

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO
SUCKOW DA FONSECA – CEFET/RJ**

**Efeitos do Tratamento de Solubilização e
Envelhecimento Térmico na Resistência à Corrosão
do Aço Inoxidável Superduplex UNS 32750**

Rafaella Nascimento Valentim

Prof. Orientador: Humberto Nogueira Farneze

**Rio de Janeiro
Novembro de 2018**

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO
SUCKOW DA FONSECA – CEFET/RJ**

**Efeitos do Tratamento de Solubilização e
Envelhecimento Térmico na Resistência à Corrosão
do Aço Inoxidável Superduplex UNS 32750**

Rafaella Nascimento Valentim

Projeto final apresentado em cumprimento às normas
do Departamento de Educação Superior do CEFET/RJ,
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Mecânica

Prof. Orientador: Humberto Nogueira Farneze

**Rio de Janeiro
Novembro de 2018**

CEFET/RJ – Sistema de Bibliotecas / Biblioteca Central

V155 Valentim, Rafaella Nascimento
Efeitos do tratamento de solubilização e envelhecimento térmico
na resistência à corrosão do aço inoxidável Superduplex UNS
32750 / Rafaella Nascimento Valentim.—2018.
xi, 58f. : il. (algumas color.) , grafs. , tabs. ; enc.

Projeto Final (Graduação) Centro Federal de Educação
Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2018.
Bibliografia : f. 54-58
Orientador : Humberto Nogueira Fameze

1. Engenharia mecânica. 2. Aço inoxidável - Fadiga. 3.
Corrosão. I. Fameze, Humberto Nogueira (Orient.). II. Título.

CDD 620.1

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Gilberto e Eliete, com amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jeová Deus por ter me dado a perseverança e coragem necessária para completar mais esse enorme projeto em minha vida. Sem essa fé e esperança no futuro nada seria possível, sou grata por todo o amor e cuidado que demonstra por cada um de nós, mesmo diante das nossas fraquezas e enorme fragilidade. Nunca seremos capazes de entender os Seus caminhos.

Agradeço aos meus pais Gilberto e Eliete, por cada frase de incentivo, de amor e cuidado durante todos esses anos, e por sonharem cada sonho comigo. Me ensinaram valores e princípios que me transformaram em uma mulher capaz de buscar seus próprios sonhos e me treinaram para que eu tomasse boas decisões na vida. Amo muito vocês.

Agradeço ao meu orientador, o professor Humberto Farneze, por ter aceitado me orientar nesse projeto, confiou em mim, dividiu comigo todo o seu conhecimento, experiência, suas críticas construtivas, foi paciente comigo ao longo de todo esse projeto e contribuiu muito para o êxito desse trabalho de conclusão de curso. Muito obrigada de coração por tudo.

Agradeço aos meus colegas de trabalho da empresa Eletronuclear, que compartilharam comigo seus conhecimentos e experiências, me ensinaram com paciência, e contribuíram para o meu desenvolvimento profissional. Fico muito feliz de ter feito parte dessa equipe e meu muito obrigada.

Agradeço a toda a equipe do LAMAT, foi o local onde passei boa parte do meu tempo durante a parte experimental desse projeto. Agradeço ao Hiron pela amizade, pela ajuda e paciência.

Agradeço aos colaboradores na NUCLEP por nos ajudarem com o ferritoscópio, em especial ao Renato e a sua amizade desde os tempos de CEFET/Itaguaí.

Agradeço aos meus amigos, por entenderem as minhas ausências, mas acima de tudo de se fazerem presentes quando eu mais precisava, seja por uma mensagem, uma visita, um abraço ou por me emprestarem seus ouvidos para desabafar. Muitos de vocês foram mais que amigos, se tornaram irmãos nos momentos de aflição, então agradeço por ter vocês em minha vida.

Agradeço aos amigos de faculdade Carol, Camila, Dayane, Gustavo, Gabriela, Gabriel, Ingrid, Lucas, Marcus, pelos bons momentos, pela ajuda, pela troca de experiências, pelos momentos tranquilos e pelos tensos também.

RESUMO

O aço inoxidável superduplex UNS 32750 é uma liga com elevada resistência à corrosão por pite e boas propriedades mecânicas, é empregado em diversos setores da indústria, como óleo e gás, indústria química, de papel e celulose, nuclear, dentre outras. Observa-se que dependendo da aplicação, a temperatura de serviço desse material pode chegar a 550°C, e durante seu processo de fabricação atingir temperatura de até 1000°C. Essas elevadas temperaturas podem gerar fragilização do aço pela formação de fases intermetálicas, estas poderão afetar as propriedades de resistência mecânica e de resistência à corrosão do material alterando o seu desempenho. Nesse contexto, este trabalho estudou e avaliou o efeito do tratamento de solubilização e de envelhecimento térmico e sua influência na resistência à corrosão do UNS 32750. O tratamento de solubilização foi realizado a 1050°C durante 1 hora. O tratamento de envelhecimento térmico foi realizado a 550°C e 850°C durante 24 horas e 1 hora, respectivamente. Em seguida foram feitos ensaios de microscopia óptica (MO) e permeabilidade magnética afim de caracterizar a microestrutura do aço UNS 32750. As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios de microdureza. A resistência à corrosão das amostras foi avaliada através do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa 3,5% de NaCl. Os ensaios realizados indicaram uma diminuição da microdureza das amostras solubilizadas em relação as amostras não solubilizadas, e um aumento da microdureza das amostras envelhecidas a 550°C e um aumento ainda maior das amostras envelhecidas a 850°C. O envelhecimento térmico provavelmente aumentou a cinética de decomposição da ferrita (δ) e de precipitação em fases intermetálicas, e como consequência reduziu a resistência à corrosão nessas amostras. Quando realizado isoladamente, o tratamento de solubilização aumentou a resistência à corrosão do aço UNS 32750 atingindo valores até maiores do que a amostra que não sofreu nenhum tratamento térmico. Os resultados, sugerem que a solubilização pode conferir boas propriedades mecânica e de resistência à corrosão ao aço UNS 32750, entretanto os efeitos do envelhecimento térmico podem causar um excesso de precipitados intermetálicos o que acarretaria em uma mudança significativa nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço.

Palavras-chave: UNS 32750, Solubilização, Envelhecimento Térmico, Corrosão por Pites

ABSTRACT

The superduplex stainless steel UNS 32750 are alloys with good corrosion pitting resistance and high mechanical properties, is applied in many industry sectors: oil and gas industries, chemical industry, nuclear industry, cellulose and paper industry, among others. It can be observed that depending on the application, the range of temperature can reach 550°C, and during the manufacturing, this temperature can reach 1000°C. These high temperatures has the risk for formation of intermetallic phases, and those can harm the mechanical and corrosion resistance properties of the material, modifying their performance. In addition, this paper studied and evaluated the effect of solubilization treatment and thermal aging and its impact on UNS 32750 corrosion resistance. The solubilization treatment was made at temperatures of 1050°C during 1 hour. The thermal aging treatment was made at temperatures of 550°C and 850°C during 24 hours and 1 hour respectively. Next, there were tests of light optical microscopy (LOM) and magnetic permeability in order to characterize the microstructure of UNS 32750 steel. The mechanical properties were analyzed through microhardness tests. The corrosion resistance of samples were analyzed through cyclic potentiodynamics polarization technique in saline solution NaCl 3,5%. The tests suggest a decrease of microhardness on solubilized samples compared with those non-solubilized, and an increase of microhardness on thermal aged samples at 550°C and an even greater increase of thermal aged samples at 850°C. The thermal aging probably increased the decomposition kinetics of ferrite (δ) and precipitations of intermetallic phases, and as a consequence it reduced the corrosion resistance on that samples. When isolated performed, the solubilization treatment increased the corrosion resistance of UNS 32750 steel, reaching values even higher than the sample that wasn't submitted to any thermal treatment. The results suggest that the solubilization can grant to UNS 32750 steel good mechanical properties and corrosion resistance, however the thermal aging effects can cause an excess of intermetallic precipitated which would result in a substantial change of mechanical properties and corrosion resistance of the steel.

Key-words: UNS 32750, Solubilization, Thermal aging and Pitting corrosion

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação	2
1.2 Justificativa.....	3
1.3 Objetivos.....	3
1.4 Metodologia.....	4
1.5 Organização do Trabalho.....	4
CAPÍTULO 2	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex.....	5
2.2 Elementos de Liga e Seus Efeitos.....	7
2.3 Precipitação nos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex	11
2.4 O Tratamento de Solubilização	17
2.5 Resistência Mecânica dos Aços Duplex e Superduplex	19
2.6 Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex	22
2.6.1 A Passividade de Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex	23
2.6.2 Corrosão Intergranular.....	24
2.6.3 Corrosão por Pite	25
2.7 O Aço Inoxidável Superduplex UNS 32750	26
CAPÍTULO 3	29
MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Material de Estudo.....	29
3.2 Corte das Amostras.....	29
3.3 Composição Química	30
3.4 Tratamentos Térmicos	30
3.4.1 Tratamento de Solubilização	30
3.4.2 Tratamento de Envelhecimento Térmico	31
3.5 Caracterização Microestrutural.....	31
3.5.1 Preparo das Amostras	31
3.5.2 Microscopia Óptica (MO)	32

3.5.3 Permeabilidade Magnética	32
3.6 Propriedades Mecânicas	32
3.6.1 Medições de Dureza	32
3.7 Ensaio de Corrosão	33
3.7.1 Preparo das Amostras	33
3.7.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica.....	34
CAPÍTULO 4	37
RESULTADO E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Análise Química	37
4.2 Análise Microestrutural	38
4.2.1 Microestruturas das Amostras Não Solubilizadas	38
4.2.2 Microestruturas das Amostras na Condição Solubilizada	41
4.2.2 Permeabilidade Magnética	44
4.3 Propriedades Mecânicas	45
4.3.1 Ensaio de Microdureza.....	45
4.4 Ensaio de Corrosão	47
4.4.1 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica	47
CAPÍTULO 5	52
CONCLUSÕES	52
CAPÍTULO 6	53
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	53
BIBLIOGRAFIA	54

Lista de Figuras

Figura 1: Micrografia de aços inoxidáveis duplex e superduplex solubilizados, onde DL é a direção de laminação, a fase escura é a matriz ferrítica e a fase clara são as ilhas de austenita (γ): (a) UNS 32304, (b) UNS 32750, (c) UNS 32760 [16].	7
Figura 2: Influência do níquel (Ni) na microestrutura de aços inoxidáveis [8].	10
Figura 3: Diagrama de fase ternário Fe-Ni-Cr para uma composição de 68% de Fe [8].	11
Figura 4: Microestrutura de uma amostra de aço inoxidável duplex solubilizada a 1300°C, mostrando a formação de fase austenítica nos contornos de grãos da matriz ferrítica [8].	12
Figura 5: Colônias de Cr_2N no interior da ferrita (δ) para o caso do aço inoxidável superduplex UNS 32750 [16].	13
Figura 6: Precipitação de Cr_2N ao longo de subcontornos de grãos ferríticos para o caso do aço inoxidável superduplex UNS 32750 [16].	13
Figura 7: Micrografia que mostra o crescimento de austenita secundária (γ_2) a partir de austenita (γ) existente em amostra de aço inoxidável duplex UNS S32205 [8].	14
Figura 8: Fases chi (χ) e sigma (σ) precipitadas em um aço inoxidável superduplex [8].	15
Figura 9: Microscopia eletrônica de transmissão de um aço inoxidável UNS S32520, mostrando a presença de partículas da fase alfa linha (α') [16].	16
Figura 10: Precipitação de M_{23}C_6 na interface γ/α seguida de crescimento de austenita secundária (γ_2) no aço inoxidável duplex SAF 2205 após envelhecimento a 800°C por 1 hora. (a) Micrografia eletrônica de transmissão dos carbeto precipitados e na interface original e (b) diagrama esquemático da microestrutura [16].	17
Figura 11: Diagrama de fase pseudobinário [9].	18
Figura 12: Representação do limite de escoamento variando com a direção em função da espessura da chapa [17].	20
Figura 13: Variação do limite de escoamento de um AID em relação à variação de % de ferrita (δ) [3].	21
Figura 14: Variação do limite de resistência de um AID em relação à variação de % de ferrita (δ) [3].	22
Figura 15: Esquema que representa as concentrações de Cr nas interfaces γ/δ . Em (a) região sensibilizada e em (b) não sensibilizada [17].	24
Figura 16: Quebra da película passivadora na superfície do metal através de íons cloreto [4].	25
Figura 17: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 como recebido [13].	27

Figura 18: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 no estado solubilizado [13].	27
Figura 19: Microscopia óptica do aço inoxidável superduplex UNS 32750 tratado a 850°C por 60 minutos. Ataque: KOH [13].	28
Figura 20: Micrografia do aço inoxidável superduplex UNS 32750 solubilizado e envelhecido a 550°C por 24 horas [13].	28
Figura 21: Espectrômetro de emissão óptica.....	30
Figura 22: Forno tipo mufla, onde foram realizadas as etapas de tratamento térmico.	31
Figura 23: Calibração do ferritoscópio.....	32
Figura 24: Amostra finalizada para ensaio de corrosão. (1) Resina acrílica embutida à frio; (2) fio de cobre condutor e (3) a amostra a ser estudada.....	33
Figura 25: Esquema da célula de corrosão com os três eletrodos usados no ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica [13]......	34
Figura 26: Célula eletroquímica com os três eletrodos: (1) eletrodo de trabalho; (2) eletrodo de referência de calomelano saturado e (3) contra-eletrodo de platina.....	35
Figura 27: Determinação do Potencial de Pite (E_{PITE}) e do Potencial de Circuito Aberto (E_{PCA}).	36
Figura 28: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 como recebido. Ataque: Behara.	39
Figura 29: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 envelhecido a 550°C por 24 horas. Ataque: Behara.....	40
Figura 30: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 envelhecido a 850°C por 1 hora. Ataque: Behara.	40
Figura 31: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 solubilizado a 1050°C por 1 hora. Ataque: Behara.....	42
Figura 32: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 550°C por 24 horas. Ataque: Behara.....	43
Figura 33: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 850°C por 1 hora. Ataque: Behara.	43
Figura 34: Variação do teor de ferrita (δ) do aço inoxidável UNS 32750, em função das condições de envelhecimento estudadas.....	44
Figura 35: Microdurezas encontradas para o aço inoxidável UNS 32750 em função das condições de envelhecimento térmico estudadas.	46

Figura 36: Microdurezas encontradas para o aço inoxidável UNS 32750 em função da variação do teor de ferrita (δ) encontrado.	46
Figura 37: Curvas de polarização do aço inoxidável UNS 32750 obtidas por ensaio potenciodinâmico cíclico em solução aquosa 3,5% de NaCl, das amostras nas condições: (a) como recebido; (b) como recebido e envelhecido a 550°C; (c) como recebido e envelhecido a 850°C.	49
Figura 38: Curvas de polarização do aço inoxidável UNS 32750 obtidas por ensaio potenciodinâmico cíclico em solução aquosa 3,5% de NaCl, das amostras nas condições: (a) solubilizado; (b) solubilizado e envelhecido a 550°C; (c) solubilizado e envelhecido a 850°C.	50
Figura 39: Potencial de pites (E_{PITE}) com a variação do teor de ferrita (δ), para o aço inoxidável UNS 32750 em cada uma das condições de estudo realizadas.	51

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição química de aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 [19].	8
Tabela 2: Temperatura de solubilização do aço UNS 32750 [19].....	19
Tabela 3: Distribuição e identificação das amostras.	29
Tabela 4: Composição química do material estudado, como recebido, (% em peso). (%Fe em balanço).	37
Tabela 5: Valores de Cr_{eq} , Ni_{eq} e PREN para o material como recebido.	38
Tabela 6: Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável UNS 32750 nas condições de estudo.....	51

Capítulo 1

Introdução

No mundo moderno, um conceito amplamente aceito na indústria é o conceito de corrosão. É um processo espontâneo que transforma materiais metálicos ou não-metálicos, pela ação química ou eletroquímica do meio e interfere na sua durabilidade e no seu desempenho, o tornando inadequado para a função o qual foi destinado. Os problemas com corrosão são frequentes e envolvem custos elevados na indústria e atingem diversos setores como a indústria química, petroquímica, naval, construção civil, automobilística, aeronáutica, de meios de comunicação, é um fator de grande importância e que deve ser considerado já na fase de projeto de grandes instalações industriais [1].

Aços que possuem teores de cromo (Cr) livre na matriz com quantidades superiores a 11%, formam camada passiva, cuja característica é ser uma película superficial aderente, não porosa e auto regenerativa, que protege o aço de agentes corrosivos. A quantidade de Cr à medida que é aumentada permite ao aço inoxidável resistir mais à corrosão, desde ambientes pouco até muito agressivos [2, 3]. Esses ambientes corrosivos podem ser atmosféricos, pelo solo, induzidos por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos. Essa película passiva confere ao aço grande resistência à corrosão, sendo chamados de aços inoxidáveis. A adição de elementos de liga ao aço, como molibdênio (Mo), níquel (Ni) e nitrogênio (N), aumentam a resistência à corrosão do material [4].

Os aços inoxidáveis tradicionais apesar de terem uma vasta aplicação em equipamentos e tubulações, não apresentam desempenho satisfatório que combinem resistência mecânica e corrosão por pite para ambientes agressivos, como é o caso de equipamentos usados em plataformas “*offshore*” e na indústria naval, sendo necessário o uso de outra categoria de materiais [5].

Como opção, foram desenvolvidos na década de 30, na Europa, os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) que são muito utilizados nas indústrias químicas, petroquímicas, nucleares e de papel e celulose [2]; na fabricação de componentes para a indústria de energias renováveis, como é o caso da solar e térmica, além de usinas de biogás, devido à boa combinação mecânico-tecnológica das suas propriedades [6].

A microestrutura do AID formada durante a solidificação possui matriz composta por quantidades iguais, proporção em torno de 1:1, das fases ferrita-delta (δ) e austenita (γ), o que

proporciona ao material excelentes ganhos em resistência à corrosão, nas propriedades mecânicas, como elevada tensão de escoamento e tenacidade, e na soldabilidade, em relação aos aços completamente austeníticos ou ferríticos [6].

A tecnologia envolvida no desenvolvimento desses materiais possibilitou que os equipamentos fossem mais leves e tivessem maior vida útil devido à sua resistência equivalente à corrosão por pite (PREN - Pitting Resistance Equivalent), que determina o grau de oposição que o material oferece para a corrosão por pite. Os AISD têm propriedades superiores em relação ao AID, apresentando maior resistência mecânica e um maior PREN, superior a 40. Além disso, esse material é uma alternativa econômica em relação ao uso de ligas de níquel e de outros aços inoxidáveis [7, 8].

Durante as etapas de processamento (soldagem, conformação a quente e tratamento térmico) ou durante o seu uso (envelhecimento isotérmico), por estarem expostas a determinadas faixas de temperatura, as fases deletérias podem precipitar, como as fases chi (χ), alfa-linha (α'), sigma (σ), além de carbeto e nitreto o que poderá prejudicar as propriedades mecânicas e de corrosão dessas ligas, além de gerar instabilidade microestrutural desses aços [9, 10].

Neste contexto, o presente trabalho busca respostas para os questionamentos que envolvem os aspectos da exposição em elevadas temperaturas e a influência dos tratamentos de solubilização e envelhecimento térmico nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço inoxidável superduplex UNS 32750. Estes questionamentos estão inseridos no objetivo geral deste trabalho.

1.1 Motivação

O aço inoxidável superduplex pode ser aplicado em diversas áreas, desde materiais estruturais de plantas nucleares, indústria química, setor de óleo e gás, transporte, indústria de papel e celulose, se destacando no uso em meios cujas condições são extremamente agressivas, como no setor *offshore*, sob ataque de íons cloreto. [11]. A demanda na indústria por materiais com um excelente desempenho em ambientes extremamente agressivos, como o marinho, exige soluções com uma excelente relação custo/benefício, resistentes à corrosão, que permitam a fabricação de equipamentos leves e facilmente usináveis, com uma maior resistência mecânica, e com um maior tempo de vida [7].

A classe de aços inoxidáveis superduplex possui propriedades mais nobres em relação aos aços duplex e são mais resistentes mecanicamente e com uma maior resistência à corrosão

por pites. Associado a isso vem o custo, uma vez que este material é uma alternativa econômica em relação a algumas ligas de níquel e até em relação a outros aços inoxidáveis [7]. Portanto, a motivação para esse trabalho deve-se à análise do aço inoxidável UNS 32750 e o estudo dos efeitos do tratamento de solubilização à 1050°C e do tratamento de envelhecimento térmico a 550°C e 850°C, afim de garantir melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão à produtos que forem feitos a partir desse material e o melhor desempenho possível do material durante a sua aplicação.

1.2 Justificativa

A justificativa deste trabalho é a importância do estudo de ligas que sejam resistentes à corrosão e que tenham excelentes propriedades mecânicas e boa soldabilidade, principalmente para o uso no setor de óleo e gás, que é um setor muito importante para a indústria brasileira. A exposição dessas ligas de aço inoxidável a elevadas temperaturas, pode favorecer o fenômeno de sensibilização, devido à precipitação de fases intermetálicas, como a fase sigma (σ), e fase chi (χ), e ocasionar a corrosão por pite e alterar as propriedades mecânicas do material [12].

As excelentes propriedades dos aços inoxidáveis superduplex estão relacionadas à sua fina microestrutura bifásica e pelas interações entre sua microestrutura e os elementos de liga, principalmente Cr, Mo, Ni, N. Quando as proporções desses elementos de liga estão adequadas, haverá a formação de uma microestrutura estável, que garantirá uma resposta adequada no processamento e fabricação do material, bem como no desempenho do material quando este estiver em serviço [13]. Por isso é fundamental que se tenham disponíveis informações metalúrgicas do aço inoxidável UNS 32750 para a sua fabricação, sua utilização em campo, para garantir durabilidade e integridade física aos equipamentos durante seu uso [5]. O estudo do efeito da temperatura, contribuirá para uma melhor compreensão das propriedades do material possibilitando ampliar seu uso em outras áreas na indústria.

1.3 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo o estudo dos efeitos provocados pelo tratamento de solubilização à 1050°C e envelhecimento térmico à 550°C e 850°C, na microestrutura, nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis superduplex UNS 32750.

1.4 Metodologia

A fim de atingir o objetivo deste trabalho foi preciso desenvolver uma metodologia que foi adotada ao longo de toda a sua execução:

- ❖ Analisar a microestrutura do material e suas alterações sob efeito dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento térmico, através dos métodos de microscopia óptica (MO), e permeabilidade magnética;
- ❖ Avaliar a microdureza (Vickers) do material antes e depois de passar pelos processos citados, e correlacionar com as características microestruturais, comparando os resultados encontrados;
- ❖ Avaliar a susceptibilidade do material em sofrer corrosão por pites, através de ensaios potenciodinâmicos cíclicos, nas condições propostas pelo estudo, e relacionar com as microestruturas obtidas.

1.5 Organização do Trabalho

Este trabalho foi dividido em sete capítulos.

No primeiro capítulo consta uma introdução, onde uma contextualização geral acerca do tema tratado é abordada, citando os pontos relevantes para que o estudo fosse realizado bem como a sua aplicação na indústria.

O segundo capítulo trata-se de um embasamento teórico através de uma revisão bibliográfica. São destacados aspectos que interferem na taxa de corrosão dos aços inoxidáveis, como a precipitação de compostos intermetálicos e seus diversos tipos. São abordadas as diferenças entre os aços duplex e superduplex, suas principais propriedades mecânicas e no mecanismo de resistência à corrosão.

No terceiro capítulo são apresentados os materiais e os métodos experimentais utilizados. No quarto capítulo são apresentados os resultados dos estudos e uma discussão entre os resultados encontrados e o que outros estudos mostram.

O quinto capítulo foi reservado para as conclusões finais, o sexto capítulo para as sugestões para trabalhos futuros e para concluir as referências bibliográficas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

Os aços duplex surgiram em um contexto onde havia a necessidade de combinar as qualidades dos aços austeníticos e os ferríticos, de forma que se obtivesse um aço com alta resistência mecânica e elevada tenacidade [2]. Dessa forma, a origem dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos ocorreu paralelamente na Suécia, França e Estados Unidos no período de 1930 – 1940. Foram encontrados registros dessa nova classe de materiais indicando estudos, comercialização e patenteado datados da mesma época, sobre aços inoxidáveis com matriz austenítica com grandes volumes de ferrita (δ) precipitada [5, 14].

A primeira geração de AID tinha como composição química ferro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni) e molibdênio (Mo) e suas características como resistência à corrosão intergranular e mecânicas eram superiores em relação aos aços inoxidáveis convencionais. Contudo, devido às limitações na compreensão da metalurgia física e no refino da estrutura, ocorria formação microestrutural basicamente ferrítica. Durante a etapa de resfriamento, o Ni não estabilizava a fase austenítica o que reduzia consideravelmente a soldabilidade, a resistência à corrosão e a tenacidade do material [14, 15].

A segunda geração de AID surge na década de 70, e apresentava em sua composição química a presença de nitrogênio (N), o que permitiu melhorar a resistência a corrosão, a estabilidade em altas temperaturas, particularmente nas Zonas Termicamente Afetadas (ZTA's) no processo de soldagem [5], e percentualmente a proporção de austenita (γ) presente na matriz do material. Isso se dá devido à elevada difusividade do N em relação à difusividade do Ni nas matrizes de ferrita (δ) e austenita (γ) [14]. A composição química bem como a remoção de oxigênio (O), enxofre (S), carbono (C) da liga também conferiram melhores características ao material [15]. Além disso, a precisão e a reprodutibilidade da composição química nos aços possibilitaram um ajuste preciso das quantidades de austenita (γ) e ferrita (δ) [5].

Na década de 80, ligas com teores elevados de Cr, Mo e N foram desenvolvidos e com isso surgiram os aços inoxidáveis superduplex (AISD). Essas ligas de AISD foram desenvolvidas com o objetivo de suportarem ambientes agressivos, como os ambientes marítimos, porém apresentam um maior risco de ocorrer precipitação de segundas fases devido a apresentarem maiores quantidades de elementos de liga em sua composição básica. Os

principais elementos de liga que fazem parte da composição dos AISD são cromo (Cr) e níquel (Ni), além de possuírem tungstênio (W) e nitrogênio (N) [15].

Somente a partir da década de 90, que os aços inoxidáveis duplex foram aplicados no Brasil. Atualmente, a produção dos aços duplex tem crescido a fim de atenderem diversas aplicações, como elevada resistência mecânica aliada à resistência à corrosão. Apesar de ainda representarem um percentual muito pequeno em relação à produção total de aços inoxidáveis, há um excelente potencial de crescimento desse mercado, devido as suas vantagens mecânicas e eletroquímicas em relação aos aços austeníticos e ferríticos [15].

Os AID quando comparados com aços austeníticos apresentam maior resistência à corrosão sob tensão e boa tenacidade; e quando comparados aos aços ferríticos, possuem maior soldabilidade menor suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio, maior tenacidade à fratura e podem operar à menores temperaturas sem o risco de ocorrer fratura frágil [9].

A família dos aços inoxidáveis duplex engloba tanto o aço duplex como o superduplex, sendo ligas de Fe-Cr-Ni-Mo de microestrutura bifásica e composição formada por frações volumétricas praticamente iguais de ferrita (δ) e austenita (γ) precipitada com morfologia arredondada e alongada [2, 3, 5].

A temperatura de processamento do ferro está relacionada com as três diferentes fases que poderão existir, são elas: a ferrita (α) que tem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC); a austenita (γ) que tem estrutura cúbica de face centrada (CFC); e a ferrita-delta (δ) que também tem estrutura CCC, mas a rede cristalina um pouco diferente da ferrita (α) [2, 9].

Suas propriedades mecânicas e de corrosão apresentam notável desempenho quando possuem proporções aproximadamente iguais de ferrita (δ) (CCC) e austenita (γ) (CFC) sem a presença de outras fases secundárias precipitadas [9, 11]. Na Figura 1 mostra o caso dos aços inoxidáveis duplex e superduplex trabalhados, e a deformação que os grãos sofreram devido à ação de rolos laminadores em um trabalho à quente, seguido de tratamento de solubilização em altas temperaturas. Para que as proporções de austenita (γ) e ferrita (δ) sejam iguais, é necessário controle simultâneo da composição química e da temperatura de solubilização do material [16].

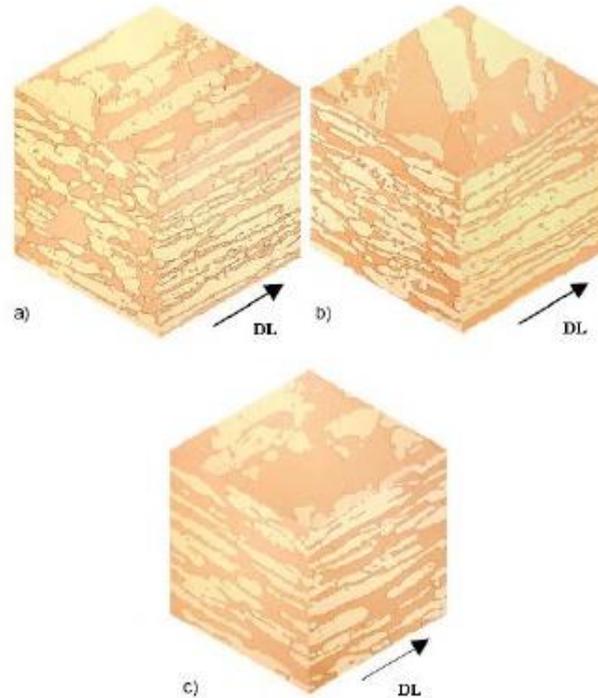


Figura 1: Micrografia de aços inoxidáveis duplex e superduplex solubilizados, onde DL é a direção de laminação, a fase escura é a matriz ferrítica e a fase clara são as ilhas de austenita (γ): (a) UNS 32304, (b) UNS 32750, (c) UNS 32760 [16].

A nomenclatura dos aços pode seguir sistemas de numeração, como o AISI (American Iron and Steel Institute), UNS (Unified Numbering System) ou por identificação do fabricante. O sistema AISI é o mais utilizado e para sua classificação são usados três dígitos. Na série UNS, que é um sistema em conjunto com a ASTM (American Society for Testing and Materials) e SAE (Society of Automotive Engineers) possui um maior número de ligas classificadas uma vez que incorpora as da série AISI. No sistema UNS os aços inoxidáveis são designados pela letra S, seguidos de 5 algarismos. Os três primeiros dígitos representam seu similar no sistema AISI e os dois últimos dígitos serão 00, caso se trate de um aço comum na designação AISI [17].

2.2 Elementos de Liga e Seus Efeitos

A composição química dos aços inoxidáveis duplex tem uma grande importância na caracterização das propriedades singulares dos aços, devido aos efeitos que os elementos de liga têm em solução sólida substitucional, em solução sólida intersticial, principalmente o N, além das frações volumétricas das fases presentes [15].

A microestrutura bifásica característica dos aços inoxidáveis duplex e superduplex é determinada pela partição dos elementos de liga que compõem as fases ferrítica e austenítica, são eles: Fe, Cr e Ni. O principal elemento de liga austenitizante é o Ni, além do C, Cu, Mn, Co, N, e quando estão concentrados na fase austenítica são chamados de gamagêneos. Já o Cr é o principal elemento de liga ferritizante, além do Si, Mo, V, Al, W, Ti, Nb, B que também são elementos de liga ferritizantes, e quando estão concentrados na fase ferrítica são chamados de alfa-gêneos [2, 9, 15].

Foram estabelecidos níveis de Cr e Ni equivalentes e são definidos tendo por finalidade a quantificação da eficiência dos elementos como C, Cr, Ni, N, Mn, Mo e Si, que estão presentes na composição química dos aços inoxidáveis duplex, para estabilização das fases ferrita (δ) e austenita (γ), e podem ser representadas pelas seguintes fórmulas encontradas na literatura, respectivamente [18]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5(\%Si) + 0,5(\%Nb) \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5(\%Mn) + 30(\%C) \quad (2)$$

Uma mudança na composição das ligas bem como os tratamentos térmicos o qual o aço inoxidável superduplex passará, poderão modificar a razão volumétrica de ferrita (δ) e austenita (γ) que deverá ser próximo de 1. O percentual de ferrita (δ) em relação à austenita (γ) poderá vir a crescer com o aumento do Cr_{eq} , bem como com a diminuição da temperatura de solubilização, mas poderá diminuir com o aumento do Ni_{eq} [2, 9].

A Tabela 1 apresenta a composição química para o aço inoxidável superduplex UNS 32750, em conformidade com a norma ASTM A790/A790-12 [19].

Tabela 1: Composição química de aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 [19].

Designação UNS	Tipo	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	N	Cu
S32750	2507	0,030	1,20	0,035	0,020	0,80	6,0-8,0	24,0-26,0	3,0-5,0	0,24-0,32	0,50

Quando submetidos a uma taxa de resfriamento normal, os aços inoxidáveis duplex solidificam no campo ferrítico, ocorrendo uma transformação de fases de ferrita (δ) em austenita (γ), que pode ser reversível. A escolha da temperatura e a cinética de transformação

de fases dependerá da composição química da liga. Para o excelente desempenho do aço inoxidável duplex é necessário um controle da razão ferrita/austenita bem como a estabilidade térmica da austenita (γ), tendo como principal parâmetro o teor de N. Para altas temperaturas, o N exerce forte influência na estabilidade da austenita (γ) [15].

Os aços inoxidáveis duplex podem ser classificados em quatro categorias [15]:

- Baixa liga: são os aços de menor custo e que não apresentam W em sua composição, sendo do tipo 23Cr-4Ni-0,1N;
- Liga 22% Cr: são ligas mais populares e de menor custo na família duplex, sendo do tipo 22Cr-5Ni-3Mo-0,17N. Apresentam resistência equivalente à corrosão por pite (PREN) variando de 30 à 36;
- Alta liga: são ligas que apresentam em sua composição 25% de Cr e variação na quantidade de Mo e N, apresentando também como elementos de liga o Cobre (Cu) ou tungstênio (W). Possuem PREN variando de 32 a 40.
- Superduplex: são ligas do tipo 25Cr-7Ni-30,5Mo-0,75W-0,27N e possuem PREN maiores que 40.

O que confere ao aço inoxidável uma alteração em suas propriedades é a adição de elemento de liga em sua matriz. Os principais elementos de liga bem como suas principais características são [20]:

Cromo (Cr): Forma a camada passiva na superfície do material ao reagir com o O_2 atmosférico, de forma que confere ao aço inoxidável a característica de resistência à corrosão. É necessário no mínimo 11% de Cr em peso para formar a camada passiva estável. Além disso, é um elemento estabilizador da fase ferrítica.

Níquel (Ni): Característica de conferir ao aço inoxidável maior tenacidade e ductilidade. É um elemento estabilizador da fase austenítica além de promover a resistência à corrosão ao aço inoxidável.

A adição de Ni nos aços inoxidáveis duplex e superduplex dependerá da quantidade de Cr na liga. Uma quantidade de Ni em excesso, aumenta a quantidade de austenita (γ) precipitada na liga de aço inoxidável o que causa um enriquecimento de Cr e Mo na fase ferrítica e uma precipitação intensa de compostos intermetálicos. A Figura 2 mostra a influência deste elemento de liga na microestrutura dos aços inoxidáveis [8].

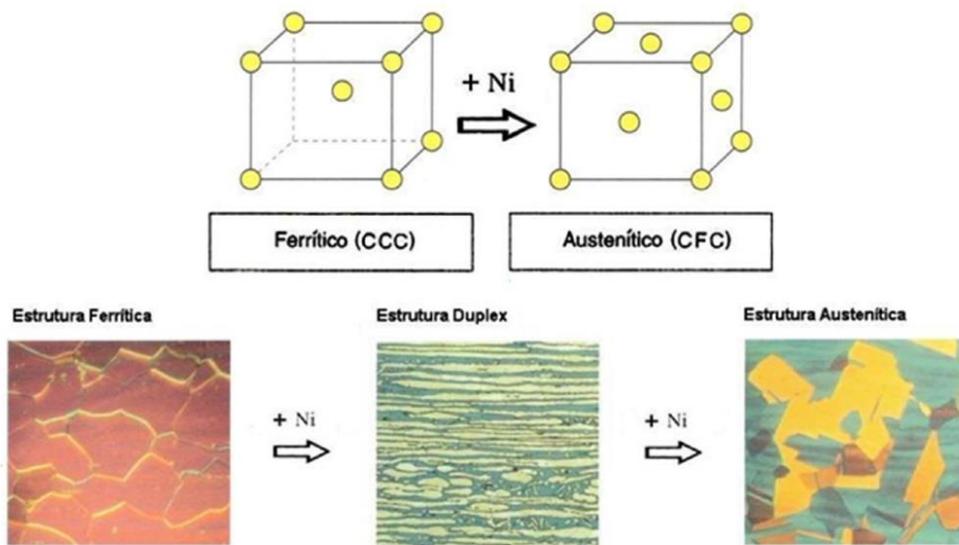


Figura 2: Influência do níquel (Ni) na microestrutura de aços inoxidáveis [8].

Carbono (C): sua presença no aço inoxidável promove o aumento na dureza e na resistência mecânica, porém ao reagir com o Cr pode causar sensitização e prejudicar a propriedade de resistência à corrosão. Atua como elemento austenitizante.

Titânio (Ti) e Nióbio (Nb): elementos que quando presentes na composição química do AID evitam a sensitização, pois tem preferência em relação ao Cr para formação de carbeto estáveis.

Nitrogênio (N): elemento austenitizante e quando associado ao Cr e Mo aumentam a resistência à corrosão.

Manganês (Mn): elemento austenitizante, aumenta resistência à corrosão.

Silício (Si): elemento ferritizante, melhora a propriedade de resistência à tração e à corrosão, e aumenta a resistividade elétrica do material, em contrapartida atrapalha a soldagem.

Molibdênio (Mo): elemento ferritizante, aumenta a resistência à corrosão em meios ricos em Cl⁻.

2.3 Precipitação nos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

Para entender o comportamento metalúrgico dos aços inoxidáveis duplex e superduplex é necessária a compreensão do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Ni. Adotando a composição de 68% de ferro como constante nos aços inoxidáveis duplex e superduplex, essas ligas ao se solidificarem formam ferrita (δ) em altas temperaturas. Parte da ferrita (δ) é transformada em austenita (γ) com a redução da temperatura abaixo de 1300°C, mas isso poderá variar de acordo com a composição química da liga, conforme apresentado na Figura 3 [8].

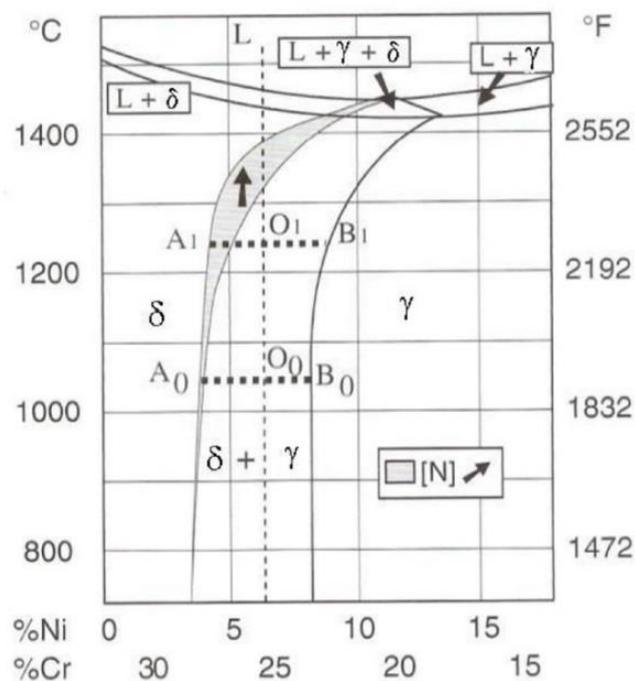


Figura 3: Diagrama de fase ternário Fe-Ni-Cr para uma composição de 68% de Fe [8].

A austenita (γ) que é formada por precipitação, começa a nuclear e cresce no contorno de grão da ferrita (δ), e seu crescimento segue ao longo das direções cristalográficas preferenciais no interior do grão ferrítico. Na Figura 4 é mostrado o início da etapa de nucleação dos grãos de austenita (γ) nos contornos de matriz ferrítica em um aço inoxidável duplex tratado a 1300°C e resfriado em água.

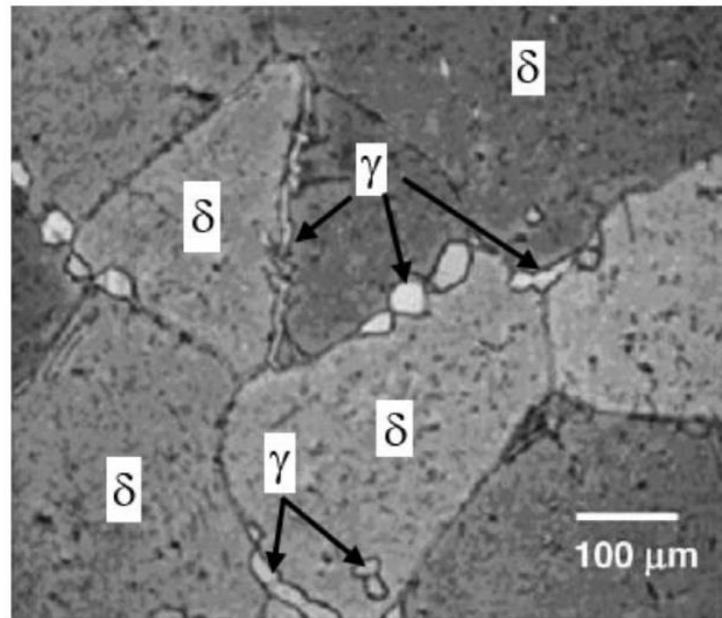


Figura 4: Microestrutura de uma amostra de aço inoxidável duplex solubilizada a 1300°C, mostrando a formação de fase austenítica nos contornos de grãos da matriz ferrítica [8].

A quantidade de ferrita (δ) em uma liga é diretamente influenciada pela variação da temperatura de solubilização, quanto maior for a temperatura de solubilização, maior será a quantidade de ferrita (δ). Ao reduzir a temperatura da ferrita (δ) não há espaço suficiente para o N em fase sólida e não há tempo suficiente para ocorrer a difusão do N para um grão de austenita (γ) adjacente, ocorrendo assim a precipitação de nitretos de cromo no interior do grão de ferrita (δ). A austenita (γ) e o nitreto de cromo competem pelo N que está em solução sólida na ferrita (δ) e isso dependerá da taxa de resfriamento, quanto maior for a taxa de resfriamento maior será a quantidade de nitretos de cromo formados e menor a quantidade de austenita (γ) formada durante o resfriamento [9].

Os nitretos de cromo podem se apresentar como Cr_2N e CrN , e sua precipitação ocorre entre 700°C e 950°C entre os contornos de grãos ferríticos, com deposição em placas finas sobre contornos nos subgrãos, causando empobrecimento de Cr na sua vizinhança, formando austenita secundária (γ_2) e reduzindo a resistência por pites [20]. Na literatura só foi identificado Cr_2N para o caso do aço inoxidável superduplex UNS 32750, que é o material usado neste trabalho. Nas Figuras 5 e 6 pode-se observar a precipitação desses compostos em sítios intragranulares e intergranulares, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão [9, 16].

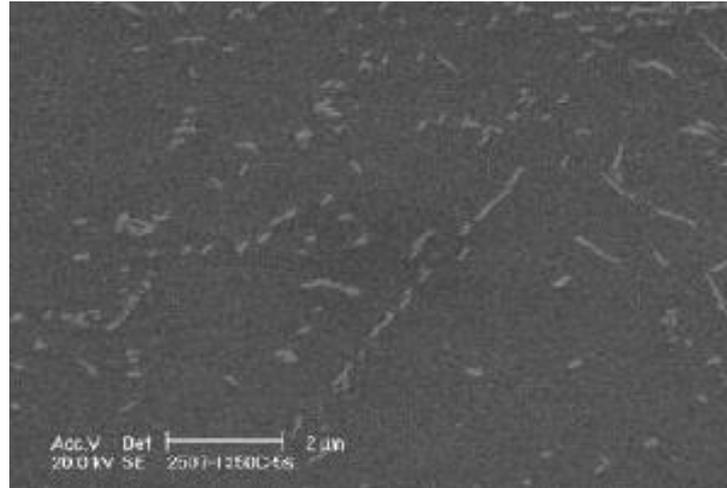


Figura 5: Colônias de Cr₂N no interior da ferrita (δ) para o caso do aço inoxidável superduplex UNS 32750 [16].

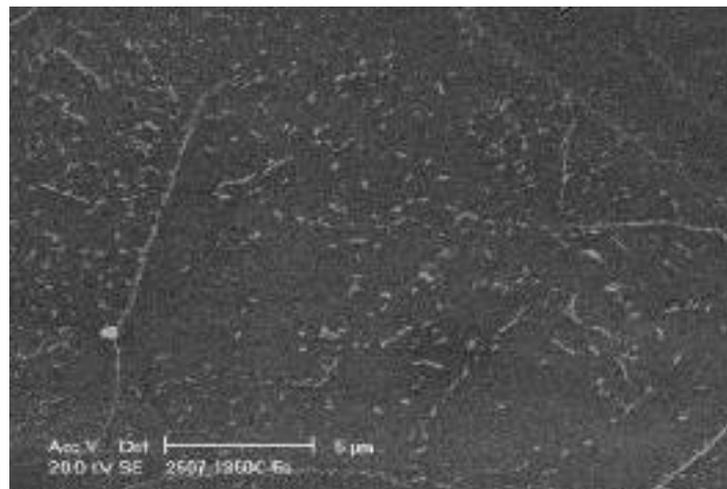


Figura 6: Precipitação de Cr₂N ao longo de subcontornos de grãos ferríticos para o caso do aço inoxidável superduplex UNS 32750 [16].

Diversos precipitados são formados nos aços inoxidáveis duplex e superduplex quando submetidos a temperaturas elevadas, devido aos elevados teores de elementos de liga presentes em sua composição química, e esses compostos são indesejados uma vez que fragilizam (fragilização de alta temperatura) e reduzem a resistência à corrosão da liga de aço, portanto não deverão ser formados. As fases indesejadas podem surgir devido à instabilidade microestrutural dos aços e podem ser divididas em: intermetálicos (σ), χ (γ), carbeto, nitretos), austenita secundária (γ_2) e fase alfa linha (α') [10, 11]. Nas temperaturas entre 600°C e 950°C, ocorre a formação do nitreto de cromo, que é um dos precipitados indesejados. Os

elementos de liga como o Cr, Mo, W e Si aumentam a cinética de formação desses precipitados, destacando-se as fases sigma (σ) e chi (χ) [21].

Na faixa de tratamento térmico entre 300°C a 550°C poderá ocorrer a decomposição eutetóide da ferrita (δ) original, gerando austenita secundária (γ_2) e a fase sigma (σ), fragilizando o aço (fragilização de baixa temperatura) bem como tornando mais fácil de ocorrer corrosão na área que ficará pobre em Cr, devido à destruição da camada passiva na região [11, 21, 22]. A Figura 7 mostra um dos mecanismos de precipitação da austenita secundária (γ_2) que ocorre por nucleação no interior da ferrita (δ), nos nitretos de cromo que foram precipitados ou em inclusões de ferrita (δ) [8].

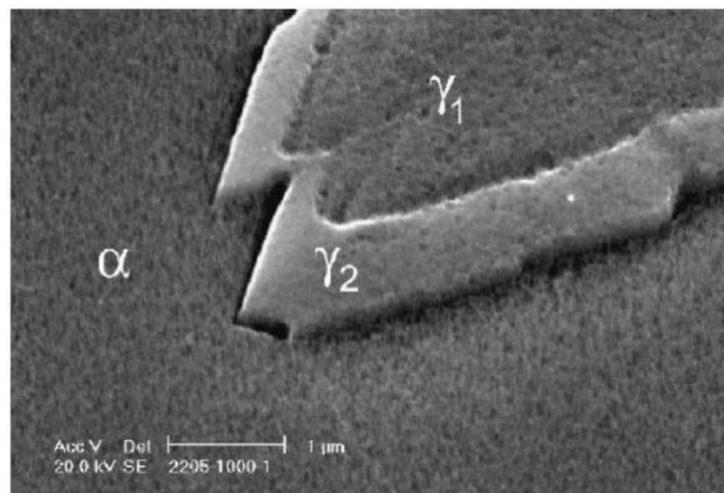


Figura 7: Micrografia que mostra o crescimento de austenita secundária (γ_2) a partir de austenita (γ) existente em amostra de aço inoxidável duplex UNS S32205 [8].

A formação da fase sigma (σ) pode ocorrer também através da nucleação e crescimento a partir da ferrita (δ) original, ou através da austenita (γ) presente após o consumo da ferrita (δ) [23]. Essa fase tem como principal característica a degradação das propriedades do aço, sejam as propriedades mecânicas como a tenacidade do aço, quanto à resistência à corrosão, pois é uma fase de elevada dureza e muito frágil [22]. É uma fase rica em elementos de liga como o Cr e Mo, o que deixa a região vizinha pobre nesses elementos. Devido à presença do Mo, a precipitação da fase chi (χ) também poderá ocorrer, sendo considerada núcleo de precipitação para a fase sigma (σ). A redução volumétrica da austenita (γ), que foi consumida pela fase sigma (σ), causará um aumento da concentração de N presente nessa fase o que propiciará a formação dos nitretos de cromo. A quantificação das fases intermetálicas, sigma (σ) e chi (χ), pode ser feita por microscopia ótica após ataque seletivo às fases de interesse [24].

A fase chi (χ) é formada entre as temperaturas 700°C e 900°C e apresenta as mesmas características da fase sigma (σ), surgindo simultaneamente uma com a outra, porém com uma fração volumétrica menor devido à uma maior concentração de Cr e Mo comparada à fase sigma (σ). A austenita secundária (γ_2) também surge simultaneamente com as fases chi (χ) e sigma (σ) [20]. A Figura 8 representa as fases chi (χ) e sigma (σ) precipitadas, e segundo a literatura, a fase chi (χ) é consumida na precipitação da fase sigma (σ), após ficar completamente rodeada por austenita (γ) e pela fase sigma (σ) recém-formada [8].

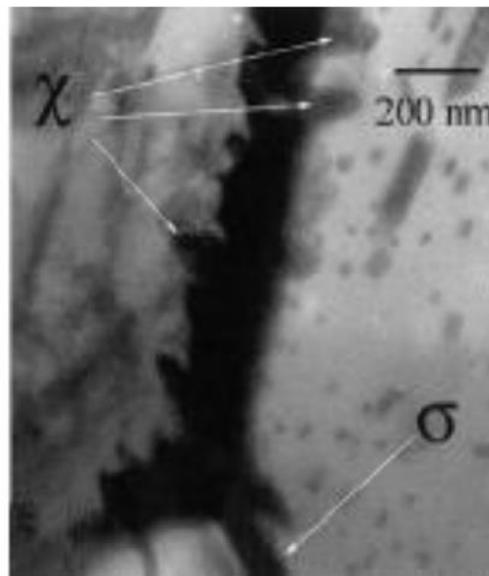


Figura 8: Fases chi (χ) e sigma (σ) precipitadas em um aço inoxidável superduplex [8].

A fase alfa linha (α') tem como principal efeito o aumento na dureza e na resistência mecânica do AISD, porém há uma redução da tenacidade, alongamento específico, na ductilidade e na resistência à corrosão. Esse precipitado possui tamanho reduzido e estrutura CCC, e elevada resistência ao coalescimento, mesmo depois de longos tempos na etapa de envelhecimento. Não consegue ser visto no microscópio ótico ou eletrônico de varredura, somente em microscópio eletrônico de transmissão. Para ser feita sua análise é necessário fazer por métodos indiretos como: variação do comportamento mecânico, eletroquímico, magnético [11]. A Figura 9 ilustra uma microscopia eletrônica de transmissão (MET) e mostra partículas da fase alfa linha (α') em um aço inoxidável superduplex UNS S32520 após passar por envelhecimento durante 1 hora a 550°C com resfriamento no forno (50°C/h).

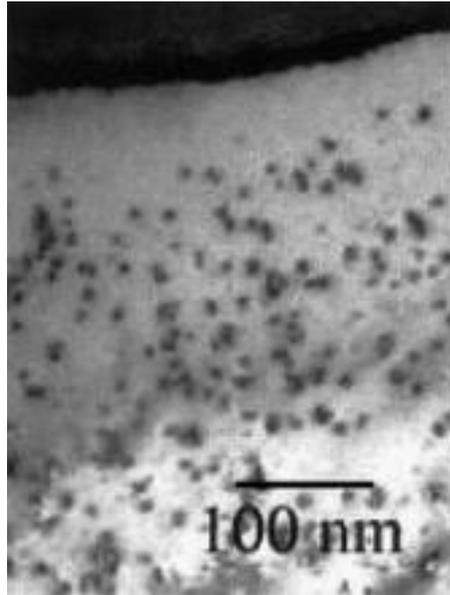


Figura 9: Microscopia eletrônica de transmissão de um aço inoxidável UNS S32520, mostrando a presença de partículas da fase alfa linha (α') [16].

A formação dos carbeto ocorre preferencialmente entre os contornos de grãos de ferrita (δ) e austenita (γ). Possuem elevada concentração de Cr em sua composição e podem ocasionar a corrosão intergranular devido ao empobrecimento de Cr causado na vizinhança dos contornos de grãos. A formação dos carbeto de composição $M_{23}C_6$ ocorre a temperaturas entre 650°C e 950°C e os precipitados de composição M_7C_3 são formados a temperaturas entre 950°C e 1050°C [20]. A Figura 10 mostra a precipitação de carbeto na interface γ/α seguida de crescimento de austenita secundária (γ_2) dentro da ferrita (δ) [16].

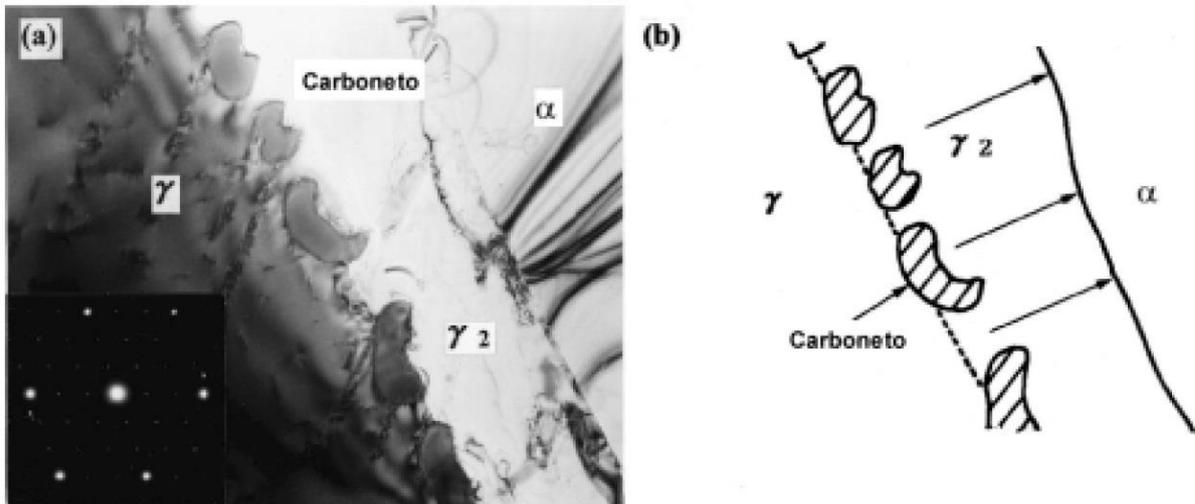


Figura 10: Precipitação de $M_{23}C_6$ na interface γ/α seguida de crescimento de austenita secundária (γ_2) no aço inoxidável duplex SAF 2205 após envelhecimento a 800°C por 1 hora. (a) Micrografia eletrônica de transmissão dos carbetos precipitados e na interface original e (b) diagrama esquemático da microestrutura [16].

Para que o aço inoxidável superduplex tenha um desempenho satisfatório segundo a sua aplicação, é necessário que após o tratamento térmico ocorra resfriamento rápido posteriormente à sua saída do forno. Os precipitados formados poderão ser redissolvidos durante o tratamento térmico de solubilização a 1050°C ou a temperaturas superiores de acordo com a composição da liga. Para o caso do aço UNS 32750 alguns minutos à temperatura entre 1050°C e 1070°C são suficientes para ocorrer a redissolução, apesar de ser indicado que ocorra a 1100°C em ligas que contenham W como a designação UNS 32760 [8].

2.4 O Tratamento de Solubilização

Algumas transformações nas propriedades dos aços inoxidáveis superduplex podem ocorrer abaixo da temperatura de solubilização, mínimo de 1070°C , dependendo da taxa de resfriamento aplicada, como: fase (σ), fase (χ), fase (α'). Com o aumento da temperatura, a fração volumétrica de austenita (γ) diminui enquanto que a fração volumétrica de ferrita (δ) aumenta, pois a taxa de difusão nessa fase é cerca de 100 vezes maior do que na austenita (γ), mas para o caso do aço UNS 32750 a fração de austenita (γ) não chega à zero [21]. O tamanho dos grãos nas duas fases aumenta, sendo o grão de ferrita (δ) o mais acentuado; ocorre uma redistribuição dos elementos de liga na matriz, reduzindo o C_{req} e aumentando o Ni_{eq} na fase ferrítica [9].

Observa-se na Figura 11 que a fração volumétrica de ferrita (δ) varia com o aumento da temperatura para o aço superduplex UNS 32750.

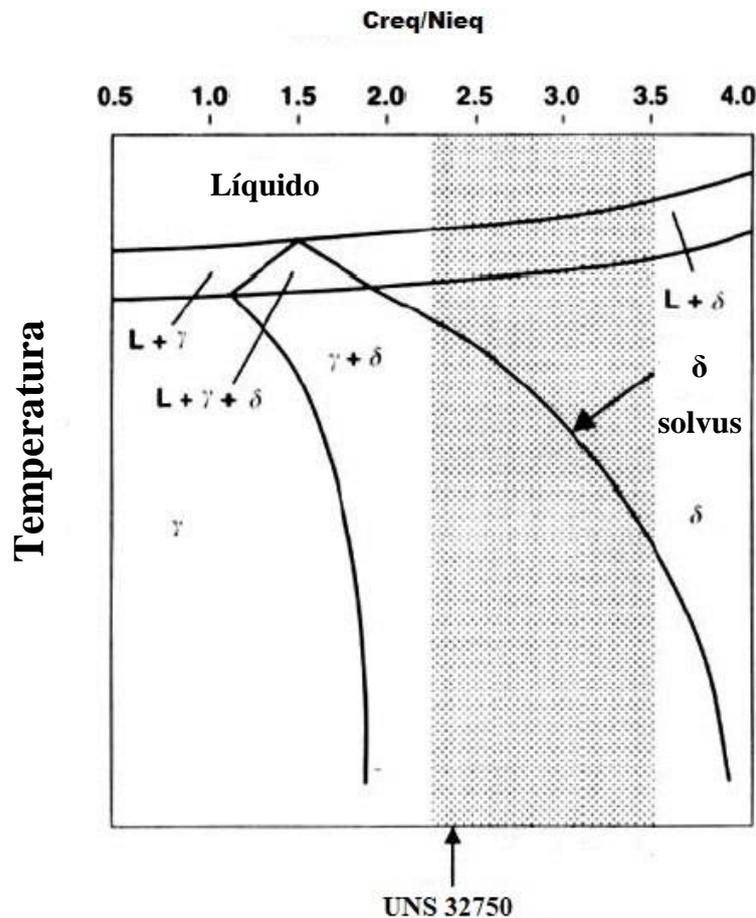


Figura 11: Diagrama de fase pseudobinário [9].

A variação na temperatura de solubilização modifica os coeficientes de repartição dos elementos de liga. O coeficiente de repartição tem como definição a quantidade de um elemento de liga que fica em solução sólida, podendo estar na ferrita (δ) ou na austenita (γ). O Cr se concentra principalmente na ferrita (δ) independente das faixas de temperatura. Portanto, o coeficiente de repartição do Cr na ferrita (δ) é maior do que o do Cr em austenita (γ). Terá então a maior parte de Cr na microestrutura ferrítica [9].

Para o caso do Cr, Mo, Si a quantidade de elementos de liga que chega à ferrita (δ) devido ao efeito da diluição será superior que ao efeito da decomposição da austenita (γ) devido ao aumento volumétrico da ferrita (δ). De forma similar, o aumento da temperatura de solubilização resultará em uma redução do Cr_{eq} na ferrita (δ) [9].

Utilizando a mesma análise para o Ni e para no N, com a decomposição da austenita (γ) a quantidade de Ni e N que chegará à fase ferrítica será superior àquela referente ao efeito de diluição. Com o aumento da temperatura de solubilização, haverá uma redução volumétrica da austenita (γ) o que aumentará o Ni_{eq} na fase ferrítica [9].

Com isso, é possível concluir que em maiores temperaturas de solubilização a microestrutura ferrítica possuirá maior concentração de Ni e N e uma quantidade menor de Cr, Mo e Si em solução sólida [9].

Durante a transformação de fase, para que se atinja uma proporção aproximadamente de 1:1 de austenita (γ) e ferrita (δ) no material, é necessário que seja dado tempo suficiente durante o aquecimento do material para que a transformação ocorra de maneira eficaz. Em relação à morfologia da microestrutura final, esta será dependente da microestrutura inicial [9].

A norma ASTM A790/A790-12 [19] determina a faixa de temperatura de solubilização para o aço inoxidável superduplex UNS 32750, para que as características mecânicas e metalúrgicas sejam adequadas, como observado na Tabela 2.

Tabela 2: Temperatura de solubilização do aço UNS 32750 [19].

Designação UNS	Temperatura (°C)	Resfriamento
32750	1025-1125	Rápido em água ou ar

2.5 Resistência Mecânica dos Aços Duplex e Superduplex

Uma definição encontrada na literatura mostra que as propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex e superduplex se baseiam na união das propriedades mecânicas das duas fases individuais que o compõem, austenita (γ) e ferrita (δ), sendo a ferrita (δ) a fase mais influente [3].

Os AID e AISD têm como principais propriedades elevada resistência mecânica, elevada resistência à corrosão por pite e sob tensão em ambientes ricos em Cl^- . Possuem boa resistência à erosão e à fadiga, elevada absorção de energia quando submetidos ao impacto e boa soldabilidade [11].

A anisotropia da microestrutura também influencia a propriedade mecânica do AID e AISD, principalmente se ela for do tipo lamelar [11]. Pode-se fazer a relação entre a espessura da chapa e o aumento da anisotropia, como apresentado na Figura 12.

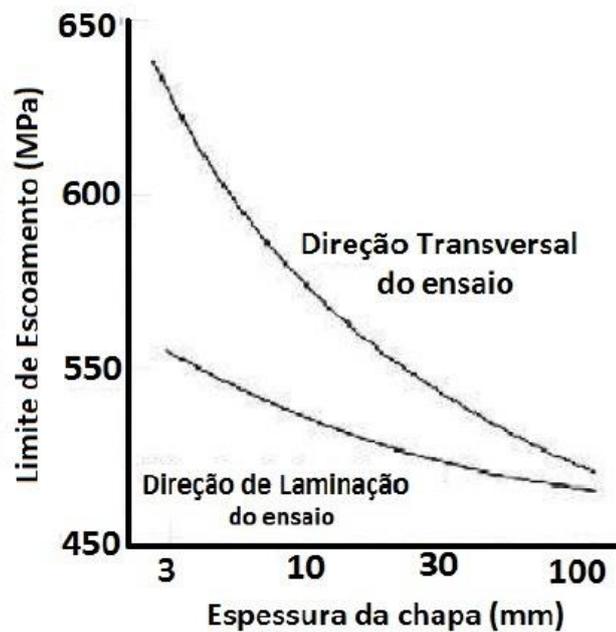


Figura 12: Representação do limite de escoamento variando com a direção em função da espessura da chapa [17].

A presença da ferrita (δ) nos AID tem o efeito de aumentar o seu limite de escoamento, principalmente em baixas temperaturas. O comportamento do limite de resistência ao escoamento é apresentado na Figura 13 abaixo, que pode ser observada uma tensão de escoamento para o aço inoxidável duplex, intermediária em relação a ferrita (δ) e a austenita (γ), com uma tendência a se parecer mais com a ferrita (δ). Ocorre um aumento de tensão no AID, possivelmente devido à menor granulometria em relação aos aços ferríticos e austeníticos [3].

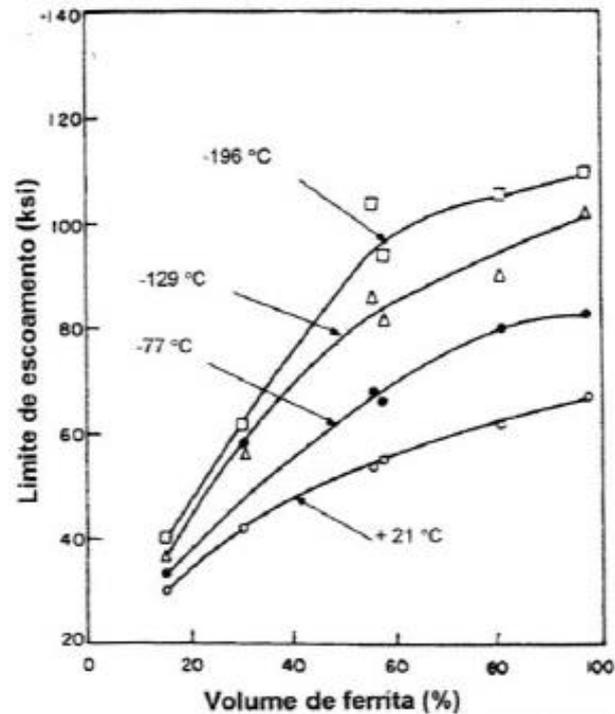


Figura 13: Variação do limite de escoamento de um AID em relação à variação de % de ferrita (δ) [3].

Como mostra a literatura, o limite de resistência já apresenta uma tendência inversa em relação ao limite de escoamento a tração de um AID, o que pode ser visto na Figura 14. Essa tendência ocorre devido a uma possível formação de estrutura martensítica que pode causar um maior endurecimento por trabalho mecânico da austenita (γ), devido ao aumento no teor de N, diminuindo a quantidade de austenita (γ) no AID, e quanto maior for a quantidade de ferrita (δ) na liga, menos dúctil ela será [3, 11].

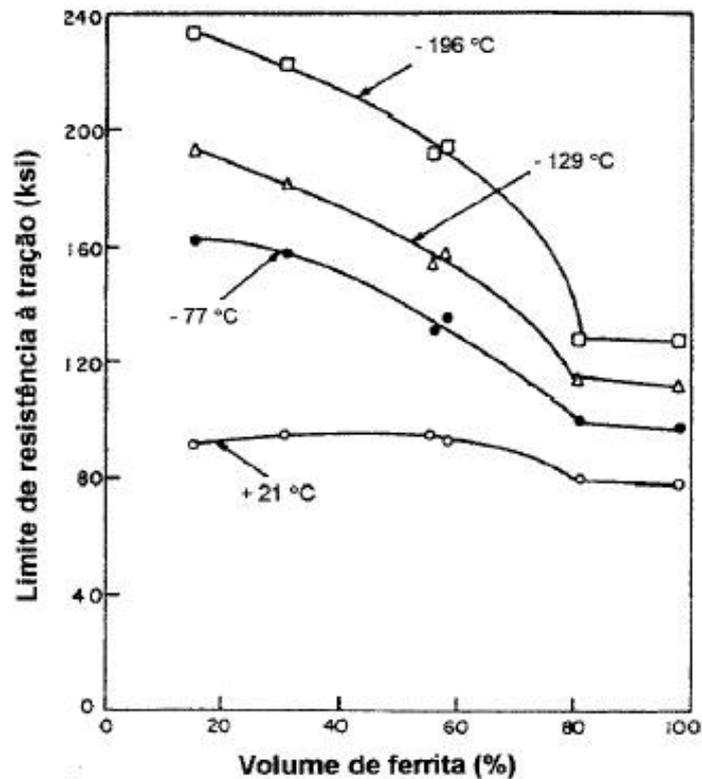


Figura 14: Variação do limite de resistência de um AID em relação à variação de % de ferrita (δ) [3].

O aumento da fração volumétrica de ferrita (δ) reduz a ductilidade total do AID, bem como reduz a sua tenacidade. A austenita (γ) atua prevenindo a propagação de fraturas por clivagem [3].

2.6 Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

A diferença principal entre os AID e dos AISD está relacionada às diferentes concentrações dos elementos Cr-Ni-Mo-N nas ligas e alguns desses elementos interferem na resistência à corrosão por pite, onde ocorre um ataque químico no material em ambientes que possuem concentrações significativas de íons halogênios, tendo como principal agente o íon cloreto (Cl^-) [5].

Uma forma de quantificar essa propriedade química de resistência à corrosão por pite é através de uma grandeza chamada de PREN (Pitting Resistance Equivalent) e segue à norma ASTM A890/A890M [5, 25]. Quando o aço inoxidável duplex tiver em sua composição

nitrogênio, mas não tiver tungstênio, o PREN poderá ser calculado pela seguinte expressão [2, 8]:

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

Quando a liga de aço inoxidável duplex contiver tungstênio, será dada pela expressão:

$$\text{PREN}_w = \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo} + 0,5(\% \text{W})) + 16(\% \text{N}) \quad (4)$$

Os aços inoxidáveis cujos valores de PREN forem da ordem de 35 a 40, formam a família dos aços inoxidáveis duplex; aqueles cujos PREN forem superiores a 40, formam a família dos aços inoxidáveis superduplex. O grupo dos superduplex costuma ter uma quantidade mínima de Cr de 25% e máxima de 30%, havendo um aumento no teor de Mo e N. [5].

2.6.1 A Passividade de Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

A passividade é um fenômeno que consiste na formação de um filme de óxido de diferentes propriedades, estruturas e espessuras na superfície de um metal ativo que reagirá com o meio, e essa película protetora dependerá do material e do meio que o metal estiver em contato. Esse fenômeno se baseia na resistência que o material terá em trocar elétrons em sua superfície com as espécies do eletrólito. Praticamente todos os metais podem formar camada passiva [2, 9].

Se faz necessário um controle dessa película protetora que é um parâmetro de extrema importância, uma vez que características como aderência, uniformidade e isolamento térmico, bem como velocidade de formação e dificuldade de rompimento influenciam diretamente em sua capacidade de proteção contra a corrosão [9]. Quando o filme protetor está em contato com meios agressivos, temperaturas elevadas, tensões trativas, poderá ser dissolvido ou sua integridade afetada, podendo propiciar o surgimento da corrosão do aço, caso o filme não seja restabelecido [17].

Para que essa camada superficial seja formada, o material precisa conter elementos de liga que sejam capazes de formar uma camada de óxido na superfície do metal, tendo como principal elemento químico o Cr, mas outros elementos também contribuem na formação dessa camada passiva, como Ni, N, Mo, Ti, W, Cu e Nb [2, 9].

Em relação ao meio no qual o material está em contato, os principais parâmetros são pH, os ânions presentes e o poder oxidante da solução, sendo este a capacidade que as reações catódicas possuem em consumir elétrons. A tendência à passivação tende a aumentar com o aumento do pH, porém a formação da camada passiva fica comprometida quando os valores de pH são na ordem de 1 devido à elevada acidez, sendo necessário maiores valores de potencial, significando um maior poder oxidante, para a formação do filme de óxido [2, 9].

2.6.2 Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular é aquela que ocorre nas fronteiras dos contornos de grãos devido à uma mudança estrutural, seja um tratamento térmico ou a precipitação de fases indesejadas [20].

Um empobrecimento local de Cr (o teor de Cr fica abaixo de 12%) na região vizinha ao contorno de grão tem como consequência a precipitação intergranular dos carbeto $Cr_{23}C_6$ causando a corrosão nessa região, acarretando a sensitização, que consiste no aço se tornar mais susceptível à corrosão intergranular, principalmente na região de contornos de grão [17]. A Figura 15 apresenta um esquema de como se dá esse fenômeno de sensitização.

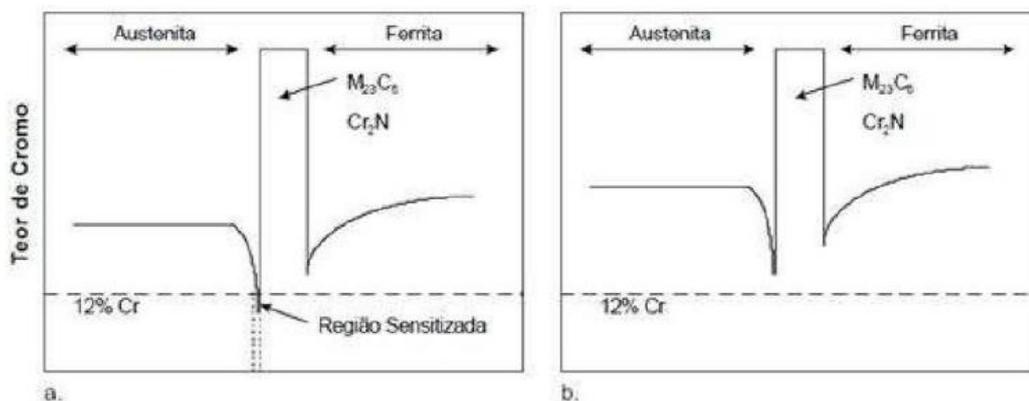


Figura 15: Esquema que representa as concentrações de Cr nas interfaces γ/δ . Em (a) região sensibilizada e em (b) não sensibilizada [17].

O aumento da resistência à sensitização de um aço inoxidável pode ser dado pela redução no teor de carbono presente na liga, como a estabilização pela presença de Ti, Nb ou V, que têm preferência por formarem carbeto com o Cr [17].

2.6.3 Corrosão por Pite

A corrosão por pite é bastante perigosa, pois é um tipo de corrosão que ocorre no interior de equipamentos e instalações e que é de difícil monitoramento, já que o controle de espessura do material não garante o seu controle e a inspeção visual nem sempre identifica sua existência. É um tipo de corrosão muito comum em materiais metálicos e esse ataque corrosivo se inicia com a quebra da camada passiva do material, em geral em zonas com defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grãos, e interfaces. No interior do pite, o pH da região costuma ficar mais ácido o que dificulta a repassivação da região formando assim cavidades de pequena extensão e razoável profundidade (a profundidade costuma ser maior que o seu diâmetro). A formação de pites pode provocar contaminações em tanques e tubulações e causar falhas como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, e fadiga devido a corrosão [4, 13]. A Figura 16 mostra como ocorre a quebra da película passivadora na superfície do metal através de íons cloreto.

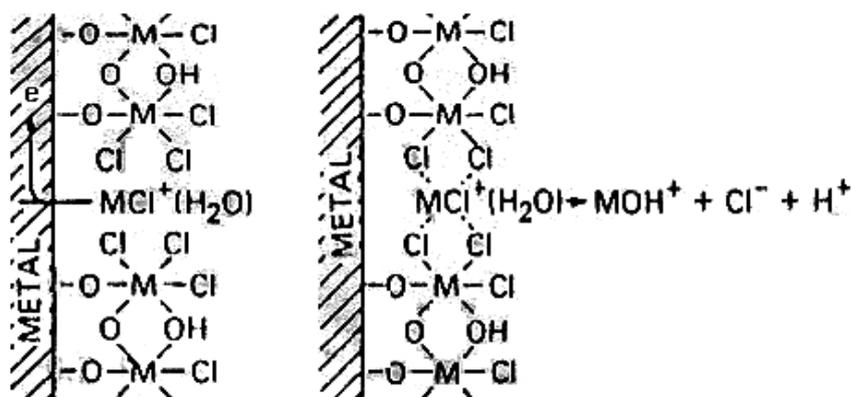


Figura 16: Quebra da película passivadora na superfície do metal através de íons cloreto [4].

Os elementos de liga que aumentam a resistência à corrosão por pite dos materiais são o Cr, Mo, N e Si, este último responsável pela estabilização da camada passiva. De modo geral, a resistência à corrosão por pite em aços solubilizados está relacionada à composição química do material. Quando ocorre precipitação no material, fases ricas em Cr como a fase sigma (σ), simultaneamente ocorre o empobrecimento de outras regiões deste elemento, bem como de Mo, o que leva a perda da resistência à formação de pites [4, 13].

As normas que indicam metodologias de análise da resistência à corrosão por pite são ASTM G48 e ASTM G61 [26, 27]. A norma ASTM G48 especifica ensaios que avaliam a perda de massa nos aços inoxidáveis. E a norma ASTM G61 faz uso da técnica de polarização cíclica

em um meio de 3,5% em peso de NaCl. Neste ensaio pode-se determinar o potencial de pite (E_{PITE}) da liga, sendo o menor potencial no qual o pite se inicia e cresce no material. O potencial de pite pode ser influenciado por diversos fatores como pelo tamanho do grão, inclusões, dentre outros fatores [13].

2.7 O Aço Inoxidável Superduplex UNS 32750

A liga utilizada nesse projeto foi a liga de aço inoxidável superduplex UNS 32750, de composição química típica 25% Cr – 7% Ni – 4% Mo – 0,30% N, com teor máximo de 0,03% C, e com PREN de 43. Sua fabricação se dá por conformação à altas temperaturas e é seguida por uma etapa de solubilização com resfriamento rápido [11]. É uma liga que pode ser aplicada em vasos de pressão, trocadores de calor, reatores, digestores, indústrias químicas e plataformas *offshore* [13]. Essa liga foi escolhida para ser estudada devido à sua excelente propriedade de resistir a condições severas além de possuir elevada resistência mecânica e elevada resistência à corrosão [2].

A temperatura de processamento do aço para sua produção comercial está de acordo com a proporção de ferrita (δ): austenita (γ) o mais próximo possível de 1:1, para que assim não se formem fases intermetálicas (FI) indesejáveis. Além da temperatura, a correta proporção entre as fases depende da composição de elementos de liga adicionados ao aço superduplex. Dessa forma, não só a estabilidade como as propriedades físicas e mecânicas da liga são garantidas [2].

Observam-se as microestruturas nas Figuras 17-20 do aço inoxidável superduplex UNS 32750 e o efeito da temperatura em sua estrutura bifásica, além da precipitação de fases intermetálicas (FI), que poderão alterar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material.

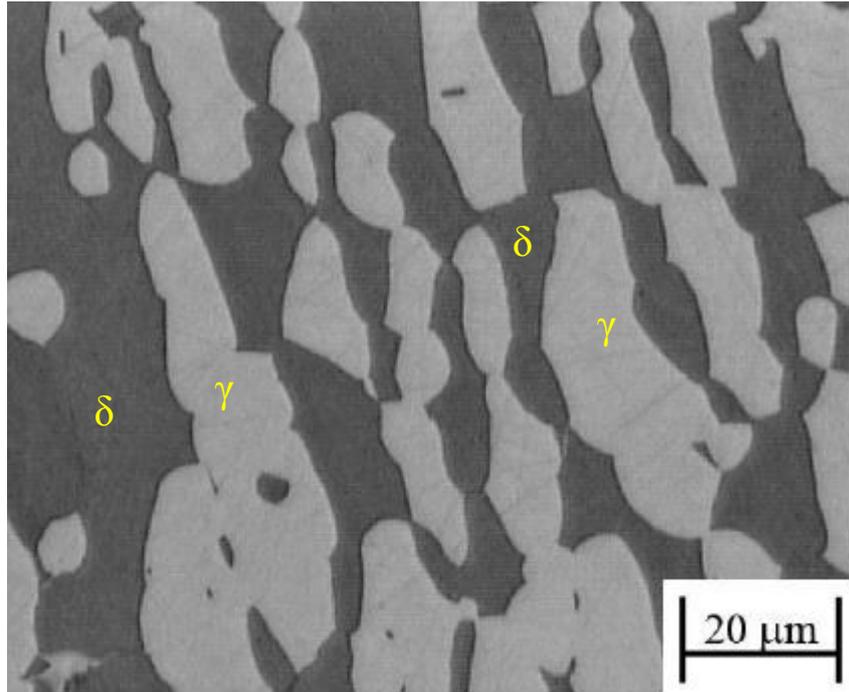


Figura 17: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 como recebido [13].

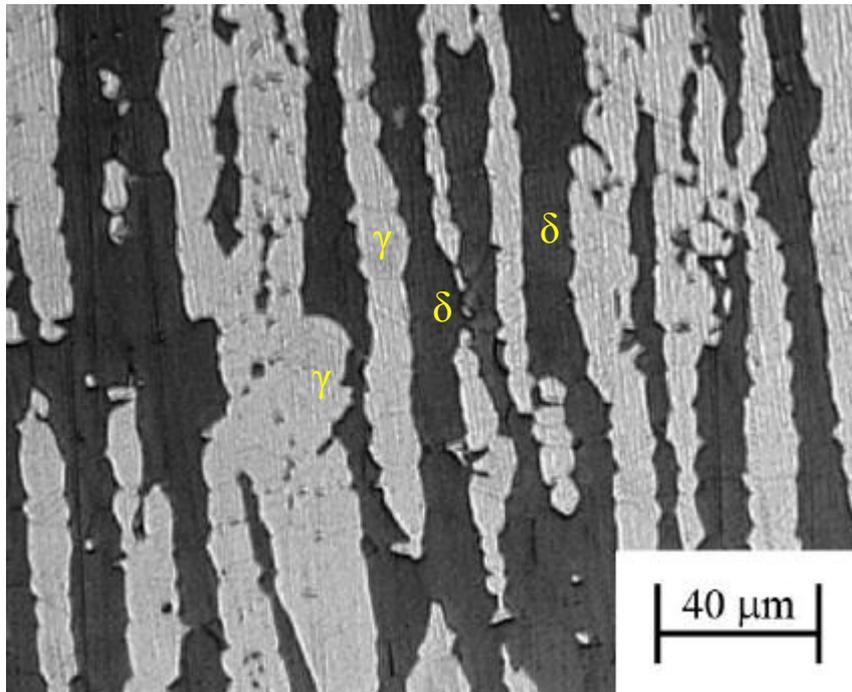


Figura 18: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 no estado solubilizado [13].

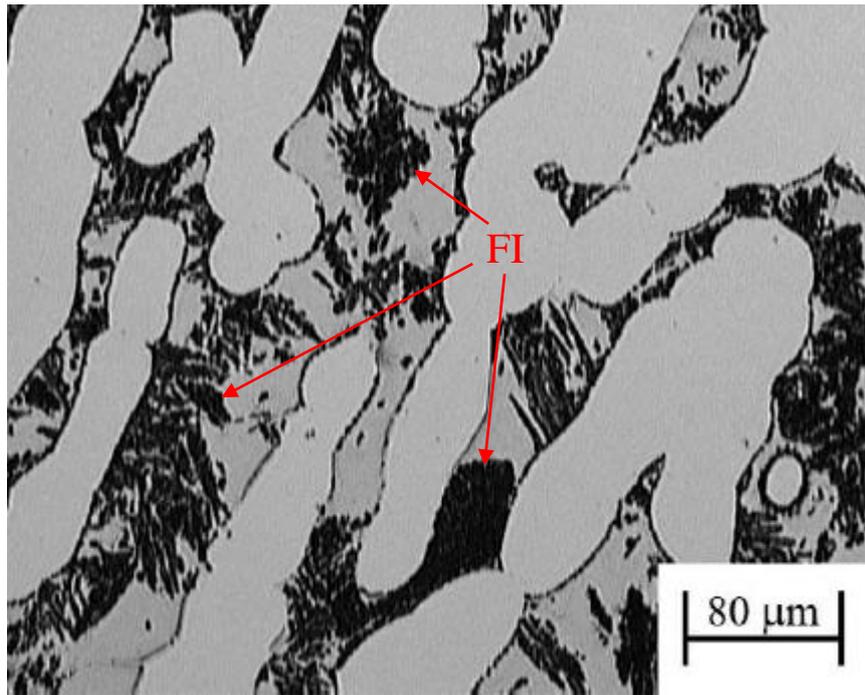


Figura 19: Microscopia óptica do aço inoxidável superduplex UNS 32750 tratado a 850°C por 60 minutos. Ataque: KOH [13].

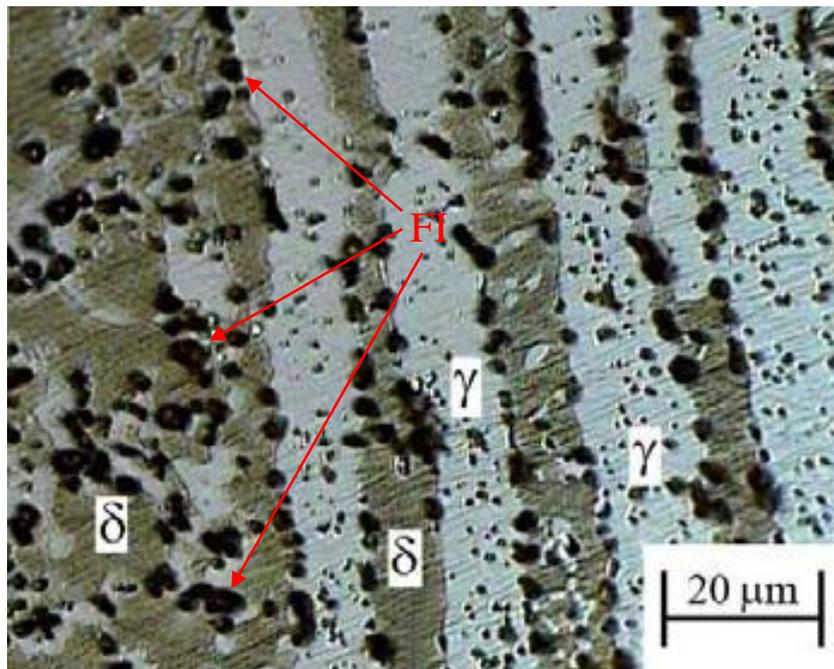


Figura 20: Micrografia do aço inoxidável superduplex UNS 32750 solubilizado e envelhecido a 550°C por 24 horas [13].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Material de Estudo

O material estudado foi o aço inoxidável superduplex UNS 32750 conhecido comercialmente como SAF2507, retirado de um tubo de 4" SCH 40S.

3.2 Corte das Amostras

O material como recebido foi cortado no Laboratório de Pesquisa em Usinagem (LABUS) do CEFET/RJ, por uma serra de fita horizontal e usado um fluido de corte para facilitar a usinagem e resfriar as amostras, garantindo que as propriedades do material não fossem alteradas, e assim foram obtidas 2 séries com 6 tipos de amostra em cada série para serem analisadas, resultando em um total de 12 amostras.

Após a etapa de corte, as amostras foram distribuídas segundo a Tabela 3.

Tabela 3: Distribuição e identificação das amostras.

Origem	Identificação das amostras	Dimensões (mm)	Quantidade
Como recebido	B	25 x 7 x 6	2
Como recebido e envelhecido a 550°C	B55	25 x 7 x 6	2
Como recebido e envelhecido a 850°C	B85	25 x 7 x 6	2
Solubilizado	BS	25 x 7 x 6	2
Solubilizado e envelhecido a 550°C	BS55	25 x 7 x 6	2
Solubilizado e envelhecido a 850°C	BS85	25 x 7 x 6	2
Total			12

3.3 Composição Química

Para o estudo da composição química do material, foi realizada análise química por espectrometria de emissão óptica, em um espectrômetro da marca Oxford Instruments, modelo Foundry Master Pro, no Laboratório de Caracterização Microestrutural do Centro Tecnológico do Exército (CTEX) no Rio de Janeiro, como mostra a Figura 21, com o objetivo de determinar os teores dos principais elementos quem constituem a liga estudada.



Figura 21: Espectrômetro de emissão óptica.

3.4 Tratamentos Térmicos

3.4.1 Tratamento de Solubilização

Parte das amostras de aço inoxidável foi solubilizada a 1050°C durante 1 hora, seguido de resfriamento rápido em água à temperatura ambiente, com o objetivo de evitar a precipitação dos compostos intermetálicos. O tratamento de solubilização tem como objetivo a completa dissolução da fase sigma (σ) e de outras fases intermetálicas que foram precipitadas durante a solidificação, tornando a estrutura totalmente bifásica, e apresentando um balanceamento quantitativo proporcionalmente equilibrado entre a ferrita (δ) e a austenita (γ). Os tratamentos de solubilização foram conduzidos no Laboratório de Soldagem (LASOL) do CEFET/RJ, em forno tipo mufla da marca Jung, com temperatura máxima de 1400°C e precisão de $\pm 3^\circ\text{C}$, como mostra a Figura 22.



Figura 22: Forno tipo mufla, onde foram realizadas as etapas de tratamento térmico.

3.4.2 Tratamento de Envelhecimento Térmico

As amostras de aço inoxidável selecionadas foram envelhecidas a temperaturas de 550°C durante 24 horas e 850°C durante 1 hora. O objetivo do tratamento térmico de envelhecimento é a precipitação da fase sigma (σ). Os tratamentos de envelhecimento térmico também foram conduzidos no Laboratório de Soldagem (LASOL) do CEFET/RJ, em forno como descrito na seção anterior 3.4.1.

3.5 Caracterização Microestrutural

3.5.1 Preparo das Amostras

Após a finalização dos tratamentos térmicos, as amostras foram preparadas no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET/RJ. As amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite) usando uma embutidora PRE 30 da Arotec.

Concluído o embutimento das amostras, foi realizado um processo cuidadoso de lixamento, em meio úmido, com diminuição progressiva da granulometria (100, 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh*) e polidos utilizando pasta de diamante (6 μm , 3 μm e 1 μm). Esse procedimento foi realizado com o auxílio de uma politriz Aropol 2V da Arotec.

3.5.2 Microscopia Óptica (MO)

As amostras de aço inoxidável superduplex foram analisadas em um microscópio óptico da marca Olympus e modelo BX60M, do Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET/RJ.

Para revelar as fases ferrita (δ) e austenita (γ) nas amostras e caracterizar possíveis mudanças microestruturais no material, foi utilizado o ataque químico com reagente de Behara, que consiste em uma solução aquecida, composta de: 20 ml de HCl em 100 ml de H₂O destilada + 0,3 a 0,6g de metabissulfito de potássio.

3.5.3 Permeabilidade Magnética

As medidas dos teores de ferrita (δ) (%) foram realizadas no Laboratório de Ensaio Mecânicos na empresa Nuclebrás Equipamentos Pesados (NUCLEP) com o uso de um ferritoscópio Helmut Fischer® FMP30, calibrado com o auxílio de padrões para a realização do ensaio, como mostra a Figura 23. Foram realizadas 10 medições por amostra para minimizar os erros da medição e as medidas foram realizadas próximas ao centro de cada amostra de modo a minimizar a influência do efeito de borda. Com isso extraiu-se a média e o desvio padrão inerentes ao processo.



Figura 23: Calibração do ferritoscópio.

3.6 Propriedades Mecânicas

3.6.1 Medições de Dureza

As medidas de microdureza foram realizadas em todos os 6 grupos de amostras, utilizando um microdurômetro da marca Instron Wilson modelo 422MVD do Laboratório de

Materiais (LAMAT) do CEFET/RJ, pelo método Vickers, com carga de 0,5 kgf, durante 15 segundos.

Para as medições, as superfícies foram lixadas até granulometria 600 *mesh* e verificou-se o paralelismo das faces de modo a ser obtida uma correta leitura das diagonais impressas em cada amostra ensaiada. Foram realizadas em média 4 medidas de dureza para cada condição de tratamento, calculados os valores médios, o desvio padrão e a alteração percentual de dureza em relação ao metal base como recebido.

3.7 Ensaios de Corrosão

3.7.1 Preparo das Amostras

Os eletrodos de trabalho foram fabricados através da abertura de um rasgo na amostra e a união realizada por prensagem da amostra com um fio rígido de cobre, e em seguida os eletrodos foram embutidos com resina de cura a frio. A Figura 24 ilustra um eletrodo de trabalho finalizado para o ensaio de corrosão, onde (1) é a resina acrílica; (2) o fio de cobre condutor e (3) a amostra a ser estudada. A superfície de cada amostra foi preparada e passou por um processo de lixamento até granulometria 400.

Para que não ocorresse corrosão por frestas nas amostras, as interfaces entre a amostra e a resina foram cobertas com esmalte incolor.

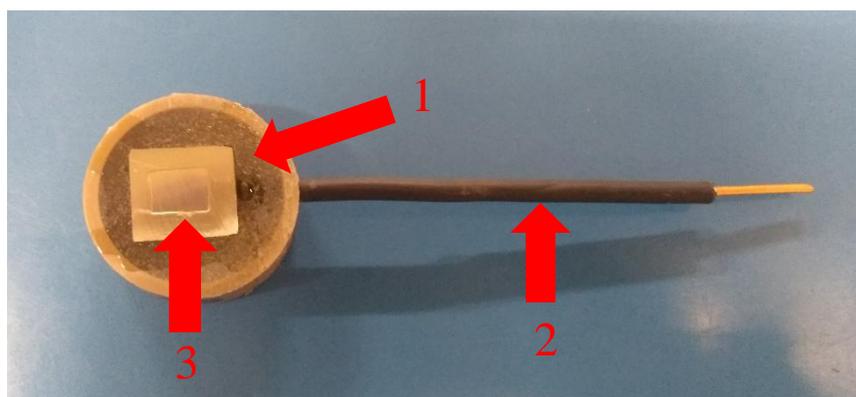


Figura 24: Amostra finalizada para ensaio de corrosão. (1) Resina acrílica embutida à frio; (2) fio de cobre condutor e (3) a amostra a ser estudada.

3.7.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica

Foram realizados ensaios de corrosão do tipo polarização potenciodinâmica cíclica no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET/RJ, com o auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB®, modelo PGSTAT204. O esquema que pode ser visto na Figura 25, representa a célula de corrosão com os eletrodos utilizado para o ensaio.

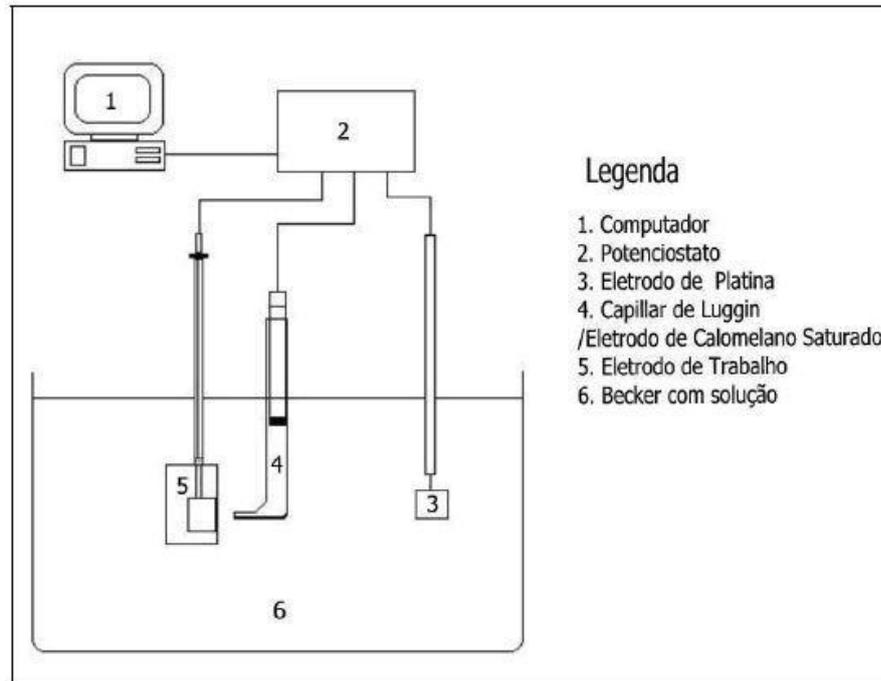


Figura 25: Esquema da célula de corrosão com os três eletrodos usados no ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica [13].

A célula eletroquímica possui 3 eletrodos: um eletrodo de trabalho (amostra de aço inoxidável superduplex estudada), um eletrodo de referência de calomelano saturado e um contra-eletrodo de platina. O eletrodo de referência fica contido no capilar de Luggin que funciona como ponte salina e deve ficar o mais próximo possível do eletrodo de trabalho devido ao gradiente de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, o que afeta o potencial do mesmo. A Figura 26 mostra a célula eletroquímica usada.

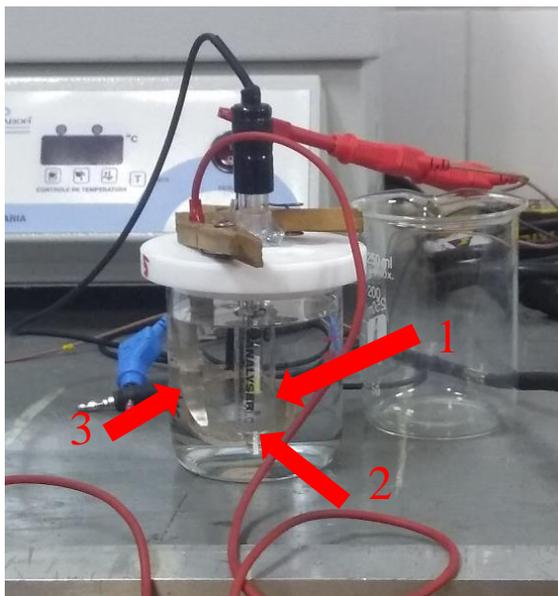


Figura 26: Célula eletroquímica com os três eletrodos: (1) eletrodo de trabalho; (2) eletrodo de referência de calomelano saturado e (3) contra-eletrodo de platina.

Os três eletrodos foram imersos na solução aquosa contendo 3,5% de NaCl, mantida à temperatura ambiente, conforme a norma ASTM G 61 [26]. A varredura foi iniciada 20 minutos após estabilização do potencial de circuito aberto (PCA) e prosseguiu no sentido anódico a uma taxa de $1\text{mV}_{\text{SCE}}/\text{s}$ e foi revertida para o sentido catódico ao ser atingida a densidade de corrente de $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

Os dados gerados foram em função da variação de potencial e da corrente, e foram exportados e tratados através de software apropriado, para se obter a densidade de corrente e do potencial e foram utilizados apenas valores positivos das densidades de corrente. Ao observar um gráfico de densidade versus potencial, o potencial de pite (E_{PITE}) geralmente é no ponto da curva onde há um aumento brusco da densidade de corrente, como pode ser exemplificado na Figura 27.

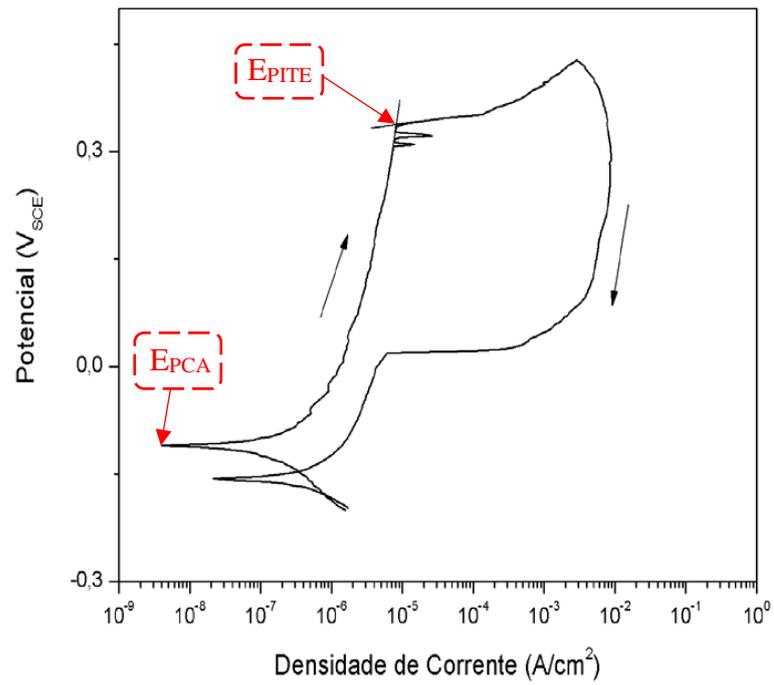


Figura 27: Determinação do Potencial de Pite (E_{PITE}) e do Potencial de Circuito Aberto (E_{PCA}).

Capítulo 4

Resultado e Discussão

4.1 Análise Química

A Tabela 4 apresenta a composição química do aço inoxidável superduplex UNS 32750, como recebido. É possível verificar que ao comparar os valores da análise química e os valores da norma ASTM A790/A790-12 [19], a composição química está dentro dos valores esperados para esse tipo de material, em conformidade com a norma.

Tabela 4: Composição química do material estudado, como recebido, (% em peso). (%Fe em balanço).

Designação UNS 32750	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	N	C	Cu	P	W	S
Análise Química	24,58	6,84	3,58	0,55	0,53	0,225	0,028	0,22	0,027	0,023	0,002
Norma ASTM A790/A790-12	24,0- 26,0	6,0- 8,0	3,0- 5,0	0,80	1,20	0,24- 0,32	0,030	0,50	0,035	-	0,020

A Tabela 5 apresenta os valores do cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}) calculados segundo a metodologia apresentada por GUNN [18]. Esses cálculos são utilizados para fornecer uma ideia aproximada da tendência do material para formar austenita (γ) ou ferrita (δ) [28]. Além disso, esta tabela apresenta o índice de resistência a corrosão por pites (PREN) para o material estudado. Esse indicador avalia a resistência da liga à corrosão localizada, e comparando com a literatura o índice está dentro do valor esperado que é $PREN \geq 40$, ou seja, é um material muito resistente à corrosão. Ao comparar os valores obtidos, Cr_{eq} maior que o Ni_{eq} , podemos perceber uma tendência do material à formação de ferrita (δ) do que em formar austenita (γ), já que o Cr é um elemento de liga ferritizante e o Ni um elemento de liga austenitizante.

Tabela 5: Valores de Cr_{eq} , Ni_{eq} e PREN para o material como recebido.

Amostra	Cr_{eq}	Ni_{eq}	PREN
Como recebido	28,98	13,57	40

- Notas: 1. $Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5(\%Si) + 0,5(\%Nb)$
 $Ni_{eq} = \%Ni + 0,5(\%Mn) + 30(\%C)$
 2. $PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5(\%W)) + 16(\%N)$

4.2 Análise Microestrutural

4.2.1 Microestruturas das Amostras Não Solubilizadas

As Figuras 28-30 mostram o aspecto microestrutural do material como recebido e envelhecido termicamente a 550°C a 850°C, respectivamente.

Pode-se observar na Figura 28, que a microestrutura do material como recebido é formada por proporções iguais de ferrita (δ), fase escura, e austenita (γ), fase clara, sem a presença de precipitados intermetálicos. PARDAL [13] mostrou microestruturas semelhantes, ausência de fases deletérias, para o mesmo material estudado, estando na condição como recebido, convergindo com o resultado encontrado nesse estudo.

Após o tratamento de envelhecimento térmico a 550°C, iniciou-se a precipitação intermetálica de fases deletérias, tanto nos contornos de grãos como dentro dos grãos, tanto de ferrita (δ) como de austenita (γ), como pode ser visto e está destacado na Figura 29. Conforme FARNEZE [28] e PARDAL et al. [29], a precipitação de fases intermetálicas (FI) se deve ao fato de que o aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão de Cr e Mo na ferrita (δ). PARDAL [13] indicou que as fases intermetálicas precipitadas correspondem às fases sigma (σ) e chi (χ).

Ao comparar as microestruturas envelhecidas a 550°C e 850°C, as Figuras 29 e 30, observa-se que o aumento da temperatura de envelhecimento favorece a decomposição da ferrita (δ), sugerindo o aumento da precipitação de fases intermetálicas. MAGNABOSCO [4] e PARDAL et al. [29] indicam que fases intermetálicas formadas na ferrita (δ) podem corresponder as fases chi (χ), sigma (σ) ou austenita secundária (γ_2), podendo até mesmo coexistir com a fase ferrítica. A medida que essas fases intermetálicas precipitam, sendo elas deletérias, alteram as propriedades mecânicas, reduzindo a tenacidade e a resistência à corrosão da liga.

Conforme estudado por MAGNABOSCO [4], um material ao passar pelo tratamento de envelhecimento térmico a 850°C tem por característica a redução da fração volumétrica de ferrita (δ) e a medida que aumenta o tempo de exposição a essa temperatura a ferrita (δ) se decompõe mais, e prevê que a microestrutura do material envelhecido a 850°C será formada pelas fases em equilíbrio: austenita (γ) e sigma (σ). PASCHOAL et al. [24] mostraram que a imagem obtida por microscopia óptica não é capaz de distinguir as fases intermetálicas, devido a resolução do microscópio óptico e devido a película que é formada sobre as fases intermetálicas (FI), porém a microestrutura encontrada por esses pesquisadores [24] ratifica a microestrutura encontrada na Figura 30. MACHADO et al. [10] apresentaram microestruturas de um aço inoxidável duplex após o tratamento de envelhecimento térmico, e as imagens indicam que a temperatura favoreceu a cinética de decomposição da fase ferrítica e a precipitação de fases intermetálicas (FI), semelhante ao que foi encontrado neste estudo na Figura 30. Para o aço inoxidável superduplex UNS 32750, PARDAL [13] apontou para uma microestrutura com fases deletérias precipitadas, semelhante à microestrutura encontrada.

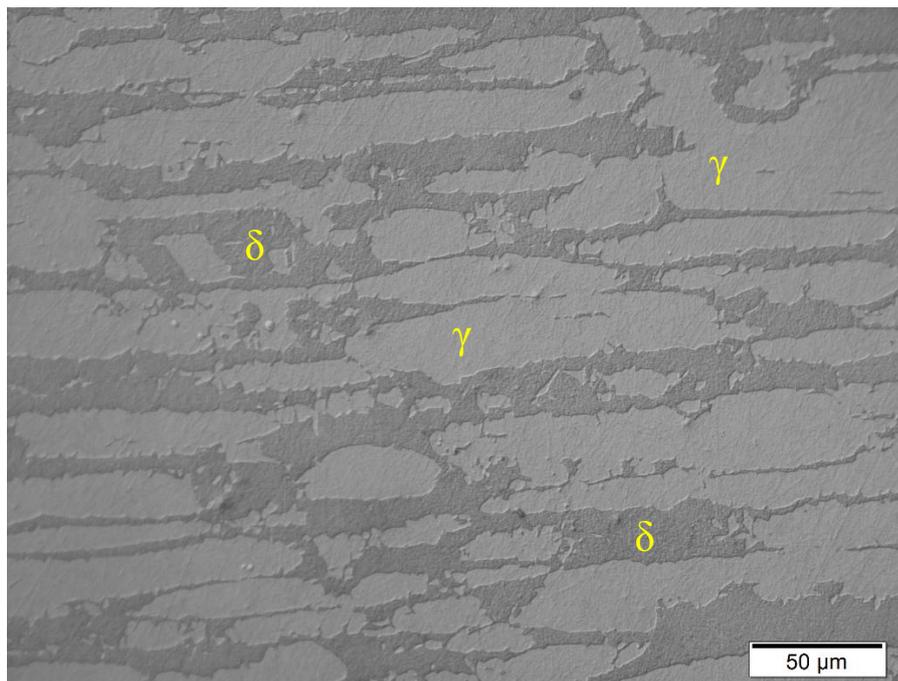


Figura 28: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 como recebido.
Ataque: Behara.

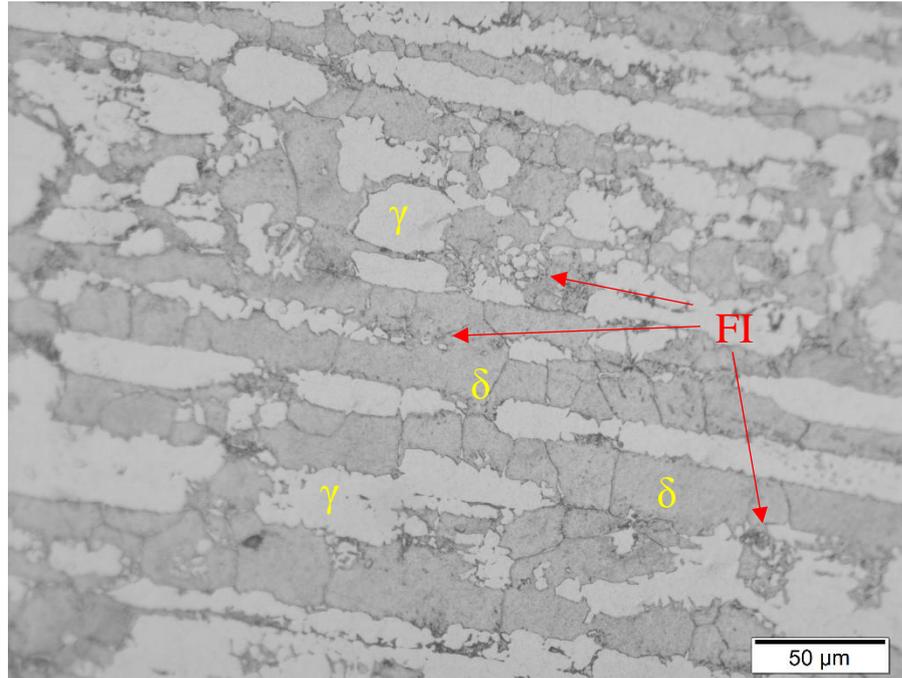


Figura 29: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 envelhecido a 550°C por 24 horas. Ataque: Behara.

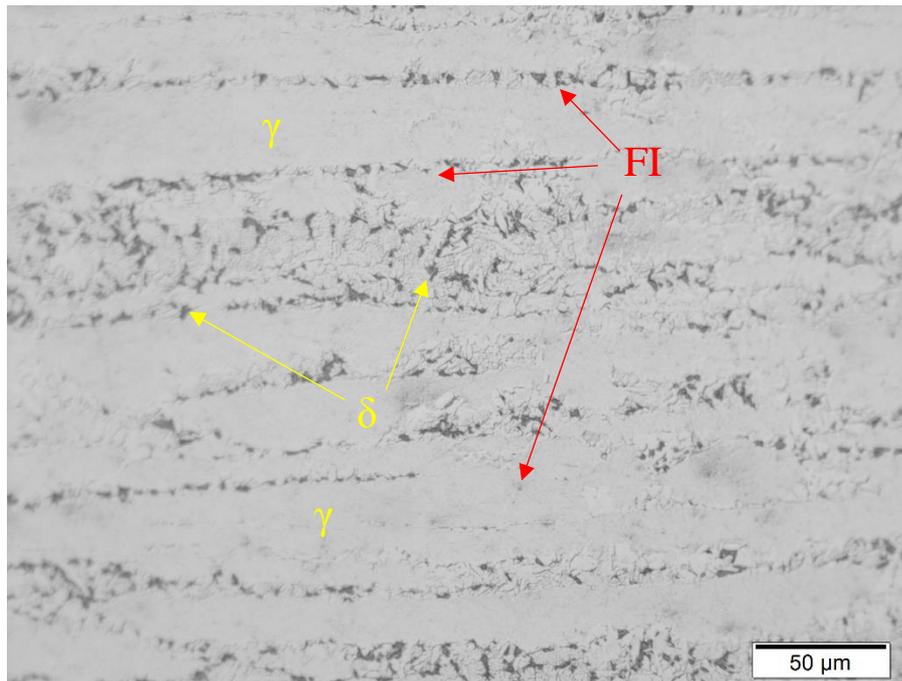


Figura 30: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 envelhecido a 850°C por 1 hora. Ataque: Behara.

4.2.2 Microestruturas das Amostras na Condição Solubilizada

As Figuras 31-33 mostram os aspectos microestruturais do material solubilizado; solubilizado e envelhecido termicamente a 550°C; e solubilizado e envelhecido termicamente a 850°C, respectivamente.

O tratamento de solubilização, conforme GARCIA [2], tem como efeitos: uma redistribuição dos elementos de liga na matriz, reduzindo o Cr_{eq} e aumentando o Ni_{eq} na fase ferrítica; a mudança de morfologia das fases, ocorrendo precipitação de austenita (γ) intergranularmente; tendência à precipitação de nitretos de cromo.

Na Figura 31, após o tratamento de solubilização observa-se uma microestrutura do material formada por ferrita (δ) e austenita (γ) sem a presença de precipitados intermetálicos, e diferente da Figura 28 onde as frações de ferrita (δ) e austenita (γ) eram semelhantes, pode-se perceber que a quantidade de austenita (γ), fase clara, é um pouco maior que a quantidade de ferrita (δ), fase escura. Conforme MARTINS e CASTELETTI [5] e PEREIRA et al. [6], materiais que passaram pelo tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água, apresentam apenas duas fases de forma balanceada, devido aos elementos de liga Cr, Mo, N e Ni que estabilizam as fases ferrita (δ) e austenita (γ). PARDAL [13] observou em um aço inoxidável superduplex UNS 32750 na condição solubilizada, a mesma microestrutura bifásica e com ausência de fases terciárias.

A Figura 32 apresenta a microestrutura da amostra que passou pelo tratamento térmico de solubilização e envelhecimento térmico a 550°C, observa-se uma leve decomposição da fase ferrítica e o surgimento de precipitados intermetálicos. Uma vez que o tratamento térmico de solubilização tem por objetivo dissolver as fases secundárias, principalmente os carbeto, a precipitação de compostos intermetálicos será menor do que na amostra não solubilizada conforme observado na Figura 29. PARDAL [13] indicou para o aço inoxidável superduplex solubilizado e envelhecido termicamente a 550°C, a presença de inúmeros precipitados na matriz ferrítica do material que correspondem à fase metaestável χ (χ), semelhante ao que foi encontrado neste estudo.

A Figura 33 mostra o material solubilizado e envelhecido à 850°C. É possível observar que o aumento da temperatura de envelhecimento aumentou a cinética de decomposição da ferrita (δ), e a precipitação de fases intermetálicas (FI). Isso pode ser justificado inicialmente pelo tratamento de solubilização, que já reduziu a quantidade de ferrita (δ) no material, e ao passar pelo envelhecimento térmico a ferrita (δ) praticamente se decompôs totalmente. A precipitação das fases intermetálicas também é visível, e comparando com amostra que não foi

solubilizada, na mesma temperatura de envelhecimento térmico, é observado que o menor percentual de ferrita (δ) pode ter acarretado, proporcionalmente, uma redução da presença de fases intermetálicas (FI). Como mostra MAGNABOSCO e SANTOS [30], na amostra solubilizada e envelhecida termicamente a 850°C, ocorreu uma intensa precipitação de fases intermetálicas (sigma (σ) e chi (χ)) e de nitretos de cromo, indicando que a formação de fases intermetálicas pode ser dependente da temperatura.

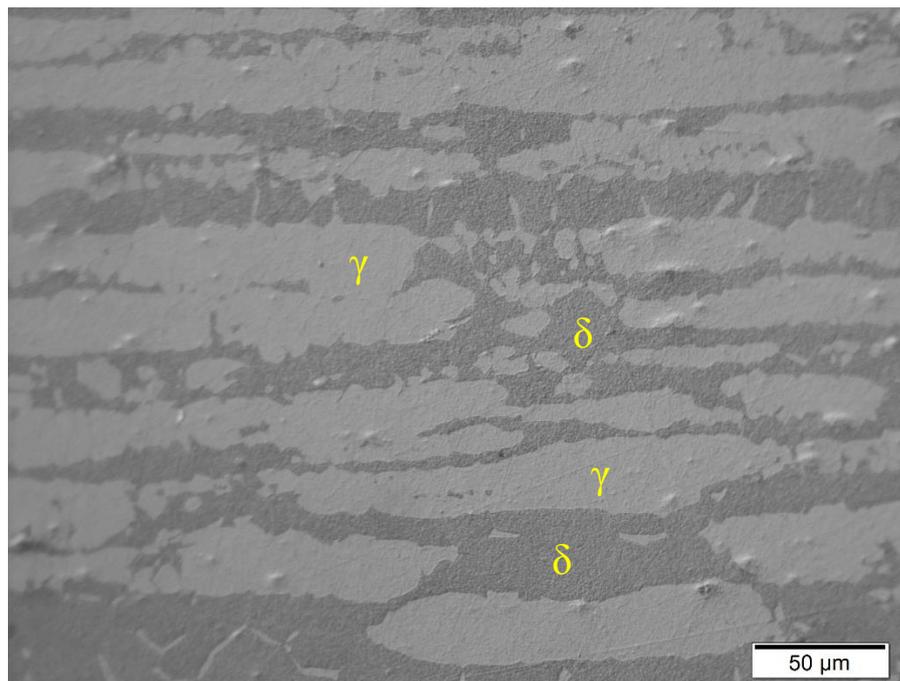


Figura 31: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 solubilizado a 1050°C por 1 hora. Ataque: Behara.

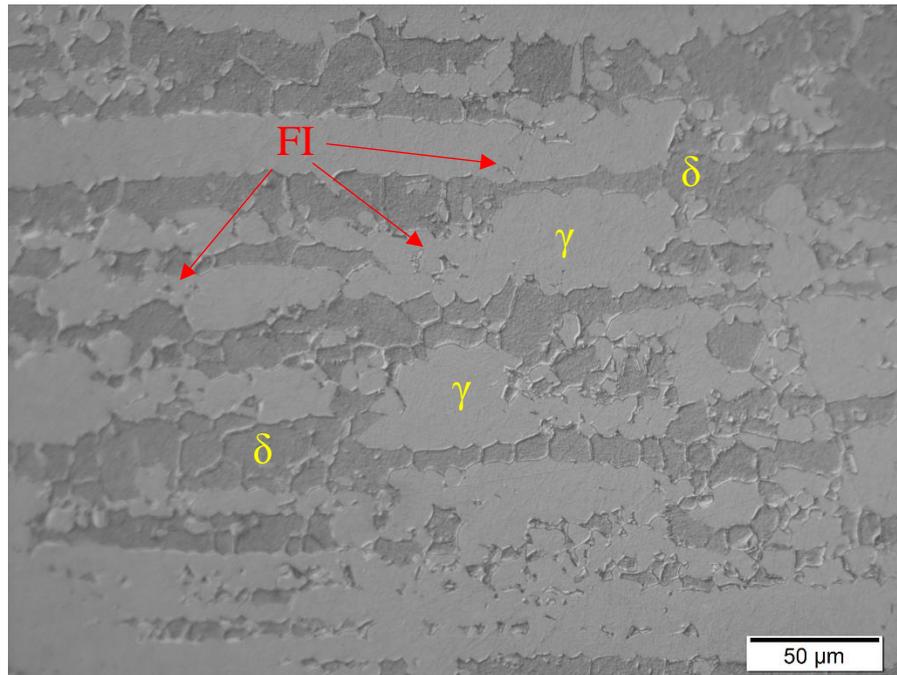


Figura 32: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 550°C por 24 horas. Ataque: Behara.

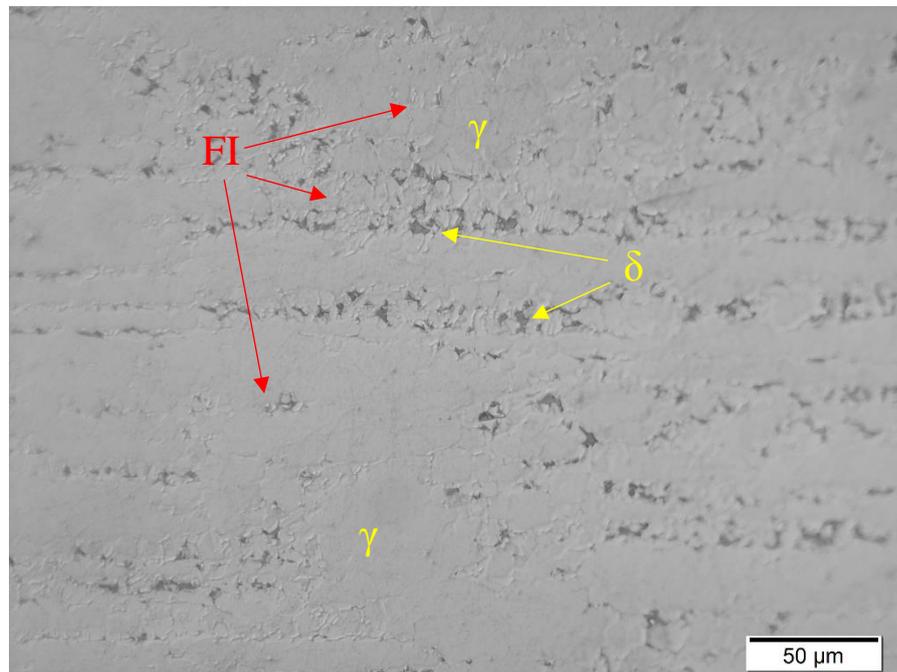


Figura 33: Microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS 32750 solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 850°C por 1 hora. Ataque: Behara.

4.2.2 Permeabilidade Magnética

A Figura 34 mostra a variação do teor de ferrita (δ) do aço inoxidável UNS 32750 em função da condição de envelhecimento, de acordo com as medições feitas no ferritoscópio, apresentando desvios médios menores que 1,1%. As variações dos percentuais de ferrita (δ) indicam que a redução do teor de ferrita (δ) ocorre devido à precipitação intermetálica, e essa precipitação aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento.

Segundo PARDAL [13], para amostras do aço inoxidável superduplex UNS 32750 na condição como recebida, o teor de ferrita (δ) pode variar entre 48 e 55%, e o estudo feito mostrou um percentual de 50%, convergindo com os resultados apresentados por esse pesquisador.

Como visto por MAGNABOSCO [4], MIRANDA [9] e LONDOÑO [16], o tratamento de solubilização tem como efeito a transformação da ferrita (δ) em austenita (γ), sendo a fração volumétrica de ferrita (δ) menor do que na condição como recebido, o que converge com o resultado encontrado pelo ensaio de permeabilidade magnética no material estudado.

É possível notar que a quantidade percentual de ferrita (δ) diminui com o envelhecimento térmico e o aumento da temperatura decresce ainda mais esse percentual de ferrita (δ) nas amostras. A maior redução na permeabilidade magnética foi observada no envelhecimento a 850°C, tanto na curva das amostras que foram solubilizadas quanto nas não solubilizadas, e associando às microestruturas encontradas estão em conformidade com MAGNABOSCO [4].

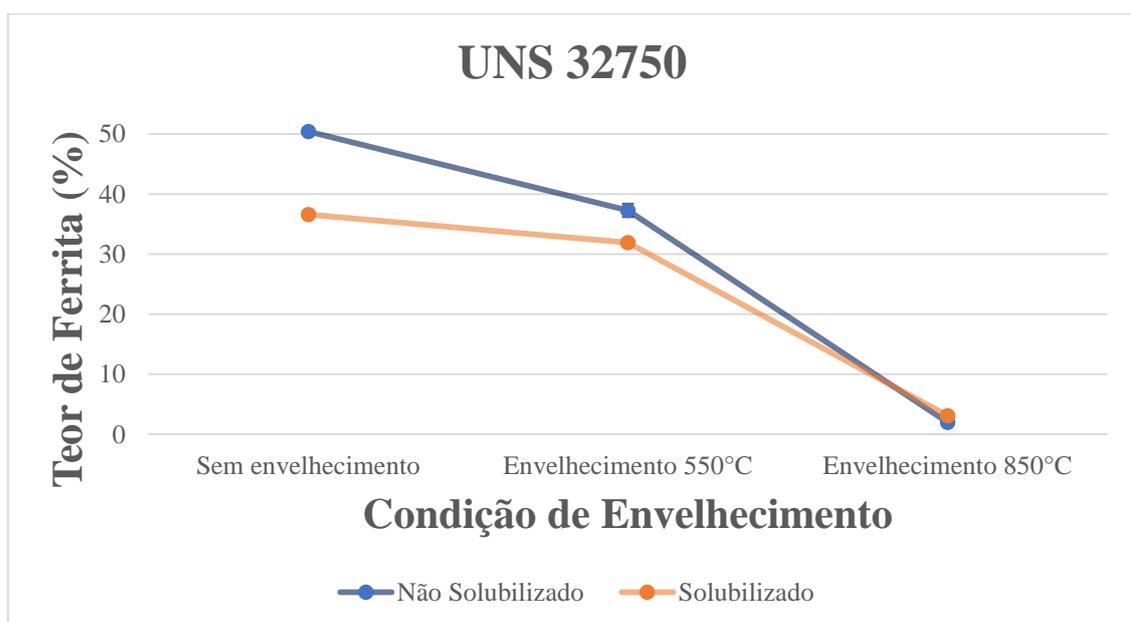


Figura 34: Variação do teor de ferrita (δ) do aço inoxidável UNS 32750, em função das condições de envelhecimento estudadas.

4.3 Propriedades Mecânicas

4.3.1 Ensaio de Microdureza

A Figura 35 mostra um gráfico das microdurezas médias do aço inoxidável UNS 32750 em função da condição de envelhecimento. Conforme estudado por PARDAL [13], a dureza do aço inoxidável superduplex UNS 32750 na condição como recebida é de 278 HV, sendo a mesma dureza encontrada neste estudo.

Como visto por LONDOÑO [16], o tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido do material, evita que ocorra a precipitação de fases intermetálicas e a decomposição da ferrita (δ), pois as propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex estão associadas com iguais proporções de ferrita (δ) e austenita (γ). A Figura 35 indica que a microestrutura da amostra solubilizada possui cerca de 40% de ferrita (δ), e ao comparar as amostras na condição como recebida e solubilizada, observa-se uma redução na dureza da amostra solubilizada, convergindo assim os resultados encontrados no estudo e com o de LONDOÑO [16].

PARDAL [13] mostrou que a dureza do aço inoxidável superduplex UNS 32750 atingiu um pico de 319 HV após 24 horas de envelhecimento térmico a 550°C, e o estudo realizado apresentou um valor semelhante a este, o que converge com o resultado encontrado.

Observa-se um aumento da dureza com o envelhecimento, e o maior pico da dureza ocorreu no envelhecimento a 850°C, tanto na amostra solubilizada quanto na amostra não-solubilizada, com os maiores valores de dureza nas amostras que não sofreram solubilização. Tal fato sugere que este resultado pode estar associado à uma maior precipitação de fases intermetálicas (FI), ricas em Cr e Mo, na microestrutura das amostras não solubilizadas, tais como as fases sigma (σ) e chi (χ).

Para uma melhor identificação dos precipitados formados e dos efeitos causados, é necessário realizar análises complementares como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS), e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A Figura 36 mostra como a dureza varia com o teor de ferrita (δ) no material, sugerindo que a medida que o percentual de ferrita (δ) diminui, a presença de precipitado na microestrutura aumenta e esses precipitados influenciam diretamente nas propriedades mecânicas do material aumentando sua dureza, provocando a fragilização do material.

Ao associar o aumento da dureza com a presença de precipitados intermetálicos, observa-se que as medidas de microdureza convergem com os resultados encontrados pelos ensaios de permeabilidade magnética, bem como o aspecto microestrutural.

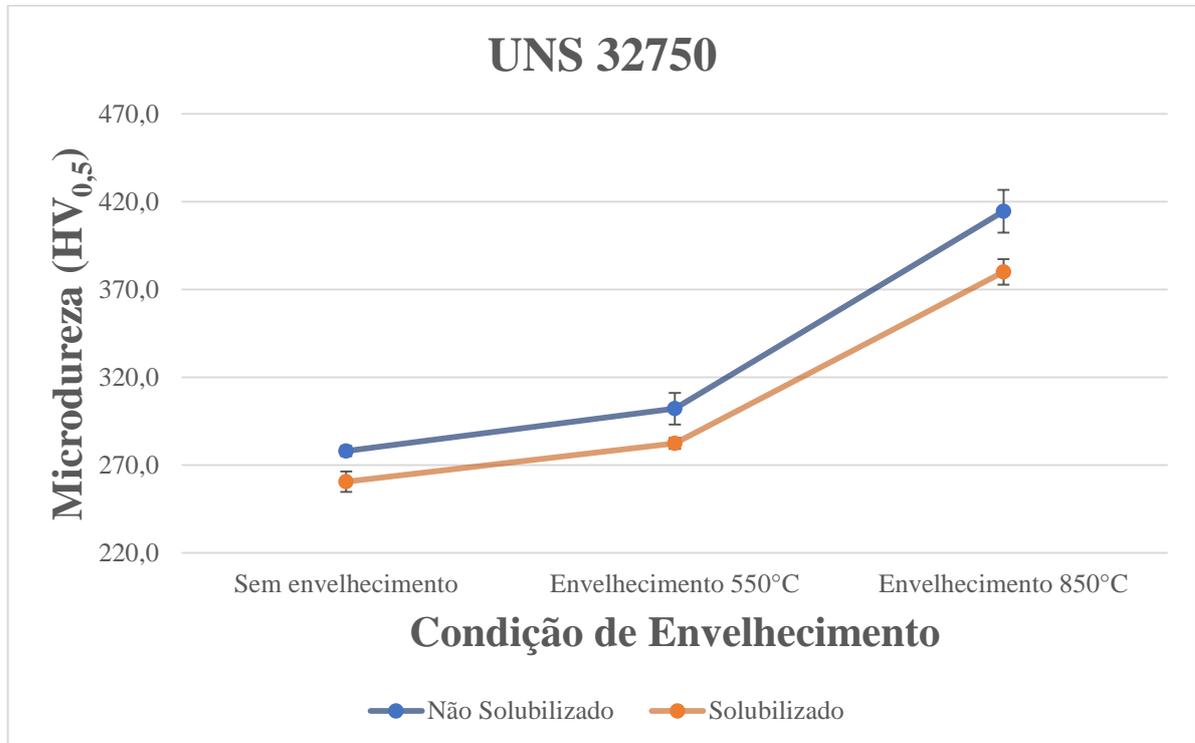


Figura 35: Microdurezas encontradas para o aço inoxidável UNS 32750 em função das condições de envelhecimento térmico estudadas.

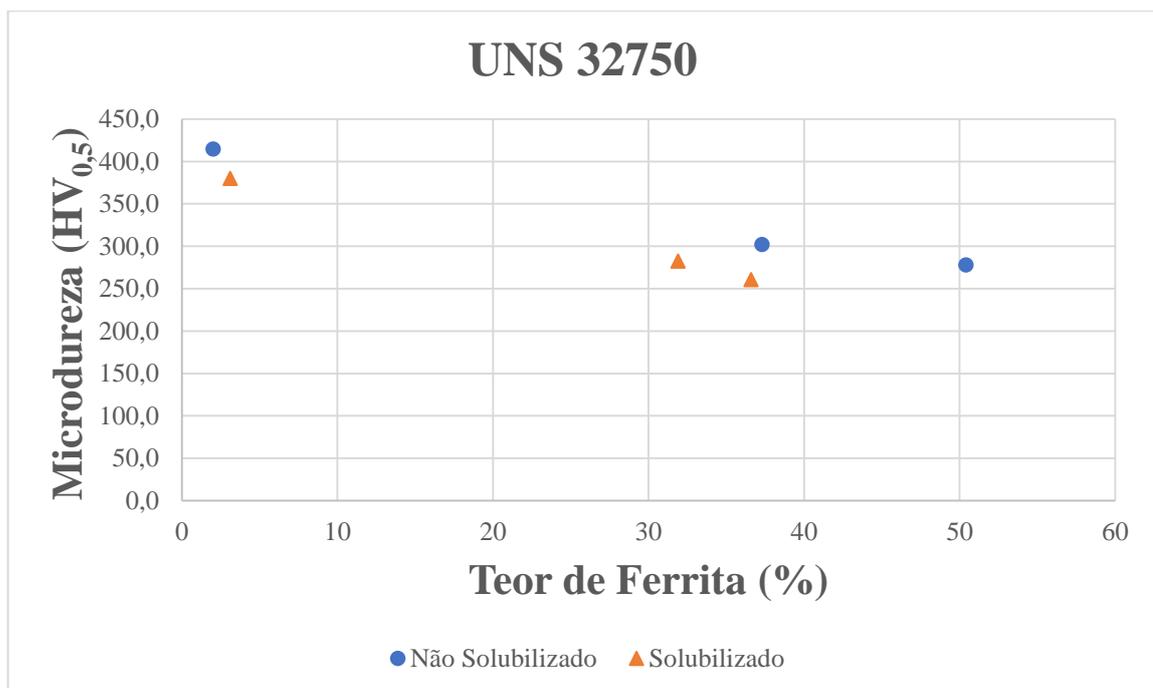


Figura 36: Microdurezas encontradas para o aço inoxidável UNS 32750 em função da variação do teor de ferrita (δ) encontrado.

4.4 Ensaios de Corrosão

4.4.1 Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Cíclica

As Figuras 37 (a-c) e 38 (a-c) exibem as curvas obtidas em cada condição de estudo do material. Os parâmetros obtidos através das curvas de polarização estão exibidos na Tabela 6, são eles o potencial de circuito aberto (E_{PCA}), o potencial de pite (E_{PITE}). Quanto maior for o potencial de pite (E_{PITE}) e o potencial de circuito aberto (E_{PCA}), maior será a resistência à corrosão por pites do material. A diferença entre o $E_{PITE} - E_{PCA}$ mostra o intervalo de passivação do material, ou seja, a capacidade do material em formar nova camada passiva [28].

Observa-se na Tabela 6 e nas Figura 37 (a-c), a resistência a corrosão do material na condição como recebido; envelhecido termicamente a 550°C; e envelhecido a 850°C. Para o material na condição como recebido, o potencial de pite é elevado o que indica alta resistência à corrosão. Como visto por LONDOÑO [16], na condição como recebido, o potencial de pite a 25°C encontrado foi de $1,05 \pm 18$ V, convergindo com o valor encontrado no ensaio realizado.

Na condição do material não solubilizado e envelhecido, à medida que a temperatura de envelhecimento aumentou a resistência à corrosão por pites reduziu significativamente, indicada pela diminuição dos potenciais de pite e pelos valores $E_{PITE} - E_{PCA}$. Na condição como recebido e envelhecido a 850°C, o material sofreu o maior efeito no potencial de pite, uma queda de aproximadamente 55% deste potencial em relação à amostra na condição como recebida. Além disso, apresentou o menor intervalo de passivação, significando que sua capacidade em formar uma nova camada passiva é a menor dentre todas as condições estudadas.

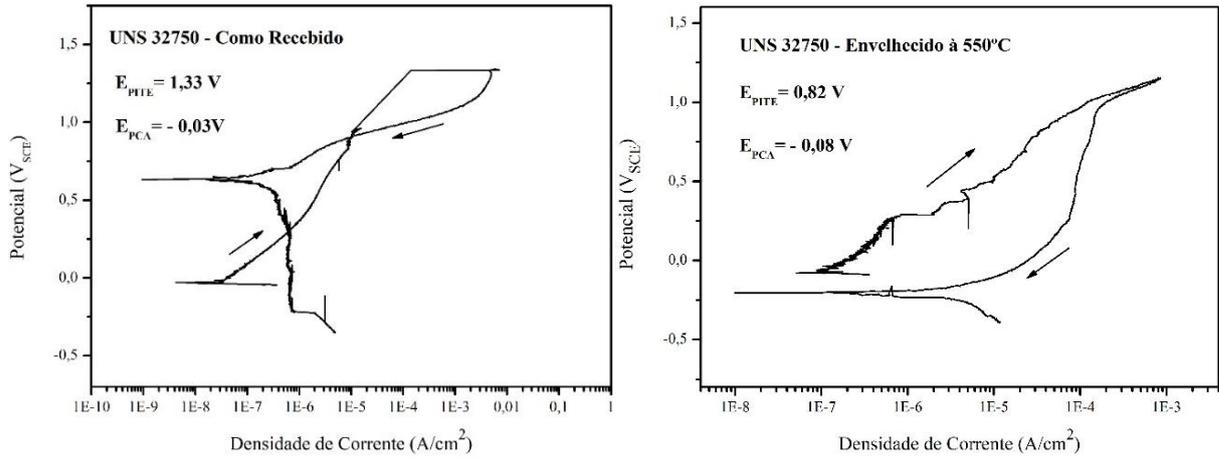
Nas amostras envelhecidas a 550°C e 850°C, ocorre uma queda dos potenciais de pite e um aumento do trabalho para a repassivação, evidenciado pela instabilidade do potencial de pite antes da quebra da camada passiva ou da tentativa à quebra. Isso indica que a precipitação de fases intermetálicas reduz a resistência à corrosão por pite do material [4]. Conforme PARDAL [13] e PARDAL e al. [21], para temperatura de envelhecimento térmico a 850°C, seja na condição não solubilizada ou solubilizada, apresentam os menores potenciais de pite do que em amostras envelhecida a 550°C, devido ao maior conteúdo de fase intermetálica, fases sigma (σ) e chi (χ).

Pode-se observar nas Figuras 38 (a-c) e na Tabela 6, que o tratamento de solubilização interferiu na propriedade de resistência à corrosão do material, elevando os valores de potencial de pite e a diferença $E_{PITE} - E_{PCA}$. O elevado potencial de pite indica que a amostra é resistente à corrosão, apresentando um potencial de resistência até mesmo superior à amostra como

recebida. Como mostram os estudos de GARCIA [2] e MIRANDA [9], amostras solubilizadas acima da temperatura de 1120°C tendem a apresentar precipitação de nitretos em sua microestrutura, o que favoreceria a corrosão da amostra. Como visto na microestrutura da amostra solubilizada, sugere-se que não há precipitação de fases intermetálicas (FI), ratificando resultados anteriores que mostram um aumento da resistência à corrosão por pite quando o aço inoxidável superduplex passa pelo tratamento de solubilização, conforme indicado por MAGNABOSCO [4] e PEREIRA et al. [6].

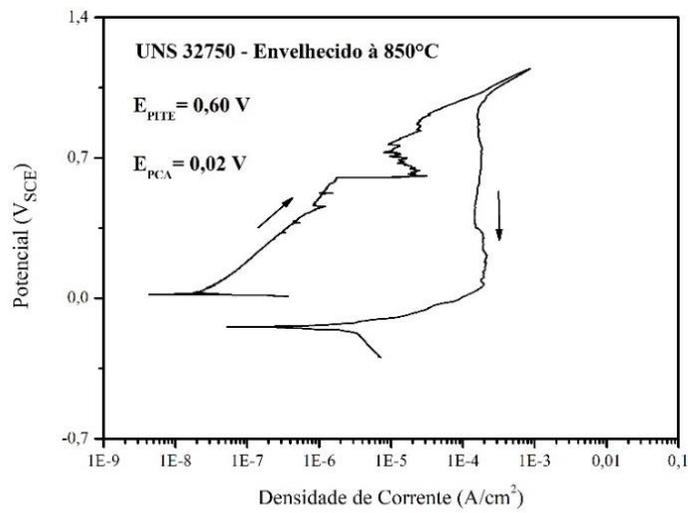
Na Figura 39, mostra como a variação do teor de ferrita (δ) se relaciona com o potencial de pites (E_{PITE}) para as condições de estudo realizadas, e pode se observar uma queda no potencial de pite com a redução do teor de ferrita (δ). Estabelecida a relação entre a redução do teor de ferrita (δ) e o aumento na precipitação de fases intermetálicas, ocorre um empobrecimento de Cr e Mo na região próxima às fases intermetálicas, o que favorece a formação de pite nessas áreas, como já foi visto por FARNEZE [28]. As amostras solubilizadas apresentaram um potencial de pite superior às amostras não solubilizadas, indicando que o efeito da temperatura no material pode melhorar algumas propriedades do material, dependendo da aplicação desejada.

Mesmo com o teor de ferrita (δ) entre 30 e 40% e havendo precipitados de fases intermetálicas deletérias, a amostra que foi solubilizada indicou um equilíbrio entre as diversas propriedades analisadas, um elevado potencial de pite, e uma dureza média cerca de 6% menor que o material como recebido. O comportamento observado confirma que a redução da resistência à corrosão em amostras envelhecidas é devido aos menores percentuais de ferrita (δ) encontrados na microestrutura.



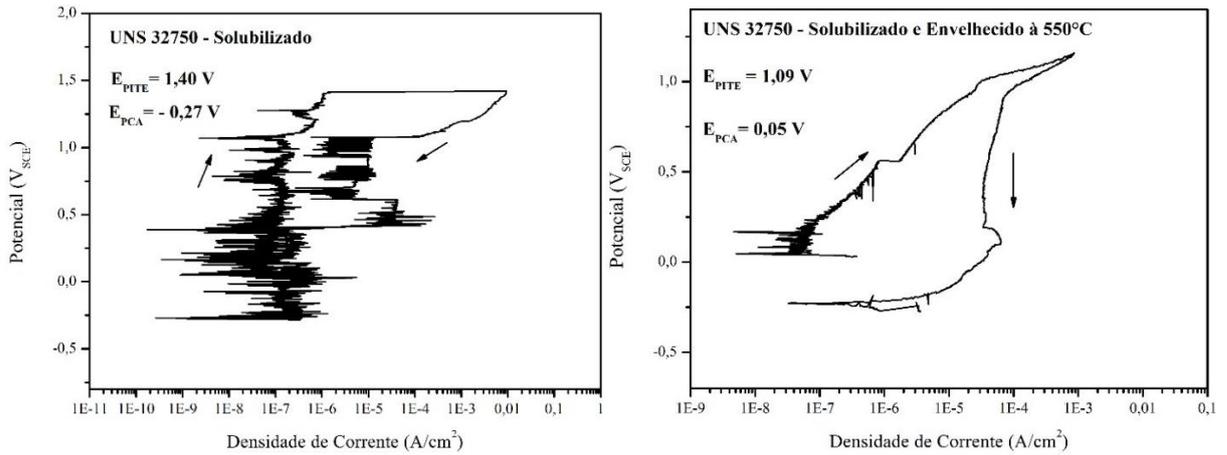
(a)

(b)



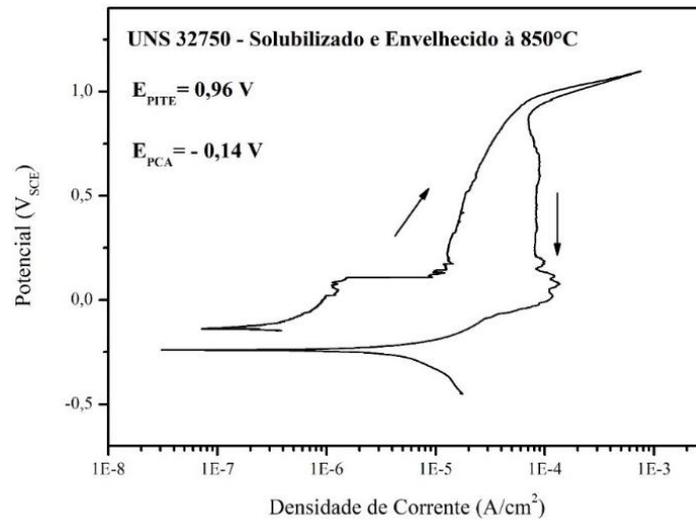
(c)

Figura 37: Curvas de polarização do aço inoxidável UNS 32750 obtidas por ensaio potenciodinâmico cíclico em solução aquosa 3,5% de NaCl, das amostras nas condições: (a) como recebido; (b) como recebido e envelhecido a 550°C; (c) como recebido e envelhecido a 850°C.



(a)

(b)



(c)

Figura 38: Curvas de polarização do aço inoxidável UNS 32750 obtidas por ensaio potenciodinâmico cíclico em solução aquosa 3,5% de NaCl, das amostras nas condições: (a) solubilizado; (b) solubilizado e envelhecido a 550°C; (c) solubilizado e envelhecido a 850°C.

Tabela 6: Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável UNS 32750 nas condições de estudo.

CONDIÇÃO	Resistência à Corrosão por Pite		
	E _{PCA} (V _{SCE})	E _{PITE} (V _{SCE})	E _{PITE} - E _{PCA} (V _{SCE})
Como Recebido	-0,03	1,33	1,36
Como Recebido e envelhecido a 550°C	-0,08	0,82	0,90
Como Recebido e envelhecido a 850°C	0,02	0,60	0,58
Solubilizado	-0,27	1,4	1,67
Solubilizado e envelhecido a 550°C	0,05	1,09	1,04
Solubilizado e envelhecido a 850°C	-0,14	0,96	1,10

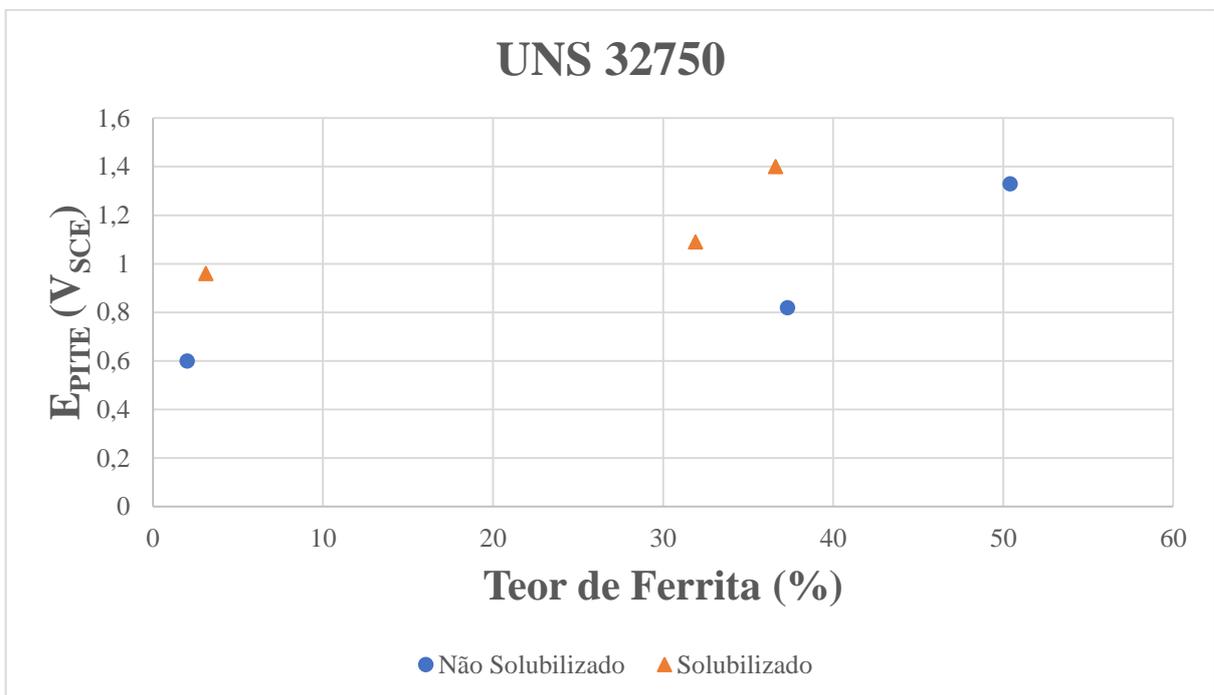


Figura 39: Potencial de pites (E_{PITE}) com a variação do teor de ferrita (δ), para o aço inoxidável UNS 32750 em cada uma das condições de estudo realizadas.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho que teve por objetivo o estudo dos efeitos provocados pelo tratamento de solubilização à 1050°C e envelhecimento térmico à 550°C e 850°C, na microestrutura, nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis superduplex UNS 32750, pode chegar às seguintes conclusões:

1. O efeito do aumento da temperatura de envelhecimento aumenta a cinética de decomposição da fase ferrítica, bem como a precipitação de fases intermetálicas no interior da ferrita (δ), podendo corresponder as fases sigma (σ), chi (χ) e (α');
2. A medida que a ferrita (δ) se decompõe e forma precipitados na microestrutura, causa um aumento na dureza do material, principalmente pelo aumento da presença de fases intermetálicas;
3. A solubilização e envelhecimento térmico a 550°C não alterou significativamente a microdureza do material, sendo o percentual de ferrita (δ) próximo a 30%; mas devido a precipitação de fases intermetálicas, mesmo que em menores proporções do que na amostra solubilizada e envelhecida a 850°C, indicou uma redução na resistência à corrosão do material;
4. O envelhecimento a 850°C levou a uma decomposição quase que completa da ferrita (δ), o percentual de ferrita (δ) ficou próximo a 2%, acarretando um aumento de fases intermetálicas, que provocou uma redução no potencial de pite e na resistência à corrosão;
5. O efeito da solubilização, alterou cerca de 6% a dureza do material como recebido, reduziu o teor de ferrita (δ) para próximo de 40% e apresentou um elevado potencial de pite, aumentando a resistência à corrosão por pites em relação ao material como recebido. Esse resultado pode levar a um futuro estudo mais aprofundado das propriedades do material nessas condições.

Capítulo 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

1. Realizar estudos por microscopia eletrônica de transmissão (MET) nas condições desse trabalho, para que as fases intermetálicas precipitadas sejam caracterizadas.
2. Realizar análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia) e EBSD (Difração de Elétrons Retroespalhados), para a caracterização das fases intermetálicas precipitadas.
3. Realizar ensaio de corrosão DL-EPR (Reativação Potenciocinética na Versão de Ciclo Duplo) nas condições desse trabalho e comparar os resultados que serão encontrados com os obtidos pelo ensaio de corrosão realizado neste trabalho, polarização potenciodinâmica cíclica.
4. Estudar através de ensaios de CPT (Temperatura Crítica de Pite), o potencial e a temperatura crítica na formação de pites, nas condições desse trabalho.

Bibliografia

- [1] GENTIL, V., *Corrosão*, 3ª ed., Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.
- [2] GARCIA, R. R. A., *Estudo da Corrosão do Aço Superduplex UNS S32750 com Diferentes Proporções Ferrita/Austenita em Soluções Ácidas Contendo Cloreto*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- [3] PUPIN, L. A. L. Z., “Influência do Tempo e da Temperatura de Solubilização na Formação da Microestrutura Dúplex do Aço UNS S31803,” Relatório de Iniciação Científica, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, SP, Brasil, 2010.
- [4] MAGNABOSCO, R., *Influência da Microestrutura no Comportamento Eletroquímico do Aço Inoxidável UNS S31803 (SAF2205)*, Tese de Doutorado, Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2001.
- [5] MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C., “Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex - Obtenção e Caracterização,” *Revista Fundação e Serviços*, 2007.
- [6] PEREIRA, V.; SABARÁ, E. W. F.; CALDEIRA, L.; OLIVEIRA, J. R. de; BUENO, A. H. S., “Avaliação Eletroquímica da Resistência à Corrosão por Pites em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex em Soluções Simuladoras de Água do mar,” *Revista Virtual de Química*, vol. 9, pp. 2442-2463, 2017.
- [7] GAMARRA, J. R., *Estratégias de Usinagem no Torneamento de Aço Inoxidável Super Duplex (UNS S32750)*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2017.
- [8] SOUZA, G. C. de, *Avaliação de Técnicas Não Destrutivas para Caracterização Microestrutural de Juntas Soldadas de Aços Inoxidáveis Austeno-Ferríticos*, Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2016.
- [9] MIRANDA, M., *Aspectos Metalúrgicos e de Corrosão do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750*, Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- [10] MACHADO, G. S.; MELO, M. L. N. M.; RODRIGUES, C. A., “Influência do Tempo de Solubilização da Resistência a Tração de um Aço Inoxidável Duplex,” em *Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico*, Atibaia, SP, Brasil, Junho 2012.

- [11] VALENTIM, B. L., *Estudo da Influência do Tempo de Tratamento Térmico a 475°C nas Propriedades Mecânicas do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil., 2013.
- [12] SOARES, H. F.; MONÇORES, R. da S., *Análise comparativa da resistência à corrosão por pites e tenacidade do Aço AISI 304L soldado por GTAW convencional e pulsado*, Projeto de Graduação, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, Uned Itaguaí, Itaguaí, RJ, Brasil, 2017.
- [13] PARDAL, J. M., *Efeitos dos Tratamentos Térmicos nas Propriedades Mecânicas, Magnéticas e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex*, Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2009.
- [14] SANTOS, R., *Efeito da Temperatura de Recozimento de Solubilização na Resistência à Corrosão e Mecânica de Aços Inoxidáveis Duplex*, Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.
- [15] DIAS, C. P., *Análise do Comportamento Mecânico a Quente do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32760 Através de Mapas de Processamento*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil, 2013.
- [16] LONDOÑO, A. J. R., *Precipitação de Fases Intermetálicas e Austenita Secundária na ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex*, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2001.
- [17] VASCONCELLOS, P. I. G. de, *Soldagem em Campo de Tubos de Aço Inox Duplex e Superduplex*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, RJ, Brasil, 2008.
- [18] GUNN, R. N., *Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications*, Cambridge: Woodhead Publishing, 1997.
- [19] ASTM INTERNATIONAL. A790/A790M–12, *Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe*, 2012.
- [20] BARROS, A. P. de; MOREIRA, F. L., *Influência do Tempo de Exposição à 475°C na Sensitização e nos Potenciais de Pite e de Proteção do Aço Inoxidável Super Duplex UNS32750*, Projeto de Graduação, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil, 2013.

- [21] PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; PONZIO, E. A.; SCHMITT, V. M., “Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex,” *Revista Virtual de Química*, vol. 5, pp. 658-677, Julho-Agosto 2013.
- [22] MENDONÇA, C. de S. P.; RIBEIRO, V. A. dos S.; SILVA, M. R. da; OLIVEIRA, V. D. de; RODRIGUES, C. A.; MELO, M. de L. N. M.; CORREA, E. O.; SILVA, E. M. da, “Influência do Tratamento Térmico de Envelhecimento a 850°C na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas e Magnéticas do Aço Duplex UNS S31803,” *Revista Matéria*, vol. 18, pp. 1373-1381, 2013.
- [23] PACCA, R. L. da S., *Influência do Tempo de Envelhecimento a 950°C na Microestrutura de Aço UNS S32750*, Projeto de Pesquisa, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, SP, Brasil, 2009.
- [24] PASCHOAL, M. B.; ROMANA, R.; MAGNABOSCO, R., “Quantificação de Fases Intermetálicas em Aço Inoxidável Superdúplex por Estereologia Quantitativa - Efeito de Diferentes Fontes de Imagens,” *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, vol. 12, pp. 310-317, 2015.
- [25] ASTM INTERNATIONAL. A890/A890M – 12, *Standard Specification for Castings, Iron-Chromium-Nickel-Molybdenum Corrosion-Resistant, Duplex (Austenitic/Ferritic) for General Application*, 2012.
- [26] ASTM INTERNATIONAL. G 61, *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*, 2009.
- [27] ASTM INTERNATIONAL. G 48, *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution*, 2015.
- [28] FARNEZE, H. N., *Efeitos do envelhecimento térmico nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de metais de solda de aço AISI 317L pelos processos GTAW e FSW*, Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2016.
- [29] PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. da P. C.; SOUZA, J. A. de; VIEIRA, L. M.; ABREU, H. F. G. de, “Deleterious Phases Precipitation on Superduplex Stainless Steel UNS S32750: Characterization by Light Optical and Scanning Electron Microscopy,” *Materials Research*, vol. 13, nº 3, pp. 401-407, 2010.

- [30] MAGNABOSCO, R.; SANTOS, D. C. dos, “Intermetallic Phases Formation During Short Aging between 850°C and 950°C of a Superduplex Stainless Steel,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 1, nº 2, pp. 71-74, 2012.
- [31] WANG, Y. Q.; YANG, B.; HAN, J. DONG, F.; WANG, Y. L., “Localized Corrosion of Thermally Aged Cast Duplex Stainless Steel for Primary Coolant Pipes of Nuclear Power Plant,” *Procedia Engineering*, vol. 36, pp. 88-95, 2012.
- [32] ANGELINI, E.; BENEDETTI, B. DE; ROSALBINO, F. , “Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel,” *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 1351-1367, 2004.
- [33] BASTOS, I. N.; NOGUEIRA, R. P., “Electrochemical noise characterization of heat-treated superduplex stainless steel,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, p. 645–650, 2008.
- [34] MOURA, V. S., “Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803,” *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 1127-11-32, 2008.
- [35] NILSSON, J. -O., “Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of σ -Phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex Stainless Steel,” *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 31A, pp. 35-45, 2000.
- [36] LACERDA, L. V. S. de; OLIVEIRA, R. L. de, *Efeitos do tratamento de solubilização e envelhecimento térmico no grau de sensibilização e tenacidade do Aço AISI 304L soldado por GMAW*, Projeto de Graduação, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, Uned Itaguaí, Itaguaí, RJ, Brasil, 2017.
- [37] BASTOS, I. N.; TAVARES, S. S. M.; DALARD, F.; NOGUEIRA, R. P., “Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions,” *Scripta Materialia*, vol. 57, p. 913–916, 2007.
- [38] SANITÁ, W.R.V.; CRESPO, G.S.; GREGOLIN, R.F.; FERREIRA, R. L., “Estudo da Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Duplex UNS J92205 Comparativamente ao Aço Inoxidável Super-Duplex UNS J93404, Ambos no Estado Fundido e Solubilizado,” em *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Cuiabá, MT, Brasil, 2014.
- [39] KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S., “Evaluation of the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels,” *Materials Research*, vol. 2, nº 4, pp. 239-247, 1999.

- [40] CHAI, G.; KANGAS, P., “Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications,” *Procedia Structural Integrity*, vol. 2, p. 1755–1762, 2016.
- [41] CARMERINI, C. G.; SILVA, V. M. A.; SOARES, I. A.; SANTOS, R. W. F.; RAMOS, J. E.; SANTOS, J. M. C.; PEREIRA, G. R., “Ferrite content meter analysis for delta ferrite evaluation in superduplex stainless steel,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 7, n° 3, pp. 366-370, 2018.
- [42] ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F., “Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel,” *Materials Characterization*, vol. 60, pp. 1214-1219, 2009.
- [43] COSTA E SILVA, A. L. V.; MEI, P. R., *Aços e Ligas Especiais*, 3ª ed., São Paulo: Blucher, 2010.