

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
CAMPUS DE POÇOS DE CALDAS**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais – PPG-CEM**

**MARIA EURENICE ROCHA CRONEMBERGER**

**EFEITO DA SOLUBILIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NA  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL  
DUPLEX**

MARIA EURENICE ROCHA CRONEMBERGER

**EFEITO DA SOLUBILIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NA  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL  
DUPLEX**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Linha de Pesquisa: Ligas Metálicas para Aplicações Tecnológicas.

Orientadora: Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano.  
Coorientadora: Profa. Dra. Érika Coaglia Trindade Ramos.

Poços de Caldas/MG  
2013

MARIA EURENICE ROCHA CRONEMBERGER

EFEITO DA SOLUBILIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NA RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Poços de Caldas, 26 de julho de 2013.

Banca Examinadora:

---

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano  
Orientadora  
Universidade Federal de Alfenas

---

Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos  
Universidade Federal de Alfenas

---

Profa. Dra. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo  
Universidade Federal de Itajubá

A meus pais, José Romualdo e Eurenice, com amor.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho não é fruto apenas da minha dedicação, pois para realizá-lo contei com a colaboração e o apoio de diversas pessoas, às quais presto meus agradecimentos:

À minha orientadora, Professora Neide Aparecida Mariano, pela valiosa e dedicada orientação, pela amizade e incentivo.

À minha co-orientadora, Professora Érika Coaglia Trindade Ramos.

Ao Renato de Mendonça, por sua valiosa colaboração, pelo apoio, amizade e conhecimentos compartilhados.

À Professora Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone, Professora Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo, Carlos Alberto Rodrigues e Lívio de Carvalho Valeriano por suas contribuições.

À Professora Sylma Carvalho Maestrelli e ao Professor Hugo Bonette de Carvalho.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar.

Aos técnicos do laboratório da UNIFAL-MG, em especial à Talita Pezzo Carvalhal.

Aos funcionários da UNIFAL-MG, em especial à Mayara da Mota Matos, Claudia Flauzino, Luiz Antônio Lima, Jorge Fernandes da Silva e Eva de Lourdes Alves Silva.

Aos colegas de mestrado, em especial à Mariny Fabiéle Cabral Coelho e Uyara da Silva Oliveira.

Aos colegas de pesquisa Juliete Pereira, Fernanda Vilela, Julio Cesar Galdino, Marcelo Terek, Isadora Bertoli e Carmem Grace Renda pelo companheirismo e colaborações.

À CAPES, FAPEMIG e ao CNPq pelo suporte financeiro.

E a todos aqueles que, pela força, pelo apoio, pelas palavras ou simplesmente por existirem na minha vida, me ajudaram e estimularam para que eu pudesse concretizar este trabalho:

Aos meus pais, José Romualdo e Eurenice. Aos meus irmãos, Daniela, Constantino, Débora, Verônica, Romualdo, Fabíola e Isaura. Aos sobrinhos Miguel e Helena. Ao Ulisses e ao Matheus. Aos cunhados, Vitor, Beatriz e Cordélia. Às amigas de toda a vida, Fernanda e Gabriela. Às companheiras de moradia, Daniela e Melissa. Ao amado Gu. Ao Bruno Lima. À Michele pelos conselhos. Ao Bruno Andrade. Ao Duduzinho. Às estelionatárias e à República 171 feminina.

Finalmente, agradeço a Deus, por ter colocado todas estas pessoas no meu caminho e por toda a força!

Valeu a pena? Tudo vale a pena  
Se a alma não é pequena.  
Quem quer passar além do Bojador  
Tem que passar além da dor.  
Deus ao mar o perigo e o abismo deu,  
Mas nele é que espelhou o céu.

Fernando Pessoa

## RESUMO

A corrosão é um dos problemas mais graves enfrentados pela indústria petroquímica, pois o desgaste de máquinas e equipamentos, decorrentes do processo corrosivo, acarreta um grande impacto tanto em termos econômicos, como operacionais e de segurança. A combinação de boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex, especialmente em ambientes agressivos, tem sido o principal atrativo para sua crescente utilização na indústria petroquímica. Estes aços possuem estrutura mista de austenita e ferrita cujo arranjo e distribuição influenciam suas propriedades. A formação de fases intermetálicas durante o processo de solidificação e de tratamentos térmicos destes aços é um ponto decisivo no seu desempenho, podendo impedir a obtenção ou provocar a degradação das suas propriedades. O presente trabalho teve como objetivo investigar a evolução microestrutural do aço inoxidável duplex SAF 2205 na condição bruta de solidificação após tratamento térmico de solubilização em diferentes condições. O intuito foi detectar os efeitos produzidos na microestrutura e sua influência tanto na dureza como na resistência à corrosão do aço, com a variação do tempo de solubilização e da forma de resfriamento. A avaliação dos resultados se baseou em análises microestruturais, espectrometria de energia dispersiva, difração de raios X, determinação de dureza e ensaios eletroquímicos. Observou-se que o tratamento de solubilização afeta a homogeneidade da microestrutura do aço, e a forma de resfriamento promove a precipitação de fases intermetálicas. O resfriamento lento, em forno, levou à precipitação das fases intermetálicas, sigma e  $\alpha'$ . A solubilização por 240 minutos possibilitou a obtenção de uma razão favorável entre as fases ferrita e austenita, o que beneficiou o processo de passivação do aço. Além disso, os resultados mostraram que para tempos maiores de solubilização combinados com um resfriamento lento, em forno, ocorre um aumento da dureza e reduz significativamente a resistência à corrosão do aço, devido ao aparecimento das fases sigma e  $\alpha'$ .

Palavras-chave: Aços inoxidáveis duplex. Solubilização. Corrosão.

## ABSTRACT

Corrosion is one of the most serious problems faced by the petrochemical industry, because the wear of machinery and equipment, resulting from the corrosion process, entails economic, operational and safety impacts. The combination of good mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels, especially in harsh environments, has been the main attraction for its increasing use in the petrochemical industry. This steel has a mixed structure of austenite and ferrite whose arrangement and distribution influence its properties. The formation of intermetallic phases during the heat treatment of this steel is a crucial point in its performance, may avoid the obtainment or lead to degradation of its properties. This study investigates the SAF 2205 duplex stainless steel as-cast and its microstructural evolution after solution annealing treatment under different conditions. The aim was to detect the effects on the microstructure and its influence both in hardness and corrosion resistance of the steel, with the variation of the solution annealing duration and the way of cooling. The evaluation of the results was based on the microstructural analysis, energy dispersive spectrometry measurements, X-ray diffraction, hardness and electrochemical tests. It was observed that the solution annealing treatment affects the microstructure homogeneity, and the way of cooling promotes the intermetallic phases' precipitation. The slow cooling, in furnace, induces the precipitation of intermetallic phases, sigma and  $\alpha'$ . The solution annealing during 240 minutes allowed obtaining a favorable ratio between ferrite and austenite phases, which improve the steel passivation process. Besides, the results showed that the increase of the solution annealing duration combined with a slower cooling, in furnace, increase the hardness and decrease significantly the corrosion resistance of steel due to the precipitation of the sigma and  $\alpha'$  phases.

Key words: Duplex stainless steel. Solution annealing. Corrosion.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr.....	19
Figura 2 - Diagrama de Schaeffler.....	20
Figura 3 - Microestrutura esquemática típica do aço inoxidável duplex. (a) fundido; (b) chapa laminada a quente. Região clara: austenita; região escura: ferrita. ....	25
Figura 4 - Curva de transformação isotérmica de precipitação de fases em um aço inoxidável duplex UNS S31803 solubilizado a 1050°C. ....	29
Figura 5 - Modelo de nucleação e crescimento da fase sigma.....	31
Figura 6 - Variação da dureza em corpos de prova tratados termicamente.....	32
Figura 7 - Coexistência das fases $\chi$ e $\sigma$ para uma amostra tratada termicamente a 750°C durante 5 horas. ....	34
Figura 8 - Micrografia mostrando a precipitação de $\gamma_2$ a partir da austenita e no interior do grão de ferrita de um aço inoxidável UNS S32205.....	36
Figura 9 - Esquema de uma célula eletroquímica. ....	39
Figura 10 - Curvas de polarização anódica ( $I_a$ ) e catódica ( $I_c$ ), mostrando que no potencial de equilíbrio, $E_e$ , a densidade de corrente, $I_e$ , assume valor nulo.....	41
Figura 11 - Curvas de polarização anódica ( $I_a$ ) e catódica ( $I_c$ ) em função das densidades de corrente em escala logarítmica. ....	41
Figura 12 - Curva de polarização esquemática para um metal que exhibe transição ativa-passiva. ....	43
Figura 13 - Desenho esquemático que demonstra a formação de pites e as reações que ocorrem no seu interior.....	46
Figura 14 - Curva de polarização esquemática mostrando a influência da presença de íons halogênios na faixa de potencial passivo e no potencial de pite. Curva ABCDE sem a presença de halogênios no meio. Curva ABCXY com a presença de halogênios.....	47
Figura 15 - Representação esquemática de uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica.....	50
Figura 16 - Representação esquemática de uma curva de polarização mostrando a obtenção do potencial de pite pelo método de extrapolação das retas.....	51
Figura 17 - Variação das principais propriedades da água do mar em função da profundidade. ....	52
Figura 18 - Metodologia aplicada ao trabalho. ....	54

Figura 19 - Diagrama de Schaeffler indicando o posicionamento do aço inoxidável duplex SAF 2205 pesquisado na região que delimita as fases, em função do $Cr_{eq}$ e $Ni_{eq}$ . .....	62
Figura 20 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 na condição bruta de solidificação, por MO (a) vista geral; (b) em detalhe. ....	63
Figura 21 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 na condição bruta de solidificação, por MEV. ....	63
Figura 22 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado rapidamente (em água). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV. ....	65
Figura 23 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado moderadamente (ao ar). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV. ....	65
Figura 24 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado lentamente (em forno). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV. ....	65
Figura 25 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado rapidamente (em água). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV. ....	66
Figura 26 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado moderadamente (ao ar). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV. ....	66
Figura 27 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado lentamente (em forno), por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe. ....	67
Figura 28 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado rapidamente (em água), por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe. ....	67
Figura 29 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado moderadamente (ao ar). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV. ....	68
Figura 30 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205, solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado lentamente (em forno), por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe. ....	68

Figura 31 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 na condição bruta de solidificação. ....	72
Figura 32 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado rapidamente (em água). ....	72
Figura 33 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado moderadamente (ao ar). ....	73
Figura 34 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado lentamente (em forno). ....	73
Figura 35 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado rapidamente (em água). ....	74
Figura 36 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado moderadamente (ao ar). ....	74
Figura 37 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado lentamente (em forno). ....	75
Figura 38 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado rapidamente (em água). ....	75
Figura 39 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado moderadamente (ao ar). ....	76
Figura 40 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado lentamente (em forno). ....	76
Figura 41 - Frações volumétricas de ferrita das amostras de SAF 2205, antes e depois da solubilização a 1100°C, em diferentes condições. ....	78
Figura 42 - Fração volumétrica de ferrita no aço SAF 2205 antes e após solubilização a 1100°C em diferentes condições de tempo e resfriamento. ....	79
Figura 43 - Fração volumétrica de austenita no aço SAF 2205 antes e após solubilização a 1100°C em diferentes condições de tempo e resfriamento. ....	80
Figura 44 - Variação da dureza do aço SAF 2205 mediante tratamento de solubilização em diversas condições. ....	82
Figura 45 - Variação da microdureza Vickers da fase austenita no aço SAF 2205 na condição bruta de solidificação e solubilizado em diversas condições. ....	83
Figura 46 - Variação da microdureza Vickers da fase ferrita no aço SAF 2205 na condição bruta de solidificação e solubilizado em diversas condições. ....	84

Figura 47 - Evolução do potencial em circuito aberto do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30, 120 e 240 minutos, resfriado rapidamente (em água).....	85
Figura 48 - Evolução do potencial em circuito aberto do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30, 120 e 240 minutos, resfriado moderadamente (ao ar).....	85
Figura 49 - Evolução do potencial em circuito aberto do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30, 120 e 240 minutos, resfriado lentamente (em forno).....	86
Figura 50 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável duplex SAF 2205, em solução de meio marinho sintético com concentração de 60000ppm. ....	87
Figura 51 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável duplex SAF 2205, em solução de meio marinho sintético com concentração de 60000ppm. ....	87
Figura 52 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável duplex SAF 2205, em solução de meio marinho sintético com concentração de 60000ppm. ....	88
Figura 53 - Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado rapidamente, em solução de meio marinho sintético (60000ppm). ....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Designações, composições, propriedades mecânicas e aplicações típicas para aços inoxidáveis.....	24
Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex à temperatura ambiente selecionados na norma ASTM A790. ....	37
Tabela 3 - Composição química das soluções estoque usada na preparação do meio marinho sintético, sendo as quantidades indicadas em g/l. ....	60
Tabela 4 - Composição química (% em peso) do aço SAF 2205 em estudo. ....	61
Tabela 5 - Requisitos de composição química (% em peso) para um aço inoxidável duplex grau 4A segundo a norma ASTM A890/A890M.....	61
Tabela 6 - Microanálise semiquantitativa por EDS do aço sem tratamento térmico e solubilizado a 1100°C nas diversas variações de tempo e resfriamento.....	70
Tabela 7 - Frações volumétricas de ferrita das amostras solubilizadas a 1100°C, obtidas através de ferritoscopia.....	77
Tabela 8 - Medidas de dureza Rockwell C do aço solubilizado e na condição bruta de solidificação.....	81
Tabela 9 - Medidas de microdureza Vickers do aço solubilizado e na condição bruta de solidificação.....	83
Tabela 10 - Potencial em circuito aberto do aço inoxidável duplex SAF 2205 em solução de meio marinho sintético (60000ppm). ....	86
Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos, obtidos em solução de meio marinho sintético (60000ppm), do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C. ..	89

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha$  = fase alfa (ferrita)

$\chi$  = fase chi

$\gamma$  = fase gama (austenita)

$\sigma$  = fase sigma

$\alpha'$  = fase alfa linha (ferrita com alto teor de cromo)

$\gamma_2$  = austenita secundária

ASTM = American Society for Testing and Materials

CCC = cúbica de corpo centrado

DRX = difração de raios X

$E_{\text{corr}}$  = potencial de corrosão

SCE = eletrodo de calomelano saturado

EDS = espectroscopia por energia dispersiva

$E_{\text{pite}}$  = potencial de pite

$E_{\text{pp}}$  = potencial de passivação

$E_{\text{prot}}$  = potencial de proteção

HB = dureza Brinell

HRC = dureza Rockwell C

HV5 = microdureza Vickers, 0,5Kgf de carga aplicada

$i_{\text{corr}}$  = densidade de corrente de corrosão ( $A/cm^2$ )

$i_{\text{crítica}}$  = densidade de corrente crítica ( $A/cm^2$ )

MEV = microscopia eletrônica de varredura

MO = microscopia ótica

pH = concentração iônica de hidrogênio

PH = *Precipitation Hardenable*

ppm = partes por milhão

T = temperatura

t = tempo

TTT = tempo-temperatura-transformação

UNS = Unified Numbering System

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Objetivos .....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2.1	Aços inoxidáveis .....	18
2.1.1	Classificação dos aços inoxidáveis .....	21
2.2	Aços inoxidáveis duplex.....	25
2.2.1	Tratamento térmico .....	27
2.2.2	Outras fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex.....	30
2.2.3	Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex.....	36
2.3	Corrosão em materiais metálicos.....	37
2.3.1	Polarização.....	40
2.3.2	Passividade .....	42
2.3.3	Formas de corrosão .....	44
2.3.4	Avaliação dos processos corrosivos .....	48
2.3.5	Corrosão em meio marinho .....	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	54
3.1	Caracterização microestrutural .....	55
3.1.1	Preparação de amostra para microscopia.....	55
3.1.2	Microscopia ótica (MO).....	55
3.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	55
3.1.4	Difração de raios X.....	56
3.1.5	Quantificação de fases .....	56
3.2	Tratamentos térmicos .....	57
3.3	Dureza e microdureza.....	57
3.4	Módulo de elasticidade .....	58
3.5	Ensaio de corrosão .....	58
3.5.1	Preparação das amostras .....	59
3.5.2	Preparação do meio marinho sintético .....	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1	Composição química da liga .....	61
4.2	Caracterização microestrutural .....	63
4.2.1	Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura .....	63

4.2.2	Difração de raios X.....	71
4.2.3	Quantificação de fases .....	77
4.3	Dureza e microdureza.....	81
4.4	Módulo de elasticidade .....	84
4.5	Ensaio de corrosão .....	84
5	CONCLUSÕES.....	93
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	94
	REFERÊNCIAS.....	95
	APÊNDICE – Publicações geradas durante o desenvolvimento desta pesquisa	103



## 1 INTRODUÇÃO

A seleção de materiais para aplicações específicas considera essencialmente a combinação mais adequada das características apresentadas pelo material de acordo com as condições em que será empregado. Para a produção e extração de petróleo, por exemplo, são exigidos materiais resistentes a ambientes extremamente agressivos.

A demanda deste setor por materiais que possibilitem a exploração de petróleo em condições adversas, como alta pressão, alto teor de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), baixo teor de oxigênio e alta concentração de íons cloreto, típicas de meios aquosos de grande profundidade, aumentou, sobretudo após a descoberta da camada pré-sal. Neste contexto, os aços inoxidáveis duplex são considerados como boas alternativas para aplicações nesta indústria, por apresentarem alta resistência e alta tenacidade em combinação com resistência à corrosão, corrosão sob tensão e boa soldabilidade.

As propriedades dos materiais são funções de sua microestrutura que, frequentemente, é formada tanto durante o processo de fabricação como a partir da aplicação de tratamentos térmicos. O desenvolvimento da microestrutura em ligas metálicas envolve normalmente algum tipo de transformação de fases e, portanto, a compreensão dessas transformações torna-se importante para se projetar o processo de fabricação e os tratamentos térmicos que permitam a obtenção das propriedades desejadas. Assim, esta é uma das principais razões pelas quais o conhecimento do comportamento térmico desses materiais é importante.

Os aços inoxidáveis duplex são assim chamados por possuírem uma microestrutura bifásica constituída de austenita e ferrita. A combinação das melhores propriedades destas duas fases produz um material com boas propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão. A obtenção da estrutura bifásica depende de parâmetros como o tratamento térmico e a composição química do aço, sendo os elementos mais importantes o níquel, o cromo, o nitrogênio e o molibdênio.

Para obter o ajuste das proporções das fases ferrita e austenita, é comumente empregado o tratamento de solubilização nestes aços. Durante o seu resfriamento, fases intermetálicas como a sigma ( $\sigma$ ) e a chi ( $\chi$ ) podem se formar principalmente devido à alta quantidade de elementos de liga e à difusividade destes na ferrita.

Estes precipitados intermetálicos são ricos em cromo, níquel e molibdênio, e, portanto, provocam o empobrecimento destes mesmos elementos na matriz, levando a perdas importantes nas propriedades mecânicas e químicas do aço.

Por exemplo, a fase sigma no aço duplex é responsável pelo aumento da fragilidade do aço e pelo decréscimo da resistência à corrosão em meios marinhos, por provocar a redução dos teores de molibdênio e cromo em solução sólida na matriz ferrítica. Como o crescimento desta fase depende da difusão, o tratamento de solubilização também é empregado no intuito de decompor precipitados e solubilizar os elementos na matriz do aço. Este tratamento consiste, geralmente, em aquecer o aço a temperaturas entre 1000°C e 1200°C, resfriando-o rapidamente para se evitar o crescimento de novas fases durante o tratamento térmico.

Porém, para peças fundidas com paredes espessas, o resfriamento não ocorre uniformemente, provocando o surgimento de uma gradiente de temperatura em que a superfície resfria rapidamente, enquanto o interior da peça resfria a uma taxa menor.

O efeito da temperatura de solubilização tem sido discutido em diversos trabalhos recentes, entretanto, ainda existem questões motivadoras com relação à influência do tempo de solubilização e do resfriamento na microestrutura e nas propriedades dos aços duplex. Neste trabalho foi investigada a evolução da microestrutura do aço duplex SAF 2205 após tratamento térmico de solubilização a 1100°C, variando-se o tempo de solubilização e a forma de resfriamento. Então, foi avaliada a influência destes parâmetros na resistência à corrosão e na dureza do aço.

## **1.1 Objetivos**

Observar as mudanças microestruturais do aço inoxidável duplex SAF 2205 na condição bruta de solidificação, após o tratamento térmico de solubilização e avaliar os efeitos destas mudanças na dureza e na resistência à corrosão do aço.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aços inoxidáveis

Aços inoxidáveis são classificados como aços-liga, ou seja, ligas à base de ferro cuja composição se caracteriza pela adição controlada de elementos de liga em concentrações específicas. A presença de cromo como elemento de liga, com concentração mínima de 11% (CALLISTER, 2008; ALLENSTEIN, 2007), é que institui a principal característica dos aços inoxidáveis, a alta resistência à corrosão. O cromo reage com o oxigênio atmosférico, formando uma camada superficial uniforme e extremamente fina (30 a 50Å) de óxido de cromo, que protege o aço de agentes oxidantes, fenômeno denominado passividade (ASKELAND; PHULÉ, 2008; NÚCLEO INOX, 2011). A concentração de carbono em geral é limitada, à faixa de 0,03%C a 1,00%C (ALLENSTEIN, 2007).

Segundo Allenstein (2007), além do cromo, outros elementos, como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio e nitrogênio, são adicionados para aprimorar características particulares desses aços. A microestrutura tem efeito dominante sobre o desempenho dos aços inoxidáveis que depende, diretamente, da composição química e do tratamento térmico realizado (SILVA; MEI, 2010). Assim, conforme os elementos de liga adicionados e os tratamentos térmicos empregados, esses aços podem apresentar uma ampla variedade de propriedades específicas, tanto mecânicas quanto com relação à resistência à corrosão em diferentes meios (NÚCLEO INOX, 2011), o que os torna muito versáteis nas suas possibilidades de aplicação (CALLISTER, 2008).

Em vista da complexidade dos sistemas envolvidos na determinação da microestrutura desses aços, buscaram-se representações simplificadas das relações de fases em função da composição química (SILVA; MEI, 2010). O diagrama de equilíbrio pseudobinário Fe-Cr mostrado na Figura 1 representa as relações entre temperatura, composição e regiões de estabilidade das fases obtidas na solidificação de aços inoxidáveis.

Observa-se que uma liga com 22% em peso de cromo (composição de aço duplex) se solidifica completamente com estrutura ferrítica. Entretanto, durante o

resfriamento, ocorrem transformações por difusão no estado sólido, formando austenita,  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ , e ao final do resfriamento, a microestrutura pode conter também sigma,  $\sigma$ . Estas transformações são dependentes da velocidade de resfriamento.

Vale ressaltar que o uso desse diagrama é limitado, dado que a solidificação, em geral, ocorre sob condições fora do equilíbrio, devido à difusão dos elementos de liga, e por não considerar a adição de outros elementos além de Cr e Ni (STROBEL FILHO, 2005).

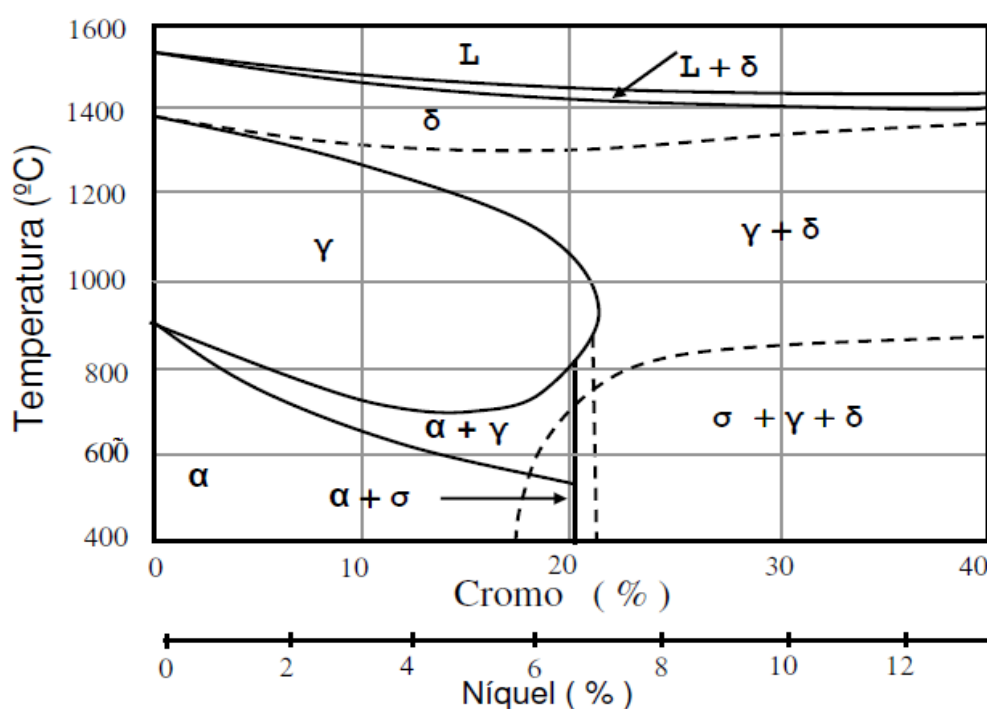


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr. (FOLKHARD, 1988)

A supressão de elementos como C, Mo, P, S, Cu e N do diagrama restringe a análise de outras fases que poderiam ser formadas e que exerceriam influências significativas nas propriedades do aço. Além disso, as principais microestruturas obtidas após o resfriamento também não são observadas nesse diagrama (GRACIOSO, 2003). Adiciona-se a isso, o fato de que a presença de outros elementos de liga provoca variações nas temperaturas de transformações de fases, assim como a velocidade de aquecimento ou resfriamento à qual a liga é submetida.

Assim, sobre a solidificação dos aços inoxidáveis, considerando-se o efeito dos elementos de liga na sua microestrutura, foram desenvolvidas expressões que agrupam esses elementos conforme seus efeitos ferritizante e austenitizante,

denominados, respectivamente, por cromo equivalente ( $Cr_{eq}$ ) e níquel equivalente ( $Ni_{eq}$ ) (SIEWERT; MCCOWANN; OLSON, 1988).

As expressões podem ser descritas de uma forma genérica pelas equações (1) e (2).

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

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

onde: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L são constantes para um elemento específico, de acordo com as composições químicas empregadas e a forma de resfriamento.

A partir destas expressões foram desenvolvidos diversos diagramas, dentre os quais o mais conhecido é o diagrama de Schaeffler, mostrado na Figura 2, que agrupa diferentes aços ligados ao cromo e ao níquel, e possibilita, sob certas condições, determinar a microestrutura formada para uma determinada composição (SIEWERT; MCCOWANN; OLSON, 1988).

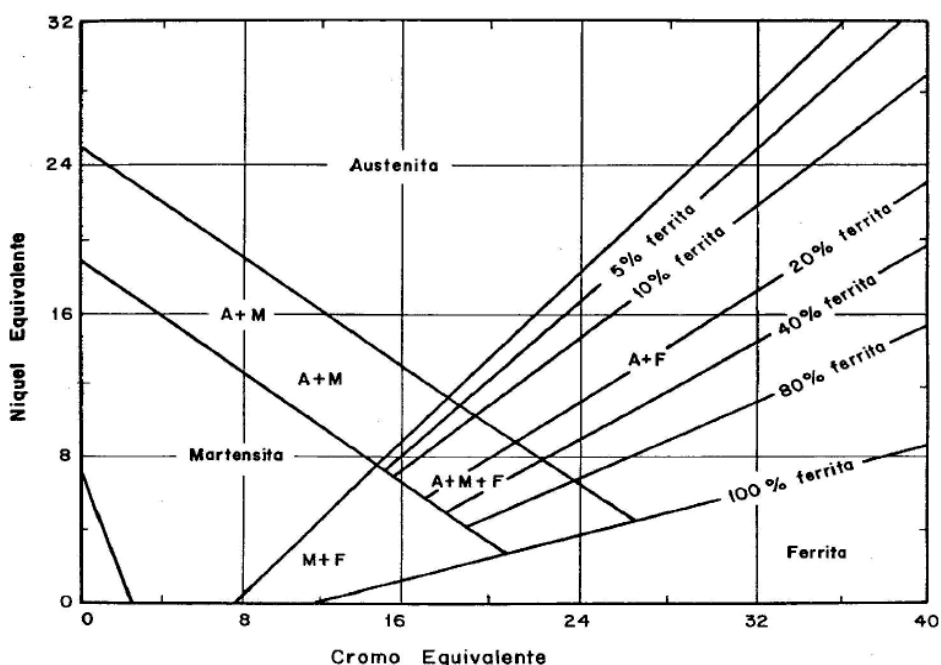


Figura 2 - Diagrama de Schaeffler. (SIEWERT; MCCOWANN; OLSON, 1988).

Neste diagrama podem ser observadas as linhas de limite de composição, à temperatura ambiente, da austenita, da ferrita e da martensita em função dos teores

de Cr equivalente e Ni equivalente. As regiões do diagrama representam a microestrutura de cada tipo de aço inoxidável.

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

### **2.1.1 Classificação dos aços inoxidáveis**

A classificação dos aços inoxidáveis é baseada na fase constituinte predominante de sua estrutura cristalina em temperatura ambiente e no seu mecanismo de endurecimento (CALLISTER, 2008; ASKELAND; PHULÉ, 2008). Dessa forma, podem ser classificados, basicamente, em cinco classes: ferríticos, martensíticos, austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação. Porém, para as aplicações em que as exigências excedem as possibilidades proporcionadas pelos tipos citados, tem-se desenvolvido aços especiais com composições químicas melhoradas, como os super ferríticos, super austeníticos, super duplex, super martensíticos, martensíticos soldáveis de baixo carbono e aços austeníticos endurecíveis por precipitação (NÚCLEO INOX, 2011).

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas Fe-Cr, que contêm até 30% em peso de Cr e menos de 0,12% em peso de C, e que apresentam, fundamentalmente, matriz ferrítica ( $\alpha$ ) com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) à temperatura ambiente (PARDINI, 2008; ASKELAND; PHULÉ, 2008). Esses aços são magnéticos e não podem ser tratados termicamente (ASKELAND; PHULÉ, 2008) e apresentam baixo custo relativo, por não possuírem conteúdo significativo de níquel (PARDINI, 2008).

A alta concentração de cromo confere excelente resistência à corrosão, e o baixo teor de carbono resulta uma limitada resistência mecânica desses aços, que pode ser melhorada a partir do endurecimento por deformação (ASKELAND; PHULÉ, 2008; NÚCLEO INOX, 2011). Outro elemento presente na composição desses aços é o nitrogênio, que, segundo Pardini (2008), contribui para a estabilização da fase austenita e, por esse motivo, deve ter sua adição limitada,

assim como o carbono, de forma a manter a estrutura totalmente ferrítica. Alguns fortes formadores de carbonetos, como o nióbio e o titânio, quando adicionados, formam precipitados estáveis, reduzindo o efeito austenitizante, e conseqüentemente impedindo a formação de austenita. Assim, para que esses aços mantenham uma estrutura completamente ferrítica a qualquer temperatura, é necessário que se processe adequadamente sua estabilização (PARDINI, 2008).

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem altos teores de elementos estabilizadores de austenita, de maneira a possibilitar a consolidação deste microconstituente à temperatura ambiente, como é o caso da adição de níquel, o que, no entanto, eleva muito o custo desses aços (ASKELAND; PHULÉ, 2008; RAMOS, 2009). Eles contêm em sua matriz uma concentração mínima de 16% de Cr, 8% de Ni e entre 0,02 e 0,15% de C (CUBAKOVIC, 2000). A estrutura cristalina desses aços é cúbica de face centrada, e eles apresentam características como excelente ductilidade, conformabilidade, resistência à corrosão e excelente tenacidade em baixas temperaturas (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Outras características desses aços é que eles não são magnéticos, não podem ser endurecidos por tratamento térmico, e apesar de inoxidáveis, podem sofrer sensitização em temperaturas entre 480 e 860°C, fenômeno que favorece a corrosão intergranular, pela precipitação de carbonetos de cromo nos contornos e não no interior do grão (ASKELAND; PHULÉ, 2008; NÚCLEO INOX, 2011).

Os aços inoxidáveis martensíticos são assim denominados por possuírem elementos de liga em concentrações que permitem a transformação de austenita para martensita, o que ocorre em quase todas as velocidades de resfriamento (ALLENSTEIN, 2007). Assim, esses aços têm como principal microconstituente a martensita, sendo sua microestrutura determinada tanto pela combinação dos elementos de liga adicionados como pelo tratamento térmico a que são submetidos, apresentando estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (CALLISTER, 2008; ALLENSTEIN, 2007; NÚCLEO INOX, 2011).

Dentre as características apresentadas pelos aços inoxidáveis martensíticos podem ser citadas, o caráter de ligas magnéticas, a combinação de dureza, moderada resistência à corrosão, até temperaturas próximas de 600°C, ampla faixa de resistência mecânica e custo relativamente baixo, além de poderem ser tratados termicamente (ALLENSTEIN, 2007; ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (ou PH – *Precipitation Hardenable*) são caracterizados pelo endurecimento do material através da precipitação de componentes metálicos, como Al, Cu, Nb, Mo ou Ta, em uma matriz austenítica ou martensítica de baixo carbono, de maneira a se alcançar alta resistência mecânica (ASKELAND; PHULÉ, 2008; MARINHO, 2003). Segundo Askeland e Phulé (2008), o endurecimento pode acontecer por meio de mecanismos de solução sólida, deformação, envelhecimento e/ou transformação martensítica.

Dentre as características desses aços, Marinho (2003) ressalta que o ajuste adequado de propriedades mecânicas, como boa ductilidade e tenacidade, com moderada à boa resistência à corrosão, mesmo sob tensão, é o aspecto mais vantajoso desses aços com relação aos demais tipos acima citados, além de apresentarem em alguns casos menor custo. Segundo Marinho (2003), a melhor combinação de resistência mecânica e à corrosão dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são alcançadas com ligas martensíticas, devido aos altos teores de cromo, níquel e molibdênio e baixo teor de carbono dessas ligas.

Os aços inoxidáveis duplex são assim chamados por possuírem uma microestrutura bifásica, ou seja, uma estrutura mista de ferrita e austenita, em geral com frações volumétricas aproximadamente similares (LOUREIRO, 2010), de tal forma que suas características estão intimamente relacionadas com as características de ambas as fases (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007; ASKELAND; PHULÉ, 2008; NÚCLEO INOX, 2011). Essa proporção é alcançada principalmente pelo balanceamento dos elementos de liga, os estabilizadores da austenita ou gamagênicos (carbono, níquel, nitrogênio, cobre e manganês) e os estabilizadores de ferrita ou alfa-gênicos (cromo, molibdênio, tungstênio, nióbio, titânio e silício) (PADILHA; PLAUT, 2009).

Conforme as concentrações dos elementos de liga, os aços inoxidáveis duplex são usualmente separados em três grupos:

- a) Aços inoxidáveis dúplex de baixa liga: devido ao menor teor de elementos de liga são materiais econômicos, não possuem molibdênio na composição;
- b) Aços inoxidáveis dúplex de média liga: nessa família, enquadram-se os duplex mais utilizados. Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos comuns e aços inoxidáveis superausteníticos com 5 e 6% de molibdênio.
- c) Aços inoxidáveis dúplex de alta liga: comumente designados por superdúplex, apresenta elevada resistência à corrosão comparável aos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007, p. 176).



A estrutura bifásica proporciona aos aços inoxidáveis duplex um conjunto satisfatório de elevadas propriedades mecânicas, de resistência à corrosão, conformabilidade e soldabilidade, como em nenhum dos demais aços inoxidáveis usuais (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Alguns aços inoxidáveis estão apresentados na Tabela 1, com suas composições, propriedades mecânicas e aplicações típicas.

Tabela 1- Designações, composições, propriedades mecânicas e aplicações típicas para aços inoxidáveis (CALLISTER, 2008, p. 264; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007) adaptado.

Número AISI/UNS	Composição (%p) <sup>a</sup>	Condição <sup>b</sup>	<b>Propriedades Mecânicas</b>			Aplicações típicas
			Limite de resistência à tração [MPa]	Limite de escoamento [MPa]	Ductilidade [%AL em 50 mm]	
<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 (alta temperatura), moldes para vidro, câmaras de combustão
<b>Austeníticos</b>						
304/S30400	0,08 C, 19 Cr, 9 Ni, 2,0 Mn	Recozido	515	205	40	Equipamentos para processamentos químicos e de alimentos, vasos criogênicos
316L/S31603	0,03 C, 17 Cr, 12 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn	Recozido	485	170	40	Construções com solda
<b>Martensíticos</b>						
410/S41000	0,15 C, 12,5 Cr, 1,0 Mn	Recozido	485	275	20	Canos de rifles, cutelaria, peças de motores de jatos
		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	
<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
<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	Indústrias químicas e petroquímicas, de papel e celulose, siderúrgicas, alimentícias e de geração de energia

<sup>a</sup> Balanceado por ferro. <sup>b</sup> T = temperado; R = revenido.

## 2.2 Aços inoxidáveis duplex

As propriedades dos aços inoxidáveis são determinadas por diversos fatores, dentre eles, composição química, estrutura cristalina e fases constituintes, bem como pelo histórico de processamento do material. No caso dos aços inoxidáveis duplex o conjunto desses fatores estabelece propriedades que os confere destaque na aplicação em indústrias de prospecção de petróleo, química, petroquímica, de energia elétrica, papel e celulose, em que há exigência de resistência mecânica e tenacidade, aliadas à resistência à corrosão e corrosão sob tensão (BRANDI; SILVEIRA; VASCONCELLOS, 2010; MARTINS; CASTELETTI, 2005; MAGNABOSCO, 2009; VALERIANO, 2012).

Além da composição química, a microestrutura bifásica dos aços inoxidáveis duplex também é alcançada mediante processamento termo-mecânico ao qual este material é submetido durante sua fabricação (AMARO, 2006). Na Figura 3 é apresentada a microestrutura típica do aço inoxidável duplex como fundido (a) e como laminado (b), evidenciando a distribuição da austenita (fase clara) na matriz ferrítica (fase escura).

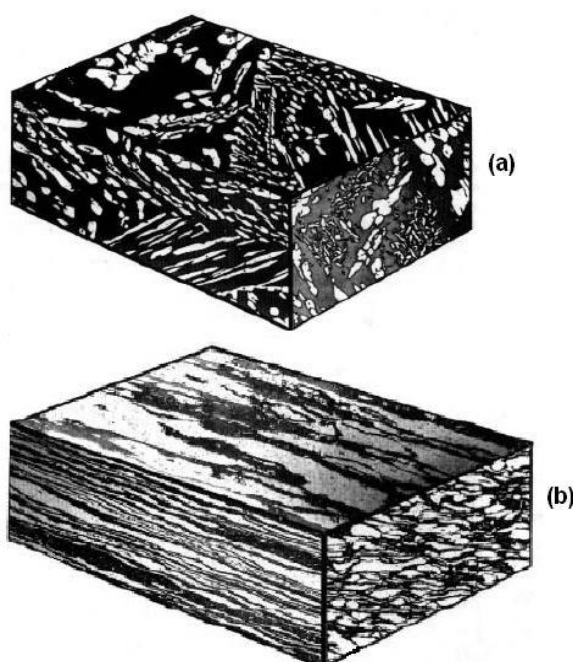


Figura 3 - Microestrutura esquemática típica do aço inoxidável duplex. (a) fundido; (b) chapa laminada a quente. Região clara: austenita; região escura: ferrita (HEMMER; GRONG, 1999).

Durante a solidificação dos aços inoxidáveis duplex, uma microestrutura completamente ferrítica (ferrita delta -  $\delta$ ) é formada e a transformação parcial da austenita ocorre durante o resfriamento produzindo precipitados de austenita na matriz de ferrita. Estes eventos, que ocorrem em temperaturas elevadas, são governados por difusão (AMARO, 2006). Através de um diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni, semelhante ao mostrado na Figura 1, pode-se entender a formação da microestrutura bifásica dos aços inoxidáveis duplex, apesar da existência de outros elementos de liga em sua composição (VASCONCELLOS, 2008; AMARO, 2006).

A formação de austenita ocorre entre 650°C e 1200°C por nucleação e crescimento, ocorrendo, inicialmente, a precipitação da austenita nos contornos de grão ferrita e crescimento com morfologia Widmanstätten dentro dos grãos, e posteriormente, ocorre sua precipitação na forma de ilhas de lamelas intragranulares.

Como a partição dos elementos entre austenita e ferrita é conduzida pelo fenômeno da difusão, o coeficiente de partição depende da taxa de resfriamento a que é submetido o aço. O resfriamento lento favorece a partição dos elementos entre as duas fases, baseado nas características termodinâmicas de cada elemento, já quando o resfriamento é rápido, a difusão dos elementos é inibida (BONOLLO; TIZIANI; FERRO, 2009). Geralmente, as taxas de resfriamento mais rápidas favorecem a retenção de ferrita (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

Durante o trabalho a quente (entre 1050°C e 1200°C) a microestrutura formada nos aços inoxidáveis duplex é de lamelas alternadas de ferrita e austenita. A formação dessa microestrutura lamelar é induzida pelo fato de que a energia de interface ferrita/austenita é menor que as energias dos contornos de grão ferrita e austenita (PADILHA; PLAUT, 2009).

Devido às grandes adições de elementos de liga, a microestrutura de aços inoxidáveis duplex é potencialmente instável e pode levar à precipitação de fases intermetálicas, especialmente as fases sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ),  $\text{Cr}_2\text{N}$ , austenita secundária ( $\gamma_2$ ) e carbonetos do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{M}_7\text{C}_3$ , quando expostos a determinadas condições, no intervalo de temperatura de 300-1000°C (KASHIWAR et al., 2012; ESCRIBA et al., 2010; MARTINS; FORTI, 2008). A adição de Mo, por exemplo, segundo Pardal (2009), aumenta a taxa de precipitação de compostos intermetálicos e estende o intervalo de estabilidade da formação destes compostos em altas

temperaturas. Essas fases podem ser formadas durante a solidificação da liga, mediante tratamentos térmicos posteriores, processos de deformação plástica, processos de soldagem, ou mesmo devido ao envelhecimento durante o seu uso, diminuindo a vida útil do material (SATHIRACHINDA et al., 2011).

A presença de fases intermetálicas diminui significativamente a resistência à corrosão, e comprometem as propriedades mecânicas do aço, pois provocam uma distribuição diferenciada dos elementos de liga (BONOLLO; TIZIANI; FERRO, 2009; ALVAREZ-ARMAS, 2008). Fases intermetálicas, tais como chi ( $\chi$ ) e sigma ( $\sigma$ ), são ricas em Cr, Mo e Ni, resultando na deficiência desses elementos na matriz em regiões adjacentes a estas fases (KASHIWAR et al., 2012; ESCRIBA et al., 2010). Estas fases geralmente coexistem e é muito difícil separar as contribuições relativas de cada uma (MAGNABOSCO, 2009).

Assim, além da composição, o tratamento térmico empregado no aço é outro fator que favorece a obtenção da combinação desejada de propriedades no aço duplex, influenciando na mudança da microestrutura e na obtenção da fração volumétrica de cada fase (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007; VASCONCELLOS, 2008).

### **2.2.1 Tratamento térmico**

De acordo com Callister (2008), o processo de fabricação estabelece o desenvolvimento de propriedades específicas nas ligas, porém, é possível induzir modificações suplementares em suas características pela aplicação de tratamentos térmicos adequados. Da mesma forma, Gracioso (2003) ressalta que um melhor desempenho das propriedades mecânicas, para uma mesma composição química e processo de fabricação, ocorrerá, basicamente, através do correto emprego de tratamentos térmicos.

Segundo Askeland e Phulé (2008), a aplicação de tratamentos térmicos envolve transformação de fase de estado sólido de forma a se obter uma distribuição uniforme das fases na microestrutura, estabelecendo assim, as propriedades dos materiais, dado que cada fase proporciona uma característica específica.

São diversos os resultados que podem ser obtidos pelo emprego de tratamentos térmicos em aços, como, por exemplo, alívio de tensões, aumento ou diminuição da dureza, da resistência mecânica, da ductilidade, da resistência ao desgaste, à corrosão ou ao calor, dentre outros (GONÇALVES; MARTINS, 2008). Porém, não é possível alcançar todos esses objetivos simultaneamente, de forma que, na maioria das vezes, o desenvolvimento de uma determinada propriedade, envolve o prejuízo de outra.

Assim, ressalta-se a importância da escolha adequada do método de tratamento térmico, considerando os fatores que influenciam sua realização – aquecimento, tempo de permanência à temperatura de aquecimento, resfriamento e atmosfera do forno – de maneira a se obter o conjunto de propriedades desejadas para aço, conforme a aplicação a que se destina (GONÇALVES; MARTINS, 2008).

Em aços inoxidáveis duplex são numerosas as mudanças estruturais que podem ocorrer durante tratamentos térmicos. A maioria dessas transformações está relacionada à ferrita, pois a taxa de difusão nesta fase é consideravelmente mais alta que na austenita, principalmente por apresentar menor parâmetro de rede em sua estrutura cristalina (PARDAL, 2009). Além disso, a ferrita é enriquecida com Cr e Mo, que são conhecidos por promover a precipitação de fases intermetálicas. A solubilidade destes elementos diminui na ferrita conforme o decréscimo da temperatura, aumentando a probabilidade de precipitação destes compostos durante o tratamento térmico (GUNN, 2003; VASCONCELLOS, 2008).

Observa-se na Figura 4, a influência dos parâmetros de tratamento térmico nas transformações de fases. Enquanto a temperatura determina o tipo de transformação, o tempo influencia na intensidade dessas transformações. No caso da fase sigma, por exemplo, que pode ser formada entre as temperaturas de 600° e 1000°C, é possível observar que basta um tempo de exposição de aproximadamente três minutos a uma temperatura de 900°C para que ocorra a sua formação.

Porém, conforme analisaram Otárola et al. (2005 apud PARDAL, 2009) a taxa de resfriamento também é um parâmetro determinante. Ela pode afetar ambas as variáveis (temperatura e tempo), pois durante um resfriamento lento as fases formadas durante o tratamento isotérmico continuam evoluindo, assim como também novas transformações podem ocorrer quando domínios com temperaturas menores são atravessados.

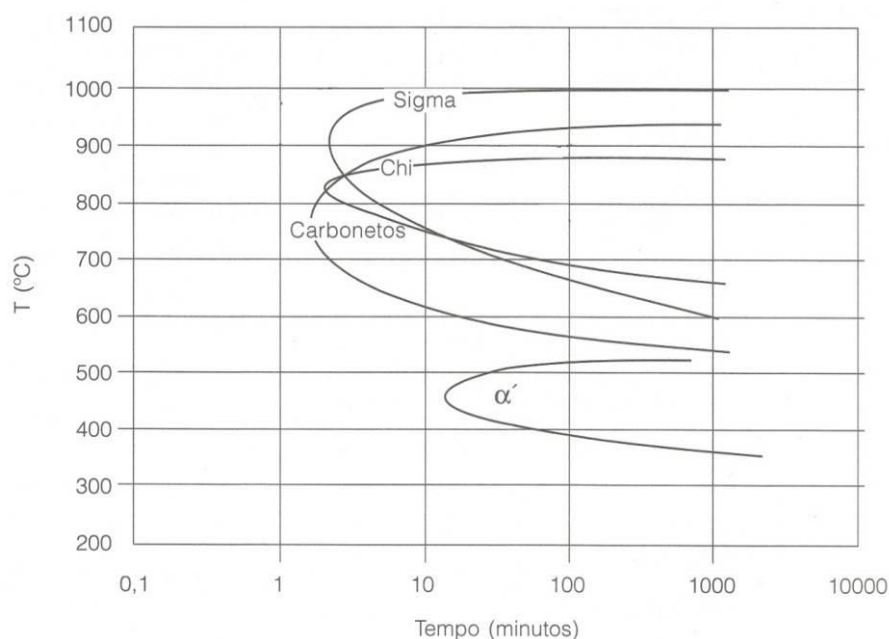


Figura 4 - Curva de transformação isotérmica de precipitação de fases em um aço inoxidável duplex UNS S31803 solubilizado a 1050°C (SILVA; MEI, 2010) adaptada.

Ghosh e Mondal (2008) observam, após um tratamento térmico a 1300 °C seguido de resfriamento rápido, a presença predominante de ferrita e a nucleação da austenita nos contornos de grão da ferrita de um aço duplex UNS S31803. Esse resultado concorda com o exposto por Seiurin e Sandström (2006) que observam ainda que, mediante baixas taxas de resfriamento, a austenita pode precipitar no interior do grão ferrítico.

Segundo Pardal (2009), tratamentos térmicos no intervalo de temperaturas entre 1100°C e 1200°C podem ter uma grande influência na microestrutura de uma liga duplex. Os grãos de austenita podem tomar a forma equiaxial em tratamentos prolongados em altas temperaturas, ou podem se tornar aciculares com um tipo de estrutura Widmanstätten, para taxas intermediárias de resfriamento. Também, uma microestrutura dual consistindo de grãos grosseiros e finos de austenita pode ser obtida mediante diversos estágios de solubilização. Além disso, a temperatura de solubilização tem influência sobre o tempo total necessário para conclusão da transformação e a morfologia da austenita secundária ( $\gamma_2$ ). Uma temperatura de solubilização maior produz uma ferrita com menor teor de cromo, isso aumenta o tempo necessário para a transformação  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$  e produz uma  $\gamma_2$  em forma de agulha intergranular (LAI; WONG; LI, 1995).

De uma forma geral, o tratamento de solubilização nos aços inoxidáveis duplex é feito a fim de obter o ajuste das proporções das fases ferrita e austenita, e solubilizar as fases secundárias formadas durante o resfriamento, o que confere ao aço melhores propriedades. Esse tratamento é feito comumente levando o aço a temperaturas entre 1000°C e 1200°C com posterior resfriamento rápido para que não haja precipitação de fases intermetálicas (BORBA; MAGNABOSCO, 2008).

### **2.2.2 Outras fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex**

Conforme discutido anteriormente, a microestrutura básica dos aços inoxidáveis duplex pode se tornar instável, levando à coexistência de outras fases além da austenita e ferrita. Isso ocorre porque, em determinadas temperaturas, o equilíbrio termodinâmico meta estável é quebrado e o material busca uma condição termodinâmica mais estável, através da precipitação de fases intermetálicas, levando ao desbalanceamento microestrutural entre ferrita e austenita (MARTINS; CASTELETTI, 2005).

Na maioria dos casos, a formação dessas fases é indesejável, pois afetam adversamente as propriedades mecânicas e as de corrosão desses materiais (BONOLLO; TIZIANI; FERRO, 2009), como o aumento de dureza, a formação de zonas empobrecidas em cromo na microestrutura e a alteração na composição química (BRANDI; SILVEIRA; VASCONCELLOS, 2010), de modo que é necessário um processo cuidadoso para evitar ou minimizar a sua formação (PADILHA; PLAUT, 2009; ESCRIBA et al., 2010).

A seguir é apresentada uma descrição abrangente das fases de maior interesse que são observadas em aços inoxidáveis duplex. A característica, disposição e morfologia dessas fases variam conforme os parâmetros de tratamento térmicos empregados e composição química da liga, afetando as diversas propriedades já citadas.

### 2.2.2.1 Fase sigma ( $\sigma$ )

A fase sigma é extremamente dura, frágil, não magnética, apresenta uma estrutura tetragonal e causa fragilização quando precipitada na estrutura de um material (BORSATO, 2006; SOUZA JR et al., 2007; HUANG; SHIH, 2005; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Devido a sua fragilidade, a tenacidade ao impacto e a ductilidade do material são fortemente reduzidas mesmo por pequenos teores desta fase (GHOSH; MONDAL, 2008). Por ser uma fase rica em cromo, molibdênio e silício, provoca o empobrecimento desses elementos nas regiões vizinhas (HUANG; SHIH, 2005), tornando essas regiões mais susceptíveis à corrosão (ROLDÃO, 2010).

A fase sigma se forma por resfriamento contínuo e lento a partir de 1000°C, ou por exposição isotérmica no intervalo de 600°C a 1000°C, sendo mais rápida na faixa de 700°C a 900°C, através de uma reação eutetóide ( $\alpha \rightarrow \gamma_2 + \sigma$ ) em que a ferrita ( $\alpha$ ) decompõe-se em fase sigma ( $\sigma$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ) com disposição lamelar ou então divorciada (MAGNABOSCO, 2001; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007; GHOSH; MONDAL, 2008; SOUZA JR et al., 2007; BORSATO, 2006; ESCRIBA et al., 2009).

Sua formação ocorre inicialmente nas interfaces ferrita/austenita e/ou nos contornos de grãos ferrita/ferrita e cresce no interior do grão de ferrita, conforme mostrado na Figura 5 (PADILHA; PLAUT, 2009; MAGNABOSCO, 2009; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007; ESCRIBA et al., 2010).

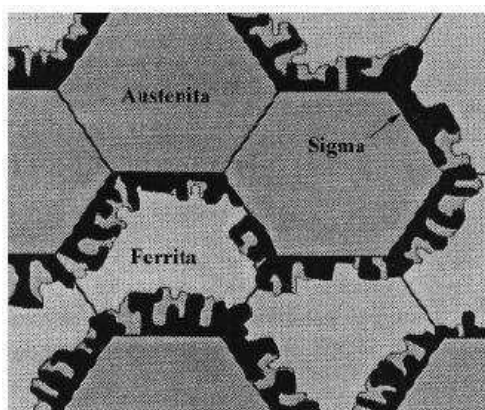


Figura 5 - Modelo de nucleação e crescimento da fase sigma (REICK; POHL; PADILHA, 1990).



De acordo com Vasconcellos (2008), a cinética para a precipitação da fase  $\sigma$  é influenciada por diversos fatores como, por exemplo, composição química da liga e tamanho de grão da ferrita. Quanto maior o tamanho de grão da ferrita, maior é o tempo necessário, a uma dada temperatura, para o início de precipitação dessa fase, pois menor será a densidade volumétrica de contornos de grão para sua nucleação.

Altos teores de Cr e Mo favorecem a precipitação da fase  $\sigma$ , reduzindo o tempo necessário para sua precipitação e ampliando a sua área de estabilidade através de maiores temperaturas. Outro elemento que influencia a cinética de precipitação da fase  $\sigma$  é o Ni. O aumento no teor desse elemento diminui a fração total de fase  $\sigma$ , porém diminui o tempo necessário para o início de sua precipitação. (MACHADO; PADILHA, 1996).

A presença da fase sigma pode ser detectada e medida através do ensaio de dureza do material, pois esta propriedade está estritamente ligada à porcentagem de fase sigma formada, conforme demonstrado por Ghosh e Mondal (2008), demonstrado pela Figura 6. Observa-se que em temperaturas em que a fase sigma ocorre mais rapidamente, a dureza do material aumenta. Assim, quanto maior a dureza, maior será a quantidade de fase sigma (ROLDÃO, 2010).

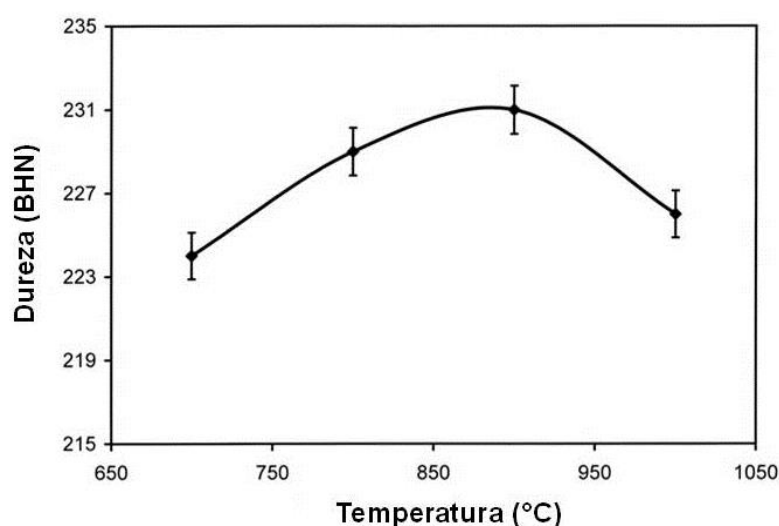


Figura 6 - Variação da dureza em corpos de prova tratados termicamente (GHOSH; MODAL, 2008)

A fase sigma pode apresentar duas formas: morfologia maciça presente em temperaturas mais altas (900°C) e morfologia lamelar presente em temperaturas

mais baixas (700°C), decorrentes de crescimento competitivo (BORBA; MAGNABOSCO, 2008; PARDAL, 2009).

#### 2.2.2.2 Fase chi ( $\chi$ )

A fase chi ( $\chi$ ), assim como a sigma ( $\sigma$ ), é enriquecida de Cr e Mo, é também frágil e indesejável num aço inoxidável duplex por comprometer tanto a tenacidade quanto à resistência à corrosão do material (MAGNABOSCO, 2001; VASCONCELLOS, 2008; LOUREIRO, 2010). Ela apresenta características similares à fase sigma, e frequentemente as duas coexistem, fato que dificulta o seu estudo de forma isolada (PARDAL, 2009). É considerada menos importante que a fase  $\sigma$ , pois sua ocorrência é menos frequente nas ligas (ESCRIBA et al., 2009).

Em geral, sua presença é associada à presença de fase  $\sigma$ , embora o cotovelo de sua curva em C (curva TTT) geralmente apareça em temperaturas mais baixas e com menores tempos de exposição (VASCONCELLOS, 2008; LOUREIRO, 2010). Ela é metaestável, formada em etapas iniciais de tratamento, preferencialmente nos contornos de grão  $\alpha/\alpha$  e  $\alpha/\gamma$ , transformando-se na fase sigma em tratamentos por tempos prolongados, em faixas de temperatura de 600°C a 900°C (PARDAL, 2009; VALERIANO, 2012; ESCRIBA et al., 2010; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007; VASCONCELLOS, 2008; LOUREIRO, 2010). Assim, a fase chi atua como precursora de fase sigma.

A precipitação da fase chi está relacionada com a presença de Mo, e esta fase possui maior teor deste elemento do que a fase sigma (ESCRIBA et al., 2009). A Figura 7 mostra a coprecipitação de ambas as fases ( $\sigma$  e  $\chi$ ) para um aço inoxidável duplex SAF 2205.

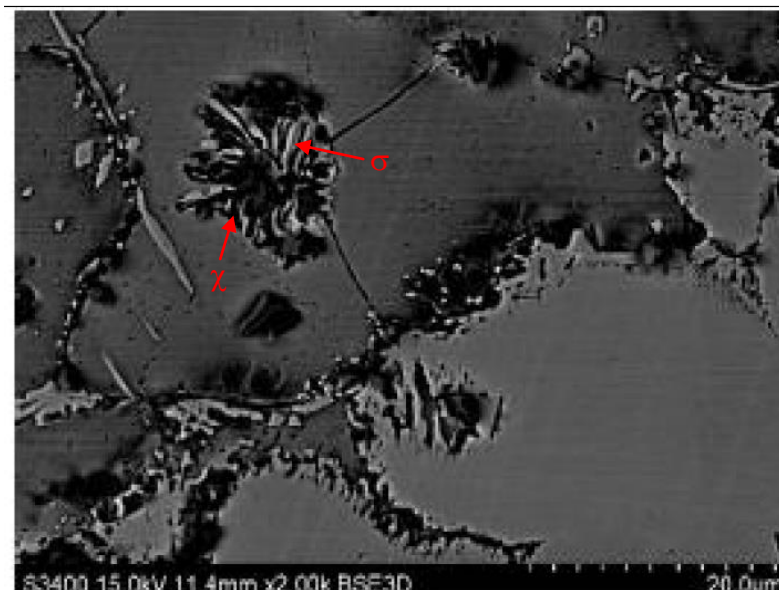


Figura 7 - Coexistência das fases  $\chi$  e  $\sigma$  para uma amostra tratada termicamente a 750°C durante 5 horas (MICHALSKA; SOZANSKA, 2006).

### 2.2.2.3 Fase alfa linha ( $\alpha'$ )

A formação da fase  $\alpha'$  é resultante da separação da ferrita das ligas Fe-Cr em uma fase alfa rica em ferro ( $\alpha_{Fe}$ ) e uma fase alfa linha rica em cromo ( $\alpha'$ ) que possui estrutura cúbica de corpo centrado (MÉLO, 2010). A formação de  $\alpha'$  pode ocorrer por dois mecanismos: nucleação e crescimento, quando o teor de cromo na ferrita é relativamente baixo, e por decomposição espinoidal, quando o teor de cromo nesta mesma fase é maior (VASCONCELLOS, 2008). Porém, existe também dependência da temperatura de tratamento no mecanismo de decomposição (PARDAL, 2009).

Em aços inoxidáveis duplex, a formação desta fase acontece no intervalo entre 300°C e 550°C, mas o intervalo é regido principalmente pela composição química da liga (PARDAL, 2009). Segundo Magnabosco (2001), o fenômeno de formação de  $\alpha'$  nos aços inoxidáveis dúplex é de particular interesse no envelhecimento entre 450°C e 500°C, levando ao fenômeno de fragilização a 475°C. A fragilização da ferrita é associada a um considerável aumento do limite de escoamento e da dureza do material, bem como diminuição na tenacidade e uma diminuição brusca da resistência à corrosão (GUNN, 1997; VALERIANO, 2012).

A avaliação de Weng, Chen e Yang (2004) sobre o comportamento da ferrita e da austenita, separadamente, com relação à variação da microdureza de amostras tratadas termicamente a 475°C e 500°C, demonstra que enquanto a ferrita sofre um aumento significativo na microdureza, o mesmo parâmetro para a austenita permanece inalterado. Essa constatação sugere que a fragilização do aço está intimamente relacionada ao endurecimento da ferrita devido ao envelhecimento, e que esta não ocorre apenas a 475°C.

#### **2.2.2.4 Austenita secundária ( $\gamma_2$ )**

De acordo com Amaro (2006), a formação da austenita secundária nos aços inoxidáveis duplex é resultado da busca pelo equilíbrio termodinâmico da microestrutura da liga. A presença da austenita secundária, em relação à composição química, distribuição, posição e morfologia da fase, causam uma perda no balanço químico entre ferrita e austenita e uma redução local na resistência à corrosão da liga.

A austenita secundária pode ser formada em um tempo relativamente curto e por diferentes mecanismos, dependendo da temperatura envolvida (VASCONCELLOS, 2008). Abaixo de 650°C, a austenita secundária precipita isotermicamente, possui uma composição similar à da ferrita, sugerindo uma transformação adifusional, com características similares à formação da martensita. (PARDAL, 2009)

Em temperaturas superiores a 650°C, em que a difusão ocorre mais rapidamente, muitas formas de austenita podem precipitar (VASCONCELLOS, 2008). O mecanismo de formação desta austenita envolve difusão e ela se encontra enriquecida em Ni se comparada com a matriz ferrítica, porém, os teores de Cr e N são substancialmente menores que na austenita primária (PARDAL, 2009).

Entre 700 e 900°C pode suceder a reação eutetóide do tipo  $\gamma_2 + \sigma$  (PARDAL, 2009). Neste caso, a formação da  $\gamma_2$  é provocada pela precipitação da fase  $\sigma$ , em que o cromo é absorvido e o níquel é rejeitado para regiões adjacentes, promovendo o empobrecimento da matriz ferrítica em Cr e Mo (SMUK, 2004 apud

VASCONCELLOS, 2008; VALERIANO, 2012). Assim,  $\gamma_2$  é mais pobre em Cr, Mo e N do que a austenita original e isso causa uma queda considerável na resistência à corrosão do aço (MAGNABOSCO, 2009).

Londoño (1997) demonstrou em seu estudo dois mecanismos de formação da austenita secundária em aços inoxidáveis superduplex, a partir da austenita existente e por nucleação no interior da ferrita, nos nitretos de cromo previamente precipitados ou em inclusões presentes nesta fase (Figura 8).

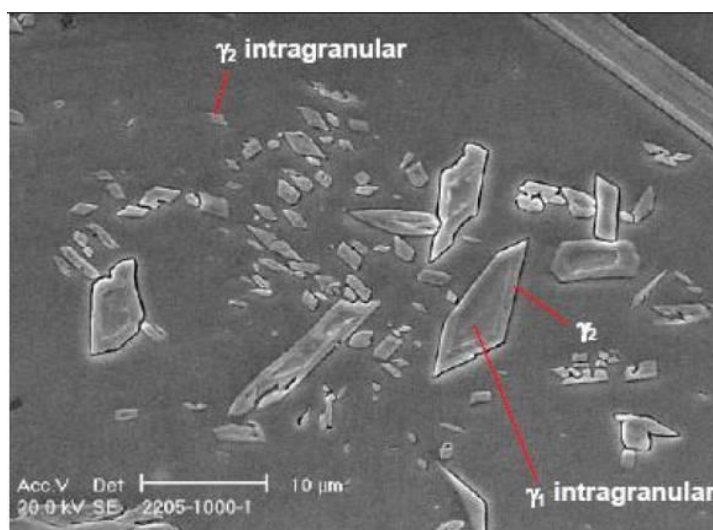


Figura 8 - Micrografia mostrando a precipitação de  $\gamma_2$  a partir da austenita e no interior do grão de ferrita de um aço inoxidável UNS S32205 (LONDOÑO, 1997).

### 2.2.3 Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex

Dentre as principais propriedades dos aços inoxidáveis duplex pode-se citar a elevada resistência mecânica, principalmente devido ao efeito do refino de grão obtido pela estrutura bifásica e ao endurecimento por solução sólida produzido essencialmente pelo nitrogênio (VALERIANO, 2012; PARDAL, 2009). Conforme se observa na Tabela 2, esses aços apresentam altos valores de tensão de escoamento e de limite de resistência, o que confirma os altos valores de resistência mecânica dos aços inoxidáveis duplex. Essa combinação de propriedades os torna extensamente empregáveis em equipamentos de processo, pois requerem menor espessura de parede, conduzindo a economias (PARDAL, 2009).

Apesar da alta resistência mecânica, os aços inoxidáveis duplex exibem boa ductilidade e tenacidade, resultado da presença da austenita na estrutura, apresentam uma boa resistência à erosão e à fadiga, elevada absorção de energia ao impacto, baixa expansão térmica e boa soldabilidade (PARDAL, 2009; RIBEIRO; SANTOS, 2009).

Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex à temperatura ambiente selecionados na norma ASTM A790 (RIBEIRO; SANTOS, 2009).

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

### 2.3 Corrosão em materiais metálicos

O fenômeno da corrosão pode ser entendido como a deterioração do material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos (CALLISTER, 2008). É um fenômeno de interface (material/meio), que se manifesta através de reações químicas irreversíveis acompanhadas da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou da dissolução de uma espécie química do meio no material (GEMELLI, 2001).

Para os materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente eletroquímico, processo também denominado de corrosão úmida, em que os materiais são expostos a ambientes em presença de umidade (em contato com o ar atmosférico, submersos em solo úmido, ou em soluções aquosas) (CALLISTER, 2008; GEMELLI, 2001; RAMANATHAN, 198-).

A corrosão de natureza eletroquímica representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea. Neste processo há essencialmente dois tipos de reação ocorrendo: a reação anódica ou de oxidação, que é a corrosão propriamente dita, caracterizada pela produção de elétrons e íons metálicos, e a reação catódica, ou de redução, caracterizada pelo consumo de elétrons produzidos no processo anódico (CALLISTER, 2008; RAMANATHAN, 198-;). A taxa total de oxidação deve ser igual à de redução de forma que não haja acúmulo líquido de cargas dos elétrons e íons (CALLISTER, 2008; FONTANA, 1987).

Assim, o processo de corrosão eletroquímica envolve necessariamente anodos (onde ocorre oxidação) e catodos (onde ocorre redução) – também conhecidos como eletrodos, que podem consistir de dois metais diferentes ou áreas diferentes do mesmo metal – além de eletrólitos (RAMANATHAN, 198-).

A reação global do processo, então, envolve a transferência de cargas na interface material/solução, ou seja, transferência de cargas entre eletrodo e eletrólito (GEMELLI, 2001; RAMANATHAN, 198-).

Essa reação provoca a geração ou o consumo de corrente elétrica e, de acordo com a lei de Faraday, a intensidade de corrente é proporcional à velocidade de reação nessa interface, conforme equações (3) e (4) (GEMELLI, 2001).

$$i_a = n F v_a \quad (3)$$

$$i_c = - n F v_c \quad (4)$$

em que:

$i_a$  = intensidade de corrente anódica

$i_c$  = intensidade de corrente catódica

$n$  = número de elétrons que participam da reação

$F$  = constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C/mol}$ )

$v_a$  = velocidade da reação anódica

$v_c$  = velocidade da reação catódica

Quando  $v_a = v_c$ , tem-se um estado de equilíbrio, e a soma da corrente total que circula é igual a zero.

A Figura 9 mostra a representação de uma célula eletroquímica, que consiste de um sistema composto de dois eletrodos, conectados eletricamente por um fio condutor e parcialmente imersos em um eletrólito líquido.

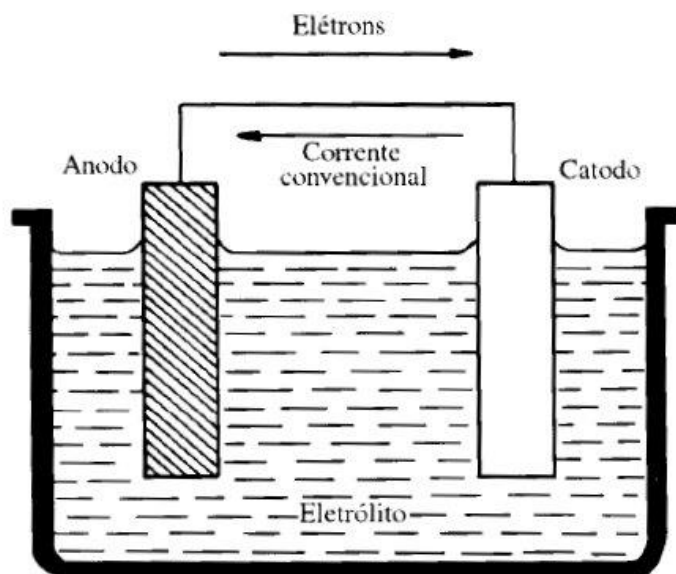


Figura 9 - Esquema de uma célula eletroquímica (GENTIL, 1996).

Para este caso, a intensidade de corrente também depende da diferença de potencial,  $E$ , entre os dois eletrodos e da resistência,  $R$ , dos condutores, conforme Equação (5) (GEMELLI, 2001).

$$i = \frac{E}{R} \quad (5)$$

Os materiais metálicos não se oxidam com o mesmo grau de facilidade, assim, os diversos pares de eletrodos possuem diferentes voltagens, sendo a magnitude dessa voltagem uma representação da força motriz para as reações eletroquímicas de oxidação e redução. Dessa forma, os materiais metálicos podem ser classificados de acordo com a sua tendência em sofrer oxidação (CALLISTER, 2008).



### 2.3.1 Polarização

O deslocamento do potencial ( $E'$ ) de cada potencial de eletrodo do seu valor de equilíbrio ( $E$ ), quando a interface metal/solução é perturbada pela passagem de uma corrente elétrica, é denominado de polarização e a magnitude desse deslocamento é o sobrepotencial ( $\eta$ ), dado pela Equação 6 (CALLISTER, 2008; RAMANATHAN, 198-).

$$\eta = E' - E \quad (6)$$

Os fenômenos de polarização podem ocorrer pela presença de meio oxidante, diferenças de concentração iônica, diferença de temperatura e aeração e pela presença de uma fonte externa, podendo ser dividida em dois tipos principais – ativação e concentração (CALLISTER, 2008; FONTANA, 1987).

Na polarização por ativação a taxa de reação é controlada pela etapa do processo eletroquímico que ocorre à taxa mais lenta, impondo uma barreira de energia de ativação que limita a taxa de reação. E na polarização por concentração as reações estão limitadas pela difusão de íons na solução (CALLISTER, 2008; FONTANA, 1987).

A relação entre a sobrevoltagem,  $\eta$ , e a densidade de corrente,  $I$ , é dada pela Equação (7), chamada de Equação de Tafel (CALLISTER, 2008; RAMANATHAN, 198-).

$$\eta = \pm \beta \log \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

onde:

$\eta$  = sobretensão aplicada;

$\beta$  = constante de Tafel;

$I$  = densidade de corrente resultante da polarização (anódica ou catódica);

$I_0$  = densidade de corrente de troca do sistema.

Como mencionado anteriormente, a velocidade das reações de eletrodo depende do potencial e varia linearmente com a densidade de corrente, de acordo com a lei de Faraday. Medindo-se a densidade de corrente em função do potencial, ou vice-versa, obtém-se uma curva de polarização que permite avaliar a influência da polarização sobre a densidade de corrente, fornecendo informações sobre a cinética das reações de eletrodo (GEMELLI, 2001).

As Figuras 10 e 11 mostram as curvas de polarização anódica e catódica, em que as densidades de corrente anódica,  $i_a$ , e catódica,  $i_c$ , assume valores positivo e negativo, respectivamente.

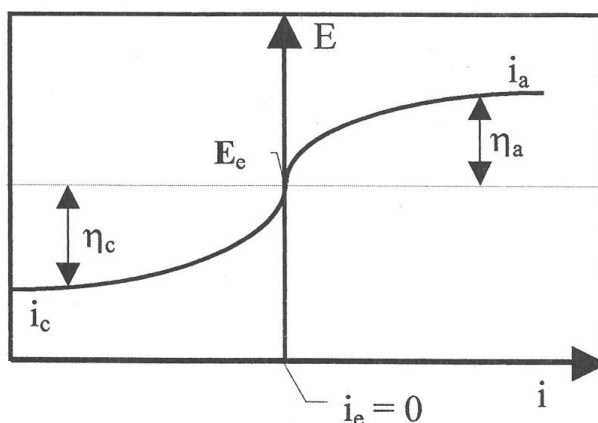


Figura 10 - Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ), mostrando que no potencial de equilíbrio,  $E_e$ , a densidade de corrente,  $i_e$ , assume valor nulo (FONTANA, 1987).

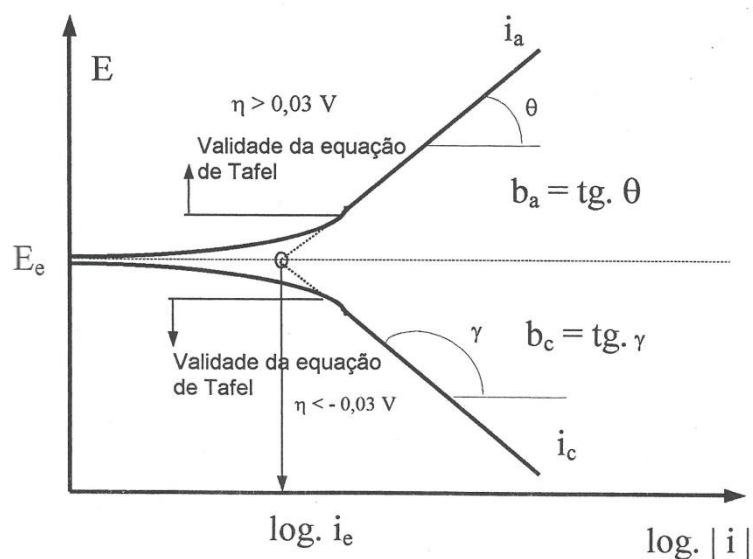


Figura 11 - Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) em função das densidades de corrente em escala logarítmica (FONTANA, 1987) modificado.

A vantagem em utilizar a representação da densidade de corrente em escala logarítmica é que, nestas curvas, a parte em que é válida a equação de Tafel é reta. Além disso, neste caso, é possível obter o coeficiente de Tafel e a densidade de corrente do equilíbrio pela interseção das retas com o eixo de  $\log |i|$  passando pelo potencial de equilíbrio,  $E_e$ , em que se tem  $\eta=0$  e  $i=i_e$ .

### 2.3.2 Passividade

O fenômeno denominado passividade metálica se refere à perda de reatividade química que determinados metais e ligas apresentam sob condições ambientais específicas, em que se tornam inertes, ou seja, se comportam como metais nobres (FONTANA, 1987; CALLISTER, 2008; LIMA, 2007). O comportamento passivo é resultado do próprio processo corrosivo em que há a formação de uma película de óxido muito fina e altamente aderente sobre a superfície do metal, que isola o metal do meio corrosivo e serve como barreira protetora, reduzindo a taxa de corrosão a valores desprezíveis (STROBEL FILHO, 2005; VALERIANO, 2012; MARTINS, 2006).

A formação dessa camada protetora contra a corrosão depende do material e do meio no qual o metal se encontra imerso (LIMA, 2007). No que diz respeito ao metal, a passivação depende de sua composição química, ou seja, da presença de elementos capazes de formar uma camada de óxido em sua superfície (MIRANDA, 2011). Este fenômeno é exibido pelo cromo, ferro, níquel, titânio e muitas de suas ligas (CALLISTER, 2008; FONTANA, 1987). Em relação à solução na qual o metal se encontra imerso, a formação do filme passivo depende principalmente do pH e do poder de oxidação da solução, ou seja, da taxa em que as reações catódicas consomem elétrons e da concentração dos reagentes oxidantes (FONTANA, 1987; MIRANDA, 2011).

A passividade conferida ao metal depende das propriedades química, física e mecânica do filme de óxido, como baixa condutividade iônica, baixa solubilidade no eletrólito, resistência mecânica, entre outras (MARTINS, 2006). Se danificado, ele normalmente se refaz rapidamente. No entanto, uma alteração na natureza do ambiente pode fazer com que um material passivado se reverta para um estado

ativo (CALLISTER, 2008). Assim, a velocidade com que este filme se forma, a dificuldade com que ele se rompe e se re-estabelece também são parâmetros importantes no estudo da resistência à corrosão dos metais com capacidade de passivação (MIRANDA, 2011).

O fenômeno de passivação pode ser explicado através das curvas de polarização que possibilitam verificar alguns parâmetros para o entendimento do comportamento à corrosão de metais (MARTINS, 2006). A curva apresentada na Figura 12 ilustra o comportamento de um metal que apresenta o fenômeno de passividade.

Pela Figura 12 observa-se que o comportamento de um metal ou liga pode ser dividido em três regiões: ativa, passiva e transpassiva (FONTANA, 1987). Para baixos valores de potencial, dentro da região ativa, o comportamento é linear, como acontece para os metais normais (CALLISTER, 2008). Nesta região, quando o potencial é aumentado acima do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), e até um potencial chamado potencial de passivação ( $E_{\text{pp}}$ ), a densidade de corrente aumenta até atingir um valor crítico ( $i_{\text{crítica}}$ ) chamado de corrente de transição ativa-passiva. Neste intervalo de potencial e de corrente ocorre a formação do filme passivo, sendo sua taxa de crescimento limitada pela transferência de carga na interface metal/filme ou na interface filme/solução (MARTINS, 2006; STROBEL FILHO, 2005).

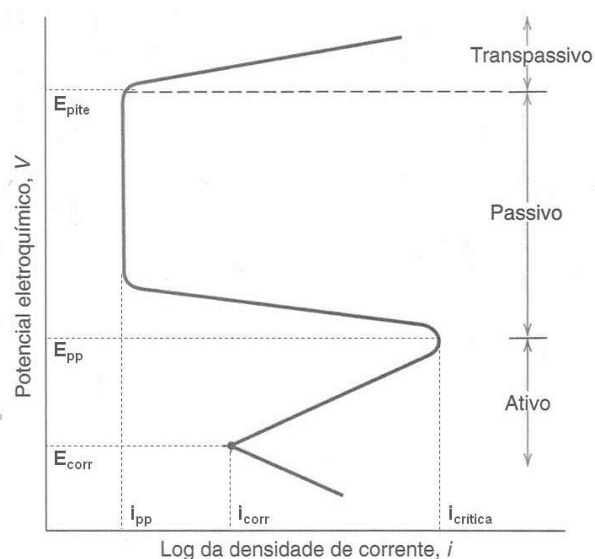


Figura 12 - Curva de polarização esquemática para um metal que exibe transição ativa-passiva (CALLISTER, 2008, p. 22) modificada.

A partir do potencial de passivação, com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui repentinamente até um valor muito baixo, o qual permanece independente do potencial, originando a chamada região passiva, quando toda a superfície do metal fica recoberta pelo filme de óxido (CALLISTER, 2008; STROBEL FILHO, 2005).

Finalmente, em valores ainda maiores de potencial, a densidade de corrente aumenta novamente, provocando a quebra da camada passiva e o início da corrosão na região transpassiva (CALLISTER, 2008; STROBEL FILHO, 2005; MARTINS, 2006). A quebra da passividade por fatores eletroquímicos pode ocorrer se a película protetora apresentar pontos fracos originados da heterogeneidade do metal base, ou pode ser provocada pelo meio, como no ataque por íons de  $\text{Cl}^-$  em solução (STROBEL FILHO, 2005).

Assim, a passividade pode ser definida como um estado da superfície do metal caracterizado pela baixa taxa de corrosão em uma região que é fortemente oxidante para o metal (CALLISTER, 2002; ASM, 2003).

### 2.3.3 Formas de corrosão

De acordo com Callister (2008) e Fontana (1987), é conveniente classificar a corrosão de acordo com a maneira pela qual ela se manifesta. A base para esta classificação considera a morfologia, as causas ou mecanismos, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque (GENTIL, 1996).

São basicamente oito formas de corrosão metálica: uniforme, galvânica, em frestas, por pites, intergranular, por lixívia seletiva, erosão-corrosão e corrosão sob tensão (CALLISTER, 2008; FONTANA, 1987; RAMANATHAN, 198-).

- O ataque uniforme é uma forma de corrosão eletroquímica que ocorre com intensidade equivalente ao longo de toda superfície exposta e forma carepa.
- A corrosão galvânica ocorre quando dois metais ou ligas de diferentes composições estão eletricamente ligados e expostos a um eletrólito. O metal menos nobre e mais reativo sofrerá corrosão; o metal mais inerte, o catodo, não sofrerá corrosão.

- Corrosão em frestas pode ocorrer devido à diferença de concentração de íons ou gases dissolvidos na solução eletrolítica e entre duas regiões da mesma peça do metal.
- A corrosão intergranular, como o próprio nome sugere, se caracteriza pela ocorrência da corrosão preferencialmente ao longo dos contornos de grão. Este tipo de corrosão é especialmente predominante em alguns aços inoxidáveis.
- A lixiviação seletiva é encontrada em ligas baseadas em solução sólida e ocorre quando um elemento ou constituinte é removido pelo processo de corrosão. O exemplo mais comum é a perda de zinco do latão, no qual zinco é seletivamente lixiviado da liga de latão cobre-zinco. As propriedades mecânicas da liga são significativamente prejudicadas, uma vez que apenas uma massa porosa de cobre permanece.
- A corrosão por erosão surge da ação combinada de ataque químico e abrasão ou desgaste mecânico como uma consequência de movimento de um fluido. Ela é especialmente nociva ou prejudicial às ligas que são passivadas pela formação de um filme superficial protetor; a ação abrasiva pode remover por erosão o filme, deixando exposta a superfície.
- A corrosão sob tensão resulta da ação combinada de uma tensão de tração aplicada e de um ambiente corrosivo. O comportamento de falha é característico daquele exibido por um material frágil, embora a liga metálica seja dúctil.

### **2.3.3.1 Corrosão por pite**

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade na superfície do metal. É frequentemente difícil de ser detectada devido ao pequeno tamanho das cavidades e por estarem normalmente cobertas com produtos de corrosão (FONTANA, 1987).

Este tipo de corrosão é característica de materiais que apresentam o fenômeno de passividade e resulta da atuação da pilha ativa-passiva em locais nos quais a camada passiva é rompida ou apresenta defeito superficial localizado, tal como descontinuidades mecânicas, heterogeneidades microestruturais ou variação na composição, onde se inicia o processo de corrosão (CALLISTER, 2008).

A corrosão por pite é uma das mais destrutivas e bruscas, pois apresenta uma perda de material pequena até que ocorra a falha (FONTANA, 1987; CALLISTER, 2008). Sua formação ocorre por nucleação, após a ruptura do filme passivo promovida geralmente por íons  $\text{Cl}^-$ , e crescimento, dado pela dissolução do metal base pela solução contida no interior do pite. A Figura 13 mostra esquematicamente a formação do pite e as reações que ocorrem no seu interior.

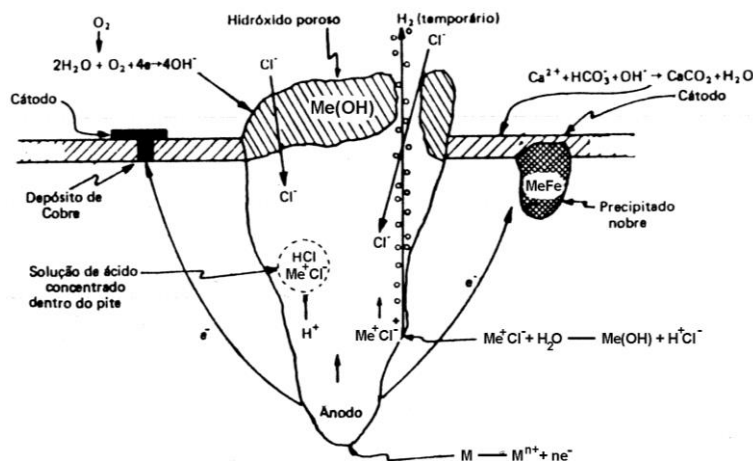
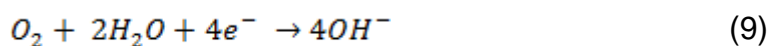
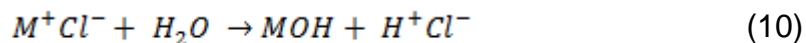


Figura 13 - Desenho esquemático que demonstra a formação de pites e as reações que ocorrem no seu interior (RAMANATHAN, 198-).

Após a sua nucleação, o crescimento do pite se dá por um processo autocatalítico, em que os produtos de corrosão no interior do pite produzem condições para que ele continue crescendo. Esse processo envolve a dissolução do metal pela reação anódica no interior do pite e o balanceamento pela reação catódica na superfície adjacente esgotando o reagente catódico (por exemplo, o oxigênio), o que pode ser representado pelas reações (8) e (9) (FRANKEL, 1998).



O aumento da concentração dos íons  $M^{n+}$  dentro do pite resulta na migração dos íons  $Cl^-$  para manter a neutralidade. O cloreto metálico formado ( $M^+Cl^-$ ) é hidrolisado pela água, formando hidróxido metálico e ácido livre, responsável pela diminuição do pH dentro do pite, conforme a reação (10) (FRANKEL, 1998).



Este fato demonstra que o desenvolvimento de pites não depende somente da propriedade do filme passivo, mas também da interface óxido/solução (STROBEL FILHO, 2005). A presença de espécies iônicas agressivas, como íons halogênios ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ), podem promover a redução dos potenciais de passivação de pite à medida que a concentração desses íons aumenta, conforme ilustrado na Figura 14 (curva ABCDE sem a presença de halogênios no meio e curva ABCXY com a presença de halogênios) (MARTINS, 2006; RAMANATHAN, 198-).

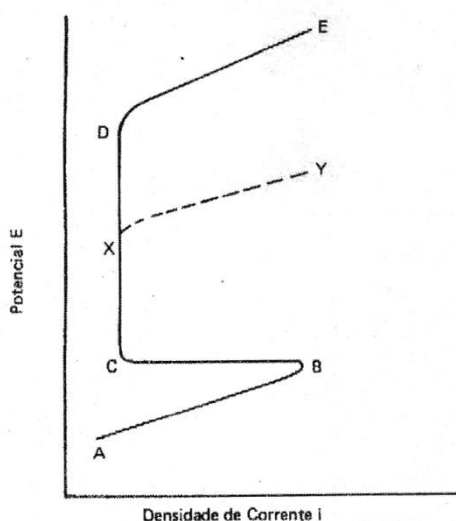


Figura 14 - Curva de polarização esquemática mostrando a influência da presença de íons halogênios na faixa de potencial passivo e no potencial de pite (RAMANATHAN, 198-).

Dessa forma, nota-se que o potencial de pite pode ser influenciado pela concentração do íon agressivo, porém, há outros fatores que também provocam alteração nesse potencial, como a composição, o pH, e a temperatura do meio, além da composição e da microestrutura da liga e de tratamentos superficiais ou térmicos no metal (FONTANA, 1987).



O aumento no teor de cromo e a adição de elementos como níquel, molibdênio e nitrogênio podem promover melhorias na corrosão por pite por melhorarem as propriedades físicas e químicas dos filmes passivos. Ao contrário, precipitados e fases secundárias podem promover a diminuição da resistência ao pite dos metais (STROBEL FILHO, 2005).

### 2.3.4 Avaliação dos processos corrosivos

Desde que os processos corrosivos em materiais metálicos são, em geral, de natureza eletroquímica, sua avaliação é extensivamente realizada utilizando-se técnicas eletroquímicas (RAMANATHAN, 198-). Estas técnicas oferecem ferramentas para o estudo dos mecanismos de corrosão, além de fornecer dados sobre a cinética das reações de corrosão de forma prática e dinâmica. Elas são baseadas na obtenção das curvas de polarização, com o auxílio de um potenciostato, para se determinar a variação da corrente em função do potencial aplicado, segundo a equação (11), conhecida como Equação de Butler-Volmer (TAIT, 1994).

$$I = I_{corr} \left( \exp \left[ \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right) \quad (11)$$

Onde:

$\alpha$  = coeficiente de transferência de carga;

$n$  = número de elétrons envolvidos na reação anódica ou catódica;

$F$  = constante de Faraday;

$\eta$  = sobretensão aplicada;

$R$  = constante universal dos gases;

$T$  = temperatura da solução em escala absoluta;

$I$  = densidade de corrente resultante da polarização anódica ou catódica;

$I_{corr}$  = densidade de corrente de circuito aberto.

O potenciostato consiste de um dispositivo eletrônico utilizado como fonte de corrente para efetuar a polarização do metal, que fornece a corrente ao eletrodo de trabalho por meio de um contra-eletrodo (ou eletrodo auxiliar) e monitora (ou controla) o potencial entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência.

Os ensaios de corrosão, de acordo com a norma ASTM G5-94 (2011), podem ser realizados de diferentes formas, sendo a escolha do tipo de ensaios dependente do objeto de aplicação, do tipo de material, do tipo do meio ou atmosfera de ensaio e dos parâmetros desejados.

A polarização potenciodinâmica cíclica possibilita a obtenção de curvas de polarização através da varredura contínua do potencial. A varredura pode ser iniciada no potencial de corrosão (ou potencial de circuito aberto, aquele que se estabelece quando o material é imerso na solução) ou em potenciais menores, varrendo-se no sentido de potenciais mais nobres e então, retornando no sentido do potencial de corrosão. O potencial é elevado a uma velocidade constante.

A forma das curvas de polarização obtidas pode variar conforme a velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura do ensaio (SEDRIKS, 1979). A corrente é medida em valores absolutos e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente.

Os principais parâmetros da corrosão, como o potencial de proteção (repassivação), potencial de pite e potencial de corrosão, podem ser determinados através destas curvas. A Figura 15 mostra uma representação esquemática da curva de polarização potenciodinâmica cíclica, a partir da qual se podem distinguir os potenciais de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , de pite,  $E_{\text{pite}}$ , e de proteção,  $E_{\text{prot}}$ .

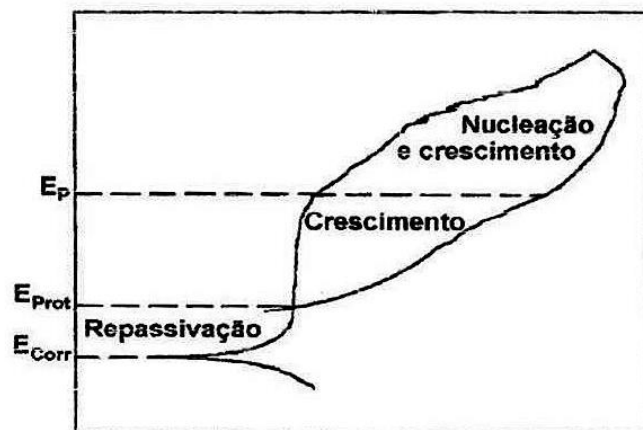


Figura 15 - Representação esquemática de uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica (SEDRIKS, 1979).

O potencial de pite,  $E_{\text{pite}}$ , é definido como o potencial acima do qual os pites nucleiam e se desenvolvem, e convencionou-se que o seu valor é aquele no qual a densidade de corrente aumenta acentuadamente, praticamente sem variação de potencial (MARIANO et al., 2006).

O potencial de proteção indica o potencial abaixo do qual os pites formados sofrem passivação, isto é, os pites tornam-se inativos, e entre os potenciais de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ) ocorre apenas o crescimento de pites já formados (SILVA, 2008; MARTINS, 2006).

Para determinar os parâmetros eletroquímicos, diversos métodos podem ser utilizados, como os métodos de extrapolação de Tafel e o de polarização linear, entre outros.

O método da extrapolação de Tafel consiste na extrapolação das retas catódica e anódica. No ponto em que elas se encontram são traçadas duas retas perpendiculares: uma em relação ao eixo de potenciais e outra em relação ao eixo da densidade de corrente, determinando respectivamente o  $E_{\text{corr}}$  (potencial de corrosão) e  $i_{\text{corr}}$  (densidade de corrente de corrosão) (FONTANA, 1987; SEDRIKS, 1979). Adicionalmente, o potencial de pite também pode ser obtido por este método, conforme mostrado na Figura 16.

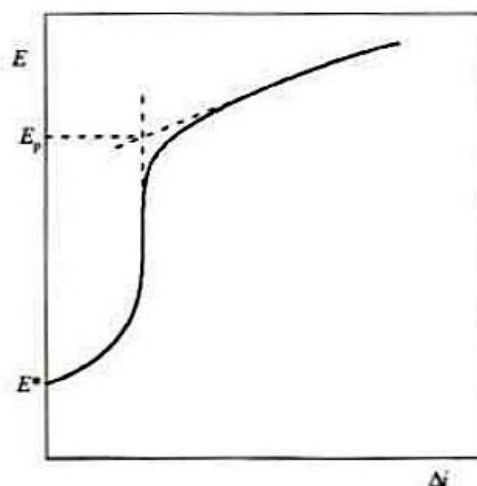


Figura 16 - Representação esquemática de uma curva de polarização mostrando a obtenção do potencial de pite pelo método de extrapolação das retas (WOLYNEC, 2003).

O método de polarização linear (ou resistência de polarização) é outro método eletroquímico empregado para medir a taxa de corrosão, onde a densidade de corrente de corrosão é determinada a partir do declive da curva da variação do potencial em função da densidade de corrente que ocorre no potencial de corrosão. Este método baseia-se num sistema genérico de corrosão de um metal, onde deve haver pelo menos um processo de oxidação e um de redução, caracterizado pela reação anódica e catódica e no qual o potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , e a densidade corrente,  $I_{\text{corr}}$ , são definidos pelas polarizações de ativação dessas reações (SEDRIKS, 1979).

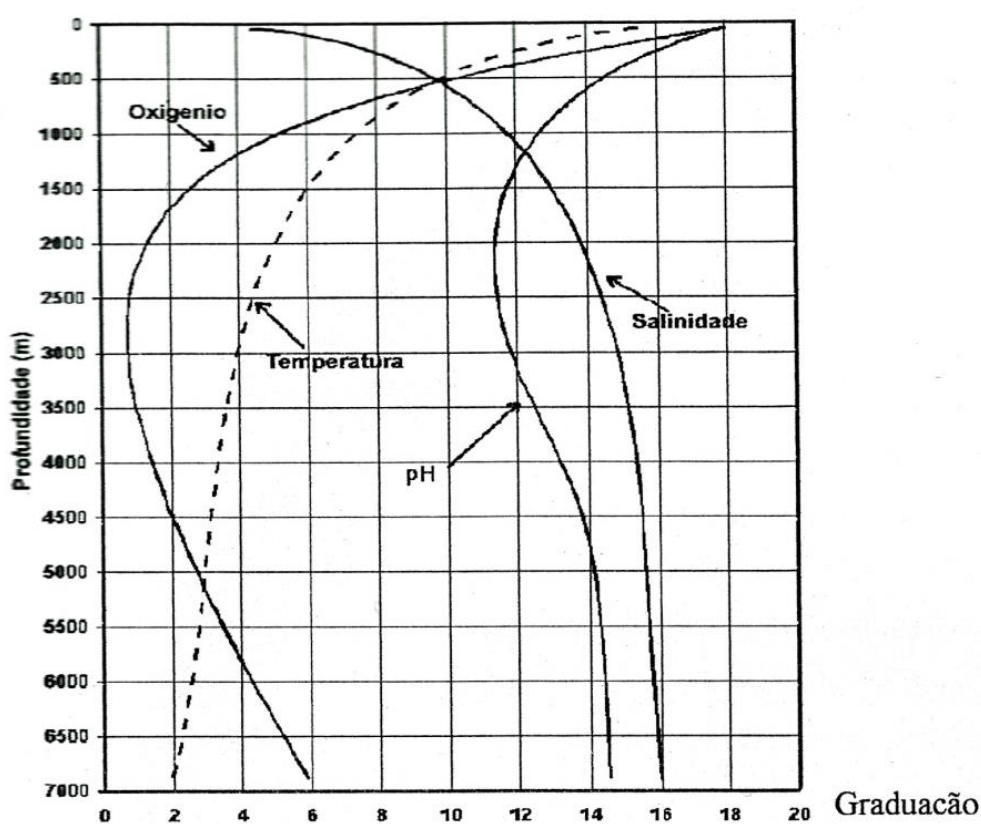
### 2.3.5 Corrosão em meio marinho

O ambiente marinho, um dos meios mais corrosivos dos chamados meios naturais (RAMANATHAN, 198-), é composto por diversos constituintes químicos, como sais, gases e matérias orgânicas dissolvidas, além da presença de organismos vivos (macro e micro), o que o torna um meio corrosivo complexo e de difícil simulação para ensaios laboratoriais (DEXTER, 1987).

Os principais parâmetros da água do mar, do ponto de vista da corrosão, são: o teor de oxigênio e de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), a temperatura, a concentração de

sais e o pH (RAMANATHAN, 198-; DEXTER, 1987). A concentração dos sais é expressa em termos de nível de cloreto, seja como grau de cloração (teor total de halogêneos) ou salinidade (teor total de sal), em partes por milhão (ppm).

Estas propriedades sofrem variações com a profundidade, sendo que, em relação à superfície, quanto maior a profundidade, menores são os níveis de oxigênio e pH, menor é a temperatura e maior a salinidade do meio. A Figura 17 ilustra as variações de oxigênio, temperatura, pH e salinidade do meio em função da profundidade.



Temperatura = valor da escala x 1 (°C)  
 Oxigênio = valor da escala x 0,333 (ppm)  
 pH = 6,4 + valor da escala x 0,1  
 Salinidade = 33 + valor da escala x 0,1 (ppt)

Figura 17 - Variação das principais propriedades da água do mar em função da profundidade (DEXTER, 1987).

De uma forma geral, a taxa de corrosão é reduzida com a diminuição do teor de oxigênio dissolvido (aeração), e aumenta com o aumento da temperatura, pois provoca o aumento da velocidade das reações (RAMANATHAN, 198-; FONTANA, 1987). A concentração iônica do hidrogênio no meio (pH) influencia na corrosão através da modificação do tipo e/ou velocidade das reações do processo corrosivo.

A água do mar natural, embora aproximadamente neutra com relação ao pH (tende a permanecer constante entre 7,4 e 8,4), contém íons cloreto que reagem com metais formando sais solúveis, e tornam o meio agressivo (RAMANATHAN, 198-).

Os principais efeitos da salinidade sobre a corrosão estão relacionados ao aumento da condutividade elétrica da água do mar que permite diminuir a polarização e aumentar a corrente de corrosão entre áreas catódicas e anódicas. Adicionalmente, a maioria dos sais encontrados na água do mar é do tipo de sais de cloreto, responsáveis por gerar corrosão localizada em metais passivos. Estes sais sofrem hidrólise liberando íons cloreto que penetram facilmente no filme de óxido protetor, quebrando a sua passividade (DEXTER, 1987; RAMANATHAN, 198-; MARTINS, 2009).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O material estudado é um aço inoxidável duplex, designado pela *Unified Numbering System* (UNS) como sendo o aço inoxidável duplex UNS S31803, também conhecido comercialmente como SAF 2205. O material foi adquirido na forma de barras cilíndricas de 10 mm de diâmetro, na condição bruta de solidificação, com as quais foram produzidas amostras de 2 mm de altura. A análise da composição química do material foi obtida por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES) da marca Varian.

A Figura 18 mostra a metodologia utilizada neste trabalho. Amostras do aço na condição bruta de solidificação foram solubilizadas a 1100°C, por 30, 120 e 240 minutos. Após o tempo de permanência em forno, foram empregados os resfriamentos rápido, moderado e lento (em água, ar e forno, respectivamente) para cada um dos tempos. Então, foi realizada a caracterização microestrutural tanto da amostra na condição bruta de solidificação como das amostras solubilizadas. Também foram determinadas a dureza das amostras e a microdureza das fases para todas as amostras. Finalmente, foi analisada a resistência à corrosão das amostras solubilizadas através de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica.

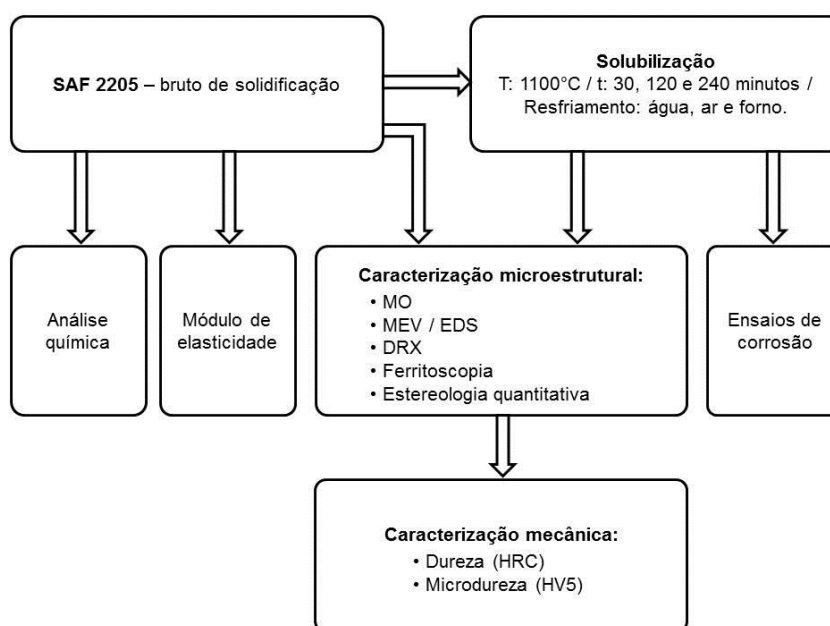


Figura 18 - Metodologia aplicada ao trabalho.

### **3.1 Caracterização microestrutural**

#### **3.1.1 Preparação de amostra para microscopia**

Para realizar a caracterização do material através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram preparadas de forma a favorecer a observação de sua microestrutura, tornando a superfície especular para a realização de posterior ataque químico para revelar a microestrutura. O procedimento de preparação das amostras envolveu as etapas de corte com disco abrasivo, embutimento a quente em baquelite, lixamento com lixas de granulometrias variando de 180 a 600 mesh, polimento com alumina de 1,0  $\mu\text{m}$  e 0,5  $\mu\text{m}$ , e ataque químico para revelar a microestrutura com o reagente Behara II. O preparo do reagente Behara II segue duas etapas, primeiro é utilizada uma solução estoque na proporção de cinco volumes de água destilada para um volume de ácido clorídrico, e posteriormente adiciona-se 0,5 g a 1,0 g de metabissulfito de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) para cada 100 ml da solução estoque.

#### **3.1.2 Microscopia ótica (MO)**

Foi utilizado 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 o software AxioVision 4.8.2 SP2, instalado na UNIFAL-MG, para analisar a morfologia das microestruturas do aço inoxidável duplex.

#### **3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As análises morfológicas das microestruturas foram realizadas em Microscópios Eletrônicos de Varredura do Laboratório de Caracterização Estrutural



do Departamento de Materiais da UFSCar. A composição química das fases para identificação dos elementos microestruturais do material foram determinadas através de espectrometria por dispersão de energia (EDS), em análise semiquantitativa. Os equipamentos utilizados foram o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca FEI modelo Inspect S50, acoplado a um detector de EDS (*energy dispersive spectroscopy*) da marca EDAX, modelo ApolloX, e o Microscópio Eletrônico de Varredura modelo XL 30 FEG da marca Philips, acoplado ao microanalisador da marca Oxford modelo INCA X-sight 6650.

### **3.1.4 Difração de raios X**

A difração de raios X foi utilizada para verificar a presença das fases existentes. As análises foram feitas no difratômetro AXS Analytical X-Ray Systems Siemens D5005, do Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar, utilizando radiação de Cu K $\alpha$ . A varredura foi feita num intervalo de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , com passo de  $0,033^\circ$  por segundo. A preparação das amostras foi efetuada de maneira convencional, com lixamento seguido de polimento.

### **3.1.5 Quantificação de fases**

#### **3.1.5.1 Ferritoscopia**

A fração volumétrica de ferrita presente nas amostras foi determinada com auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do Laboratório de Metalurgia e Materiais da UNIFEI, calibrado com auxílio de padrões, com limite de detecção 0,1% de ferrita. Em cada amostra foram realizadas 10 medições.

### **3.1.5.2 Estereologia quantitativa**

A distribuição das fases presentes no aço estudado foi observada com ajuda da microscopia óptica, através da análise de 10 campos por amostra, com objetiva de 50x de aumento. Para isso, foi utilizado o Microscópio da UNIFAL-MG da marca Zeiss, modelo Axio Scope.A1, acoplado à câmera de vídeo AxioCam ICc3 e placa digitalizadora conectada a um computador equipado com o software AxioVision 4.8.2 SP2.

## **3.2 Tratamentos térmicos**

Foram solubilizadas amostras à temperatura de 1100°C durante os tempos de 30, 120 e 240 minutos, e resfriadas rápida, moderada e lentamente (em água, ar e forno, respectivamente), para cada um dos tempos. Esses tratamentos térmicos foram realizados em um forno elétrico, da Teklabor, modelo 200-FM, instalado na UNIFAL-MG, com temperaturas monitoradas por termopares de cromel-alumel.

## **3.3 Dureza e microdureza**

Os testes de dureza foram realizados empregando-se a escala Rockwell C. Utilizou-se o Durômetro de bancada da UNIFAL-MG, modelo RASN (B), analógico, da marca Pantec Panambra, com penetrador CONE 120° e carga de 150kgf. Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados na USP-Pirassununga, com auxílio de um microdurômetro da marca Buehler. O objetivo do ensaio foi determinar a média da dureza das fases, separadamente, antes e após os tratamentos. Para isto, foi utilizada uma carga de 0,5 Kgf com tempo de impressão de 15 segundos. Foram realizadas cinco medições em cada amostra, nos testes de dureza, e cinco medições por fase, por amostra nos testes de microdureza.

### 3.4 Módulo de elasticidade

Foram realizados cinco ensaios de módulo de elasticidade dinâmico, por frequência ressonante, na amostra do material no estado bruto de solidificação. A amostra ensaiada foi pesada e medida, apresentando peso de 39,2 g, comprimento de 63 mm, diâmetro de 10 mm e densidade de 7,92 g/cm<sup>3</sup>. Na sequência, foi feito o alinhamento e o ajuste do vibrador acústico, do corpo-de-prova e do acelerômetro. O equipamento utilizado para este ensaio foi o Sonelastic SWF 2.2 da marca ATCP, instalado no Laboratório de Metalurgia e Materiais da UNIFEI.

### 3.5 Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados nas amostras do aço solubilizadas nas diversas condições empregadas, utilizando-se a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, na qual o potencial é varrido continuamente em função do tempo, sendo que a corrente é medida com a variação do potencial, segundo a norma ASTM G5-94 (2011).

Para a realização dos ensaios utilizou-se o potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PGSTART302, instalado na UNIFAL-MG, conectado a uma célula eletroquímica típica de três eletrodos, sendo o contra-eletródo de platina (área de 2,1 cm<sup>2</sup>), o eletródo de referência de calomelano saturado (SCE) e o eletródo de trabalho, o qual foi construído com amostras do aço SAF 2205. Foram realizadas três réplicas do ensaio para cada condição.

Foi utilizada uma solução de meio marinho sintético mantido em temperatura ambiente, naturalmente aerada, em ausência de CO<sub>2</sub> e pH aproximadamente neutro, com concentração de 60000 ppm de Cl<sup>-</sup>, produzida segundo a norma ASTM D 1141. A solução foi preparada com reagentes padrões analíticos e água destilada, e era descartada ao final de cada ensaio, para evitar contaminações.

As curvas de polarização foram obtidas realizando uma varredura contínua, com reversão do sentido quando atingida a densidade de corrente anódica de 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>. A velocidade de varredura foi mantida constante e igual a 1 mV/s. Os

principais parâmetros eletroquímicos, como o potencial de proteção, o potencial de pite e o potencial de corrosão, foram determinados através destas curvas.

O potencial de proteção,  $E_{\text{prot}}$ , foi obtido diretamente das curvas de polarização, sendo que  $E_{\text{prot}}$  corresponde ao ponto onde a curva é interceptada após a reversão da varredura do potencial. Para determinação do potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , e do potencial de pite,  $E_{\text{pite}}$ , foi utilizado o método da extrapolação de retas.

### **3.5.1 Preparação das amostras**

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados a partir do embutimento das amostras em resina de poliéster de cura a frio e lixadas com lixas d'água de granulometrias variando entre 220 e 600 mesh. As áreas dos eletrodos de trabalho foram de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$ .

As condições ensaiadas foram: solubilizado a  $1100^\circ\text{C}$  por 30, 120 e 240 minutos, com resfriamento em água, ar e forno para cada um dos tempos. Após cada réplica, o eletrodo de trabalho foi novamente lixado com lixas de até 600 mesh.

### **3.5.2 Preparação do meio marinho sintético**

A água do mar sintética foi preparada de acordo com a norma ASTM D 1141, a partir de soluções estoques preparadas para a concentração de 60000ppm de íons cloreto, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química das soluções estoque usada na preparação do meio marinho sintético, sendo as quantidades indicadas em g/l.

Concentração de íons cloreto (ppm)	Solução estoque 1			Solução estoque 2				
	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	KCl	NaHCO <sub>3</sub>	KBr	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	NaF
6x10 <sup>4</sup>	1720,11	179,25	6,50	215,16	62,25	30,96	8,40	0,93

Para preparar um litro de água do mar sintética, dissolveu-se em 800 ml de água destilada, os compostos NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em quantidades adequadas para a concentração de íons cloretos. Em seguida, adicionou-se lentamente 25 ml da solução estoque 1 e 12,5 ml da solução estoque 2. O pH da solução foi ajustado com a solução de HCl, para pH 7,6.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Composição química da liga

A composição química do aço utilizado, obtida por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido, está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química (% em peso) do aço SAF 2205 em estudo.

Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S
SAF 2205	21,06	5,07	3,15	0,178	0,015	1,68	0,45	0,020	0,005

Notou-se que a composição do aço estudado está em conformidade com a norma de fabricação do aço, ASTM A890/A890M (1999), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Requisitos de composição química (% em peso) para um aço inoxidável duplex grau 4A segundo a norma ASTM A890/A890M (1999).

Cr	Ni	Mo	N	C, max	Mn, max	Si, max	P, max	S, Max
21–23,5	4,5-6,5	2,5-3,5	0,1-0,3	0,03	1,50	1,00	0,04	0,02

Os cálculos de cromo e de níquel equivalentes foram realizados a partir da Equação de Schoefer (ASTM, 1991), conforme demonstrado pelas equações 12 a 15.

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,5(\%Si) + 1,4(\%Mo) + Nb - 4,99 \quad (12)$$

$$Cr_{eq} = 21,16 \quad (13)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30(\%C) + 0,5(\%Mn) + 26(\%N) + 2,77 \quad (14)$$

$$Ni_{eq} = 13,76 \quad (15)$$

Conforme diagrama de Schaeffler apresentado na Figura 19, pode-se observar, através da relação de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  calculados, que o aço inoxidável duplex

SAF 2205 encontra-se dentro da região das fases ferrita e austenita (entre 10% e 20% de ferrita).

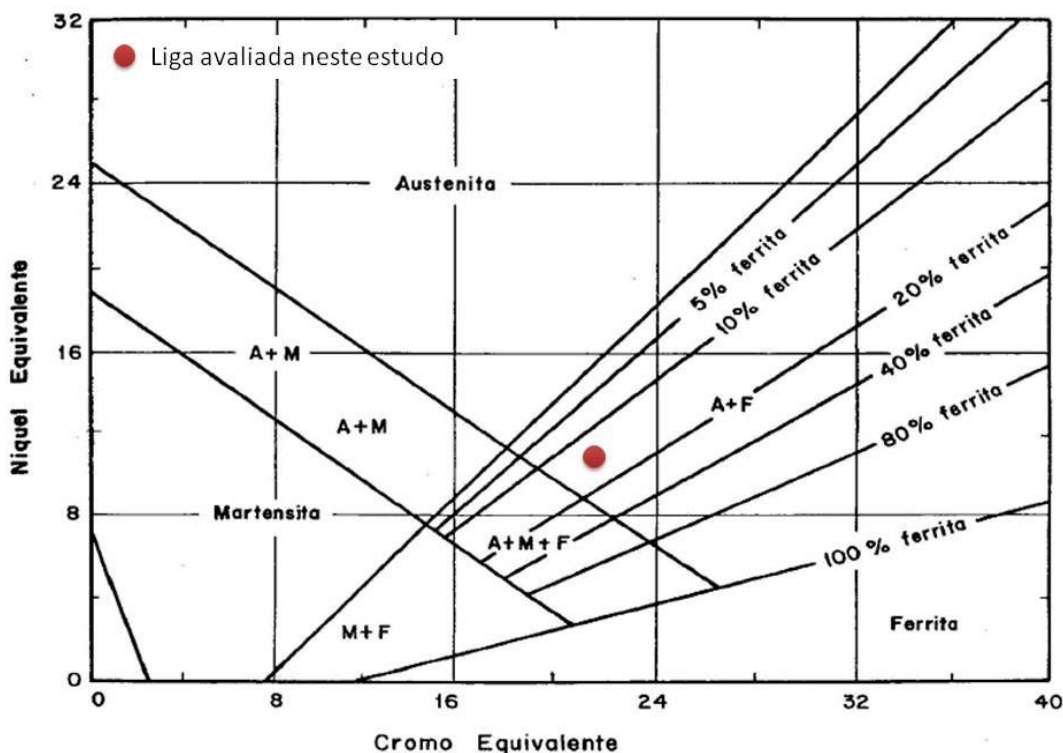


Figura 19 - Diagrama de Schaeffler indicando o posicionamento do aço inoxidável duplex SAF 2205 pesquisado na região que delimita as fases, em função do  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  (SIEWERT; MCCOWANN; OLSON, 1988) modificado.

Esta relação sugere que a liga foi projetada para apresentar a microestrutura bifásica em função de sua composição. De acordo com o diagrama, que permite apenas uma previsão aproximada da microestrutura, para o aço em estudo, foi notada uma diferença considerável entre as frações volumétricas das fases esperadas e observadas. Ponderando que a influência da taxa de resfriamento durante a solidificação não é considerada neste diagrama, a diferença observada pode, assim, ser explicada.

## 4.2 Caracterização microestrutural

### 4.2.1 Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura

As micrografias do aço inoxidável duplex SAF 2205, na condição bruta de solidificação, obtidas por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas nas Figuras 20 e 21 respectivamente.

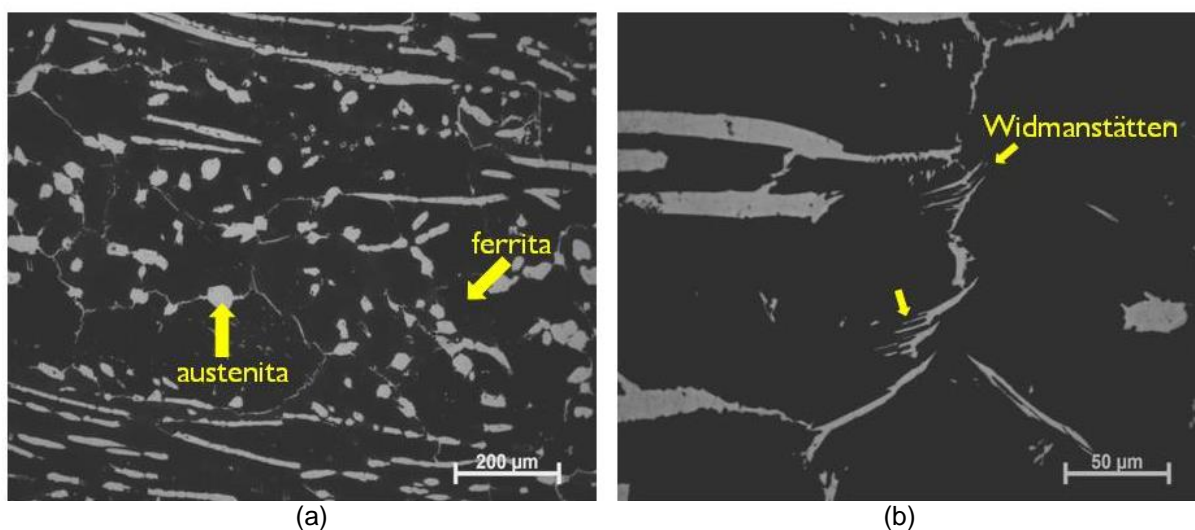


Figura 20 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 na condição bruta de solidificação, por MO (a) vista geral; (b) em detalhe.

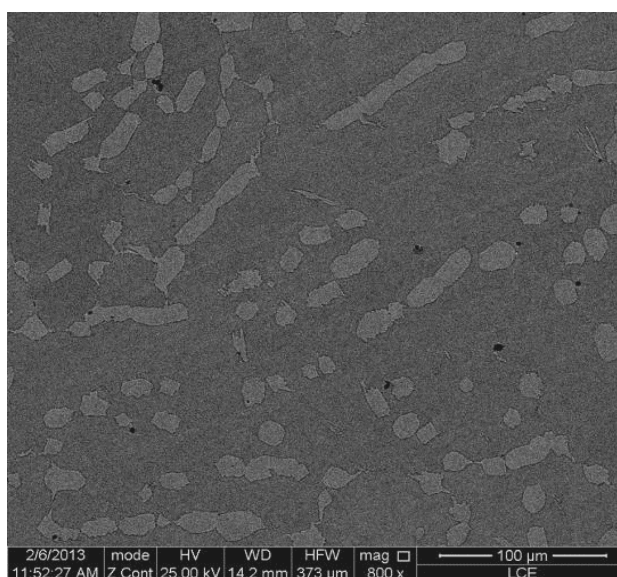


Figura 21 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 na condição bruta de solidificação, por MEV.



Observou-se que a austenita (fase clara), encontra-se na forma de ilhas alongadas e em regiões alternadas de estruturas refinadas e aciculares, dispersas na matriz ferrítica (fase escura). Observou-se ainda, que a fase austenita ocorre em contornos de grão, e em algumas regiões com estrutura Widmanstätten, que contribuem para a descontinuidade do contorno de grão, como destacado na Figura 20b, além de outros precipitados no interior dos grãos de ferrita.

A austenita do tipo Widmanstätten nucleia nos contornos da ferrita ou da austenita alongada e cresce como conjuntos de plaquetas paralelas. Ela aumenta a resistência da matriz, criando tensões (REIS, 1999). Dentro dos grãos de ferrita, diversas variedades de austenita nucleada intergranularmente foram observadas. Não foi observada a presença de outras fases secundárias.

Essa morfologia, também foi observada por Hemmer e Grong (1999), em aço inoxidável duplex na condição bruta de solidificação, mostrada na Figura 3a.

Amostras do aço foram solubilizadas à temperatura de 1100°C durante os tempos de 30, 120 e 240 minutos. Após o tempo de permanência em forno, as amostras foram resfriadas, rápida, moderada e lentamente (em água, ar e forno, respectivamente) para cada um dos diferentes tempos de solubilização, com o objetivo de verificar a influência do tempo e da forma de resfriamento na determinação da microestrutura.

As micrografias do aço SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30, 120 e 240 minutos, resfriado de diferentes formas estão apresentadas nas Figuras 22 a 30. Após a solubilização, não foi mais observada a presença da austenita de Widmanstätten.

As micrografias do aço SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos e resfriado de forma rápida, moderada e lenta, respectivamente, obtidas por MO e MEV, estão apresentadas nas Figuras 22 a 24.

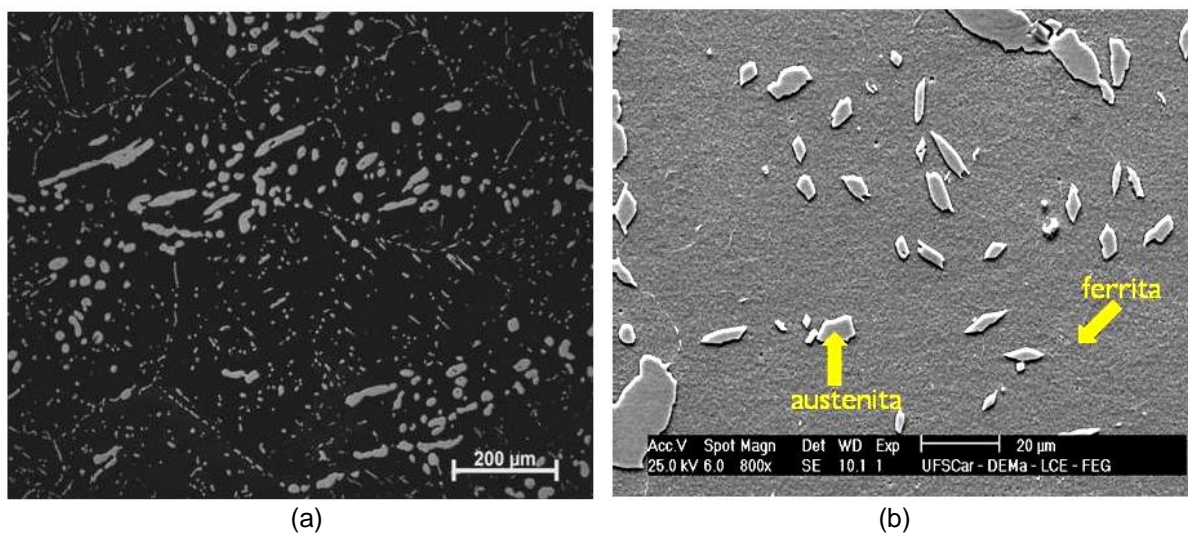


Figura 22 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado rapidamente (em água). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV.

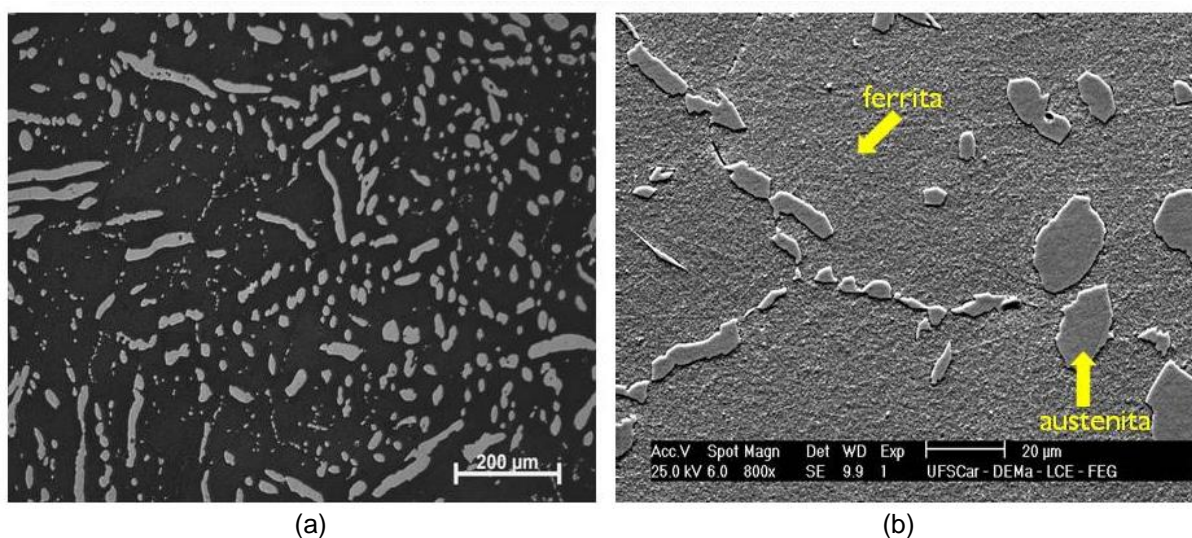


Figura 23 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado moderadamente (ao ar). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV.

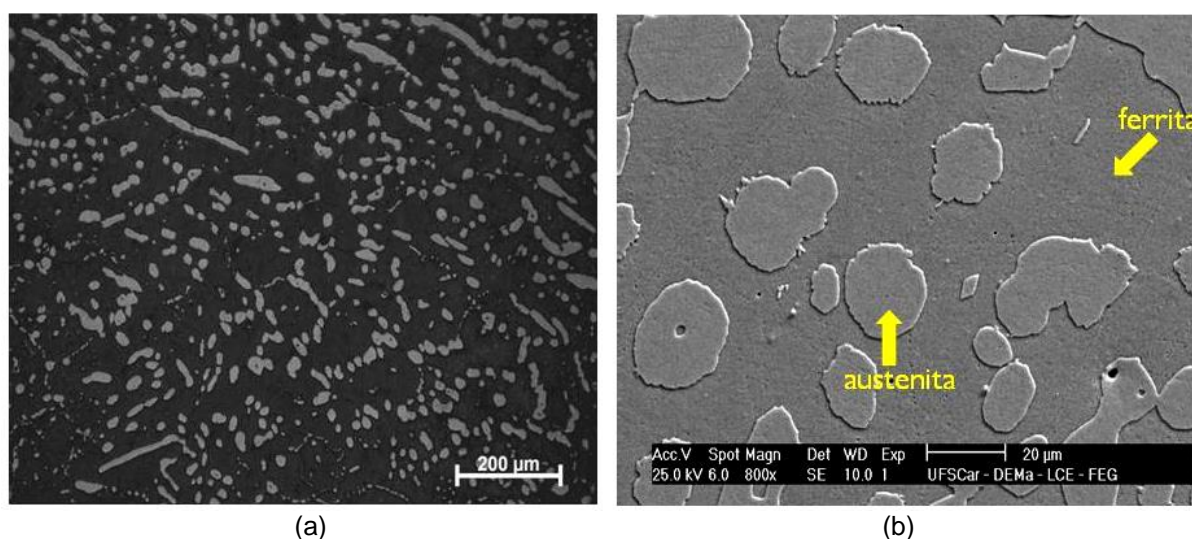


Figura 24 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado lentamente (em forno). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV.

Similarmente ao observado para a condição bruta de solidificação, as microestruturas são constituídas de ilhas de austenita distribuídas na matriz ferrítica, sem a formação de outras fases. Não ocorreram variações significativas nas microestruturas do aço para as diferentes formas de resfriamento. Notou-se apenas que, para a amostra resfriada rapidamente, a austenita apresentou-se mais refinada.

As micrografias do aço SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos e resfriado de maneira rápida, moderada e lenta, respectivamente, obtidas por MO e MEV, estão apresentadas nas Figuras 25 a 27. Observou-se que o aumento do tempo do tratamento promoveu maior distribuição da austenita na matriz, com morfologia homogênea, em todas as condições de resfriamento empregadas.

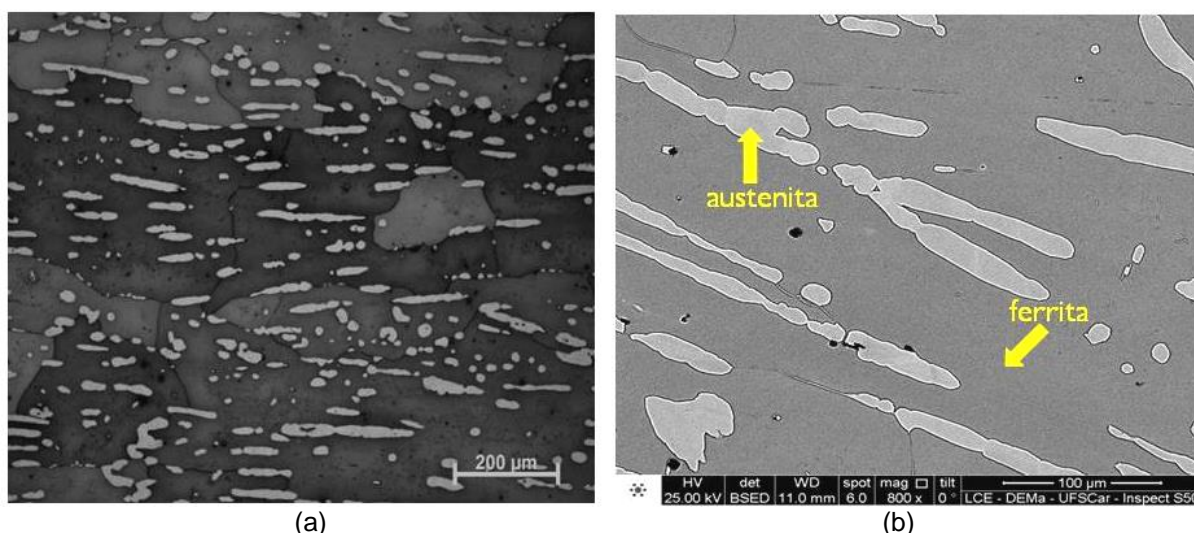


Figura 25 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado rapidamente (em água). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV.

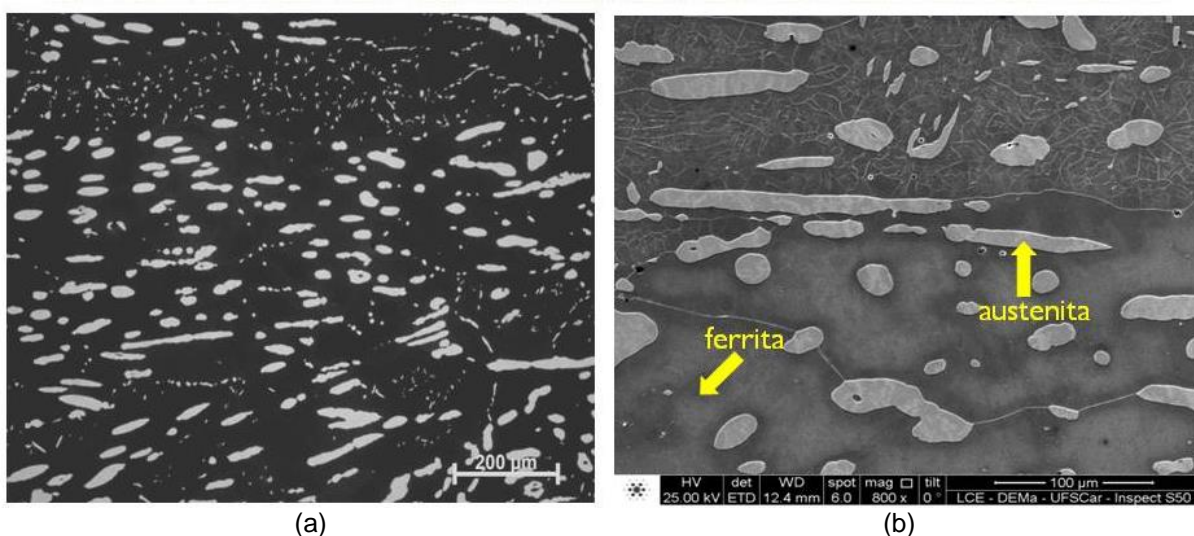


Figura 26 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado moderadamente (ao ar). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV.

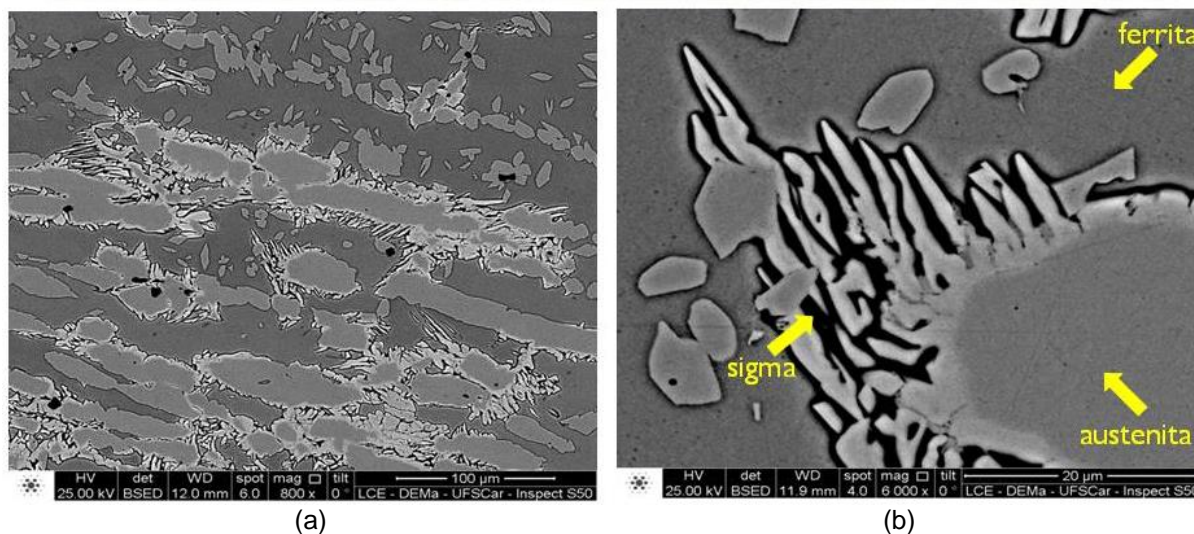


Figura 27 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado lentamente (em forno), por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe.

Notou-se também um aparente acréscimo da fração volumétrica da austenita e a formação das fases intermetálicas, sigma e austenita secundária, para o aço solubilizado por 120 minutos com resfriamento lento (Figura 27). A precipitação de fase sigma ocorreu principalmente nas interfaces  $\alpha/\gamma$ , assim como uma pequena quantidade de austenita secundária ( $\gamma_2$ ) em forma de agulhas intergranulares.

As micrografias do aço SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos e resfriado de maneira rápida, moderada e lenta, respectivamente, obtidas por MO e MEV, estão apresentadas nas Figuras 28 a 30.

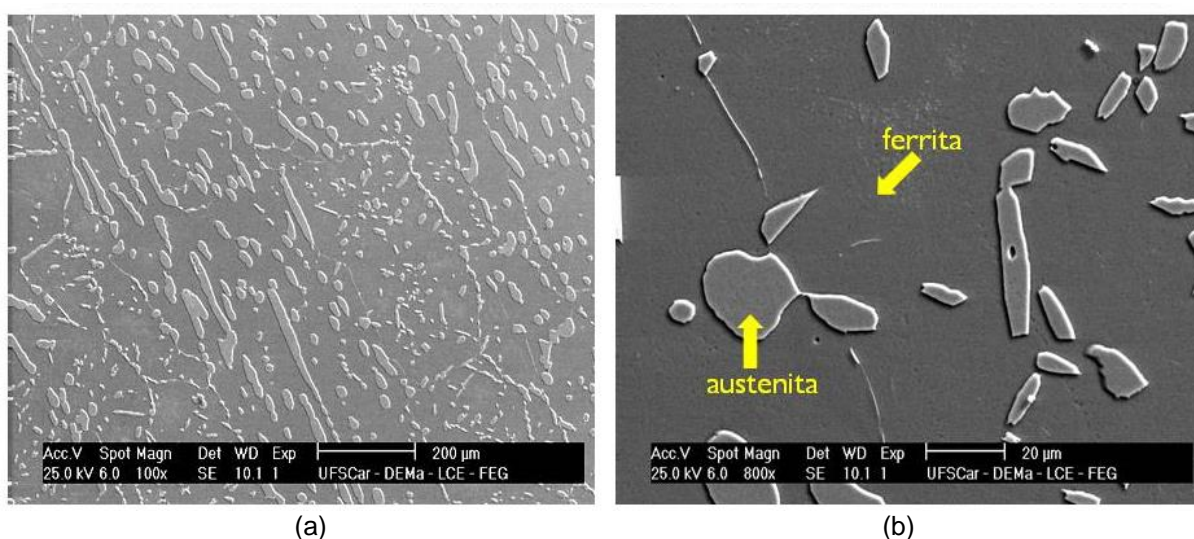


Figura 28 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado rapidamente (em água), por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe.

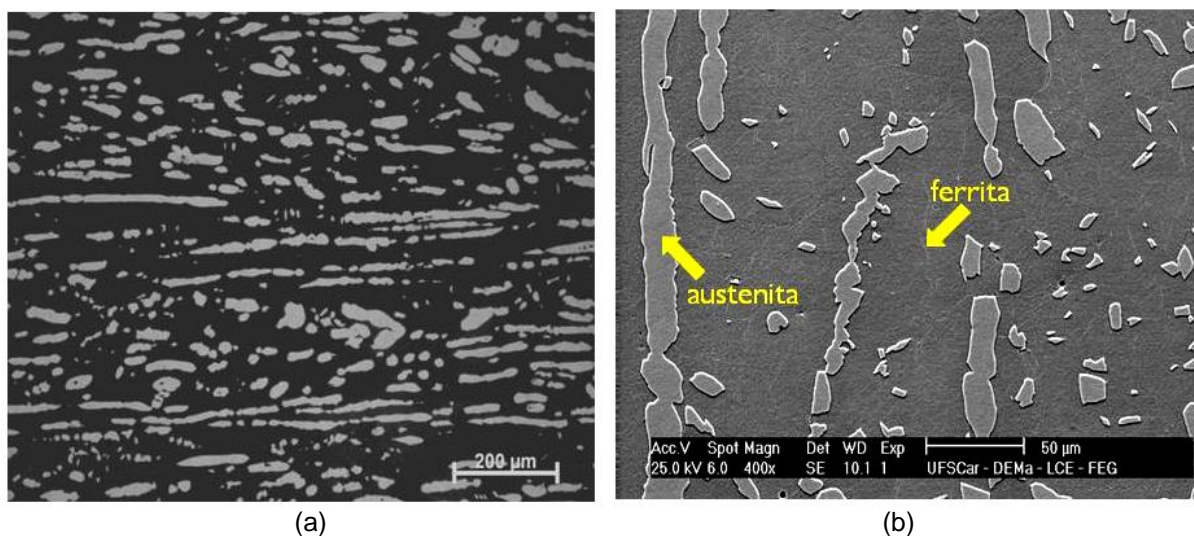


Figura 29 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado moderadamente (ao ar). (a) vista geral, por MO; (b) em detalhe, por MEV.

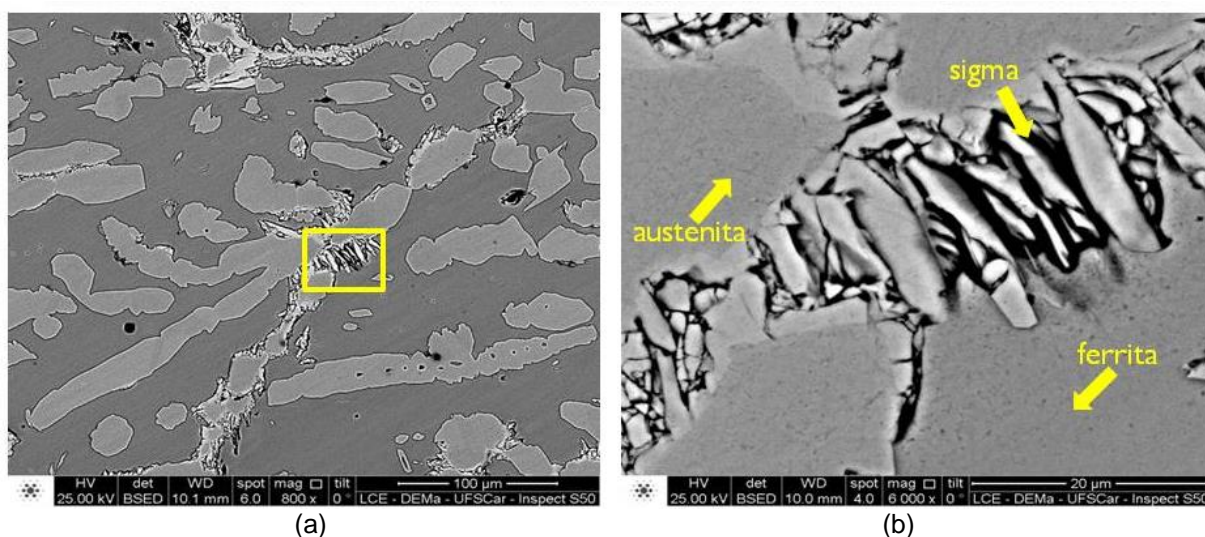


Figura 30 - Micrografia do aço inoxidável duplex SAF 2205, solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado lentamente (em forno), por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe.

Observou-se que no tratamento de solubilização por 240 minutos, a forma de resfriamento foi um fator determinante da microestrutura apresentada pelas amostras, de maneira que, quanto mais lento o resfriamento, a morfologia da fase austenita se tornou mais grosseira e sua distribuição mais homogênea. Além disso, ao se empregar um resfriamento lento, um aparente aumento da quantidade de austenita foi observado, mas ocorre a precipitação de partículas intermetálicas.

A precipitação de partículas intermetálicas ocasionou também um decréscimo da quantidade de ferrita, fase em que ocorre a maioria destas transformações devido a sua maior taxa de difusão, além de ser enriquecida com cromo e molibdênio, que promovem a precipitação das fases intermetálicas, conforme destaca Pardal (2009).

Verificou-se a concordância destes resultados com o que foi constatado por Bonollo, Tiziani e Ferro (2009) de que no resfriamento lento existe uma melhor partição entre as duas fases, já quando o resfriamento é rápido, o fenômeno da difusão é inibido. Otárola et al. (2005 apud PARDAL, 2009) também destacaram que para um resfriamento lento as fases formadas durante o tratamento podem continuar evoluindo, e, além disso, enfatizaram que novas transformações podem ocorrer em temperaturas menores, conforme o tempo de permanência nessas temperaturas.

As alterações microestruturais observadas para as amostras solubilizadas em tais condições são semelhantes às apresentadas para as amostras solubilizadas durante 120 minutos. Contudo, foi possível notar que, quando se prolongou o tempo de solubilização, as alterações foram mais evidentes no que se refere à distribuição e à quantidade aparente de fase austenita. Sugere-se, assim, ser necessário um tempo maior de tratamento para se obter uma fração volumétrica maior da fase austenita.

Em oposição, a precipitação de fases intermetálicas, neste caso, mostrou-se reduzida se comparada com a precipitação ocorrida na amostra solubilizada durante 120 minutos. Como a cinética da precipitação destas fases é influenciada por diversos fatores, tornou-se difícil precisar qual teria sido o fator que determinou a alteração observada.

Para todas as amostras em que se empregou o resfriamento rápido (em água), notou-se a presença predominante da fase ferrita, resultado semelhante ao obtido por Ghosh e Mondal (2008), após solubilização a 1300°C, seguido de resfriamento rápido. Observou-se uma distribuição homogênea da fase austenita nas amostras submetidas a longos períodos de solubilização, e uma morfologia refinada desta fase foi observada na amostra tratada em períodos mais curtos. Assim, foi possível observar a influência do tempo de solubilização na morfologia da austenita, fato também observado por Pardal (2009).

Nas amostras solubilizadas a 1100°C por 120 e 240 minutos e resfriadas em forno, verificou-se a presença das fases: ferrita ( $\alpha$ ), austenita ( $\gamma$ ) e o surgimento da fase sigma ( $\sigma$ ). A precipitação de fase sigma ocorreu principalmente nas interfaces  $\alpha/\gamma$ , assim como uma pequena quantidade de austenita secundária ( $\gamma_2$ ) em forma de agulhas intergranulares.

A Tabela 6 apresenta as microanálises semiquantitativas por EDS, de amostras do aço solubilizado e na condição bruta de solidificação.

Tabela 6 - Microanálise semiquantitativa por EDS do aço sem tratamento térmico e solubilizado a 1100°C nas diversas variações de tempo e resfriamento.

Tempo de solubilização (minutos)	Resfriamento	Fases	% Si	% Mo	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni
Bruta fusão	-	$\alpha$	0,37	3,39	29,18	1,54	60,76	4,76
		$\gamma$	0,27	1,73	26,35	1,53	62,22	7,89
30	rápido	$\alpha$	0,51	2,18	28,76	1,13	61,41	6,00
		$\gamma$	0,45	1,75	26,71	1,81	62,06	7,22
30	moderado	$\alpha$	0,39	2,47	29,52	0,82	61,67	5,13
		$\gamma$	0,36	1,74	26,25	1,60	62,46	7,59
30	lento	$\alpha$	1,57	11,77	25,66	1,35	54,04	5,61
		$\gamma$	1,24	6,78	23,40	1,46	57,64	9,48
120	rápido	$\alpha$	2,85	19,91	24,04	0,87	46,66	5,67
		$\gamma$	2,03	8,99	22,54	1,14	55,74	9,56
120	moderado	$\alpha$	2,08	14,59	25,24	0,09	52,20	5,81
		$\gamma$	2,24	9,27	22,58	0,39	55,42	10,11
120	lento	$\alpha$	2,65	13,66	25,00	1,27	52,26	5,16
		$\gamma$	3,06	8,69	22,63	1,54	54,86	9,22
240	rápido	$\sigma$	2,91	14,71	26,17	1,08	49,98	5,15
		$\alpha$	0,36	6,57	30,83	1,03	55,67	5,55
240	moderado	$\gamma$	0,53	1,85	26,08	1,74	62,36	7,44
		$\alpha$	0,26	3,77	30,05	1,21	59,75	4,97
240	lento	$\gamma$	0,26	1,79	26,08	1,64	62,62	7,61
		$\alpha$	1,71	13,43	25,54	1,25	53,01	5,06
240	lento	$\gamma$	1,30	6,99	22,64	1,36	57,96	9,75
		$\sigma$	3,29	21,98	26,41	0,93	42,86	4,53

Estes resultados confirmaram a precipitação da fase sigma para as amostras solubilizadas por 120 e 240 minutos com resfriamento lento, por se tratar de uma fase rica em Cr, Mo e Ni, de acordo com o apresentado por Kashiwar et al. (2012) e Escriba et al. (2010).

Observou-se que a fase austenita é mais rica em níquel do que a fase ferrita, enquanto a fase ferrita é mais rica em cromo e molibdênio do que a fase austenita,

uma vez que o cromo e o molibdênio são elementos estabilizadores da ferrita, e o níquel é um elemento estabilizador da austenita.

Para as amostras solubilizadas por 30 minutos, a composição da austenita não variou de forma significativa conforme se alterou a forma de resfriamento. Na condição de solubilização por 120 minutos, as amostras apresentaram alterações na composição das fases austenita e ferrita, em que se percebeu um acréscimo expressivo do teor de molibdênio e um decréscimo no teor de cromo. Ainda nesta condição, foi possível observar também um aumento do teor de níquel na fase austenita.

As amostras solubilizadas por 240 minutos com resfriamento rápido e moderado (em água e ar, respectivamente) apresentaram fase austenita com teores dos elementos analisados semelhantes aos apresentados pelo aço na condição bruta de solidificação. Contudo, para a amostra resfriada lentamente (em forno), observou-se um comportamento aproximado da amostra solubilizada por 120 minutos. Tanto a ferrita quanto a austenita apresentaram um aumento significativo do teor de molibdênio, um empobrecimento com relação ao teor de cromo, e a fase austenita apresentou acréscimo no teor de níquel.

#### **4.2.2 Difração de raios X**

Para confirmar a presença das fases observadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, e na tentativa de detectar fases não visualizadas por estas técnicas, foi realizada a análise por difração de raios X. Como resultados, foram obtidos os espectros de difração mostrados nas Figuras 31 a 40.

A partir dos espectros, foi constatada a presença somente das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) para a amostra na condição bruta de solidificação, para as amostras solubilizadas por 30, 120 e 240 minutos com resfriamento rápido e moderado (em água e ar, respectivamente), e para a amostra solubilizada por 30 minutos com resfriamento lento (em forno). Apenas nos espectros de difração das amostras solubilizadas por 120 e 240 minutos com resfriamento lento (em forno) foi possível constatar a presença da fase sigma ( $\sigma$ ).



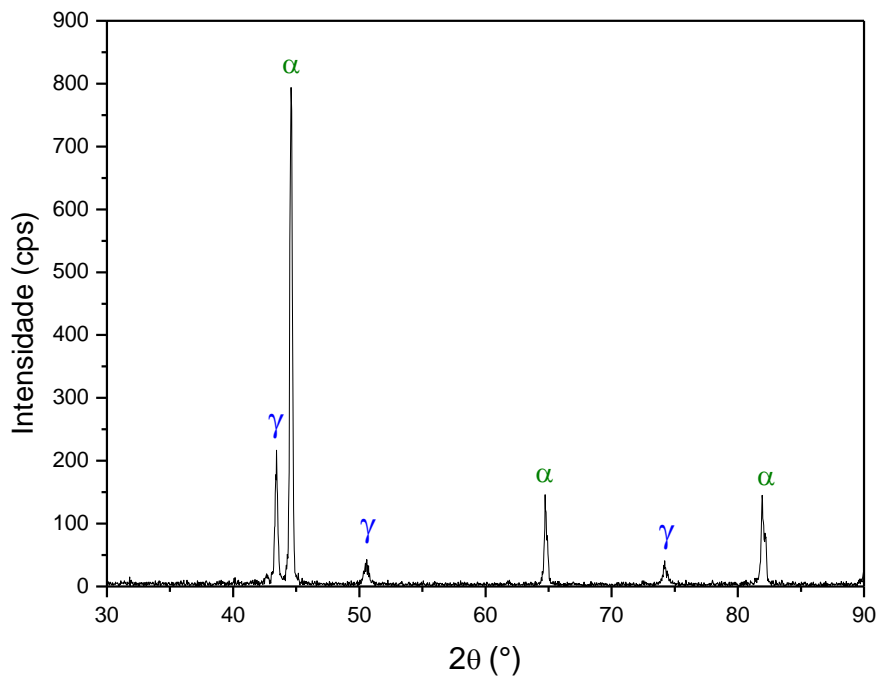


Figura 31 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 na condição bruta de solidificação.

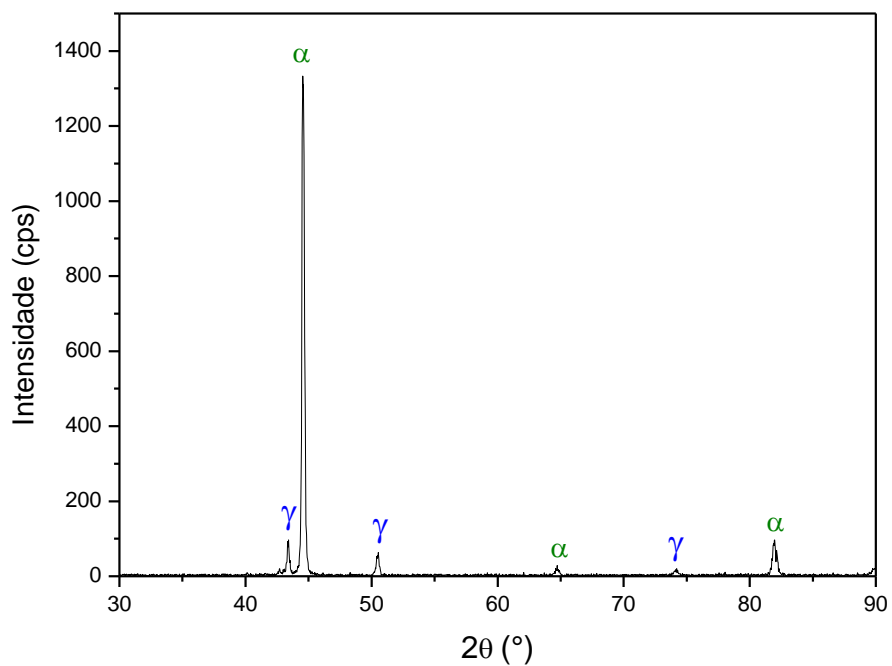


Figura 32 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado rapidamente (em água).

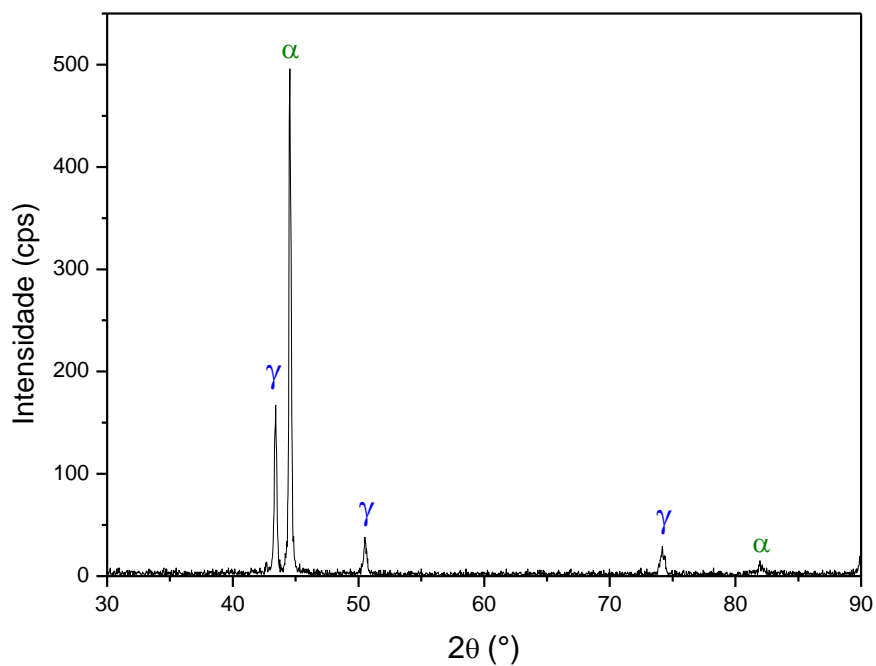


Figura 33 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado moderadamente (ao ar).

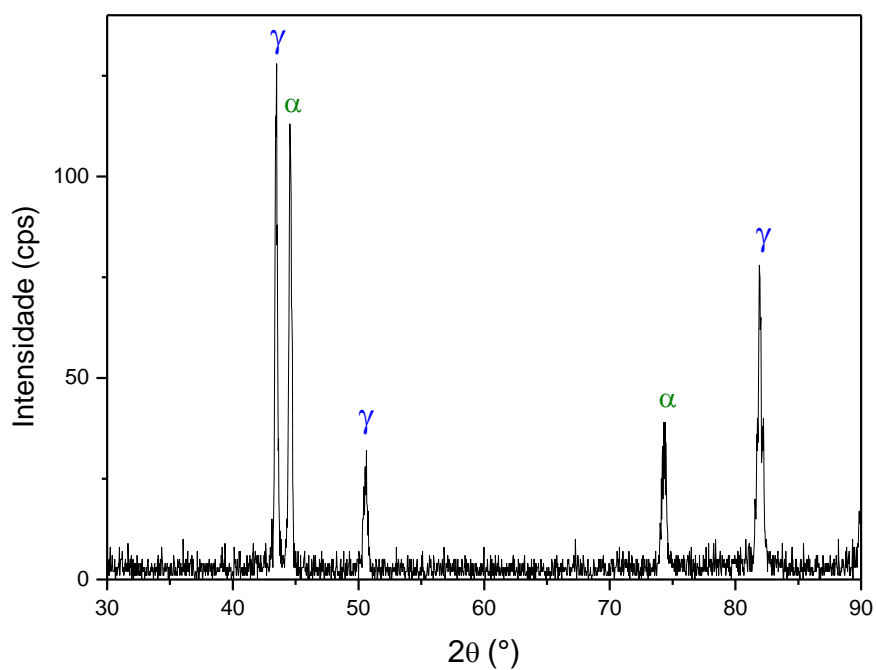


Figura 34 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado lentamente (em forno).

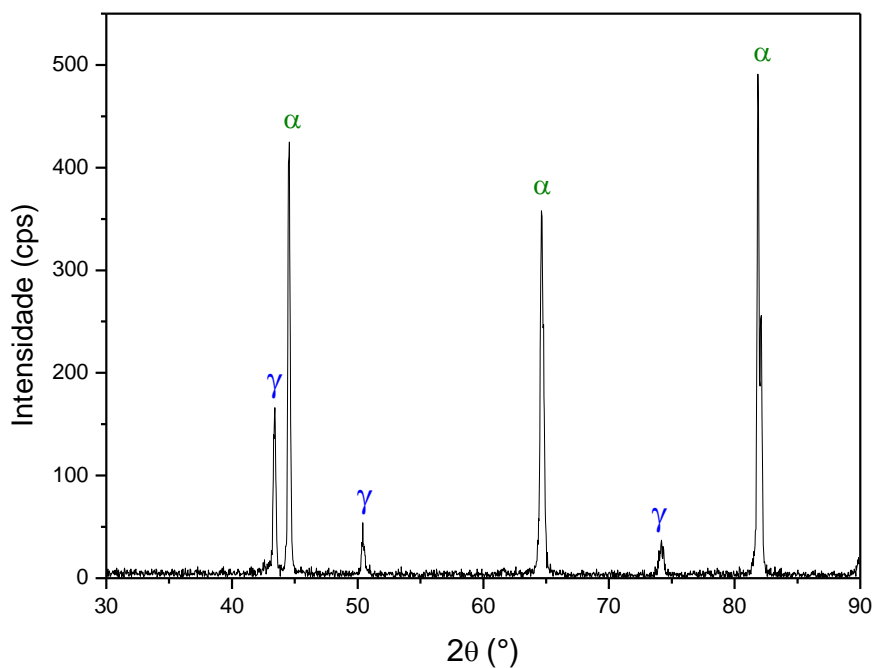


Figura 35 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado rapidamente (em água).

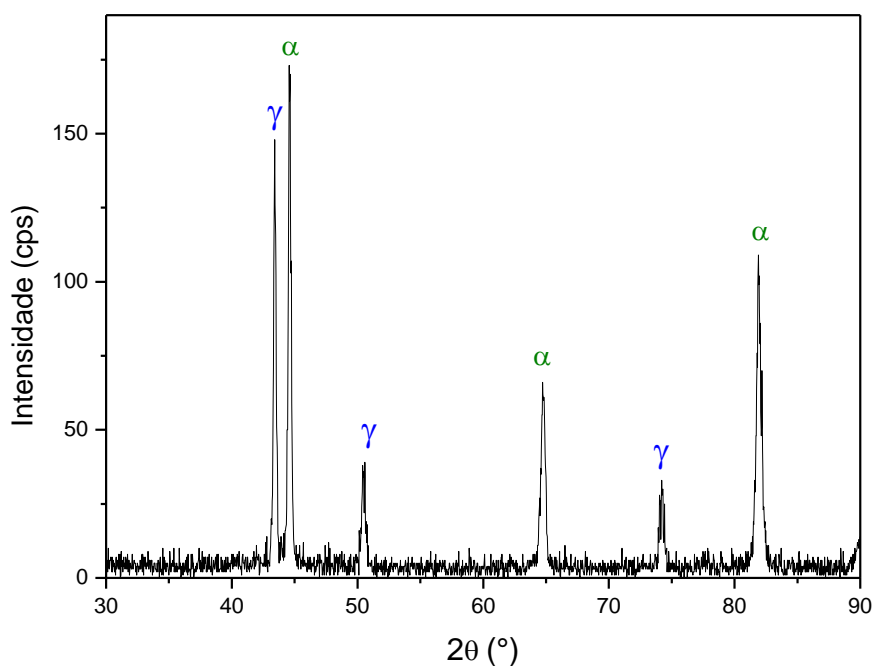


Figura 36 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado moderadamente (ao ar).

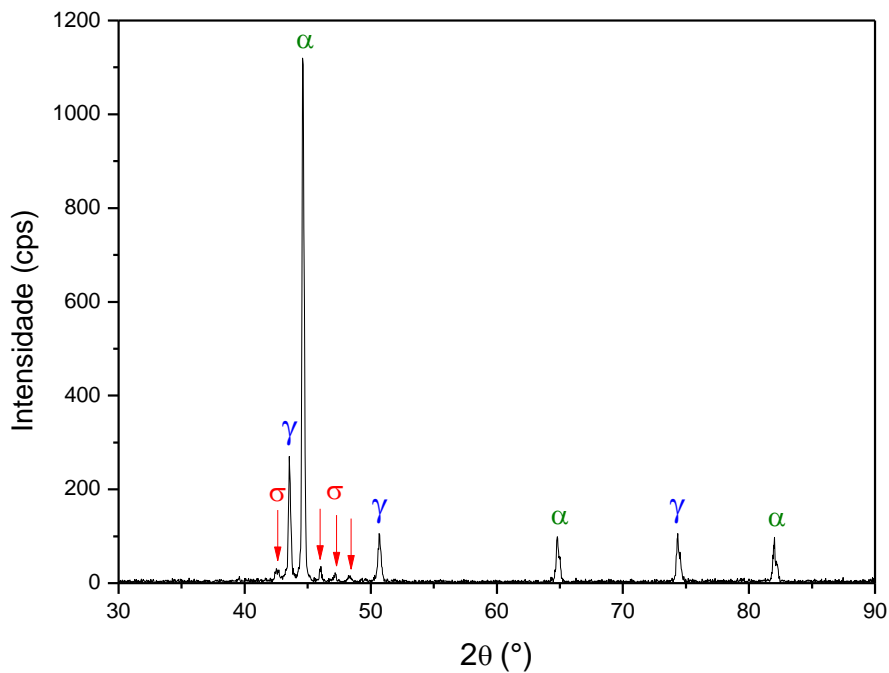


Figura 37 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 120 minutos, resfriado lentamente (em forno).

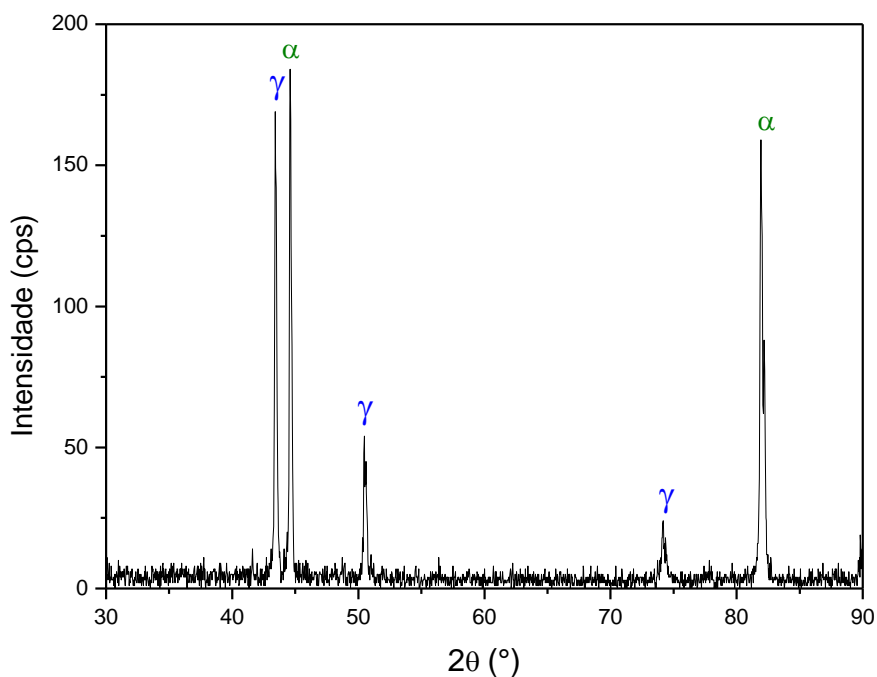


Figura 38 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado rapidamente (em água).

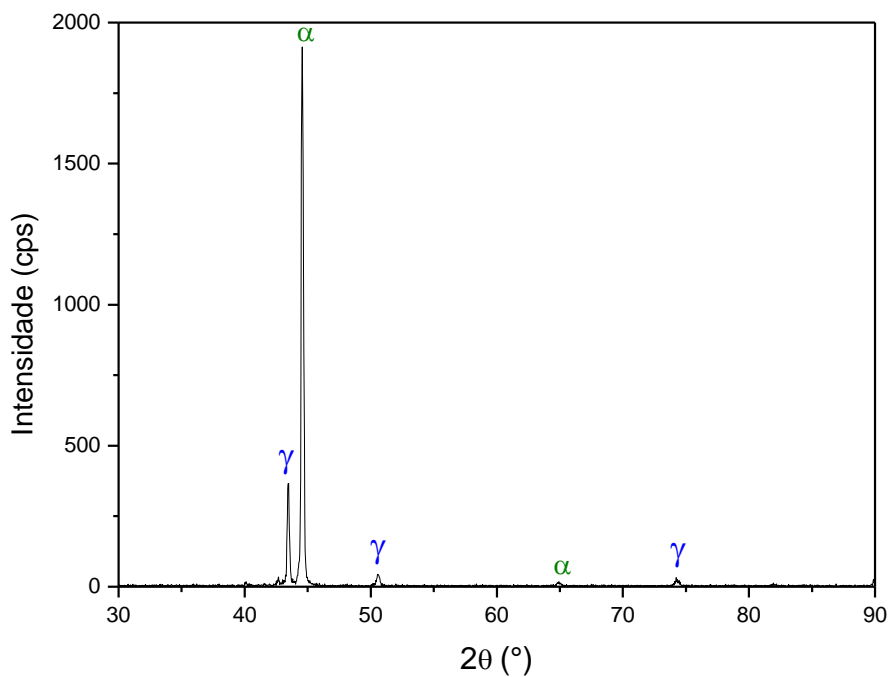


Figura 39 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado moderadamente (ao ar).

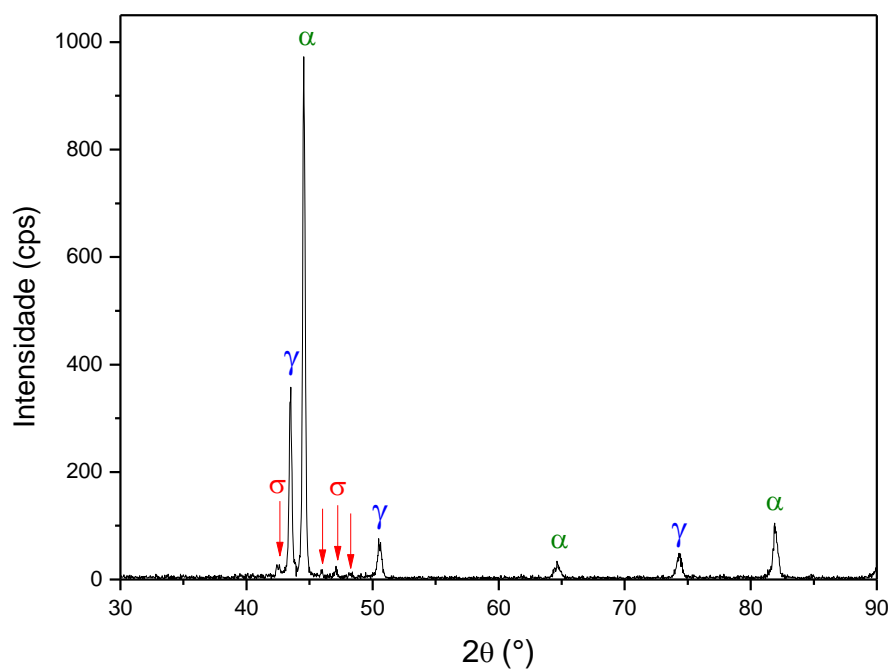


Figura 40 - Espectro da análise de difração de raios X do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 240 minutos, resfriado lentamente (em forno).

### 4.2.3 Quantificação de fases

#### 4.2.3.1 Ferritoscopia

A Tabela 7 e a Figura 41 mostram a variação da fração volumétrica de ferrita do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado em diferentes condições de tempo e forma de resfriamento.

Pela análise dos resultados, observou-se que a variação da fração volumétrica de ferrita foi semelhante para as diversas condições do tratamento de solubilização, demonstrando obedecer uma relação em que, à medida que se aumentou o tempo de tratamento, a quantidade de ferrita aumentou.

Tabela 7 - Frações volumétricas de ferrita das amostras solubilizadas a 1100°C, obtidas através de ferritoscopia.

<b>Tempo de solubilização (minutos)</b>	<b>Resfriamento</b>	<b>% ferrita</b>	<b>desvio padrão</b>
Bruta fusão	-	66,95	3,48
30	rápido	59,60	4,51
30	moderado	63,91	2,02
30	lento	52,44	3,56
120	rápido	84,76	1,93
120	moderado	73,00	1,40
120	lento	55,04	3,72
240	rápido	85,07	1,70
240	moderado	77,48	2,14
240	lento	62,54	1,62

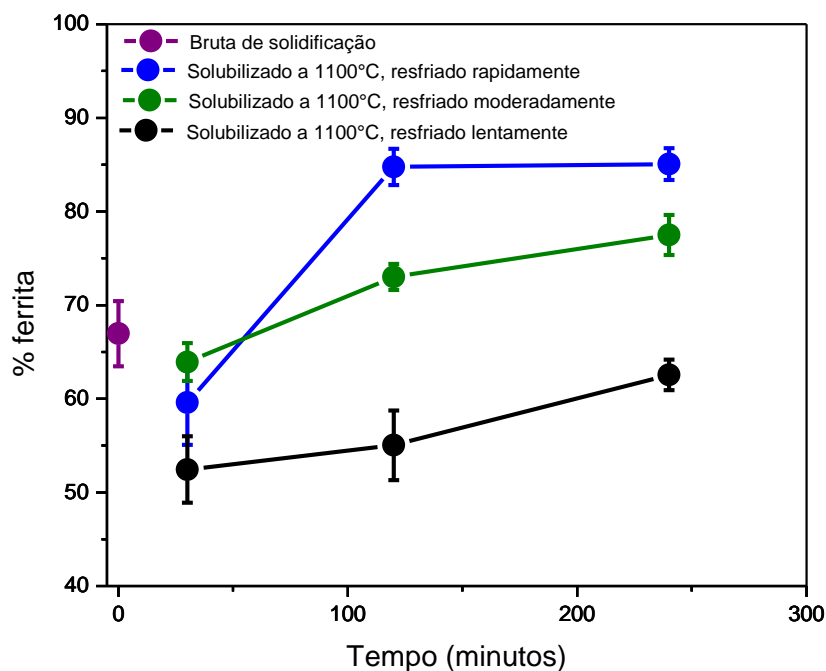


Figura 41 - Frações volumétricas de ferrita das amostras de SAF 2205, antes e depois da solubilização a 1100°C, em diferentes condições.

Assim, para longos períodos de tratamento houve um acréscimo da fração volumétrica da fase ferrita, atingindo valor máximo de aproximadamente 85% para o tempo de 240 minutos e resfriamento rápido. Esse comportamento pode ser explicado pela transformação de  $\gamma \rightarrow \alpha$  (VALERIANO, 2012).

De maneira geral, observou-se que quanto mais rápido o resfriamento, maior a fração volumétrica da fase ferrita. Essa observação sugere que o resfriamento rápido inibiu a formação da fase austenita, favorecendo a retenção de ferrita.

Porém, vale destacar a influência do tempo e da forma de resfriamento conjuntamente. Observou-se que não ocorreu variação significativa na porcentagem de ferrita nas amostras solubilizadas por 30 minutos, resfriadas de diferentes formas, quando comparadas à amostra do aço no estado bruto de solidificação.

Já para as amostras solubilizadas por 120 e 240 minutos com resfriamento lento a redução da fração de ferrita foi evidente. Este fato se deve à transformação eutetóide  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ , ou seja, à formação de fases intermetálicas nestas condições, conforme observado também nas micrografias apresentadas anteriormente. Dessa forma, o aumento do tempo de solubilização e a diminuição da taxa de resfriamento favorecem a precipitação de fases secundárias, principalmente a fase sigma.

#### 4.2.3.2 Estereologia quantitativa

As Figuras 42 e 43 mostram os resultados obtidos através de estereologia quantitativa em que se avaliou a variação das frações volumétricas das fases ferrita e austenita do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado em diferentes tempos e formas de resfriamento.

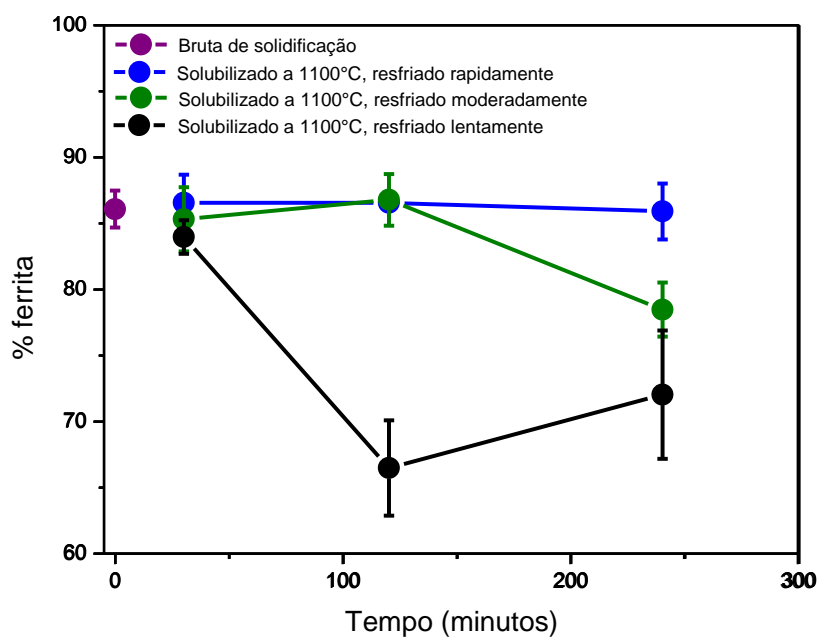


Figura 42 - Fração volumétrica de ferrita no aço SAF 2205 antes e após solubilização a 1100°C em diferentes condições de tempo e resfriamento.



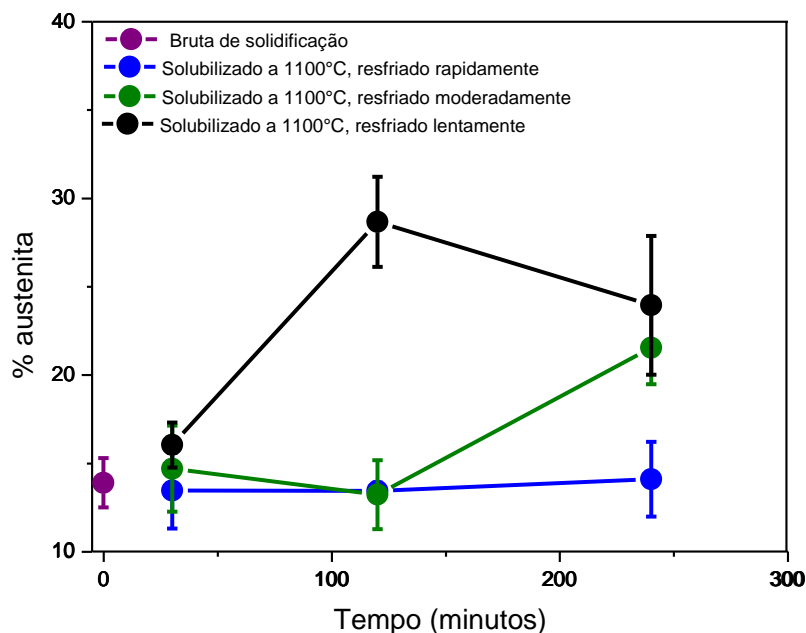


Figura 43 - Fração volumétrica de austenita no aço SAF 2205 antes e após solubilização a 1100°C em diferentes condições de tempo e resfriamento.

Analisando-se a influência do tempo de tratamento, observou-se que não houve variação significativa da fração volumétrica das fases para as amostras resfriadas rapidamente (em água), enquanto que para as amostras resfriadas moderadamente (ao ar), a variação mais expressiva foi observada para a amostra solubilizada por tempo mais longo, na qual a fração volumétrica da ferrita sofreu um decréscimo e da austenita, um acréscimo.

Na curva que representa as amostras solubilizadas em que se empregou o resfriamento lento (em forno), a variação da fração volumétrica das fases se mostrou mais evidente. Neste caso, para as amostras solubilizadas por tempo mais longo o decréscimo da fração volumétrica de ferrita foi maior. Contudo, comparando os resultados obtidos para as amostras solubilizadas pelos tempos de 120 e 240 minutos foi possível observar que na amostra solubilizada por 240 minutos a fração volumétrica de ferrita sofreu um pequeno acréscimo, com relação à porcentagem de ferrita da amostra solubilizada por 120 minutos.

Estes resultados apresentaram discordâncias se comparados com os resultados obtidos por ferritoscopia, porém, estão de acordo com o que se observou nas microestruturas. Este fato sugere que a ferritoscopia não é um método adequado para quantificação de fases.

Em uma avaliação da influência das formas de resfriamento empregadas, algumas considerações ainda podem ser feitas. Na amostra solubilizada pelo período de 120 minutos a fração volumétrica das fases só variou de forma significativa para o resfriamento lento, enquanto que na amostra solubilizada durante 240 minutos o resfriamento influencia de forma que, quanto mais rápido, maior a quantidade de ferrita contida no aço. Na amostra solubilizada durante 30 minutos esta relação também foi observada, embora a variação tenha ocorrido de forma pouco expressiva.

Com isso, demonstrou-se novamente que um resfriamento mais rápido favorece a retenção de ferrita, e um resfriamento lento possibilita a continuação dos processos de transformações de fases. Além disso, observou-se a influência do tempo de solubilização na intensidade das transformações de fases.

### 4.3 Dureza e microdureza

A Tabela 8 e a Figura 44 apresentam os resultados de dureza Rockwell C das amostras antes e depois da solubilização nas condições empregadas. Devido à precipitação de fases intermetálicas, em função do tempo de solubilização e da forma de resfriamento do aço, foi possível prever que o aumento da dureza se deveu à presença dessas fases.

Tabela 8 - Medidas de dureza Rockwell C do aço solubilizado e na condição bruta de solidificação.

Tempo de solubilização (minutos)	Resfriamento	Dureza (HRC)
Bruta fusão	-	24,9 ± 0,7
30	rápido	16,9 ± 1,5
30	moderado	16,9 ± 1,3
30	lento	20,0 ± 1,2
120	rápido	17,2 ± 1,8
120	moderado	22,0 ± 1,4
120	lento	29,5 ± 0,8
240	rápido	19,6 ± 1,8
240	moderado	20,1 ± 1,3
240	lento	28,7 ± 0,8

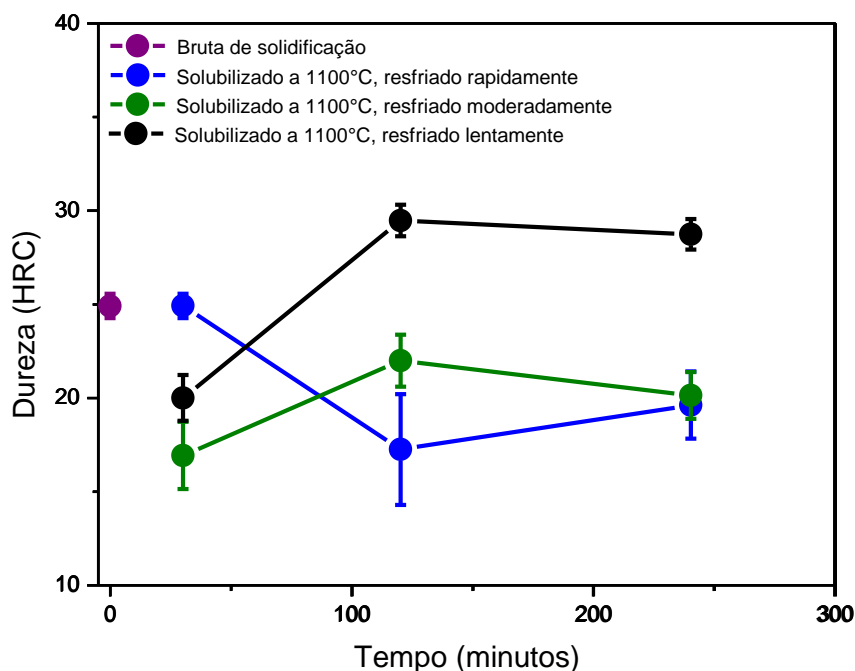


Figura 44 - Variação da dureza do aço SAF 2205 mediante tratamento de solubilização em diversas condições.

Assim, os valores elevados de dureza estão relacionados com a precipitação de fases intermetálicas na microestrutura, o que ocorreu quando o aço é tratado durante longos períodos com posterior resfriamento lento. O aumento da dureza e a presença de fases intermetálicas, como revelado nas micrografias, sugerem que o resfriamento lento favoreceu a cinética das fases intermetálicas. Não foram observadas alterações microestruturais significativas para as outras condições de tratamento, assim, os valores de dureza não apresentaram variações significativas.

As medidas de microdureza Vickers, apresentadas na Tabela 9 e nas Figuras 45 e 46, mostram que a dureza da austenita não apresentou variação significativa nas diferentes condições de solubilização empregadas. Enquanto que, para a ferrita, ocorreu um aumento da dureza, principalmente nas amostras solubilizadas por 120 e 240 minutos e resfriadas lentamente. O mesmo comportamento foi observado por Weng, Chen e Yang (2004) para tratamentos térmicos a 475°C e 500°C.

Tabela 9 - Medidas de microdureza Vickers do aço solubilizado e na condição bruta de solidificação.

Tempo (minutos)	Resfriamento	Microdureza (HV5)		
		Austenita	Ferrita	Sigma
-	-	274 ± 3,4	245 ± 3,6	-
30	rápido	255 ± 2,5	258 ± 3,0	-
30	moderado	271 ± 0,6	256 ± 2,5	-
30	lento	276 ± 3,9	287 ± 4,1	-
120	rápido	274 ± 2,5	250 ± 2,0	-
120	moderado	266 ± 3,6	263 ± 6,0	-
120	lento	259 ± 3,0	313 ± 3,0	568 ± 4,7
240	rápido	257 ± 4,0	268 ± 2,9	-
240	moderado	256 ± 1,2	267 ± 5,0	-
240	lento	269 ± 4,0	308 ± 1,0	456 ± 3,9

Comparando as Tabelas 8 e 9 pode-se observar que a fase ferrítica também contribuiu para aumentar a dureza do aço, sugerindo inclusive a presença da fase  $\alpha'$ , ou seja, a ocorrência de regiões ricas em cromo, induzida pela decomposição espinoidal da ferrita, que promovem o endurecimento do aço, conforme relatado por Deng (2009).

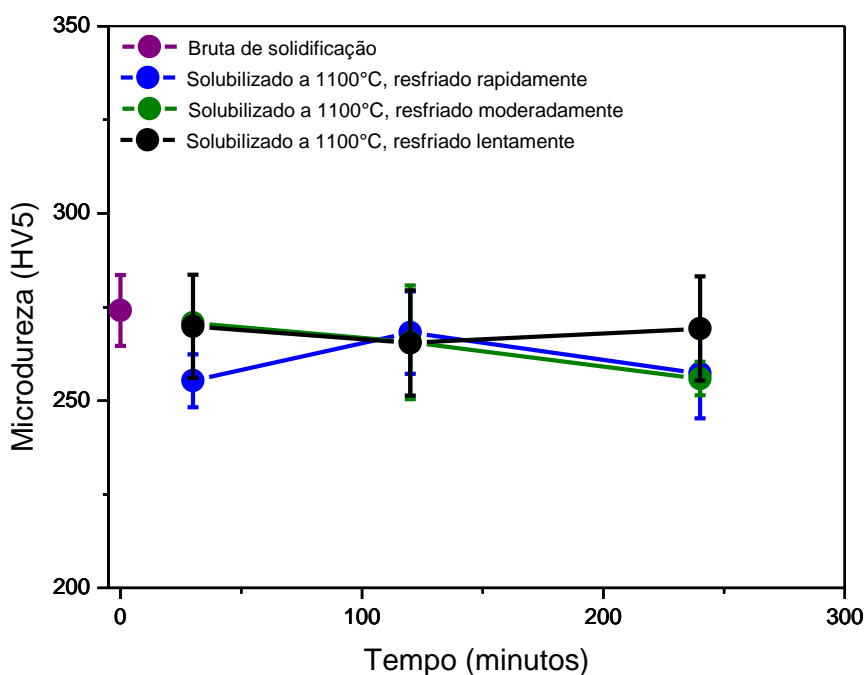


Figura 45 - Variação da microdureza Vickers da fase austenita no aço SAF 2205 na condição bruta de solidificação e solubilizado em diversas condições.

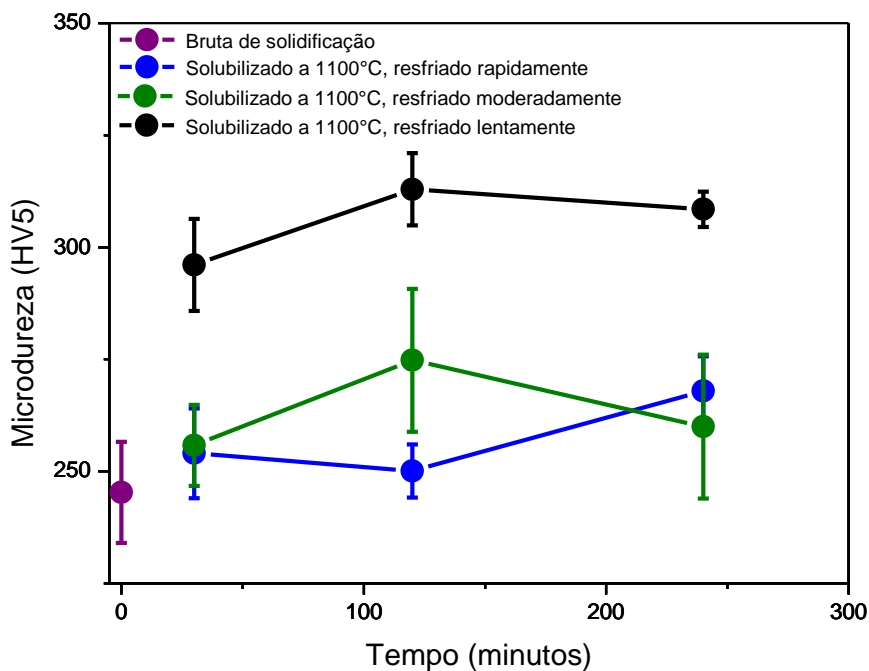


Figura 46 - Variação da microdureza Vickers da fase ferrita no aço SAF 2205 na condição bruta de solidificação e solubilizado em diversas condições.

#### 4.4 Módulo de elasticidade

O valor médio do módulo de elasticidade do material no estado bruto de solidificação foi de  $212,27 \pm 0,6$  GPa, o qual está de acordo com o valor obtido por Freitas (2009), por ultrassom com a técnica do pulso eco para a frequência de 5MHz, correspondente a 214 GPa para o aço inoxidável duplex UNS S31803, sem tratamento.

#### 4.5 Ensaio de corrosão

Os potenciais medidos em circuito aberto das amostras solubilizadas a 1100°C por 30, 120 e 240 minutos e resfriadas rápida, moderada e lentamente, em solução de meio marinho sintético de concentração de 60000 ppm de  $\text{Cl}^-$ , mantida à

temperatura ambiente e aerada naturalmente, estão mostrados nas Figuras 47 a 49 e na Tabela 10.

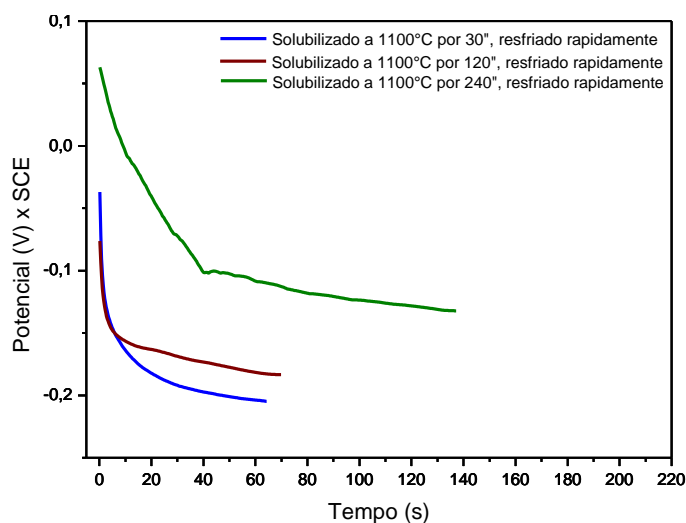


Figura 47 - Evolução do potencial em circuito aberto do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30, 120 e 240 minutos, resfriado rapidamente (em água).

Na Figura 47, observou-se que, para as amostras solubilizadas nos três tempos e resfriadas rapidamente, os potenciais em circuito aberto se deslocaram na direção de potenciais mais negativos com o tempo. Porém, observou-se que eles tenderam a se estabilizar em potenciais mais positivos à medida que se aumentou o tempo de solubilização. Este fato também foi observado para as amostras resfriadas moderadamente (ao ar), conforme observado na Figura 48.

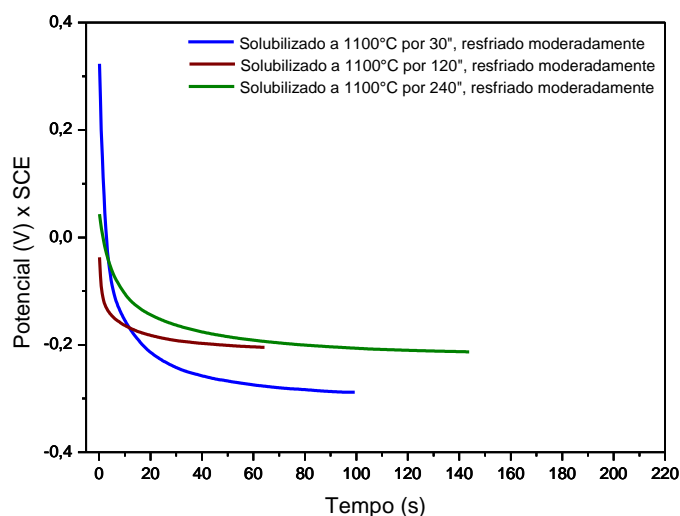


Figura 48 - Evolução do potencial em circuito aberto do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30, 120 e 240 minutos, resfriado moderadamente (ao ar).

Já os ensaios de potenciais em circuito aberto das amostras submetidas ao resfriamento lento (em forno) demonstraram comportamento em que os potenciais se deslocaram para valores mais positivos, o que pode ser verificado na Figura 49.

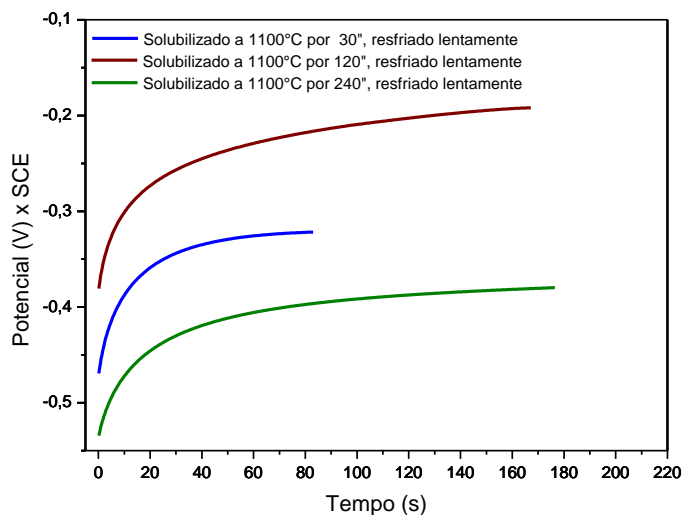


Figura 49 - Evolução do potencial em circuito aberto do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30, 120 e 240 minutos, resfriado lentamente (em forno).

A direção da mudança de potencial é determinada pela forma como o metal reage ao entrar em contato com o eletrólito. O aumento do potencial de circuito aberto sugere a formação de um filme passivo na superfície metálica, enquanto que a diminuição do potencial é um indicativo de corrosão generalizada (TAIT, 1994).

Tabela 10 - Potencial em circuito aberto do aço inoxidável duplex SAF 2205 em solução de meio marinho sintético (60000ppm).

Condição de solubilização	E (V)
30 minutos no forno/resfriamento rápido	-0,2048
30 minutos no forno/resfriamento moderado	-0,2884
30 minutos no forno/resfriamento lento	-0,3218
120 minutos no forno/resfriamento rápido	-0,1834
120 minutos no forno/resfriamento moderado	-0,2048
120 minutos no forno/resfriamento lento	-0,1920
240 minutos no forno/resfriamento rápido	-0,1322
240 minutos no forno/resfriamento moderado	-0,2130
240 minutos no forno/resfriamento lento	-0,3798

As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de meio marinho sintético com concentração de 60000ppm de  $\text{Cl}^-$ , mantida em temperatura ambiente e aerada naturalmente, são apresentadas nas Figuras 50 a 52. Para uma melhor comparação, as curvas de polarização foram sobrepostas, e os parâmetros eletroquímicos obtidos através destas curvas estão apresentados na Tabela 11.

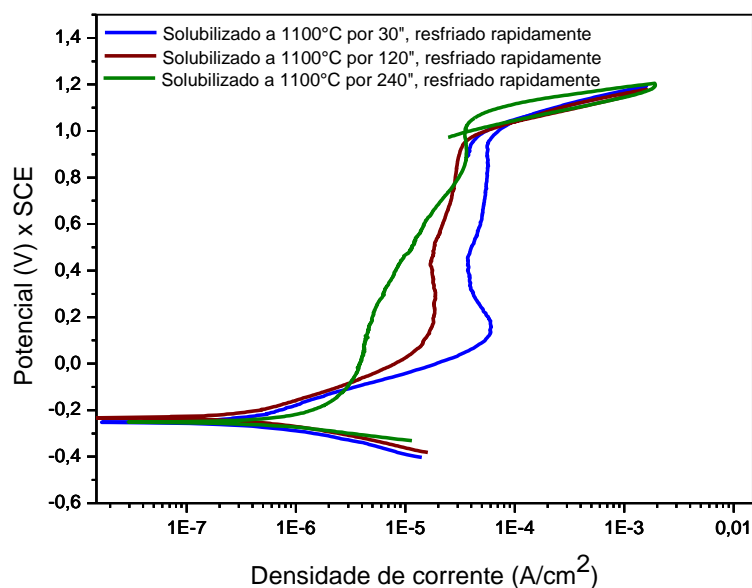


Figura 50 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável duplex SAF 2205, em solução de meio marinho sintético com concentração de 60000ppm.

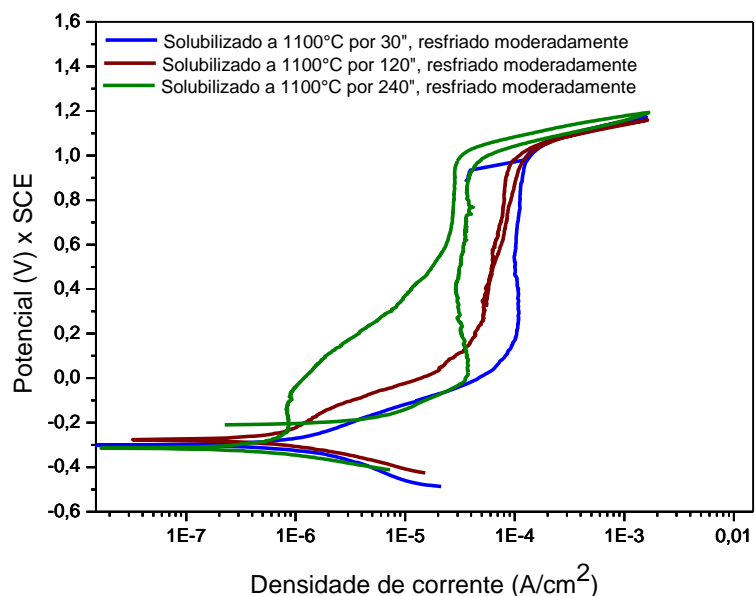


Figura 51 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável duplex SAF 2205, em solução de meio marinho sintético com concentração de 60000ppm.



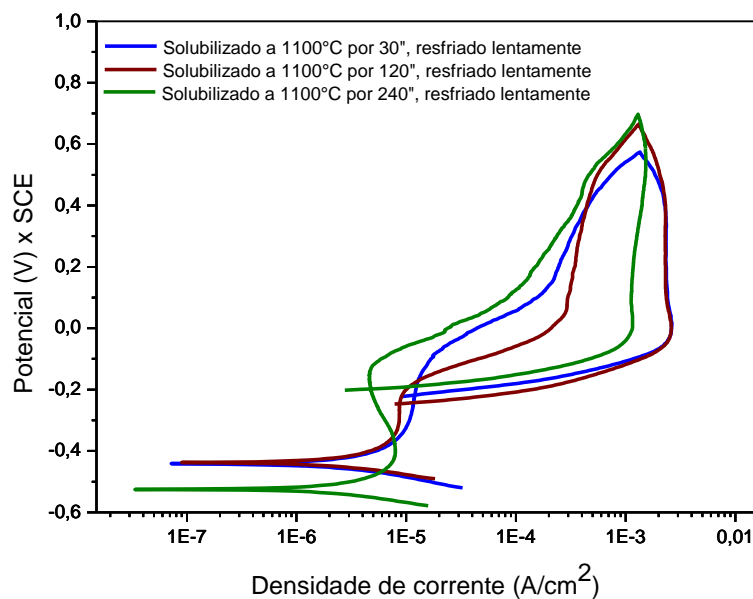


Figura 52 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável duplex SAF 2205, em solução de meio marinho sintético com concentração de 60000ppm.

A Figura 53 apresenta a curva de polarização da amostra solubilizada a 1100°C por 30 minutos com resfriamento rápido, em que são identificados os parâmetros eletroquímicos (potencial de corrosão,  $E_{corr}$ , potencial de proteção,  $E_{prot}$ , potencial de pite,  $E_{pite}$ , densidade de corrente de passivação,  $I_{pp}$ ) e as diferentes regiões: ativa, a primeira e a segunda passiva e a transpassiva.

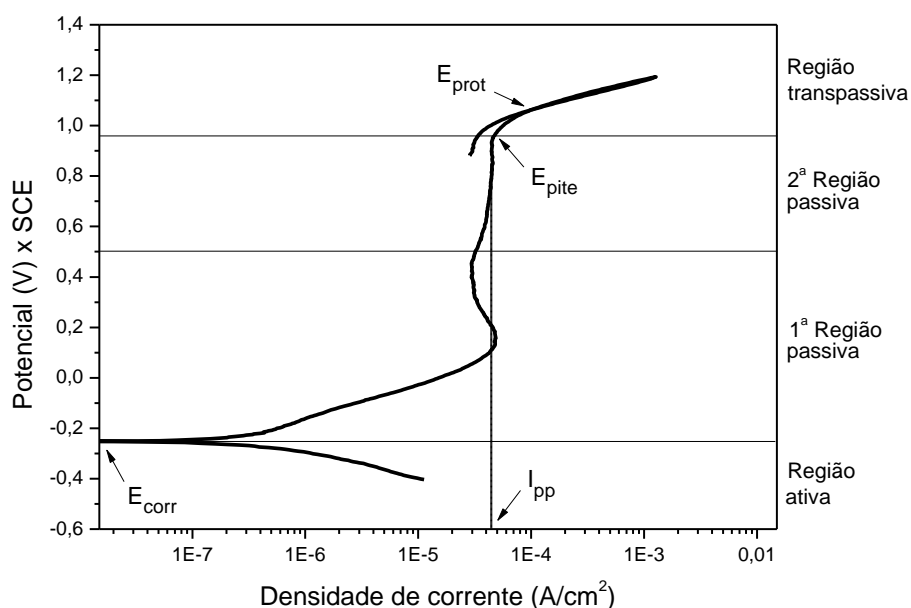


Figura 53 - Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 30 minutos, resfriado rapidamente, em solução de meio marinho sintético (60000ppm).

Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos, obtidos em solução de meio marinho sintético (60000ppm), do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100°C.

<b>Tempo de solubilização/resfriamento</b>	<b>E<sub>corr</sub> (V)</b>	<b>E<sub>pite</sub> (V)</b>	<b>E<sub>prot</sub> (V)</b>
30 minutos/rápido	-0,2487	1,0212	1,0630
30 minutos/moderado	-0,2964	1,0354	1,1232
30 minutos/lento	-0,4412	0,4676	-0,2177
120 minutos/rápido	-0,2298	0,9774	1,0405
120 minutos/moderado	-0,2776	1,0214	1,0864
120 minutos/lento	-0,4364	0,4803	-0,2457
240 minutos/rápido	-0,2513	1,0841	0,9944
240 minutos/moderado	-0,3080	1,0242	-0,2054
240 minutos/lento	-0,5247	0,4978	-0,1982

Todas as curvas apresentaram um padrão típico de curvas de polarização de aços inoxidáveis em ambientes contendo íons de cloro, conforme indicado na literatura (SEDRIKS, 1979).

Notou-se que as curvas de polarização apresentaram duas regiões passivas, comportamento devido à microestrutura duplex, composta das fases ferrita e austenita. Isso ocorre porque ambas as fases possuem composições químicas distintas, e, como a ferrita possui maior concentração de elementos conhecidos por promover a passividade do material, como cromo e molibdênio, esta fase sofre passivação mais rapidamente. Este fato foi observado nos resultados da microanálise por EDS, conforme mostra a Tabela 5. Assim, a primeira região passiva é associada à passivação da fase ferrita e a segunda região passiva à fase austenita.

As amostras resfriadas lentamente (em forno) apresentaram mais nitidamente as duas regiões de passivação, conforme se observou nas curvas de polarização das amostras solubilizadas por 30, 120 e 240 minutos, na Figura 52. Este comportamento se deveu, provavelmente, ao fato de que nestas condições, as amostras apresentaram uma variação maior das frações volumétricas das fases ferrita e austenita. Isto foi demonstrado nas análises por estereologia quantitativa, em que se observou uma diminuição da fração volumétrica de ferrita e um aumento da austenita, que apresentou também uma distribuição mais homogênea e uma morfologia mais grosseira, para as amostras resfriadas em forno.

A partir das curvas de polarização apresentadas na Figura 50, notou-se que as alterações microestruturais observadas para as amostras solubilizadas nos

diferentes tempos em que se empregou o resfriamento rápido (em água) não influenciaram o comportamento do aço quanto à resistência à corrosão, sendo que os potenciais de corrosão, de proteção e de pite não sofreram variações significativas.

Para as amostras resfriadas moderadamente (ao ar), observou-se que os potenciais de corrosão e de pite não tiveram variações significativas. Porém, para a amostra solubilizada por 240 minutos, o potencial de proteção foi cerca de 80% menor em relação aos demais tempos, conforme mostrado na Figura 51 e na Tabela 11. Isto indica que, no aço solubilizado por um tempo maior e resfriado moderadamente, o processo de repassivação foi dificultado, o que poderia levar ao crescimento dos pites. Como evidenciado nos resultados de estereologia quantitativa, este fato pode ser explicado pelo decréscimo da fração volumétrica da fase ferrita no aço solubilizado por 240 minutos e resfriado moderadamente, pois a ferrita possui maior concentração de elementos responsáveis pelo processo de repassivação.

Nas amostras resfriadas lentamente (em forno), observou-se que os potenciais de corrosão, de pite e de proteção foram menores em relação aos valores apresentados pelas demais amostras, conforme demonstrado na Figura 52. Nestes casos, a quebra da passividade ocorre em potenciais muito inferiores aos potenciais de pite das amostras solubilizadas nas demais condições.

Para as amostras solubilizadas por 120 e 240 minutos, a limitação da passividade é atribuída à precipitação de fases intermetálicas, como a fase sigma, comprovada pelos resultados de MEV e EDS, e a fase  $\alpha'$ , evidenciada pelos resultados dos ensaios de microdureza Vickers, demonstrando que, para estas condições, houve um aumento da dureza da fase ferrita, o que sugere a formação de  $\alpha'$ .

A amostra solubilizada por 30 minutos com resfriamento lento apresentou parâmetros eletroquímicos semelhantes aos das amostras solubilizadas nos tempos citados acima. Esse fato se deve não à precipitação de fase sigma, mas pela formação de fase  $\alpha'$ , também evidenciada pelo aumento da microdureza Vickers da ferrita para o tempo de 30 minutos.

A densidade de corrente de passivação corresponde ao valor a partir do qual a curva de polarização apresenta uma região em que a corrente permanece

praticamente constante à medida que se aumenta o potencial. Ela representa a velocidade com que se inicia o processo de passivação no aço.

Observou-se que, independente da forma de resfriamento, à medida que se aumentou o tempo de solubilização, o valor da densidade de corrente de transição ativa-passiva diminuiu, ou seja, o processo de passivação se iniciou mais rapidamente.

Neste caso, o balanceamento das fases ferrita e austenita nas amostras solubilizadas por tempos maiores pode ter beneficiado o processo de passivação do aço. Isso porque, a resistência à corrosão do aço está associada à resistência à corrosão das fases que o compõem, que é influenciada tanto pela razão ferrita/austenita, como pela composição química de cada uma das fases (LIMA, 2007).

Adicionalmente, as condições que conferem a estes aços melhores propriedades são quando se obtém quantidades aproximadamente iguais das duas fases (MÉSZÁROS; SZABÓ, 2005). Conforme constatado na análise por estereologia quantitativa, com o aumento do tempo de solubilização obteve-se um decréscimo da fração volumétrica de ferrita e um acréscimo na fração volumétrica de austenita.

Finalmente, pela comparação das Tabelas 10 e 11, observou-se que os potenciais de corrosão obtidos através das curvas de polarização foram menores do que os valores determinados em circuito aberto. Este comportamento pode ser devido ao fato de que a varredura de potencial teve início em potenciais mais negativos do que o potencial de corrosão, o que pode ter removido parcialmente o filme passivo.

De maneira geral, observou-se que o tempo de solubilização não influenciou de forma significativa no  $E_{corr}$ , considerando-se a mesma forma de resfriamento. Por outro lado, notou-se que há uma relação entre este parâmetro e a forma de resfriamento empregada, de forma que  $E_{corr}$  aumentou quando se empregou resfriamentos mais rápidos, como no resfriamento em água e ar, independente do tempo de solubilização.

Com relação aos potenciais de pite ( $E_{pite}$ ), observou-se que não houve variação significativa deste parâmetro, exceto para as amostras em que se empregou o resfriamento lento. E analisando-se os potenciais de proteção ( $E_{prot}$ )

apresentados pelas amostras, observou-se que o resfriamento lento proporciona uma queda considerável neste parâmetro, independente do tempo de solubilização.

Assim, os resultados obtidos pelos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica com as amostras solubilizadas a 1100°C por 30, 120 e 240 minutos com posterior resfriamento rápido e moderado (em água e ar, respectivamente) mostraram que nestas condições o aço apresenta maior resistência à corrosão, quando comparado às amostras resfriadas lentamente.

## 5 CONCLUSÕES

O aço inoxidável duplex SAF 2205 na condição bruta de solidificação apresentou microestrutura heterogênea, com fração volumétrica de fase ferrita consideravelmente superior à da austenita. Observou-se que o tratamento de solubilização afeta a homogeneidade da microestrutura, e a presença da austenita de Widmanstätten não é mais observada após a solubilização. Com o aumento do tempo de solubilização a desigualdade entre as frações volumétricas de ferrita e austenita foi discretamente reduzida, o que favoreceu o processo de passivação do aço.

As amostras solubilizadas nos diferentes tempos e resfriadas rapidamente não apresentaram mudanças microestruturais significativas e, portanto, a suscetibilidade à corrosão destas amostras foi semelhante.

Para a amostra solubilizada por 240 minutos e resfriada moderadamente, ao ar, observou-se um decréscimo da fração volumétrica de ferrita (de aproximadamente 9%) e o processo de passivação desta amostra não foi nítido.

A cinética da precipitação das fases intermetálicas sigma e  $\alpha'$  foi favorecida com a aplicação do resfriamento lento, em forno, independente do tempo de solubilização. O surgimento destas fases promoveu o endurecimento e a suscetibilidade à corrosão do aço.

Para uma mesma forma de resfriamento, a variação do tempo de solubilização influenciou na homogeneidade da microestrutura e minimamente na fração volumétrica de austenita apresentada pelas amostras, o que não influenciou significativamente na suscetibilidade à corrosão, apenas na velocidade com que se iniciou o processo de passivação do aço. Porém, a variação da forma de resfriamento, considerando um mesmo tempo de solubilização, influenciou na cinética das transformações de fases, influenciando, conseqüentemente, na resistência à corrosão do aço.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar ensaios de dilatométrica no aço inoxidável duplex SAF 2205 para determinar as temperaturas de transformação de fases, simulando as condições de solubilização empregadas.

2. Determinar a taxa de corrosão através do potencial de circuito aberto.

3. Determinar o mecanismo de corrosão do aço inoxidável duplex SAF 2205, definindo os valores equivalentes de resistência a pite (pitting resistance equivalent – PRE) para as fases ferrita e austenita.

4. Realizar o estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável duplex SAF 2205 em condições que simulem sua utilização em águas profundas e alta temperatura.

5. Realizar estudo para identificação da fase  $\alpha'$ , através dos métodos de espectroscopia RAMAN e microscopia eletrônica de transmissão.

## REFERÊNCIAS

ALLENSTEIN, Ângela Nardelli. **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.

AMARO, Lucinda Oliveira. **Estudo da Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 ou SAF 2205 Submetido a Processo de Soldagem**. 2006. 72f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

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

ASM – AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**. 2003, v.13A.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G5-94**: Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. 2011.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A890/A890M-99**: Standard specification for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion-resistant, duplex (austenitic/ferritic) for general. 1999.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A800/A800M**: Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof. 1991.

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, 2009. cap. 4, p. 141-159.

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, 2008. p. 30-35.



BORSATO, K. S. Avaliação das propriedades mecânicas, microestrutura e cinética de precipitação da fase sigma do aço inoxidável duplex UNS S31803. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006. Foz do Iguaçu, PR. **Anais...** p. 5068-5079.

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

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2008.

CUBAKOVIC, I.A. **Caracterização microestrutural, mecânica e eletroquímica de aços inoxidáveis austeníticos utilizados no acondicionamento de rejeitos radioativos de alto nível**. 2000. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

DENG, Bo et al. Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, A, n. 51, p. 2969-2975, 2009.

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

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.

ESCRIBA, D.M. et al. 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 Verfap, 1988. p. 98-181.

FONTANA, Mars Guy. **Corrosion Engineering**. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1987.

FRANKEL, G, S. Pitting Corrosion of metals a review of critical factors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 2186-2198, 1998.

FREITAS, V.L.A. **Avaliação da Potencialidade das Técnicas de Ultrassom na Caracterização de Aços AISI e Aço Inoxidável Duplex**. 2009. 100f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

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

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

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

GONÇALVES, Fernando José Fernandes; MARTINS, Marcelo. **Tecnologia dos Materiais**. Araranguá: Cefet/SC, 2008. 104 p.

GRACIOSO, José Francisco Fadel. **Efeito das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico fundido CA6NM**. 2003. 115f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

GUNN, R.N. **Duplex stainless steel: Microstructure, properties and applications**. Cambridge, England: Abington Publishing, 2003.

HEMMER, H.; GRONG, O. A process model for the heat-affected zone microstructure evolution in duplex stainless steel weldments. Part I. The model. **Metallurgical and Materials Transactions**. 1999, v. A30, p. 2915-2929.

HUANG, C.S.; SHIH, C.C. Effects of nitrogen and high temperature aging on sigma phase precipitation of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**. v. A402, p. 66-75, 2005.

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

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.

LIMA, L. I. L. **Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço Inoxidável ferrítico AISI 439 soldado**. 2007. 110f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

LONDOÑO, A.J.R. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 1997. 176 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

LOUREIRO, Jessica Pisano. **Caracterização do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 pela Técnica não Destrutiva de Correntes Parasitas Pulsadas**. 2010. 101f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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. 207f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARIANO, N. A. et al. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 1, p. 135–139, 2006.

MARINHO, Ricardo Reppold. **Nitretação a plasma em aço inoxidável 17-4 PH**. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

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

MARTINS, M. **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 6A**. 2006. 260 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. 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.

MARTINS, M.; FORTI, L. R. N. Effect of aging on impact properties of ASTM A890 Grade 1C super duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, p. 162–166, 2008.

MÉLO, E.B. **Investigação das transformações de fase do aço UNS S31803 entre 300°C e 650°C**. 2010. 137f. Dissertação (Mestrado) - Centro Universitário da Faculdade de Engenharia Industrial, São Bernardo do Campo, 2010.

MÉSZÁROS, I.; SZABÓ, P.J. Complex magnetic and microstructure investigation of duplex stainless steel. **NDT&E International**. v. 38, p. 517-521, 2005.

MICHALSKA, J.; SOZANSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**. v. 56, p. 355-362, 2006.

MIRANDA, Marcelo. **Aspectos metalúrgicos e de corrosão do aço inoxidável super duplex UNS S32750 solubilizado**. 2011. 59 f. Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

NÚCLEO INOX (São Paulo). Associação Brasileira do Aço Inoxidável (Ed.). **Noções Básicas sobre Aços Inoxidáveis**. Disponível em: <[http://www.nucleoinox.com.br/upfiles/arquivos/downloads/acoinoxidavel\\_nocoebasicas.pdf](http://www.nucleoinox.com.br/upfiles/arquivos/downloads/acoinoxidavel_nocoebasicas.pdf)>. Acesso em: 06 out. 2011.

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, 2009. cap. 3, p. 115-139.

PARDAL, Juan Manuel. **Efeitos dos Tratamentos Térmicos nas Propriedades Mecânicas, Magnéticas e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex**. 2009. 411f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

PARDINI, Andréa Cristina Pereira. **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.

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-.

RAMOS, Júlio Endress. **Caracterização da estabilidade de aços inoxidáveis austeníticos sem a adição de níquel**. 2009. 61f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

REICK, W., POHL, M., PADILHA, A.F. Three types of embrittlement in ferritic/austenitic duplex stainless steels. **Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 8, p.46-50, 1990.

REIS, G.S. **Influência da microestrutura e das condições de deformação nas curvas de escoamento plástico de aços inoxidáveis duplex no ensaio de torção a quente**. 1999. 161f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

RIBEIRO, F. A.; SANTOS, H. Modificações da composição química do aço inoxidável duplex vazado 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu para melhoria da resistência à corrosão por picadas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 1/2, p. 68–83, 2009.

ROLDÃO, A.M.B. **Estudo do efeito do aporte térmico nas propriedades mecânicas e microestruturais do aço inoxidável duplex UNS S31803 em chapa grossa, soldado pelo processo GMAW**. 2010. 130f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

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.

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, jan. 2007.

SEDRIKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. New York, John Wiley & Sons Inc., 1979, 282p.

SIEURIN, Henrik; SANDSTRÖM, Rolf. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. **Materials Science And Engineering**, Stockholm, n. 418, p.250-256, 2006.

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.

SILVA, A.I.C.C. **Estudo comparativo da resistência à corrosão em ambientes clorados, da liga duplex ASTM A850 Gr5A fundida pelos processos convencional e conformada por spray**. 2008. 73f. Dissertação (Mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, São Luís, 2008.

SOUZA JR., C.M. et al. The sigma phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: texture aspect. **Materials Characterization**. v. 59, p. 1301-1306, 2007.

STROBEL FILHO, Eloy. **Efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico CA6NM em meio marinho sintético**. 2005. 102f. Dissertação (Mestrado) - Universidade São Francisco, Itatiba, 2005.

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

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.

VASCONCELLOS, P.I.G.. **Soldagem em campo de tubos de aço inox duplex e superduplex**. 2008, 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2008.

WENG, K.L.; CHEN, H.R.; YANG, J.R. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 379, p. 119-132, 2004.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

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

APÊNDICE – Publicações geradas durante o desenvolvimento desta pesquisa

### **Artigos submetidos**

1. CRONEMBERGER, M.E.R.; MENDONÇA, R.; MARIANO, N.A.; MAESTRELLI, S.C.; CAMPOS, M.G.N.; RAMOS, E.C.T. Investigation of Microstructural Changes after Solution Annealing Treatment in a Duplex Stainless Steel. **Materials Science Forum**, ISSN: 0255-5476, 2013.

### **Trabalhos em eventos científicos**

1. CRONEMBERGER, M.E.R.; MENDONÇA, R.; MAESTRELLI, S.C.; RAMOS, E.C.T.; MARIANO, N.A.; COELHO, M.F.C. Study of cooling rate influence on SAF 2205 duplex stainless steel solution annealed. In: Ninth International Latin American Conference on Powder Technology, 27 – 29 Out. 2013, Campos do Jordão-SP.
2. COELHO, M.F.C.; CRONEMBERGER, M.E.R.; MARIANO, N.A. A comparative study biomimetic coating on titanium and stainless steel. In: Ninth International Latin American Conference on Powder Technology, 27 – 29 Out. 2013, Campos do Jordão-SP.
3. CRONEMBERGER, M.E.R.; MARIANO, N.A.; MENDONÇA, R.; RAMOS, E.C.T.; COELHO, M.F.C.; MELO, M.L.N.M. Evaluation of corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel after solution annealing treatment. In: 12º Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 29 Set. – 03 Out. 2013, Campos do Jordão-SP.
4. COELHO, M.F.C.; CRONEMBERGER, M.E.R.; MARIANO, N.A.; RIGO, E.C.S. Hydroxyapatite Coating by SBF solution on titanium and stainless steel used in implants. In: 12º Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 29 Set. – 03 Out. 2013, Campos do Jordão-SP.
5. CRONEMBERGER, M.E.R.; MENDONÇA, R.; MARIANO, N.A. Efeito do tempo de solubilização e do resfriamento no aço inoxidável SAF 2205. In: 68º CONGRESSO ABM INTERNACIONAL, 30 Jul. – 02 Ago. 2013, Belo Horizonte.



6. MENDONÇA, R.; MARIANO, N.A.; CRONEMBERGER, M.E.R. Estudo do efeito do revenido em aços inoxidáveis martensíticos de baixo teor de carbono. In: 68º CONGRESSO ABM INTERNACIONAL, 30 Jul. – 02 Ago. 2013, Belo Horizonte.
7. CRONEMBERGER, M.E.R.; MARIANO, N.A.; RAMOS, E.C.T.; MENDONÇA, R.; MELO, M.L.N.M.. Estudo da Cinética das Transformações de Fases de aço Inoxidável Duplex. In: 20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2012, Joinville.
8. MENDONÇA, R.; CRONEMBERGER, M.E.R.; GALDINO, J.C.A.; SANTOS, M.T.; TOMMASELLI, M.A.; MARIANO, N.A. Investigação da influência do tratamento térmico em aços inoxidáveis martensíticos. In: 20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2012, Joinville.
9. AQUINO, F.V.; MARIANO, N.A.; MENDONÇA, R.; CRONEMBERGER, M.E.R.; FRANCISCO, I.M.M. Estudo da corrosão de um aço inoxidável após revenimento. In: 20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2012, Joinville.
10. CRONEMBERGER, M.E.R.; MARIANO, N.A.. Aços Inoxidáveis: Classificação e Aplicações. In: 4ª JORNADA CIENTÍFICA UNIFAL, 2011, Alfenas.
11. GALDINO, J.C.; MARIANO, N.A.; MARINHO, D.; AQUINO, F.V.; SANTOS, M.T.; CRONEMBERGER, M.E.R. Microestrutura de aço inoxidável após tratamentos térmicos. In: 4ª JORNADA CIENTÍFICA UNIFAL, 2011, Alfenas.
12. SANTOS, M.T.; MARIANO, N.A.; MARINHO, D.; GALDINO, J.C.; AQUINO, F.V.; CRONEMBERGER, M.E.R.. Efeito do tratamento térmico na dureza de aços inoxidáveis. In: 4ª JORNADA CIENTÍFICA UNIFAL, 2011, Alfenas.
13. AQUINO, F.V.; MARIANO, N.A.; SANTOS, P.; SANTOS, M.T.; MARINHO, D.; GALDINO, J.C.; AQUINO, F.V.; CRONEMBERGER, M.E.R.. Taxa de perda de massa do aço inoxidável em meio marinho. In: 4ª JORNADA CIENTÍFICA UNIFAL, 2011, Alfenas.