

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

**STEPHANIA CAPELLARI DE REZENDE**

**ESTUDO DO Mo NA MICROESTRUTURA E NA RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO EM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX**

Poços de Caldas/MG  
2018

**STEPHANIA CAPELLARI DE REZENDE**

**ESTUDO DO Mo NA MICROESTRUTURA E NA RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO EM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Neide Aparecida Mariano.

Poços de Caldas/MG  
2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca campus Poços de Caldas

R467e Rezende, Stephania Capellari de.

Estudo do Mo na microestrutura e na resistência à corrosão em aço inoxidável duplex / Stephania Capellari de Rezende. -- Poços de Caldas/MG, 2018.

106 f. –

Orientador(a): Neide Aparecida Mariano.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.  
Bibliografia.

1. Aço inoxidável. 2. Molibdênio. 3. Microestrutura. 4. Aço – Tratamento térmico. 5. Aço – Corrosão. I. Mariano, Neide Aparecida. II. Título.

CDD – 620.11

**STEPHANIA CAPELLARI DE REZENDE**

**ESTUDO DO Mo NA MICROESTRUTURA E NA RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO EM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

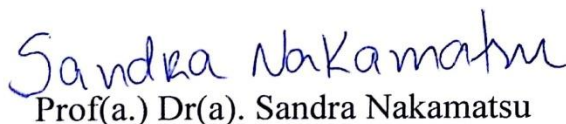
Área de Concentração:  
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 28 de Junho de 2018.



Prof(a.) Dr(a). Neide Aparecida Mariano

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr(a). Sandra Nakamatsu

Instituição: Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI



Prof(a.) Dr(a). Erika Coaglia Trindade Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidades oferecidas, pela força e pelo amparo em todos os momentos, sem os quais não conseguiria atingir meu objetivo.

Aos meus pais, Sônia Regina Capellari Rezende e Vitor Carlos de Rezende pela força, incentivo e dedicação, e por me ensinarem a valorizar cada conquista.

À minha irmã, Natalia Capellari de Rezende que também escolheu percorrer esta caminhada acadêmica, por todo apoio.

Ao Oswaldo Carlesso Neto, pela paciência, compreensão e motivação para conclusão deste trabalho.

À minha querida orientadora Profa. Dra. Neide Ap. Mariano e a minha coorientadora Dra. Lucíola Lucena de Souza pelo conhecimento transmitido, pela amizade, paciência, por me apoiarem e darem forças para eu conseguir superar os obstáculos e concluir este trabalho.

À Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade de cursar uma pós-graduação cercada por pessoas competentes e pelos recursos oferecidos.

Aos funcionários da UNIFAL - MG, em especial ao Mansueto Bartelega Pederiva, Marcel de Freitas Santos e Mayara da Mota Matos pela ajuda em todos os momentos necessários.

Ao grupo de materiais metálicos da UNIFAL - *Campus* Poços de Caldas, pelo apoio mútuo durante as análises laboratoriais e trabalhos em equipe desenvolvidos, e aos demais colegas de mestrado da UNIFAL - MG.

Ao DEMa, em especial ao Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere, Rodrigo Silva e Maria Eurenice Rocha Cronemberger pelo auxílio, transmissão de conhecimento e disponibilização do laboratório para análises.

À CAPES, FAPEMIG, FAPESP E CNPq pelo aporte educacional e financeiro.

Às minhas amigas e minha família, pela força, paciência, compreensão e pelas palavras que me ajudaram e estimularam para que eu pudesse concretizar este trabalho.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente me auxiliaram nesta trajetória.

“Learning is the only thing the mind never  
exhausts, never fears, and never regrets.”

(Leonardo da Vinci)

## RESUMO

Devido à grande evolução tecnológica que vem ocorrendo em diversas áreas do conhecimento, cada vez mais exige-se a busca constante por materiais que possuem um conjunto de características que atendam a determinada aplicação, um exemplo é a área petrolífera que necessita de um material que suporte as condições adversas para a exploração de petróleo. Como solução para este seguimento surgiram os aços inoxidáveis duplex, que apresentam uma combinação de boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, aliando alta resistência e tenacidade junto à corrosão, corrosão sob tensão e soldabilidade. Como forma de melhoramento do produto visando a necessidade para a indústria, este projeto teve como objetivo realizar uma comparação entre o aço inoxidável duplex SAF 2205 com molibdênio (Mo) (aço A) em sua composição e o aço inoxidável duplex SAF 2205 com Mo (aço B). A caracterização microestrutural de ambos os aços revelou uma microestrutura típica de um aço inoxidável duplex, composta pela fase austenita ( $\gamma$ ) em formato de ilhas alongadas dispersas na matriz ferrítica ( $\alpha$ ), com a presença de precipitados de fase chi somente no aço A solubilizado por 240 min. A difração de raios X revelou a presença deste pico característico de fase chi no aço A solubilizado por 240 min, além dos picos característicos das fases ferrita e austenita nos aços A e B em todas as condições estudadas. A estereologia quantitativa mostrou que a % de fase ferrita aumentou significativamente com o aumento do tempo de tratamento térmico em ambos os aços. As análises de polarização potenciodinâmica cíclica revelaram que a melhor condição foi a solubilização por 120 min em ambos os aços. O resultado do PREN das fases ferrita e austenita do aço B foi inferior a 30, o que o classificaria como um Lean duplex, no entanto este resultado foi influenciado pela ausência do elemento de liga molibdênio, sendo o mesmo um aço inoxidável duplex.

**Palavras chave:** Aço inoxidável duplex. Microestrutura. Tratamento térmico. Corrosão.

## ABSTRACT

Due to the great technological evolution that has occurred in several areas of knowledge, increasingly requires the constant search for materials that have a set of features that meet the particular application, an example is the oil area that needs a material that support adverse conditions for exploration of oil. As a solution to this company emerged the duplex stainless steels, which have a combination of good mechanical properties and corrosion resistance, combining high strength and toughness with corrosion, stress corrosion cracking and weldability. As a way of product improvement aiming at the need for the industry, this project aims to make a comparison between duplex stainless steel SAF 2205 with the molybdenum element (Mo) (steel A) in its composition and the duplex stainless steel without Mo (steel B). The microstructural characterization of both steels revealed a typical microstructure of a duplex stainless steel composed of the austenite phase ( $\gamma$ ) in the form of elongated islands dispersed in the ferritic matrix ( $\alpha$ ), with the presence of chi phase precipitates only in solubilized steel A for 240 min. X-ray diffraction revealed the presence of this characteristic peak of chi phase in steel A solubilized for 240 min, besides the characteristic peaks of the ferrite and austenite phases in steels A and B in all conditions studied. Quantitative stereology showed that the percentage ferrite phase increased significantly with increasing heat treatment time in both steels. The cyclic potentiodynamic polarization analyzes revealed that the best condition was the solubilization condition for 120 min in both steels. The result of the PREN of the ferrite and austenite phases of the B steel was less than 30, which would classify it as a Lean duplex, however this result was influenced by the absence of molybdenum alloy element, being a duplex stainless steel.

**Keywords:** Duplex stainless steel. Microstructure. Heat treatment. Corrosion.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Diagrama de Schaeffler indicando a composição química associada aos diferentes grupos de aços inoxidáveis .....	20
<b>Figura 2</b> - Principais tipos de aços inoxidáveis austeníticos comerciais .....	24
<b>Figura 3</b> - Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr-Ni .....	30
<b>Figura 4</b> - Micrografia ótica típica de um aço inoxidável duplex SAF 2205 atacado com Behara .....	31
<b>Figura 5</b> - Precipitação de fases intermetálicas no aço inoxidável duplex SAF 2205 .....	32
<b>Figura 6</b> - Processo de nucleação da fase sigma .....	36
<b>Figura 7</b> - Exemplificação do mecanismo de precipitação da fase sigma em aço inoxidável duplex na interface $\alpha/\gamma$ .....	36
<b>Figura 8</b> - Formação da fase chi e crescimento da fase sigma em aço inoxidável duplex .....	38
<b>Figura 9</b> - Representação esquemática da precipitação da fase chi em aço inoxidável duplex .....	38
<b>Figura 10</b> - Representação esquemática do mecanismo de formação de nitretos e de austenita secundária na interface ferrita/austenita .....	41
<b>Figura 11</b> - Desenho esquemático da formação do pite e as reações que ocorrem em seu interior .....	43
<b>Figura 12</b> - Curva de polarização exemplificando a influência da presença de íons halogênios no potencial de formação de pite .....	44
<b>Figura 13</b> - Alguns tipos de pites que podem ser encontrados em aços inoxidáveis .....	44
<b>Figura 14</b> - Esquema de uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica de um aço inoxidável .....	47
<b>Figura 15</b> - Curva de polarização característica de metais que apresentam faixa de transição ativa-passiva .....	48
<b>Figura 16</b> - Diagrama de blocos da metodologia utilizada nesse trabalho .....	55
<b>Figura 17</b> - Aparatos ensaios de corrosão: (a) potenciostato (b) célula eletroquímica .....	61

<b>Figura 18</b> - Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) em escala logarítmica .....	62
<b>Figura 19</b> - Diagrama de Schaeffler indicando o posicionamento dos aços inoxidáveis duplex estudados, aço A e aço B, na região que delimita as fases, em função do $Cr_{eq}$ e $Ni_{eq}$ .....	65
<b>Figura 20</b> - Micrografias do aço A na condição como recebido, por MO: (a) vista geral; (b) em detalhe; e por MEV: (c) vista geral; (d) em detalhe .....	66
<b>Figura 21</b> - Micrografias do aço A solubilizado a 1100°C e resfriado em água. (a) Solubilizado por 30 min, por MO; (b) Solubilizado por 30 min, por MEV; (c) Solubilizado por 120 min, por MO; (d) Solubilizado por 120 min, por MEV; (e) Solubilizado por 240 min, por MO; (f) Solubilizado por 240 min, por MEV .....	67
<b>Figura 22</b> - Micrografia do aço A solubilizado a 1100°C por 240 min e resfriado em água .....	68
<b>Figura 23</b> - Micrografias do aço B na condição como recebido, por MO: (a) vista geral; (b) em detalhe; e por MEV: (c) vista geral; (d) em detalhe .....	68
<b>Figura 24</b> - Micrografias do aço B solubilizado a 1100°C e resfriado em água. (a) Solubilizado por 30 min, por MO; (b) Solubilizado por 30 min, por MEV; (c) Solubilizado por 120 min, por MO; (d) Solubilizado por 120 min, por MEV; (e) Solubilizado por 240 min, por MO; (f) Solubilizado por 240 min, por MEV .....	69
<b>Figura 25</b> - Espectro obtido na microanálise por EDS nos pontos A e B do aço A, na condição como recebido .....	71
<b>Figura 26</b> - Espectro obtido na microanálise por EDS nos pontos A e B do aço B, na condição como recebido .....	71
<b>Figura 27</b> - Espectro obtido na microanálise por EDS nos pontos A e B do aço A, nos respectivos tempos de solubilização 30 min, 120 min e 240 min ..	73
<b>Figura 28</b> - Espectro obtido na microanálise por EDS nos pontos A e B do aço B, nos respectivos tempos de solubilização 30 min, 120 min e 240 min ..	74
<b>Figura 29</b> - Frações volumétricas de fase ferrita e de fase austenita dos aços A e B nas condições: como recebido e solubilizado durante 30 min, 120 min e 240 min .....	76

<b>Figura 30</b> - Espectro de difração de raios X dos aços A e B, na condição como recebido .....	77
<b>Figura 31</b> - Espectro de difração de raios X dos aços inoxidáveis duplex solubilizados à 1100°C por 30 min, 120 min e 240 min e resfriado em água. (a) aço A; (b) aço B .....	78
<b>Figura 32</b> - Medidas de microdureza dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizados por 30 min, 120 min e 240 min à 1100°C e seguido de resfriamento em água .....	80
<b>Figura 33</b> - Variação da microdureza dos aços A e B na condição como recebido e mediante tratamento de solubilização .....	82
<b>Figura 34</b> - Curvas de DSC para os aços inoxidáveis duplex. (a) aço A. (b) aço B . .....	84
<b>Figura 35</b> - Curvas de TG para os aços inoxidáveis duplex. (a) aço A. (b) aço B .	85
<b>Figura 36</b> - Evolução do potencial em circuito aberto do AID em solução de cloreto de lítio com concentração de 120.000 ppm de Cl <sup>-</sup> . (a) aço A. (b) aço B . .....	85
<b>Figura 37</b> - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado por 30 min, 120 min e 240 min, em solução de cloreto de lítio com concentração de 120.000 ppm de Cl <sup>-</sup> (a) aço A. (b) aço B .....	87
<b>Figura 38</b> - Curva de polarização potenciodinâmica cíclica típica de um inoxidável duplex UNS S31803 .....	89
<b>Figura 39</b> - Variação do potencial de corrosão em função do tempo de tratamento térmico de solubilização nas amostras dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado .....	90
<b>Figura 40</b> - Variação do potencial de pite em função do tempo de tratamento térmico de solubilização nas amostras dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado .....	91
<b>Figura 41</b> - Variação do PREN das fases ferrita e austenita dos aços A e B .....	93

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	- Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para os aços inoxidáveis ferríticos .....	22
<b>Tabela 2</b>	- Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para os aços inoxidáveis martensíticos .....	23
<b>Tabela 3</b>	- Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para os aços inoxidáveis austeníticos .....	24
<b>Tabela 4</b>	- Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para o aço inoxidável endurecível por precipitação .....	25
<b>Tabela 5</b>	- Principais elementos ferritizantes e austenitizantes para AID .....	27
<b>Tabela 6</b>	- Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para o aço inoxidável duplex .....	29
<b>Tabela 7</b>	- Características estruturais e composição das fases presentes ou possivelmente presentes em aços inoxidáveis duplex .....	34
<b>Tabela 8</b>	- Classificação dos aços inoxidáveis duplex .....	52
<b>Tabela 9</b>	- Nomenclatura e sistema dos aços estudados .....	54
<b>Tabela 10</b>	- Composição química (% em peso) dos aços A e B .....	63
<b>Tabela 11</b>	- Composição química do aço inoxidável duplex UNS S31803 de acordo a Unified Numbering System (UNS) .....	63
<b>Tabela 12</b>	- Valores de cromo e níquel equivalentes para os aços A e B .....	64
<b>Tabela 13</b>	- Microanálise semiquantitativa por EDS dos aços A e B na condição como recebido (em %peso) .....	71
<b>Tabela 14</b>	- Microanálise semiquantitativa por EDS dos aços A e B nos tempos de solubilização 30 min, 120 min e 240 min (em %peso) .....	72
<b>Tabela 15</b>	- Frações volumétricas da fase ferrita dos aços A e B nas condições: como recebido e solubilizado durante 30 min, 120 min e 240 min .....	76
<b>Tabela 16</b>	- Medidas de dureza dos aços A e B solubilizados a 1100°C e resfriados em água .....	79
<b>Tabela 17</b>	- Medidas de microdureza dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado por 30 min, 120 min e 240 min à 1100°C, seguido de resfriamento em água .....	81
<b>Tabela 18</b>	- Potencial em circuito aberto dos AIDs em solução de cloreto de lítio com concentração de 120.000 ppm de Cl <sup>-</sup> .....	86

<b>Tabela 19</b> - Parâmetros eletroquímicos, obtidos em solução de cloreto de lítio com concentração de 120.000 ppm Cl <sup>-</sup> , para os aços A e B .....	88
<b>Tabela 20</b> - Número equivalente de resistência ao pite (PREN) das fases .....	93

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

%	- Porcentagem
°C	- Graus Celsius
μm	- Micrometro
α	- Fase alfa (ferrita)
χ	- Fase chi
γ	- Fase gama (austenita)
σ	- Fase sigma
δ	- Fase ferrita delta
α'	- Fase alfa linha (ferrita com alto teor de cromo)
γ <sub>2</sub>	- Austenita secundária
<b>Aço A</b>	- SAF 2205 (com Mo)
<b>Aço B</b>	- SAF 2205 (sem Mo)
<b>AID</b>	- Aço inoxidável duplex
<b>ASTM</b>	- American Society for Testing and Materials
<b>Cl<sup>-</sup></b>	- Íons de Cloro
<b>CCC</b>	- Cúbica de corpo centrado
<b>CFC</b>	- Cúbica de face centrado
<b>CR</b>	- Como recebido
<b>Cr</b>	- Cromo
<b>DSC</b>	- Calorímetro Diferencial de Varredura
<b>DRX</b>	- Difração de raios X
<b>ECS</b>	- Eletrodo de referência de calomelano saturado
<b>Ecorr</b>	- Potencial de corrosão
<b>EP</b>	- Contra-eletrodo de platina
<b>Epite</b>	- Potencial de pite
<b>Eprot</b>	- Potencial de proteção
<b>EDS</b>	- Espectroscopia por energia dispersiva
<b>HV</b>	- Hardness Vickers
<b>HRC</b>	- Dureza Rockwell C
<b>Icorr</b>	- Corrente de corrosão
<b>Ipass</b>	- Corrente de passivação

<b>LiCl</b>	- Cloreto de Lítio
<b>MEV</b>	- Microscopia eletrônica de varredura
<b>min</b>	- Minuto
<b>mm</b>	- Milímetros
<b>MO</b>	- Microscopia ótica
<b>Mo</b>	- Molibdênio
<b>Ni</b>	- Níquel
<b>N</b>	- Nitrogênio
<b>OCP</b>	- Potencial de circuito aberto
<b>ppm</b>	- Partes por milhão
<b>pH</b>	- Potencial Hidrogeniônico
<b>T</b>	- Temperatura
<b>t</b>	- Tempo
<b>TG</b>	- Termogravimetria
<b>TTT</b>	- Tempo-temperatura-transformação
<b>UNIFAL</b>	- Universidade Federal de Alfenas
<b>UNS</b>	- Unified Numbering System

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS .....	18
3.1.1	Classificação dos aços inoxidáveis .....	20
3.2	AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID) .....	25
3.2.1	Microestrutura dos aços inoxidáveis duplex .....	29
3.3	TRATAMENTO TÉRMICO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX .....	32
3.3.1	Precipitados nos aços inoxidáveis duplex .....	33
3.3.1.1	<i>Fase sigma</i> .....	35
3.3.1.2	<i>Fase chi</i> .....	37
3.3.1.3	<i>Austenita Secundária</i> .....	39
3.3.1.4	<i>Fase alfa linha</i> .....	39
3.3.1.5	<i>Carbonetos e Nitretos de Cromo</i> .....	40
3.4	CORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS .....	41
3.4.1	Curva de Polarização .....	46
3.4.2	Passividade .....	47
3.4.3	Corrosão em meio marinho .....	50
3.5	APLICAÇÕES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX .....	51
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>54</b>
4.1	TRATAMENTO TÉRMICO .....	56
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	56
4.2.1	Preparação de amostra para microscopia .....	56
4.2.2	Microscopia ótica .....	57
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura .....	57
4.2.4	Estereologia quantitativa .....	57
4.2.5	Difração de raios X .....	58
4.3	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA .....	58
4.3.1	Dureza .....	58



4.3.2	Microdureza .....	59
4.4	ANÁLISE TÉRMICA .....	59
4.5	ENSAIOS DE CORROSÃO .....	60
4.5.1	Potencial de circuito aberto e Polarização Potenciodinâmica cíclica .....	60
4.5.2	Método de extrapolação de Tafel .....	61
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>63</b>
5.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS .....	63
5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	66
5.2.1	Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura/EDS .....	66
5.2.2	Estereologia Quantitativa .....	75
5.2.3	Difração de raios X .....	77
5.3	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA .....	79
5.3.1	Dureza .....	79
5.3.2	Microdureza .....	80
5.4	ANÁLISE TÉRMICA .....	83
5.5	ENSAIOS DE CORROSÃO .....	85
5.5.1	Polarização Potenciodinâmica cíclica .....	85
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>95</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>96</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>
	<b>APÊNDICE A – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>105</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o grande avanço tecnológico nas diversas áreas do conhecimento, a busca constante por materiais que possuem características que atendam a determinada aplicação também cresceu. Na área petrolífera, exige-se um material que suporte as condições adversas para a exploração de petróleo, que seja resistente a ambientes agressivos e que possua ótimas propriedades mecânicas.

Neste contexto, os aços inoxidáveis são uma excelente alternativa para tal aplicação, uma vez que os mesmos apresentam uma combinação de boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, alta resistência mecânica e tenacidade junto à corrosão, corrosão sob tensão e soldabilidade (WANG, MA, Li, 2011).

Dentre os aços inoxidáveis, o aço inoxidável duplex (*duplex stainless steel – DSS*) - UNS S31803 ou SAF 2205, como é conhecido comercialmente, é um aço de baixo teor de carbono, formado por uma estrutura bifásica composta pelas fases austenita e ferrita, cujo arranjo e distribuição influenciam suas propriedades, produzindo um aço com ótimas propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão (FORGAS JUNIOR; OTUBO; MAGNABOSCO, 2016).

Os aços inoxidáveis duplex (AID) foram descobertos na França na década de 30, e ao longo dos anos já sofreram inúmeras modificações em sua composição química para atender as exigências do mercado (MARTINS; CASTELETTI, 2007).

A partir da década de 90, esses aços tiveram sua comercialização intensificada no Brasil, principalmente pela sua composição que inclui a presença de elementos de liga como nitrogênio, cromo e molibdênio, os quais conferem boa estabilidade química quando expostos a ambientes salinos, conferindo lhes uma excelente aplicabilidade nos setores petroquímicos, químicos, papel e celulose e em processos de soldagem (MARTINS; CASTELETTI, 2007).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo estudar o efeito das condições do tratamento térmico de solubilização e da adição do Mo na microestrutura do AID, assim como o efeito na resistência à corrosão.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudar a influência do elemento de liga Mo na microestrutura e na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex.

E obter a melhor condição de tratamento térmico que atenda às exigências de aplicação do mercado industrial.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Tratamentos térmicos de solubilização em condições variadas.
- b) Caracterização microestrutural dos aços SAF 2205 – com Mo e SAF 2205 – sem Mo.
- c) Medidas de dureza e microdureza.
- d) Análises térmica por calorímetro diferencial de varredura e termogravimetria.
- e) Estereologia quantitativa.
- f) Ensaio de corrosão em meio de cloreto de lítio.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são ligas à base de ferro, contendo baixo teor de carbono da ordem de 0,03%C a 1,00%C e alguns elementos de liga como cromo, níquel e molibdênio, os quais são adicionados para oferecer as características específicas ao aço (KASHIWAR et al., 2012).

Os aços inoxidáveis apresentam elevada resistência à corrosão e essa característica é devida a presença do elemento de liga cromo, cuja concentração mínima na liga é de 11%. O cromo ao reagir com o oxigênio atmosférico gera uma camada superficial muito fina (30 - 50Å) de óxido de cromo, esta camada é a principal responsável por proteger o material de meios corrosivos, sendo impermeável e insolúvel, este fenômeno é conhecido como passividade (BROOKS; BROOKS; EHRENSBERGER, 2017).

Além do cromo, outros elementos de liga como o níquel, titânio, molibdênio, nióbio, cobre, alumínio e nitrogênio são adicionados aos aços inoxidáveis com a finalidade de conferir características específicas (ALLENSTEIN, 2007).

Os aços inoxidáveis apresentam além da resistência à corrosão, outras propriedades como tenacidade e resistência mecânica, mesmo em altas temperaturas (RENEWICK, 2018; SHACKELFORD, 2008). A microestrutura de um aço inoxidável é um fator dominante sobre o desempenho do material, o qual está intimamente relacionado com a composição química e o tratamento térmico pelo qual a liga é submetida.

Desta forma, as propriedades específicas de um material, tanto mecânicas quanto em relação a resistência à corrosão, variam conforme o elemento de liga adicionado e o tratamento térmico empregado, resultando em materiais com diferentes propriedades, sendo este o motivo pelo qual os aços inoxidáveis apresentam uma gama de aplicações (SHACKELFORD, 2008).

Para determinar a microestrutura de tais aços existem alguns sistemas que são bastante complexos, e por isso representações simplificadas das relações de fases em função da composição química são desenvolvidas (DAVIS, 1994).

Vale ressaltar que a velocidade de resfriamento influencia no desenvolvimento da microestrutura e conseqüentemente das fases presentes na mesma, uma vez que durante o resfriamento ocorrem transformações por difusão no estado sólido, podendo formar fases como a austenita e a sigma.

Em relação à solidificação dos aços inoxidáveis, existem expressões que relacionam os elementos ferritizantes e seus efeitos, assim como os austenitizantes e os seus efeitos, denominados por cromo equivalente ( $Cr_{eq}$ ) e níquel equivalente ( $Ni_{eq}$ ), respectivamente, de acordo com as Equações (1) e (2) (SIEWERT; MCCOWANN; OLSON, 1988).

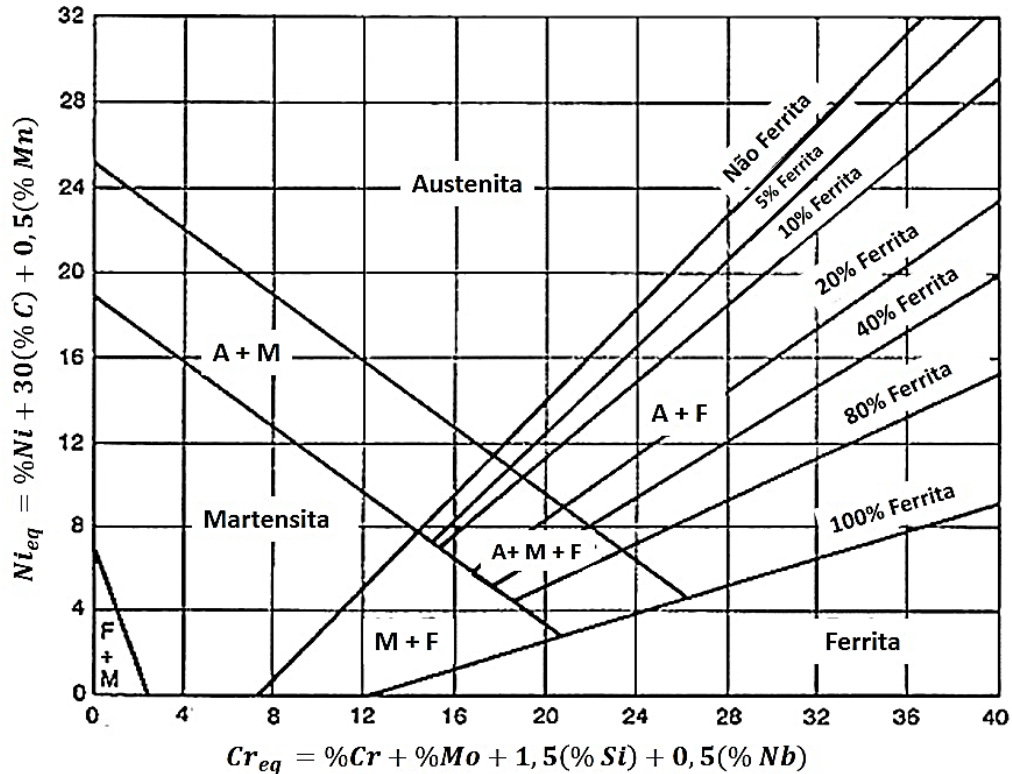
$$Ni_{eq} = \%Ni + A(\%Mn) + B(\%C) + C(\%N) + D(\%Cu) + E(\%Co) \quad (1)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + F(\%Si) + G(\%Mo) + H(\%Al) + I(Nb) + J(Ti) + K(\%W) + L(\%V) \quad (2)$$

Em que: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L são constantes para um elemento específico, dependendo da composição química e a forma de resfriamento empregado.

Com o auxílio das Equações (1) e (2), foi desenvolvido o diagrama de Schaeffler, apresentado na Figura 1, observa-se os aços ligados ao cromo e ao níquel e possibilita em determinadas situações definir qual a microestrutura para uma composição definida (SIEWERT; MCCOWANN; OLSON, 1988).

**Figura 1** - Diagrama de Schaeffler indicando a composição química associada aos diferentes grupos de aços inoxidáveis.



Fonte: DAVIS (1994) modificado.

De acordo com diagrama de Schaeffler é possível identificar a microestrutura de cada tipo de aço inoxidável. As linhas são referentes ao limite de composição da ferrita, austenita e martensita à temperatura ambiente, e estão em função dos teores de cromo e níquel equivalente.

Embora, este método seja um dos mais conhecidos, ele não permite aferir a microestrutura exata do aço, uma vez que fornece uma aproximação da mesma, não levando em conta a influência da taxa de resfriamento e os subseqüentes tratamentos térmicos de envelhecimento pelo qual o aço é submetido (DAVIS, 1994; PADILHA; PLAUT, 2009).

### 3.1.1 Classificação dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a fase predominante em sua estrutura cristalina à temperatura ambiente e de acordo com o mecanismo de

endurecimento pelo qual o aço é submetido (ASKELAND; PHULÉ, 2008; GUNN, 2003). E podem ser classificados em 5 classes principais: ferríticos, martensíticos, austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação (ASM, 2005).

No entanto, novos aços têm sido desenvolvidos para atender outras aplicações que exigem propriedades diferentes das apresentadas pelos aços acima, tais aços são conhecidos como aços especiais que possuem composições químicas modificadas (CHAIL; KANGAS, 2016).

A esta nova classe, os aços inoxidáveis são caracterizados por "super" como os aços super austeníticos, aços super ferríticos, super duplex, super martensíticos, martensíticos soldáveis de baixo carbono e aços austeníticos endurecíveis por precipitação (CHAIL; KANGAS, 2016).

Os **aços inoxidáveis ferríticos** são ligas de Fe-Cr, em que o principal elemento constituinte é o cromo, presente de 15% - 30% em peso, além de outros elementos de liga como o Mo, Si, Al que atuam como estabilizadores da fase ferrita. O nitrogênio (N) e o carbono (C) são estabilizadores da fase austenítica e desta forma encontrados em baixa concentração mantendo a estrutura totalmente ferrítica (MEHTONEN; KARJALAINEN; PORTER, 2014; PARDINI, 2008).

À temperatura ambiente, o aço é constituído por uma solução sólida de fase ferrita com estrutura cristalina de corpo centrado, rica em cromo e com baixo teor de carbono dissolvido (menor que 0,12%C). Como o carbono possui baixo valor de solubilidade na ferrita, sua maior parte está presente na forma de carbonetos de cromo (GUIMARÃES; MEI, 2004).

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam boa resistência à corrosão devido a elevada concentração de cromo e baixa resistência mecânica devido ao baixo teor de carbono, no entanto tal característica pode ser melhorada realizando endurecimento por deformação (ASKELAND; PHULÉ, 2008; DAVIS, 1994).

A adição de formadores de carbonetos como o nióbio e o titânio, formam precipitados estáveis que resultam em um menor efeito austenitizante e, por conseguinte previnem a formação da austenita (HAN et al., 2014). Desta forma, segundo Pardini (2008), para que os aços inoxidáveis ferríticos permaneçam com uma estrutura totalmente ferrítica em qualquer temperatura é importante que se realize adequadamente sua estabilização (KHORRAMI et al., 2014).

A Tabela 1 apresenta o Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para os aços inoxidáveis ferríticos (CALLISTER et al., 2008).

**Tabela 1** - Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para os aços inoxidáveis ferríticos.

Número AISI/UNS	Composição <sup>a</sup> (%peso)	Condição	$\sigma_R$ (MPa)	$\sigma_E$ (MPa)	AL (%)	Aplicações
<b>Ferríticos</b>						
409/S40900	0,08 C; 11,0 Cr; 1,0 Mn; 0,50 Ni; 0,75 Ti	Recozido	380	205	20	Componentes de exaustão automotivos, tanques para pulverizadores agrícolas.
446/S44600	0,20 C; 25 Cr; 1,5 Mn	Recozido	515	275	20	Válvulas, moldes, câmaras de combustão.

<sup>a</sup>Balancedo por ferro.  $\sigma_R$  = limite de resistência à tração.  $\sigma_E$  = limite de escoamento. AL = ductilidade. Fonte: CALLISTER et al. (2008) adaptado.

Os **aços inoxidáveis martensíticos** são ligas Fe-Cr-C, contendo entre 12 - 18% de cromo e entre 1 - 0,5% de carbono e apresentam estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. Possuem comportamento metalúrgico semelhante aos aços carbono temperáveis, sendo austenitizados quando submetidos a um aquecimento em elevadas temperaturas (LAMB, 1999).

A estrutura cristalina deste aço é determinada pela combinação dos elementos de liga (Cr, Mo e Mn) presentes na sua composição e pelo tratamento térmico a qual é submetido. Tais elementos de liga permitem que ocorram transformações de austenita para martensita, em quase todas as velocidades de resfriamento (ALLENSTEIN, 2007).

Estes aços possuem como características principais o baixo custo comercial, boa resistência mecânica, dureza, apresentam caráter de ligas magnéticas, podem ser endurecidas por tratamento térmico e possuem moderada resistência à corrosão em temperaturas próximas de 600°C, no entanto são considerados de difícil soldabilidade, apresentam menor resistência à corrosão que os aços inoxidáveis ferríticos, sendo frequentemente empregados em aplicações onde se exige boa resistência ao desgaste (ALLENSTEIN, 2007; ASKELAND; PHULÉ, 2008; DAVIS, 1994).

A Tabela 2 apresenta o Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para os aços inoxidáveis martensíticos (CALLISTER et al., 2008).



**Tabela 2** - Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para os aços inoxidáveis martensíticos.

Número AISI/UNS	Composição <sup>a</sup> (%peso)	Condição <sup>b</sup>	$\sigma_R$ (MPa)	$\sigma_E$ (MPa)	AL (%)	Aplicações
<b>Martensítico</b>						
410/S41000	0,70 C, 17 Cr, 0,75 Mo, 1,0 Mn	Recebido	485	275	20	Cutelaria, componentes para aeronaves
		T/R	825	620	12	
440A/S44002	0,70 C; 17 Cr; 0,75 Mo; 1,0 Mn	Recozido	725	415	20	Cutelaria, mancais, instrumentos cirúrgicos.
		T/R	1790	1650	5	

<sup>a</sup>Balancedo por ferro.  $\sigma_R$  = limite de resistência à tração.  $\sigma_E$  = limite de escoamento. AL = ductilidade. <sup>b</sup>T/R = Temperado e Revenido.

Fonte: CALLISTER et al. (2012) adaptado.

Os **aços inoxidáveis austeníticos** são ligas constituídas de uma solução sólida de austenita com estrutura cúbica de corpo centrado, rica em cromo e níquel, podendo conter elementos como o nióbio, manganês e molibdênio (PARDINI, 2008).

Em ligas comerciais, o cromo varia de 16 - 26% e o níquel varia de 6 - 22%. O elemento de liga níquel, classificado como gamagêneo, confere estabilidade à fase austenítica, no entanto o mesmo pode ser total ou parcialmente substituído por outros elementos também gamagênicos como o manganês e o nitrogênio. Estes elementos atuam como ampliadores da região de estabilidade da austenita, suprimindo a formação da ferrita  $\alpha$  (CHIAVERINI, 2005; LAMB, 1999; MARSHALL, 1984).

Estes aços além de não serem magnéticos, apresentam excelente resistência à corrosão, a qual pode ser aumentada com maiores teores de cromo e molibdênio, e à tenacidade em temperaturas mais baixas, ótima ductilidade e plasticidade e grande capacidade de encruamento.

Embora sejam inoxidáveis podem sofrer sensitização em uma faixa de temperatura que varia de 480 - 860°C, favorecendo à corrosão intergranular, pela ocorrência da precipitação de carbonetos de cromo nos contornos e não no interior do grão, além da incapacidade de endurecê-los por tratamento térmico (ASKELAND; PHULÉ, 2008; DAVIS, 1994).

Devido a sua característica de alta plasticidade, estes aços podem ser empregados para a fabricação de alguns componentes metálicos em que se exige alta deformação plástica (ASKELAND; PHULÉ, 2008; MARSHALL, 1984). A Tabela 3 apresenta o Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações

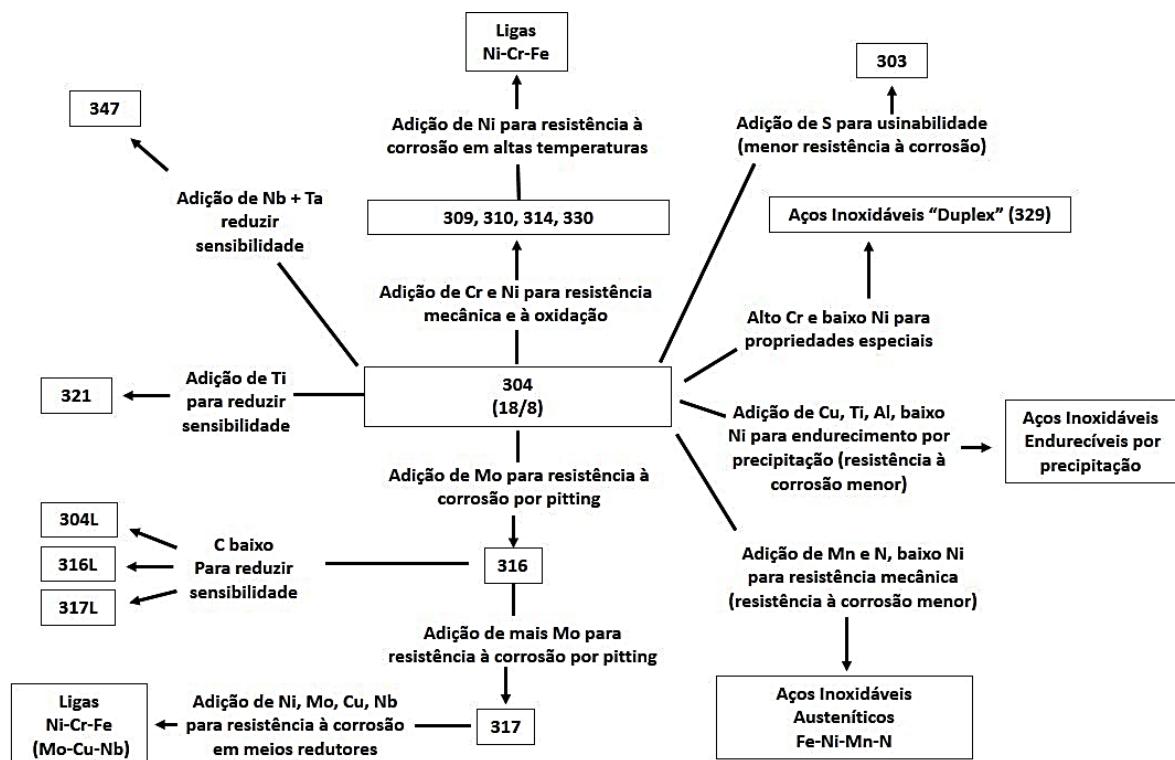
para os aços inoxidáveis austeníticos e a Figura 2 mostra os diversos tipos de aços austeníticos (CALLISTER et al., 2008; PADILHA, GUEDES, 1994).

**Tabela 3** - Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para os aços inoxidáveis austeníticos.

Número AISI/UNS	Composição <sup>a</sup> (%peso)	Condição	$\sigma_R$ (MPa)	$\sigma_E$ (MPa)	AL (%)	Aplicações
<b>Austeníticos</b>						
304/S30400	0,08 C; 19 Cr; 9 Ni; 2,0 Mn	Recozido	515	205	40	Equipamentos para indústria química e petroquímica, vasos criogênicos.
316L/S31603	0,03 C; 17 Cr; 12 Ni; 2,5 Mo; 2,0 Mn	Recozido	485	170	40	Biomateriais, Equipamentos para indústria química e petroquímica, vasos criogênicos.

<sup>a</sup>Balanceado por ferro.  $\sigma_R$  = limite de resistência à tração.  $\sigma_E$  = limite de escoamento. AL = ductilidade. Fonte: CALLISTER et al. (2012) adaptado.

**Figura 2** - Principais tipos de aços inoxidáveis austeníticos comerciais.



Fonte: PADILHA, GUEDES (1994).

Os **aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação** são ligas de Fe-Cr-Ni contendo elementos de liga como Al, Ti, Nb, Cu e Mo os quais são os responsáveis

pelo endurecimento do material por meio da precipitação de componentes metálicos, aumentando conseqüentemente a resistência mecânica da liga. Estes aços são caracterizados por apresentarem boa ductilidade, boa tenacidade e moderada resistência à corrosão (ASKELAND; PHULÉ, 2008; LAMB, 1999).

A Tabela 4 apresenta o Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para o aço inoxidável endurecível por precipitação (CALLISTER et al., 2008).

**Tabela 4** - Número AISI/UNS, composição, propriedades mecânicas e aplicações para o aço inoxidável endurecível por precipitação.

Número AISI/UNS	Composição <sup>a</sup> (%peso)	Condição	$\sigma_R$ (MPA)	$\sigma_E$ (MPA)	AL (%)	Aplicações
<b>Endurecíveis por Precipitação</b>						
17-7PH/S17700	0,09 C; 17 Cr; 7 Ni; 1,0 Al; 1,0 Mn	Endurecido por precipitação	1450	1310	1-6	Molas, facas, vasos de pressão

<sup>a</sup>Balancedo por ferro.  $\sigma_R$  = limite de resistência à tração.  $\sigma_E$  = limite de escoamento. AL = ductilidade. Fonte: CALLISTER et al. (2012) adaptado.

### 3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID)

Os aços inoxidáveis duplex (AID) constituem outra classe dos aços inoxidáveis. Estes aços apresentam estrutura bifásica composta pelas fases ferrita e austenita em frações volumétricas aproximadamente iguais. Por conter esta microestrutura mista, suas características e propriedades mecânicas são altamente dependentes da proporção obtida entre as duas fases, de acordo com processamento termomecânico pelo qual o aço é submetido e a composição química do mesmo (ALVAREZ-ARMAS, 2008; GUNN, 2003; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

A proporcionalidade entre os elementos de liga estabilizadores da fase ferrita ou alfa-gênicos (molibdênio, tungstênio, nióbio, titânio, silício e cromo) e os estabilizadores da fase austenita ou gama-gênicos (carbono, níquel, nitrogênio, cobre e manganês), são fundamentais para estabilizar o aço (ALVAREZ-ARMAS, 2008; PADILHA; PLAUT, 2009).

O aço inoxidável duplex foi desenvolvido com o objetivo de reduzir os problemas relacionados à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos na década de 30 na França (MARTINS, CASTELETTI, 2007).

Na condição bruta de solidificação, apresenta quantidades aproximadamente semelhantes de ferrita e austenita (M; SHRIKRISHNA; SATHIYA, 2016). Para a obtenção desta estrutura bifásica é de suma importância realizar um tratamento térmico adequado, uma vez que a obtenção da mesma está intimamente relacionada com o tratamento térmico e com a composição química do aço.

Com o objetivo de obter o ajuste adequado entre as proporções de fase ferrita e austenita, emprega-se o tratamento de solubilização (1020°C e 1100°C) (ASTM A790/A 790M), no entanto durante o resfriamento fases intermetálicas como a fase chi ( $\chi$ ) e a fase sigma ( $\sigma$ ) podem ser formadas, consequência da elevada quantidade de elementos de liga e à difusividade dos mesmos na ferrita. A formação destas fases intermetálicas é um ponto decisivo no desempenho do material, podendo impedir a obtenção ou provocar a degradação das suas propriedades, uma vez que por conterem cromo, níquel e molibdênio acabam empobrecendo estes elementos na matriz (ESCRIBA et al., 2010; KASHIWAR et al., 2012).

Devido ao fato do AID apresentar austenita em sua constituição, a qual apresenta elevados valores de alongamento, e possuir ferrita que apresenta um alto limite de escoamento, essa combinação resulta em um conjunto de notáveis propriedades mecânicas, com um alongamento mínimo de 25% e dureza de 260HV (NILSSON, 1992).

Além disso, a austenita promove um aumento de tenacidade e contribui para aumentar a resistência à fragilização por hidrogênio, enquanto que a porção ferrítica permite um aumento da resistência mecânica e resistência à corrosão sob tensão, além de aumentar consideravelmente o nível de microdureza, uma vez que a microestrutura da ferrita é mais dura e a da austenita é mais macia e dúctil (NILSSON, 1992).

Assim, a combinação destas duas fases é o que torna o aço inoxidável duplex diferencial no mercado industrial, sendo aplicado na indústria de prospecção de petróleo, química, energia elétrica, petroquímica e de papel e celulose, onde exige-se a utilização de um material que além de possuir resistência mecânica e tenacidade, seja resistente à corrosão sob tensão (BRANDI; SILVEIRA; VASCONCELLOS, 2010; MAGNABOSCO, 2009; MARTINS; CASTELETTI, 2005; VALERIANO, 2012).

Estas propriedades e o desempenho apresentado pelo AID além de estarem diretamente relacionadas com a proporção entre a fase ferrita (estrutura cristalina cúbica de corpo centrado) e a fase austenita (estrutura cúbica de face centrada) presentes na microestrutura, também estão relacionados com a composição química, ou seja, os elementos de liga que são adicionados e o processo termomecânico pelo qual o material foi submetido (GUNN, 2003; LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

De acordo com SILVA, MEI (2010) existem determinados elementos capazes de ampliar o campo de estabilidade da ferrita como o silício (Si), molibdênio (Mo) e o cromo (Cr). Estes elementos são conhecidos como ferritizantes ou alfégenos e existem os elementos austenitizantes ou gamágenos que desenvolvem a mesma função na fase austenita como o nitrogênio (N), carbono (C), manganês (Mn) e cobre (Cu). Realizando a correta adição destes elementos é possível conseguir um aço com maior resistência mecânica e comportamentos mecânicos diferenciados.

A microestrutura de um aço inoxidável é dependente da estabilização da fase ferrita ou da fase austenita ou de ambas as fases até a temperatura ambiente durante o trabalho mecânico a quente. A Tabela 5 apresenta os principais elementos ferritizantes e austenitizantes.

**Tabela 5** - Principais elementos ferritizantes e austenitizantes para AID.

FERRITIZANTES			AUSTENITIZANTES	
Cromo	Molibdênio	Silício	Níquel	Carbono
Titânio	Tungstênio	Nióbio	Cobre	Nitrogênio
Vanádio	Alumínio	Boro	Manganês	Cobalto

Fonte: SILVA, MEI (2010).

O cromo é o responsável pela formação do filme passivo sendo um elemento ferritizante, desta forma quanto maior o seu teor maior será a resistência à corrosão. No entanto, elevados teores (acima de 22%) de cromo favorece a formação de fases deletérias, como a fase sigma ( $\sigma$ ) e a fase alfa linha ( $\alpha'$ ) (LAMB, 1999; PARDAL, 2012).

O elemento de liga níquel, como mostrado na Tabela 5, é um estabilizador da fase austenita, no entanto sua adição em excesso pode causar um aumento da quantidade de austenita precipitada, resultando no enriquecimento de cromo e molibdênio na fase ferrítica, e deste modo acaba facilitando a precipitação de fases intermetálicas (fase  $\chi$  e a fase  $\sigma$ ) em temperaturas que variam de 650 - 950 °C, além

de acelerar a formação de precipitados da fase deletéria  $\alpha'$ . O níquel ainda contribui para o aumento da tenacidade dos aços inoxidáveis (ALVAREZ-ARMAS, 2008; PARDAL, 2012).

O elemento de liga molibdênio é formador da fase ferrita e apresenta consideráveis efeitos sobre a resistência à corrosão por frestas em meios contendo íons cloreto. Sua adição nos aços inoxidáveis duplex (AID) é em torno de 4% e teores maiores favorece a precipitação de fases intermetálicas (fase  $\chi$  e a fase  $\sigma$ ) quando expostos a altas temperaturas.

O nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pites, aumenta a resistência da liga devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida, e causa a precipitação da fase austenita. Além disso, nos AID, age estabilizando-os contra a precipitação de fases intermetálicas (PARDAL, 2012).

De acordo com a concentração de tais elementos de liga presente, os AID são separados em diferentes grupos (GIRALDO, 2001; MESSER; OPRE; WRIGHT, 2007):

- Aços inoxidáveis duplex de baixa liga: apresenta concentração de elementos de liga em torno de 23%Cr-4%Ni-0,10%N e não possuem o elemento químico molibdênio em sua composição. Esse tipo de AID é mais econômico que os demais AID e pode substituir os aços inoxidáveis austeníticos tipo 316 e 304. Exemplo deste aço é o UNS S32304 (SAF 2304);
- Aços inoxidáveis duplex de média liga: apresenta aproximadamente a seguinte concentração de elementos de liga 22%Cr-5%Ni-3%Mo-0,17%N. Este AID é o mais utilizado dentre os outros AID existentes. Tal AID caracteriza-se por apresentar uma maior resistência à corrosão por pite em ambientes agressivos devido a maior concentração de nitrogênio. Exemplo desta classe é o UNS S31803 (SAF 2205);
- Aços inoxidáveis duplex de alta liga: com uma composição de elementos de liga em torno de 25%Cr-6,8%Ni-3,7%Mo-0,27%N e com ou sem a presença dos elementos tungstênio (W) e cobre (Cu) são os aços conhecidos como aços inoxidáveis superduplex. Este aço é muito aplicado em ambientes altamente agressivos, sendo projetados para serem utilizados na indústria marítima, química e engenharia de petróleo. Exemplo desta liga é o UNS S32750 (SAF 2507).

Outra característica dos AIDs é a resistência a presença de ácido sulfúrico, ácido nítrico e até mesmo de ácido hidrocloreídrico em diferentes ambientes, no entanto são mais suscetíveis a sofrerem corrosão localizada, como pites e frestas (IACOVIELLO; CASARI; GIALANELLA, 2005).

A resistência à corrosão por pite se caracteriza pela capacidade do metal em formar um filme aderente de óxidos sobre a superfície do mesmo impedindo que ocorra a penetração de oxigênio no metal.

Os elementos de liga responsáveis por proteger o material da corrosão por pite, ou seja, capazes de formar a camada passivadora, são o Cr, Mo e N. Através do índice de equivalência ao pite (PREN), que indica o quanto um material é resistente à corrosão por pite, o valor para o aço inoxidável SAF 2205 é em torno de 35, quanto maior for este valor, maior resistência à corrosão por pite o material apresenta (JINLONG et al., 2016; XU et al., 2017).

A Tabela 6 apresenta o Número AISI/UNS, composições, propriedades mecânicas e aplicações para o aço inoxidável duplex.

**Tabela 6** - Número AISI/UNS, composição, propriedades mecânicas e aplicações para o aço inoxidável duplex.

Número AISI/UNS	Composição <sup>a</sup> (%peso)	Condição	$\sigma_R$ (MPa)	$\sigma_E$ (MPa)	AL (%)	Aplicações típicas
<b>Duplex</b>						
S31803	0,03 C; 22 Cr; 1,0% Si; 2,0 Mn; 5,5 Ni; 3,2 Mo; 0,18 N	Tratamento termomecânico	680-880	450	25	Indústria química, petroquímica, de papel e celulose, siderúrgicas, alimentícias.

<sup>a</sup>Balancedo por ferro.  $\sigma_R$  = limite de resistência à tração.  $\sigma_E$  = limite de escoamento. AL = ductilidade. Fonte: CALLISTER et al. (2012) adaptado.

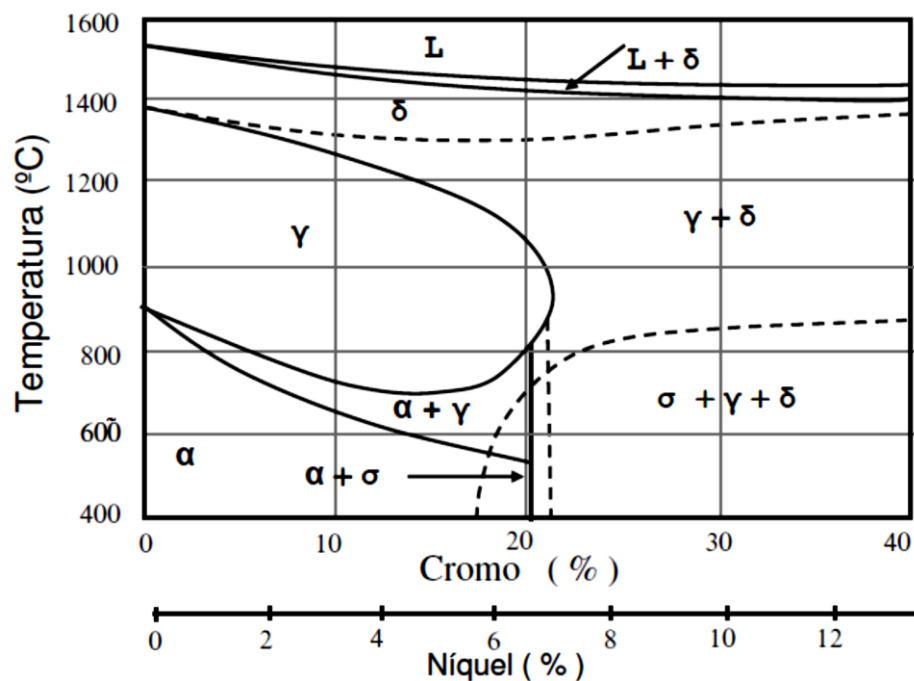
### 3.2.1 Microestrutura dos aços inoxidáveis duplex

A presença das fases ferrita e austenita em proporções relativamente próximas, proporciona uma combinação de boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

Esta microestrutura é formada a partir do processo de solidificação em que partindo do estado líquido forma-se uma microestrutura inteiramente ferrítica chamada de ferrita delta ( $\delta$ ), e com o processo de resfriamento há a transformação parcial da austenita ( $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta + \gamma$ ) onde forma-se precipitados da mesma na matriz ferrítica e nos contornos de grãos da fase ferrita (VERMA; TAIWADE, 2017).

Este modo de solidificação é baseado na relação  $Cr_{eq} / Ni_{eq}$  e pode ser melhor compreendido pelo diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni, como mostrado na Figura 3.

**Figura 3** - Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr-Ni.



Fonte: FOLKHARD (1988).

De acordo com o diagrama de equilíbrio pseudobinário, a austenita se forma entre as temperaturas de 650 - 1200°C, através do processo de nucleação e crescimento.

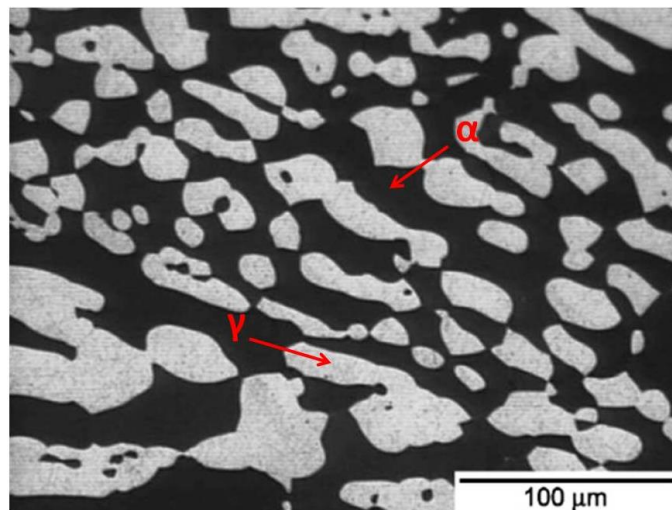
Primeiramente ocorre a precipitação da austenita com morfologia Widmanstätten dentro dos grãos de ferrita e nos contornos de grão da mesma, e em seguida, ocorre a precipitação da austenita na forma de ilhas de lamelas intragranulares. A partição dos elementos de liga entre a fase ferrita e a fase austenita ocorre através do processo da difusão, sendo o coeficiente de partição altamente dependente da taxa de resfriamento a que o material é submetido (BONOLLO; TIZIANI; FERRO, 2009).



De acordo com a taxa de resfriamento, diferentes microestruturas podem ser obtidas. Quando realizado de forma lenta, a divisão dos elementos de liga entre as duas fases ( $\delta/\gamma$ ) é favorecida, quando realizado a uma taxa mais elevada, ocorre a inibição de tais elementos (BONOLLO; TIZIANI; FERRO, 2009).

A formação de uma microestrutura composta por lamelas alternadas de ferrita e austenita, de acordo com a Figura 4, ocorre através do trabalho mecânico a quente em uma faixa de temperatura que se estende de 1050 - 1200°C, sendo a energia da interface austenita/ferrita menor que as energias dos contornos de grão ferrita e austenita (VIJAYALAKSHMI; MUTHUPANDI; JAYACHITRA, 2011).

**Figura 4** - Micrografia ótica típica de um aço inoxidável duplex SAF 2205 atacado com Behara.



Fonte: DELLA ROVERE et al. (2013).

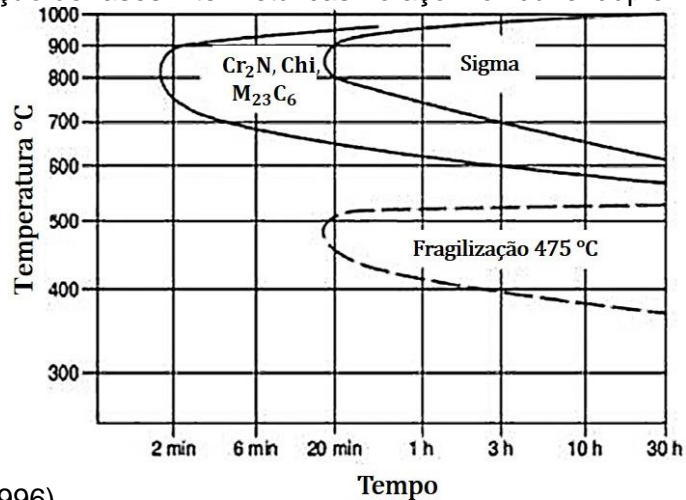
De acordo com Della Rovere et al. (2013), Forgas Junior, Otubo e Magnabosco (2016), Lacerda, Cândido e Godefroid (2015), observam-se a presença de ilhas alongadas de grãos de austenita incorporados na matriz ferrítica sem a presença de outros precipitados.

No entanto, tal microestrutura pode sofrer alterações durante determinadas condições no intervalo de temperatura de 500 - 1000°C, conforme mostra a Figura 5 SEDRIKS (1996).

Isto acontece, dentre outros fatores, devido a adição de elementos de liga, os quais causam certa instabilidade na microestrutura destes aços, podendo levar à precipitação de fases intermetálicas, especialmente as fases chi, fase sigma, austenita secundária, algumas fases secundárias como  $Cr_2N$  e alguns carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$  (KASHIWAR et al., 2012; PAULRAJ; GARG, 2015).

Além disso, as fases citadas acima podem ser formadas em diversas etapas e processos que ocorrem no material, como durante a solidificação da liga, tratamentos térmicos posteriores, na soldagem, processos de deformação plástica, e até mesmo devido ao envelhecimento que ocorre no material (DELLA ROVERE et al., 2013; SATHIRACHINDA et al., 2011).

**Figura 5** - Precipitação de fases intermetálicas no aço inoxidável duplex SAF 2205.



Fonte: SEDRIKS (1996).

A presença de tais fases intermetálicas, chi, fase sigma, austenita secundária, implica na diminuição da resistência à corrosão, além de comprometer as propriedades mecânicas, uma vez que essas fases são responsáveis por provocarem uma distribuição heterogênea dos elementos de liga, sendo indesejável a presença das mesmas na microestrutura desses aços (DELLA ROVERE et al., 2013; KASHIWAR et al., 2012).

Além disso, de acordo com Kashiwar et al. (2012) pelo fato das fases chi e sigma serem ricas em Cr, Ni e Mo, a matriz e as regiões adjacentes a essas fases sofrem da deficiência de tais elementos (KASHIWAR et al., 2012; VERMA; TAIWADE, 2017).

### 3.3 TRATAMENTO TÉRMICO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Em aços inoxidáveis duplex, o tratamento térmico gera alterações na microestrutura, geralmente relacionado com a fase ferrita, uma vez que a taxa de

difusão desta fase é menor que da fase austenita, além de ocorrer a precipitação de fases intermetálicas ricas em cromo e molibdênio, como a fase sigma, através da decomposição da fase ferrita (ASSIS et al., 2012).

Através da Figura 5, pode-se observar a faixa de temperatura e o tempo necessário para que ocorra a formação de fases intermetálicas nos aços inoxidáveis duplex.

O tratamento térmico de solubilização nos aços inoxidáveis duplex é aplicado, como uma alternativa para obter um ajuste adequado das fases ferrita e austenita, além de solubilizar as fases secundárias formadas em outros processos. Este tratamento consiste em colocar o aço sob temperatura entre 1000 - 1200°C e em seguida resfriá-lo rapidamente, evitando que fases intermetálicas sejam formadas (BORBA; MAGNABOSCO, 2008; NILSSON, 1997).

A formação da fase austenita secundária ( $\gamma_2$ ) no processo de solubilização depende da temperatura de trabalho. Temperaturas maiores (acima de 1200°C) levam a formação da ferrita com menor teor de cromo, aumentando o tempo necessário para que ocorra a formação da  $\gamma_2$ , através da decomposição da ferrita em fase sigma e austenita secundária (LAI; WONG; LI, 1995).

### 3.3.1 Precipitação nos aços inoxidáveis duplex

A microestrutura dos aços inoxidáveis duplex pode sofrer alterações tornando-se instáveis quando expostos a determinadas temperaturas capazes de quebrar o equilíbrio termodinâmico metaestável. A fim de alcançar o equilíbrio termodinâmico, ocorre a precipitação de fases intermetálicas, gerando um desequilíbrio no balanceamento entre a fase ferrita e austenita na microestrutura do aço.

De acordo com Armas e Moreuil (2009) e Jebaraj et al. (2017) a precipitação/decomposição de fases intermetálicas, carbonetos e nitretos ocorre acima de 300°C, já como exposto por Paulraj e Garg (2015) a precipitação ocorre em uma faixa de temperatura de 500 - 1000°C. Na literatura encontram-se diferentes intervalos de temperatura onde ocorre a precipitações de tais fases.

Geralmente a formação dessas fases intermetálicas é indesejável, uma vez que, os efeitos gerados afetam diretamente nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, pois levam a um empobrecimento principalmente do Cr. A Tabela 7 mostra um resumo das fases que podem ser formadas nos AIDs.

**Tabela 7** - Características estruturais e composição das fases presentes ou possivelmente presentes em aços inoxidáveis duplex.

Fase		Célula Unitária	Parâmetros de rede (nm)	Composição
<b>Fases Principais</b>	Austenita ( $\gamma$ )	CFC	$a=0,358-0,662$	(Fe, Cr, Ni, Mo)
	Ferrita ( $\alpha$ )	CCC	$a=0,285-0,289$	(Fe, Cr, Ni, Mo)
<b>Fases Intermetálicas</b>	Alfa linha ( $\alpha'$ )	CCC	$a=0,285-0,289$	(Fe, Cr, Ni, Mo, N)
	Sigma ( $\sigma$ )	TCC	$a=0,87-0,92$ $c=0,4554-0,48$	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$
	Chi ( $\chi$ )	CCC	$a=0,881-0,895$	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10};$ $(Fe,Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$
	Laves ( $\eta$ )	Hexagonal	$a=0,473-0,483$ $c=0,452-0,453$	$Fe_2Mo$
<b>Carbonetos</b>	$M_{23}C_6$	CFC	$a = 1,057-1,068$	$(Cr,Fe, Mo)_{23}C_6;$ $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$
	$M_7C_3$	Pseudo Hexagonal	$a=1,395-1,400$ $c=0,452-0,453$	$(Cr, Fe)_7C_3$
<b>Nitretos</b>	$M_2N$	Hexagonal	$a=0,475-0,480$ $c=0,443-0,447$	$(Cr, Fe)_2N$
	MN	CFC	$a=0,4097-0,5477$	CrN

Fonte: ARMAS, MOREUIL (2009).

### 3.3.1.1 Fase Sigma

A fase sigma ( $\sigma$ ) é uma fase recorrente no sistema Fe-Cr e Fe-Cr-Ni, com estrutura tetragonal, extremamente dura, não magnética, frágil, e pode causar a fragilização quando presente na estrutura (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

Esta fase é muito rica em Cr, Mo e Si, desta forma quando ocorre sua precipitação, as regiões adjacentes a mesma sofre com o empobrecimento destes elementos, o que as torna mais suscetíveis ao processo de corrosão. Por ser uma fase frágil, mesmo em pequenas porcentagens, é capaz de comprometer algumas propriedades do material como a ductilidade e a tenacidade ao impacto (GHOSH; MONDAL, 2008).

A fase sigma se forma na faixa de temperatura entre 600 - 1000°C, e de acordo com Paulraj e Garg (2015), a precipitação é mais acelerada entre a temperatura de 850°C - 900°C (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

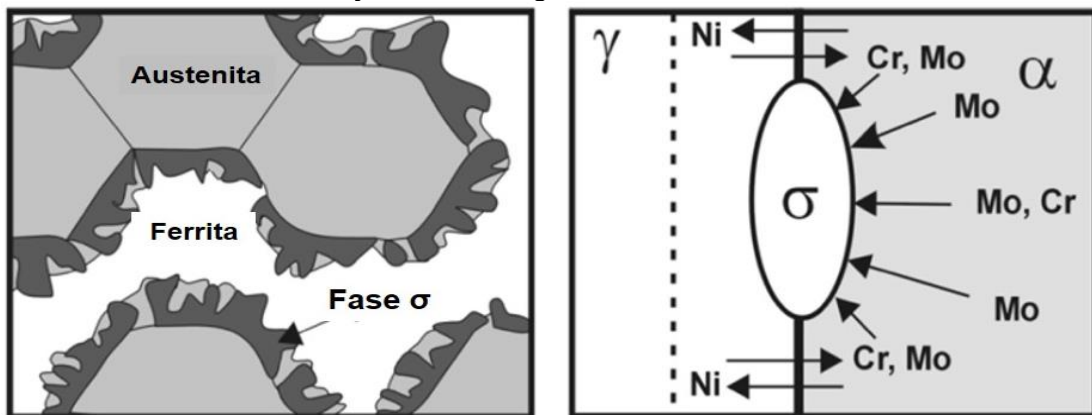
Através de estudos realizados por Magnabosco (2009), ao induzir o AID a um tratamento térmico de envelhecimento para analisar a cinética de formação da fase sigma, também concluiu-se que a cinética máxima de formação de tal fase ocorre a 850°C. Além de observar através de medidas magnéticas que houve um consumo da fase ferrita em função da formação da fase sigma, a qual nucleou preferencialmente na interface ferrita/austenita.

A formação da fase sigma ocorre através de uma reação eutetóide, onde a ferrita ( $\alpha$ ) se decompõe em fase sigma ( $\sigma$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ), de acordo com a Equação (3) (ESCRIBA et al., 2009; GHOSH; MONDAL, 2008).



A sua formação se inicia na interface entre ( $\alpha/\gamma$ ) e/ou nos contornos de grão  $\alpha/\alpha$ , e cresce continuamente em direção a fase ferrita, de acordo com as Figuras 6 e 7 (ESCRIBA et al., 2010; MAGNABOSCO, 2009; PADILHA; PLAUT, 2009; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

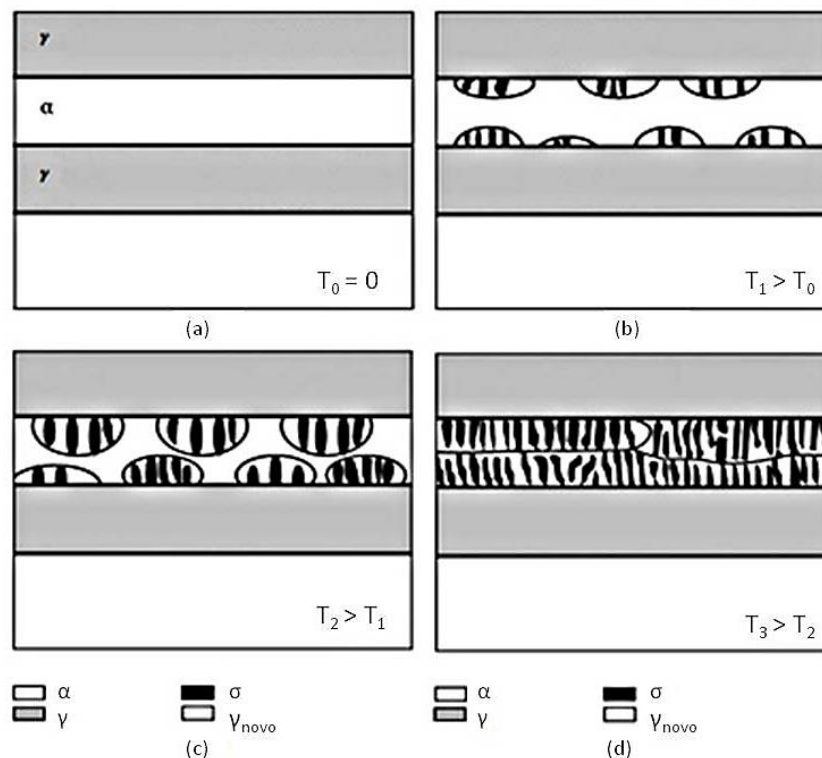
**Figura 6** - Processo de nucleação da fase sigma.



Fonte: STRADOMSKI (2004).

Como a fase sigma é rica em Cr e Mo, altos teores destes elementos presentes no material favorecem a precipitação desta fase, reduzindo o tempo necessário para sua formação. O Ni, embora auxilie na diminuição do tempo necessário para sua precipitação, foi observado que quanto maior o seu teor menor a fração de fase sigma (MACHADO; PADILHA, 1996).

**Figura 7** - Exemplificação do mecanismo de precipitação da fase sigma em aço inoxidável duplex na interface  $\alpha/\gamma$ . a) Temperatura  $0 = T_0$ , b)  $T_1 > T_0$ , c)  $T_2 > T_1$  e d)  $T_3 > T_2$ .



Fonte: HSIEH, WU (2012) modificado.

Na Figura 7, nota-se o crescimento da fase sigma em direção a fase ferrita, T=0 representa a microestrutura antes do aquecimento. Com o aquecimento, considerando que  $T_3 > T_2 > T_1$ , uma estrutura lamelar ( $\sigma + \gamma_2$ ) se forma na interface entre a fase ferrita e a fase austenita, como mostrado na imagem (b), (c) e (d). (HSIEH; WU, 2012).

Vale ressaltar que a cinética de precipitação da fase sigma é influenciada por alguns fatores, como o tamanho de grão da ferrita e a composição química da liga, de tal forma, que quanto maior o tamanho de grão da ferrita, ou seja, menor a densidade volumétrica de contornos de grão, maior será o tempo necessário, em determinada temperatura, para o início da precipitação desta fase. Desta forma, sua taxa de nucleação é inversamente proporcional ao tamanho de grãos de ferrita.

De acordo com Padilha e Plaut (2009) a fase sigma pode ter dois formatos de acordo com a temperatura em que o aço for submetido. Em temperaturas mais altas (900°C) apresenta morfologia maciça já em temperaturas menores (700°C) apresenta morfologia lamelar (BORBA; MAGNABOSCO, 2008).

### 3.3.1.2 Fase Chi

A fase chi ( $\chi$ ) é rica em Mo e pobre em Cr, podendo estar presente tanto no sistema ternário Fe-Cr-Mo quanto nos sistemas quaternários Fe-Cr-Ni-Ti e Fe-Cr-Ni-Mo (ESCRIBA et al., 2009).

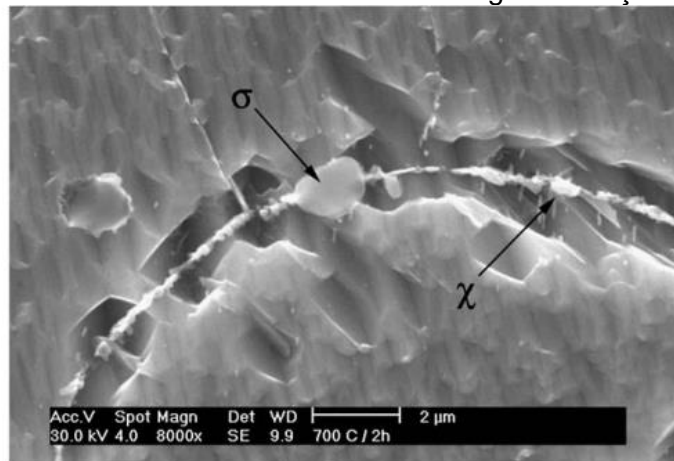
Esta fase apresenta características semelhantes à fase sigma, sendo frágil e também indesejável no AID, uma vez que compromete tanto a tenacidade quanto a resistência à corrosão do aço. Geralmente esta fase se encontra junto com a fase sigma, porém em teores muito menores que a fase sigma, dificultando sua identificação (ESCRIBA et al., 2009; PARDAL, 2012).

A fase chi é termodinamicamente instável, nucleando na interface ferrita/austenita e nos contornos de grão ferrita/ferrita (ESCRIBA et al., 2010; PAULRAJ; GARG, 2015; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). De acordo com Padilha e Plaut (2009), a fase chi é estável a baixas temperaturas e em tratamentos

por tempos prolongados. Em uma faixa de temperaturas de 600 - 900°C a fase chi se transforma em fase sigma.

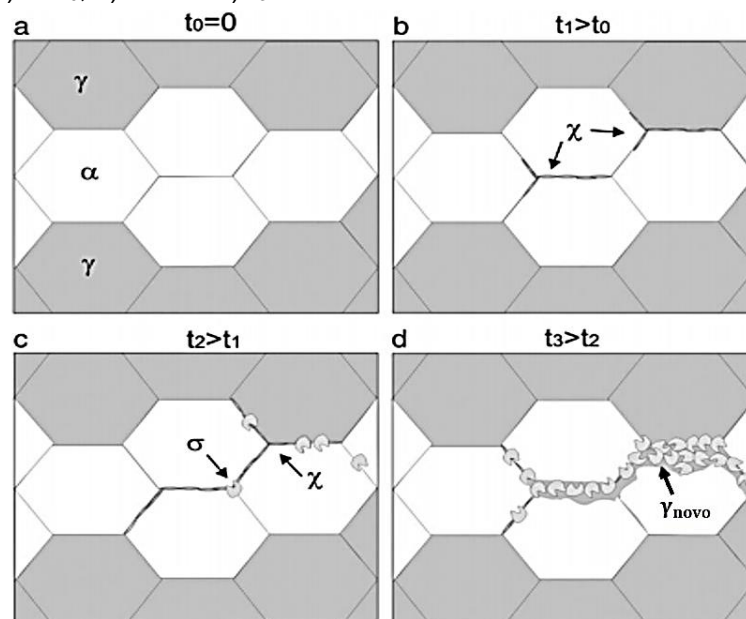
Escriba et al. (2009), ao estudar o aço SAF 2205, observaram que a fase chi nucleia a interface ferrita/ferrita somente após 1 h de envelhecimento a 750°C e/ou após um período de 2 h à uma temperatura de 700°C, como mostra a Figura 8, e em ambas as temperaturas ocorre a formação da fase chi anteriormente a formação da fase sigma, sendo a fase chi consumida para a formação da fase sigma, como exemplificado na Figura 9.

**Figura 8** - Formação da fase chi e crescimento da fase sigma em aço inoxidável duplex.



Fonte: ESCRIBA et al. (2009).

**Figura 9** - Representação esquemática da precipitação da fase chi em aço inoxidável duplex. a) tempo 0 =  $t_0$ , b)  $t_1 > t_0$ , c)  $t_2 > t_1$  e d)  $t_3 > t_2$ .



Fonte: ESCRIBA et al. (2009).



### 3.3.1.3 Austenita Secundária

A austenita secundária ( $\gamma_2$ ) se forma por mecanismos diferentes a diversas temperaturas. De acordo com GUNN (2003) a austenita secundária pode se formar a partir do líquido residual, o qual é enriquecido de elementos austenitizantes, ou a partir da decomposição da fase ferrita.

A presença desta fase gera um descontrole entre o balanço das fases ferrita e austenita, e por conter baixa concentração dos elementos Cr e Mo em sua composição, torna o material susceptível à corrosão seletiva.

A formação desta fase está atrelada a temperatura. Em temperaturas abaixo de 650°C, ela precipita isotermicamente com características próximas a formação da fase martensita, possuindo composição similar à fase ferrita, já em temperaturas entre 650 - 800°C a austenita secundária formada é na forma de Widmanstätten. Esta fase  $\gamma_2$  formada possui teores de Ni maiores que a matriz ferrítica, no entanto os teores de Cr e N são inferiores aos apresentados pela austenita primária (PAULRAJ; GARG, 2015; PARDAL, 2012).

Entre 700°C e 900°C, faixa em que pode ocorrer a precipitação da fase sigma, responsável por empobrecer as regiões adjacentes à mesma e à matriz ferrítica em Cr e Mo, ocorre a formação da fase austenita, provocada pela precipitação da fase sigma, através de uma reação do tipo eutetóide. Desta forma, esta fase comparada a austenita original é pobre em Cr, Mo e N, o que causa uma perda na resistência à corrosão do aço (MAGNABOSCO, 2009; PAULRAJ; GARG, 2015).

### 3.3.1.4 Fase Alfa Linha

As ligas binárias Fe-Cr sofrem fragilização devido à decomposição da fase ferrita em fase  $\alpha$ , rica em Fe, e em fase alfa linha ( $\alpha'$ ), rica em Cr. Isto acontece em uma taxa de temperatura de 280°C a 500°C (PAULRAJ; GARG, 2015). Encontra-se na literatura (MAGNABOSCO, 2001; PAULRAJ; GARG, 2015; PARDAL, 2012) diferentes faixas de temperatura referente à formação desta fase no aço inoxidável duplex.

De acordo com Magnabosco (2001), esta fase é de interesse no processo de envelhecimento entre as temperaturas 450 - 500°C, sendo que a maior taxa de fragilização ocorre a 475°C.

Pardal (2012) observou que o intervalo de temperatura varia de 300 - 550°C, mas há a influência da composição química da liga, a qual pode variar este intervalo. A consequência dessa fragilização na fase ferrita é o aumento no limite de escoamento e o aumento na dureza do material, além de diminuir tanto a resistência à corrosão do material como a tenacidade.

### 3.3.1.5 Carbonetos e Nitretos de Cromo

A composição química do aço inoxidável duplex envolve quantidade de C geralmente inferior a 0,03 % em peso. No entanto, devido à elevada mobilidade do C, os precipitados de carbonetos  $M_{23}C_6$  podem ser formados em um teor de até 0,5 % em volume (GARZÓN; RAMIREZ, 2006).

A precipitação de tais carbonetos pode ocorrer em faixas de temperaturas diferentes de acordo com o tempo de exposição à temperatura. Em tempos de exposição curtos, a faixa de temperatura que ocorrerá a precipitação será entre 900 - 700°C, já para tempos de exposição mais longos, a temperatura varia de 700 - 550°C (GARZÓN; RAMIREZ, 2006).

A precipitação preferencial do carboneto de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) ocorre na interface ferrita/austenita, conforme a reação eutetóide  $\alpha \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$  (DAVIS, 1994).

A precipitação intergranular de  $Cr_2N$  ocorre devido à baixa solubilidade do N durante o resfriamento na fase ferrita. Embora o N possua maior solubilidade na fase austenítica, em altas temperaturas a sua solubilidade na fase ferrita aumenta assim como a fração volumétrica desta fase, mas durante o resfriamento a partir da temperatura de solubilização, a solubilidade do N diminui de tal forma que a fase ferrita se torna saturada deste elemento, resultando na precipitação de  $Cr_2N$  (GUNN, 2003). A precipitação de nitretos ocorre em uma faixa de temperatura semelhante aos carbonetos, entre 700 - 900°C (VERMA; TAIWADE, 2017).

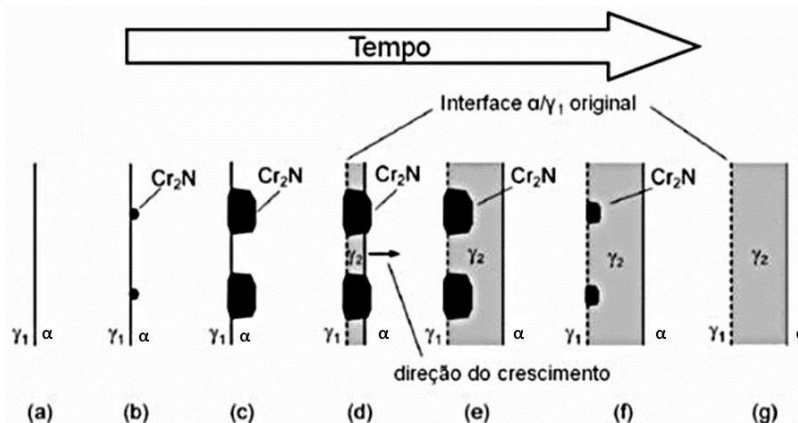
Segundo Lo, Shek e Lai (2009) a formação dos nitretos ocorre por precipitação descontínua entre 700 - 1000°C a partir da fase austenita, de acordo com a Equação (4), devido a supersaturação do nitrogênio na matriz ferrítica.



O mecanismo de formação dos nitretos inicia-se a partir da interface  $\alpha/\gamma$ , de acordo com a Figura 10, ocorrendo inicialmente a nucleação heterogênea dos nitretos na interface. Em seguida, os nitretos formados no interior da ferrita começam a crescer devido à supersaturação do N nesta fase, além da difusão de elementos alfacênicos como cromo, vanádio e molibdênio que contribuem para a precipitação dos nitretos (BRANDI, 2003; RAMIREZ; LIPPOLD).

A difusão destes elementos propicia aos elementos gamagênicos como o níquel e cobre serem rejeitados para a ferrita, favorecendo a transformação em austenita. Durante o processo de envelhecimento, a austenita secundária formada cresce na interface  $\alpha/\gamma$ . Já para tempos maiores, o processo de dissolução dos nitretos se inicia, resultando na sua dissolução total (RAMIREZ; LIPPOLD; BRANDI, 2003).

**Figura 10** - Representação esquemática do mecanismo de formação de nitretos e de austenita secundária na interface ferrita/austenita.



Fonte: RAMIREZ, LIPPOLD E BRANDI (2003).

### 3.4 CORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS

A corrosão é o fenômeno pelo qual ocorre a deterioração do material por ação

química ou eletroquímica através do meio ambiente, juntamente ou não com esforços mecânicos. À corrosão se manifesta por meio de reações químicas irreversíveis resultando na dissolução de algum elemento químico presente no material para o meio corrosivo, conseqüentemente o metal perde potencialmente algumas propriedades, como elasticidade, resistência mecânica e ductilidade (RAMANATHAN, [198-]; RENWICK, 2018).

De acordo com Fontana (2005) e Ramanathan ([198-]) as diferentes formas de corrosão podem ser classificadas de acordo com a maneira pela qual ela se manifesta. Baseando-se no meio corrosivo, na causa de ataque, o produto da corrosão, os fatores mecânicos, a localização do ataque e a cinética.

As formas de corrosão do tipo localizada que ocorre em metais são denominadas de: galvânica, fresta, uniforme, pites, intergranular, lixiviação seletiva, corrosão por erosão e corrosão sob tensão (RAMANATHAN, [198-]).

A corrosão que mais acomete aços inoxidáveis duplex é a corrosão por pites. Este é um caso extremo da corrosão localizada em que áreas muito pequenas da superfície do metal são atacadas e o restante da superfície do metal permanece inalterado. Este tipo de corrosão produz cavidades na superfície podendo os mesmos serem ou não cobertos com o produto da corrosão (ALVAREZ-ARMAS, 2008; FONTANA, 2005; GUNN, 2003).

Este tipo de corrosão é característico de materiais que possuem a capacidade de criar um filme passivador, tais como os aços inoxidáveis duplex, ligas de alumínio e ligas de níquel. A formação dos pites está associada ao potencial para a quebra da passividade chamado "potencial de falha" ou potencial de formação do pite (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

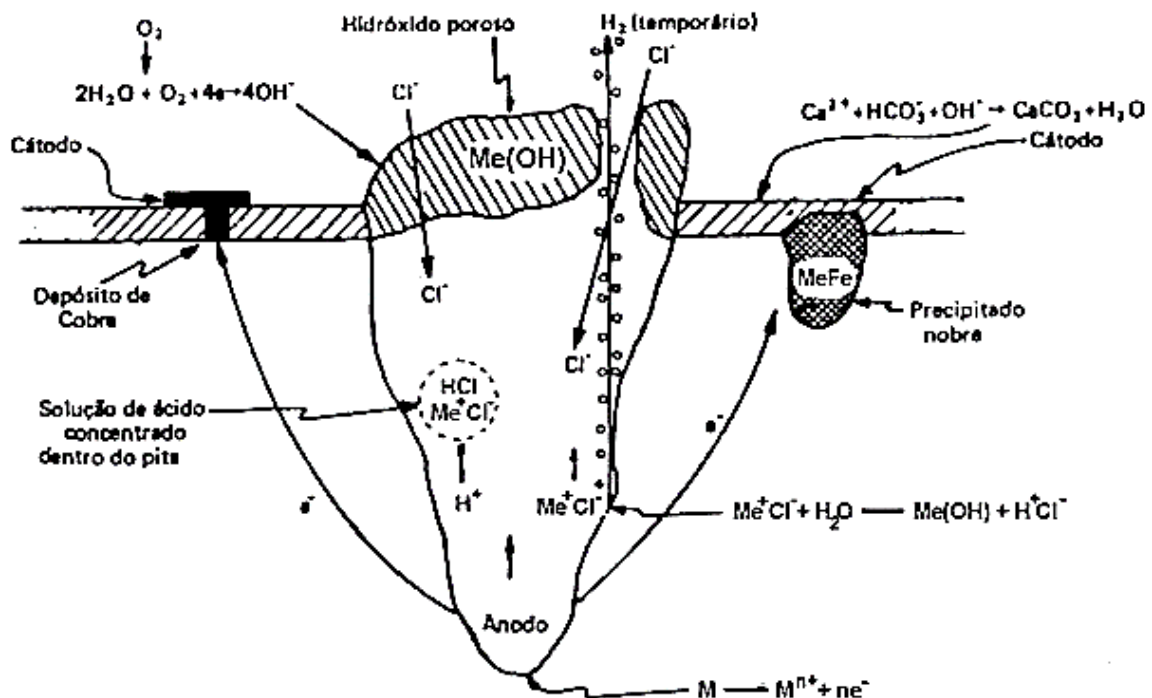
Após a ruptura do filme passivador, geralmente promovida por íons de  $\text{Cl}^-$ , e a nucleação do pite, o processo de crescimento da cavidade começa a ocorrer. Tal crescimento está associado a dissolução do metal base pela solução contida no interior da cavidade, ou seja, pelos produtos de corrosão, em um processo denominado autocatalítico, através de uma reação anódica (GEMELLI, 2001).

Neste processo é formada uma célula eletrolítica, onde uma pequena área ativa do metal é o anodo e uma grande área do metal representa a região passiva. Essa célula formada apresenta grande diferença de potencial, o que resulta em um considerável fluxo de corrente na região do anodo. Além disso, os produtos da corrosão causam uma alteração no pH no interior da cavidade devido a movimentação

dos íons, resultando na acidificação do meio (ALVAREZ-ARMAS, 2008; FONTANA, 2005; GUNN, 2003).

A Figura 11 exemplifica o mecanismo de formação do pite e as reações que ocorrem. Geralmente os pites nucleiam em inclusões ou em regiões intergranulares empobrecidas em Cr (FONTANA, 2005; RAMANATHAN, [198-]).

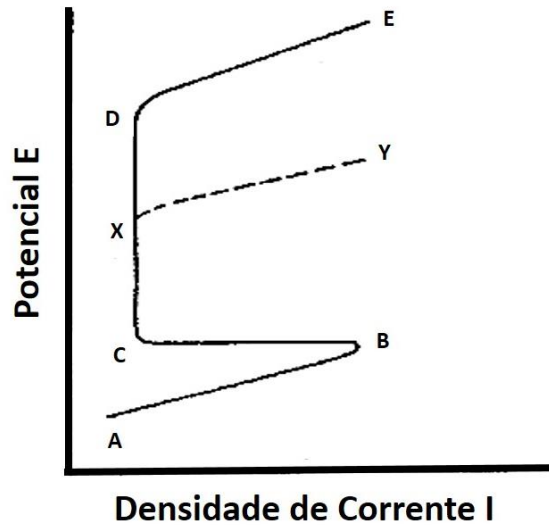
**Figura 11** - Desenho esquemático da formação do pite e as reações que ocorrem em seu interior.



Fonte: FONTANA (2005) modificado.

De acordo com Ramanathan ([198-]) a presença de espécies iônicas como íons de Cl<sup>-</sup> e Br<sup>-</sup> podem contribuir para que o potencial de formação de pite seja reduzido à medida que a concentração desses íons aumenta, conforme mostra a Figura 12. A curva ABCDE exemplifica o potencial de formação de pite sem a presença de íons halogênicos, já a curva ABCXY mostra a mudança do potencial na presença de íons Cl<sup>-</sup> e Br<sup>-</sup>.

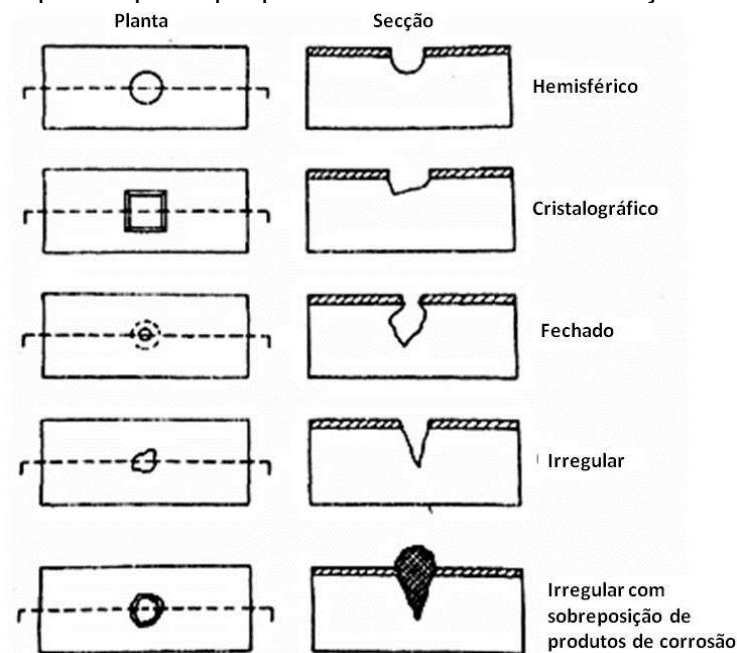
**Figura 12** - Curva de polarização exemplificando a influência da presença de íons halogênios no potencial de formação de pite.



Fonte: RAMANATHAN ([198-]).

Além da influência dos íons halogênio, existem outros fatores que também podem provocar alterações no potencial de formação de pite, como o pH, a composição e a temperatura do meio, o tratamento térmico e superficial pelo qual o metal foi submetido e a composição e microestrutura da liga (FONTANA, 2005). A Figura 13 mostra esquematicamente algumas formas de pite.

**Figura 13** - Alguns tipos de pites que podem ser encontrados em aços inoxidáveis.



Fonte: RAMANATHAN ([198-]).

Segundo Padilha e Plaut (2009) a resistência à corrosão do tipo localizada pode ser expressa em termos do número equivalente de resistência ao pite (PREN), que varia de 25 a 42, e está relacionado com o teor dos elementos de liga presentes no aço inoxidável, de acordo com a Equação (5).

Os elementos de liga que afetam o número de PREN são o Mo, Cr e N. Estes elementos, geralmente, não estão uniformemente distribuídos na fase ferrita e na fase austenita, o que resulta em um valor diferente de PREN para cada fase (WEI et al., 2008).

Embora o resultado exposto através da Equação (5) ou (6) não forneça um valor absoluto para a resistência à corrosão e não seja aplicável em todos os ambientes, ele representa uma visão geral da resistência à corrosão por pites do aço em meios contendo cloreto. Quanto maior o valor de PREN, maior a resistência em meios contendo cloreto. Algumas ligas contêm a adição de tungstênio, elemento que atua aumentando a resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex. Caso haja o elemento químico tungstênio (W) na composição da liga, o PREN é estabelecido pela Equação (6) (ALVAREZ-ARMAS, 2008; YOO et al., 2010).

O número PREN é utilizado para classificar a família à qual pertence uma liga. Em geral, materiais com PREN superior a 30 são classificados como aços inoxidáveis duplex, inferior ou igual a 30, como Lean duplex, e aqueles que possuem PREN superior a 40 são classificados como superduplex (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

$$PREN = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + (16 \text{ ou } 30)\%N \quad (5)$$

$$PREN(W) = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5(\%W)) + 16(\%N) \quad (6)$$

O valor de trinta (30) para o N na Equação (5) é válido para aços inoxidáveis austeníticos, e o valor de dezesseis (16) é utilizado para os aços inoxidáveis duplex.

Uma das formas de melhorar a resistência à corrosão dos AID é aumentar o teor de determinados elementos de liga como o cromo, molibdênio e nitrogênio.

O nitrogênio possui baixa solubilidade na ferrita e contribui para aumentar o teor de Cr e Mo nesta fase, retardando a difusão destes elementos, ferritizantes, na austenita, como resultado obtém-se uma menor probabilidade de precipitação de fases intermetálicas, as quais podem promover a diminuição da resistência ao pite (ASPHAHANI; SILENCE, 1987).

### 3.4.1 Curva de Polarização

Polarização potenciodinâmica cíclica é um dos métodos para se determinar a resistência à corrosão em materiais metálicos, em que através das curvas obtidas por meio desta análise é possível obter os parâmetros eletroquímicos.

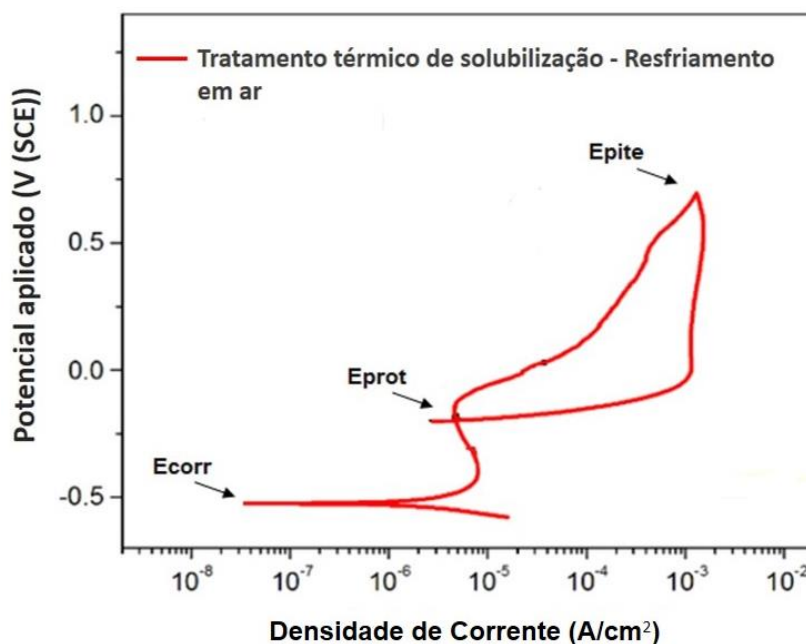
Esta técnica prevê a varredura contínua do potencial, o qual se inicia no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto) ou em potenciais que predominam as reações catódicas (potencial menor que o potencial de corrosão), e segue a varredura elevando-se o potencial até atingir uma determinada densidade de corrente (ASM, 2003; MAGNABOSCO, 2001; WOLYNEC, 2003).

Atingindo determinado valor de densidade de corrente, inicia-se a varredura de potencial no sentido inverso. Assim, a curva de polarização é obtida pela varredura contínua de potencial na superfície do metal juntamente com a corrente que é gerada (GEMELLI, 2001; WOLYNEC, 2003).

Existem alguns fatores que podem influenciar no resultado final da curva de polarização como: a composição da solução, o tempo de imersão que antecede o início da varredura de potencial, a velocidade da varredura e a temperatura na qual será realizado o ensaio (SEDRIKS, 1996). A Figura 14 exemplifica uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica, onde pode-se distinguir os parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), potencial de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ) e potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ).



**Figura 14** - Esquema de uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica de um aço inoxidável.



Fonte: CRONEMBERGER et al. (2015) modificado.

### 3.4.2 Passividade

A passividade é o fenômeno pelo qual ocorre a perda de reatividade química sob determinadas condições ambientais, onde os metais passam a se comportar como metais nobres, ou seja, se tornam inertes (FONTANA, 2005).

Por definição passivação é uma condição da resistência à corrosão apresentada por metais que possuem a capacidade de formar um fino filme de óxido altamente aderente sobre a superfície do metal, o qual serve como barreira de proteção entre a superfície do material e o meio corrosivo (DAVIS, 1994; SEDRIKS, 1996).

Este filme tem por característica reduzir significativamente a taxa de corrosão apresentada pelo metal, no entanto o mesmo depende tanto do metal quanto do meio em que o material se encontra imerso (PAULRAJ; GARG, 2015).

Em relação ao metal, a passivação está intrinsecamente relacionada com a sua composição química, uma vez que o mesmo apenas apresentará a capacidade de formação do filme se possuir em sua composição elementos de liga (cromo, níquel,

titânio, alumínio, silício, tântalo, nióbio) capazes de formar uma camada de óxido em sua superfície.

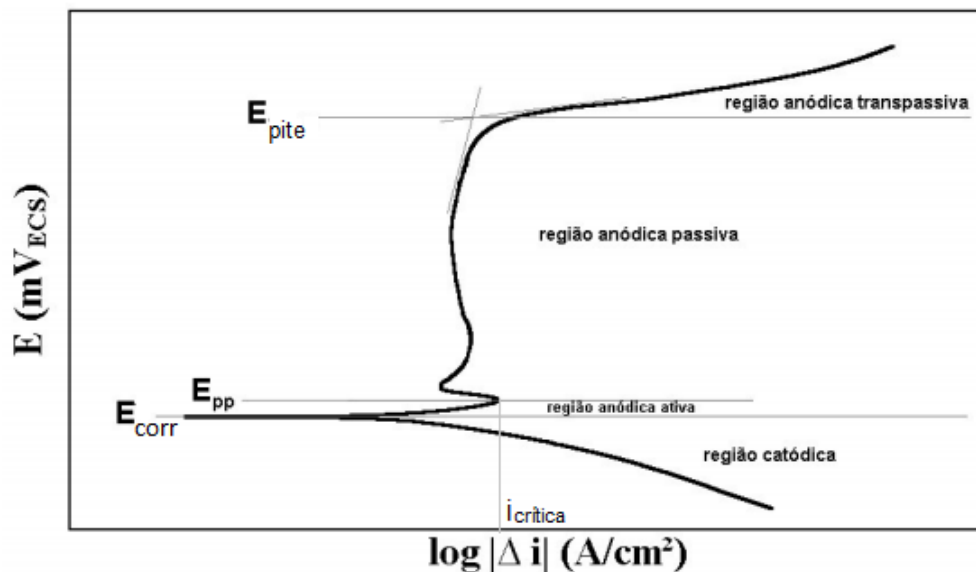
Em relação ao meio em que o metal está imerso, a formação do filme de óxido depende do pH da solução, da concentração dos reagentes oxidantes e do poder de oxidação do meio (FONTANA, 2005; VALERIANO, 2012).

O filme de óxido formado na superfície do metal apresenta algumas propriedades físicas, químicas e mecânicas que influenciam na passivação do metal, como a solubilidade no eletrólito, condutividade iônica, entre outros. Tal filme possui a capacidade de se refazer rapidamente caso seja danificado, no entanto qualquer possível alteração na natureza do ambiente ou mesmo na solução eletrolítica pode fazer com que o material uma vez passivado se reverta para o estado ativo, iniciando a corrosão (DAVIS, 1994; FONTANA, 2005).

Desta forma, a velocidade de formação do filme, a facilidade com que o mesmo é destruído e o quanto fácil se re-estabelece são parâmetros de suma importância quanto à resistência à corrosão dos metais (ARMAS; MOREUIL, 2009).

O processo de passivação pode ser melhor entendido por meio da curva de polarização, Figura 15, a qual possibilita verificar alguns parâmetros relacionados ao comportamento dos metais perante à corrosão.

**Figura 15** - Curva de polarização característica de metais que apresentam faixa de transição ativa-passiva.



Fonte: MAGNABOSCO (2001) modificado.

Analisando a curva de polarização, típica de um ácido inoxidável em meio ácido, pode-se observar as regiões denominadas de regiões catódicas e anódicas, sendo a região anódica subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva (FONTANA, 2005).

Na região catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de  $E_{corr}$ , a taxa de dissolução do metal é baixa, não ocorrendo corrosão do metal, devido a prevalência de reações catódicas (MAGNABOSCO, 2001; SEDRIKS, 1996; WOLYNEC, 2003).

Conforme ocorre o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir deste ponto tem-se início ao trecho anódico da curva de polarização. Na região denominada de região anódica ativa, tem-se o início da corrosão do metal, através do aumento da densidade de corrente com o aumento de potencial (GEMELLI, 2001; WOLYNEC, 2003).

Em alguns materiais, como os aços inoxidáveis, o comportamento da curva é linear, acima do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) até o potencial denominado de potencial de passivação ( $E_{pp}$ ), nesta região a densidade de corrente aumenta até atingir um valor de corrente denominado de corrente de transição ativa-passiva ( $I_{crítica}$ ) (MAGNABOSCO, 2001).

Após atingir um valor máximo de corrente, no potencial de passivação, o potencial continua a aumentar, em contrapartida ocorre a diminuição da densidade de corrente, devido a formação do filme passivo, dando origem a região anódica passiva, no qual o filme permanece intacto e recobre toda a superfície do metal. Nesta região, característica dos aços inoxidáveis, ocorre praticamente nenhuma taxa de corrosão (MAGNABOSCO, 2001).

A taxa de crescimento do filme passivo é dependente da transferência de carga na interface metal/filme ou na interface filme/solução (GUNN, 2003; WOLYNEC, 2003).

Após ocorrer a passivação do material, se o potencial for continuamente aumentado acima da faixa de potencial passivo, a densidade de corrente voltará a crescer, provocando a ruptura do filme passivo e o início da corrosão (GEMELLI, 2001).

A quebra da camada passiva pode ocorrer por fatores eletroquímicos quando o potencial de transpassivação é atingido ou por ataque de íons de  $Cl^-$  presentes no meio, o qual danifica pontos discretos no filme, conhecido como corrosão por pites. O potencial em que a densidade de corrente aumenta, sem que haja variação

significativa de potencial, na presença de íons cloreto, é denominado potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ).

O  $E_{\text{pite}}$  é utilizado como medida de resistência à corrosão localizada, desta forma quanto mais estável for a passividade do material, maior será o valor de  $E_{\text{pite}}$ .

Nas curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, após ultrapassar o potencial de pite, e atingir a densidade de corrente de reversão ( $i_{\text{rev}}$ ) (quanto maior for a  $i_{\text{rev}}$ , maior a penetração ou alargamento do pite, ou maior o número de pites formados), a varredura de potencial é revertida para o sentido dos potenciais catódico.

No momento em que a curva descendente corta a curva original, obtém-se o potencial de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ). Abaixo do potencial de proteção, a película passiva não sofre mais o risco de ser quebrada ou de não ser regenerada, a partir deste ponto o metal não sofre mais a ocorrência de pites (GUNN, 2003; MAGNABOSCO, 2001; WOLYNEC, 2003).

### 3.4.3 Corrosão em meio marinho

O ambiente marinho é o mais corrosivo dentre todos os meios naturais, sendo um meio muito complexo para ser simulado em testes laboratoriais. Em relação a corrosão, os principais parâmetros são: temperatura, salinidade, pH e teor de oxigênio, os quais variam de acordo com a localização geográfica, profundidade, ano e tempo (DEXTER, 1987). Em relação ao teor de oxigênio, quanto menor o teor de oxigênio dissolvido, menor a taxa de corrosão; e quanto maior a profundidade, menor o nível de oxigênio e pH, assim como menor temperatura e maior salinidade do meio.

Já em relação a temperatura, quanto maior a temperatura maior a taxa de corrosão, uma vez que há um aumento na velocidade das reações (FONTANA, 2005; RAMANATHAN, [198-]).

Naturalmente, a água do mar é aproximadamente neutra, no entanto ela contém sais do tipo cloreto que ao sofrerem hidrólise, liberam íons de cloro, tornando o meio corrosivo (RAMANATHAN, [198-]). Desta forma, a concentração de cloretos em uma solução é um parâmetro de suma importância para o estudo da corrosão localizada por pites em aços inoxidáveis, uma vez que os íons de cloro são um dos fatores responsáveis pela dissolução do filme passivo.

A água do mar é composta por diversos sais, matérias orgânicas, gases e organismos vivos, sendo sua concentração expressa em termos de nível de cloreto, como grau de cloração (teor total de halogêneos) ou salinidade (teor total de sal), em partes por milhão (ppm).

Os efeitos da salinidade sobre a corrosão estão diretamente relacionados ao aumento da condutividade elétrica da água do mar, o que conduz a uma diminuição da polarização e conseqüentemente ao aumento da corrente de corrosão (DEXTER, 1987; MARTINS, 2009; RAMANATHAN, [198-]).

### 3.5 APLICAÇÕES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Nas últimas décadas, o número de aplicações envolvendo o aço inoxidável duplex aumentou consideravelmente, principalmente em aplicações que envolvem ambientes agressivos tais como em indústrias petrolíferas, petroquímica, nuclear, marítima, refinarias de gás, usinas de dessalinização e indústria de papel e celulose (GARCÍA-RENTERÍA et al., 2017; VERMA; TAIWADE, 2017; XU et al., 2017).

Os aços inoxidáveis duplex por exibirem um desempenho de resistência à corrosão superior aos aços inoxidáveis austeníticos, vêm substituindo parcialmente as ligas austeníticas nas áreas de sistemas de limpeza de gases e de combustão e em instalações de dessalinização de água do mar.

Além disso, o lean duplex, aço inoxidável com baixo teor de Mo e Ni, surgiu como uma alternativa às classes de aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316, sendo aplicado em tanques de armazenamento, na construção civil e na construção de veículos de transporte (ARMAS; MOREUIL, 2009).

Hoje no mercado existem diferentes grupos de AID, uma vez que várias ligas foram desenvolvidas e otimizadas a fim de atender as exigências do consumidor final. Desta forma, os AID foram classificados conforme mostrado na Tabela 8.

**Tabela 8** - Classificação dos aços inoxidáveis duplex.

<b>Tipo</b>	<b>Liga</b>	<b>ASTM</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>N</b>	<b>Outros</b>	<b>PREN<sup>1</sup></b>
<b>Lean</b>	2101	S32101	21.5	1.5	0.3	0.3	0.22	5Mn	26
	2202	S32202	22	2	0.3	-	0.2		26
	2304	S32304	24	4	0.3	-	0.1		27
<b>Standard</b>	3RE60	1.4424	19	5	2.7	-	0.1		27
	329	S329001	25	5	2.7	-	0.1	1.7Si	30
	2003	S32003	22	3.5	1.5	-	0.16		30
	2205	S31801	22	5	3	-	0.17		35
	255	S32550	25	5	3	2	0.15		37
	2507	S32750	25	7	4	-	0.28		43
<b>Super</b>	Z100	S32760	25	7	3.5	0.7	0.24	0.7W	42
	52N+	S325201.4507	25	7	3.5	1	0.25		41
	2906	S32906	29	6	2	-	0.35		41

<sup>1</sup>Resistência à perfuração equivalente:  $PREN = Cr + 3,3Mo + 1,65W + 16N$ .  
 Fonte: ARMAS e MOREUIL (2009).

De acordo com Armas e Moreuil (2009), os aços inoxidáveis duplex são muito versáteis, permitindo aplicações em diferentes segmentos do mercado, sendo bastante aplicados em tubulações usadas para transporte de recursos naturais, o qual exige um material bastante resistente à corrosão, uma vez que os ambientes nos locais de extração, geralmente, são corrosivos.

O aço inoxidável duplex SAF 2205 possui uma infinidade de aplicações, sendo uma alternativa que vem ganhando destaque em muitos setores devido a sua resistência à ambientes corrosivos e excelentes propriedades mecânicas (DILLE et al., 2017).

O SAF 2205 por ter um custo inferior e apresentar uma melhor resistência à corrosão quando comparado com os aços inoxidáveis austeníticos, vem sendo aplicado em unidades de dessulfurização de gás de combustão na Europa, na Ásia e

na América do Norte, sendo o aço mais popular para este tipo de aplicação (BADD00, 2008).

Em 2003, o SAF 2205 foi especificado para utilização em evaporadores de efeito múltiplo e em evaporadores por flash multi estágios. Além disso, o SAF 2205 é utilizado em plantas de biomassa a líquido, tanques de armazenagem de produtos químicos, sistema de ventilação, linhas de fluxo utilizadas para o transporte de óleo e gás, e exercem um excelente papel na construção de pontes e telhados, onde exige-se um material capaz de suportar as condições de salinidade e corrosão e seja resistente para suportar cargas pesadas (ARMAS; MOREUIL, 2009).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste projeto foram estudados os aços inoxidáveis duplex, designados de aço inoxidável duplex UNS S31803 de acordo com a *Unified Numbering System* (UNS) e conhecido comercialmente como SAF 2205.

Os aços estudados estavam na forma de chapas laminadas, uma contendo o elemento de liga molibdênio, com espessura de 5,00 mm e outra sem a presença de Mo com espessura de 1,72 mm.

Os aços foram designados de acordo com a Tabela 9. E a análise da composição química dos aços foi obtida por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES), equipamento da marca Varian, instalado na Universidade Federal de São Carlos.

**Tabela 9** - Nomenclatura e sistema dos aços estudados.

<b>Designação utilizada</b>	<b>Sistema</b>
Aço A	23Cr-5Ni-3Mo-2Mn
Aço B	21Cr-5Ni-2Mn

Fonte: Autor.

Inicialmente, foi realizada a preparação dos aços na condição como recebido (CR) para a caracterização microestrutural através de análises por microscopia ótica (MO), difratometria de raios-X (DRX), estereologia quantitativa (quantificação de fases), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por dispersão de energia (EDS) e análise química por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES), para determinar a composição nominal dos aços.

Em seguida, foram realizadas as medidas de dureza e microdureza, análise térmica por meio das análises de DSC e TG, e por fim ensaios de corrosão através da polarização potenciodinâmica cíclica.

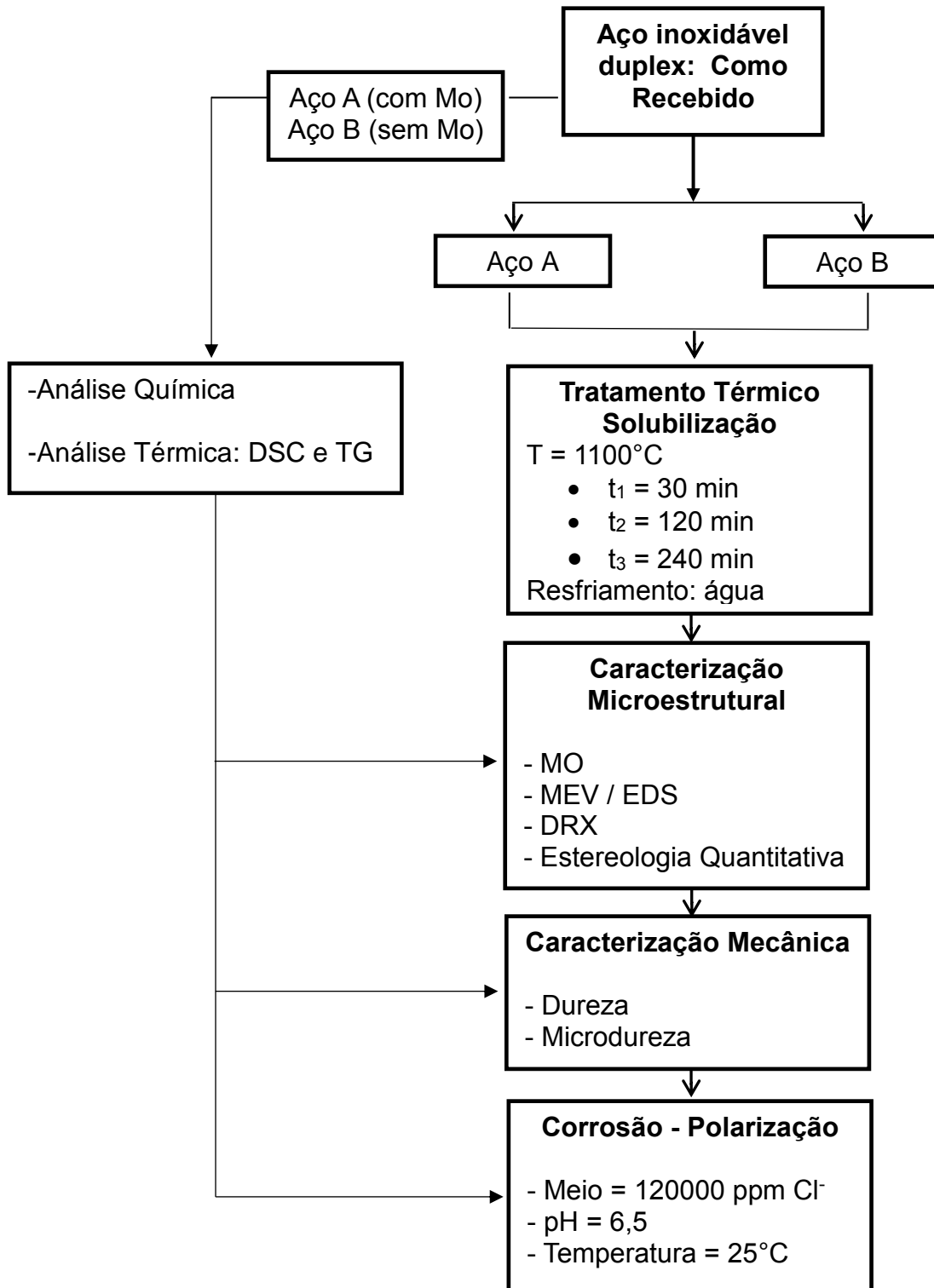
Além disso, realizou-se o tratamento térmico de solubilização nos aços A e B à 1100°C por 30 min, 120 min e 240 min, seguido de resfriamento em água.

Posteriormente, caracterizou-se a microestrutura dos aços através de MO, MEV/EDS, DRX e estereologia quantitativa. E determinou-se a dureza e a microdureza das fases.



Por fim, analisou-se a resistência à corrosão das amostras nas condições como recebido e solubilizadas através de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica. O diagrama de bloco demonstra a metodologia utilizada neste trabalho, apresentada na Figura 16.

**Figura 16** - Diagrama de blocos da metodologia utilizada nesse trabalho.



Fonte: Autor.

## 4.1 TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras dos aços inoxidáveis duplex aço A e aço B foram solubilizadas à temperatura de 1100°C durante os tempos de 30, 120 e 240 minutos, e resfriadas em água. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno do tipo mufla da Teklabor, marca 200-FM, disponível no LABMAT, da UNIFAL-MG, *campus* Poços de Caldas.

As condições foram determinadas com base em levantamento bibliográfico, em que de acordo com os autores Jinlong et al. (2016), Jinlong et al. (2015), Kashiwar et al. (2012), Paulraj e Garg (2015), foram condições em que as precipitações das fases intermetálicas ( $\chi$  e  $\sigma$ ) foram menor. Essas fases são indesejáveis no aço, pois levam a redução da resistência à corrosão e comprometem as propriedades mecânicas.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 4.2.1 Preparação de amostra para microscopia

A preparação das amostras para a caracterização microestrutural seguiu a norma ASTM E3-01 (2001). As amostras foram cortadas com auxílio de disco abrasivo, posteriormente foram embutidas a quente em baquelite, em seguida foram lixadas com lixas de granulometria de 180 a 1500 mesh e polidas com alumina de 1,0  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ . A preparação das amostras foi realizada no LABMAT, na UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas.

Para revelar a microestrutura das amostras, na condição como recebido, foi empregado o ataque eletroquímico utilizando uma solução de ácido oxálico de 10% com densidade de corrente de 1A/cm<sup>2</sup>. Para revelar a microestrutura das amostras solubilizadas utilizou-se o ataque com o Behara modificado (80 ml H<sub>2</sub>O + 20 ml 37% HCl + 1,0 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 2,0 g NH<sub>5</sub>F<sub>2</sub>), realizado no LABMAT, na UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas.

#### 4.2.2 Microscopia ótica

A caracterização por microscopia ótica foi realizada utilizando o microscópio ótico da marca Zeiss, modelo Axio Scope A1, acoplado à câmera de vídeo AxioCam ICc3 e placa digitalizadora conectada a um computador equipado com software Axio Vision 4.8.2 SP2, instalado no LABMAT, na UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas.

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para a observação da morfologia microestrutural foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a espectrometria por dispersão de energia (EDS), para realizar microanálises semi quantitativa. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca FEI modelo Inspect S50 com detector de elétrons secundário. O detector de EDS foi da marca EDAX, modelo ApolloX, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar, *campus* São Carlos.

#### 4.2.4 Estereologia quantitativa

As amostras dos aços A e B na condição como recebido e solubilizadas por 30 min, 120 min e 240 min, foram polidas e atacadas para revelar a microestrutura, conforme descrito anteriormente e realizou-se o cálculo da distribuição das fases presentes nos aços.

Com o auxílio do analisador de imagem, analisou-se dez campos por amostra, com objetiva de 50 de magnitude. Foi utilizado o software Axio Vision 4.8.2 SP2 conectado ao analisador de imagem da marca Zeiss, modelo AxioScope.A1, acoplado à câmera de vídeo AxioCam ICc3 e placa digitalizadora, do LABMAT, na UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas.

A quantificação das fases foi feita pelo software Axio Vision 4.8.2 SP2 baseando na diferenciação de cores (claro e escuro) presentes na imagem capturada.

#### 4.2.5 Difração de raios X

Para identificar as fases presentes nos aços A e B, nas condições como recebido e solubilizado, foi realizada análise por difração de raios X. As análises foram realizadas no difratômetro da marca Siemens D5005 instalado no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL, *campus* Alfenas, utilizando radiação de Cu K $\alpha$ . A varredura foi feita num intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  por segundo. A preparação das amostras foi efetuada de maneira convencional, por lixamento da superfície (até a granulometria de 800 mesh) das amostras para a retirada de possível camada de óxido.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

#### 4.3.1 Dureza

As medidas de dureza foram realizadas no equipamento instalado no LABMAT, da UNIFAL-MG, utilizando um durômetro Rockwell C, da marca Pantec Panambra, modelo RASN (RS) e (RB), analógico com penetrador CONE  $120^\circ$  e carga 150 Kgf. Foram realizadas cinco medidas no sentido longitudinal e cinco medidas no sentido transversal das amostras dos aços A e B, nas condições como recebido e solubilizadas.

#### 4.3.2 Microdureza

A preparação das amostras ocorreu de acordo com a norma ASTM E3-01 (2001), após o embutimento em baquelite, ou seja, foram lixadas com lixas de granulometria de 180 a 1500 mesh e polidas com alumina de 1,0  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ . Esta etapa de preparação das amostras foi realizada no LABMAT, na UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas.

Os resultados são valores médios de cinco medidas, realizadas sobre as fases obtidas. As medidas de microdureza Vickers (HV) foram realizadas empregando uma carga de 0,1 Kgf, durante 15 segundos. Foi utilizado o microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV2, do LABMAT, da UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas. E o microdurômetro da marca Insize, modelo IHS – TDV 2000, do Instituto Federal de São João da Boa Vista – SP.

#### 4.4 ANÁLISE TÉRMICA

Os aços A e B, também foram caracterizados por meio das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) a fim de se analisar os eventos físico-químicos endo/exotérmicos e possíveis alterações na massa em função do aumento da temperatura. As técnicas foram executadas no equipamento da marca Netzsch, modelo Júpiter STA 449F3, presente no LABMAT da Universidade Federal de Alfenas, *campus* de Poços de Caldas/MG.

Foi utilizada uma massa de 10mg de cada aço, dispostos em cadinho de alumina. Os ensaios de DSC e TG foram realizados nas seguintes condições: aquecimento da temperatura ambiente a 1200°C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e uma isoterma a 1200°C, por 10 minutos, seguido de resfriamento à temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de 5 °C/min, usando como gás de arraste o ar sintético.

## 4.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

### 4.5.1 Potencial de circuito aberto e Polarização Potenciodinâmica cíclica

O potencial de circuito aberto (OCP) foi determinado através da variação do potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, em função do tempo. Utilizou-se esta técnica para avaliar o comportamento do filme passivo sobre a superfície dos aços.

Foi avaliado o OCP nas amostras dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado nos tempos de 30 min, 120 min e 240 min, em seguida as amostras foram submetidas ao ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica cíclica.

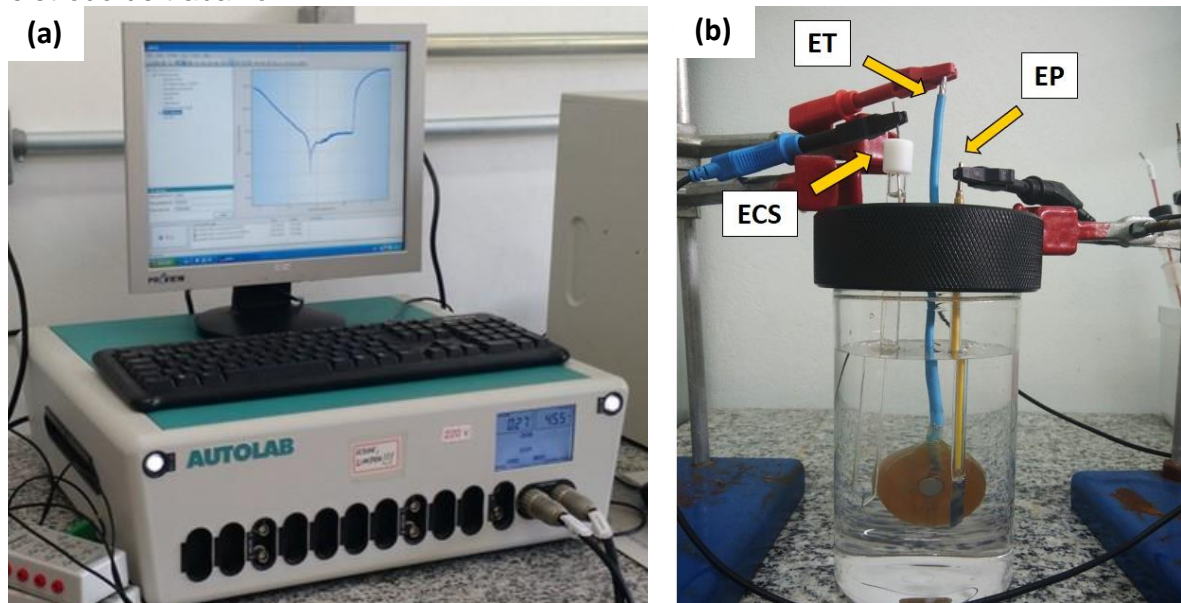
Para a realização dos ensaios de corrosão foi utilizado um potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PG START302, conectado a um microcomputador controlado pelo programa NOVA 1.8, do mesmo fabricante, instalado no LABMAT na UNIFAL-MG, *campus* Poços de Caldas, como mostra a Figura 17a.

Os ensaios foram realizados utilizando uma solução de LiCl com concentração de 120.000 ppm de íons de Cl, no qual dissolveu-se aproximadamente 71,02g de LiCl em 0,5L de água, na temperatura ambiente.

Para detectar o comportamento do filme passivo e os parâmetros de corrosão, foram utilizados: uma célula eletroquímica, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um contra-eletrodo de platina (EP) e um eletrodo de trabalho (ET), como mostra a Figura 17b. Além disso estabeleceu-se o tempo de OCP de 1200 segundos. Para validação dos resultados, ensaios foram realizados em triplicata para cada condição.

Os eletrodos de trabalho foram usinados em cilindros com diâmetros de 8 - 10 mm, embutidos em resina de poliéster de cura a frio, lixados com lixa de granulometria de 200, 360, 400, 600, 800, 1000 e 1200 mesh, para a retirada de qualquer camada de óxido que pudesse interferir nos resultados e posteriormente lavados com água destilada, álcool e secadas com ar quente.

**Figura 17** - Aparatos ensaios de corrosão: (a) potenciostato (b) célula eletroquímica. ECS = eletrodo de referência de calomelano saturado, EP = contra-eletrodo de platina, ET= eletrodo de trabalho.



Fonte: Autor.

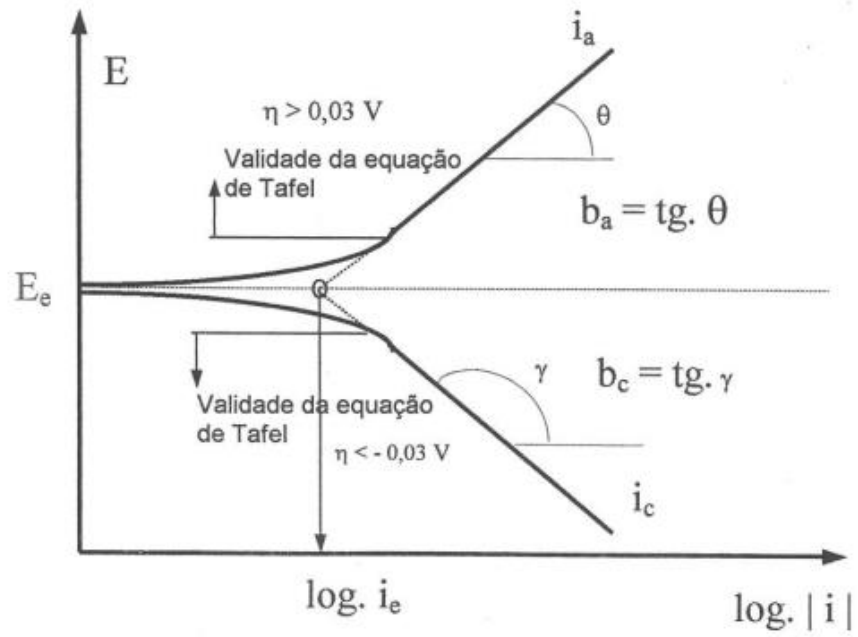
#### 4.5.2 Método de extrapolação de Tafel

Os parâmetros eletroquímicos ( $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$ ), foram obtidos pelo método de extrapolação de Tafel. Este método se baseia na equação de Butler-Volmer que possui natureza logarítmica, através das curvas de polarização, em diagramas de  $E$  vs.  $\log | \Delta i |$  (GEMELLI, 2001).

No entanto, uma condição essencial para que se aplique este método é que o conjunto de valores de  $(E, \Delta i)$  quando plotados apresente ao menos uma reta bem definida (GEMELLI, 2001; WOLYNEC, 2003).

Para obter o valor de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), traça-se uma tangente na curva anódica e catódica, e o ponto de interseção é determinado o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), nos eixos Y e X, respectivamente, conforme mostra a Figura 18 (WOLYNEC, 2003).

**Figura 18** - Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) em escala logarítmica



Fonte: FONTANA (2005) modificado.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS

A composição química dos aços A e B foram obtidas por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido, e estão apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10** - Composição química (% em peso) dos aços A e B.

Material	C	Mn	N	S	Si	Cr	Ni	Mo
Aço A	0,015	1,97	0,17	-	0,45	23,0	5,5	3,15
Aço B	0,03	1,65	-	0,27	0,65	21,0	5,3	-

Fonte: Autor.

Nota-se que a composição química do aço em estudo está em conformidade com a norma de fabricação do aço inoxidável duplex UNS S31803 ou SAF 2205, a Unified Numbering System (UNS), apresentada na Tabela 11.

**Tabela 11** - Composição química do aço inoxidável duplex UNS S31803 de acordo a Unified Numbering System (UNS) (% em peso).

Material (UNS)	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Outros
S31803	0,03	2,0	0,03	0,02	1,00	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,2N

Fonte: ASM METALS HANDBOOK (2005)

Resultado semelhante foi obtido por Aribo et al. (2013), onde a composição química do aço B, deste trabalho, está próxima da composição química de um aço Lean Duplex - UNS S32304 (C = 0,020; Cr = 23,36; Ni = 4,80; Mo = 0,30; Mn = 1,32; N = 0,12), assim como para um duplex UNS S32205 (C = 0,017; Cr = 22,43; Ni = 5,73; Mo = 3,15; Cu = 0,24; Mn = 1,4; N = 0,18), cuja composição química se assemelha a composição química do aço A, deste trabalho.

A partir da composição química dos aços em estudo, foi possível obter o valor de cromo e níquel equivalente. Os cálculos foram realizados a partir da Equação de Schaeffler, conforme demonstrado pelas Equações (7) e (8):

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 (\%Si) + 0,5 (\%Nb) \quad (7)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 (\%C) + 0,5 (\%Mn) \quad (8)$$

Os valores obtidos para o  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  de cada aço estudado estão mostrados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Valores de cromo e níquel equivalentes para os aços A e B.

<b>Material</b>	<b><math>Cr_{eq}</math></b>	<b><math>Ni_{eq}</math></b>
Aço A	27	7
Aço B	22	7

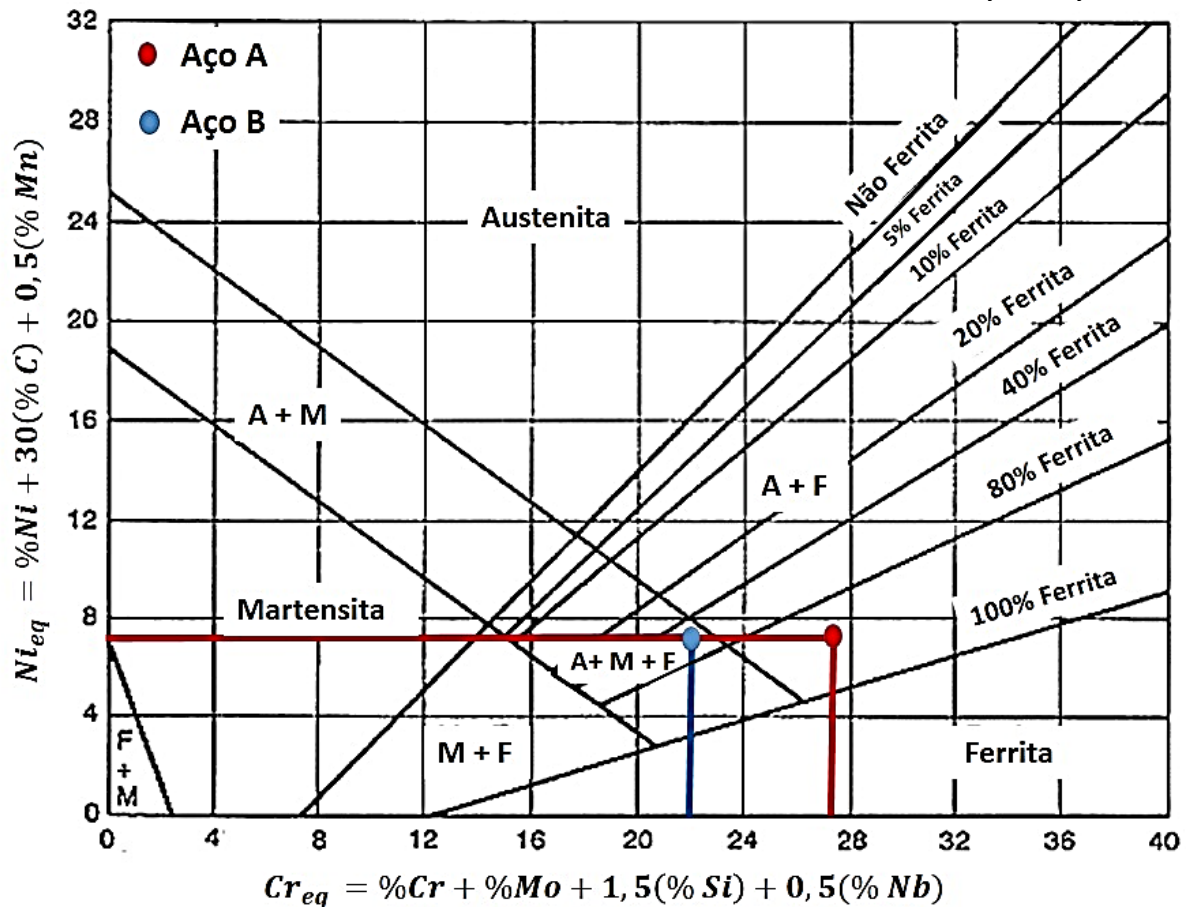
Fonte: Autor.

A partir do resultado obtido através da relação entre  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$ , calculados por meio da Equação Schaeffler, é possível observar no diagrama de Schaeffler, Figura 19, que os aços inoxidáveis duplex A e B encontram-se em regiões distintas.

O aço A encontra-se dentro da região das fases ferrita e austenita. Esta relação sugere que o aço A foi projetado para apresentar uma microestrutura bifásica composta pelas fases ferrita e austenita em função da sua composição química.

O aço B, embora encontra-se dentro da região das fases ferrita, austenita e martensita, ele apresenta uma microestrutura similar a do aço A, como será mostrado no subcapítulo 5.2, onde observa-se uma microestrutura bifásica composta pelas fases ferrita e austenita.

**Figura 19** - Diagrama de Schaeffler indicando o posicionamento dos aços inoxidáveis duplex estudados, aço A e aço B, na região que delimita as fases, em função do  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$ .



Fonte: (PADILHA e PLAUT, 2009) adaptado.

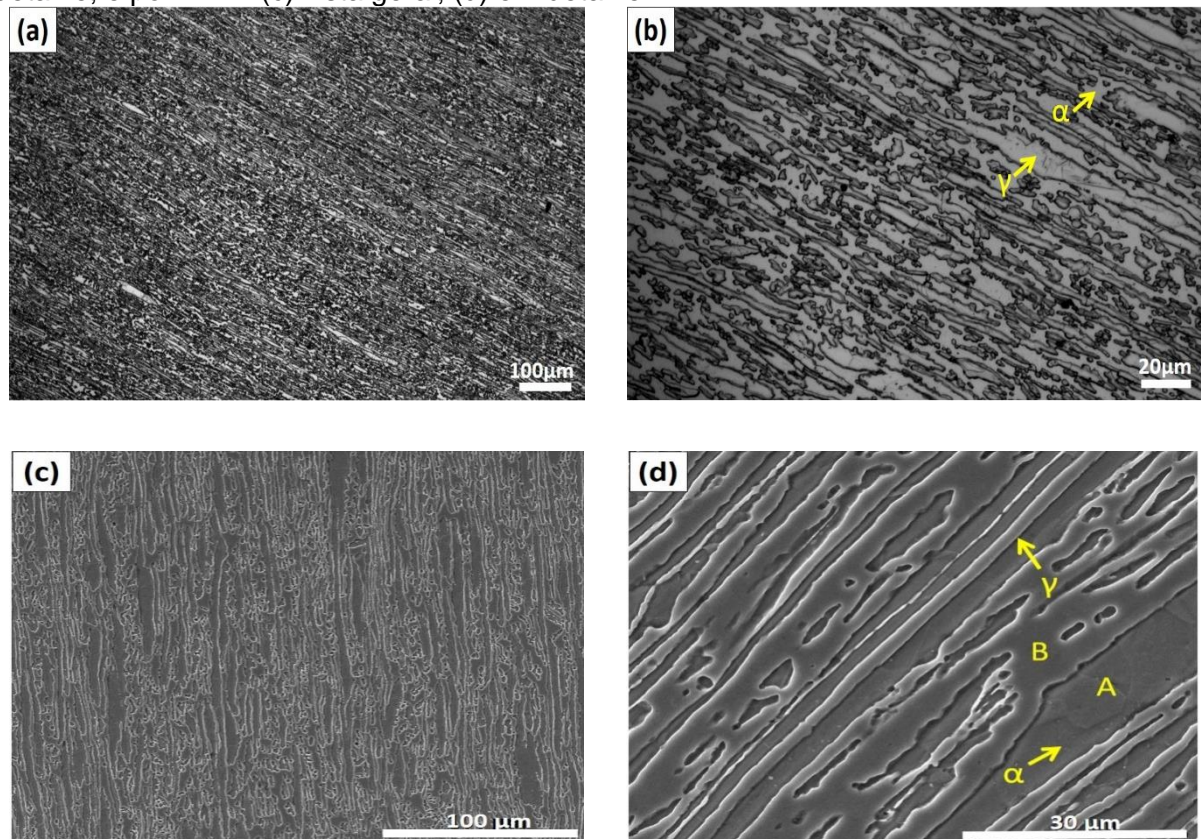
Vale ressaltar que o diagrama permite apenas uma previsão aproximada da microestrutura pertencente ao aço em estudo. Sendo assim, nota-se certa discrepância entre as fases presentes no aço via microscopia e a região em que o aço se encontra no diagrama, além da diferença entre as frações volumétricas das fases esperadas e observadas. As não conformidades observadas podem ser devido a taxa de resfriamento durante a solidificação, a qual não é considerada no diagrama de Schaeffler.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 5.2.1 Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura

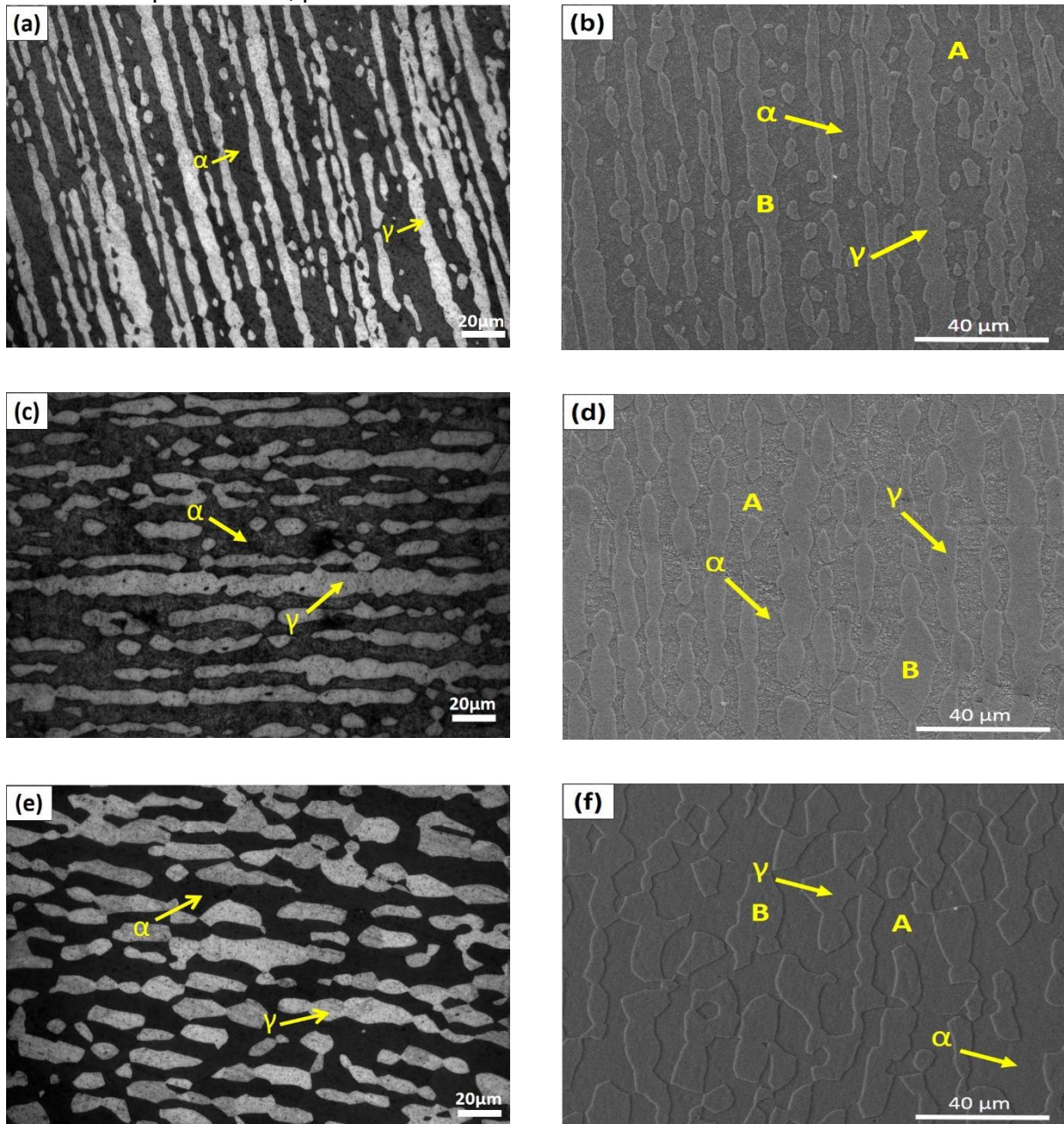
As micrografias do aço A, nas condições como recebido e solubilizadas a 1100°C durante 30 min, 120 min e 240 min, obtidas por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), estão apresentadas nas Figuras 20 e 21, respectivamente.

**Figura 20** - Micrografias do aço A na condição como recebido, por MO: (a) vista geral; (b) em detalhe; e por MEV: (c) vista geral; (d) em detalhe.



Fonte: Autor.

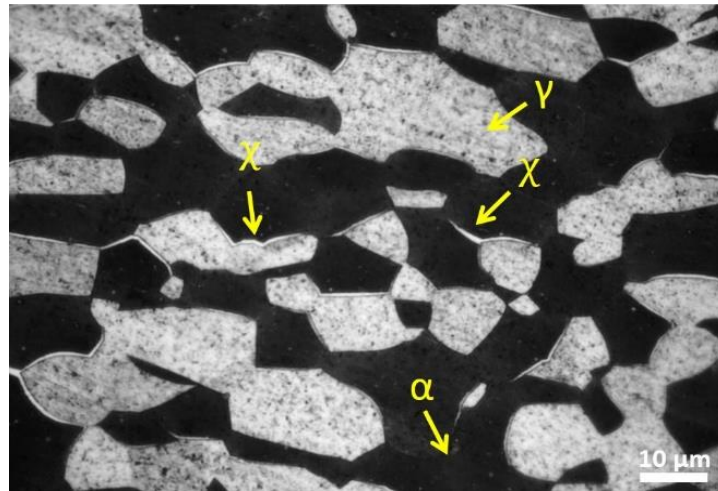
**Figura 21** - Micrografias do aço A solubilizado a 1100 °C e resfriado em água. (a) Solubilizado por 30 min, por MO; (b) Solubilizado por 30 min, por MEV; (c) Solubilizado por 120 min, por MO; (d) Solubilizado por 120 min, por MEV; (e) Solubilizado por 240 min, por MO; (f) Solubilizado por 240 min, por MEV.



Fonte: Autor.

Em detalhe a micrografia da Figura 22 do aço A, solubilizado por 240 min, nota-se a ocorrência de fase intermetálica chi ( $\chi$ ), além da presença da fase ferrita e da fase austenita.

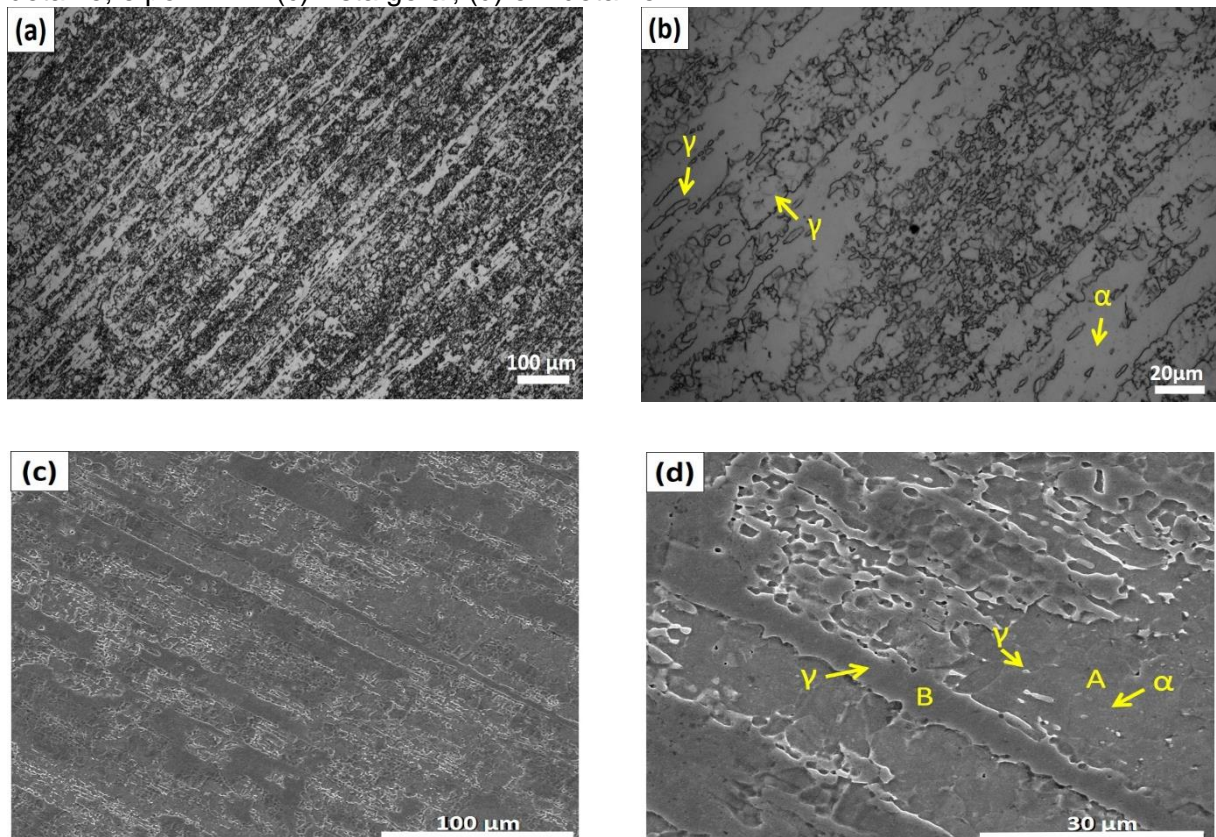
**Figura 22** - Micrografia do aço A solubilizado a 1100°C por 240 min e resfriado em água.



Fonte: Autor.

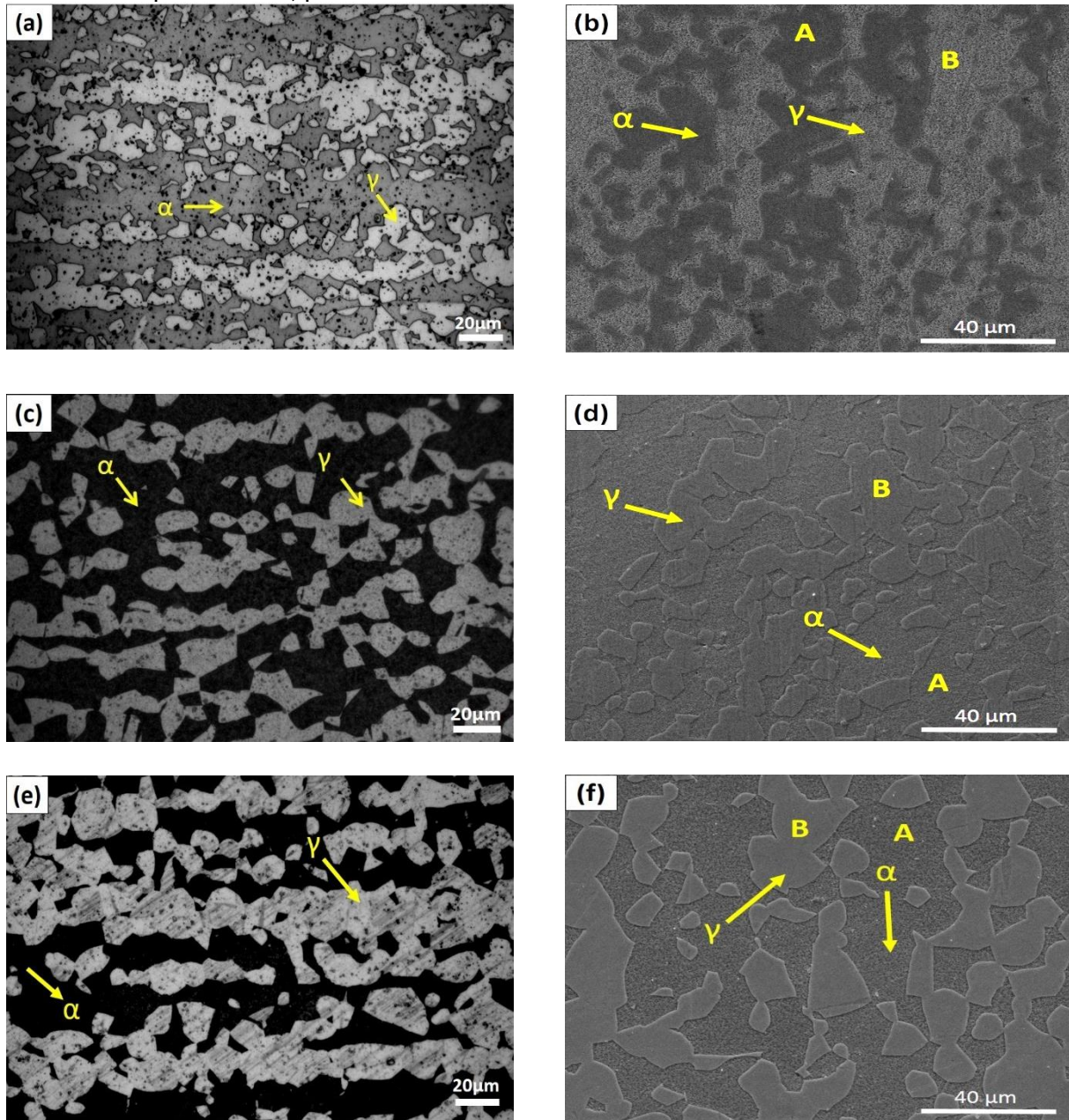
As micrografias do aço B, nas condições como recebido e solubilizadas a 1100°C durante 30 min, 120 min e 240 min, obtidas por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), estão apresentadas nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

**Figura 23** - Micrografias do aço B na condição como recebido, por MO: (a) vista geral; (b) em detalhe; e por MEV: (c) vista geral; (d) em detalhe.



Fonte: Autor.

**Figura 24** - Micrografias do aço B solubilizado a 1100°C e resfriado em água. (a) Solubilizado por 30 min, por MO; (b) Solubilizado por 30 min, por MEV; (c) Solubilizado por 120 min, por MO; (d) Solubilizado por 120 min, por MEV; (e) Solubilizado por 240 min, por MO; (f) Solubilizado por 240 min, por MEV.



Fonte: Autor.

Nota-se que as micrografias dos aços A e B na condição como recebido, apresentaram-se livres de precipitados, com uma microestrutura típica de um aço inoxidável duplex, composta pela fase austenita ( $\gamma$ ) em formato de ilhas alongadas dispersas na matriz ferrítica ( $\alpha$ ), assim como observado por Arturo et al. (2015), Della Rovere et al. (2013), Forgas Junior, Otubo e Magnabosco (2016), Kashiwar et al.

(2012), Lacerda, Cândido e Godefroid (2015), Moura et al. (2007) e Vijayalakshmi, Muthupandi e Jayachitra (2011).

Os aços A e B solubilizados nas condições em estudo, apresentaram similaridade para a condição como recebido. Com o aumento do tempo de solubilização houve uma predominância da fase ferrita ( $\alpha$ ) sobre a fase austenita ( $\gamma$ ) e houve uma modificação no formato dos grãos de fase austenita, os quais evoluíram de um formato alongado para um formato equiaxial.

Observa-se também, que os aços A e B solubilizados por 30 min apresentaram uma microestrutura mais refinada e com distribuição mais homogênea da fase austenita, comparando com as microestruturas dos aços A e B solubilizados por 120 min e 240 min. Dessa forma, nota-se que houve aumento no tamanho de grão com o aumento do tempo de tratamento térmico a 1100°C.

Na Figura 22, observa-se precipitados de fase chi ( $\chi$ ) no contorno de grão da fase ferrita/austenita e no contorno de grão ferrita/ferrita. Corroborando com Kashiwar et al. (2012) que observou a presença das fases chi ( $\chi$ ) e  $\sigma$ , ao solubilizar o aço à 1100°C e à 1050°C, seguido de envelhecimento à 700°C durante 15 min e 6 h.

Em seu trabalho, Kashiwar et al. (2012) observou a precipitação da fase chi ( $\chi$ ) nas amostras solubilizadas a 1050°C, a qual está associada à formação de carbonetos através da reação eutetóide:  $\alpha \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$  (austenita secundária). A fase chi ( $\chi$ ) precipitou preferencialmente nos limites de grãos de ferrita/ferrita e antes da precipitação da fase  $\sigma$ , assim como observado por Escriba et al. (2009) ao envelhecer o aço a 700°C e 750°C.

Cronemberger et al. (2013) ao estudar as mudanças microestruturais decorrentes da variação de tempo e da forma de resfriamento no tratamento térmico à 1100°C, embora não tenha observado mudança microestrutural significativa, nem a presença de fases intermetálicas no aço solubilizado à 1100°C durante 30 min, 120 min e 240 min e resfriado em água, notou-se que os grãos da fase austenita tornaram-se mais grosseiros com o aumento do tempo de solubilização e uma distribuição mais homogênea desta mesma fase foi notada nos aços tratados por um período mais curto de tempo.

A Tabela 13 e as Figuras 25 e 26 apresentam as microanálises semiquantitativa por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) dos aços A e B na condição como recebido. As análises foram realizadas nas regiões A e B, indicadas nas micrografias.

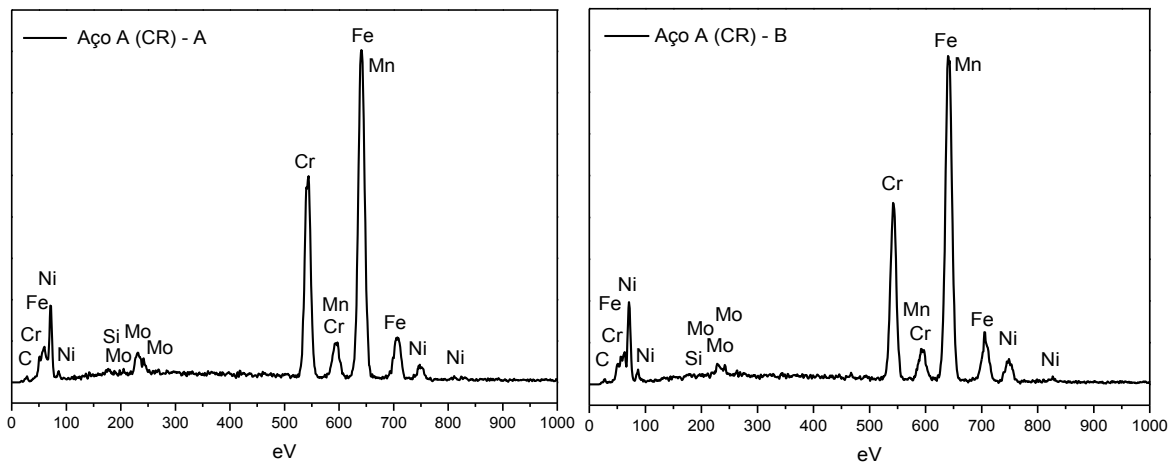


**Tabela 13** - Microanálise semiquantitativa por EDS dos aços A e B na condição como recebido (em %peso).

Material	Fase	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
Aço A	$\alpha$ (A)	62,52	1,19	24,14	3,96	3,18	1,97	0,47
	$\gamma$ (B)	64,01	1,14	20,77	6,75	2,72	2,09	0,32
Aço B	$\alpha$ (A)	71,44	0,00	24,87	3,33	-	-	0,00
	$\gamma$ (B)	70,51	1,14	22,14	5,18	-	-	0,75

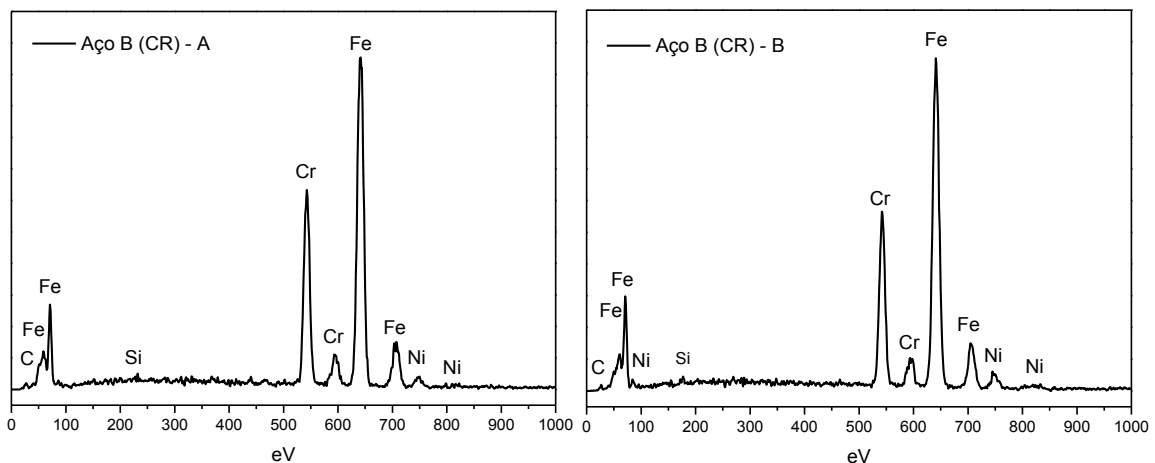
Fonte: Autor.

**Figura 25** - Espectro obtido na microanálise por EDS nos pontos A e B do aço A, na condição como recebido.



Fonte: Autor.

**Figura 26** - Espectro obtido na microanálise por EDS nos pontos A e B do aço B, na condição como recebido.



Fonte: Autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13 e nas Figura 25 e 26, nota-se que o cromo e o molibdênio estão presentes em maior porcentagem na fase

ferrita, por serem elementos ferritizantes, e o elemento níquel está presente em maior porcentagem na fase austenita, por ser elemento austenizante. Além disso, como esperado, não foi notada a presença do elemento molibdênio nos espectros referente ao aço B.

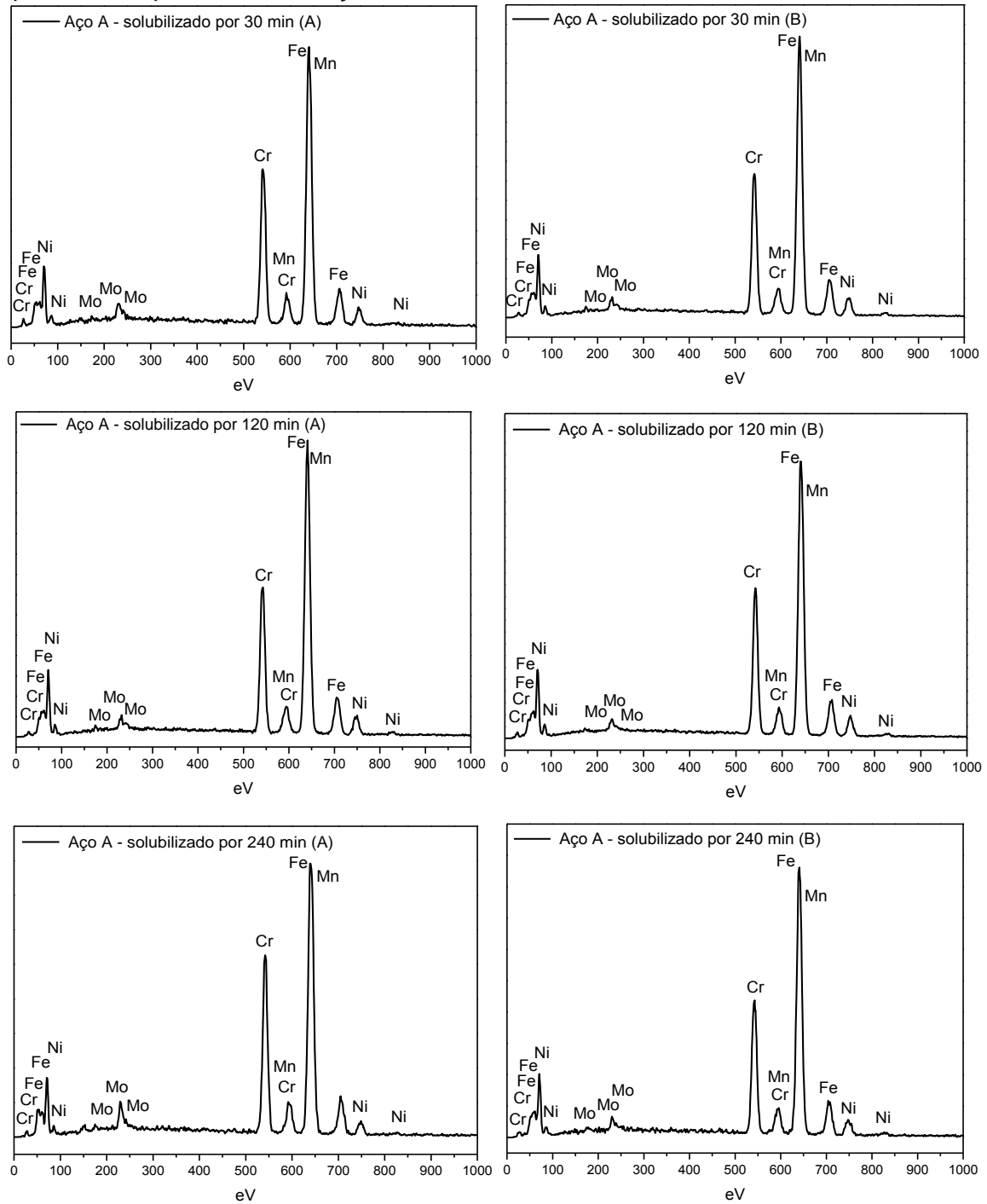
A Tabela 14 e as Figuras 27 e 28 apresentam a microanálise semiquantitativa por EDS dos aços A e B solubilizados à 1100°C e resfriado em água, nos tempos de 30 min, 120 min e 240 min. As análises foram realizadas nas regiões A e B, indicadas nas micrografias.

**Tabela 14** - Microanálise semiquantitativa por EDS dos aços A e B nos tempos de solubilização 30 min, 120 min e 240 min (em %peso).

Aço	Tempo de solubilização (min)	Fases	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn
A	30	α (A)	65,15	24,23	4,41	4,30	1,90
		γ (B)	67,10	21,49	6,86	2,50	2,04
	120	α (A)	64,45	25,21	4,43	3,89	2,02
		γ (B)	66,77	21,55	7,13	2,54	2,01
	240	α (A)	63,51	24,68	4,65	5,11	2,06
		γ (B)	65,34	21,16	6,72	4,01	2,78
B	30	α (A)	69,76	24,94	3,74	-	1,55
		γ (B)	71,82	20,87	5,48	-	1,83
	120	α (A)	70,73	22,61	4,98	-	1,67
		γ (B)	72,28	20,99	5,09	-	1,65
	240	α (A)	70,19	24,78	3,56	-	1,47
		γ (B)	72,40	20,81	5,32	-	1,47

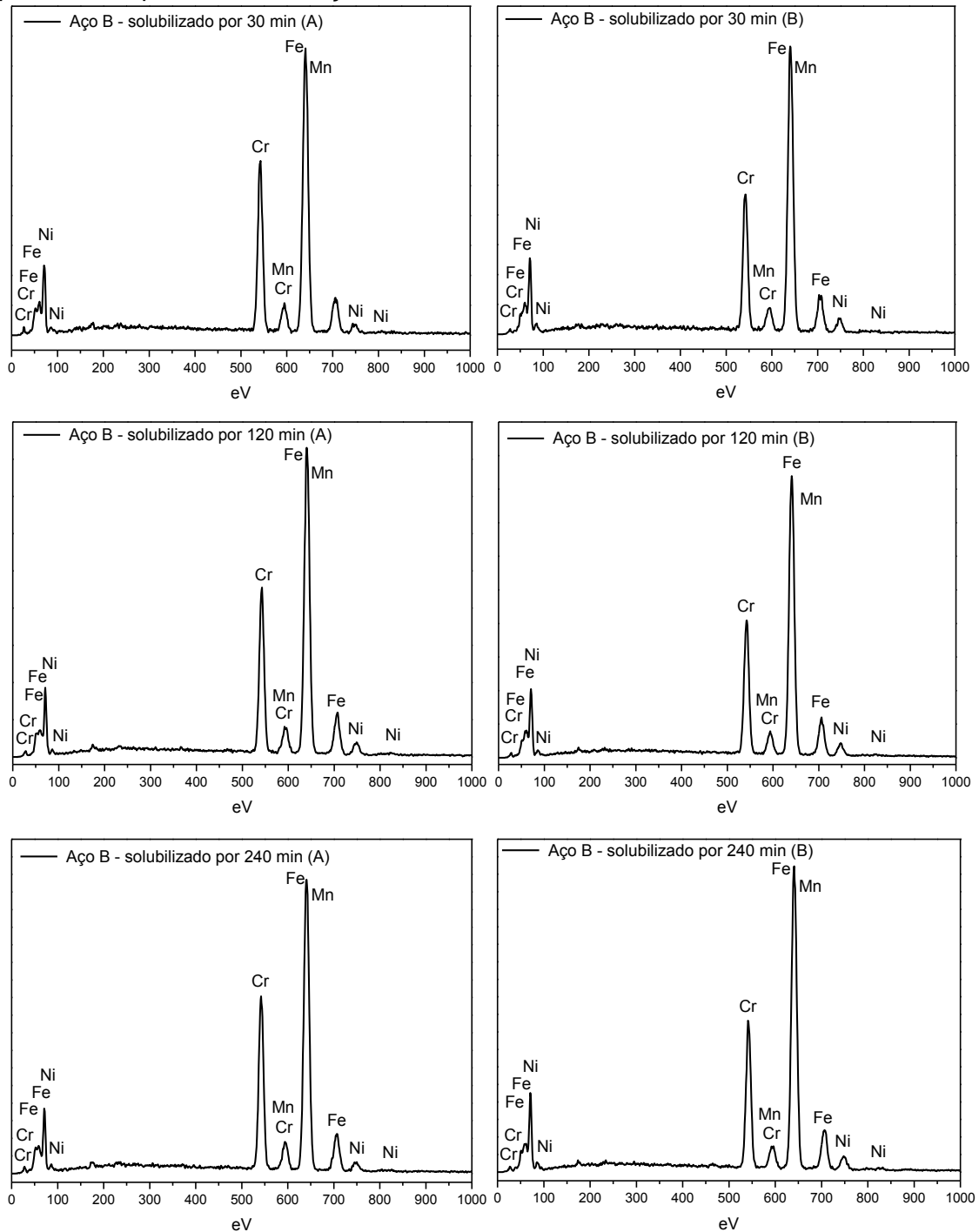
Fonte: Autor.

**Figura 27** - Espectro obtido na microanálise por EDS nos pontos A e B do aço A, nos respectivos tempos de solubilização 30 min, 120 min e 240 min.



Fonte: Autor.

**Figura 28** - Espectro obtido na microanálise por EDS nos pontos A e B do aço B, nos respectivos tempos de solubilização 30 min, 120 min e 240 min.



Fonte: Autor.

Corroborando com resultados de EDS expostos por Della Rovere et al. (2013), García-Renteria et al. (2015), Jinlong et al. (2016) e Kashiwar et al. (2012), observou-se que a fase ferrita é mais rica em cromo e molibdênio e a fase austenita é mais rica em níquel, uma vez que, o cromo e o molibdênio são elementos estabilizadores da fase ferrita, e o níquel é um elemento estabilizador da fase austenita.

Além disso, não foi notado uma variação significativa da porcentagem dos elementos cromo, molibdênio e níquel em todas as condições dos aços em estudo. E como esperado, o aço B não apresentou o elemento de liga molibdênio em sua composição.

### 5.2.2 Estereologia Quantitativa

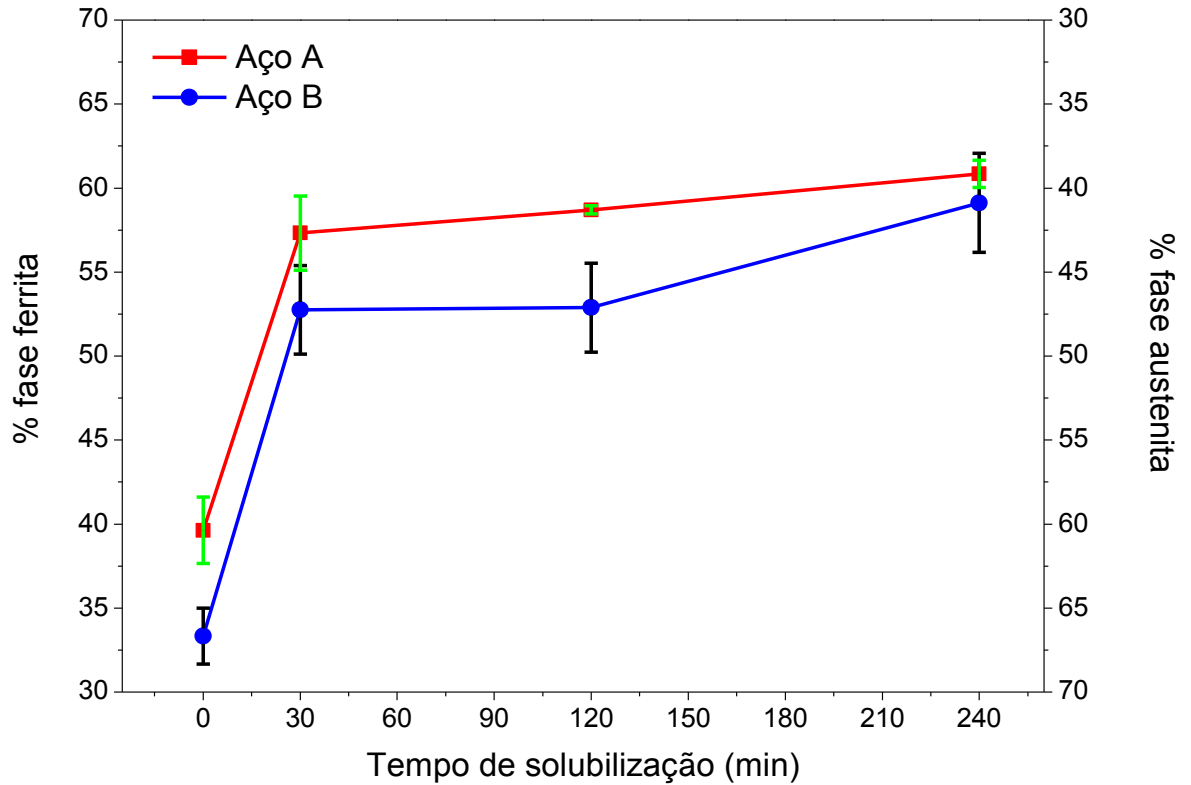
A Figura 29 e a Tabela 15 mostram os resultados obtidos através de estereologia quantitativa em que se avaliou a variação das frações volumétricas das fases ferrita e austenita dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado durante 30 min, 120 min e 240 min.

Observou-se que ocorreu uma diminuição significativa na fração volumétrica da fase austenita com o aumento do tempo de solubilização, em contrapartida houve um aumento da fração volumétrica da fase ferrita.

Este comportamento se deve a transformação da fase austenita em fase ferrita ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ), assim como observado por Tan et al. (2011) e Tehovnik et al. (2011).

De acordo com Vijayalakshmi, Muthupandi e Jayachitra (2011), quando a temperatura de tratamento térmico está acima de 1050°C, mas abaixo da linha solvus, 1450°C, há um aumento progressivo de fase ferrita, o que também foi observado neste trabalho, conforme mostraram as Figuras 21-24.

**Figura 29** - Frações volumétricas de fase ferrita e de fase austenita dos aços A e B nas condições: como recebido e solubilizado durante 30 min, 120 min e 240 min.



Fonte: Autor.

**Tabela 15** - Frações volumétricas da fase ferrita dos aços A e B nas condições: como recebido e solubilizado durante 30 min, 120 min e 240 min.

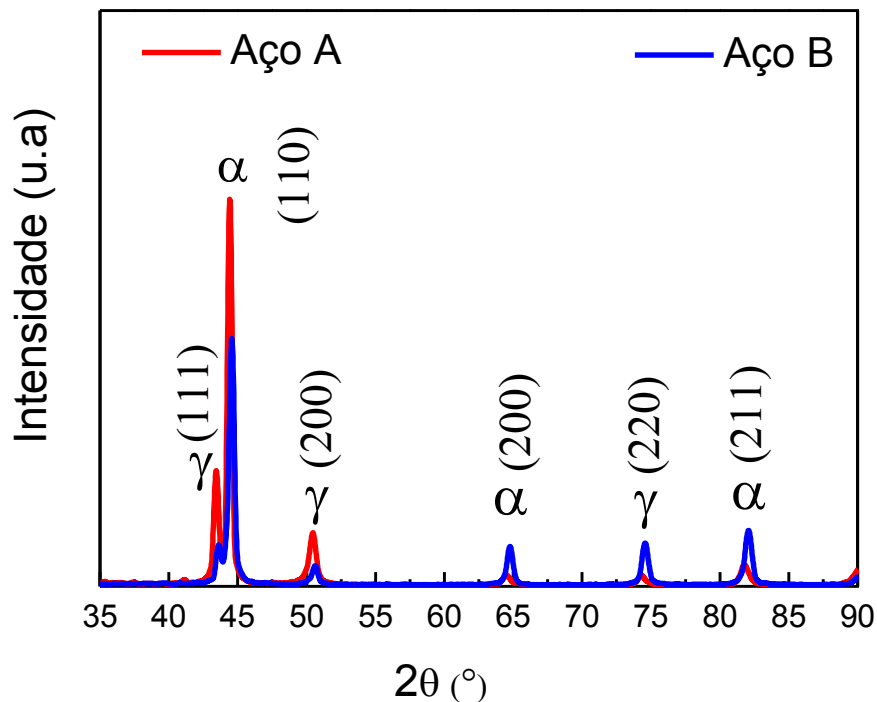
Material	Tempo de solubilização (min)	Fase Ferrita (%)
Aço A	CR	39,63 ± 1,98
	30	57,32 ± 2,20
	120	58,70 ± 0,25
	240	60,85 ± 0,81
Aço B	CR	33,32 ± 1,66
	30	52,75 ± 2,63
	120	52,88 ± 2,64
	240	59,12 ± 2,95

Fonte: Autor.

### 5.2.3 Difração de Raios X

Os espectros de difração de raios X dos aços A e B, na condição como recebido, estão apresentados na Figura 30. E foi observado a presença das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ), para ambos os aços.

**Figura 30** - Espectro de difração de raios X dos aços A e B, na condição como recebido



Fonte: Autor.

A Figura 31 mostra os espectros de difração para o aço A e B solubilizados à  $1100^{\circ}\text{C}$  por 30 min, 120 min e 240 min e resfriados em água.

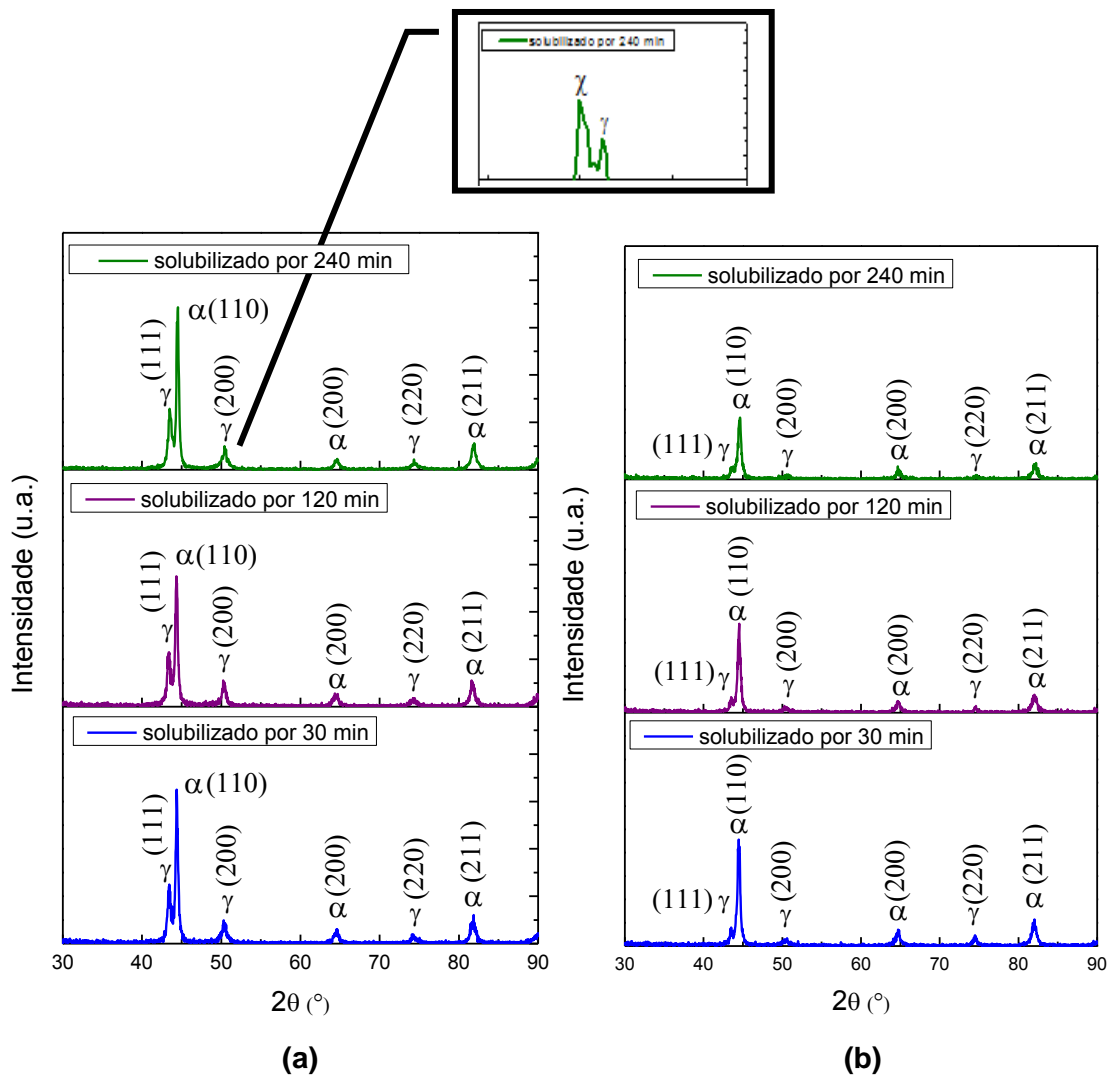
Nos aços A e B foi observado a presença majoritária das fases ferrita e austenita através da presença dos espectros característicos destas fases. Além disso, foi observado um discreto pico referente a fase chi ( $\chi$ ) no espectro de difração do aço A solubilizado por 240 min, assim como observado na microestrutura, Figura 22.

Kashiwar et al. (2012) estudou o efeito do tratamento térmico na precipitação das fases em AID, solubilizado nas temperaturas de  $1050^{\circ}\text{C}$  e  $1100^{\circ}\text{C}$ , por duas horas e com resfriamento em água, seguido de envelhecimento à  $700^{\circ}\text{C}$  variando o tempo de 15 min a 360 min. Para o aço envelhecido durante 45 min foi constatada a presença

da fase chi ( $\chi$ ) como indicada em suas microestruturas e no espectro de difração de raios X, semelhante ao obtido neste trabalho.

Cronemberger et al. (2015), Forgas Junior, Otubo e Magnabosco (2016), Jinlong et al. (2016) e M, Shrikrishna e Sathiya (2016) e embora não tenham observado a presença da fase chi ( $\chi$ ), os seus espectros de difração corroboram com as outras condições estudadas neste trabalho.

**Figura 31** - Espectro de difração de raios X dos aços inoxidáveis duplex solubilizados à 1100 °C por 30 min, 120 min e 240 min e resfriados em água. (a) aço A; (b) aço B.



Fonte: Autor.



### 5.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

#### 5.3.1 Dureza

A Tabela 16 apresenta os valores médio das medidas de dureza dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado a 1100°C durante 30 min, 120 min e 240 min e resfriados em água. De acordo com a norma ASTM A790/A790M (2005), a dureza do aço inoxidável duplex UNS S31803 é de 30 HRC (máx.) ou 290 HB (máx.).

A norma ASTM A790/A790M (2005), considera este valor máximo de dureza para o AID UNS S31803 sob a condição de tratado termicamente a uma faixa de temperatura de 1020 - 1100°C, seguido de resfriamento em água ou em ar.

**Tabela 16** - Medidas de dureza dos aços A e B solubilizados a 1100°C e resfriados em água.

	<b>Aço A</b>	<b>Aço B</b>	<b>Tempo de Solubilização (min)</b>
<b>Dureza (HRC)</b>	21,00 ± 1,70	18,00 ± 1,10	CR
	14,20 ± 1,10	10,45 ± 2,70	30
	13,40 ± 1,18	7,40 ± 0,51	120
	12,90 ± 3,47	7,00 ± 2,70	240
Literatura (ASTM A790/A790M)	30 HRC (máx.)		

Fonte: Autor.

Nota-se que o aço A apresenta maiores valores de dureza que o aço B, nas mesmas condições. Esta diferença se deve tanto pela presença da fase austenita na forma de ripas mais alongadas, homogêneas e organizadas presente no aço A, como também pelo maior teor de cromo e a presença de molibdênio em sua composição, quando comparado ao aço B.

Resultados semelhantes foram observados por M, Shrikrishna e Sathiya (2016), e relatam o efeito dos elementos de liga ferritizantes (Cr e Mo) no aumento da dureza do aço.

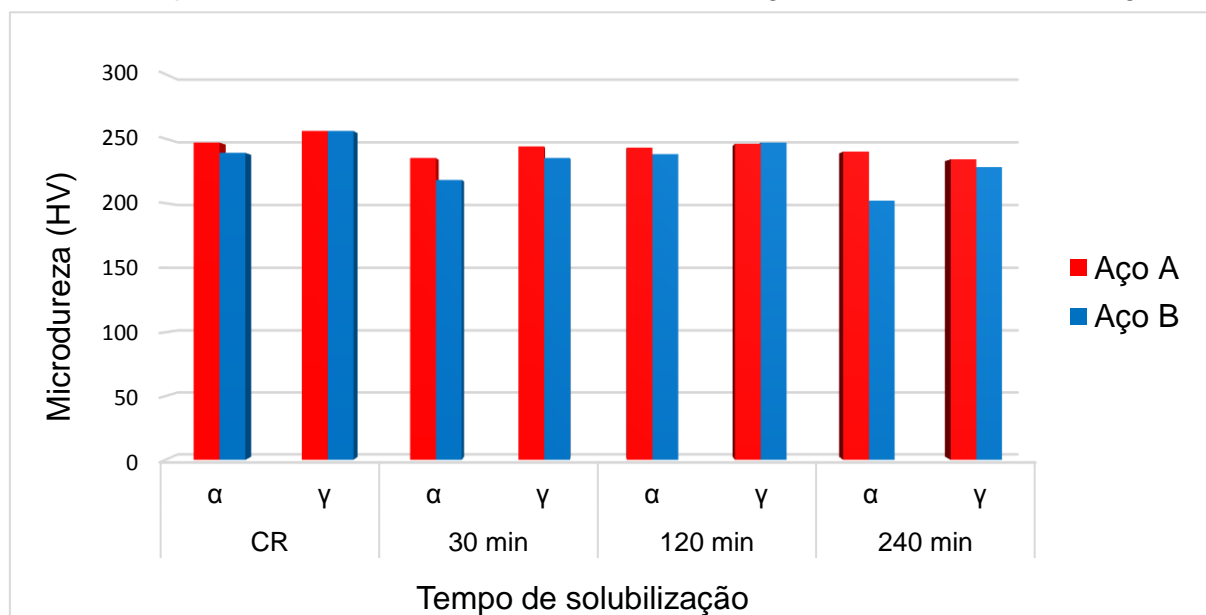
Além disso, o tratamento térmico de solubilização em ambos os aços apresentou efeito significativo, ou seja, nos tempos estudados a dureza teve um decréscimo em relação a condição como recebido. Resultado esperado, uma vez que, a microestrutura apresentou alterações com o tempo de solubilização.

Observou-se um aumento da porcentagem de fase ferrita com o aumento do tempo do tratamento térmico de solubilização, e em contrapartida, os grãos de austenita passaram a apresentar uma morfologia equiaxial, ou seja, em tempos menores de solubilização a microestrutura dos aços apresentaram-se mais refinadas, conseqüentemente um maior valor de dureza.

### 5.3.2 Microdureza

A Figura 32 e a Tabela 17 apresentam os resultados de microdureza dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado por 30 min, 120 min e 240 min, seguido de resfriamento em água.

**Figura 32** - Medidas de microdureza dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizados por 30 min, 120 min e 240 min à 1100°C e seguido de resfriamento em água.



Fonte: Autor.

**Tabela 17** - Medidas de microdureza dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado por 30 min, 120 min e 240 min à 1100°C, seguido de resfriamento em água.

Material	Fase	Microdureza (HV)	Tempo de Solubilização (min)
Aço A	$\alpha$	$247 \pm 7,40$	CR
	$\gamma$	$256 \pm 8,80$	
	$\alpha$	$235 \pm 6,91$	30
	$\gamma$	$244 \pm 3,50$	
	$\alpha$	$243 \pm 8,49$	120
	$\gamma$	$246 \pm 4,04$	
	$\alpha$	$240 \pm 6,25$	240
	$\gamma$	$234 \pm 4,08$	
Aço B	$\alpha$	$239 \pm 5,80$	CR
	$\gamma$	$256 \pm 7,50$	
	$\alpha$	$218 \pm 2,19$	30
	$\gamma$	$235 \pm 1,89$	
	$\alpha$	$238 \pm 0,90$	120
	$\gamma$	$247 \pm 1,89$	
	$\alpha$	$202 \pm 1,50$	240
	$\gamma$	$228 \pm 4,07$	

Fonte: Autor.

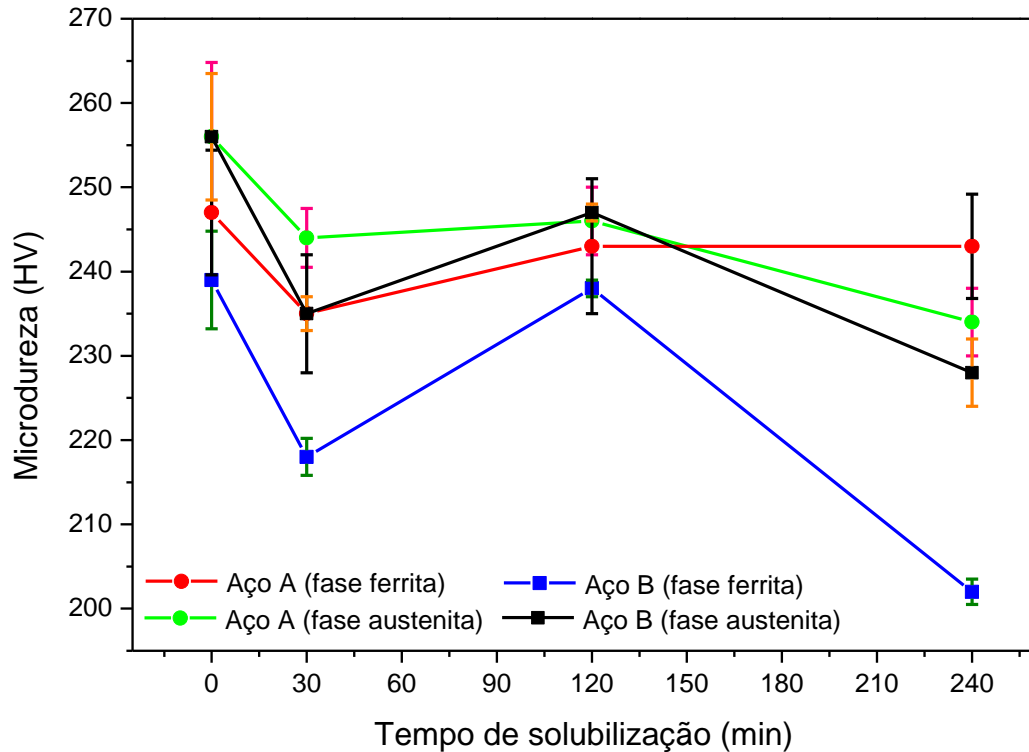
Analisando os valores obtidos, em ambos os aços, observa-se que a fase austenita apresentou maiores valores de microdureza em comparação com a fase ferrita, exceto para o aço A solubilizado por 240 min, como mostra a Figura 33.

Para o aço A, solubilizado por 240 min foi observado a presença da fase chi, nos contornos de grão das fases ferrita/austenita e nos contornos de grão das fases ferrita/ferrita, o que levou a um aumento, mesmo que discreto, da microdureza na fase ferrita desta amostra. No entanto, devido à pequena fração de volume da fase chi no aço, não foi possível determinar a sua microdureza, mesmo com a utilização de uma carga pequena.

E ainda, os elementos de liga cromo e molibdênio tem efeito na microdureza no AID, o que justifica o maior valor da microdureza na fase ferrita do aço A comparado ao aço B. Corroborando com os resultados expostos por M, Shrikrishna e Sathiya

(2016), em que quanto menor os teores desses elementos de liga ferritizantes, menor a microdureza do aço.

**Figura 33** - Variação da microdureza dos aços A e B na condição como recebido e mediante tratamento de solubilização.



Fonte: Autor.

Chandra et al. (2010) observou que a fase austenita apresentou maior valor de microdureza na condição como recebido (sem tratamento térmico), 270HV, comparado com a matriz do aço (fase ferrita) que apresentou dureza de 250HV. No entanto, ao aumentar o tempo de tratamento térmico em determinadas temperaturas (335°C, 365°C e 400°C), acima de 500h, a dureza da ferrita aumentou significativamente, passando de 250HV para 475HV, ao passo que a dureza da austenita se manteve praticamente constante.

Assim como Chandra et al. (2010), outros autores como Della Rovere et al. (2013) e Weng, Chen e Yang (2004) explicam que o aumento da microdureza da ferrita é conhecido por estar relacionado ao enriquecimento local de cromo causado pela decomposição spinodal ou precipitação da fase em fase ferrita rica em cromo ou rica em ferro.

Os resultados do estudo de Chandra et al. (2010), indicaram que existe um endurecimento rápido nas fases iniciais do tratamento térmico, isto é, até 500h, depois disso o aumento de dureza é mais gradual em todas as temperaturas de envelhecimento. Após 500h de tratamento térmico, o aumento de dureza da fase ferrita foi em torno de 26%, 30% e 78% para temperaturas de 335°C, 365°C e 400°C, respectivamente.

#### 5.4 ANÁLISE TÉRMICA

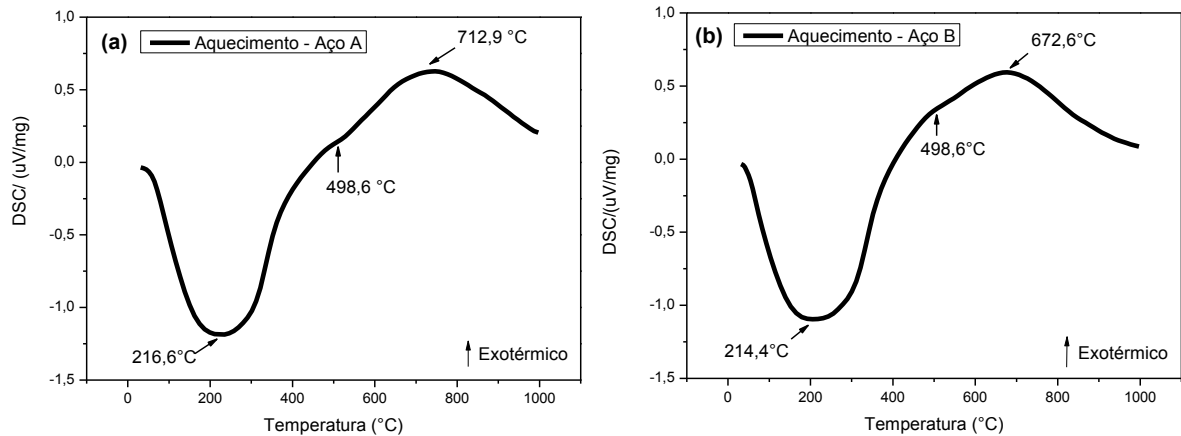
A Figura 34 mostra as curvas de DSC para o aço A e para o aço B, respectivamente. Observa-se que para o aço A, ocorre um pico endotérmico na temperatura de 216,6°C, referente a perda de água molecular, presente no sistema (forno e aço A) e um pico exotérmico na temperatura de 712,9°C o qual pode ser atribuído à transformação da austenita em ferrita e/ou também à dissolução de precipitados (carbonetos e nitretos).

No aço B, observa-se um pico na temperatura de 214,4°C referente a perda de água molecular do sistema (forno e aço B) e um pico exotérmico na temperatura de 672,6°C, que pode ser atribuído à dissolução de precipitados (nitretos e carbonetos).

Resultado semelhante foi observado por Petrovič et al. (2012) ao estudar o efeito da taxa de resfriamento na microestrutura de um aço inoxidável duplex.

Em ambos os aços estudados, nota-se uma discrepância nas curvas de DSC, na temperatura de aproximadamente 500°C, de acordo com o exposto por Paulraj e Garg (2015), tal pico pode estar associada a decomposição da fase ferrita ( $\alpha$ ) em fase ferrita alfa linha ( $\alpha'$ ) rica em ferro e em cromo.

**Figura 34** - Curvas de DSC para os aços inoxidáveis duplex. (a) aço A (b) aço B.



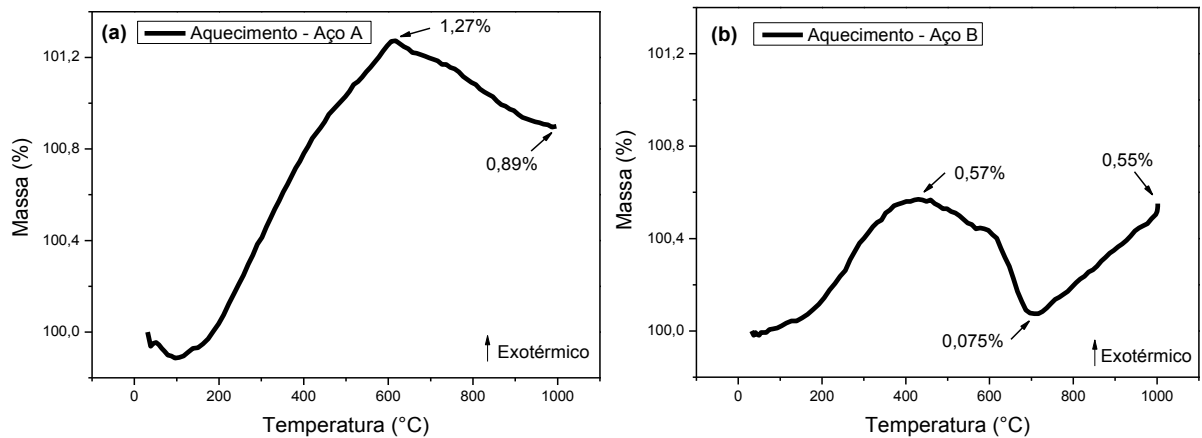
Fonte: Autor.

Ensaio de Termogravimetria (TG) permite entender o comportamento do aço em relação a sua resistência a oxidação, por meio das curvas de %massa x temperatura. A Figura 35a mostra a curva de TG para o aço A, observa-se que ocorre um ganho de massa de 1,27% conforme aumenta a temperatura. Este ganho é referente a oxidação sofrida pelo aço durante o aquecimento.

No entanto, ao atingir a temperatura de aproximadamente 600°C, o aço A começa perder massa, contabilizando na temperatura final de 1000°C, uma perda de 0,38% em relação ao ganho máximo, o que resulta uma soma final de 0,89% de ganho de massa. A perda pode estar associada a dissolução de carbonetos e nitretos.

O aço B, apresentou o mesmo comportamento observado no aço A, como mostra a Figura 35b, porém a partir da temperatura de 417,8°C ocorre uma perda de massa de 0,495% em relação ao valor máximo, e em seguida (temperatura de 694,5 °C) volta a ganhar massa, totalizando no aquecimento até a temperatura final de 1000°C um ganho de 0,55% de massa. Essa perda pode estar associada a dissolução de carbonetos e nitretos, e o ganho de massa pode indicar que houve oxidação no aço B.

**Figura 35** - Curvas de TG para os aços inoxidáveis duplex. (a) aço A (b) aço B.



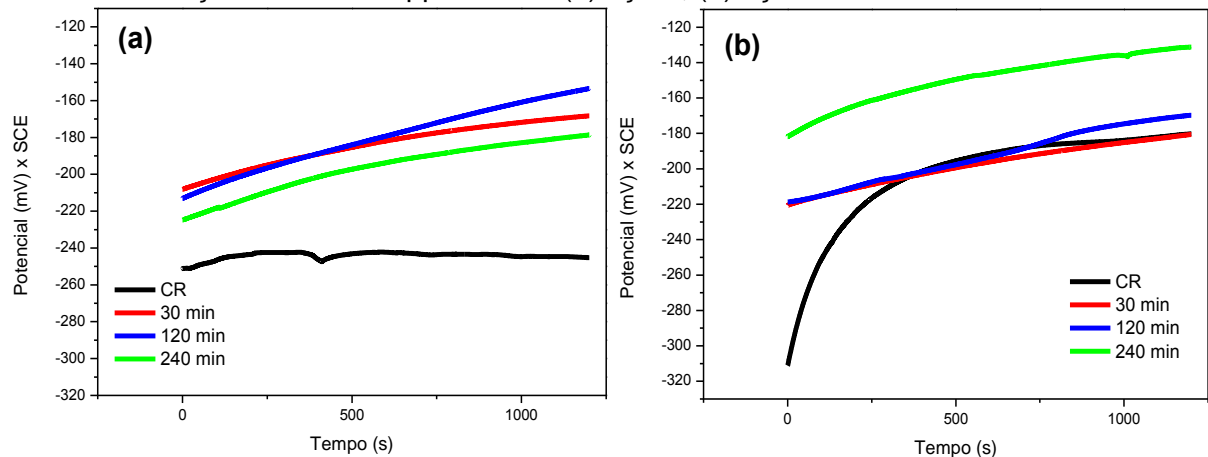
Fonte: Autor.

## 5.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

### 5.5.1 Polarização Potenciostática cíclica

Os potenciais em circuito aberto (OCP) dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado por 30 min, 120 min e 240 min, em solução de cloreto de lítio (LiCl) com concentração de 120.000 ppm de  $\text{Cl}^-$ , na temperatura ambiente, estão mostrados na Figura 36 e na Tabela 18.

**Figura 36** - Evolução do potencial em circuito aberto do AID em solução de cloreto de lítio com concentração de 120.000 ppm de  $\text{Cl}^-$ : (a) aço A; (b) aço B.



Fonte: Autor.

**Tabela 18** - Potencial em circuito aberto dos AIDs em solução de cloreto de lítio com concentração de 120.000 ppm de Cl<sup>-</sup>.

<b>Material</b>	<b>Tempo de Solubilização (min)</b>	<b>E(mV)</b>
Aço A	Como recebido	-250
	30	-168
	120	-115
	240	-178
Aço B	Como recebido	-180
	30	-167
	120	-147
	240	-126

Fonte: Autor.

Foi observado nos ensaios de potenciais em circuito aberto que os aços A e B demonstraram o comportamento em que os potenciais se deslocaram para valores positivos com o decorrer do tempo, exceto para o aço A na condição como recebido, onde o potencial apresentou um pequeno decréscimo com o tempo, porém, observou-se que o mesmo se estabilizou.

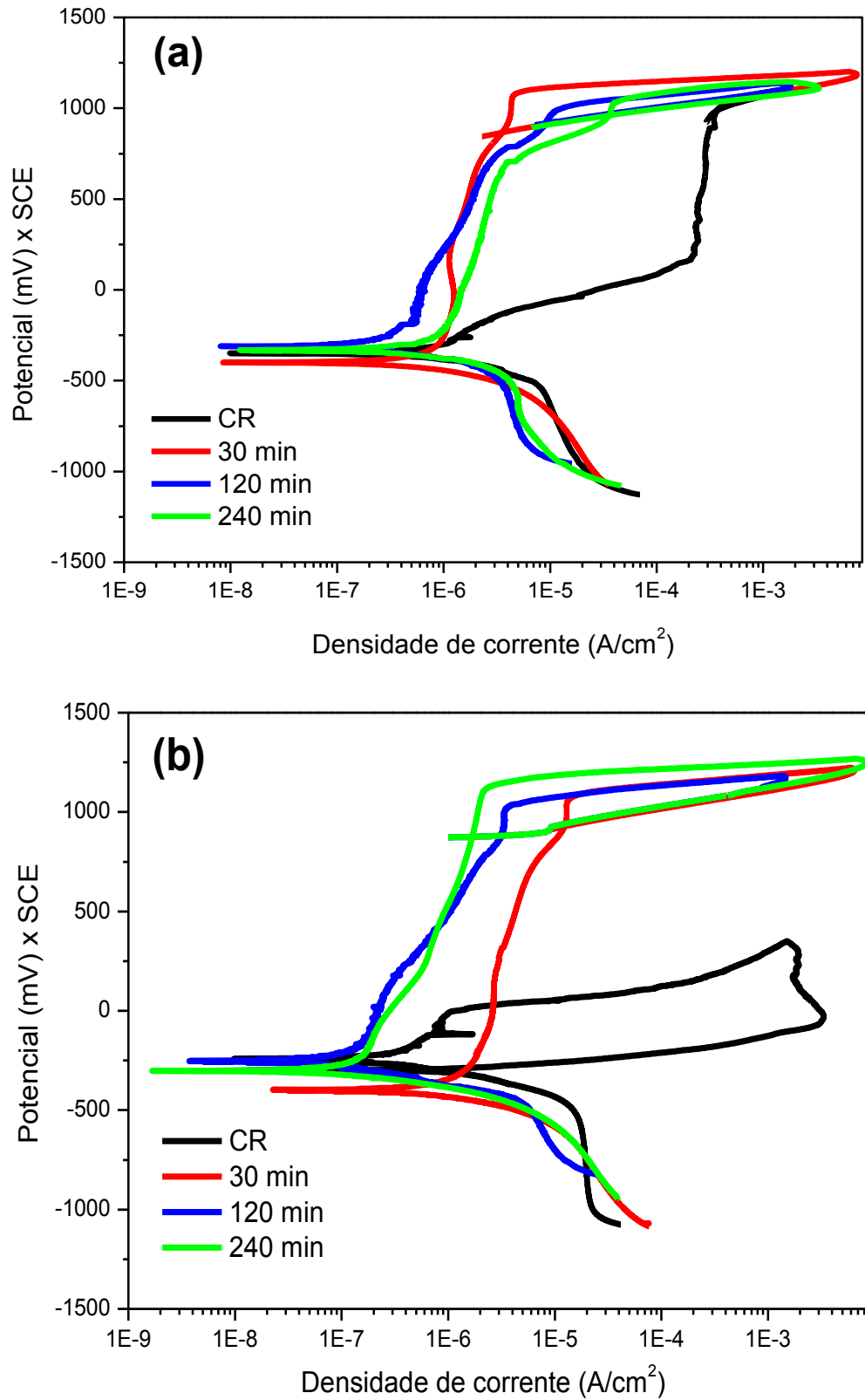
Resultado semelhante foi obtido por Valeriano (2008), ao estudar o aço inoxidável super duplex UNS S32520, onde obteve  $E = -258,2\text{mV}$  para o aço sem tratamento térmico.

O deslocamento para potenciais positivos com o decorrer do tempo sugere a formação de um filme passivo na superfície metálica. A diminuição dos potenciais é um indicativo de corrosão generalizada, enquanto potenciais praticamente constantes com o tempo sugere que o filme passivo formado sobre a superfície é estável e aderente à superfície (TAIT, 1994; WANG et al., 2016).

As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica dos aços A e B, nas condições como recebido e solubilizado por 30 min, 120 min e 240 min, em solução de cloreto de lítio com concentração de 120.000 ppm de Cl<sup>-</sup> e mantida na temperatura ambiente, estão apresentadas na Figura 37.



**Figura 37** - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado por 30 min, 120 min e 240 min, em solução de cloreto de lítio com concentração de 120.000 ppm de  $\text{Cl}^-$ . (a) aço A (b) aço B.



Fonte: Autor.

A partir das curvas de polarização e pelo método de extrapolação de Tafel, foi possível determinar os principais parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), potencial de pite ( $E_{pite}$ ), potencial de proteção ( $E_{prot}$ ) e densidade de corrente passiva ( $I_{pass}$ ), apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19** - Parâmetros eletroquímicos obtidos em solução de cloreto de lítio com concentração de 120.000 ppm  $Cl^-$ , para os aços A e B.

Material	Tempo de solubilização (min)	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pite}$ (mV)	$E_{prot}$ (mV)	$I_{pass}$ (A/cm <sup>2</sup> )
Aço A	Como recebido	-349	998	989	$2,7 \times 10^{-4}$
	30	-395	1081	883	$1,4 \times 10^{-6}$
	120	-318	1030	945	$6,6 \times 10^{-7}$
	240	-383	1053	971	$1,9 \times 10^{-6}$
Aço B	Como recebido	-242	144	-243	$8,3 \times 10^{-6}$
	30	-392	1071	930	$2,8 \times 10^{-6}$
	120	-262	1022	881	$2,2 \times 10^{-7}$
	240	-273	1139	876	$6,9 \times 10^{-7}$

Fonte: Autor.

O potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), obtido pelas curvas por OCP apresentou valores superiores aos obtidos pelas curvas de polarização para ambos os aços. Isto está associado ao fato da varredura de potencial ter iniciado em potenciais mais negativos do que o potencial de corrosão, o que pode ter causado a remoção parcial do filme passivo.

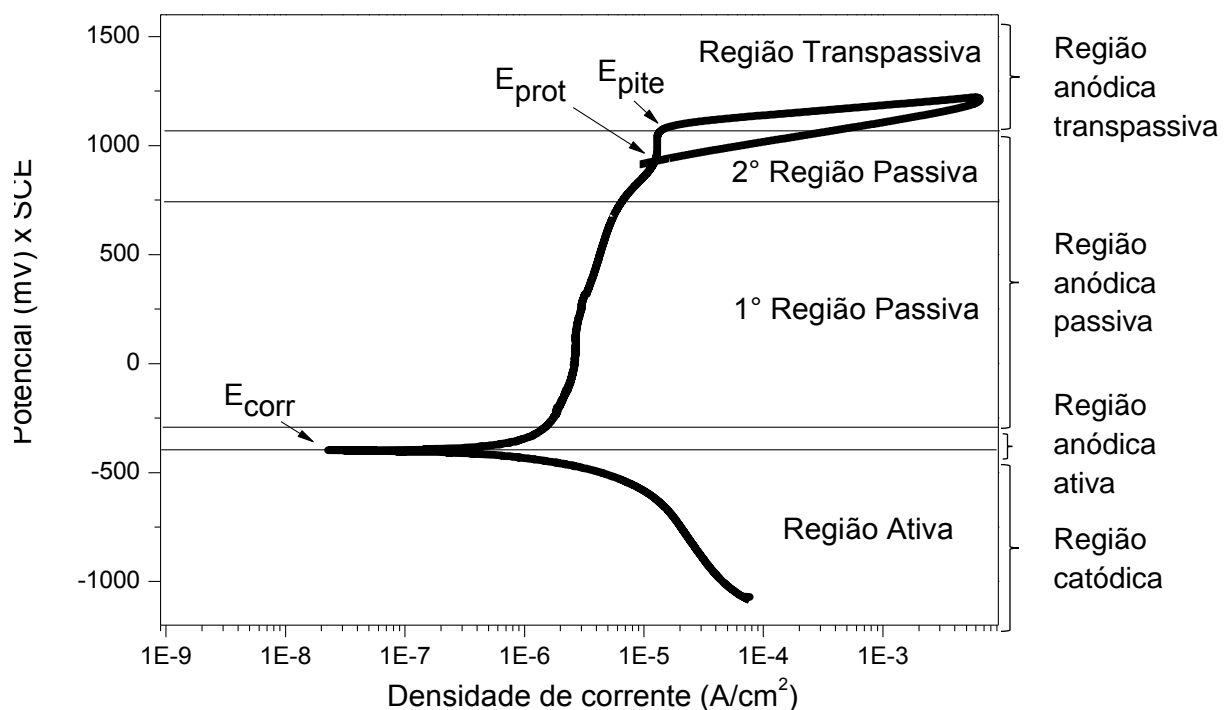
As curvas dos aços A e B apresentaram duas regiões passivas, como mostra a Figura 38, comportamento justificado pela microestrutura duplex, composta pelas fases ferrita e austenita, resultado também obtido por YOO et al. (2010).

As fases ferrita e austenita possuem teores distintos dos elementos cromo e molibdênio. Os elementos de liga cromo e molibdênio atuam estabilizando e passivando a fase ferrita, já na fase austenita possuem a única função de passivação.

O efeito destes elementos em relação à resistência à corrosão por pites é muito maior na fase austenita do que na fase ferrita (BATISTA, 2002).

Devido a este motivo, a fase ferrita sofre passivação mais rapidamente que a fase austenita, associando-se a primeira região passiva da curva de polarização a fase ferrita e a segunda região passiva da curva à passivação da fase austenita, como mostra a Figura 38.

**Figura 38** - Curva de polarização potenciodinâmica cíclica típica de um aço inoxidável duplex UNS S31803.



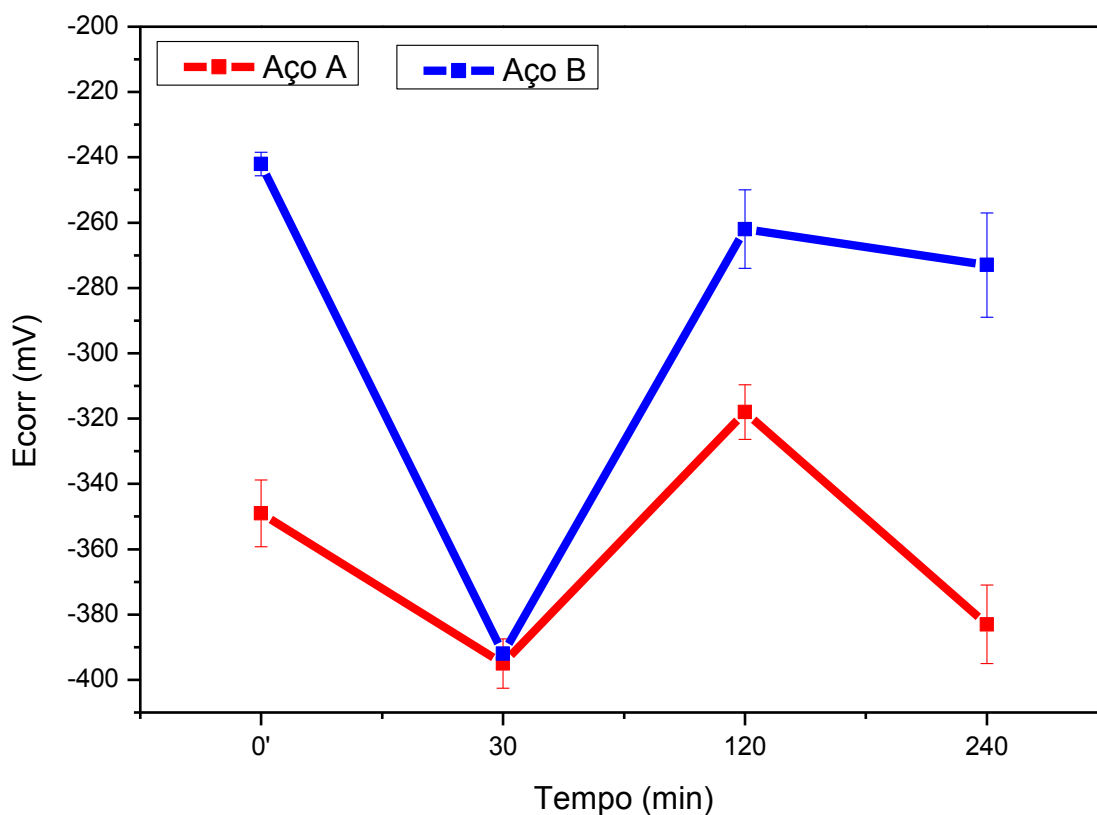
Fonte: Autor.

Além disso, as oscilações da corrente anódica observada nas curvas de polarização a um potencial constante abaixo do potencial de pite, nas curvas do aço A solubilizado por 120 min e do aço B nas condições como recebido e solubilizado por 120 min, de acordo com Szklarska-Smialowska (2002), estão relacionados com a consecutiva formação e repassivação de pites microscópicos (micropites). Esses pites chamados metaestáveis são muito pequenos, crescem e repassivam em poucos segundos. Eles se formam ocasionalmente abaixo do potencial de pite e durante o tempo de indução para a formação de um pite estável (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2002).

O início do trecho anódico assinala a ocorrência de corrosão do aço, ou seja, quanto menor for o potencial em que o trecho anódico se inicia, menor será a resistência ao início da corrosão.

Nota-se em todas as condições estudadas que o aço A apresentou menor valor de  $E_{corr}$  comparado ao aço B, ou seja, seu trecho anódico se iniciou em menores potenciais, como mostrado na Figura 39.

**Figura 39** - Variação do potencial de corrosão em função do tempo de tratamento térmico de solubilização nas amostras dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado.

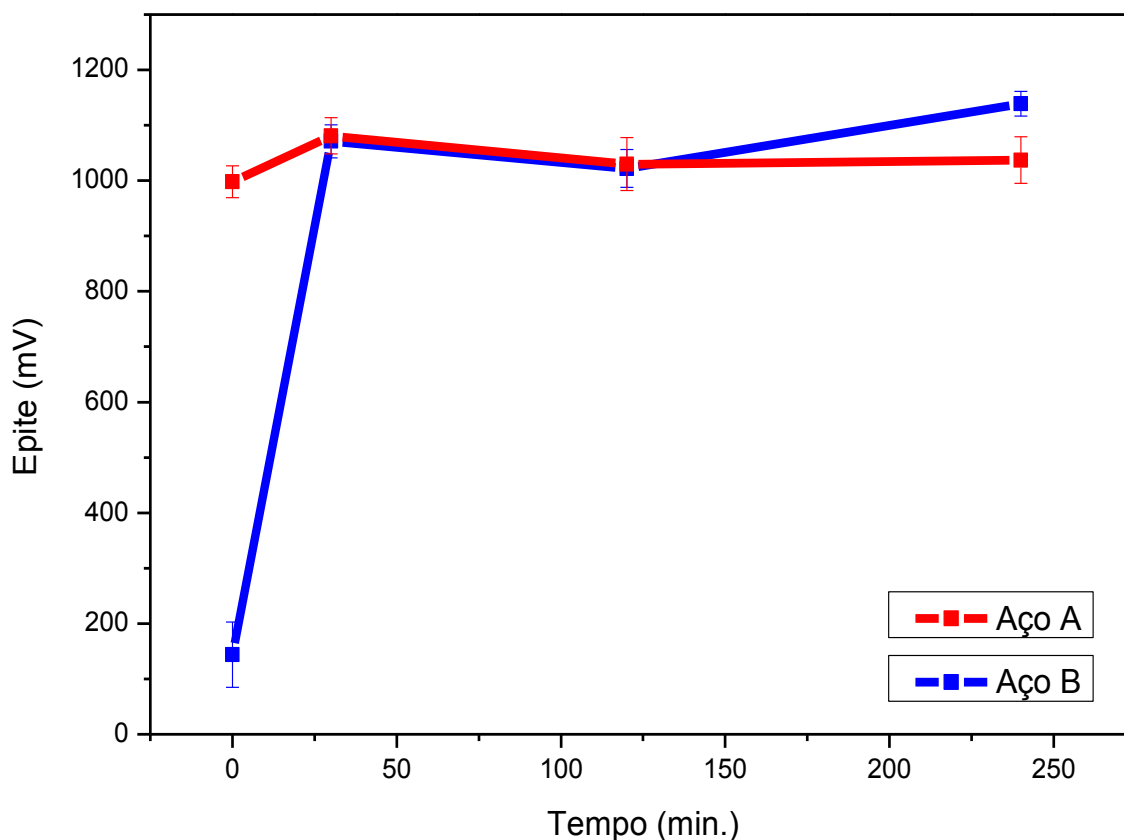


Fonte: Autor.

Em relação ao potencial de pite ( $E_{pite}$ ), comparando o aço A com o aço B em todas as condições estudadas, exceto para a condição solubilizada por 240 min, o AID com Mo apresentou maior valor. Isto indica que este aço nas condições como recebido e solubilizado por 30 min e 120 min possui maior resistência à corrosão localizada que o aço B nas mesmas condições, ou seja, sua película passivadora é mais resistente em meio contendo 120.000 ppm Cl<sup>-</sup>.

A Figura 40 mostra a variação do potencial de pite ( $E_{pite}$ ) em função do tempo de tratamento térmico, em todas as condições estudadas para os aços A e B.

**Figura 40** - Variação do potencial de pite em função do tempo de tratamento térmico de solubilização nas amostras dos aços A e B nas condições como recebido e solubilizado.



Fonte: Autor.

Nota-se que o tratamento térmico de solubilização apresentou um efeito benéfico para ambos os aços estudados em relação ao  $E_{píte}$ , no entanto para o aço B seu efeito foi mais expressivo.

E em relação ao  $I_{pass}$ , parâmetro que indica a velocidade de início do processo de passivação, correspondente ao valor a partir do qual a curva de polarização apresenta uma região com corrente aproximadamente constante a medida que o potencial aumenta. Nota-se que o valor de  $I_{pass}$  do aço A na condição como recebido é maior do que no aço B na mesma condição, indicando que o processo de passivação no aço sem molibdênio iniciou primeiro.

Este resultado se deve ao fato do maior teor de fase austenita comparado ao de fase ferrita presente no aço B, na condição como recebido, mostrado na análise de estereologia quantitativa, Tabela 15, e na morfologia da microestrutura. Embora este aço não apresente em sua composição o elemento de liga molibdênio, a maior quantidade de fase austenita na forma de ilhas largas contribuiu para a passivação do aço.

Para as demais condições, nota-se que não houve uma diferença significativa entre o  $I_{pass}$ . O aço A solubilizado por 120 min apresentou o menor valor ( $I_{pass} = 6,6 \times 10^{-7} A/cm^2$ ) comparado às demais condições para o mesmo aço, e com comportamento similar para o aço B solubilizado por 120 min ( $I_{pass} = 2,2 \times 10^{-7} A/cm^2$ ) e 240 min ( $I_{pass} = 6,9 \times 10^{-7}$ ). No entanto, nota-se que o efeito do tratamento térmico de solubilização, em relação ao  $I_{pass}$ , para o aço B não foi tão significativo quanto para o aço A.

Valeriano (2012) em seu estudo utilizando uma solução de 3,5% NaCl também encontrou parâmetros eletroquímicos próximos aos obtidos para o aço A,  $E_{corr} = -378mV$  e  $E_{pite} = 914mV$ , o que também corrobora com os dados apresentados neste trabalho.

Para estudar o comportamento das fases ferrita e austenita perante a corrosão seletiva preferencial, faz-se necessário conhecer os valores do PREN (Número equivalente de resistência ao pite) de cada fase, uma vez que os valores de PREN podem implicar em corrosão seletiva preferencial de uma das fases.

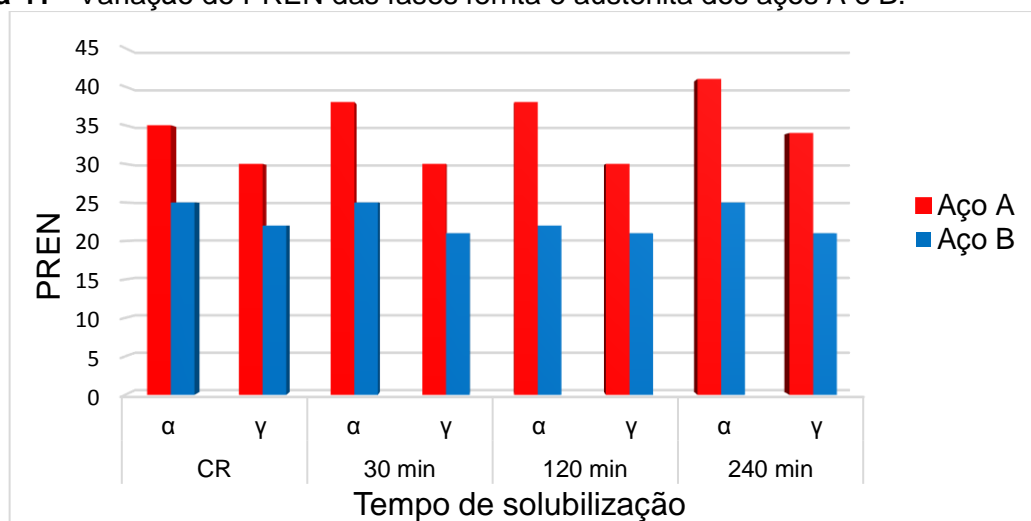
A Tabela 20 e a Figura 41 mostram os valores de PREN de cada fase, calculados segundo a Equação (5). Os cálculos foram realizados a partir dos resultados das microanálises por EDS, Tabela 14.

Se os valores de PREN obtidos nas fases forem distintos indica que os elementos de liga cromo e molibdênio não estão distribuídos uniformemente no aço. Sendo assim, o filme passivo formado sobre a superfície metálica não terá uma composição química uniforme, aumentando a probabilidade de ocorrer defeitos no filme passivo devido a sua composição (VALERIANO, 2012).

**Tabela 20** - Número equivalente de resistência ao pite (PREN) das fases.

Material	Tempo de		Cr	Mo	N	PREN
	solubilização	Fases				
	(min)					
Aço A	CR	$\alpha$	24,14	3,18	-	35
		$\gamma$	20,77	2,72	-	30
	30	$\alpha$	24,23	4,30	-	38
		$\gamma$	21,49	2,50	-	30
	120	$\alpha$	25,21	3,89	-	38
		$\gamma$	21,55	2,54	-	30
240	$\alpha$	24,68	5,11	-	41	
	$\gamma$	21,16	4,01	-	34	
Aço B	CR	$\alpha$	24,87	-	-	25
		$\gamma$	22,14	-	-	22
	30	$\alpha$	24,94	-	-	25
		$\gamma$	20,87	-	-	21
	120	$\alpha$	22,61	-	-	22
		$\gamma$	20,99	-	-	21
240	$\alpha$	24,78	-	-	25	
	$\gamma$	20,81	-	-	21	

Fonte: Autor.

**Figura 41** - Variação do PREN das fases ferrita e austenita dos aços A e B.

Fonte: Autor.

Observa-se que em todas as condições estudadas para ambos os aços que o valor do PREN da fase ferrita é superior ao valor de PREN da fase austenita. Porém, o que ocorre na prática é o crescimento dos pites dentro da fase ferrita após serem nucleados na interface  $\alpha/\gamma$ .

Isto ocorre porque os elementos de liga cromo e molibdênio possuem a dupla função de estabilizar e passivar esta fase, ao passo que na fase austenita atuam unicamente na sua passivação.

Dessa forma, os elementos cromo e molibdênio tem o efeito superior de melhorar a resistência à corrosão por pites na fase austenita em comparação a ferrita, necessitando esta ter um teor maior destes elementos para que a sua resistência ao pite seja relativamente igual ao da austenita (BATISTA, 2002).

Para o aço B em estudo, o valor do PREN das fases foi inferior a 30, de acordo com Alvarez-Armas (2008) os aços inoxidáveis duplex se classificam com PREN igual ou superior a 30, já os aços com PREN inferiores a 30 são denominados de Lean duplex. Desta forma o mesmo seria classificado como um Lean duplex. Porém, tais valores se deve à ausência do elemento de liga molibdênio, sendo o mesmo um aço inoxidável duplex.



## 6 CONCLUSÕES

Os aços inoxidáveis duplex A e B na condição como recebido apresentaram microestrutura composta pelas fases ferrita e austenita, com fração volumétrica de fase austenita superior à da fase ferrita. Observou-se que após o tratamento térmico de solubilização, os aços continuaram apresentando microestrutura composta pela matriz ferrítica e lamelas dispersas de fase austenita, no entanto no aço A solubilizado a 240 min constatou-se, além da fase ferrita e austenita, a presença da fase intermetálica chi. Além disso, o aumento do tempo no tratamento de solubilização afetou a fração volumétrica das fases, em que observou-se um considerável aumento de fase ferrita, superando o teor de fase austenita em ambos os aços.

O tratamento térmico de solubilização apresentou resultados benéficos para ambos os aços, principalmente em relação ao aço B, com um considerável aumento do  $E_{\text{pite}}$  em relação a condição como recebido.

O aço A embora tenha apresentado menor valor de  $E_{\text{corr}}$ , ou seja, o início da dissolução anódica (corrosão) ocorreu primeiro que no aço B, em todas as condições estudadas, ele apresentou um melhor resultado em relação a resistência à corrosão por pites, indicando que sua película passivadora é mais resistente em meio com elevado teor de íons de cloro. Este resultado mostra a influência do elemento de liga molibdênio, o qual contribui para a resistência à corrosão.

O PREN da ferrita, em ambos os aços, nas condições como recebido e solubilizado por 30 min, 120 min e 240 min, apresentou maior valor que à fase austenita, porém a resistência à corrosão por pites foi superior na fase austenita, uma vez que os elementos de liga Cr e Mo atuam apenas passivando esta fase, ao passo que na fase ferrita, além de passivar também atuam na sua estabilização.

O aço B exibiu valor de PREN, em todas as condições estudadas, inferior a 30, o que o classificaria como um Lean duplex, porém este resultado é reflexo da ausência do elemento molibdênio em sua composição, o que afeta o cálculo do PREN, sendo o mesmo um aço inoxidável duplex.

Em suma, a melhor condição de tratamento térmico para ambos os aços, levando em consideração a economia de tempo e o conjunto (Microdureza e Corrosão) dos resultados obtidos foi o tempo de 120 min.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Analisar as fases presentes nos aços A e B por técnicas de Mössbauer.
- b) Determinar a microdureza da fase chi presente no aço A solubilizado por 240 min por meio de ensaios de nanodurômetro.
- c) Ensaio mecânicos para determinar a resistência mecânica e tenacidade.
- d) Realizar ensaios de dilatométrica para determinar as temperaturas de transformação de fases, simulando as condições de solubilização empregadas.
- e) Realizar estudo para identificação da fase  $\alpha'$  e da fase chi através dos métodos de espectroscopia RAMAN e microscopia eletrônica de transmissão.

## REFERÊNCIAS

ALLENSTEIN, A. N. **Estudo da resistência à cavitação do aço inoxidável martensítico CA6-NM nitretado por plasma**. 2007. 113f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A 790/A 790M – 05a (2005), Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe**. West Conshohocken, Pa 19428-2959, United States: ASTM International, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A800/A800M (1991), Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof**. West Conshohocken, PA, United States: ASTM International, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E3-01 (2001), Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens**. West Conshohocken, PA, United States: ASTM International, 2001.

ARIBO, S. et al. Erosion–corrosion behaviour of lean duplex stainless steels in 3.5% NaCl solution. **Wear**, v. 302, n. 1-2, 2013.

ARMAS, Iris Alvarez; MOREUIL, Suzanne Degallaiz. Duplex Stainless Steel. In: LILJAS, Mats; SJOHOLM, Fredrik. **Applications**. Grã Bretanha: Iste Ltd, 2009. Cap. 1-12, p. 1-433.

ARTURO, G. R. M. et al. Electrochemical characterization of AISI 2205 duplex stainless steel welded joints with electromagnetic interaction. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 950-958, 2015.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Thomson Learning, 2008.

ASM – AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Corrosion: fundamentals, testing and protection, v.13A, 2003.

ASM – AMERICAN SOCIETY FOR METALS. HANDBOOK, vol. 1. Properties and Selection Irons, Steel, and High Performance Alloy, 2005.

ASPHAHANI, A.I; SILENCE, W. L. Pitting corrosion. Metals Handbook, vol. 13 corrosion, p. 113-114, 1987.

ASSIS, K. S. de et al. Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 59, p.71-80, jun. 2012.

BADDOO, N. R. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. **J. Constr. Steel Res**, v. 64, p. 1199-1206, 2008.

BATISTA, S. R. F. **Resistência à corrosão de aços inoxidáveis dúplex fundidos, em ambientes contendo íons cloretos e CO<sub>2</sub>**. 2002. 171f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

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

BORBA, R.M., MAGNABOSCO, R. Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205). In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL, 9, São Paulo, 2008. **Anais...** São Paulo: ABINOX, p. 30-35, 2008.

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

BROOKS, E. K.; BROOKS, R. P.; EHRENSBERGER, M. T. Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel. **Materials Science And Engineering: C**, v. 71, p. 200-205, 2017.

CALLISTER, W. D. Jr., RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2012.

CHAIL, G.; KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p.1755-1762, 2016.

CHANDRA, K. et al. Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical and electrochemical behavior. **Materials Science And Engineering: A**, v. 527, n. 16-17, p. 3904-3912, 2010.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 599p, 2005.

CRONEMBERGER, M. E. R. et al. Effect of cooling rate on the corrosion behavior of As-Cast SAF 2205 duplex stainless steel after solution annealing Treatment. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p.138-142, 2015.

\_\_\_\_\_. **Efeito da solubilização na microestrutura e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex**. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEM, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2013.

DAVIS, J. R. **Stainless Steel**. United States: ASM International, 1994.

DELLA ROVERE, C. A. et al. Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 68, p. 84-90, 2013.

DEXTER, S. C. Marine Corrosion - Seawater. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**. Ohio: Metals Park, 19. ed, v. 13, p. 893-902, 1987.

DILLE, J. et al. Microstructural evolution during aging at 800 °C and its effect on the magnetic behavior of UNS S32304 lean duplex stainless steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p.102-107, 2017.

ESCRIBA, D. M. et al. Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels during High Temperature Exposition. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p. 478-484, 2010.

\_\_\_\_\_. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, n. 60, p.1214-1219, 2009.

FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. New York, Wiem: Springer Verfaf, p. 98-181, 1988.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. Singapore: Tata Mcgraw-hill, 2005.

FORGAS JUNIOR, A.; OTUBO, J.; MAGNABOSCO, R. Ferrite quantification methodologies for duplex stainless steel. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 8, n. 3, p. 357-362, 2016.

GARCÍA-RENTERÍA, M. A.; LÓPEZ-MORELOS, V. H.; GONZÁLES-SÁNCHEZ, J.; GARCÍA-HERNÁNDES, R.; DZIB-PÉREZ, L.; CURIEL-LÓPEZ, F. F. Effect of electromagnetic interaction during fusion welding of AISI 2205 duplex stainless steel on the corrosion resistance. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1187-1200, 2017.

GARZÓN, C. M.; RAMIREZ, A. J. Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel. **Acta Materialia**. v.54, nº12, p.3321-3331, 2006.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GHOSH, S. K.; MONDAL, S. High temperature ageing behavior of duplex stainless steel. **Materials Characterization**. v. 59, p. 1776-1783, 2008.

GIRALDO, C. P. S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelocalor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 2001, 127f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

GUIMARÃES, A. A.; MEI, P. R. Precipitation of carbides and sigma phase in AISI type 446 stainless steel under working conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 155-156, p. 1681-1689, 2004.

GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels - Microstructure, Properties and Applications**. Cambridge, Abington Publishing, 2003.

HAN, J.; LI, H.; BARBARO, F.; JIANG, L.; ZHU, Z.; XU, H.; MA, L. Precipitation and impact toughness of Nb–V stabilised 18Cr–2Mo ferritic stainless steel during isothermal aging. **Materials Science and Engineering: A**, v. 612, p. 63-70, 2014.

HSIEH, C. C.; WU, W. Overview of Intermetallic Sigma Phase Precipitation in Stainless Steels. **ISRN Metallurgy**, v.2012, no. 4, p. 1-16, 2012.

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. Effect of “475 °C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, v. 47 p. 909-922, 2005.

JEBARAJ, A. V. et al. Weldability, machinability and surfacing of commercial duplex stainless steel AISI2205 for marine applications – A recent review. **Journal Of Advanced Research**, v. 8, n. 3, p.183-199, 2017.

JINLONG, Lv et al. Comparison of corrosion properties of passive films formed on coarse grained and ultrafine-grained AISI 2205 duplex stainless steels. **Journal of Electro analytical Chemistry**, v. 757, p. 263-269, 2015.

\_\_\_\_\_. Effect of ultrafine grain on tensile behaviour and corrosion resistance of the duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: C**, v. 62, p. 558-563, 2016.

\_\_\_\_\_. Influence of sensitization on passive films in AISI 2205 duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 657-662, 2016.

KASHIWAR, A. et al. Effect of solution annealing temperature on precipitation in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 74, p. 55-63, 2012.

KHORRAMI, M. S.; MOSTAFAEI, M. A.; POURALIAKBAR, H.; KOKABI, A. H. Study on microstructure and mechanical characteristics of low-carbon steel and ferritic stainless steel joints. **Materials Science and Engineering: A**, v. 608, p. 35-45, 2014.

LACERDA, J. C. de; CÂNDIDO, L. C.; GODEFROID, L. B. Effect of volume fraction of phases and precipitates on the mechanical behavior of UNS S31803 duplex stainless steel. **International Journal of Fatigue**, v. 74, p. 81-87, 2015.

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

LAMB, S. **Casti Handbook of stainless steels and nickel alloys**. Canada: Casti Publishing Inc, 1999.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. Welding metallurgy and weldability of stainless steels. **John Wiley and Sons**, Hoboken, New Jersey, USA. 2005.

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

M, M. A.; SHRIKRISHNA, K. A.; SATHIYA, P. Effects of post weld heat treatment on friction welded duplex stainless steel joints. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 21, p. 196-200, 2016.

MACHADO, L. F.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em um aço inox duplex isento de níquel e contendo altos teores de manganês e nitrogênio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 12, 1996. Águas de Lindóia, SP. **Anais...** p. 581–584.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, v. 12, p. 321-327, 2009.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARSHALL, P. **Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties**. Nova Zelândia: Springer, 1984.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Aços inoxidáveis duplex e super duplex– obtenção e caracterização. **Revista Fundação e Serviços**, v. 17, n. 169, 2007.

\_\_\_\_\_. Caracterização microestrutural do aço inoxidável super duplex ASTM A 890 grau 6A. In: CONGRESSO NACIONAL DE FUNDIÇÃO, 12, São Paulo, 2005. **Anais...** São Paulo: ABM, 2005.

\_\_\_\_\_. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting. **Materials Characterization**, v. 60, p.150–155, 2009.

MEHTONEN, S. V.; KARJALAINEN, L. P.; PORTER, D. A. Modeling of the high temperature flow behavior of stabilized 12-27wt% Cr ferritic stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 607, p. 44-52, 2014.

MESSER, B., OPREA, V., WRIGHT, A. Duplex Stainless steel welding: best practices. **Stainless Steel World**, 2007.

MOURA, V. S. et al. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Characterization**, 2007.

NILSSON, J. O. Overview- Super duplex stainless. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 685-700, 1992.

NILSSON, J. O. The physical metallurgy of duplex stainless steels. In: DUPLEX STAINLESS STEELS, 5<sup>th</sup>, 1997, Sweden, **Anais...** Netherlands: Conference Duplex Stainless Steel, p. 550, 1997.

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

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

PARDAL, Juan Manuel. **Aços inoxidáveis super duplex**: efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e resistência à corrosão. São Paulo, SP, 2012.

PARDINI, A. C. P. **Estudo da oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A e AISI 430E em ar**. 2008. 142f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Redemat, Ufop Cetec Uemg, Ouro Preto, 2008.

PAULRAJ, P.; GARG, R. Effect of intermetallic phases on corrosion behavior and mechanical properties of duplex stainless steel and super-duplex stainless steel. **Advances in Science and Technology Research Journal**, v. 9, p. 87-105, 2015.

PETROVIČ, D. S. et al. The effect of cooling rate on the solidification and microstructure evolution in duplex stainless steel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 3, p.1185-1191, 2012.

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

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hermus, [198-].

RAMIREZ, A. J; LIPPOLD, J. C; BRANDI, S. D. The relationship between Chromium Nitride and secondary austenite precipitations in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 1575-1597, 2003.

RENWICK, Sally. Engineering materials: design, properties and fabrication. Reino Unido: **Clanrye International**, 2018.

SATHIRACHINDA, N. et al. Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel-Implications and limitations. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1792-1798, 2011.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2ed. New York: John Wiley and Sons, 1996.



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

SHACKELFORD, James F. **Ciência dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

SIEWERT, T. A.; MCCOWANN, C. N.; OLSON, D. L. Ferrite number prediction to 100 fn in stainless steel weld metal. **Welding Journal**, v. 67, n. 12, p. 289s-298s, 1988.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P.R. **Aços e ligas especiais**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2010.

STRADOMSKI, D.; DYJA, Z. Sigma phase precipitation in duplex phase stainless steels. **Materials Science Technology**. p. 4-5, 2004.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. **Corrosion Science**, v.44, p.1143-1149, 2002.

TAIT, William Stephen. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. Racine: Pair O Docs Publications, 1994.

TAN, H. et al. Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0MNaCl. **Corrosion Science**, v. 53, n. 6, p. 2191-2200, 2011.

TEHOVNIK, F.; ARZENŠEK, B.; ARH, B.; SKOBIR, D.; PIRNAR, B.; ŽUŽEK, B. Microstructure evolution in SAF 2507 super duplex stainless steel. **Materials Technologic**, v. 45, p. 339-345, 2011.

VALERIANO, L.C. **Influência da Precipitação de Fases Secundárias na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Super duplex UNS S32520**. 2012, 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Materiais para Engenharia). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.

VERMA, J.; TAIWADE, R. V. Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments — A review. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 25, p. 134-152, 2017.

VIJAYALAKSHMI, K.; MUTHUPANDI, V.; JAYACHITRA, R. Influence of heat treatment on the microstructure, ultrasonic attenuation and hardness of SAF 2205 duplex stainless steel. **Materials Science And Engineering: A**, v. 529, p.447-451, 2011.

XU, D. et al. Accelerated corrosion of 2205 duplex stainless steel caused by marine aerobic *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. **Bioelectro chemistry**, v. 113, p. 1-8, 2017.

YOO, Y-A. et al. Effects of Ce, La and Ba addition on the electrochemical behavior of super duplex stainlesssteels. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1123-1129, 2010.

WANG, S; MA, Q; LI, Y. Characterization of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of dissimilar welded joint between 2205 duplex stainless steel and 16MnR. **Materials & Design**, v. 32, n. 2, p. 831-837, 2011.

WEI, Z.; et al. Study of mechanical and corrosion properties of a Fe–21.4Cr–6Mn–1.5Ni–0.24N–0.6Mo duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 497, p. 501-504, 2008.

WENG, K.I; CHEN, H.r; YANG, J.r. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science And Engineering: A**, v. 379, n. 1-2, p.119-132, 2004.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

## APÊNDICE A – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

*A – Artigos publicados*

1 - FERNANDES, M. C. S.; NAKAMATSU, S.; RUEDA, A. L. P.; SOUZA, J. J.; **REZENDE, S. C.**; SOUZA, L. L.; MARIANO, N. A. Resistance to Pitting Corrosion in Steels Based on the Fe-Cr-Ni-C System. **Materials Research**, 2017.

2 - FERNANDES, M. C. S.; NAKAMATSU, S.; **REZENDE, S. C.**; SOUZA, L. L.; MARIANO, N. A. Tempering temperature influence on the stainless steel corrosion resistance for application in oil industry. **Materials Research**, 2017.

*B – Artigo aceito*

1 - **REZENDE, S. C.**; CRONEMBERGER, M. E. R.; SILVA, R.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E.; SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. Effect of solution annealing time on the microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel. **Materials Science Forum**.

*C - Trabalhos apresentados em Eventos Científicos*

1 - **REZENDE, S. C.**; CRONEMBERGER, M. E. R.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E.; SOUSA, L. L.; SILVA, R.; FERNANDES, M. C. S.; MARIANO, N. A. Efeito do tempo de solubilização na microestrutura e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex. In: **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (Cbecimat)**, Natal, RN, 2016.

2 - MARIANO, N. A.; MUROLO, J. P.; TOMMASELLI, M. G.; RUEDA, A. L. P.; **REZENDE, S. C.**; RUSSI, L. G. C.; SOUZA, L. L. Desempenho de inibidor de corrosão

na armadura de estruturas de concreto. In: **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (Cbecimat)**, Natal, RN, 2016.

3 - MARIANO, N. A.; Rueda, A. L. P.; DEL ROVERI, C.; SOUSA, L. L.; FERNANDES, M. C. S.; **REZENDE, S.C.**; FERREIRA, G. V.; NAKAMATSU, S. Formation of pites in martensitic stainless steel at different tempering temperatures. In: **XV Brazilian Materials Research Society-SBPMat Brazil**. Campinas, SP, 2016.

4 - SANTOS, C. M. A.; **REZENDE, S. C.**; RUEDA, A. L. P.; SOUZA, L. L.; MARIANO, N.A. Influência do tratamento térmico de envelhecimento na microestrutura do SAF 2205. In: **VIII Conferência Brasileira de Temas de Tratamento Térmico**. Indaiatuba, SP, 2017.

5 - SANTOS, C. M. A.; **REZENDE, S. C.**; RUEDA, A. L. P.; MELO, L. L. S.; SOUZA, L. L.; MARIANO, N. A. Efeito da temperatura de solubilização na microestrutura e na resistência a corrosão do aço inoxidável duplex. In: **VIII Conferência Brasileira de Temas de Tratamento Térmico**. Indaiatuba, SP, 2017.

*D – Trabalhos aceitos em eventos científicos – 2018.*

1 - Dainezi, I.; **REZENDE, S. C.**; Sousa, L. L.; Apolinario, R. C.; Mariano, N. A. Efeito da corrosão por pite em aço inoxidável duplex em meio supersaturado de cloreto de lítio. In: **23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (Cbecimat)**, Foz do Iguaçu, PR, 2018.

2 - Dainezi, I.; **REZENDE, S. C.**; Sousa, L. L.; Apolinario, R. C.; Mariano, N.A. Influência do molibdênio na microestrutura do aço inoxidável duplex. In: **23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (Cbecimat)**, Foz do Iguaçu, PR, 2018.