_r/I_p .

A taxa de varredura do potencial também é um parâmetro de grande importância na técnica eletroquímica de DL-EPR. Entretanto, não foi avaliado um possível efeito desse parâmetro experimental sobre os resultados.

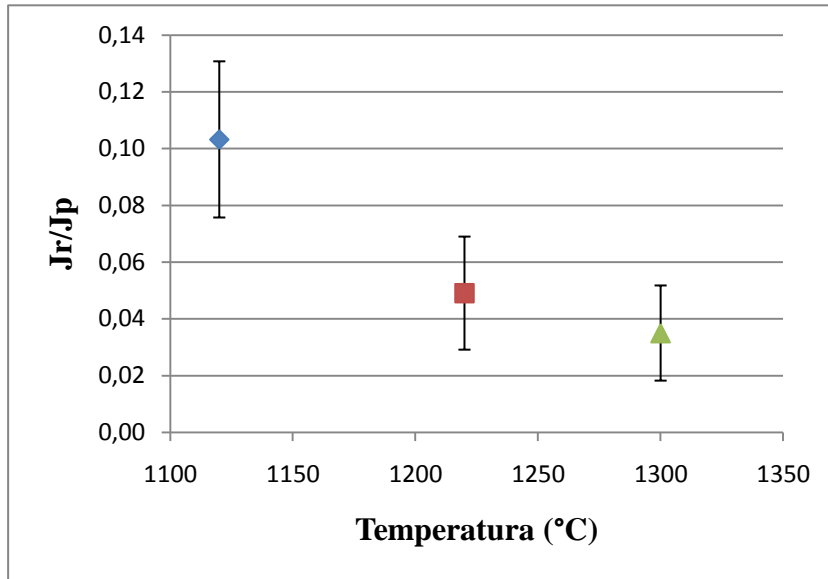


Figura 53 – DL-EPR, razão de correntes.

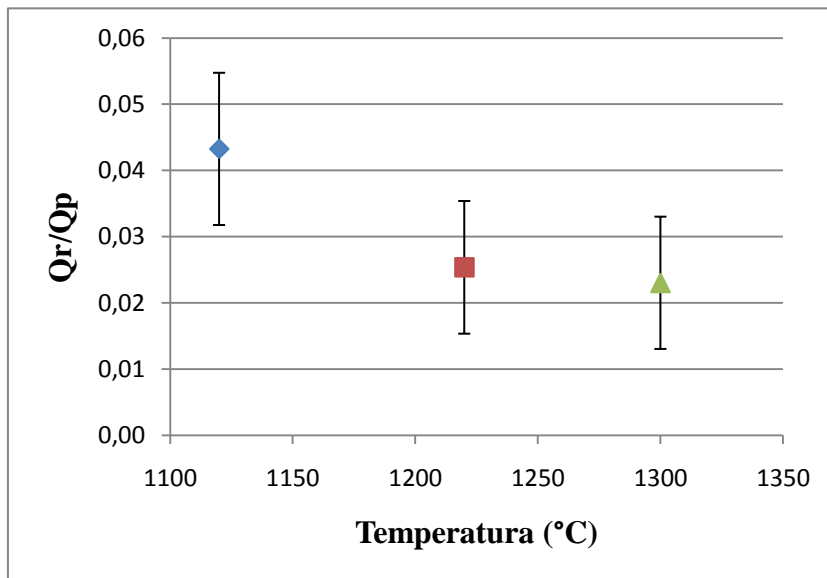


Figura 54 – DL-EPR, razão de cargas.

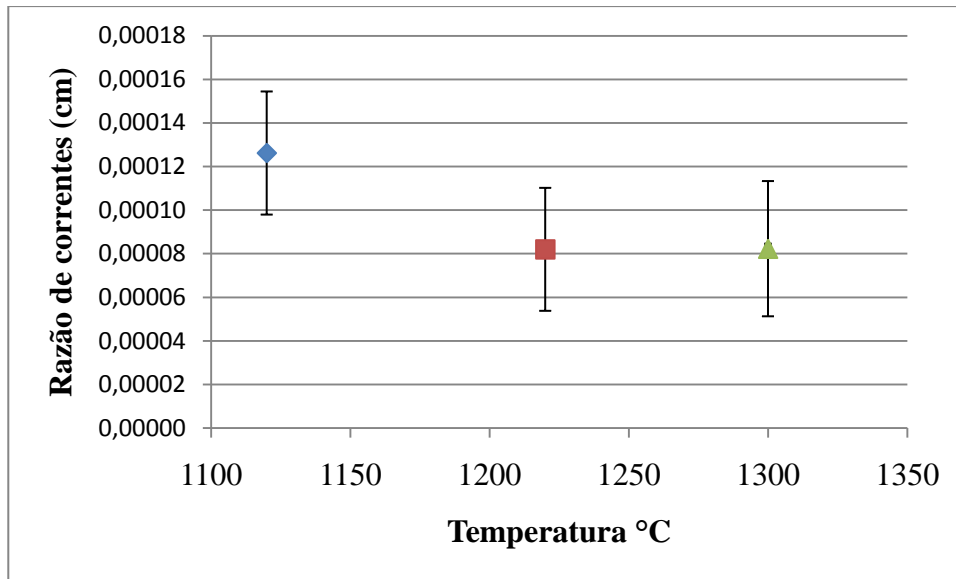


Figura 55 – DL-EPR normalizado.

A figura 56 apresenta o aspecto das superfícies das amostras após os ensaios de DL-EPR. Micrografias das amostras solubilizadas a 1120°C e 1220°C não indicam nenhuma diferença de profundidade entre a ferrita e a austenita.

Na amostra solubilizada a 1300°C, a ferrita é corroída preferencialmente em relação à austenita. Isto acarreta uma diferença de profundidade entre a ferrita e a austenita. Este efeito é apresentado nas figuras 57 e 58.

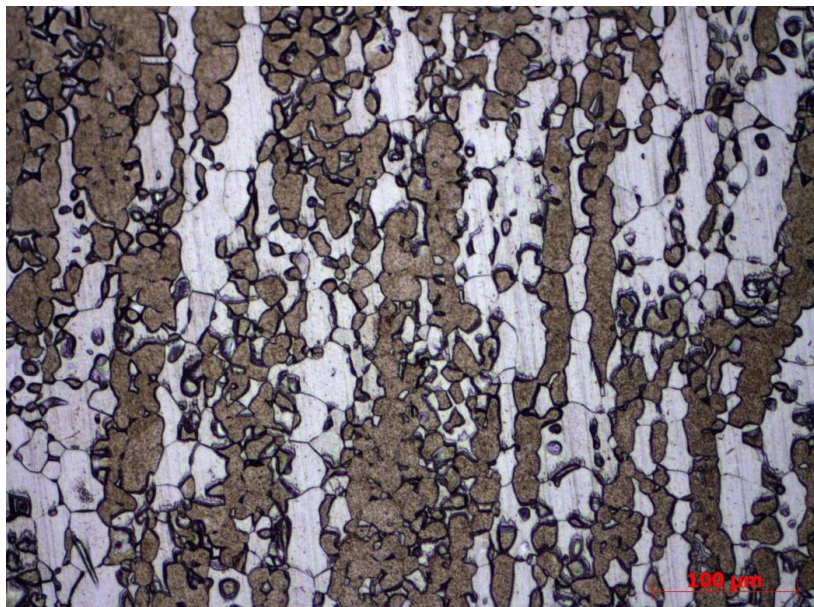


Figura 56 – Aspecto da superfície após o ensaio de DL-EPR. Amostra solubilizada a 1120°C.

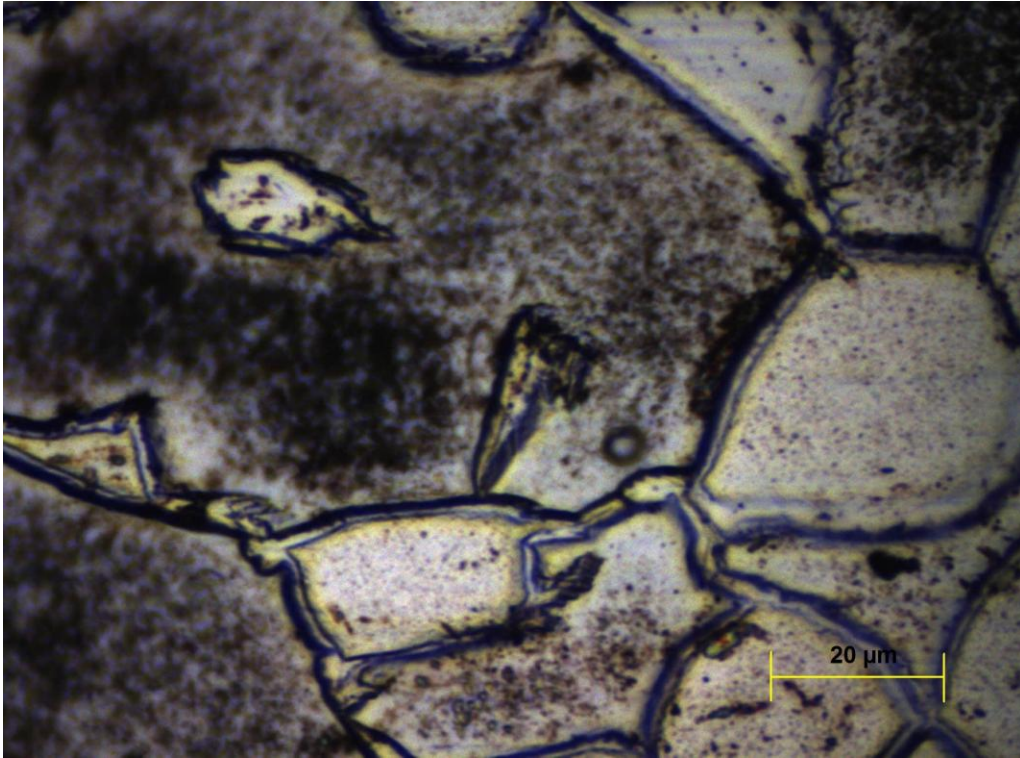


Figura 57 – Corrosão preferencial da ferrita após o ensaio de DL-EPR. Foco na austenita. Amostra solubilizada a 1300°C.

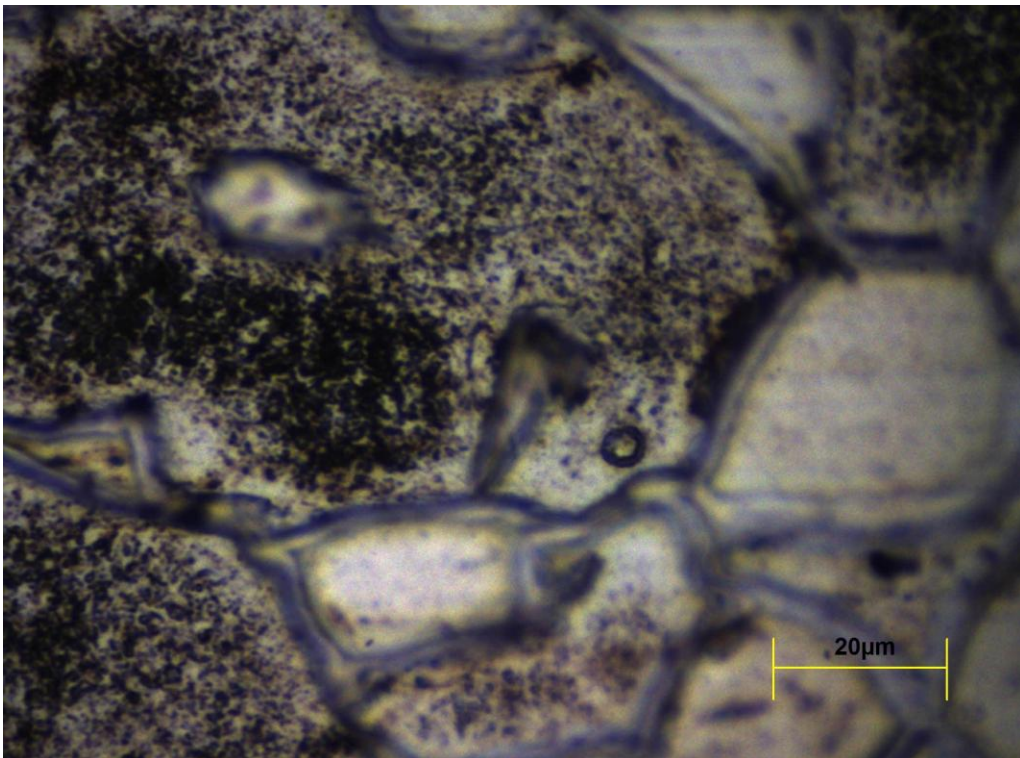


Figura 58 – Corrosão preferencial da ferrita após o ensaio de DL-EPR. Foco na ferrita. Amostra solubilizada a 1300°C.

Foi dito anteriormente que os valores de corrente do ciclo da volta (o ciclo de reativação onde são medidos os valores de I_r e Q_r) são oriundos da corrosão preferencial em torno das fases deletérias.

Em amostras solubilizadas e temperadas em água o único precipitado presente é o nitrato de cromo. Entretanto, não foi possível verificar se este precipitado é realmente o responsável pelos valores de corrente do ciclo da volta. Essa questão não pode ser respondida neste trabalho. Pois, não foram realizadas observações para verificar se os nitratos de cromo foram realmente os responsáveis pelos valores de I_r .

Na parte de revisão bibliográfica foi mencionado que em taxas de varredura extremamente lentas as razões de I_r/I_p podem ser iguais a 1, mesmo para amostras sem nenhum efeito deletério.

Este trabalho utilizou a taxa de varredura mais lenta prevista pela norma, 0,56mV/s. Nestas condições, resta a dúvida se os valores de corrente do ciclo da volta são oriundos do rompimento do filme passivo em zonas não empobrecidas em cromo.

Para responder a esta questão seria necessário realizar um estudo sobre o efeito da taxa de varredura no ciclo de reativação (o ciclo da volta). Este trabalho não abordou esse efeito.

A figura 59 mostra o aspecto da curva de DL-EPR da amostra solubilizada a 1120°C, nesta temperatura de solubilização foi observada uma razão média de I_r/I_p de 0,1. Segundo a norma ISO 12732, esta amostra se encontra “sensitizada”.

Para trabalhos futuros recomenda-se o estudo da influência da taxa de varredura do potencial no valor de I_r e a observação da superfície após ensaio de DL-EPR com MEV.

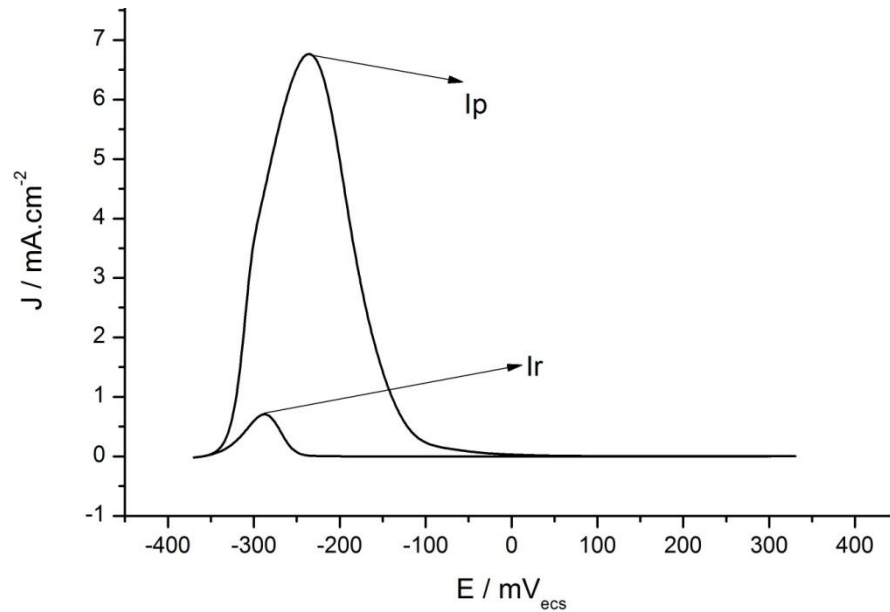


Figura 59 – Segundo ciclo de DL-EPR da amostra UNS S32750 solubilizada a 1120°C

4.6 – DL-EPR 1000rpm

Após os ensaios de DL-EPR sem rotação foram observados produtos de corrosão que ficavam aderidos na superfície da amostra. Estes produtos de corrosão eram removidos quando a superfície da amostra era esfregada.

Nos ensaios de DL-EPR sem rotação, a superfície da amostra solubilizada a 1300°C aparentava estar mais corroída do que a superfície da amostra solubilizada a 1120°C. Entretanto, os ensaios de DL-EPR sem rotação na amostrava solubilizada a 1120°C indicavam que esta apresentava a maior razão de correntes, figuras 53 e 54.

Como a observação visual da superfície da amostra indicava um resultado oposto ao do DL-EPR sem rotação, foi proposto um ensaio com eletrodo rotatório com o objetivo de eliminar um possível efeito dos produtos de corrosão nos resultados.

Para verificar esse efeito, foi feito um ensaio de DL-EPR com eletrodo rotatório na mesma taxa de varredura, na mesma temperatura, com os mesmos valores de sobretensão e com o mesmo eletrólito do ensaio de DL-EPR sem rotação apresentado no item anterior.

A figura 60 apresenta os resultados do ensaio de DL-EPR com eletrodo rotatório. Nestas condições, não foi observada nenhuma diferença significativa entre a amostra solubilizada a 1120°C e a 1300°C.

Tanto a superfície da amostra solubilizada a 1300°C quanto a da amostra solubilizada a 1120°C continuaram com produtos de corrosão aderidos após o ensaio, mostrando que a rotação não foi suficiente para retirá-los da superfície dos eletrodos.

No ensaio sem rotação a amostra solubilizada a 1120°C apresenta uma menor resistência à corrosão do que a 1300°C. Com a rotação, as duas apresentaram a mesma razão de correntes.

Isto demonstra que os produtos de corrosão não eram os responsáveis pela diferença nos ensaios de DL-EPR sem rotação e que a taxa em que o filme é rompido depende do transporte de massa das espécies em solução.

O resultado do eletrodo rotatório corrobora a afirmação feita anteriormente de que a técnica DL-EPR é bastante sensível às condições em que o ensaio é realizado e que as melhores condições para cada caso devem ser determinadas.

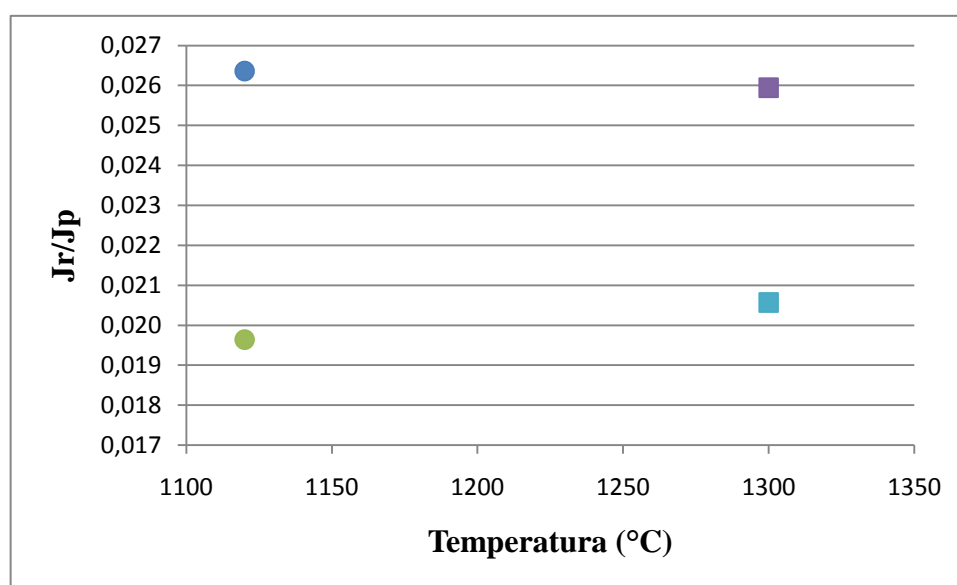


Figura 60 – DL-EPR 1000rpm, razão de correntes.

5 – Conclusões

Diferentes tratamentos térmicos de solubilização foram realizados nas seguintes temperaturas: 1120°C, 1220°C e 1300°C.

Neste trabalho foram verificados alguns fatos já relatados na literatura. O aumento da temperatura de solubilização acarreta:

- Aumento da fração volumétrica da ferrita;
- Aumento do tamanho de grão da ferrita e da austenita;

- Redistribuição dos elementos de liga na matriz. O cromo equivalente diminui enquanto o níquel equivalente aumenta na ferrita.

A partir dos resultados apresentados na parte experimental é possível concluir que o aumento da temperatura de solubilização ocasiona as seguintes modificações microestruturais:

- Diminuição do fator de forma. Ou seja, menor alongamento preferencial dos grãos em uma direção;
- A morfologia das fases muda de acordo com a temperatura de solubilização. A 1300°C foi constatado uma maior precipitação de austenita intragranular na forma de agulhas e de Windmanstätten nos contornos de grão.

Segundo observações com auxílio do microscópio ótico, há indícios de que a precipitação de nitretos de cromo tende a aumentar com o aumento da temperatura de solubilização. A amostra solubilizada a 1120°C não apresentou esses precipitados segundo observações realizadas com o microscópio ótico.

Ensaio de perda de massa, DL-EPR e DL-EPR com eletrodo rotatório foram realizados para avaliar o efeito da temperatura de solubilização na resistência à corrosão do material.

Foi constatado, segundo a perda de massa, que a amostra solubilizada a 1300°C apresenta a menor resistência a corrosão. Neste ensaio, foi observado um ataque preferencial da ferrita em todas as temperaturas de solubilização.

No ensaio de DL-EPR também foi observada uma corrosão preferencial da ferrita em relação à da austenita somente na temperatura de solubilização de 1300°C. Razões entre corrente e carga obtidas das curvas de reativação e ativação sugerem uma maior quantidade de fases deletérias nas amostras solubilizadas a 1120°C. Esse resultado se confirmou mesmo com a normalização em função do tamanho de grão.

Portanto, não existe coerência entre os resultados de DL-EPR e a caracterização metalográfica do material

Foi demonstrado através do ensaio de DL-EPR com eletrodo rotatório que os produtos de corrosão acumulados na superfície durante o ensaio não interferem nos resultados. Por outro lado, além da velocidade de rotação do eletrodo, outros parâmetros tais como: velocidade de varredura, composição do eletrólito e sobretensão, podem influenciar os picos de corrente e a forma da curva experimental.

Sendo assim, aplicações no campo da técnica de EPR visando análises quantitativas de fases deletérias devem ser precedidas por estudo criterioso abordando aspectos cinéticos de passivação do material.

6 – Referências

- ANGELINI E., DE BENEDETTI. B, “Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged super duplex stainless steel”, [Artigo] // **Corros Sci.** - 2004. - Vol. 46. - 1.
- BO Deng, Yiming Jiang., “Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101”, [Artigo] // **Corrosion Science.** - 2009. - Vol. 52. - 2.
- CHEN C.Y., YEN H.W. e YANG J.R., “Sympathetic nucleation of austenite in a Fe–22Cr–5Ni duplex stainless steel”, [Artigo] // **Scripta Materialia.** - 2007. - Vol. 56. - pp. 673-676.
- CIHAL Vladimír, “Trends in the electrochemical polarization potentiodynamic reactivation method – EPR”, [Artigo] // **Chemical and biochemical engineering quarterly.** - 2006. - Vol. 21. - pp. p. 47-54.
- EURO-INOX, http://www.euro-inox.org/technical_tables/index.php [Online]. - 2010. - Acesso em: 14 de 11 de 2010. – Disponível em: http://www.euro-inox.org/technical_tables/index.php.
- GHOSH S.K., MONDAL S., “High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel” [Artigo] // **Materials Characterization.** - 2008. - Vol. 59. - pp. 1776-1783.
- LIPPOLD J.C. e KOTECKI D.J., *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless*, [Livro]. - [s.l.] : **Steels. Hoboken: Wiley-Interscience**, 2005.
- MAEHARA Y., “Precipitation of σ Phase in a 25Cr-7Ni-3Mo Duplex Phase Stainless Steel”, [Artigo] // **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan.** - 1983. - Vol. V.23. - pp. 240-246.
- MONLEVADE E.F., FALLEIROS I.G.S., “Orientation relationships associated with austenite formation from ferrite in a coarse-grained duplex stainless steel”, [Artigo] // **Metallurgical and Materials Transactions.** - 2006. - Vol. 37. - pp. 939-949.

- MONLEVADE Eduardo Franco, *et al.*, “Intragranular formation of austenite during delta ferrite decomposition in a duplex stainless steel” [Artigo] // **Journal of Materials Science**. - 2009. - Vol. 45. - pp. 5089-5093.
- MOREUIL Suzane, Degallaix ARMAS Iris Alvarez., *Duplex Stainless Steels* [Livro]. - [s.l.] : **ISTE**, 2009.
- MUTHUPANDI V., “Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steels welds”, [Artigo] // **Mat. Sci. Eng.** - 2003. - Vol. A. - pp. 9-16.
- NILSSON J.-O., “Overview Super duplex stainless steels”, [Artigo]. - 1992.
- PERREN RA , SUTER T., “Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means a new microelectrochemical method: II. Influence of precipitates”, [Artigo] // **Corros Sci**. - 2000. - Vol. 43.
- PINHEIRO J.I.D. *Estatística Basica A ARTE DE TRABALHAR COM DADOS* [Livro]. - [s.l.] : **CAMPUS/ Elsevier**, 2009.
- PORTER David A., EASTERLING K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, [Livro]. - [s.l.] : **Chapman & Hall**, 1992.
- RAMIREZ A.J., LIPPOLD J.C. e BRANDI S.D., “The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels”, [Artigo] // **Metallurgical and Materials Transactions.**, - 2003. - Vol. 34A (8). - pp. 1575-1597.
- REBOUL, Max, “Corrosion des Alliages d’Aluminium”, **Techniques de l’Ingénieur**, COR 325.
- Sathirachindaa Namurata [et al.], “Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel—Implications and limitations”, [Artigo] // **Electrochimica Acta**. - 2010.
- SHARGAY Cathy., “APPLICATION OF DUPLEX STAINLESS STEELS IN REFINING OVERVIEW OF API 938C”, [Artigo] // **Corrosion**. - 2005. - Vol. Paper No. 05571.
- TAN Hua., “Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750”, [Artigo] // **Materials Characterization**. - 2009. - Vol. 60. - pp. 1049-1054.

- WOLYNEC Stephan., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, [Livro]. - **EdUSP**, 2003.