

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA  
ENGENHARIA**

**EFEITO DA FASE SIGMA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO UNS  
S82441 PARA APLICAÇÃO *OFFSHORE***

**DANIEL AMÂNCIO CAVALCANTI**

**ORIENTADORA: Dra. PALLOMA VIEIRA MUTERLLE**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DOS MATERIAS DA  
ENGENHARIA**

**PUBLICAÇÃO: FGA.DM - 046A/2017  
BRASÍLIA/DF - MARÇO – 2017**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA  
ENGENHARIA**

**EFEITO DO DA FASE SIGMA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO UNS  
S82441 PARA APLICAÇÃO *OFFSHORE***

**DANIEL AMÂNCIO CAVALCANTI**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**ORIENTADORA: Dra. PALLOMA VIEIRA MUTERLLE**

**BRASÍLIA  
2017**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA**  
**ENGENHARIA**

**EFEITO DA FASE SIGMA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO UNS**  
**S82441 PARA APLICAÇÃO OFFSHORE**

**DANIEL AMÂNCIO CAVALCANTI**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**APROVADO POR:**

  
\_\_\_\_\_  
**PROF.: PALOMA VIEIRA MUTERLLE, Dra. ENM/UNB**  
**ORIENTADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**PROF.: Dr. DANIEL MONTEIRO ROSA, Dr. ENM/UNB**  
**EXAMINADOR INTERNO**

  
\_\_\_\_\_  
**PROF.: Dr. EDSON PAULO DA SILVA, Dr. ENM/UNB**  
**EXAMINADOR EXTERNO**

## FICHA CATALOGRÁFICA

CAVALCANTI, DANIEL AMÂNCIO

Efeito da Fase Sigma na Resistência à Corrosão do Aço UNS S82441 para Aplicação Offshore. [Distrito Federal] 2017.

Nº. 95p. 210 x 297 mm (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2017).

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade UnB Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. AÇO DUPLEX

2. FASE SIGMA

3. ENVELHECIMENTO

4. CORROSÃO

I. FGA/FT/UnB

II. FGA.DM-046A/2017

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CAVALCANTI, D. A. (2017). Efeito da Fase Sigma na Resistência à Corrosão do Aço UNS S82441 para Aplicação Offshore. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia, Publicação 046A/2017, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, 95p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Daniel Amâncio Cavalcanti

TÍTULO: Efeito da Fase Sigma na Resistência à Corrosão do Aço UNS S82441 para Aplicação Offshore.

GRAU: Mestre ANO: 2017

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização deste por escrito.

---

DANIEL AMÂNCIO CAVALCANTI  
Campus Universitário Darcy Ribeiro – Asa Norte  
CEP 70190-900 Brasília, DF – Brasil.

danielcavalcanti84@gmail.com

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus irmãos Daniela e Danilo; à minha esposa Anna Claudia; ao meu filho Henrique e, em especial, aos meus pais Ende e Diana.

## **AGRADECIMENTOS**

À Professora Palloma, pela orientação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Ende e Diana, por toda sua dedicação e amor.

À minha esposa Anna Claudia, pela compreensão e desvelo em todas as horas.

Aos meus irmãos Daniela e Danilo, pelo carinho e incentivo.

Ao amigo e professor de química Juvan, pela valorosa orientação e colaboração em vários ensaios.

Aos amigos André e Leonardo, pelo apoio e presteza durante o projeto.

A todos amigos e familiares que não foram citados, mas que sempre estiveram ao meu lado.

Aos colegas de mestrado e companheiros de jornada.

Aos professores da FT, pelos valorosos ensinamentos.

Ao técnico do laboratório de materiais, Alexandre.

## RESUMO

Dentre os principais mecanismos de deterioração e falha enfrentados pelas indústrias petrolífera, petroquímica e de energia a corrosão destaca-se como principal agente na redução da vida útil de equipamentos, tubulações e estruturas, sobretudo em ambientes marítimos (*offshore*). Perdas devido à corrosão geram grandes impactos tanto em termos econômicos, como operacionais, de segurança e ambientais. Nesse contexto, especialmente na indústria petroquímica, há grande interesse pela utilização dos aços inoxidáveis duplex, por combinarem elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão por pites e corrosão sob tensão, sobretudo em meios agressivos, devido ao seu binário de fases austenita/ferrita. Contudo, a formação de fases secundárias (precipitados), durante os processos de solidificação e de tratamentos térmicos, ou ainda de soldagem dos aços duplex, tendem a provocar a degradação das suas principais propriedades. O presente trabalho tem como objetivo investigar a variação na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex (S82441) após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por diferentes tempos (30, 300 e 3000 minutos), devido à formação de fases secundárias, principalmente da fase sigma. A avaliação da resistência à corrosão foi realizada por meio dos ensaios de corrosão sob tensão, polarização potenciodinâmica anódica e perda de massa. Adicionalmente, foi realizada a caracterização microestrutural através de quantificação de fases por Microscopia Laser Confocal, análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura, acoplado à técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados e Difratomia de Raios-X, além de medidas de dureza Brinell. As caracterizações microestrutural e morfológica confirmaram a presença de fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S82441, e que a quantidade desta fase aumenta com o tempo de tratamento térmico de envelhecimento. O aumento do tempo de envelhecimento influenciou de maneira negativa na resistência à corrosão desse aço e ocasionou fragilização por aumento da dureza da liga.

**Palavras-chave:** Aço Inoxidável duplex; corrosão; fase sigma; tratamento térmico de envelhecimento.

## ABSTRACT

One of the main mechanisms of deterioration and failure faced by petrochemical and energy industries we can highlight the corrosion as principal agent in reducing the useful life of equipment, pipes and structures, especially in marine environments (offshore). Losses due to corrosion are generating large impacts both in economic terms, such as operational, safety and environmental. In this context, especially in the petrochemical industry, there is a great interest for use of duplex stainless steels, due to the combination of high mechanical properties and corrosion resistance by pitting and stress corrosion, especially in aggressive environments, due to the two stages austenite/ferrite. However, the formation of secondary and intermetallic phases, during solidification processes, heat treatment or welding in duplex steels tend to cause the degradation of its main properties. The present study aim to investigate the variation in your corrosion resistance after heat treatment of the aging 850° C for different periods (30, 300 and 3000 minutes), due to the formation of secondary phases, mainly of the sigma phase. Corrosion resistance evaluation was performed by means of stress corrosion testing, potenciodinamic polarization and mass loss. Additionally, the microstructural characterization through quantification of phases by Confocal Laser microscopy, morphological analysis by scanning electron microscopy, coupled to electron Diffraction technique and X-ray diffractometry, Brinell hardness measures were done. The microstructural characterization and morphology confirmed the presence of sigma phase in a duplex stainless steel UNS S82441, and that the amount of this phase increases with the time of heat treatment of aging. The aging time influences negatively the corrosion resistance of this steel, causing increased hardness and embrittlement of the alloy.

**Keywords:** duplex stainless steel; corrosion; sigma phase; isothermal aging.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis.....	8
<b>Figura 2.2</b> - Microestrutura duplex. a) Estrutura duplex teórica. b) Estrutura duplex real de um aço UNS S32750 obtida por microscopia óptica (ataque com reagente Beraha modificado).....	16
<b>Figura 2.3</b> - Visão tridimensional do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni .....	17
<b>Figura 2.4</b> - Diagrama de equilíbrio isotérmico a 650°C do sistema Fe-Cr-Mo.....	18
<b>Figura 2.5</b> - Diagrama de equilíbrio de fases para um aço duplex UNS S82441.....	19
<b>Figura 2.6</b> - Formação da fase sigma .....	20
<b>Figura 2.7</b> - Diagrama TTP (tempo, temperatura, precipitado) para um aço duplex.....	22
<b>Figura 2.8</b> - Representação de uma célula eletroquímica .....	24
<b>Figura 2.9</b> - Arranjo esquemático do aparato para levantamento das curvas de polarização .....	25
<b>Figura 2.10</b> - Curvas de polarização anódica ( $I_a$ ) e catódica ( $I_c$ ).....	26
<b>Figura 2.11</b> - Curva de polarização potenciodinâmica esquemática para um metal que exibe transição ativa/passiva.....	27
<b>Figura 2.12</b> - Padrões visuais para classificação de pites .....	30
<b>Figura 2.13</b> - Ilustração do processo de formação de pites .....	31
<b>Figura 3.1</b> - Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis .....	34
<b>Figura 3.2</b> - Metodologia aplicada ao trabalho.....	35
<b>Figura 3.3</b> - Amostras inseridas no mufla para tratamento de envelhecimento a 850°C .....	35
<b>Figura 3.4</b> - Amostras após envelhecimento a 850°C por 3000 minutos (50 horas)....	36
<b>Figura 3.5</b> - Embutidora Pantec Panpress 30 e politriz Pantec Polipan U.....	37
<b>Figura 3.6</b> - Microscópio Laser Confocal: OLYMPUS LEXT OLS-4100 .....	37
<b>Figura 3.7</b> - Microscópio Eletrônico de Varredura: JEOL JSM-7100F .....	38
<b>Figura 3.8</b> - Difratorômetro de Raios-X: SHIMADZU XRD-6000.....	39
<b>Figura 3.9</b> - Durômetro: Zwick ZHU 250 .....	40
<b>Figura 3.10</b> - Potenciostato METROHM AUTOLAB .....	41
<b>Figura 3.11</b> - Célula eletroquímica com corpo de prova .....	41
<b>Figura 3.12</b> - Corpo de prova <i>U-Bend</i> .....	43
<b>Figura 3.13</b> - Esquema de dobramento dos corpos de prova <i>U-Bend</i> .....	43
<b>Figura 3.14</b> - Corpo de prova <i>U-Bend</i> .....	44

<b>Figura 3.15</b> - Arranjo do ensaio de corrosão sob tensão (CST) .....	45
<b>Figura 3.16</b> - Aparato experimental para o ensaio de corrosão sob tensão (CST)...	45
<b>Figura 3.17</b> - (a) Secagem dos corpos de prova; (b) Balança analítica para pesagem.....	46
<b>Figura 3.18</b> - Corpo de prova para ensaio de perda de massa por imersão .....	47
<b>Figura 3.19</b> - (a) Béquer com corpos de prova e (b) Ensaio de imersão em banho maria .....	47
<b>Figura 4.1</b> - Micrografia tratada no programa ImageJ: (a) micrografia original; (b) ferrita em destaque; (c) austenita em destaque; (d) fase sigma em destaque. Aumento 1000X .....	48
<b>Figura 4.2</b> - Microestrutura do aço S82441, no estado como-recebido. Microscopia laser confocal, ataque com Beraha modificado. Aumento 200X .....	49
<b>Figura 4.3</b> - Microestrutura do aço UNS S82441, no estado como-recebido. Microscopia nas 3 direções (a) DT; (b) DL; (c) DN. Ataque com Beraha modificado. Aumento 1000X.....	49
<b>Figura 4.4</b> - MEV da amostra como recebida. Ataque com Beraha modificado .....	50
<b>Figura 4.5</b> - Microestrutura do aço S82441, no estado envelhecido a 850°C por 30 min. Microscopia laser confocal. Ataque com Beraha modificado. Aumento 1000X.	51
<b>Figura 4.6</b> - MEV da amostra envelhecida a 850°C por 30min. Ataque com Beraha modificado .....	51
<b>Figura 4.7</b> - Microestrutura do aço UNS S82441, no estado envelhecido a 850°C por 300 min. Microscopia laser confocal. Ataque com Beraha modificado. Aumento 1000X .....	52
<b>Figura 4.8</b> - MEV da amostra envelhecida a 850°C por 300min. Ataque com Beraha modificado .....	52
<b>Figura 4.9</b> - Microestrutura do aço UNS S82441, no estado envelhecido a 850°C por 3000 min. Microscopia laser confocal. Ataque com Beraha modificado. Aumento 1000X.....	53
<b>Figura 4.10</b> - MEV da amostra envelhecida a 850°C por 3000min. Ataque com Beraha modificado .....	53
<b>Figura 4.11</b> - Difratoograma das amostras no aço duplex S82441: (a) como recebido; (b) envelhecido a 850°C por 30min; (c) envelhecido a 850°C por 300min; (d) envelhecido a 850°C por 3000min .....	55

<b>Figura 4.12</b> - Variação da dureza (HBW <sub>2,5/62,5</sub> ) em função do teor % de fase sigma no aço duplex S82441.....	57
<b>Figura 4.13</b> - Curva de polarização potenciodinâmica do aço duplex S82441 como recebido, em solução de 3,0% NaCl, a temperatura ambiente .....	60
<b>Figura 4.14</b> - Curva de polarização potenciodinâmica do aço duplex S82441 envelhecido a 850°C por 30 min, em solução de 3,0% NaCl, a temperatura ambiente .....	60
<b>Figura 4.15</b> - Curva de polarização potenciodinâmica do aço duplex S82441 envelhecido a 850°C por 300 min, em solução de 3,0% NaCl, a temperatura ambiente .....	61
<b>Figura 4.16</b> - Curva de polarização potenciodinâmica do aço duplex S82441 envelhecido a 850°C por 3000 min, em solução de 3,0% NaCl, a temperatura ambiente .....	61
<b>Figura 4.17</b> - Curvas de polarização potenciodinâmica do aço duplex S82441, para todas condições de envelhecimento, em solução de 3,0% NaCl, a temperatura ambiente.....	62
<b>Figura 4.18</b> - Micrografias da amostra como recebida após o ensaio de polarização (500X) .....	63
<b>Figura 4.19</b> - Micrografias da amostra envelhecida a 850° por 30min após o ensaio de polarização (500X) .....	63
<b>Figura 4.20</b> - Micrografias da amostra envelhecida a 850° por 300min após o ensaio de polarização (500X) .....	64
<b>Figura 4.21</b> - Micrografias da amostra envelhecida a 850° por 3000min após o ensaio de polarização (500X) .....	64
<b>Figura 4.22</b> - Corpos de prova ( <i>U-Bend</i> ) envelhecidos a 850°C por 3000min fraturados após dobramento .....	65
<b>Figura 4.23</b> - Corpos de prova ( <i>U-Bend</i> ) após dobramento e ensaio de líquido penetrante (LP): (a) 0min; (b) 30min; (c) 300min; (d) 3000min .....	65
<b>Figura 4.24</b> - Corpo de prova 1 (0min) sem trincas, após 24h em ensaio de CST. Ensaio de LP.....	66
<b>Figura 4.25</b> - Corpo de prova 2 (0min) com trincas, após 24h em ensaio de CST. Ensaio de LP .....	66
<b>Figura 4.26</b> - Corpos de prova 1 e 2 (30min) com trincas, após 24h em ensaio de CST. (a) Ensaio de líquido penetrante; (b) visual.....	66

<b>Figura 4.27</b> - Corpos de prova (300min) com trincamento visível a olho nu .....	67
<b>Figura 4.28</b> - Variação da taxa de corrosão ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) em função do teor % de fase sigma .....	68
<b>Figura 4.29</b> - Corpos de prova após ensaio de perda de massa. (a) como recebido; envelhecidos a $850^\circ\text{C}$ (b) 30min; (c) 300min; e (d) 3000min .....	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Economia em peso alcançada pela substituição do aço inoxidável austenítico AISI 316 L pelo duplex UNS S32205, com a aplicação de diversos códigos .....	12
<b>Tabela 2.2</b> - Composição química e PREN dos principais aços inoxidáveis .....	14
<b>Tabela 2.3</b> - Classificação dos principais aços inoxidáveis duplex .....	15
<b>Tabela 2.4</b> - Algumas fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex .....	19
<b>Tabela 3.1</b> - Composição química do aço duplex utilizado no desenvolvimento do trabalho .....	33
<b>Tabela 3.2</b> - Composição química (% em peso) do aço S82441 utilizado, obtida por EDS.....	33
<b>Tabela 3.3</b> - Soluções utilizadas nos ensaios de corrosão .....	40
<b>Tabela 4.1</b> - Composição em peso das fases da amostra como recebida.....	50
<b>Tabela 4.2</b> - Composição em peso das fases da amostra envelhecida a 850°C por 30min .....	51
<b>Tabela 4.3</b> - Composição em peso das fases da amostra envelhecida a 850°C por 300min .....	52
<b>Tabela 4.4</b> - Composição em peso das fases da amostra envelhecida a 850°C por 3000min .....	53
<b>Tabela 4.5</b> - Frações volumétricas (%) das fases, obtidas após envelhecimento.....	54
<b>Tabela 4.6</b> - Valores de dureza (HBW <sub>2,5/62,5</sub> ) em todas as condições das amostras	56
<b>Tabela 4.7</b> - Número equivalente de resistência ao pite (PREN) das fases ferrita, austenita e sigma .....	58
<b>Tabela 4.8</b> - Potenciais aplicados nas amostras de S82441 em várias condições...	59
<b>Tabela 4.9</b> - Potenciais e densidades de corrente aplicados no aço S82441 em várias condições .....	63
<b>Tabela 4.10</b> - Resultados para o teste de CST no aço S82441 em várias condições .....	64
<b>Tabela 4.11</b> - Resultados para o teste de perda de massa no aço S82441 em várias condições .....	67

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\delta$	fase delta (ferrita) / (parâmetro de dispersão)
$\Delta$	delta (parâmetro duplex)
$\chi$	fase chi
$\gamma$	fase gama (austenita)
$\sigma$	fase sigma
$\alpha'$	fase alfa linha (ferrita com alto teor de cromo)
$\gamma_2$	austenita secundária
$\mu$	fase mu
$\eta$	fase de Laves / sobrepotencial

## LISTA DE ABREVIATURAS

ASM	<i>International the Materials Information Society</i>
ASME	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BS	<i>British Standards</i>
CCC	cúbica de corpo centrado
CE	contra eletrodo
CFC	cúbica de face centrada
CP	corpo de prova
$C_{req}$	chromo equivalente
CST	corrosão sob tensão
DRX	difração de raios X
E	potencial (V)
$E_{corr}$	potencial de corrosão
$E_e$	potencial de equilíbrio
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
$E_{pite}$	potencial de pite
$E_{pp}$	potencial de passivação
$E_p$	potencial de proteção
$E_t$	potencial transpassivo
ET	eletrodo de trabalho
ER	eletrodo de referência
HB	dureza Brinell
I	corrente elétrica (A)
$I_a$	corrente anódica
$I_c$	corrente catódica
$I_{corr}$	densidade de corrente de corrosão ( $A/cm^2$ )
$I_{critica}$	densidade de corrente crítica ( $A/cm^2$ )
IFG	Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Goiás
IQ	Instituto de Química
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LabMat	Laboratório de Materiais
LDX	<i>leanduplex</i>

MEV	microscopia eletrônica de varredura
MO	microscopia ótica
Ni <sub>eq</sub>	níquel equivalente
NORSOK	NORSK SOKKELS KONKURRANSEPOSISJON
OCP	potencial de circuito aberto
pH	concentração iônica de hidrogênio
ppm	partes por milhão
PREN	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>
RPM	rotações por minuto
T	temperatura
t	tempo
TCC	tetragonal de corpo centrado
TTT	tempo-temperatura-transformação
UFG	Universidade Federal de Goiás
UnB	Universidade de Brasília
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
VV	fração volumétrica
ZTA	zona termicamente afetada



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 ESTADO DA ARTE .....	2
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO .....	5
1.2.1 Objetivo Geral .....	5
1.2.2 Objetivos Específicos.....	5
1.2.3 Metodologia .....	5
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	6
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	7
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX .....	10
2.2.1 Histórico dos aços inoxidáveis duplex.....	10
2.2.2 Composição dos aços inoxidáveis duplex.....	12
2.2.3 Classificação dos aços inoxidáveis duplex .....	15
2.2.4 Microestrutura dos aços inoxidáveis duplex.....	16
2.2.4.1 Fase sigma ( $\sigma$ ).....	20
2.2.4.2 Fase chi ( $\chi$ ) .....	21
2.2.4.3 Carbonetos .....	21
2.2.4.4 Nitretos.....	21
2.2.4.5 Fase alfa linha ( $\alpha'$ ).....	22
2.2.4.6 Austenita secundária ( $\gamma_2$ ) .....	23
2.3 CORROSÃO .....	23
2.3.1 Potencial de Circuito Aberto.....	24
2.3.2 Polarização .....	25
2.3.3 Passividade.....	26
2.3.4 Formas de corrosão .....	28
2.3.5 Corrosão em aços inoxidáveis duplex.....	29
2.3.5.1 Corrosão por pite .....	30
2.3.5.2 Corrosão sob tensão.....	31
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
3.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO.....	35
3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	36

3.2.1	Preparação de amostra para microscopia .....	36
3.2.2	Microscopia Laser Confocal .....	37
3.2.3	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia de elétrons (EDS).....	38
3.2.4	Difração de Raios-X (DRX) .....	39
3.3	MEDIÇÃO DE DUREZA .....	39
3.4	ENSAIOS DE CORROSÃO .....	40
3.4.1	Ensaio Eletroquímicos.....	41
3.4.1.1	Potencial de Circuito Aberto (OCP) .....	42
3.4.1.2	Ensaio de polarização potenciodinâmica .....	42
3.4.2	Ensaio de corrosão sob tensão.....	42
3.4.3	Ensaio de perda de massa .....	45
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>48</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	48
4.1.1	Material como recebido.....	48
4.1.2	Material envelhecido a 850°C por 30 minutos.....	50
4.1.3	Material envelhecido a 850°C por 300 minutos.....	52
4.1.4	Material envelhecido a 850°C por 3000 minutos.....	53
4.1.5	Quantificação das fases.....	54
4.2	ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	54
4.3	ANÁLISE DE DUREZA .....	56
4.4	CORROSÃO .....	57
4.4.1	Número de Resistência ao Pite (PREN) .....	57
4.4.2	Potencial de circuito aberto (OCP).....	59
4.4.3	Polarização potenciodinâmica .....	59
4.4.4	Corrosão Sob Tensão .....	64
4.4.5	Perda de massa .....	67
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>70</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	72
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>73</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

Como um dos principais critérios para seleção de materiais para fabricação de componentes mecânicos procura-se a combinação mais adequada das propriedades apresentadas pelos materiais de acordo com as aplicações propostas no projeto [1]. Na indústria petroquímica, por exemplo, são exigidos materiais altamente resistentes a meios extremamente agressivos (altas pressões, altos teores de cloretos, altos teores de dióxido de carbono e presença de sulfeto de hidrogênio), sobretudo após a descoberta de petróleo na camada pré-sal [2]. As ligas inoxidáveis de microestrutura binária (ferrítica/austenítica), os aços duplex, surgem neste contexto como boas alternativas, devido às suas elevadas propriedades mecânicas (alta resistência e alta tenacidade) em combinação com sua elevada resistência à corrosão [1-4].

As propriedades dos materiais são função da sua microestrutura, sendo essa formada durante o processo de fabricação ou pela aplicação de tratamentos térmicos, normalmente envolvendo transformações de fases [1,5]. A compreensão das transformações de fases e do comportamento térmico dos materiais permitem a obtenção das propriedades requeridas para a aplicação desejada [2,6].

Os aços inoxidáveis duplex possuem frações volumétricas aproximadamente iguais das fases ferrita e austenita, apresentando a combinação das propriedades desses microconstituintes (elevadas propriedades mecânicas na matriz de ferrita e de resistência à corrosão na matriz de austenita) [3,6]. Devido a isso, são largamente empregados em uma variada gama de aplicações, tais como processamento petroquímico, indústria nuclear, setor de energia e ambientes marítimos [2,3].

Os recentes desenvolvimentos em aços inoxidáveis levaram à evolução do subgrupo de aços inoxidáveis *lean duplex*, que possuem menor teor de elementos de liga em relação aos aços inoxidáveis duplex padrão, e, portanto, menor custo, aliado a propriedades mecânicas cerca de duas vezes superiores aos aços inoxidáveis austeníticos, além de possuírem maiores resistência à corrosão e limite de resistência do que os inoxidáveis austeníticos [3,7]. No entanto, essas propriedades podem ser drasticamente reduzidas, se ocorrerem formações indesejáveis de fases secundárias tais como fase sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ), austenita secundária ( $\gamma_2$ ), nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) e carbeto ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$ ), pois os precipitados citados retiram elementos da matriz para sua formação [2]. A fase sigma tem impacto particular na redução da

resistência à corrosão e das propriedades mecânicas dos aços duplex, tendo caráter deletério [2,3,7].

A utilização dos aços inoxidáveis duplex ainda é recente. No Brasil, em maior escala, a partir da década de 90, principalmente na fabricação de equipamentos e tubulações de plataformas para exploração de petróleo, sendo o aço duplex UNS S32205 o mais amplamente utilizado [3,7]. No ano de 2010 foi desenvolvida pela empresa Outokumpu a série LDX 2404, que se tornou disponível como UNS S82441 pela ASTM em 2011, com propriedades semelhantes às do duplex S32205, empregando menor teor de níquel (aspecto vantajoso do ponto de vista econômico) [8].

Para aplicação dos aços duplex, a indústria petroquímica utiliza determinados ensaios para qualificação de materiais para aplicação na fabricação de equipamentos e tubulações utilizados em sistemas de processamento de plataformas de petróleo, segundo critérios estabelecidos pela ASTM, NORSOK e ISO, onde são definidas metodologias para avaliação quantitativa da susceptibilidade à corrosão localizada e para avaliação da resistência à corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis [7-10].

A partir de uma breve consulta ao banco de dados de publicações científicas *ScienceDirect*®, observa-se que, comparado ao estudo dos aços inoxidáveis duplex padrão, pela quantidade de publicações, ainda são incipientes os estudos acerca da corrosão nos aços inoxidáveis *lean duplex*, concentrando-se principalmente nas séries 2204 e 2304, comercialmente mais comuns, fazendo-se necessário, portanto, um aprofundamento na compreensão da cinética de formação de precipitados no aço inoxidável duplex 2404, recentemente desenvolvido, assim como os efeitos desses precipitados em suas propriedades, sobretudo da fase sigma.

## 1.1 – ESTADO DA ARTE

Embora os aços inoxidáveis duplex constituam um sistema de liga quase centenário (conhecido desde os anos 1930), os esforços e pesquisas empreendidos em compreendê-los são relativamente recentes, visto o grande volume de pesquisas datadas a partir do fim da década de 1990. Uma busca em bancos de dados populares (como *ScienceDirect*® e o *Science Citation Index Expanded*®) com o termo “aço inoxidável duplex” resulta em milhares de artigos recentes (2/3 dos artigos publicados datam a partir do ano de 1997). O grande volume de publicações recentes sobre aços

inoxidáveis duplex mostra que existem problemas ainda não completamente resolvidos neste sistema de liga binário.

Dentre os trabalhos mais recentes, pode se destacar o primeiro livro publicado exclusivamente sobre ligas duplex, escrito pelo pesquisador Gunn em 1997 a partir de notas trazidas de duas conferências realizadas sobre aços inoxidáveis duplex durante a primeira metade dos anos 90 em Glasgow (Escócia) e Beaune (França), cujo conteúdo discorre extensivamente sobre as microestruturas, propriedades e aplicações destas ligas binárias [7].

Ao longo dos anos, um número considerável de autores publicaram estudos sobre aços inoxidáveis comuns e duplex, sendo representativas as publicações de Shek et al (1997), Solomon e Devine (1983), Sourmail (2001), Nilsson (1992), Padilha (1997, 2012) e Magnabosco (2005), dentre outros, como contribuição para conhecimento geral destas ligas e compreensão da formação dos principais tipos de precipitados em aços inoxidáveis. Além do aspecto da formação dos diferentes tipos de precipitados, os problemas associados com a sua formação são descritos detalhadamente nestas publicações.

Precipitação de intermetálicos, tais como a fase de sigma e a fase de chi, tendem a afetar negativamente o desempenho dos materiais, portanto, não é surpreendente que a presença destes precipitados de alta temperatura quase invariavelmente é considerada de caráter deletério. No entanto, verificou-se que alguns destes precipitados, tais como a fase de sigma, também podem ter aplicações positivas. Shek e Lai (2001) tem mostrado que a formação de  $\alpha'_{Cr}$  em aços inoxidáveis duplex pode ser utilizada para medir a temperatura abaixo de aproximadamente cerca de 550°C. Esta técnica, chamada o *Feroplugs*, foi patenteada no Reino Unido e nos EUA em 1993. Lai et al (2001) também têm demonstrado que a fase intermetálica sigma é utilizável como indicador do ponto quente. Esta técnica mais recente, designada como o *Sigmaplugs*, propõe usar a transição magnética criogênica da fase sigma para medir a temperatura.

Quanto ao efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento a diversas temperaturas na microestrutura de um aço inoxidável superduplex, Lima (2005) e Romana (2009) obtiveram conclusões semelhantes quanto ao fato de que o tempo e temperatura de exposição mais elevados reduzem o teor de ferrita e ocasionam o aparecimento de fases deletérias, principalmente sigma. Entre 850°C e 900°C observaram fase sigma em morfologia maciça, predominantemente com os seguintes

mecanismos de formação de sigma: decomposição eutetóide divorciada, precipitação contínua, formação e/ou crescimento de sigma a partir de austenita e ferrita. É importante destacar que nestas temperaturas os mecanismos de formação de sigma ocorreram concomitantemente, ou seja, verificou-se formação de sigma por meio de mais de um mecanismo em um mesmo intervalo de tempo.

Sriram e Tromans (1989) *apud* Magnabosco (2001) afirmam que em aços duplex solubilizados pode ocorrer pite tanto na austenita como na ferrita. Se o aço contém nitrogênio, que se apresenta em maiores teores na austenita, a resistência à formação por pite será maior nessa fase. Por outro lado, em aços sem adição de nitrogênio, a ferrita apresentará maior resistência à formação de pites por apresentar teores mais altos de cromo e molibdênio.

Tshai e Chen (2000) atestam que a corrosão por pites do aço S32205 em solução de 26% NaCl a 90°C ocorre dentro de um potencial de -160mV, utilizando como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (SCE), sendo os pites resultado de corrosão seletiva da ferrita, mantendo-se a austenita pouco corroída dentro da área observada.

Garfias-Mesias *et al* (1996) que, trabalhando com aço 26%Cr-5,9%Ni-3,2%Mo-0,2%N solubilizado entre 1020°C e 1140°C testados em solução de cloreto férrico e cloreto de sódio, também observaram pites preferencialmente na ferrita.

Potgieter (1992) *apud* Magnabosco (2001) mostra em seu trabalho que o aço S32205 com frações volumétricas crescentes de fase  $\sigma$  apresenta redução proporcional na resistência à corrosão por pite. O autor afirma que a presença de fase sigma é mais deletéria para a resistência à corrosão por pite do que para a resistência à corrosão generalizada. Coerentemente, Nilsson e Wilson (1993), estudando o aço S32750 e Assis (2011) estudando o superduplex S32760 afirmam que a presença de fase sigma é o principal fator para a redução da resistência à corrosão por pite pela sua maior fração volumétrica se comparada a outros precipitados, como nitretos, por exemplo. A formação dessa fase resulta na presença de zonas adjacentes empobrecidas em cromo, e provavelmente também em molibdênio ao seu redor.

Lo *et al* (2009) publicaram sobre os desenvolvimentos recentes, ocorridos principalmente nas últimas duas décadas, sobre aços inoxidáveis duplex, tal como a introdução de níveis elevados de nitrogênio em ligas duplex para beneficiar propriedades (como aumentar resistência ao desgaste ou melhorar soldabilidade), e a resolução recente de algumas controvérsias, tais como o mecanismo principal

responsável por causar fragilização por hidrogênio. Por exemplo, vários trabalhos recentes têm demonstrado que o modelo HELP (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*) é o mecanismo subjacente para causar fragilização por hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos e duplex. Esse mecanismo está baseado em observações consistentes de que a presença do hidrogênio em solução sólida aumenta a mobilidade das discordâncias e cria regiões localizadas de alta deformação.

## **1.2- OBJETIVOS DO TRABALHO**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito da fase sigma na resistência a corrosão do aço inoxidável *lean duplex* S82441 como recebido e após envelhecimento térmico.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

A fim de atingir o objetivo geral deste trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Identificar as fases microconstituintes e quantificar a sua fração volumétrica, principalmente da fase sigma;
- Avaliar a variação da dureza do material;
- Investigar a variação da resistência à corrosão.

### **1.2.3 Metodologia**

Para atingir os objetivos elencados, a partir da chapa fornecida pelo fabricante (de dimensões 300x400x3,5mm), corpos de prova serão cortados conforme dimensões definidas pelas normas ASTM, em seguida envelhecidos em forno mufla a 850°C por 30, 300 e 3000 minutos, para posteriores ensaios de corrosão (Potencial de Circuito Aberto, Polarização Potenciodinâmica, Perda de Massa e Corrosão Sob Tensão) e caracterização microestrutural (Microscopia, Difração de Raios-X e Dureza).

### **1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

Este trabalho é dividido em seis, sendo o primeiro capítulo responsável por mostrar uma breve introdução sobre o estudo proposto assim como sua motivação. No capítulo dois é apresentada uma revisão bibliográfica sobre aços inoxidáveis, aços inoxidáveis duplex, fases secundárias e corrosão. O capítulo três apresenta os materiais e a metodologia que foram utilizados na pesquisa. No capítulo quatro são apresentados e discutidos os resultados obtidos. No capítulo cinco são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos, e algumas propostas de trabalhos futuros. Por fim são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento desta pesquisa.



## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são basicamente ligas ferrosas com pelo menos 10,5% de teor de cromo em massa, contendo ainda níquel, molibdênio e outros elementos [5]. Estes aços possuem propriedades físico-químicas superiores às dos aços comuns, sendo a alta resistência à corrosão a sua principal característica, atendendo requisitos que variam de utensílios domésticos até componentes aeroespaciais [3,7]. Os aços inoxidáveis são, na realidade, aços oxidáveis, pois o cromo presente na liga sofre oxidação em contato com o oxigênio, formando uma fina e estável película de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na superfície, denominada camada passiva. Esta película aderente e impermeável protege a superfície do aço contra processos corrosivos [5,6]. Para formação deste filme é necessário o teor mínimo de aproximadamente 10,5% de cromo em massa [5]. De acordo com a sua microestrutura, os aços inoxidáveis costumam ser classificados basicamente em austeníticos, ferríticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex [3,5,6].

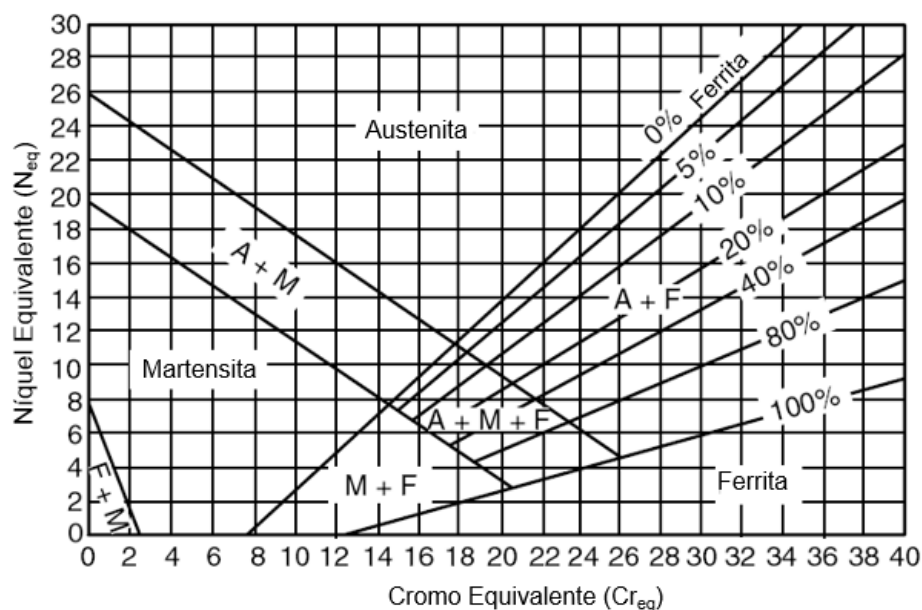
As microestruturas dos aços inoxidáveis são função da sua composição química associada ao processamento termomecânico de fabricação, que conferem aos aços inoxidáveis propriedades físico-químicas diferentes [2]. Existem basicamente dois grupos de elementos de liga: os que estabilizam a ferrita (Cr, Si, Mo, Ti e Nb); e os que estabilizam a austenita (Ni, C, N e Mn) [2,4,5,7]. Desta forma, considerando-se o efeito dos elementos de liga na microestrutura, foram desenvolvidas equações que agrupam os elementos conforme suas propriedades ferritizante e austenitizante, denominados, respectivamente, por cromo equivalente ( $\text{Cr}_{\text{eq}}$ ) e níquel equivalente ( $\text{Ni}_{\text{eq}}$ ). As expressões são descritas genericamente segundo as equações 2.1 e 2.2 [4]:

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = \% \text{Ni} + A(\% \text{Mn}) + B(\% \text{C}) + C(\% \text{N}) + D(\% \text{Cu}) + E(\% \text{Co}), \quad (2.1)$$

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = \% \text{Cr} + F(\% \text{Si}) + G(\% \text{Mo}) + H(\% \text{Al}) + I(\% \text{Nb}) + J(\% \text{Ti}) + K(\% \text{W}) + L(\% \text{V}). \quad (2.2)$$

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 equações foram desenvolvidos vários diagramas, sendo o diagrama de Schaeffler, mostrado na Figura 2.1, o mais conhecido. O diagrama de Schaeffler permite estimar de forma aproximada a microestrutura em função da composição química de diferentes aços ligados ao cromo e ao níquel. No entanto, esse método não considera a influência da taxa de resfriamento e os tratamentos térmicos de envelhecimento [4].



**Figura 2.1** - Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis [4].

Os aços inoxidáveis ferríticos são basicamente ligas metálicas ferromagnéticas compostas de Fe-Cr com estrutura cristalográfica cúbica de corpo centrado (CCC) composta pela fase ferrita ( $\delta$ ), independente da velocidade de resfriamento. Estes aços possuem teores de cromo que variam entre 10,5 e 30% em sua composição, com teores residuais de elementos austenitizantes (Ni, C, N e Mn), minimizando ou até mesmo eliminando a presença da fase austenita [5,6]. Os aços ferríticos possuem menor resistência à corrosão em relação aos inoxidáveis austeníticos, no entanto possuem maior resistência à corrosão sob tensão em meios contendo íons cloretos e apresentam elevada resistência à fragilização por hidrogênio. A estrutura ferrítica é susceptível à precipitação da fase sigma (Fe-Cr) que pode ocasionar problemas de ordem metalúrgica, reduzindo a resistência a corrosão (sensitização) [4-6].

Os aços inoxidáveis austeníticos são basicamente ligas metálicas não magnéticas compostas de Fe-Cr-Mo, com estrutura cristalográfica cúbica de faces centradas (CFC) composta pela fase austenita ( $\gamma$ ), com concentrações de 15 a 30%

de cromo, até 22% de níquel e teor mínimo de 2% de manganês. Nesses aços inoxidáveis, quando encruados ocorre aumento de dureza superior ao que se encontraria para mesmas deformações em outros aços. Isso ocorre devido à instabilidade da austenita, que quando encruada transforma-se gradativamente em ferrita, que ao ser supersaturada de Carbono contribui para uma elevada dureza. Podem vir a sofrer sensitização ao serem submetidos à altas temperaturas e conseqüentemente corrosão intergranular ao serem expostos a meios agressivos. A redução da concentração de carbono ( $C \leq 0,03\%$ ) e adição de estabilizantes (Ti e o Nb) podem reduzir esse efeito. Contudo, a presença de molibdênio e elevados teores de níquel aumentam a resistência à corrosão sob tensão, comum em aços inoxidáveis austeníticos [4-7,9,10].

Os aços inoxidáveis martensíticos são basicamente ligas ferromagnéticas de estrutura cristalográfica tetragonal de corpo centrado (TCC), com concentrações entre 11,5% e 18% de cromo e maiores teores de carbono ( $0,1 < C < 1,2\%$ ), que conferem alta dureza pós têmpera, de tal forma que a martensita seja o seu microconstituente principal. O aumento da concentração de carbono eleva sua resistência ao desgaste, no entanto reduz a ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão (que é compensada pelo alto teor de cromo). Podem ser trabalhados a quente ou a frio facilmente. Podem sofrer fragilização na presença de hidrogênio em meio de sulfetos [4-7,9].

Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são ligas Fe-Cr-Ni que tem suas propriedades mecânicas melhoradas por meio do tratamento térmico de envelhecimento (precipitação). A composição química desses aços apresenta teor de 10 a 30% de cromo, de 4% a 20% de níquel. O processo de precipitação envolve o surgimento de fases intermetálicas, que impedem a movimentação de discordâncias, durante a deformação, aumentando assim a resistência mecânica e, em uma baixa escala reduz a resistência à corrosão tornando mais suscetível a fragilização por hidrogênio. A presença dos elementos molibdênio, cobre, alumínio, titânio e nióbio favorecem a precipitação [4-6].

Os aços inoxidáveis do tipo duplex são ligas que combinam as melhores características dos inoxidáveis ferríticos (elevadas propriedades mecânicas) à principal característica dos austeníticos (elevada resistência à corrosão) [6]. Estes aços são ligas metálicas constituídas por estrutura bifásica com aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita, sendo levemente magnética, devido a presença de

estabilizantes da ferrita e da austenita, como cromo em alta concentração ( $18\% < Cr < 27\%$ ) e pelo teor moderado de níquel ( $4\% < Ni < 8\%$ ). Normalmente o austenitizante Molibdênio também encontra-se presente nessas ligas ( $2,5\% < Mo < 4\%$ ), sendo que quando combinado com níquel e cromo, eleva consideravelmente a resistência à corrosão sob tensão, sobretudo em meios com presença de íons cloreto, superior comparativamente à liga austenítica, apresenta ainda melhores tenacidade e ductilidade do que as ligas ferríticas, e propriedades mecânicas (limites de resistência e módulo de elasticidade) até duas vezes maiores do que os aços inoxidáveis austeníticos, o que os torna extremamente atrativos à fabricação de tubulações e equipamentos de plataformas de exploração e produção de petróleo. Contudo, como desvantagem, requerem maior controle das variáveis de soldagem, devido a possibilidade de desbalanço das fases ferrita/austenita ou ainda devido a possibilidade de surgimento de fases intermetálicas (precipitados) devido ao aporte térmico [4,7-10].

## **2.2 - AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX**

### **2.2.1 - Histórico dos aços inoxidáveis duplex**

As primeiras ligas da família Cr-Ni-Mo com estrutura bifásica foram obtidas a cerca de 90 anos, tendo sido utilizados primeiramente na indústria de celulose na Suécia em 1930, devido a necessidade de substituição dos aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de carbono, utilizados nas linhas de produção de papel sulfite, susceptíveis a corrosão intergranular, por ligas de maior resistência a esse mecanismo de falha. Contudo, somente em 1936, na França, houve o primeiro registro de patente de uma liga de aço inoxidável do tipo duplex, conhecida como Uranus 50 (equivalente a série UNS S32404), desenvolvido e produzido primeiramente em escala na Finlândia. Após a segunda guerra, devido a necessidade de produção de um aço altamente resistente a corrosão, nos sistemas de produção de ácido nítrico, foi desenvolvido o aço UNS S32900 para aplicação em tubos de permutadores de calor, com maior teor de cromo do que o UNS 32404. No mesmo período também foi desenvolvida uma liga duplex, o UNS S31500, especificamente para melhorar a resistência à corrosão sob tensão em meios com presença cloretos. Nos anos subsequentes a utilização dessas ligas foi ampliada para uma grande variedade de

processos e aplicações industriais, incluindo tubulações e bombas em sistemas de processamento petroquímico, navios, equipamentos de processo e permutadores de calor [8].

Esta primeira geração de aços inoxidáveis duplex apresentava boas características de desempenho nas condições de forjado e fundidos, contudo apresentavam baixo desempenho quando soldados, devido a ocorrência de corrosão preferencial na zona termicamente afetada (ZTA), dado o desbalanço de fases e aumento da ferrita, limitando o seu uso a aplicações específicas.

Devido ao desenvolvimento da indústria petrolífera nas décadas de 60 e 70, sobretudo no mar do Norte, houve um grande aumento da demanda por ligas altamente resistentes à corrosão por cloreto, de boa fabricação e de alta resistência. Até então os aços inoxidáveis austeníticos supriam em parte essa necessidade. No entanto a produção de níquel não acompanhou o aumento da demanda nessas décadas, ocasionando aumento dos preços das ligas austeníticas, requerendo uma alternativa a falta de níquel no mercado. Em função da necessidade de redução do teor de níquel dos aços inoxidáveis houve assim um impulso ao aprimoramento dos processos metalúrgicos de produção dos aços inoxidáveis duplex, com aplicação de novas técnicas de refino e também pela adição de nitrogênio nas ligas duplex, tornando possível uma soldagem com melhor qualidade, apresentando maior tenacidade da solda que até então apresentava comportamento frágil pelo excesso de ferrita na ZTA [8,11,13].

A necessidade de elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, aliada a demanda pela redução de espessura de equipamentos e tubulações das plataformas de petróleo (redução de peso) levaram ao desenvolvimento da série UNS S32205, que representa a liga mais consumida na família dos aços inoxidáveis tipo duplex na atualidade, chegando a representar 80% de toda a produção de aços duplex, utilizada extensivamente para fabricação de tubulações de extração de gás, de equipamentos de plataformas *offshore* e em aplicações na indústrias químicas [8,13]. Em virtude dos elevados limites de resistência à tração dos aços inoxidáveis duplex é possível a fabricação de componentes com expressivas reduções na seção resistente, resultando em elevada economia de peso. Dependendo do código de projeto aplicado e do material substituído, a economia em peso pode chegar a 50%, conforme exemplo na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** - Economia em peso alcançada pela substituição do aço inoxidável austenítico AISI 316 L pelo duplex UNS S32205, com a aplicação de diversos códigos [3].

Código	País	Esforço Admissível ( $e > 5$ mm, 20°C) [MPa]		Economia em peso [%]
		AISI 316 L	UNS S32205	
ASME VIII	E.U.A.	115	155	26
CODAP 90, f.1	França	170	275	38
BS 5.500	Inglaterra	150	289	48

### 2.2.2 - Composição dos aços inoxidáveis duplex

Aços inoxidáveis duplex são ligas bifásicas compostas principalmente por Cr-Ni-Mo-Fe, em que as proporções dos elementos constitutivos permitem a otimização do equilíbrio das frações volumétricas de austenita ( $\gamma$  - CFC) e de ferrita ( $\delta$  - CCC), preferencialmente na razão 1:1, e são caracterizados por terem uma pequena quantidade de carbono ( $C < 0,03\%$  em massa) incluindo ainda adições de manganês, cobre, nitrogênio e outros elementos químicos [3,8,13].

Além de influenciarem no equilíbrio das fases, cada elemento de liga contribui ainda com propriedades específicas:

**Cromo:** O cromo atua como estabilizador da ferrita, eleva a resistência à corrosão devido a formação de uma película passiva de óxido rica em cromo, no entanto um teor muito elevado de cromo pode prejudicar as propriedades mecânicas de trabalhabilidade, soldabilidade, ou adequação a aplicações a determinadas temperaturas. Desta forma, é mais eficiente aumentar a resistência à corrosão pelo controle de outros elementos, com ou sem aumento na concentração de cromo [3,5,8,12].

**Molibdênio:** O molibdênio também é um estabilizador da ferrita, contribui para o aumento da passividade da liga, melhorando a resistência à corrosão pitiforme e em frestas. Reduz ainda a autodifusão e eleva o limite de escoamento do material. Contudo, um elevado teor de Molibdênio pode levar à formação de fases chi e sigma, que são prejudiciais em altas temperaturas de trabalho [3,8,12].

**Níquel:** O níquel é estabilizante da fase austenita e contribui significativamente na melhora das propriedades mecânicas. Contribui para a repassivação em meios redutores. Em determinados teores pode melhorar a resistência à corrosão sob tensão. O Níquel reduz valores de densidade de corrente e trazem os valores de potencial do eletrodo no sentido mais nobre. Um elevado teor de Níquel pode acelerar a formação de fase  $\alpha'$  em ferrita, que leva a fragilização do material [3,5,8].

**Nitrogênio:** O nitrogênio é também um elemento estabilizador de austenita, a adição de nitrogênio aumenta a resistência à corrosão pitiforme, por frestas e em soluções ácidas, retarda a formação de fases intermetálicas, como a fase sigma e ainda promove endurecimento do aço. Eleva a fração da fase austenita, diminui segregação de cromo e molibdênio e melhora a tenacidade [3,8,12].

**Manganês:** A adição de manganês para aços inoxidáveis possui o efeito de aumentar a resistência ao desgaste e à abrasão, bem como melhora a resistência à tração, sem perda de ductilidade. O alto teor de manganês aumenta a temperatura e a taxa de formação de fases intermetálicas. Isso também provoca a formação de MnS, que funciona como zona de nucleação de pites, assim, levando a uma diminuição da resistência ao pite [3,8,12].

**Cobre:** Adições de cobre para aços inoxidáveis melhoraram a resistência à corrosão em ambientes não oxidantes como ácido sulfúrico. Limita-se ao teor de até 2% em peso caso contrário ocorre redução da ductilidade a quente do aço. Alto teor de cobre também causa redução na resistência à corrosão por pites, devido à formação de fase Épsilon [3,5].

Devido à sua composição química e à microestrutura ferrítica-austenítica, os aços inoxidáveis duplex possuem maior resistência mecânica e melhor resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos convencionais. Atualmente, as aplicações destes aços têm aumentado continuamente, devido às suas excelentes propriedades e seu custo relativamente baixo, sobretudo na última década, particularmente nas indústrias de óleo e gás, de papel e celulose, indústrias químicas, indústria nuclear e em navios cargueiros petroquímicos [13]. Em todos estes

exemplos, as propriedades, tais como a soldabilidade, a resistência à corrosão, resistência mecânica e tenacidade são essenciais.

Em função da composição química, para classificação dos aços inoxidáveis, quanto à sua resistência a corrosão, costuma-se utilizar o critério de agrupamento dos aços de acordo com o Número de Resistência Equivalente ao Pite (PREN – *Pitting Resistance Equivalent Number*), que indica a resistência à corrosão por pite em ambientes aquosos com presença de íons cloreto.

O número PREN é obtido empiricamente, sendo os procedimentos e testes especificados segundo a norma ASTM-G48, e é utilizado para classificar a família à qual pertence uma determinada liga. Convém ressaltar que os elementos de liga (Cr, Mo e N) que afetam o valor do número PREN, não estão uniformemente distribuídos nas fases ferrita e austenita, indicando um valor de PREN diferente para cada fase, calculado conforme a equação 2.3 [14,15,16]:

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16(\%N). \quad (2.3)$$

A Tabela 2.2 apresenta os aços inoxidáveis em ordem crescente de resistência à corrosão (ferríticos < austeníticos < duplex).

**Tabela 2.2 – Composição química e PREN dos principais aços inoxidáveis [8].**

UNS	AISI	EN	Cr	Mo	Ni	N	PREN
<b>FERRÍTICOS</b>							
<b>S40900</b>	409	14.512	11,5	-	-	-	11,5
<b>S43000</b>	430	14.016	16,5	-	-	-	16,5
<b>S43400</b>	434	14.113	16,5	1	-	-	19,8
<b>S43600</b>	436	14.526	17,5	1,25	-	-	21,6
<b>S44400</b>	444	14.521	17,7	2,1	-	-	24,6
<b>AUSTENÍTICOS</b>							
<b>S30400</b>	304	14.301	18,1		8,3	-	18,1
<b>S31600</b>	316	14.401	17,2	2,1	10,2	-	24,1
<b>S31703</b>	317L	14.438	18,2	3,1	13,7	-	28,4
<b>S31726</b>	317LMN	14.439	17,8	4,1	12,7	0,14	33,6
<b>DUPLEX</b>							
<b>S32304</b>	2304	14.362	23	0,3	4,8	0,1	25,6
<b>S82441</b>	<b>2404</b>	<b>14.662</b>	<b>24</b>	<b>1,6</b>	<b>3,6</b>	<b>0,27</b>	<b>33,6</b>
<b>S32205</b>	2205	14.462	22	3,1	5,7	0,17	35
<b>S32750</b>	2507	14.410	25	4	7	0,27	42,5



Convém destacar que o número PREN não fornece um valor absoluto para a resistência à corrosão e também não se aplica indistintamente a todos mecanismos de corrosão e todos os meios, contudo fornece uma ideia geral da resistência à corrosão por pites de um determinado aço inoxidável, onde quanto maior o valor do PREN, maior a resistência em meios aquosos na presença de cloretos [17].

### 2.2.3 - Classificação dos aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex, ao longo da sua evolução, passaram a ser referenciados comercialmente em três grupos principais, de acordo com o Número de Resistência Equivalente ao Pite (PREN): duplex, superduplex e hiperduplex (Tabela 2.3). Atualmente adota-se também a terminologia *leanduplex* para o grupo de mais baixa liga dos duplex convencionais.

**Tabela 2.3 – Classificação dos principais aços inoxidáveis duplex [8].**

UNS	EN	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W	PREN
<b>LEANDUPLEX</b>									
<b>S32101</b>	14162	21 – 22	1,4 – 1,7	0,1 - 0,8	0,2 - 0,25	4 - 6	0,1 - 0,8	–	25–27
<b>S32202</b>	14062	21,5 – 24	1 – 2,8	0,45	0,18 - 0,26	2	–	–	25–28
<b>S32304</b>	14362	21,5 – 24,5	3 – 5,5	0,05 - 0,6	0,05 - 0,2	2,5	0,05 - 0,6	–	25–28
<b>S82441</b>	<b>14662</b>	<b>23 – 25</b>	<b>3 – 4,5</b>	<b>1 - 2</b>	<b>0,2 - 0,3</b>	<b>2,5 - 4</b>	<b>0,1 - 0,8</b>	<b>–</b>	<b>33–34</b>
<b>DUPLEX</b>									
<b>S32205</b>	14462	22 – 23	4,5 – 6,5	3 - 3,5	0,14 - 0,20	2	–	–	35–36
<b>S32950</b>		26 – 29	3,5 – 5,2	1 - 2,5	0,15 - 0,35	2	–	–	36–38
<b>S32808</b>		27 – 27,9	7,0 – 8,2	0,8 - 1,2	0,3 - 0,4	1,1	–	2,1 - 2,5	36–38
<b>SUPERDUPLEX</b>									
<b>S32506</b>		24 – 26	5,5 – 7,2	3 - 3,5	0,08 - 0,2	1	–	0,05 - 0,3	40–42
<b>S32550</b>	14507	24 – 27	4,5 – 6,5	2,9 - 3,9	0,1 - 0,25	1,5	1,5 - 2,5	–	38–41
<b>S32750</b>	14410	24 – 26	6 - 8	3 - 5	0,24 - 0,32	1,2	0,5	–	40–43
<b>S32760</b>	14501	24 – 26	6 - 8	3 - 4	0,2 - 0,3	1	0,5 - 1	0,5 - 1	40–43
<b>S32906</b>	14477	28 – 30	5,8 – 7,5	1,5 2,6	0,3 - 0,4	0,8 - 1,5	0,8	–	41–43
<b>HIPERDUPLEX</b>									
<b>S32707</b>		26 – 29	5,5 – 9,5	4 - 5	0,3 - 0,5	1,5	1	–	49–50
<b>S33207</b>		29 – 33	6 - 9	3 - 5	0,4 - 0,6	1,5	1	–	52–53

A partir das Tabelas 2.2 e 2.3, é importante notar a proximidade de valores de PREN para os aços duplex S82441 (33 - 34) e S32205 (35 - 36) mesmo tendo o

primeiro até 3,5% a menos de teor de níquel em sua composição do que o segundo, fato conseguido com o aumento dos teores dos demais elementos. Essa característica é particularmente interessante do ponto de vista econômico, pois nos últimos anos verifica-se aumento expressivo do valor do níquel, logo, obtém-se no aço S82441 um aço de elevada resistência à corrosão a um custo de matéria prima inferior ao equivalente S32205.

#### 2.2.4 - Microestrutura dos aços duplex

Segundo Padilha *et al* [7,13,18] uma liga bifásica pode apresentar diferentes tipos de microestrutura, dependendo da quantidade, tamanho, distribuição e morfologia das fases. A microestrutura duplex ideal deve apresentar:

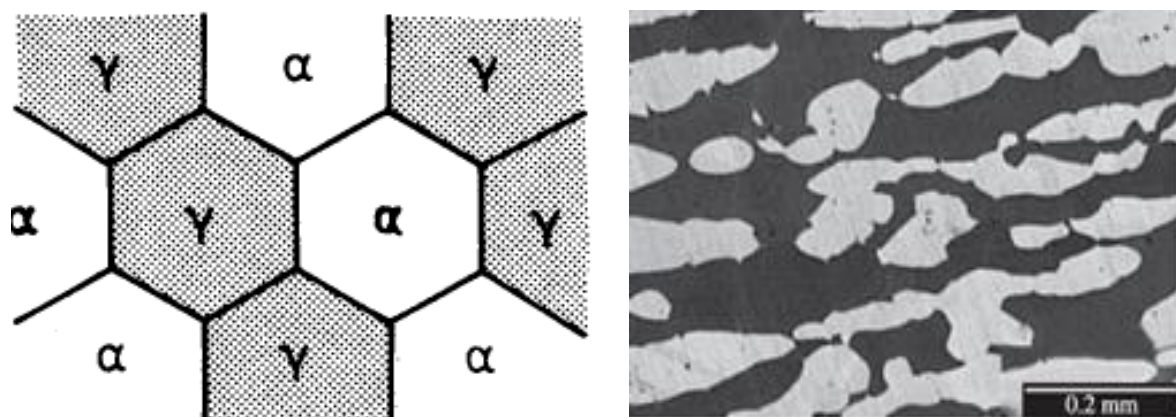
$$\text{Fração volumétrica das fases } VV_{(\alpha)} = VV_{(\gamma)} = 0,5$$

$$\text{Parâmetro duplex } (\Delta) = 1$$

$$\text{Parâmetro de dispersão } (\delta) = 2$$

$$\text{Razão de contiguidades } C_{\alpha}/C_{\gamma} = 1$$

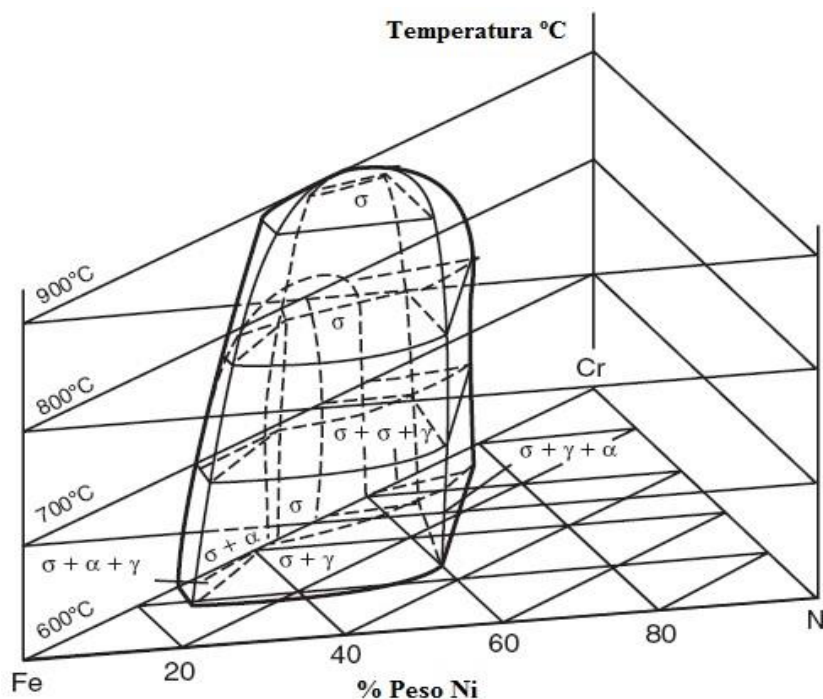
Sendo que o parâmetro  $\Delta$  representa a razão entre a quantidade de contornos de grãos da fase  $\gamma$  pela quantidade de contornos de grãos da fase  $\alpha$ ; o parâmetro  $\delta$  representa a razão entre a quantidade de interfaces  $\alpha/\gamma$  pela quantidade de contornos  $\alpha/\alpha$  ( $\alpha$  é a fase matriz); a contiguidade representa o grau de adjacência ou continuidade de cada fase. A Figura 2.2 ilustra uma microestrutura duplex ideal.



**Figura 2.2** – Microestrutura duplex. a) Estrutura duplex teórica. b) Estrutura duplex real de um aço UNS S32750 obtida por microscopia óptica (ataque com reagente Beraha modificado) [18,20].

Apesar das excelentes propriedades físico-químicas dos aços duplex, durante os processos termomecânicos, tais como tratamentos térmicos, conformação a quente e soldagem, há possibilidade de ocorrer precipitação de fases secundárias indesejáveis, que por sua vez podem resultar na redução da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas.

Bain e Griffith (*apud* Lima, 2005) estudaram o comportamento de ligas compostas de ferro, cromo e níquel, publicando no ano de 1927 estudos sobre o sistema ternário Fe-Cr-Ni, o qual, segundo os autores, apresenta apenas três fases no estado sólido: austenita ( $\gamma$ ), ferrita ( $\alpha$ ) e fase sigma ( $\sigma$ ), construindo assim o diagrama básico de aços inoxidáveis, no qual os aços duplex estão baseados, conforme visto na Figura 2.3.



**Figura 2.3** - Visão tridimensional do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni [19].

O diagrama Fe-Cr-Ni ternário é o diagrama básico para aços inoxidáveis duplex, além da presença das fases sólidas, mostra que para uma alta razão Cr/Ni ferrita delta pode ocorrer durante a solidificação e fase sigma pode ocorrer durante o envelhecimento em temperaturas entre 550 e 900°C. Deduz-se ainda do diagrama que a faixa de composição do campo de fase sigma aumenta à medida que a temperatura está abaixo de 900°C, como mostrado na visão tridimensional do diagrama da Figura 2.3.

Os elementos não-metálicos, tais como carbono, nitrogênio, boro e enxofre estão normalmente presentes em quantidades relativamente pequenas, mas seu efeito pode ser extremamente importante. Uma dúzia de carbonetos, nitretos, boretos e sulfetos pode ocorrer em aços inoxidáveis.

Diagramas de fase são importantes para prever as fases de equilíbrio que podem estar presentes em aço inoxidável duplex, mas têm limitações devido à complexidade dos cálculos termodinâmicos multicomponentes e também devido a cinética de transformação que pode impedir a realização das fases equilíbrio. Em relação a primeira limitação, o número de componentes relevantes é muitas vezes mais do que cinco e diagramas publicados são raramente encontrados para conter mais de quatro componentes. Quanto à segunda limitação, a difusão de elementos de liga no estado sólido (especialmente na fase austenítica) pode ser muito lenta [13,18,19].

Além do Fe-Cr-Ni, o Molibdênio é um dos elementos de liga mais frequentes em aços inoxidáveis duplex. O diagrama de equilíbrio isotérmico do Fe-Cr-Mo (Figura 2.4) mostra a presença de seis fases: (Fe,Cr) = solução sólida; (Cr,Mo) = solução sólida;  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  = fase mu ( $\mu$ ); fase sigma ( $\sigma$ ); fase chi ( $\chi$ ); e fase de Laves ( $\eta$ ) =  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ . As três fases de intermetálicas mais frequentemente encontradas em aços inoxidáveis são o sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ) e fase de Laves ( $\eta$ ) [18,19].

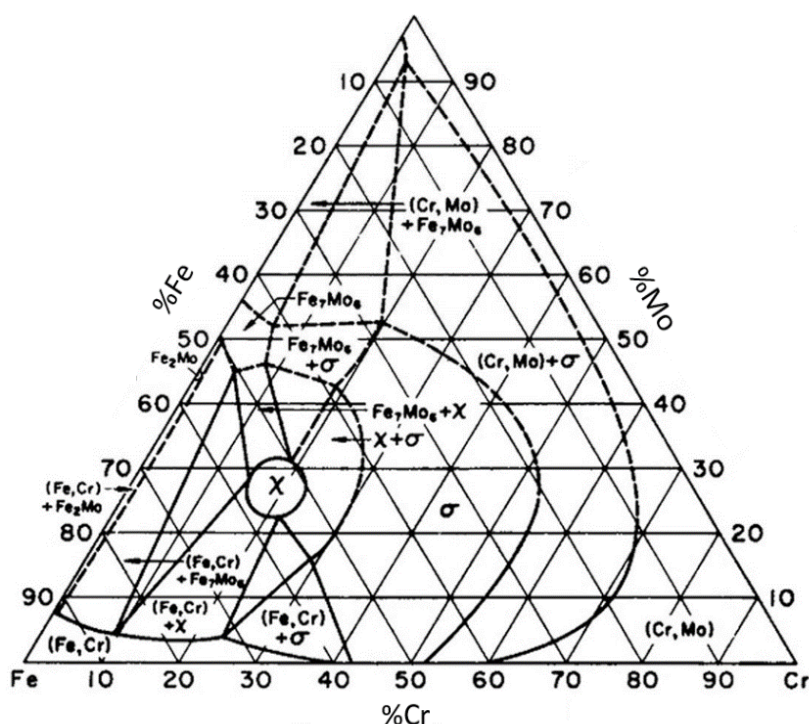


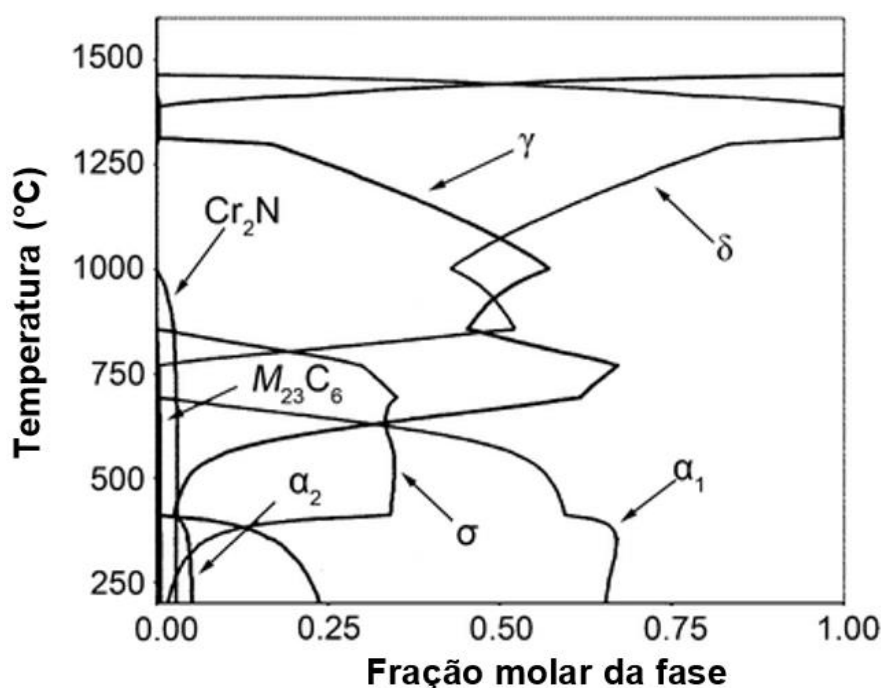
Figura 2.4 – Diagrama de equilíbrio isotérmico a 650°C do sistema Fe-Cr-Mo [20].

Inúmeras fases podem ocorrer em aços inoxidáveis duplex, especialmente fases intermetálicas, carbonetos e nitretos. Os principais precipitados encontrados em aços duplex, com suas respectivas estruturas cristalinas e faixas de temperatura de ocorrência encontram-se relacionados na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4** – Algumas fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex [21].

Fase	Fórmula química	Estrutura cristalina	Temperatura de precipitação °C
<b>Sigma (<math>\sigma</math>)</b>	$(Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$	Tetragonal de Corpo Centrado	600-1000
<b>Nitreto de cromo</b>	$Cr_2N$	Hexagonal	700-900
<b>Nitreto de cromo</b>	$CrN$	Cúbica	700-900
<b>Chi (<math>\chi</math>)</b>	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	Cúbica de Corpo Centrado	700-900
<b>Carboneto</b>	$M_7C_3$	Pseudo Hexagonal	950-1050
<b>Carboneto</b>	$M_{23}C_6$	Cúbica de Face Centrada	550-950
$\alpha'$		Cúbica de Corpo Centrado	350-750
$\gamma_2$		Cúbica de Face Centrada	600-1000

A Figura 2.5 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases para um aço inoxidável duplex S82441, onde relaciona-se a fração molar de cada fase às respectivas faixas de temperatura de ocorrência destas fases [21].



**Figura 2.5** - Diagrama de equilíbrio de fases para um aço duplex S82441 [22].

### 2.2.4.1 - Fase sigma ( $\sigma$ )

Fase sigma ( $\sigma$ ) é um precipitado duro rico em cromo e molibdênio, que ocorre em temperaturas entre 600 e 1000°C, possui estrutura cristalina tetragonal com 30 átomos por célula, e é não-magnética [23]. Por volta de 850°C ocorre inicialmente a formação preferencial de fase sigma devido a decomposição eutetóide da ferrita. Após longo período neste patamar surge também austenita secundária ( $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ), por meio da nucleação e crescimento a partir da ferrita original, e a partir da austenita presente, após o consumo de toda a ferrita [19].

Elementos como Cr, Mo, Ni, Si e Mn favorecem a formação de fase sigma. A difusão do cromo em ferrita é o processo termodinâmico mais significativo na formação de fase sigma. Na faixa de temperatura entre 850 e 900°C, a fase sigma tem taxa de precipitação mais rápida [23].

A precipitação de fase sigma ( $\sigma$ ) começa nos contornos de grãos ferríticos ( $\delta/\delta$ ), e nos contornos entre os grãos ferríticos e austeníticos ( $\delta/\gamma$ ), por serem regiões de alta energia de nucleação [27]. A Figura 2.6 ilustra o processo de formação da fase sigma.

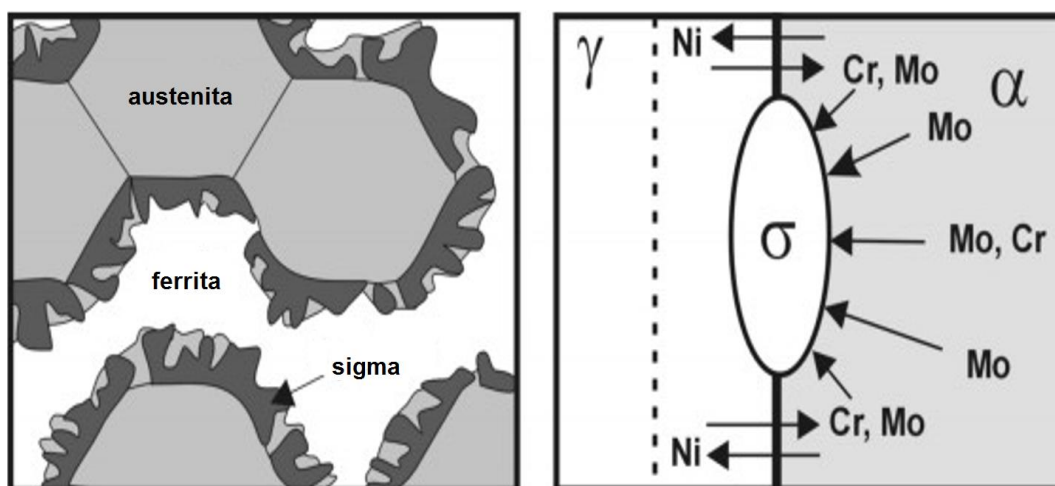


Figura 2.6 – Formação da fase sigma [27].

Após nucleação, a fase sigma cresce na fase ferrita devido a taxa de difusão na fase ferrita ser 100 vezes mais rápida do que na austenita, o que também torna esta região um local favorável para a precipitação de todas as fases intermetálicas [23,24].

A presença de fase sigma é responsável pelo declínio da resistência à corrosão e conseqüentemente da resistência mecânica destes aços, ocasionando aumento da dureza e fragilização dos aços inoxidáveis duplex [23-26].

#### **2.2.4.2 - Fase chi ( $\chi$ )**

A fase chi ( $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ ) é um composto intermetálico rico em molibdênio com carbono dissolvido, cuja precipitação ocorre de forma metaestável em aços inoxidáveis duplex, preferencialmente nas temperaturas entre 750 e 850°C sempre antes e em menor quantidade do que a precipitação da fase sigma. Com o início da precipitação da fase sigma, a partir da decomposição eutetóide da ferrita ( $\delta \rightarrow \delta + \chi$ ), a fase chi é consumida em favor da fase sigma. Para tempos de exposição mais longos, há evidências de que a fase de chi se transforma em fase de sigma. Enquanto a fase sigma está presente no sistema binário Fe-Cr, a fase chi aparece somente no ternário Fe-Cr-Mo e nos sistemas quaternários Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti [2,7,19].

#### **2.2.4.3 - Carbonetos**

Apesar dos aços duplex terem baixo teor de carbono ( $\text{C} < 0,03\%$ ), praticamente todo o carbono concentra-se preferencialmente na austenita, onde pode ocorrer precipitados duros do tipo carbonetos. Devido a sua alta dureza, a ocorrência de carbonetos pode provocar fragilização do material. A precipitação do carboneto  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Ni}$ ) ocorre na faixa de temperatura entre 700 e 900°C para pequenos períodos de exposição (menos de 30 minutos), no entanto, em períodos mais longos de exposição, pode ocorrer precipitação de carbonetos em temperaturas de 550 a 700°C [13,19].

#### **2.2.4.4 - Nitretos**

A maioria dos aços inoxidáveis duplex modernos possui adição de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), sendo utilizado como elemento de liga por este ser agente estabilizante da fase austenita, o que favorece os processos de soldagem nos aços duplex, impedindo a ferritização da região soldada e conseqüente fragilização. No entanto, a adição de nitrogênio pode ocasionar o aparecimento de fases deletérias tais como nitretos. Os

nitretos de cromo se formam preferencialmente nos contornos de grãos de ferrita, podendo também ocorrer de forma intergranular. Nos aços inoxidáveis duplex, esta fase é favorecida pelo aumento no teor de N como elemento de liga e ocorre na faixa de temperatura entre 700 e 900°C [19].

Nitretos de cromo,  $\text{Cr}_2\text{N}$  (estrutura hexagonal) e  $\text{CrN}$  (estrutura cúbica), são frequentemente encontrados nas zonas termicamente afetadas de soldas (ZTA) de aços inoxidáveis duplex [27,28]. A precipitação de pequenas quantidades de nitreto hexagonal,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , pode ocorrer na austenita na mesma faixa de temperatura e, quase simultaneamente, com  $M_{23}C_6$  [3,13,19].

#### 2.2.4.5 - Fase alfa linha ( $\alpha'$ )

A precipitação da fase alfa linha ( $\alpha'$ ), rica em cromo, ocorre na faixa de temperatura entre 300°C e 550°C, tendo na temperatura de 475°C seu efeito mais pronunciado, com uma diminuição brusca da resistência à corrosão. A formação da fase alfa linha ( $\alpha'$ ) dentro da ferrita ( $\delta \rightarrow \delta + \alpha'$ ), pode ocorrer por mecanismos de nucleação e crescimento, ou pela decomposição espinodal. Este fenômeno é conhecido como fragilização a 475°C (ver Figura 2.7) dentro da ferrita, comprometendo tanto a resistência mecânica quanto a resistência a corrosão da ferrita e do aço [7,13,23-26].

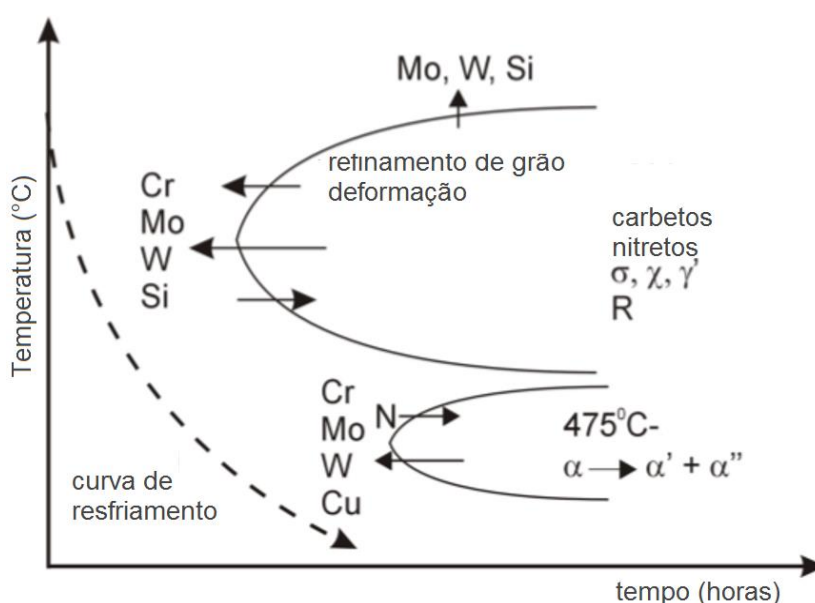


Figura 2.7 - Diagrama TTP (tempo, temperatura, precipitado) para um aço duplex [27].



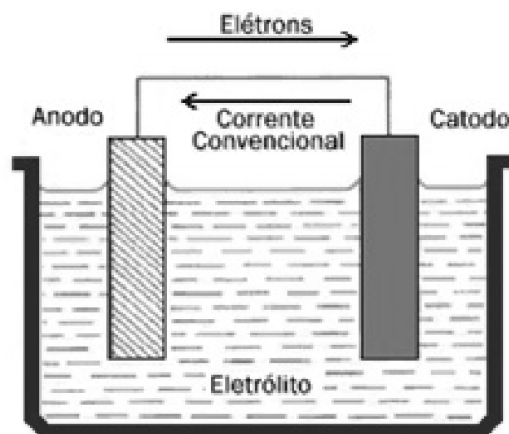
#### 2.2.4.6 - Austenita secundária ( $\gamma_2$ )

A austenita formada como produto da decomposição eutetóide da ferrita pode ser chamada de austenita secundária, e a decomposição eutetóide da ferrita pode ser identificada como a transformação ( $\delta \rightarrow \gamma_2 + \sigma$ ). A austenita secundária também pode ser oriunda do empobrecimento da ferrita de seus elementos estabilizadores (Cr e Mo) e enriquecimento em níquel, o que facilitaria a transformação da ferrita original em austenita. Há formas de austenita secundária com diferentes mecanismos de formação e a diferentes temperaturas. Abaixo de 650°C ocorre uma transformação sem difusão semelhante à formação martensítica. Entre 650 e 800°C é na forma de austenita Windmanstätten. A austenita secundária formada na reação eutetóide 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 [23].

### 2.3 - CORROSÃO

Segundo Gentil (1996), o fenômeno da corrosão pode ser definido como o processo de deterioração de um material, geralmente metálico, por uma ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Do ponto de vista energético, a corrosão representa a reação reversa do processo metalúrgico, pois na metalurgia é adicionada energia para obtenção de um metal, ou liga, a partir de minério. Já no processo de corrosão, o metal está em nível energético superior ao mineral que lhe deu origem - razão termodinâmica das reações espontâneas do processo de corrosão - liberando energia para retornar aos compostos minerais de origem [30].

No processo de corrosão duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem de forma simultânea e espontaneamente: a reação anódica (oxidação), que é a corrosão propriamente dita, caracterizada pela produção de elétrons e íons metálicos, e a reação catódica (redução), caracterizada pelo consumo de elétrons produzidos no processo anódico [31,32]. A reação global do processo, então, envolve a transferência de cargas entre eletrodo e eletrólito, gerando ou consumindo corrente elétrica, conforme representado na célula eletroquímica mostrada na Figura 2.8 [30,32].



**Figura 2.8** – Representação de uma célula eletroquímica [30].

No caso da célula eletroquímica representada, a intensidade de corrente também depende da diferença de potencial ( $E$ ) entre os dois eletrodos e da resistência ( $R$ ) do condutor, conforme equação 2.4 [32]:

$$i = \frac{E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}}{R} \quad (2.4)$$

Os materiais metálicos podem ser colocados em posições relativas entre si quanto às suas tendências para experimentar oxidação quando postos fazendo pares com outros metais em soluções de seus respectivos íons, pois 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 [31].

### 2.3.1 – Potencial de Circuito Aberto

A imersão de um metal em um eletrólito, estabelece uma interface condutor metálico-condutor iônico, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas, ocasionando uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto (*OCP – Open Circuit Potential*). Na interface, além dos processos de transferência de carga, ocorrem fenômenos de superfície, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas presentes no mesmo. A uma temperatura constante, o potencial de

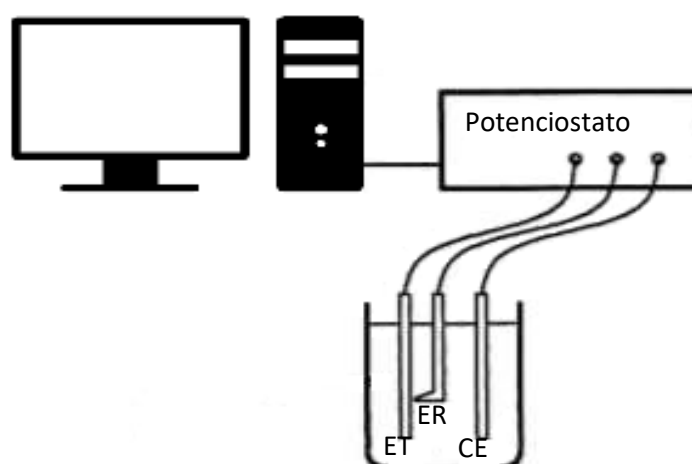
circuito aberto depende da natureza das reações de corrosão envolvidas, bem como da natureza e composição do eletrólito [31,32].

### 2.3.2 - Polarização

Todo metal imerso em uma solução contendo seus próprios íons possui um potencial ( $E$ ). Se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial variará, e o novo potencial ( $E'$ ) dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais, calculada pela equação 2.5, é conhecida como sobrepotencial [30]. Assim, o deslocamento de cada potencial de eletrodo a partir do seu valor de equilíbrio é denominado polarização e a magnitude deste deslocamento é uma sobretensão [31].

$$\eta = E' - E \quad (2.5)$$

A Figura 2.9 ilustra a montagem esquemática do aparelho para levantamento das curvas de polarização. Observa-se na figura o eletrodo de trabalho (ET), o eletrodo de referência (ER) e o contra eletrodo (CE) submerso em um eletrólito, e o potenciostato cuja função é de impor o potencial desejado ao eletrodo de trabalho.



**Figura 2.9** - Arranjo esquemático do aparato para levantamento das curvas de polarização.

Curvas de polarização podem ser obtidas para estudar o comportamento eletroquímico do material, analisando a relação entre o potencial aplicado ( $E$ ) e a respectiva densidade de corrente ( $i$ ) [32].

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 [31,32].

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 [32].

A Figura 2.10 mostra 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. Mostra ainda que no potencial de equilíbrio,  $E_e$ , a densidade de corrente,  $i_e$ , assume valor nulo [33].

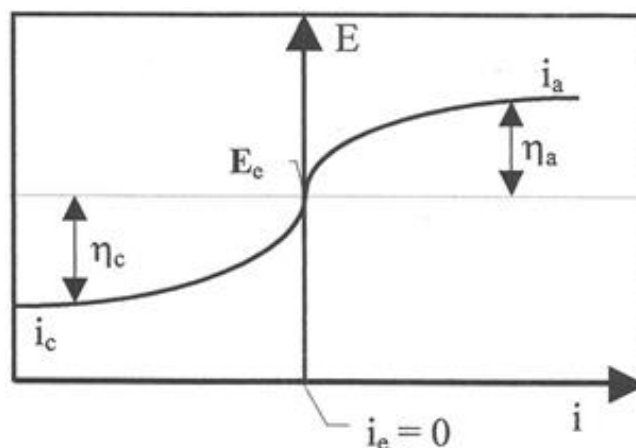
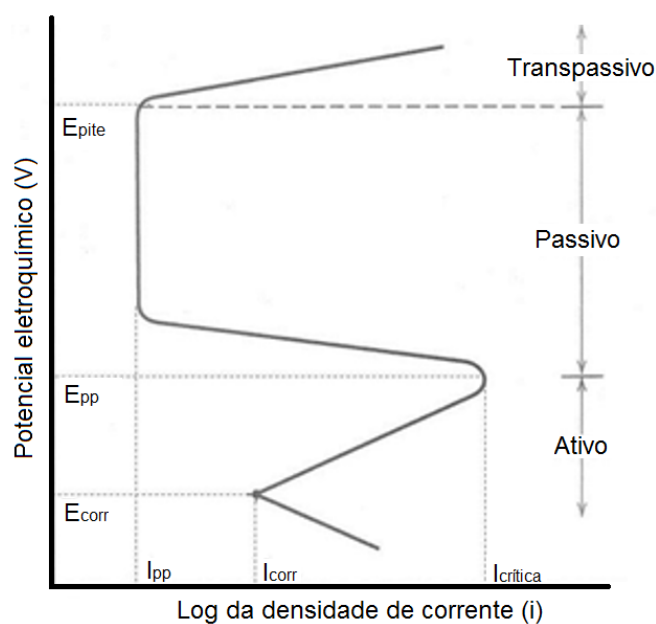


Figura 2.10 - Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ).

### 2.3.3 - Passividade

O comportamento passivo, perda de reatividade química dos metais, ocorre a partir do próprio processo de corrosão, devido a formação de um filme de óxido - película protetora e muito aderente - sobre a superfície metálica, isolando o metal do meio corrosivo, o que reduz expressivamente a taxa de corrosão [30]. A formação dessa camada protetora contra a corrosão depende do material e do meio no qual o metal se encontra imerso. Para ocorrência do fenômeno de passivação, o metal ou liga metálica deve possuir em sua composição elementos capazes de formar um filme de óxido em sua superfície, tais como o cromo, ferro, níquel, titânio e outros. Quanto a solução, há dependência principalmente do pH e do poder de oxidação da solução

[30,32]. A velocidade de formação da película protetora, a dificuldade para que ela se rompa e se recomponha são parâmetros importantes no estudo da resistência à corrosão dos metais com capacidade de passivação, sendo que esse comportamento pode ser explicado através das curvas de polarização [32,33]. A curva apresentada na Figura 2.11 ilustra o comportamento de um metal que apresenta o fenômeno de passividade.



**Figura 2.11** - Curva de polarização potenciodinâmica esquemática para um metal que exibe transição ativa/passiva [31].

Pela Figura 2.11 observa-se que o comportamento de um metal ou liga pode ser dividido em três regiões: ativa, passiva e transpassiva [33]. Para baixos valores de potencial, dentro da região ativa, o comportamento é linear, como acontece para os metais normais [31]. Nesta região, quando o potencial é aumentado acima do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), e até um potencial chamado potencial de passivação ( $E_{pp}$ ), a densidade de corrente aumenta até atingir um valor crítico ( $I_{critica}$ ) 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 [32,33].

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. 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 [31,32]. A região transpassiva ocorre quando não há a presença de íons e está numa área onde a densidade de corrente volta a aumentar com o potencial aplicado, indicando que a película passiva volta a ser menos protetora. Existem dois potenciais que podem ocorrer,  $E_t$  e  $E_p$ , o primeiro é o potencial que está relacionado à evolução de oxigênio no material pela eletrólise da água, e representa o início do comportamento transpassivo, já o potencial de pite ( $E_p$ ) ocorre quando o material passa a ter uma camada passiva instável e o material sofre corrosão por pite [30,32,33].

#### 2.3.4 - Formas de corrosão

Segundo Gentil (1996), é conveniente classificar o processo corrosivo de acordo com a aparência, forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, as formas (ou tipos) de corrosão podem ser classificadas de acordo com a morfologia, as causas ou mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo ou pela localização do ataque. Em metais, as formas mais comuns de corrosão são descritas como:

**Uniforme:** Se processa em toda extensão da superfície com perda uniforme de espessura.

**Localizada:** Ocorre em regiões específicas da superfície, em forma de placas, alvéolos ou pites.

**Galvânica:** Ocorre devido a diferença de potencial entre dois metais ou ligas de diferentes composições estão eletricamente ligados e expostos a um eletrólito. O elemento menos nobre e mais reativo sofrerá corrosão; enquanto o mais inerte, o catodo, não sofrerá corrosão.

**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.

**Intergranular:** Ocorre ao longo dos contornos de grão da rede cristalina do metal.

**Transgranular:** a corrosão ocorre através dos grãos da rede cristalina do material metálico.

**Corrosão sob tensão:** Processo corrosivo que ocorre na presença de esforços mecânicos (tensões residuais internas ou esforços externos), conhecido também por corrosão fraturante devido à ocorrência de trincas.

**Lixiviação:** Corrosão seletiva 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.

**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.

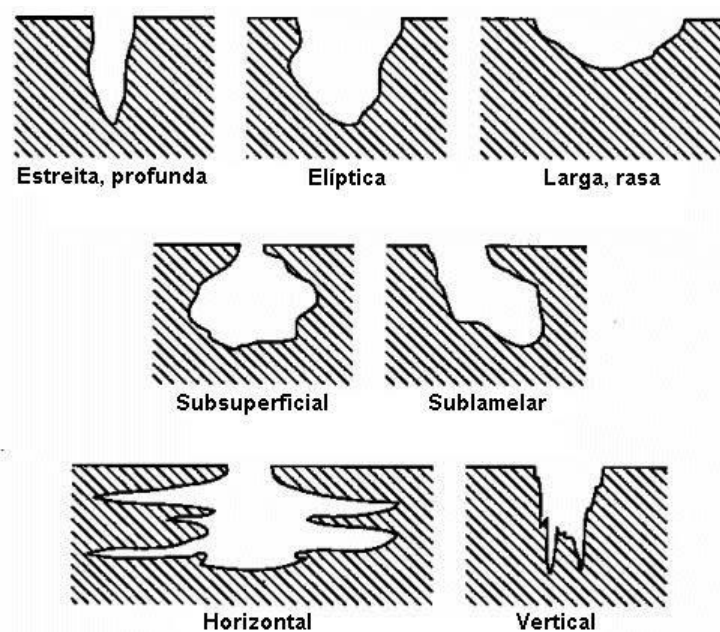
### 2.3.5 - Corrosão em aços inoxidáveis duplex

As principais formas de corrosão às quais os aços duplex estão sujeitos são a corrosão por pite, corrosão sob tensão e corrosão intergranular. Isso ocorre devido ao fato de que a maioria das transformações de fases que ocorrem nos aços inoxidáveis duplex acarreta na formação de fases ricas em cromo devido precipitação de compostos intermetálicos, fato que pode ocasionar uma redução uniforme da distribuição do cromo ao longo da matriz ou, em alguns casos, deixar algumas regiões totalmente empobrecidas em cromo e severamente suscetíveis à corrosão localizada [12,25,34].

### 2.3.5.1 - Corrosão por pite

Corrosão por pite (do inglês *pit*, “cova”, “poço”) ou ainda *pitting*, como o próprio nome já sugere, é uma forma de corrosão localizada, ou seja, por pontos, formando cavidades de pequena extensão e razoável profundidade na superfície do metal, gerando, dessa forma, regiões concentradoras de tensão [33]. 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 discontinuidades mecânicas, heterogeneidades microestruturais ou variação na composição, onde se inicia o processo de corrosão [31,32].

A corrosão em pites apresenta diversas configurações em seu crescimento dentro do metal. A norma ASTM-G46 estabelece padrões visuais para sua classificação.



**Figura 2.12** - Padrões visuais para classificação de pites [35].

A formação de pites ocorre por nucleação, após a ruptura do filme passivo promovida geralmente por íons cloreto, e crescimento do pite pela dissolução do metal base pela solução contida no interior da cavidade. Após a sua nucleação, o crescimento do pite se dá por um processo auto catalítico, em que os produtos de corrosão no interior do pite produzem condições para que ele continue crescendo. 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 [31,33]. A Figura 2.13 ilustra o processo de formação de pites na presença de eletrólito contendo íons cloretos.

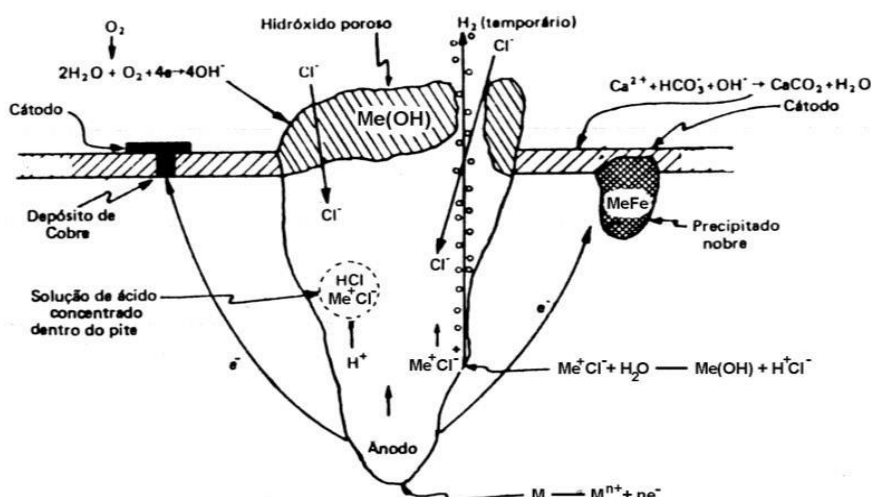


Figura 2.13 – Ilustração do processo de formação de pites [36].

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 [17,21,34].

### 2.3.5.2 - Corrosão sob tensão

Corrosão sob tensão (CST) é uma forma de corrosão em que o material sofre fratura, devido a propagação de trincas em sua estrutura, quando tensionado em certos ambientes, sob condições tais que nem a sollicitação mecânica nem a corrosão ambiente isoladamente conduziriam à fratura. O processo de corrosão sob tensão assemelha-se macroscopicamente ao de fratura frágil, contudo pode ocorrer também em materiais dúcteis. Em presença de meio corrosivo, as tensões (residuais ou esforços externos) necessárias para que haja formação e propagação de trincas nos metais são menores do que quando em ambiente inerte, dessa forma, pode se afirmar que as propriedades mecânicas dos materiais estão diretamente ligadas à sua resistência à corrosão [17,30,32].

Portanto, a resistência à corrosão é determinada pela capacidade que os aços inoxidáveis têm de se passivar no ambiente que estiverem expostos. Os aços inoxidáveis duplex sofrem alterações microestruturais durante tratamentos térmicos e processos de soldagem, o que pode influenciar nas suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

O material estudado é um aço inoxidável duplex designado pela *Unified Numbering System* (UNS) como S82441, também conhecido comercialmente como LDX 2404®. O material foi fornecido pela empresa Outokumpu na forma de chapa com 3mm de espessura, na condição laminado a quente, com a qual foram produzidas corpos de prova para ensaios de caracterização microestrutural, corrosão e dureza. A composição química do material, especificada na folha de dados do fabricante Outokumpu, está descrita na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** – Composição química nominal do material utilizado no desenvolvimento do trabalho [37].

UNS	EN	Cr	Ni	Mo	N	C	PREN
S82441	14662	24	3,6	1,6	0,27	0,02	33

A partir das análises efetuadas por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) foi possível estimar, de forma semiquantitativa, a composição química do aço inoxidável duplex S82441 utilizado, conforme apresentado na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** - Composição química (% em peso) do aço S82441 utilizado, obtida por EDS.

Composição Química [% <sub>peso</sub> ]						
Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Cu
61,73 ± 1,40	24,52 ± 1,08	3,69 ± 0,66	1,91 ± 0,54	2,51 ± 0,87	0,12 ± 0,17	0,31 ± 0,12

As equações 3.1 a 3.6 apresentam os cálculos do cromo e níquel equivalentes e do número de resistência ao pite (PREN), partir dos valores obtidos na Tabela 3.2, referentes à composição química do material, obtida por EDS:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,5(\%Si) + (\%Mo) + 0,5(\%Nb), \quad (3.1)$$

$$Cr_{eq} = 26,43. \quad (3.2)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30(\%C) + 0,5(\%Mn) + 30(\%N), \quad (3.3)$$

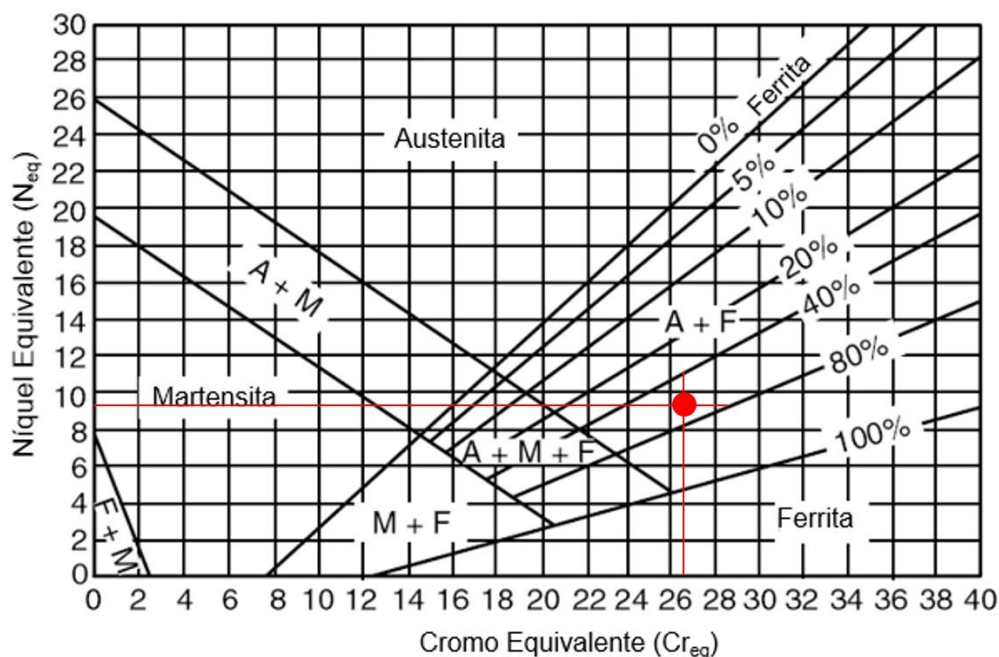
$$Ni_{eq} = 9,44. \quad (3.4)$$

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16(\%N), \quad (3.5)$$

$$PREN = 32,74. \quad (3.6)$$

O valor calculado para o PREN do material S82441 apresentou valor de 32,74, próximo ao especificado na folha de dados do material, cujo valor é igual a 33,6 (Tabela 2.2).

Os valores de cromo e níquel equivalentes obtidos nas equações 3.2 e 3.4 demonstram coerência com o diagrama de Schaeffler, indicando estrutura binária (ferrítica/austenítica), típica de aços inoxidáveis duplex, com fração aproximada de 60% de ferrita, conforme observado na Figura 3.1.



**Figura 3.1** - Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis.

Corpos de prova foram obtidos por corte a fio por eletroerosão de forma a evitar o aquecimento excessivo do corte convencional com disco de corte, evitando assim alterações indevidas na metalurgia do material. Após o corte nas dimensões dos corpos de prova, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por diferentes tempos de isoterma: 30, 300 e 3000 minutos. Após o tempo de permanência em forno, foi empregado o resfriamento rápido em água para cada um dos tempos, em seguida foram realizadas a caracterização microestrutural e medição de dureza tanto da amostra na condição como recebida como das amostras tratadas termicamente. Finalmente, foi analisada a resistência à corrosão das amostras através de ensaios de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, corrosão sob tensão e perda de massa por imersão. A Figura 3.2 mostra a metodologia utilizada neste trabalho.

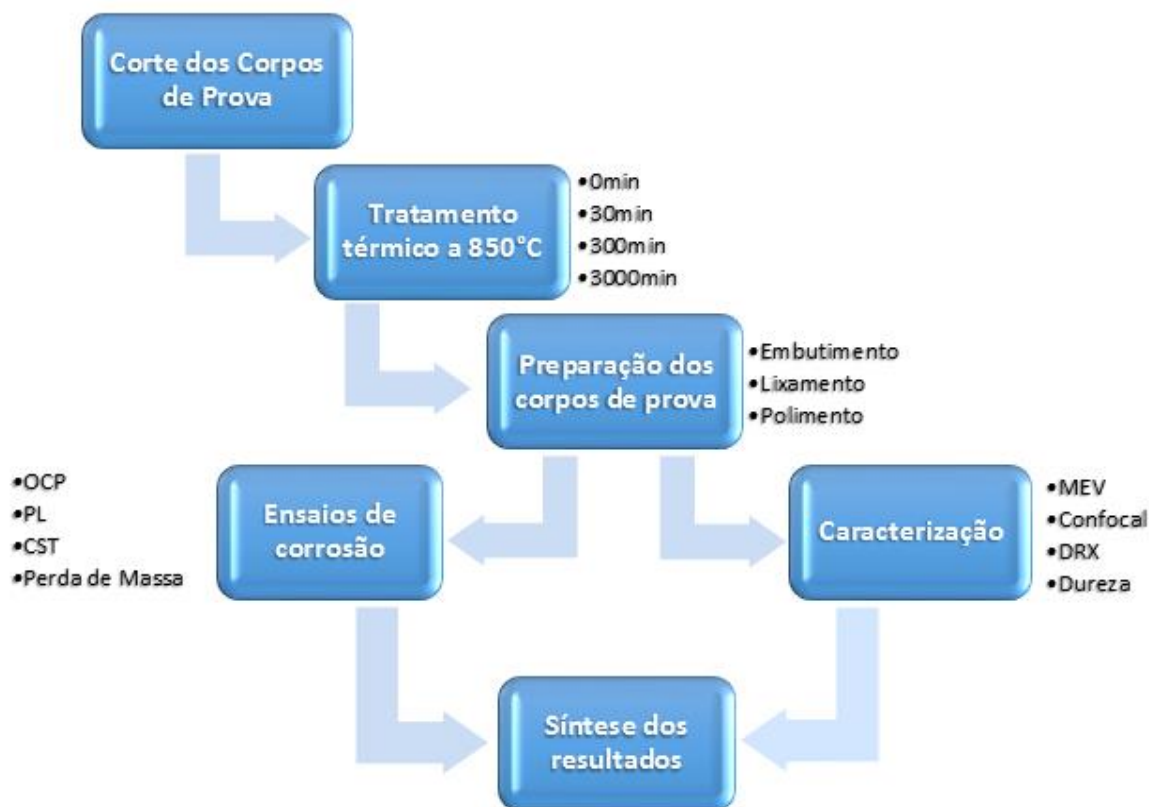


Figura 3.2 - Metodologia aplicada ao trabalho.

### 3.1 – TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO

Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados em forno mufla do laboratório de materiais do Instituto Federal de Goiás (IFG) a 850°C, com variação de temperatura de  $\pm 2^\circ\text{C}$ , pelos períodos de tempo: 30, 300 e 3000 minutos (Figura 3.3), seguido de resfriamento em água.



Figura 3.3 – Amostras inseridas no mufla para tratamento de envelhecimento a 850°C.

A temperatura para tratamento térmico foi obtida a partir do diagrama de precipitação de ligas inoxidáveis duplex, enquanto os tempos de envelhecimento foram estabelecidos com base no diagrama de precipitação ilustrado na Figura 2.5, com a finalidade de obter frações do precipitado sigma ( $\sigma$ ), em diferentes concentrações na microestrutura, evitando ainda a cinética de formação de outros intermetálicos.

Após os tratamentos térmicos foi efetuado o resfriamento rápido das amostras em água com o objetivo de produzir microestruturas com diferentes frações de fases de interesse. A Figura 3.4 apresenta as amostras tratadas pelo período de 50 horas (3000 minutos).

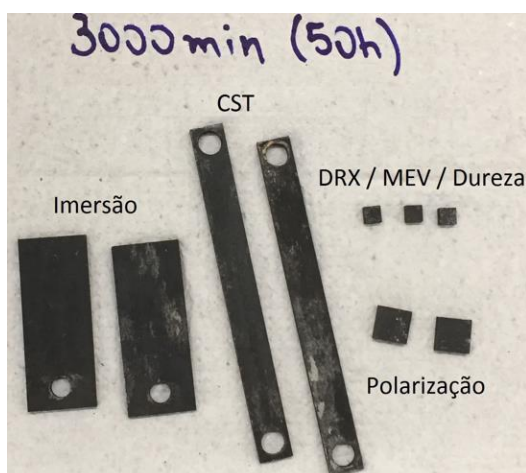


Figura 3.4 – Amostras após envelhecimento a 850°C por 3000 minutos (50 horas).

## 3.2 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 3.2.1 - Preparação de amostra para microscopia

Para realizar a caracterização do material através de Microscopia Laser Confocal e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras foram lixadas e polidas de forma a tornar a superfície especular, com posterior ataque químico para revelar a microestrutura e permitir visualização do contraste entre as fases presentes.

O procedimento de preparação das amostras envolveu as etapas de corte a fio por eletroerosão, nas dimensões 10x10x3mm, embutimento a quente em resina termofixa (baquelite), lixamento com lixas de granulometrias variando de 400 a 2500 mesh a 350RPM, seguido de polimento com pasta de diamante de 3 e 1 micra, e ataque químico com o reagente Beraha Modificado (80 ml de água destilada e

deionizada, 20 ml de ácido clorídrico, 1g de metabissulfito de potássio). A essa solução de estoque foram adicionados 2g de bifluoreto de amônio. O tempo necessário do ataque variou de 15 segundos a um minuto. Após o ataque as amostras foram lavadas com água e álcool etílico e secadas em ar quente.

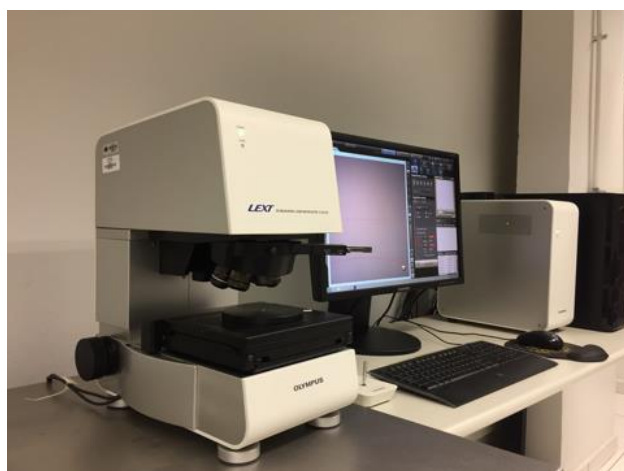
A escolha do ataque levou em consideração os melhores resultados obtidos na literatura e recomendação da norma ASTM E407 [38]. A figura 3.5 mostra os equipamentos utilizados para preparação das amostras.



**Figura 3.5** – Embutidora Pantec Panpress 30 e politriz metalográfica Pantec Polipan U.

### 3.2.2 - Microscopia Laser Confocal

Para realizar a obtenção das imagens para análises morfológicas das microestruturas e quantificação das fases, utilizado o Microscópio Laser Confocal marca OLYMPUS, modelo LEXT OLS-4100, do Laboratório de Materiais (LabMat) da UnB, mostrado na Figura 3.6.



**Figura 3.6** - Microscópio Laser Confocal: OLYMPUS LEXT OLS-4100.

O procedimento utilizado para quantificação das fases consiste basicamente na conversão inicial das imagens coloridas em imagens em tons de cinza, com posterior tratamento para redução de ruído; segmentação para obtenção de contraste entre as fases de interesse; permanecendo somente dois padrões de cores (preto e branco), seguido pela medição das áreas pretas e brancas de forma automática pelo programa *ImageJ*, correspondentes às frações volumétricas das fases, dentro de um intervalo de confiança de 95%, conforme norma ASTM E1245 (método para determinação do percentual de segundas fases em metais, através de análise automatizada de imagem), com auxílio do programa *ImageJ v.1.51* [39].

### 3.2.3 - Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia de elétrons (EDS)

A composição química das fases foi determinada através de espectrometria por dispersão de energia (EDS), em análise semiquantitativa, sendo utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura do fabricante JEOL, modelo JSM-7100F, do LabMat da UnB, mostrado na Figura 3.7.



**Figura 3.7** – Microscópio Eletrônico de Varredura: JEOL JSM-7100F.

Para a obtenção das imagens de alta resolução, utilizou-se feixe primário de elétrons com tensão de 20kV no modo elétrons secundários (SE) em diferentes magnificações.



### 3.2.4 - Difração de Raios-X (DRX)

Para a identificação das fases existentes nas diferentes condições de tratamento térmico do material e no estado como recebido, foi utilizada a técnica de difração de Raios-X. As análises foram feitas no difratômetro de Raios-X da marca SHIMADZU, modelo XRD-6000 (Figura 3.8), da Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Goiás (UFG), utilizando radiação de Cu-K $\alpha$ , voltagem de 40kV e corrente de 30mA. A varredura foi feita num intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ .

A preparação das amostras foi efetuada de maneira convencional, com lixamento seguido de polimento, lavagem em água com secagem com ar seco comprimido. Realizados ensaios em duplicata, sendo utilizadas amostras de 5x5x1mm.



Figura 3.8 - Difratômetro de Raios-X: SHIMADZU XRD-6000.

### 3.3 - MEDIÇÃO DE DUREZA

Foram realizados ensaios de medição de Dureza Brinell (HBW<sub>2,5/62,5</sub>) no LabMat da UnB, utilizando o durômetro Zwick ZHU 250, a fim de verificar eventuais alterações desta propriedade em função dos distintos níveis de envelhecimento isotérmico realizados no aço duplex S82441.

Efetuada 5 medições em cada amostra, sendo duas amostras para cada condição de envelhecimento. Após obtenção dos valores de dureza para todas as

condições do material, plotado o gráfico com os valores médios de dureza Brinell obtidos *versus* nível de precipitação. A figura 3.9 mostra o durômetro utilizado para medição de dureza.



Figura 3.9 - Durômetro: Zwick ZHU 250.

### 3.4 - ENSAIOS DE CORROSÃO

Foram realizados quatro tipos de ensaios de corrosão para avaliação da susceptibilidade a corrosão do aço inoxidável duplex S82441: medida de potencial de circuito aberto (OCP); polarização potenciodinâmica; corrosão sob tensão (CST) e perda de massa.

Utilizadas, nos ensaios de corrosão, as soluções e condições descritas na Tabela 3.3, seguindo as orientações prescritas nas normas (ASTM G5, G36 e ISO 12732).

Tabela 3.3 – Soluções utilizadas nos ensaios de corrosão.

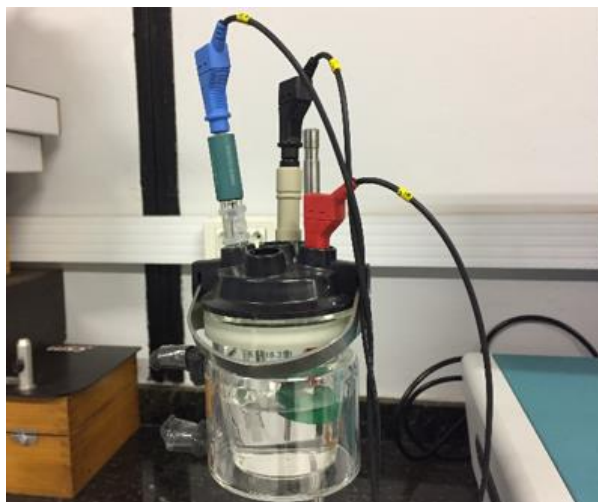
Ensaio	Solução (% <sub>peso</sub> )	Temperatura (°C)
OCP	NaCl (3,0%)	22 ± 2
Polarização	NaCl (3,0%)	22 ± 2
Corrosão Sob Tensão	MgCl <sub>2</sub> (43%)	155 ± 2
Imersão	FeCl <sub>3</sub> (6%)	50 ± 2
Decapagem	HNO <sub>3</sub> (20%) + HF (5%)	60 ± 2

### 3.4.1 - Ensaio Eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos de corrosão foi utilizado o potenciostato/galvanostato METROHM AUTOLAB do LabMat da UnB e célula eletroquímica convencional de três eletrodos (Figuras 3.10 e 3.11), sendo uma amostra de aço inoxidável duplex (embutida em resina termofixa) como eletrodo de trabalho, utilizado um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e um eletrodo de platina como contra eletrodo.



**Figura 3.10** - Potenciostato METROHM AUTOLAB.



**Figura 3.11** - Célula eletroquímica com corpo de prova.

Amostras de S82441 cortadas com dimensões 10x10x3mm foram utilizadas para confecção dos eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos de corrosão, nas diferentes condições de tratamento térmico de envelhecimento e no estado de recebimento, com área exposta de 1,0 cm<sup>2</sup>. As amostras foram embutidas em resina termofixa (baquelite), em seguida ao embutimento efetuou-se a fixação de um parafuso de inox na face oposta à superfície de trabalho, através do embutimento para promover o contato elétrico.

Antes dos testes, os eletrodos de trabalho foram lixados com lixas d'água (400 a 1200 mesh) a fim de eliminar riscos e possibilitar posterior visualização no microscópio. Esperado ainda o período de 24h após preparação superficial, para recomposição da película passiva, antes de iniciar os ensaios

#### **3.4.1.1 - Potencial de Circuito Aberto (OCP)**

O potencial de circuito aberto dos corpos de prova foi monitorado por 1200s na solução 3% cloreto de sódio, sendo executado em triplicata para cada amostra.

#### **3.4.1.2 – Ensaio de polarização potenciodinâmica**

Para obter as curvas de polarização anódica potenciodinâmica o eletrodo de trabalho foi preparado e montado da mesma maneira que para as medidas de potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados em triplicata, usando uma velocidade de varredura de 0,1mV/s e a faixa de potencial investigada foi em torno de - 100mV a +1,6V, em relação ao potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), determinado a partir do potencial de circuito aberto medido. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

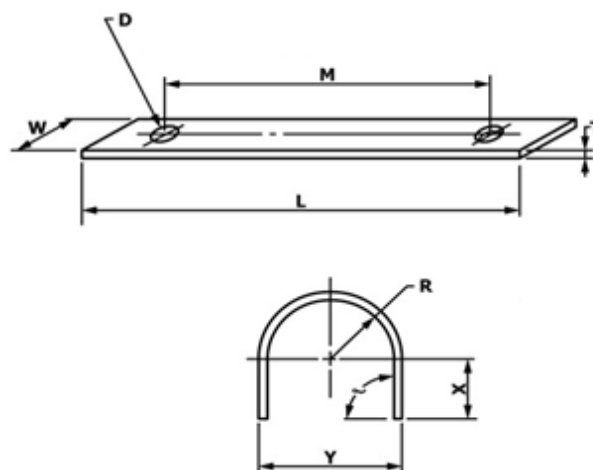
Após o término do ensaio de polarização, as amostras foram lavadas e secas para posterior análise micrográfica.

#### **3.4.2 - Ensaio de corrosão sob tensão**

Ensaio de corrosão sob tensão foram realizados, tendo sido utilizados corpos de prova tipo-U (*U-Bends*), imersos em solução de cloreto de magnésio efervescente, a 155°C, por 24 horas.

O corpo de prova é uma tira retangular dobrada a 180° segundo um raio preestabelecido e mantida constantemente nesta condição de deformação.

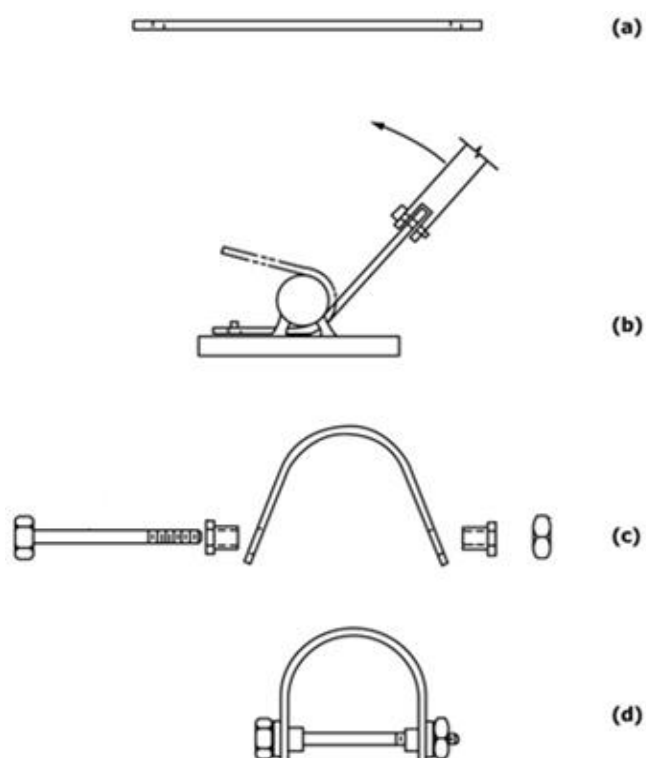
Dois corpos de prova (100x9x3mm) foram confeccionados para cada condição de tratamento térmico, conforme prescrito na norma ASTM G30 (Figura 3.12) a partir de uma chapa laminada com 3mm de espessura retificada [43].



L, mm	M, mm	W, mm	T, mm	D, mm	X, mm	Y, mm	R, mm
100	90	10	3,0	7	34	26	10

**Figura 3.12** - Corpo de prova *U-Bend* [43].

O dobramento dos corpos de prova em U (*U-Bend*) foi efetuado conforme esquema ilustrado na Figura 3.13, utilizando um dispositivo semelhante a uma dobradeira de vergalhão, onde a tira possui um ponto de apoio no centro e um braço de força fixado a uma das extremidades conforme a tira em torno do apoio, Figura 3.13 (b), desta forma os espécimes tiveram introduzida tensão de tração em sua superfície, devido a deformação.



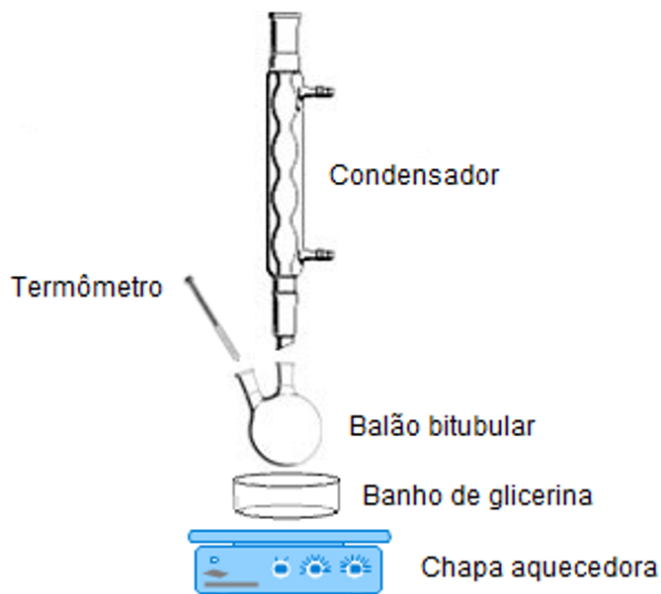
**Figura 3.13** – Esquema de dobramento dos corpos de prova *U-Bend* [41].

O dobramento em U no corpo de prova ocasiona grande quantidade de deformação elástica e plástica, proporcionando um dos mais rigorosos ensaios disponíveis para corpos-de-prova lisos (em oposição a corpos de prova entalhados ou pré-trincados) para ensaio de corrosão sob tensão. As condições de tensão não são usualmente conhecidas e uma larga faixa de tensões existe em um único corpo de prova tensionado. O corpo de prova não é, portanto, apropriado para estudar os efeitos de diferentes tensões aplicadas em trincamentos por corrosão sob tensão, ou para estudo de variáveis que têm somente um efeito pouco importante no trincamento [43]. A Figura 3.14 mostra um dos corpos de prova utilizados nos testes de corrosão sob tensão.



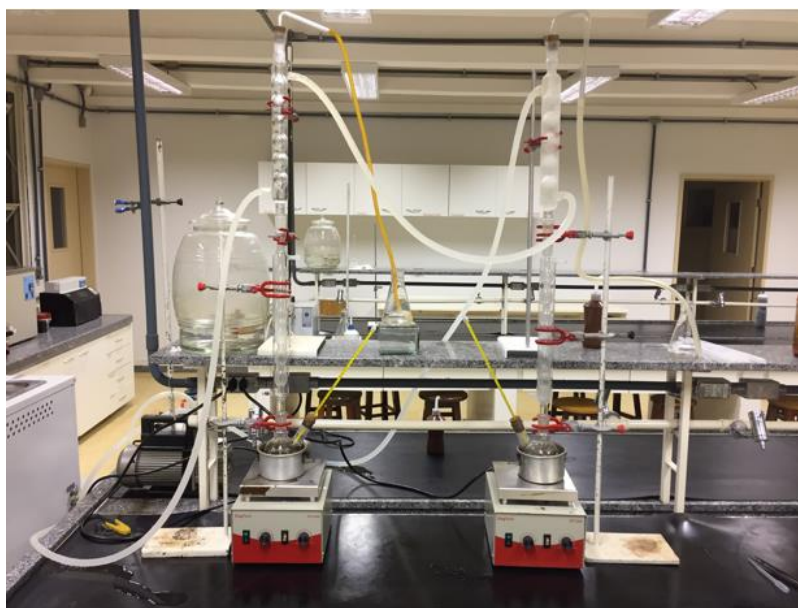
Figura 3.14 – Corpo de prova *U-Bend*.

Para realização dos ensaios, foi utilizado o Laboratório de Química da Universidade Federal de Goiás, onde foi montado o arranjo experimental semelhante ao prescrito na norma ASTM G36-94, apresentado nas Figuras 3.15 e 3.16. Os corpos de prova para CST foram colocados dentro de um balão bitubular de 250mL com cerca de 200mL de solução de cloreto de magnésio, em banho maria a 155°C. Para manutenção da temperatura foi utilizado banho de glicerina e uma chapa aquecedora DIAGTECH DT3120H, monitorado com termômetro. Utilizado ainda um condensador acoplado ao balão para evitar a perda de solução por evaporação. Antes e após os testes as amostras foram inspecionadas, visualmente e por ensaio de Líquido Penetrante, para verificar a ocorrência de trincas de CST.



**Figura 3.15** – Arranjo do ensaio de corrosão sob tensão (CST).

O aparato experimental montado no IQ/UFG para execução do ensaio de corrosão sob tensão é mostrado na Figura 3.16.



**Figura 3.16** – Aparato experimental para o ensaio de corrosão sob tensão (CST).

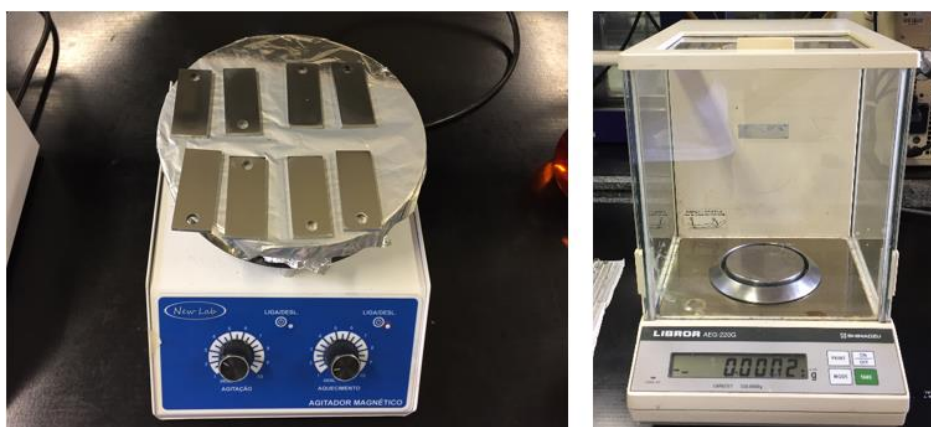
### 3.4.3 - Ensaio de perda de massa

O ensaio de corrosão para avaliar a resistência à corrosão localizada e por crêvice, em meio de cloreto férrico, foi realizado conforme as normas ASTM G48-11 (utilizando o método A) e NORSOK M630, que são comumente utilizadas para aferir a adequabilidade do uso de aços inoxidáveis em meios corrosivos [15,44]. As

condições de teste envolvem o uso de uma solução que a norma estabelece ser representativa de muitas condições reais de operação, tais como: água do mar e temperatura ambiente, baixo pH, meio fortemente oxidante e presença de íon cloreto.

Nesse ensaio, amostras são imersas em um meio de cloreto férrico, em temperatura de  $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , por um período, segundo a norma, de 24 horas. Antes e após a imersão, as amostras são submetidas a limpeza química por decaopagem em solução de 20% de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) + 5% de ácido fluorídrico (HF),  $60^{\circ}\text{C}$ , por 5 minutos, para descontaminação da superfície. Após decaopagem, as amostras são lavadas em água e secas em uma chapa aquecedora, em seguida é utilizada uma balança analítica de precisão para verificar a massa de cada amostra. A utilização da chapa aquecedora visa remover eventual umidade que possa interferir no resultado. Ao término do ensaio deve ser avaliada a presença de pites na superfície e calculada a taxa de perda de massa.

A secagem pré-pesagem foi efetuada com agitador magnético com aquecimento NEW LAB NL-01-02-A, mostrado na Figura 3.17 (a). Os valores de massa das amostras foram medidos com uma balança analítica LIBROR AEG 220G da marca SHIMADZU (220g de capacidade e 0,1mg de resolução), mostrada na Figura 3.17 (b).

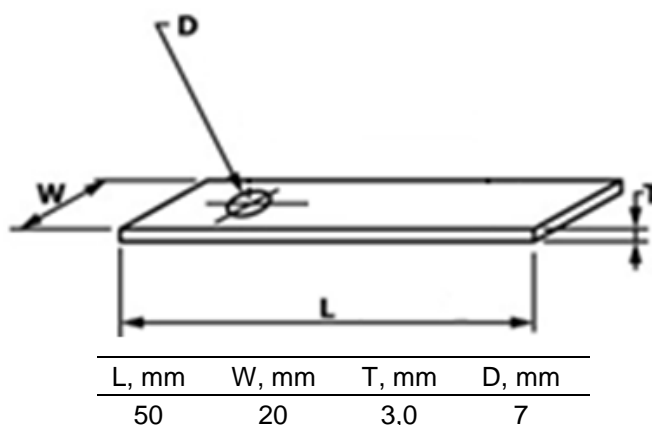


**Figura 3.17** – (a) Secagem dos corpos de prova; (b) Balança analítica para pesagem.

A norma observa ainda que a condição de superfície pode influenciar diretamente no resultado do teste, visto que a presença de riscos pode ocasionar ruptura do filme passivo. Por isto, a norma aconselha que, além da decaopagem química, após a preparação dos corpos de prova, seja aguardado um período de 24 horas antes do início do teste, visando minimizar o efeito da condição de superfície, sendo este período suficiente para reconstrução do filme de óxido de cromo de forma



aderente e passiva na superfície do material. Precedente as etapas acima descritas, com a finalidade de eliminar riscos pré-existentes, a superfície das amostras foi lixada com lixas de granulometria até 1200 mesh. Os corpos de prova utilizados foram confeccionados com dimensões: 50x20x3mm, sendo os ensaios realizados em duplicata para cada condição de envelhecimento e no estado como recebido. A figura 3.18 mostra o desenho elaborado para o corpo de prova para o ensaio de perda de massa por imersão em cloreto de ferro.



**Figura 3.18** – Corpo de prova para ensaio de perda de massa por imersão.

Para controle da temperatura da solução, utilizado um béquer de 100mL de solução em banho maria ultratermostático com circulação, do fabricante B BRAUN BIOTECH INTERNACIONAL, modelo FRIGOMIX B, e dois termômetros, conforme mostrado na Figura 3.19. Utilizado ainda um vidro de relógio sobre cada béquer como tampa, para retenção da condensação da solução de cloreto de ferro.



**Figura 3.19** – (a) Béquer com corpos de prova e (b) Ensaio de imersão em banho maria.

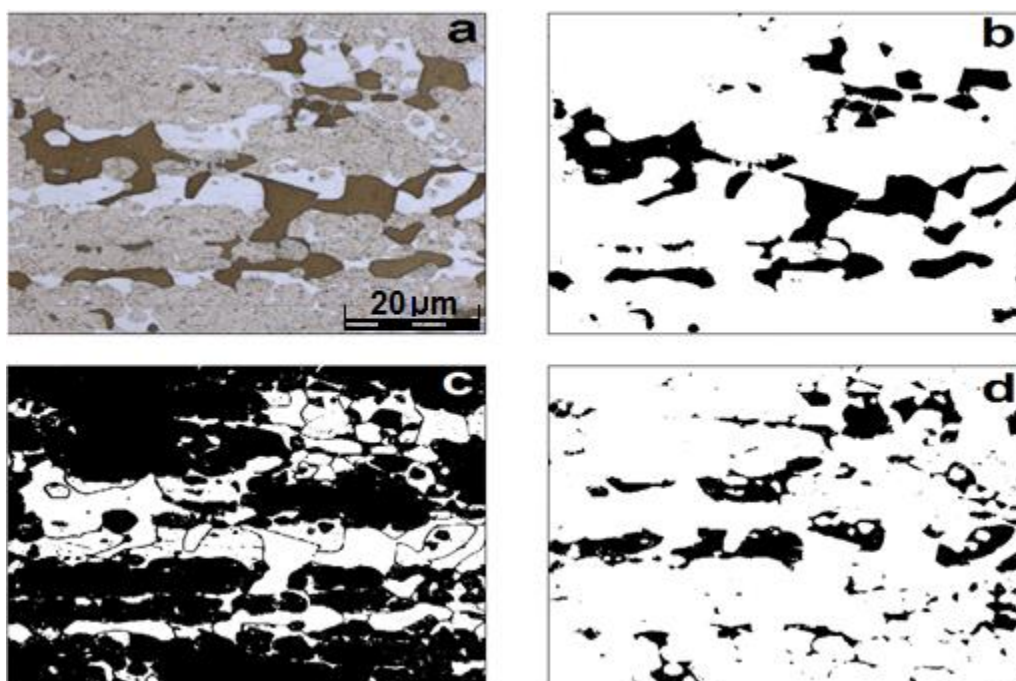
Os ensaios foram realizados no Laboratório de Química da UFG (IQ/UFG).

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados na seguinte sequência: caracterização microestrutural; ensaio de difratometria; testes de dureza; e testes de corrosão.

### 4.1 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A figura 4.1 apresenta uma micrografia após tratamento para contagem das fases, onde a fase de interesse apresenta-se em pixels pretos.



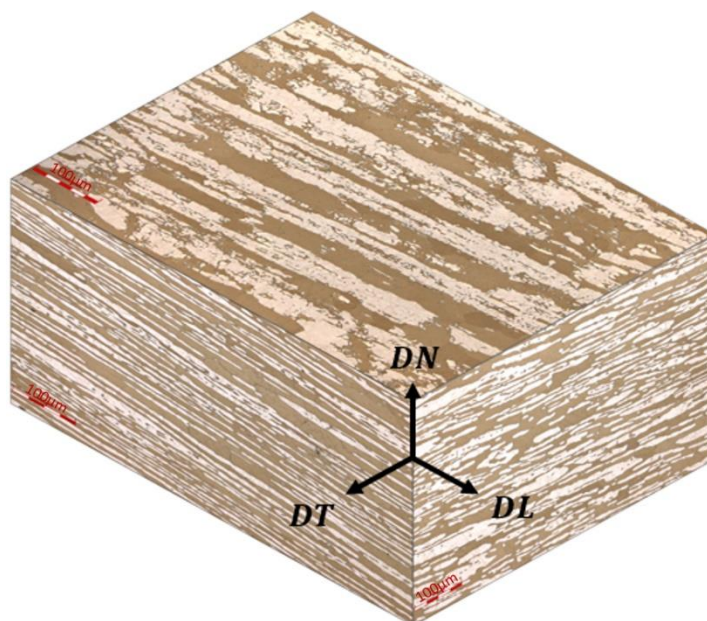
**Figura 4.1** – Micrografia tratada no programa *ImageJ*: (a) micrografia original; (b) ferrita em destaque; (c) austenita em destaque; (d) fase sigma em destaque. Aumento 1000X.

#### 4.1.1 - Material como recebido

A microestrutura da amostra como recebida apresenta-se altamente orientada devido ao processamento termomecânico, com grãos alongados na direção do processamento, conforme observado nas Figuras 4.2 e 4.3. A matriz é ferrítica ( $\delta$ ) e a austenita ( $\gamma$ ) encontra-se alinhada no meio dessa matriz.

A Figura 4.3, obtida por microscopia laser confocal, apresenta uma visão geral das microestruturas com as distribuições granulométricas nas amostras da chapa como recebida, nas secções normal (em relação à direção normal; DN), longitudinal

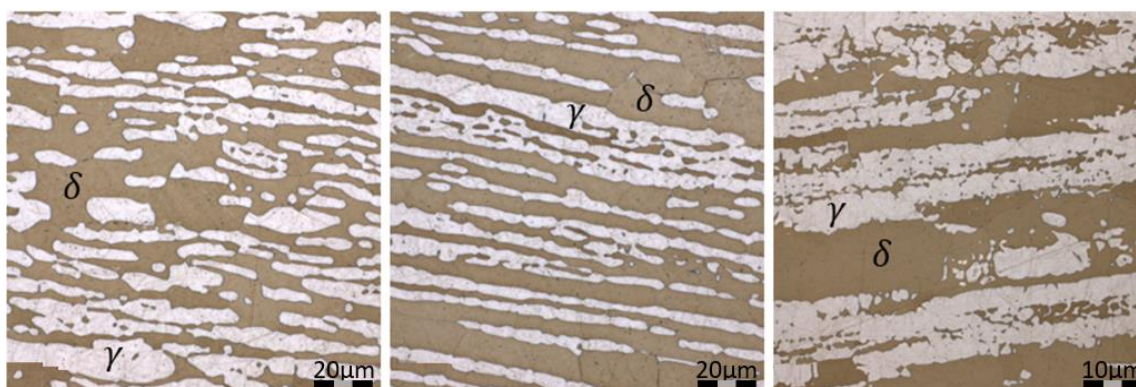
(em relação à direção longitudinal ou de laminação; DL) e transversal (em relação à direção transversal; DT).



**Figura 4.2** – Microestrutura do aço duplex S82441, no estado como recebido. Microscopia laser confocal, ataque com Beraha modificado. Aumento 200X.

A observação das amostras no estado como recebido no microscópio laser confocal revelou que todas elas apresentam a microestrutura típica dos aços duplex laminados, sendo composta por uma matriz ferrítica de coloração mais escura (fase mais intensamente atacada pelo reagente) com ilhas alongadas de austenita em tom mais claro.

Na Figura 4.3 observa-se a diferenciação das fases presentes na microestrutura do aço S82441 em três diferentes direções ortogonais, não sendo evidente a presença de nenhum tipo de precipitado, assim como nas micrografias obtidas no MEV (Figura 4.4).



**Figura 4.3** – Microestrutura do aço UNS S82441, no estado como-recebido. Microscopia nas 3 direções (a) DT; (b) DL; (c) DN. Ataque com Beraha modificado. Aumento 1000X.

Após análise digital de dez imagens efetuadas em cada uma das três seções (DN, DL, DT), verifica-se que a fração volumétrica da matriz ferrítica corresponde, em média, a aproximadamente 52% da microestrutura, enquanto a austenita corresponde aos 48% restantes, o que indica que o material foi fornecido no estado solubilizado.

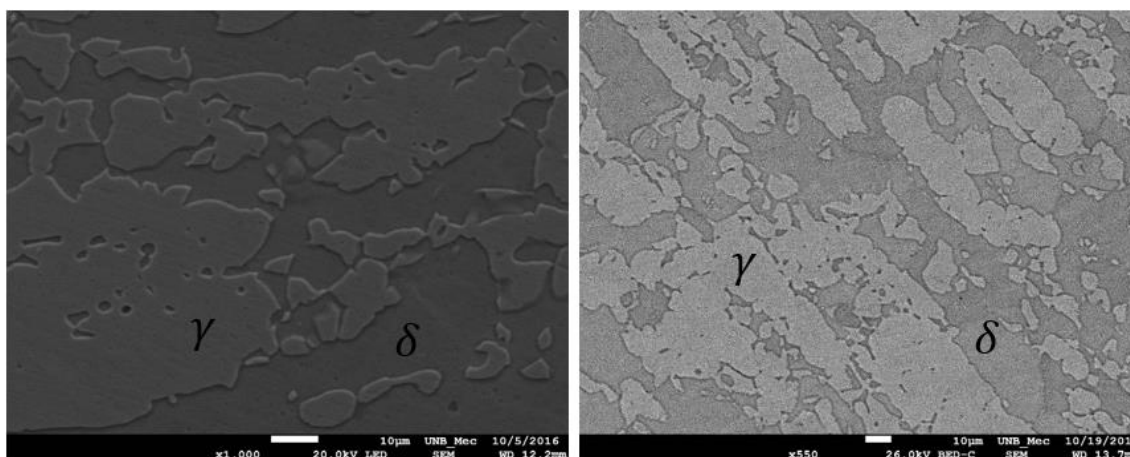


Figura 4.4 – MEV da amostra como recebida. Ataque com Beraha modificado.

A análise por MEV/EDS permitiu identificar a composição da amostra como recebida, conforme Tabela 4.1, onde a fase ferrita apresenta maior teor de cromo e molibdênio, enquanto a austenita tem como uma das suas características o maior teor de níquel em relação à ferrita.

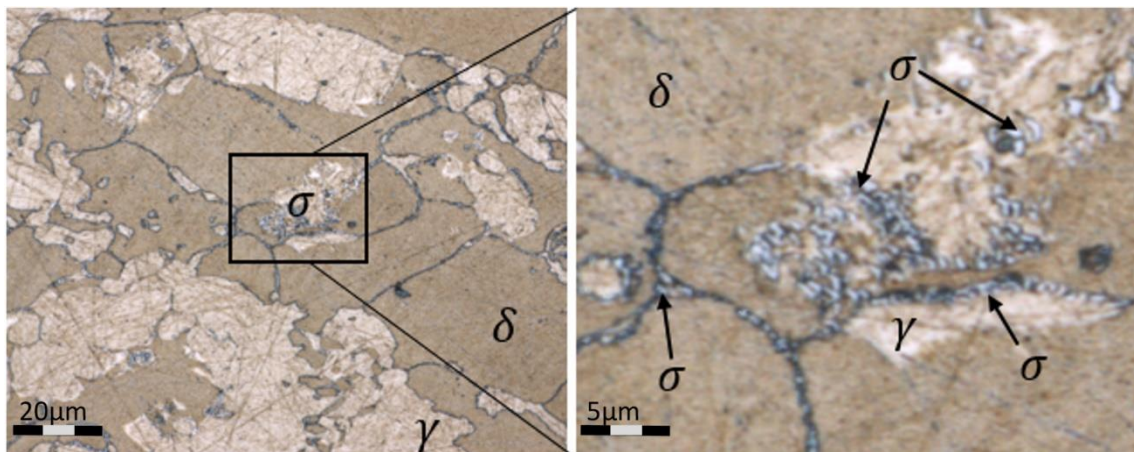
Tabela 4.1 – Composição em peso das fases da amostra como recebida.

Fase	Composição Química [% <sub>peso</sub> ]					
	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Cu
Ferrita	25,04 ± 0,56	2,94 ± 0,98	2,68 ± 0,86	2,12 ± 0,16	0,03 ± 0,04	0,35 ± 0,14
Austenita	22,71 ± 0,44	4,51 ± 0,82	1,28 ± 0,36	2,51 ± 0,63	0,39 ± 0,12	0,27 ± 0,18

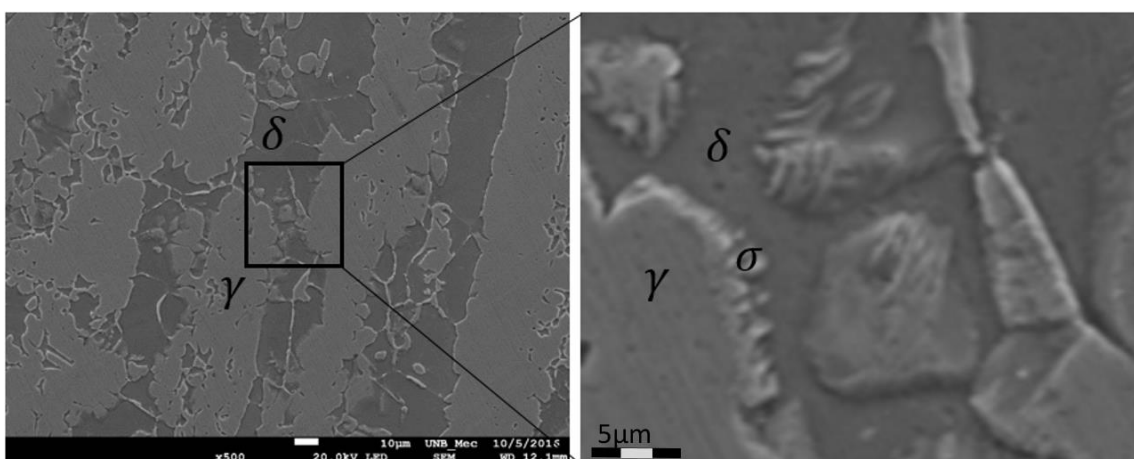
#### 4.1.2 - Material envelhecido a 850°C por 30 minutos

Após o tempo de 30 minutos de envelhecimento a 850°C, observa-se nos contornos de grãos, sobretudo nas interfaces ferrita/austenita o surgimento de precipitação, de tonalidade mais clara do que as fases ferrita e austenita, conforme Figuras 4.5 e 4.6. Devido a fase sigma ser mais rica em cromo e molibdênio do que a ferrita e a austenita, apresenta maior resistência ao ataque químico do que estas fases. Assim, a ferrita apresenta-se fortemente atacada (tom marrom mais escuro); austenita levemente atacada (tom intermediário); sigma não sofre ataque (tom mais claro da

imagem). As áreas identificadas por contraste foram analisadas por espectroscopia de dispersão para confirmar a sua composição, ratificando a relação acima.



**Figura 4.5** – Microestrutura do aço UNS S82441, no estado envelhecido a 850°C por 30 min. Microscopia laser confocal. Ataque com Beraha modificado. Aumento 1000X.



**Figura 4.6** – MEV da amostra envelhecida a 850°C por 30min. Ataque com Beraha modificado.

A Tabela 4.2 apresenta a microanálise por EDS realizada nos pontos em destaque na Figura 4.6, com os valores de composição química por fase.

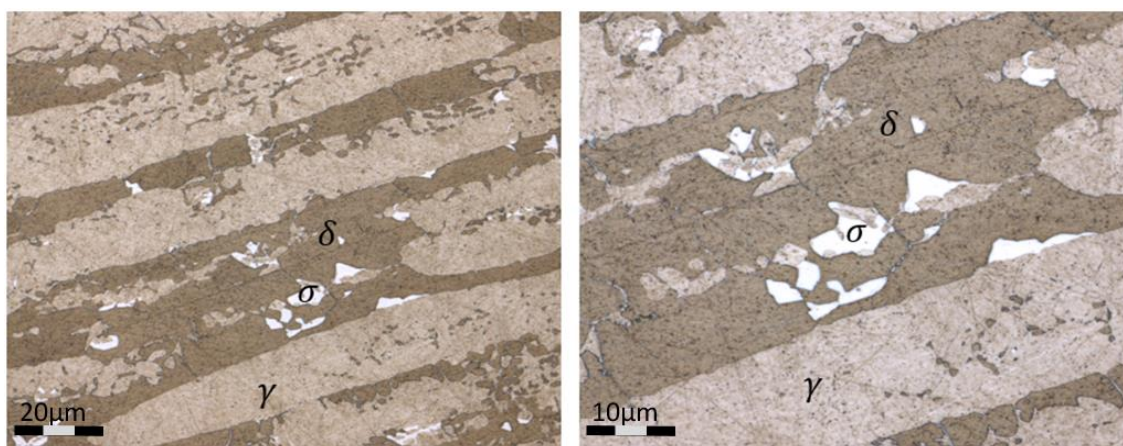
**Tabela 4.2** – Composição em peso das fases da amostra envelhecida a 850°C por 30min.

Fase	Composição Química [% <sub>peso</sub> ]					
	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Cu
<b>Ferrita</b>	24,61 ± 0,12	2,81 ± 0,17	2,00 ± 0,36	2,02 ± 0,18	0	0,26 ± 0,17
<b>Austenita</b>	22,97 ± 0,26	4,32 ± 0,44	1,34 ± 0,30	2,66 ± 0,24	0,31 ± 0,14	0,40 ± 0,12
<b>Sigma</b>	31,30 ± 0,03	2,35 ± 0,35	5,18 ± 0,21	2,26 ± 0,18	0	0,24 ± 0,08

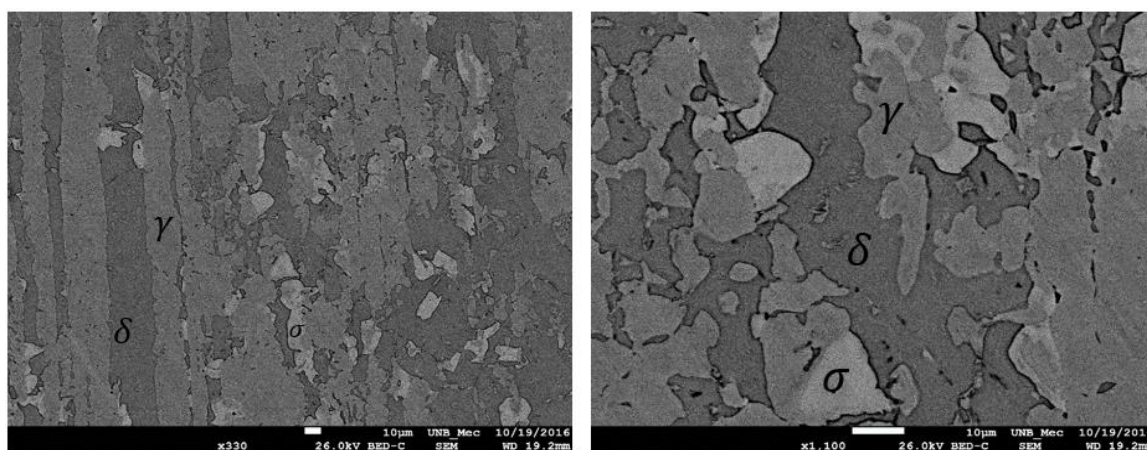
Não foram identificadas outras fases na amostra do material na condição de envelhecimento a 850°C por 30min, na análise por EDS.

### 4.1.3 - Material envelhecido a 850°C por 300 minutos

Após o tempo de 300 minutos de envelhecimento a 850°C, observa-se o aumento da fração da fase sigma em relação à matriz ferrítica, em relação ao tratamento de envelhecimento por 30min, conforme mostrado nas imagens micrográficas das Figuras 4.7 e 4.8.



**Figura 4.7** – Microestrutura do aço UNS S82441, no estado envelhecido a 850°C por 300 min. Microscopia laser confocal. Ataque com Beraha modificado. Aumento 1000X.



**Figura 4.8** – MEV da amostra envelhecida a 850°C por 300min. Ataque com Beraha modificado.

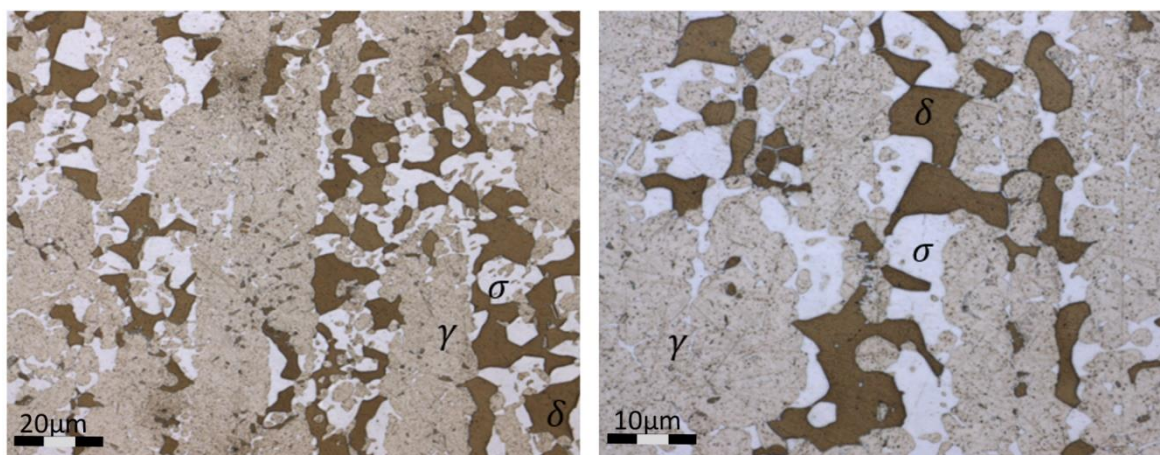
A Tabela 4.3 apresenta a microanálise por EDS realizada nos pontos em destaque na figura anterior, com os valores de composição química por fase.

**Tabela 4.3** – Composição em peso das fases da amostra envelhecida a 850°C por 300min.

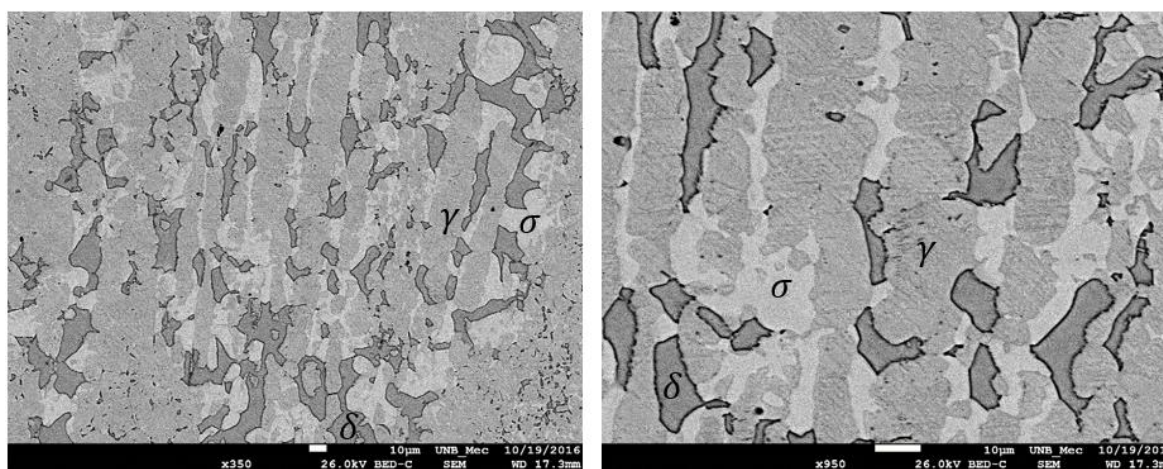
Fase	Composição Química [%peso]					
	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Cu
<b>Ferrita</b>	25,52 ± 0,33	2,41 ± 0,59	2,13 ± 0,76	1,96 ± 0,01	0,09 ± 0,12	0,20 ± 0,01
<b>Austenita</b>	23,05 ± 0,99	4,76 ± 0,03	1,34 ± 0,14	2,72 ± 0,21	0,26 ± 0,36	0,48 ± 0,13
<b>Sigma</b>	30,24 ± 1,47	2,60 ± 0,01	5,16 ± 0,23	2,40 ± 0,20	0	0,18 ± 0,09

#### 4.1.4 - Material envelhecido a 850°C por 3000 minutos

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram as micrografias obtidas para as amostras envelhecidas a 850°C por 3000 minutos.



**Figura 4.9** – Microestrutura do aço UNS S82441, no estado envelhecido a 850°C por 3000 min. Microscopia laser confocal. Ataque com Beraha modificado. Aumento 1000X.



**Figura 4.10** – MEV da amostra envelhecida a 850°C por 3000min. Ataque com Beraha modificado.

A Tabela 4.4 apresenta a microanálise por EDS realizada nos pontos em destaque na Figura 4.10.

**Tabela 4.4** – Composição em peso das fases da amostra envelhecida a 850°C por 3000min.

Fase	Composição Química [% <sub>peso</sub> ]					
	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Cu
<b>Ferrita</b>	24,75 ± 0,41	2,38 ± 0,38	2,48 ± 0,21	1,80 ± 0,04	0	0,45 ± 0,08
<b>Austenita</b>	21,48 ± 0,69	4,30 ± 0,18	1,41 ± 0,08	2,66 ± 0,18	0,82 ± 0,07	0,55 ± 0,06
<b>Sigma</b>	31,36 ± 0,01	2,16 ± 0,19	4,88 ± 0,06	2,04 ± 0,11	0	0,21 ± 0,07

Após tratamento automático das imagens para quantificação das fases presentes, verifica-se o aumento da fração da fase sigma até atingir fração volumétrica quase igual a de ferrita na microestrutura, com cerca de 20% cada uma. A redução da fração de ferrita confirma a ocorrência de diluição da matriz ferrítica para formação do precipitado sigma ( $\delta \rightarrow \sigma$ ).

A partir das análises micrográficas, nota-se ainda aumento da fração da fase austenita para cerca de 60%, possivelmente por formação de austenita secundária nas microrregiões onde houve consumo total da ferrita ( $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ).

#### 4.1.5 – Quantificação das fases

Foram feitas análises de imagens para identificação e quantificação percentual das fases ferrita ( $\delta$ ), austenita ( $\gamma$ ) e sigma ( $\sigma$ ). Os resultados obtidos para as frações volumétricas podem ser vistos na tabela 4.5.

**Tabela 4.5** – Frações volumétricas (%) das fases, obtidas após envelhecimento.

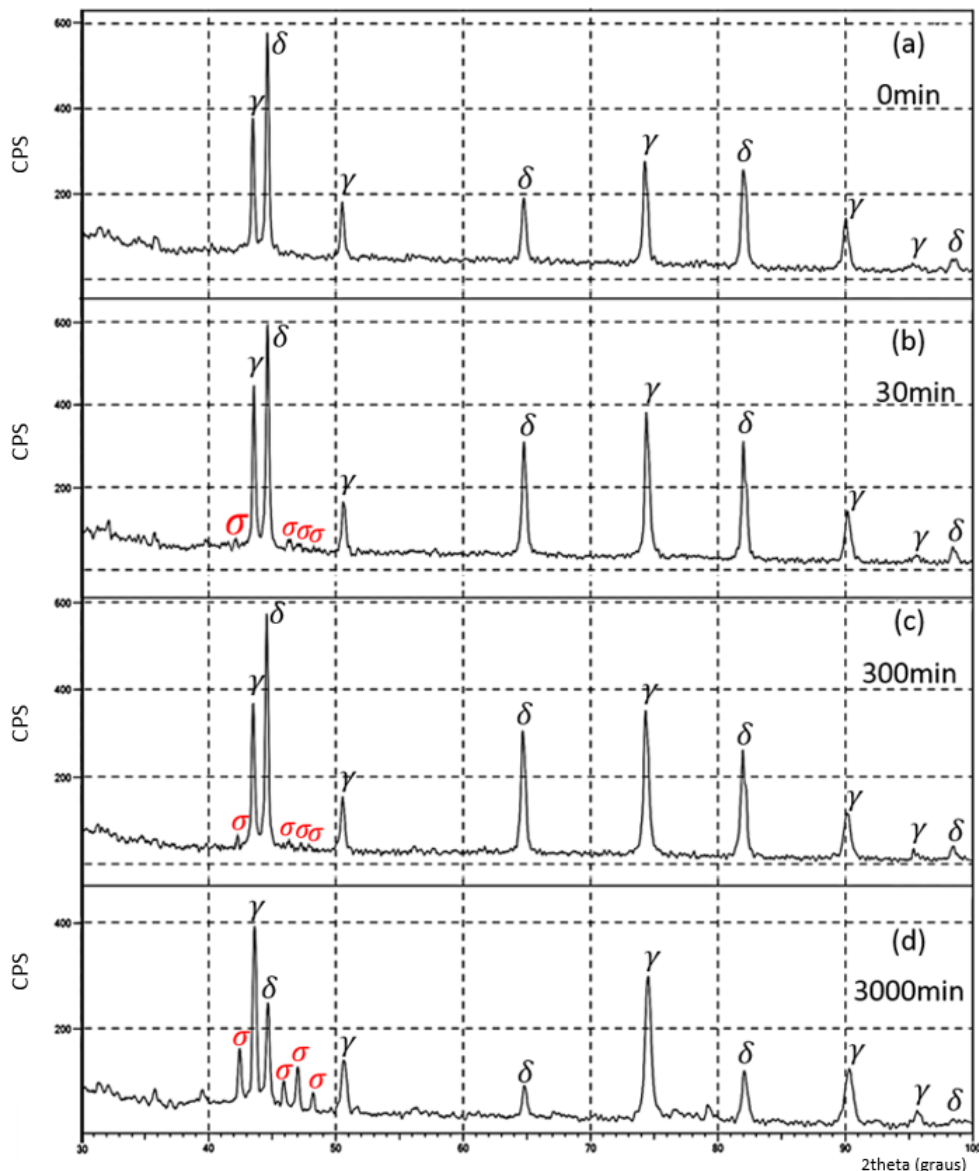
Tempo de envelhecimento (min)	Austenita ( $\gamma$ )	Ferrita ( $\delta$ )	Sigma ( $\sigma$ )
0	48,10% $\pm$ 5,52%	51,91% $\pm$ 5,52%	0
30	44,61% $\pm$ 3,71%	53,50% $\pm$ 3,87%	1,89% $\pm$ 0,81
300	46,31% $\pm$ 4,68%	49,18% $\pm$ 4,73%	4,51% $\pm$ 1,41
3000	56,50% $\pm$ 6,92%	23,36% $\pm$ 5,58%	20,14% $\pm$ 2,52

A metodologia adotada para os tratamentos térmicos de envelhecimento apresentou frações da fase deletéria de interesse, sigma ( $\sigma$ ), em ordem crescente de fração volumétrica em relação ao tempo de envelhecimento, ou seja, maiores tempos de envelhecimento resultaram em maiores teores de sigma, estando coerente com o resultado esperado.

#### 4.2 - ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para confirmar a presença das fases observadas por microscopia laser confocal 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 (DRX). Como resultados, foram obtidos os espectros de difração mostrados na Figura 4.11.





**Figura 4.11** – Difratoograma das amostras no aço duplex S82441: (a) como recebido; (b) envelhecido a 850°C por 30min; (c) envelhecido a 850°C por 300min; (d) envelhecido a 850°C por 3000min.

A partir dos espectros, foi constatada a presença das fases ferrita e austenita para a amostra na condição como recebida, para as amostras envelhecidas a 850°C por 30, 300 e 3000 minutos, com resfriamento rápido em água, foi possível constatar a presença também da fase sigma. Os difratogramas não indicaram a presença significativa de outras fases nas amostras analisadas.

Na amostra no estado como recebida, o difratograma da figura 4.11 (a) mostra as fases ferrita e austenita, com picos correspondentes a  $2\theta$  e respectivos índices de Miller: 44,69° (110), 64,71° (200) e 81,98° (211) para a fase ferrita; e 43,46° (111), 50,47° (200), 74,25° (220) e 89,99° (311) para a fase austenita, não sendo observados

picos de fases intermetálicas, indicando que o material foi fornecido no estado solubilizado.

Nos demais estados, após envelhecimento, observa-se repetição dos picos correspondentes às fases austenita e ferrita, contudo, verifica-se o aparecimento de picos de fase sigma, correspondentes a  $42,42^\circ$  (410);  $44,89^\circ$  (420);  $46,99^\circ$  (411) e  $48,19^\circ$  (331). Sendo que no estado de envelhecimento isotérmico a  $850^\circ\text{C}$  por 3000 minutos, o difratograma da figura 4.11 (d) apresenta maiores intensidades para os picos correspondentes à fase sigma, do que nas amostras 30 e 300min, acompanhado de redução de intensidade dos picos de fase ferrita, indicando que a fase sigma se formou preferencialmente pela dissolução da ferrita. Todas as fases identificadas nas análises por DRX podem ser visualizadas nas micrografias das Figuras 4.2 a 4.11.

### 4.3 - ANÁLISE DE DUREZA

A tabela 4.6 apresenta os valores de dureza Brinell ( $\text{HBW}_{2,5/62,5}$ ) obtidos na condição como recebido e em todas as condições de envelhecimento do material S82441, onde é possível notar o aumento da dureza em função do aumento do tempo de envelhecimento e do maior nível de fase sigma.

**Tabela 4.6** – Valores de dureza ( $\text{HBW}_{2,5/62,5}$ ) em todas as condições das amostras.

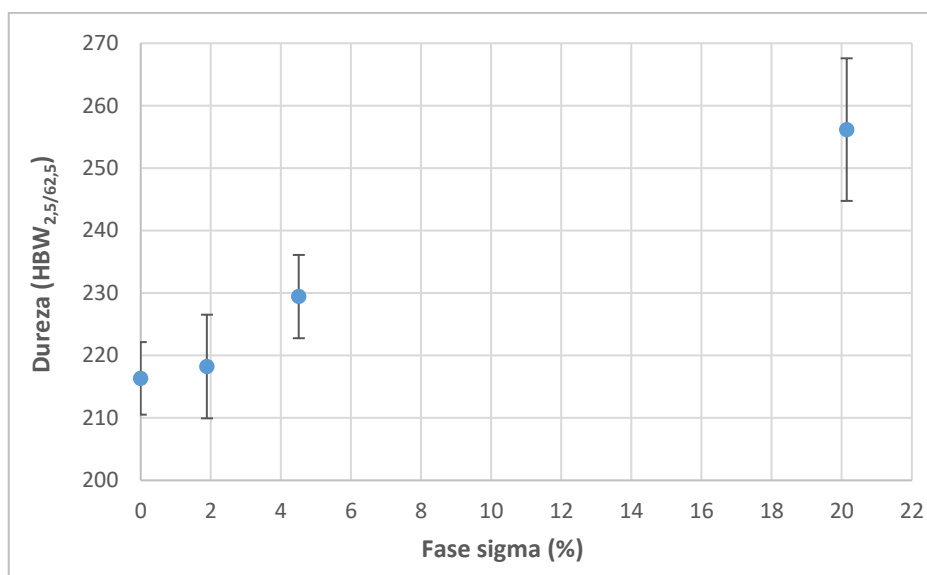
Tempo de envelhecimento (min)	DUREZA ( $\text{HBW}_{2,5/62,5}$ )	Fase Sigma (%)
0	$216,33 \pm 5,81$	0
30	$218,23 \pm 8,30$	$1,89\% \pm 0,81$
300	$229,43 \pm 6,67$	$4,51\% \pm 1,41$
3000	$256,17 \pm 11,42$	$20,14\% \pm 2,52$

Devido à fragilidade da fase sigma, propriedades mecânicas tais como a tenacidade e a ductilidade do material são fortemente reduzidas devido ao aumento de teores desta fase na microestrutura do material. A elevação da dureza pode gerar zonas de concentração de tensões internas na microestrutura, podendo ocasionar fragilização do material devido à perda de resistência mecânica e conseqüentemente tornando-o mais susceptível à corrosão sob tensão.

Analisando a variação da fração volumétrica de fase sigma em função do tempo de exposição ao tratamento térmico do aço duplex S82441, é possível prever que o aumento da dureza se deve à presença de fase sigma.

Em termos percentuais, o aumento de 20% no teor de fase sigma, correspondeu ao aumento de 18% no valor da dureza do material, no estado envelhecido por 3000min.

O gráfico apresentado na Figura 4.12 ilustra a relação entre o aumento da dureza Brinell no aço duplex S82441 em função do aumento da fração volumétrica da fase sigma.



**Figura 4.12** – Variação da dureza (HBW<sub>2,5/62,5</sub>) em função do teor % de fase sigma no aço duplex S82441.

## 4.4 - CORROSÃO

Serão apresentados e discutidos a seguir os dados de análise do PREN por microconstituente, e dos ensaios de corrosão por medida de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, corrosão sob tensão e perda de massa.

### 4.4.1 - Número de Resistência ao Pite (PREN)

Para compreensão do comportamento dos aços duplex, quanto à sua resistência a corrosão, é interessante analisar também os valores do número de resistência ao pite (PREN) das fases presentes na microestrutura, uma vez que uma grande diferença de valores para o PREN pode ocasionar corrosão preferencial de uma das fases. Fases com valores de PREN próximos indicam equilíbrio na distribuição dos elementos responsáveis pela resistência ao pite (Cr e Mo),

favorecendo assim tanto a passivação da superfície quanto a estabilidade (resistência) do filme passivo [9].

A Tabela 4.7 apresenta o número de resistência ao pite para as fases presentes nas amostras em todas as condições estudadas, em função da análise de composição obtida por EDS.

**Tabela 4.7** – Número equivalente de resistência ao pite (PREN) das fases ferrita, austenita e sigma.

Amostra	Fase	Composição Química [% <sub>peso</sub> ]			PREN
		Cr	Mo	N	
<b>0</b>	Ferrita	25,04	2,68	0,03	<b>31</b>
	Austenita	22,71	1,28	0,39	<b>33</b>
<b>30</b>	Ferrita	24,61	2	0	<b>31</b>
	Austenita	22,97	1,34	0,31	<b>32</b>
	Sigma	31,3	5,18	0	<b>48</b>
<b>300</b>	Ferrita	25,52	2,13	0,09	<b>34</b>
	Austenita	23,05	1,34	0,26	<b>32</b>
	Sigma	30,24	5,16	0	<b>47</b>
<b>3000</b>	Ferrita	24,75	2,48	0	<b>33</b>
	Austenita	21,48	1,41	0,82	<b>39</b>
	Sigma	31,36	4,88	0	<b>47</b>

Observa-se que a diferença entre o número de resistência ao pite (PREN) das fases (Tabela 4.7) tende a favorecer a ocorrência de pites na interface das mesmas, com o crescimento dos pites progredindo para o interior da ferrita, devido ao empobrecimento de cromo na matriz ferrítica. Mesmo no caso da amostra envelhecida a 300min, onde a austenita apresenta PREN inferior ao da ferrita, após nucleação de pites nas interfaces ferrita/austenita, os pites crescem preferencialmente no interior da ferrita, isto devido ao fato dos elementos Cr e Mo terem dupla função nesta fase, estabilização da fase e passivação, ao passo que na austenita têm apenas a função de passivação [9].

A diferença do PREN entre fases tem efeito ainda mais significativo na presença de fase sigma, devido aos altos teores de Cr e Mo neste precipitado, tornando-o mais nobre do que as duas outras fases quanto ao seu potencial de corrosão. Logo, um maior teor de sigma tende a favorecer a ocorrência de processo corrosivo.

#### 4.4.2 - Potencial de circuito aberto (OCP)

Os potenciais em circuito aberto das amostras do material S82441 como recebido e no estado envelhecido, em solução de 3,0% NaCl, deslocaram-se na direção dos potenciais mais positivos com o tempo e tenderam a se estabilizar, apresentando comportamento típico de materiais passivos, conforme valores apresentados na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8** – Potenciais aplicados nas amostras de UNS S82441 em várias condições.

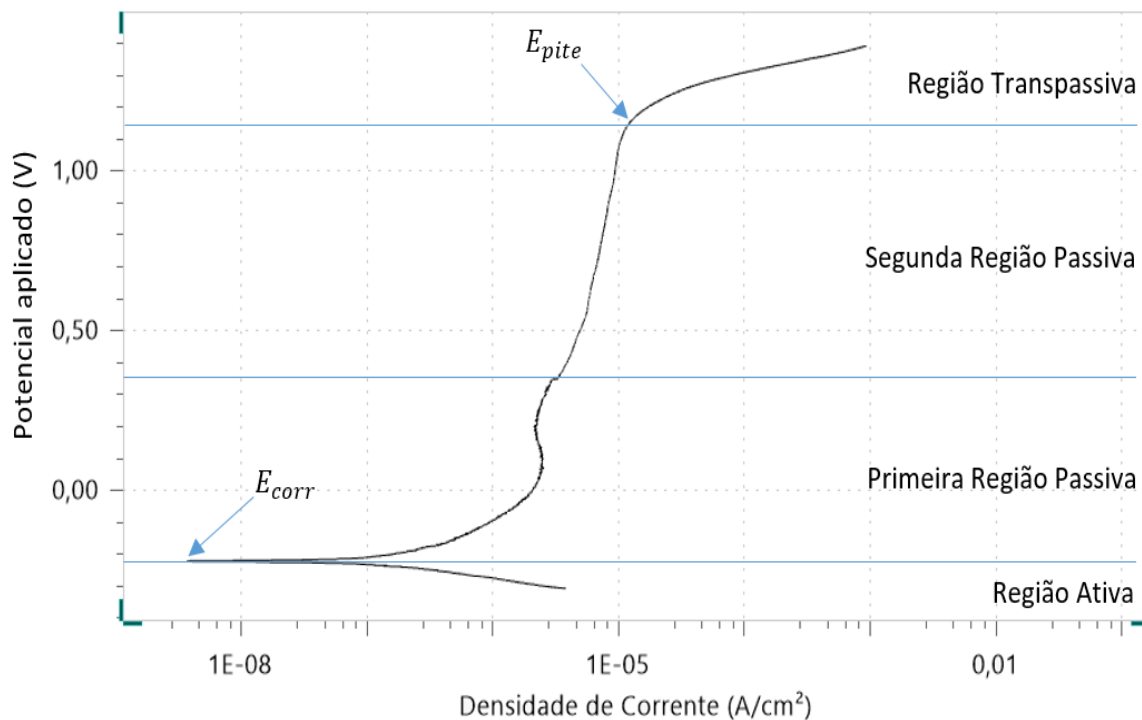
Amostra	OCP (V)
0	-0,183 ± 20,73
30	-0,176 ± 15,32
300	-0,197 ± 22,41
3000	-0,212 ± 35,25

Os menores valores de potencial de circuito aberto (conforme Tabela 4.8), absolutos e em média, foram observados para o estado de maior nível de precipitado sigma ( $\sigma$ ), o que indica maior atividade na superfície nesta condição, devido esta fase concentrar elementos de liga como Cr e Mo, que são elementos importantes na formação da camada passiva. A heterogeneidade na superfície, devido à precipitação, pode ocasionar áreas com diferença de potencial, acarretando em pilhas galvânicas entre essas regiões, além de corrosão localizada devido à presença dos íons, atuando nas áreas de falhas na passivação [13,30].

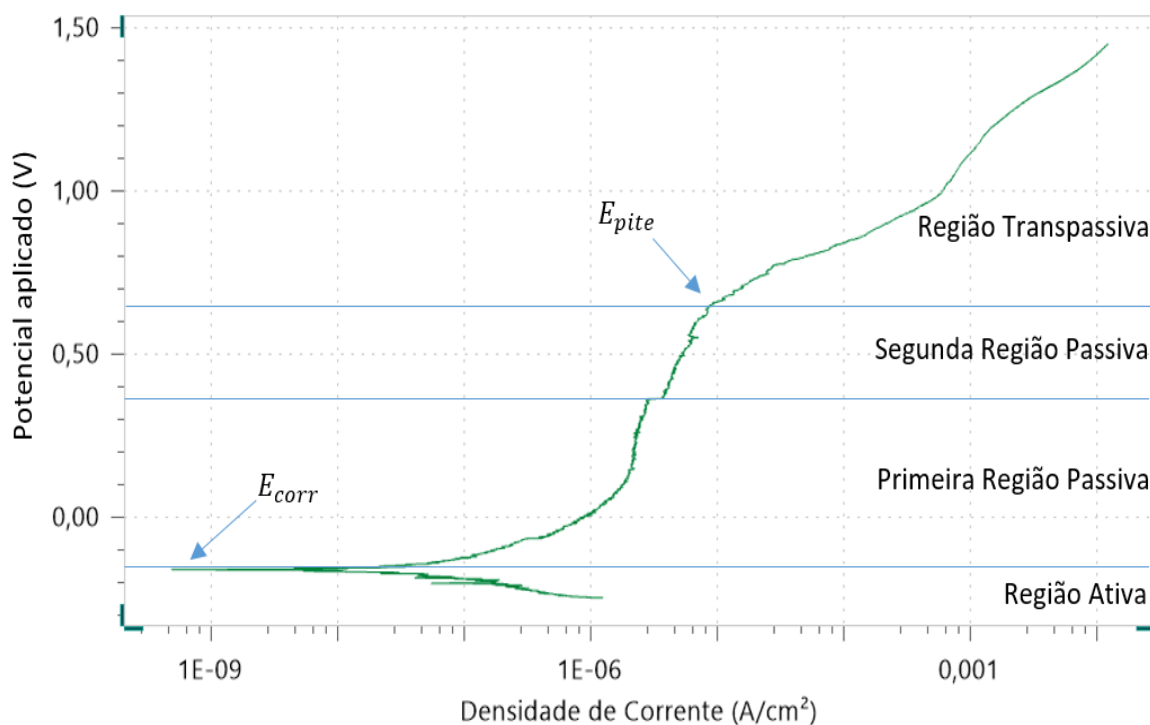
Conforme discutido no item 4.4.1, a significativa diferença entre o PREN da fase sigma em relação a austenita e a ferrita favorece corrosão seletiva nas interfaces das fases e conseqüentemente desfavorece a estabilidade da película passiva, ocasionando maior atividade na superfície das amostras com maior nível de precipitados.

#### 4.4.3 - Polarização potenciodinâmica

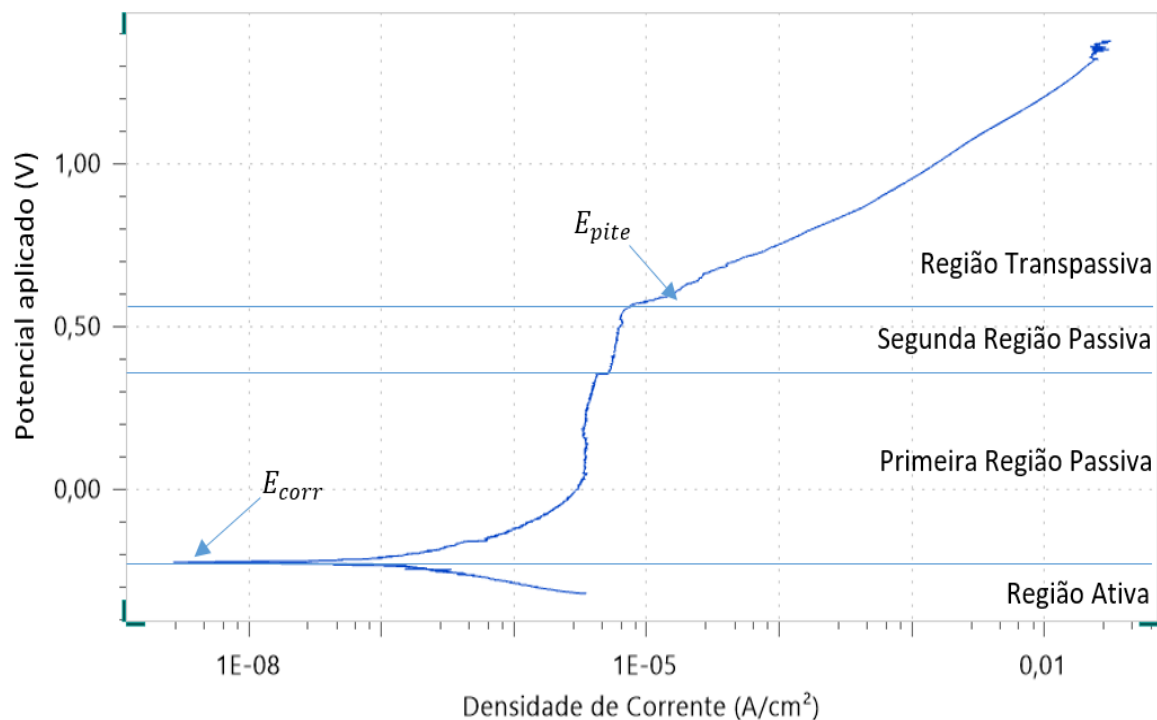
As curvas de polarização potenciodinâmica em solução de 3,0% NaCl, para as amostras em todos os estados (como recebida e após envelhecimentos) são apresentadas nas Figuras 4.13 a 4.16.



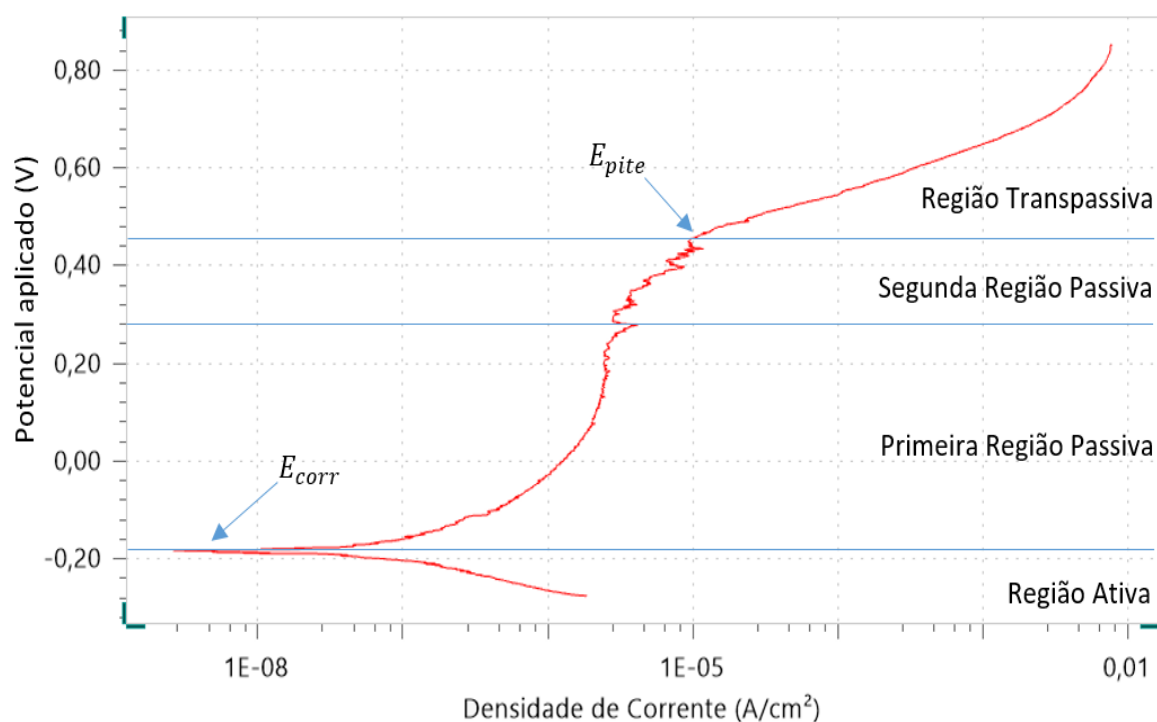
**Figura 4.13** - Curva de polarização potenciodinâmica do aço duplex S82441 como recebido, em solução de 3,0% NaCl, a temperatura ambiente.



**Figura 4.14** - Curva de polarização potenciodinâmica do aço duplex S82441 envelhecido a 850°C por 30 min, em solução de 3,0% NaCl, a temperatura ambiente.



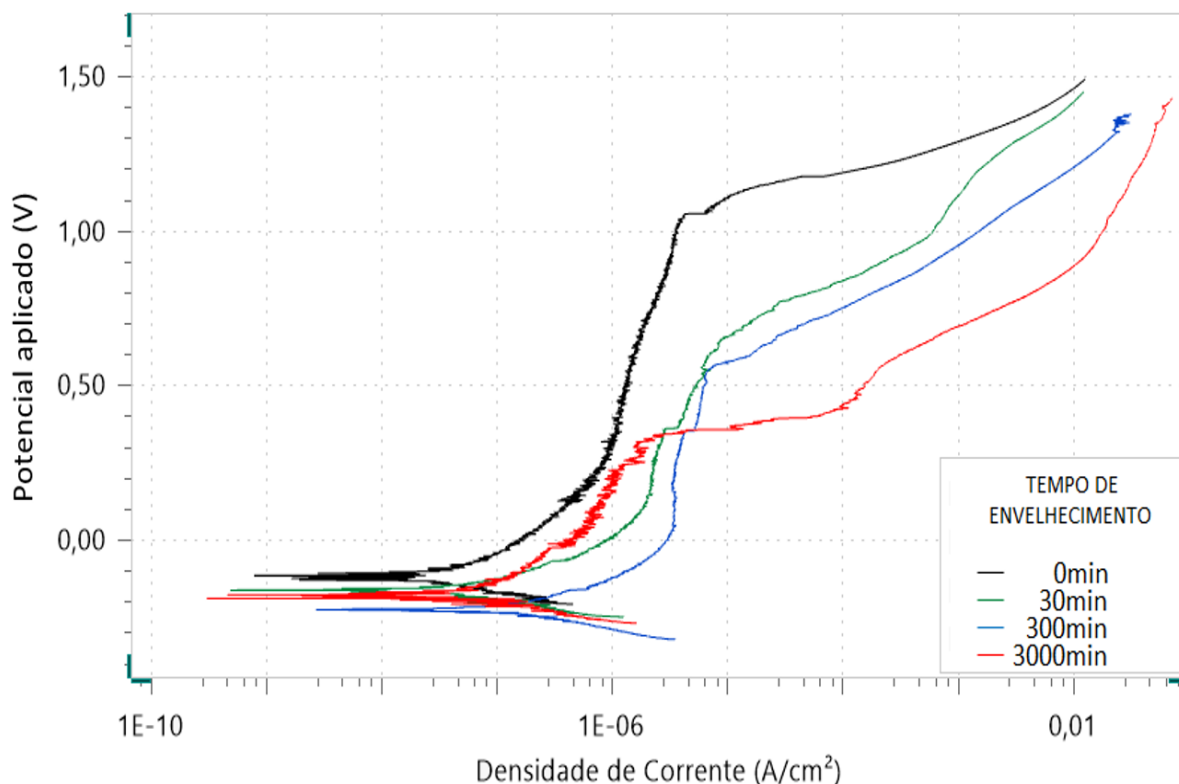
**Figura 4.15** - Curva de polarização potenciodinâmica do aço duplex S82441 envelhecido a 850°C por 300 min, em solução de 3,0% NaCl, a temperatura ambiente.



**Figura 4.16** - Curva de polarização potenciodinâmica do aço duplex S82441 envelhecido a 850°C por 3000 min, em solução de 3,0% NaCl, a temperatura ambiente.

As curvas de polarização, para todas as condições de estudo do material, apresentam picos de mínimos de densidade de corrente em torno de  $10^{-8}$  A/cm². Na região que compreende o início do processo de passivação, todas as amostras

avaliadas apresentam potencial de início de passivação ( $E_{corr}$ ) muito próximos, em torno de -200mV, e à medida que ocorre a continuação do processo de passivação, as amostras tratadas termicamente apresentam maiores patamares de densidade de corrente. O potencial de quebra de passivação ( $E_{píte}$ ) das amostras sem tratamento apresenta valores em torno de 1000mV, enquanto que para as amostras envelhecidas observa-se menores valores para os tempos mais longos de envelhecimento isotérmico, reduzindo-se os valores de  $E_{píte}$  até cerca de 400mV para as amostras 300 e 3000min. O mesmo comportamento é observado para a faixa de domínio da passivação, onde à medida que ocorre aumento do tempo de envelhecimento, observa-se redução desse parâmetro desde 1200mV para o material como recebido até cerca de 600mV para o material envelhecido por 300 e 3000min, provavelmente devido ao empobrecimento de cromo nos grãos e contornos de grãos, devido à precipitação de sigma, deteriorando a resistência à corrosão do duplex S82441. Logo, para as condições de ensaio acima analisadas, a amostra de 3000 minutos se mostrou ser menos resistente aos processos corrosivos, apresentando maior densidade de corrente em relação às demais, nas médias das medidas. A Figura 4.17 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica em todas as condições de envelhecimento em um mesmo gráfico.



**Figura 4.17** – Curvas de polarização potenciodinâmica do aço duplex S82441, para todas condições de envelhecimento, em solução de 3,0% NaCl, a temperatura ambiente.

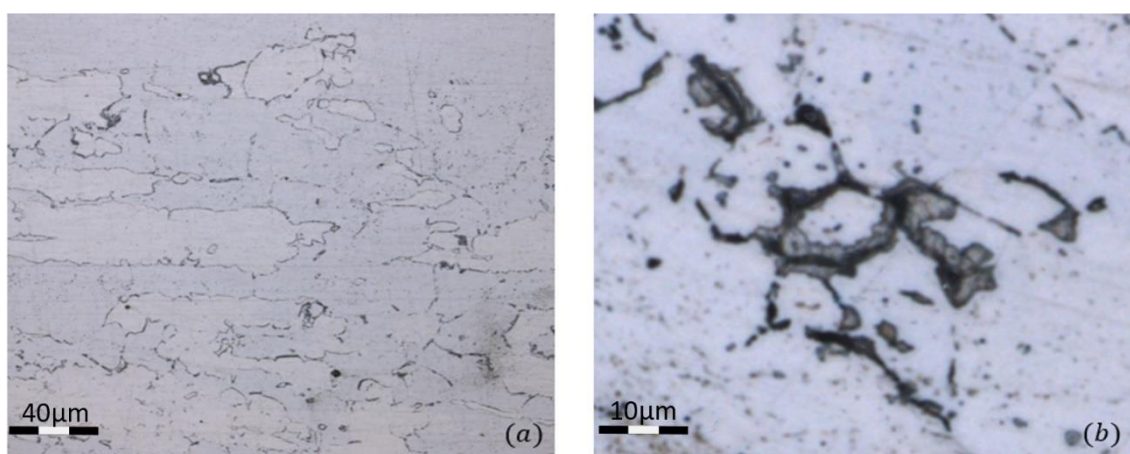


Os potenciais e as densidades de corrente de corrosão e de pite, obtidos a partir da análise das curvas de polarização, são apresentados na Tabela 4.9.

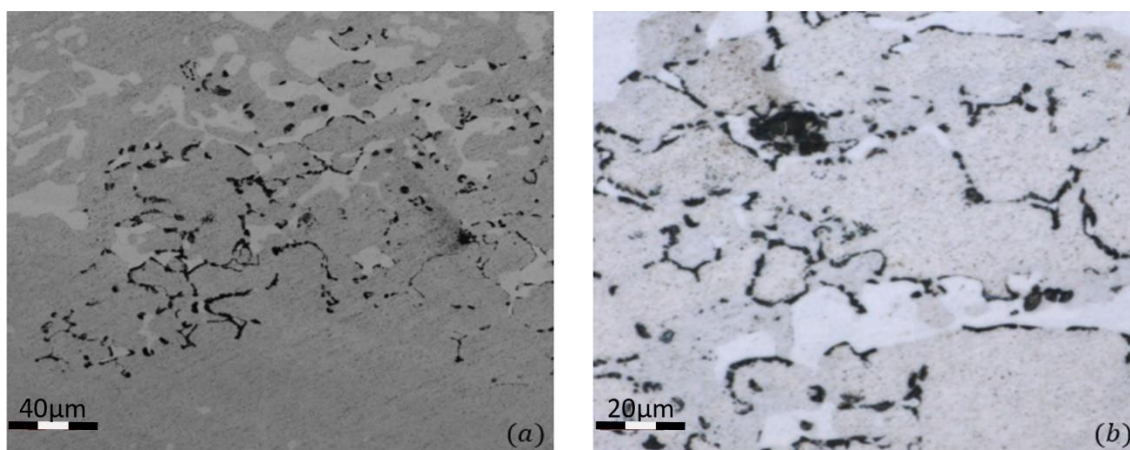
**Tabela 4.9** – Potenciais e densidades de corrente aplicados no aço S82441 em várias condições.

Amostra	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}(A/cm^2) 10^{-8}$	$E_{pite}$ (mV)	$I_{pite} (A/cm^2) 10^{-6}$	Faixa de domínio da passivação (mV)
0	$-171 \pm 82$	$-4,26 \pm 5,32$	$1081 \pm 129$	$7,46 \pm 1,252$	$1252 \pm 121$
30	$-192 \pm 39$	$-2,99 \pm 0,62$	$583 \pm 112$	$18,50 \pm 0,774$	$774 \pm 103$
300	$-230 \pm 13$	$-3,54 \pm 2,43$	$397 \pm 222$	$5,43 \pm 2,130$	$627 \pm 219$
3000	$-189 \pm 23$	$-2,89 \pm 2,35$	$390 \pm 109$	$5,78 \pm 5,301$	$579 \pm 108$

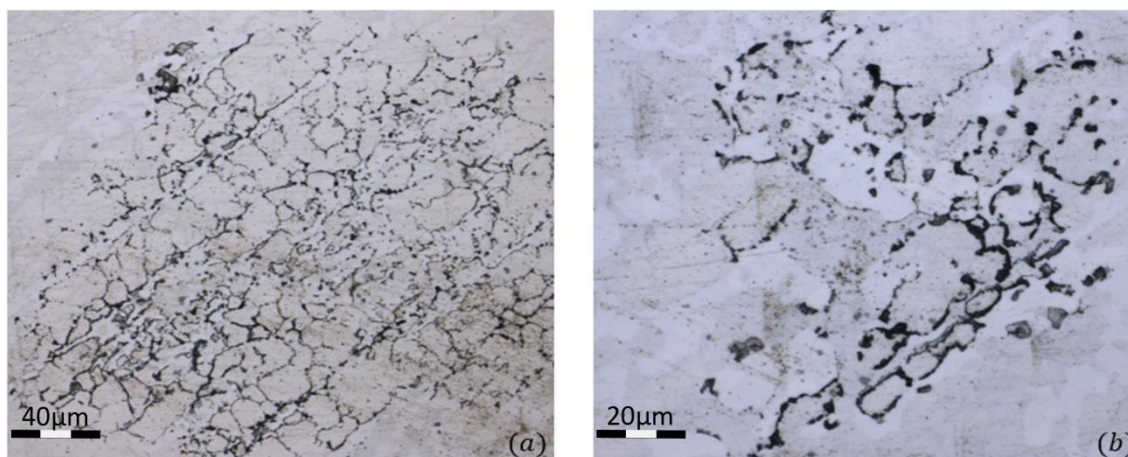
Na Figura 4.18 a 4.21 são apresentadas micrografias obtidas após o ensaio de polarização, com interrupção do ensaio ao atingir o potencial de  $E_{pite}$ , a fim de verificar as regiões onde inicialmente ocorreu a quebra da passivação. Pelas imagens nota-se que o processo de quebra da passivação ocorre inicialmente nos contornos dos grãos (intergranular), conforme destacado na ampliação da Figura 4.18 (b), com crescimento de pites como esperado, Figuras 4.19 (b) e 4.21 (b).



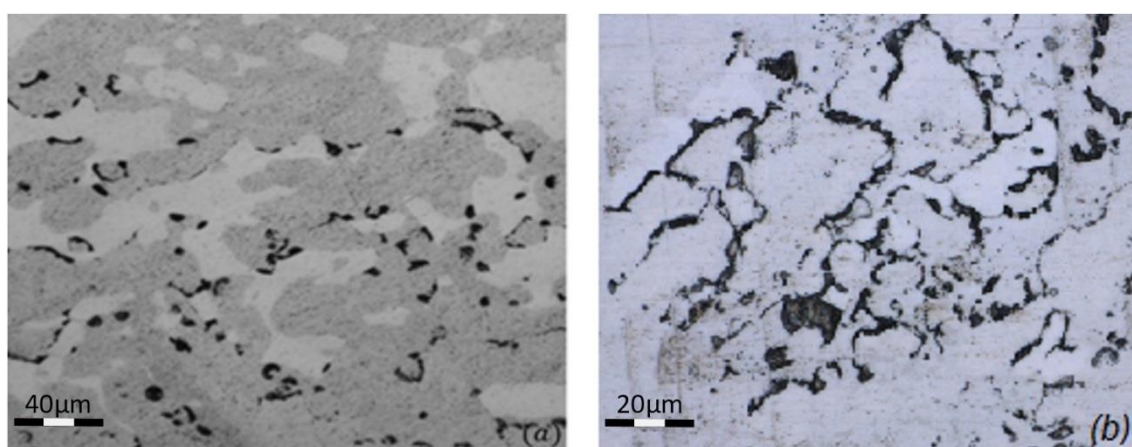
**Figura 4.18** – Micrografias da amostra como recebida após polarização (500X).



**Figura 4.19** – Micrografias da amostra envelhecida a 850° por 30min após polarização (500X).



**Figura 4.20** – Micrografias da amostra envelhecida a 850° por 300min após polarização (500X).



**Figura 4.21** – Micrografias da amostra envelhecida a 850° por 3000min após polarização (500X).

#### 4.4.4 - Corrosão Sob Tensão

Seguindo a metodologia indicada na norma ASTM G36, foram conduzidos ensaios de corrosão sob tensão (CST) em corpos de prova (*U-Bend*) do material nas condições como recebido e envelhecido, imersos em solução 43%  $MgCl_2$ , a 155°C, por 24 horas. Os corpos de prova foram avaliados visualmente e por líquido penetrante a cada oito horas quanto a presença de trincas devido CST, sendo que os resultados obtidos para as duplicatas são apresentados na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10** – Resultados para o teste de CST no aço S82441 em várias condições.

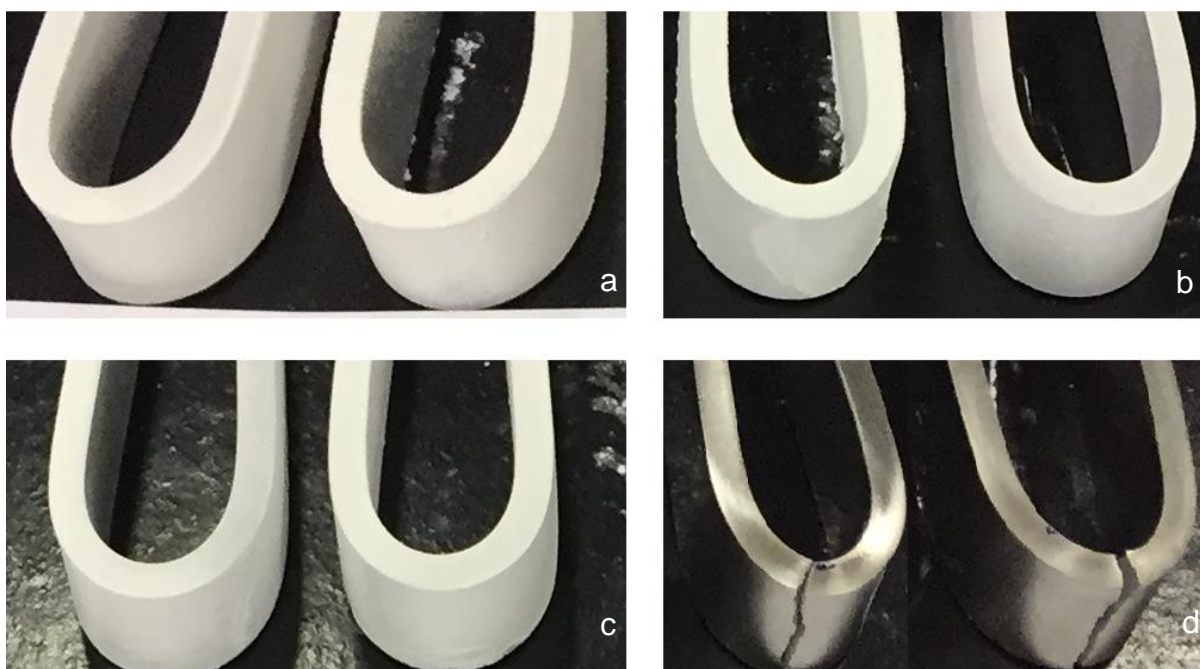
Amostra	Número de corpos de provas fraturados			
	0h	8h	16h	24h
0	0	0	0	1
30	0	0	0	2
300	0	0	1	2
3000	2	-	-	-

Os corpos de prova para as amostras envelhecidas por 3000min apresentaram fratura durante o dobramento, sendo reprovados antes do ensaio de imersão, indicando fragilização devido ao aumento da fração de fase sigma na microestrutura. Resultado coerente com a elevação dos níveis de dureza observados no item 4.3 (Tabela 4.6). A Figura 4.22 mostra os corpos de prova (3000min) fraturados após o dobramento.



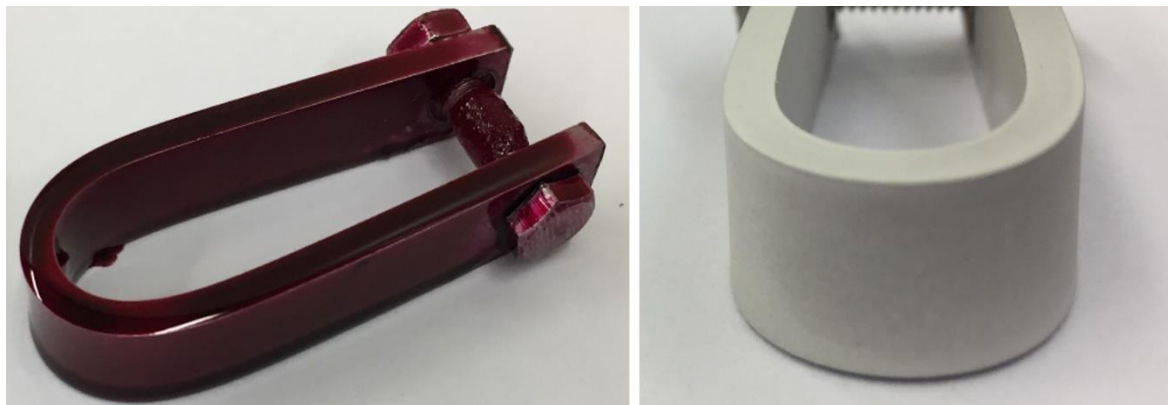
**Figura 4.22** – Corpos de prova (*U-Bend*) envelhecidos a 850°C por 3000min fraturados após dobramento.

Os corpos de prova para as demais amostras, no estado como recebido e envelhecidas por 30 e 300min, não apresentaram trincas após dobramento, conforme verificado por ensaio de líquido penetrante e registrado na Figura 4.23.

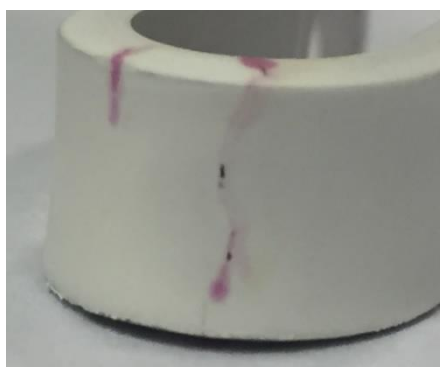


**Figura 4.23** – Corpos de prova (*U-Bend*) após dobramento e ensaio de líquido penetrante (LP): (a) 0min; (b) 30min; (c) 300min; (d) 3000min.

Conforme resultados na Tabela 4.10, observa-se que um dos corpos de prova no estado como recebido não apresentou trincamento por CST, vide Figura 4.24. O segundo CP apresentou trincamento por CST ao fim do período de ensaio (24 horas), conforme mostrado na Figura 4.25.

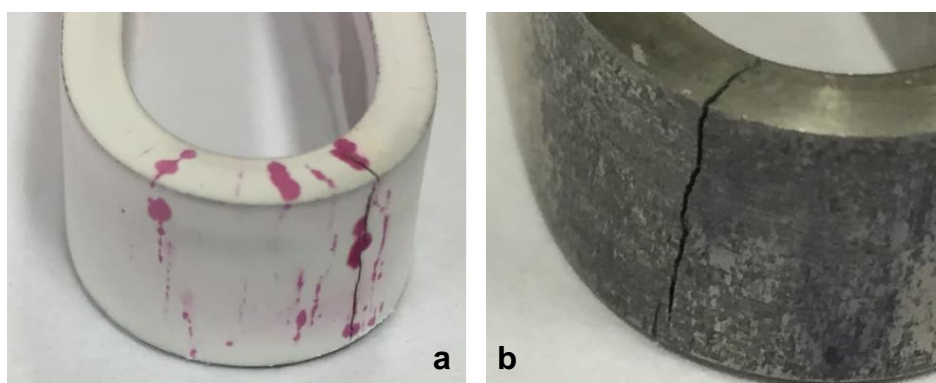


**Figura 4.24** - Corpo de prova 1 (0min) sem trincas, após 24h em ensaio de CST. Ensaio de LP.



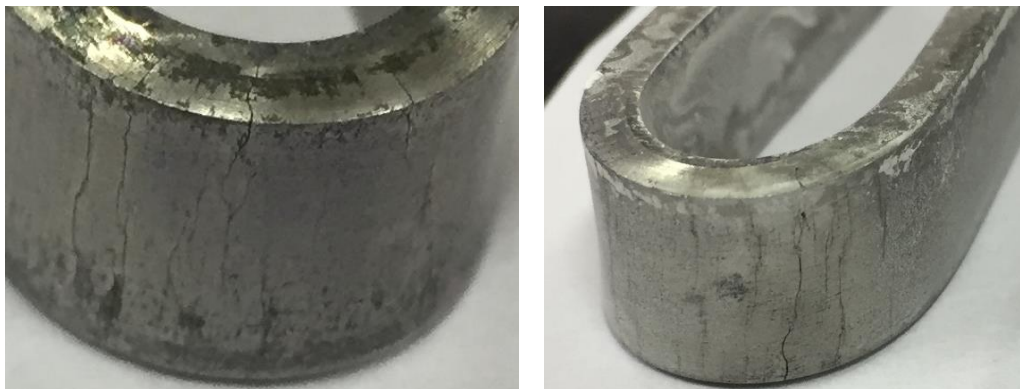
**Figura 4.25** - Corpo de prova 2 (0min) com trincas, após 24h em ensaio de CST. Ensaio de LP.

No estado envelhecido por 30 minutos não se observou trincamento nos dois corpos de prova nas avaliações intermediárias (8 e 16 horas), somente ao término do ensaio, após 24 horas, apresentando trincas por CST nas duas amostras, conforme visto na Figura 4.26.



**Figura 4.26** – Corpos de prova 1 e 2 (30min) com trincas, após 24h em ensaio de CST. (a) Ensaio de líquido penetrante; (b) visual.

Para o estado envelhecido por 300min, os corpos de prova apresentaram trincas de CST nos dois espécimes, contudo em períodos distintos. O primeiro apresentou trincas após 16 horas, o segundo somente ao término do ensaio, após 24 horas, conforme visto na Figura 4.27.



**Figura 4.27** – Corpos de prova (300min) com trincamento visível a olho nu.

#### 4.4.5 - Perda de massa

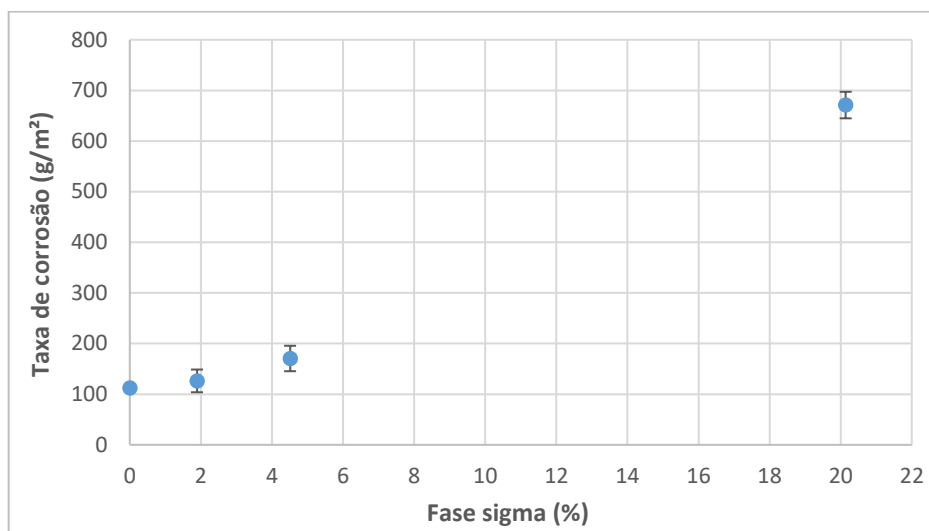
A Tabela 4.11 apresenta os valores de perda de massa, por imersão em solução de cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_2$ ), em banho maria a  $50^\circ\text{C}$ , por 24 horas, obtidos na condição como recebido e em todas as condições de envelhecimento dos corpos de prova do material S82441, onde é possível notar o aumento da taxa de corrosão em função do aumento da fração volumétrica da fase sigma.

**Tabela 4.11** – Resultados para o teste de perda de massa no aço S82441 em várias condições.

Amostra	$\Delta$ massa (g)	Área ( $\text{cm}^2$ )	Taxa de corrosão ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	Sigma (%)
0	0,2682	23,92	112,12	0
30	0,3022	23,92	126,33	$1,89\% \pm 0,81$
300	0,4080	23,92	170,59	$4,51\% \pm 1,41$
3000	1,6050	23,92	671,06	$20,14\% \pm 2,52$

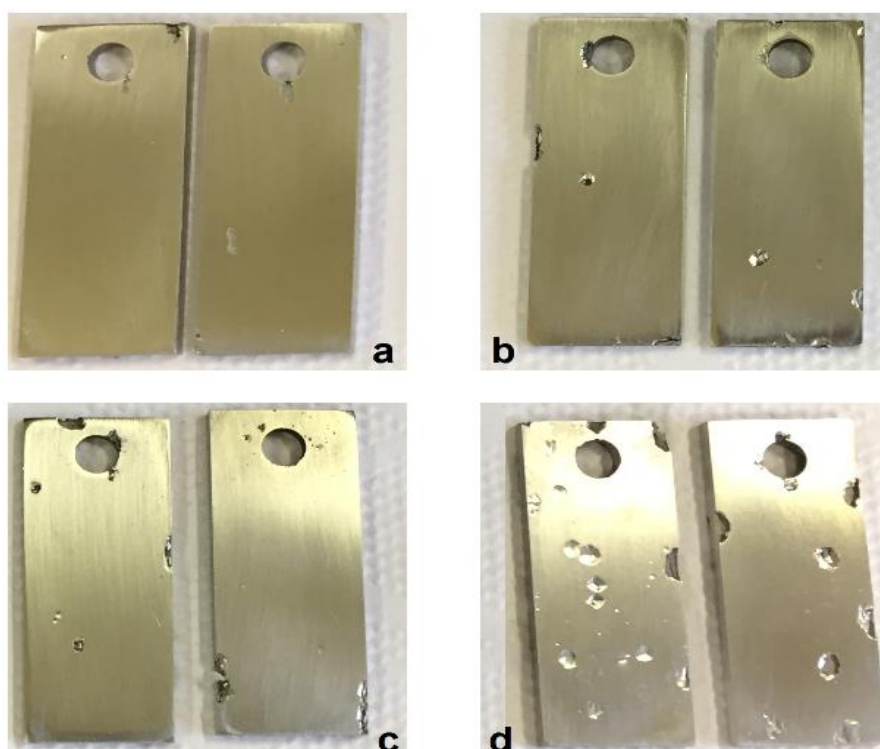
O resultado obtido no ensaio de perda de massa encontra-se coerente com os resultados obtidos nos demais testes de corrosão efetuados (polarização potenciodinâmica, OCP e CST). Assim, em função da variação da fração volumétrica de fase sigma em função do tempo de exposição ao tratamento térmico do aço duplex S82441, é possível prever que o aumento da taxa de corrosão se deve à presença de fase sigma.

O gráfico apresentado na Figura 4.28 mostra a variação da taxa de corrosão no aço duplex S82441 em função da variação do teor da fase sigma.



**Figura 4.28** – Variação da taxa de corrosão (g/m<sup>2</sup>) em função do teor % de fase sigma.

A partir da análise do gráfico da Figura 4.28, verifica-se o aumento da taxa de corrosão em função do aumento da fração volumétrica de fase sigma existente na microestrutura do material estudado. Na Figura 4.29 observa-se a presença de pites nos corpos de prova ensaiados em todas as condições.



**Figura 4.29** – Corpos de prova após ensaio de perda de massa. (a) como recebido; envelhecidos a 850°C (b) 30min; (c) 300min; e (d) 3000min.

As amostras foram avaliadas ainda quanto à presença de pites no ensaio de perda de massa, sendo observados pites a olho nu em todas as condições de ensaio. Contudo o ataque corrosivo apresenta-se de forma mais severa na amostra envelhecida por maior tempo (maior nível de sigma), dado o maior número de pites observados e maior variação de massa das amostras nessa condição. Em todas as amostras observa-se pites dispersos e também nas bordas, sendo nas amostras de 3000min os pites apresentam-se em forma de cavidades mais largas e mais profundas do que nas demais condições.

## 5 - CONCLUSÃO

Do estudo sobre o efeito da fase sigma ( $\sigma$ ) na resistência à corrosão do aço inoxidável *lean duplex* UNS S82441, e na variação da dureza após tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por diferentes tempos, as seguintes conclusões podem ser obtidas:

O material como recebido (0min) não apresentou teores de sigma, indicando ter sido fornecido no estado solubilizado. Na temperatura de 850°C, em todos os períodos de envelhecimento, observa-se modificação da microestrutura do material, com aumento gradual do nível de precipitado sigma para maiores tempos de exposição. No estado envelhecido por 30min observada fração volumétrica de 1,89% de fase sigma na microestrutura; para o tempo de 300min observado teor de 4,51% de fase sigma; e para o maior tempo de envelhecimento (3000min) observado o maior teor fase sigma (20,14%). A fase intermetálica sigma surgiu inicialmente nas interfaces ferrita/austenita e cresceu no interior da ferrita, diminuindo a fração desta fase desde a fração de 51,91% na condição de recebimento até 23,36% no maior tempo de envelhecimento (3000min). Os resultados de microscopia e DRX indicaram a presença das mesmas fases, não tendo sido identificados outros precipitados além da fase sigma.

A dureza do material é afetada pela fração volumétrica de fase sigma, resultando em maiores valores de dureza Brinell, e conseqüentemente fragilização do material para o maior nível de precipitação. Para o estado de recebimento do material obtido 216HBW<sub>2,5/62,5</sub>; na condição de envelhecido por 30min obtido 218HBW<sub>2,5/62,5</sub>; para 300min obtido 229HBW<sub>2,5/62,5</sub>; e na condição de envelhecido por 3000min obtido 256HBW<sub>2,5/62,5</sub>.

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica, pôde ser confirmado que a exposição do material a temperatura de 850°C afeta o regime passivo do material, quando comparado ao ensaio do material como recebido. À medida que ocorre aumento do tempo de envelhecimento, observa-se redução da faixa de domínio da passivação de 1200mV para o material como recebido até cerca



de 600mV para o material envelhecido por 3000min, provavelmente devido ao empobrecimento de cromo nos grãos e contornos de grãos, devido à precipitação de sigma, deteriorando a resistência à corrosão do duplex S82441.

Foi também comprovado que a corrosão intergranular se dá devido à formação de fase deletéria (sigma), por meio da exposição do aço a temperaturas e tempos específicos, causando fragilização do material e maior susceptibilidade à corrosão sob tensão. Para o tempo de 3000min o material sequer pode ser testado no ensaio de CST devido ao rompimento dos CPs durante dobramento, dada a elevada fragilização neste estado.

O maior teor de fase sigma diminuiu a resistência ao pite do material, conforme verificado no ensaio de perda de massa, onde observou-se aumento da taxa de corrosão para períodos mais longos de envelhecimento. Obtido um valor inicial de perda de massa de 112g/cm<sup>2</sup> na condição de recebimento até 671g/cm<sup>2</sup> na condição de envelhecido por 3000min (aumento superior a cinco vezes).

A norma de qualificação de materiais para aplicação *offshore*, NORSOK M630, ainda não estabelece os requisitos de aceitação para este material, contudo, considerando as aplicações *offshore* para aços inoxidáveis, tais como caldeiras, vasos de pressão, tubulações de processo, e outros, o material estudado apresenta limitações quando envelhecido a 850°C em tempos superiores a 30min, devido à formação de fase sigma e conseqüente fragilização e redução da resistência à corrosão do material. Em alguns casos, como nos sistemas dotados de dispositivos queimadores (fornos, caldeiras, geradores de gás inerte) torna-se inviável a utilização desta liga por terem temperaturas de trabalho superiores a 1000°C e operarem por longos períodos. Sistemas com temperaturas de trabalho abaixo da zona de formação de sigma (600 a 1000°C) devem ter controle no processo de fabricação, sobretudo soldagem, a fim de evitar a formação de fase sigma, mesmo que em baixos teores, visto que mesmo a amostra envelhecida por menor tempo (30min) apresentou teor em torno 2% de sigma, com redução da faixa de passivação do estado como recebido de cerca de 1200mV para aproximadamente 700mV (-40%).

## 5.1 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função da necessidade de se obter mais dados experimentais sobre o comportamento do material UNS S82441, sugere-se as seguintes pesquisas para trabalhos futuros:

Estudos sobre a influência de diferentes níveis de solubilização nas propriedades do material.

Estudos sobre espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica para obtenção dos diagramas de Nyquist e de Bode, complementando as análises eletroquímicas do material, analisando a reação interfacial de transferência de carga, a resistência de polarização, e a capacitância, comparando os resultados com os obtidos para aços duplex convencionais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COLLINS, J. **Projeto Mecânico de Elementos de Máquinas**, LTC, 760p, 2006.
- [2] LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. **Recent Developments in Stainless Steels**, Materials Science and Engineering R, vol. 65, p. 39–104, 2009.
- [3] CHARLES, J. **Why and Where Duplex Stainless Steels**. In: Conference Duplex Steels'97, Maastricht-The Netherlands, 1997. Proceedings. The Netherlands, 2005, 1997.
- [4] ASM INTERNATIONAL. **Specialty Handbook – Stainless Steels**. First printing, J.R. Davis, Ohio, p. 3-12, 1999.
- [5] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**, 7 ed., São Paulo: ABM, 599p, 1998.
- [6] CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 817p, 2012.
- [7] GUNN, R.N. **Duplex Stainless Steels Microstructure, Properties and Applications**. Abbingdon Publishing, Cambridge, UK, 216p, 1997.
- [8] IMO. **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**. International Molybdenum Association, Londres, 3 ed., 68p, 2014.
- [9] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**, 2 ed., New York: John Wiley and Sons, 464p, 1996.
- [10] DILLON, C. P. **Corrosion Resistance of Stainless Steels**, Marcel Dekker, Inc., New York – NY, 384p, 1995.
- [11] LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**, Wiley-Interscience, Hoboken, EUA; 376p, 2005.
- [12] SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo Comparativo Entre os Aços Inoxidáveis Dúplex e os Inoxidáveis AISI 304L/316L**. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, n. 60, p.175-181, 2007.
- [13] ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**, Wiley-Interscience, Hoboken, EUA, 464p. 2009.
- [14] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G15-08: Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing**, 5p, 2008.

- [15] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G48-11: Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution**, 11p, 2015.
- [16] WEI, Z.; et al. **Study of Mechanical and Corrosion Properties Of A Fe–21.4Cr–6Mn–1.5Ni–0.24N–0.6Mo Duplex Stainless Steel**. Materials Science and Engineering. v. 497, p. 501–504, 2008.
- [17] MALIK, A. U.; ANDIJANI, I. N.; SIDDIQI, N. A. **Corrosion Behavior of Some Conventional and High Alloy Stainless Steels in Gulf Seawater**. In: Technical Report No. SWCC RDC–20, 1992.
- [18] PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia, Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 349p, 1997.
- [19] PADILHA, A. F.; AGUIAR, D. J. M.; PLAUT, R. L. **Duplex Stainless Steels: a Dozen of Significant Phase Transformations**. In: Defect and Diffusion Forum Vol. 322. p. 163-174, 2012.
- [20] ASM INTERNATIONAL. **Metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams**, Vol. 8, 8 ed., ASM International, Ohio, USA, 1973.
- [21] VALERIANO, L. V. **Influência da Precipitação de Fases Secundárias na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Super duplex UNS S32520**, Itajubá, 66p. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia), Universidade Federal de Itajubá, 2012.
- [22] BREDÁ, M.; PELLIZARI, M.; FRIGO, M.  **$\sigma$ -Phase in Lean Duplex Stainless Steel Sheets**. In: Acta Metallurgica Sinica (English Letters), p. 331-337, 2015.
- [23] MAGNABOSCO R. **Formação de fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C**. In: 60° Congresso Internacional Anual da ABM - Anais. São Paulo: ABM, 2005.
- [24] CHEN, T.H.; WENG, K. L.; YANG, J. R. **The Effect of High-Temperature Exposure on the Microstructural Stability and Toughness Property in a 2205 Duplex Stainless Steel**, In: Materials Science and Eng. v. A338, p.259-270, 2002.
- [25] NILSSON, J. O. **Super Duplex Stainless Steels**. In: Materials Science and Technology, ago., v. 8, p. 685-700, 1992.
- [26] LIMA, A.C. **Efeito do Envelhecimento a Diversas Temperaturas na Microestrutura de um Aço Inoxidável Superduplex**, Campos, 105p, (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005.

- [27] STRADOMSKI, Z.; DYJA, D. **Sigma Phase Precipitation in Duplex Phase Stainless Steels**, 2009.
- [28] RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S. D. **Metallurgical and Materials Transactions A** 34 (8), 1575-1597, 163p, 2003.
- [29] MACHADO I. F.; PADILHA, A. F. **Aging Behaviour of 25Cr-17Mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel**. In: ISIJ International (Japan) Vol. 40, 719p, 2000.
- [30] GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 345p, 1996.
- [31] CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 817p, 2012.
- [32] GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 183p, 2001.
- [33] FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3 ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 556p, 1987.
- [34] SOLOMON, H. D.; DEVINE Jr., T. M. **Duplex Stainless Steels – A Tale of Two Phases**. St. Louis: American Society for Metals, 64 p, 1982.
- [35] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G46-94: Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**, 8p, 2013.
- [36] RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e Seu Controle**. São Paulo: Hemus Editora Ltda. 339 p. 1997.
- [37] OUTOKUMPU. **Datasheet LDX 2404® Duplex Stainless Steel**, 5p, 2014.
- [38] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**, 22p, 2015.
- [39] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1245-03: Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis**, 8p, 2016.
- [40] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G5-94: Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements**, 9p, 2014.
- [41] ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **12732: Corrosion of metals and alloys**, 20p, 2006.

[42] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G36-94: Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion-Cracking Resistance of Metals and Alloys in a Boiling Magnesium Chloride Solution**, 7p, 2013.

[43] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G30-97: Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test**, 7p, 2015.

[44] NORSOK - NORSK SOKKELS KONKURRANSEPOSISJON. **M-630: Material Data Sheets for Piping**, 85p, 2004.

[45] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A240 / A240M-16a, Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steels**, 14p, 2016.

[46] ASSIS, K. S. **Aspectos Metalúrgicos e Susceptibilidade à Corrosão Localizada do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32760**, Rio de Janeiro, 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

[47] BARCE, M. S. **Análise por Planejamento Fatorial da Corrosão por Pites de Aços Inoxidáveis Duplex em Altas Concentrações de Íons Cloreto**, São Carlos, 91p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, 2012.

[48] COSTA, J. L. **Avaliação da Temperatura de Tratamento Térmico na Resistência a Corrosão Localizada de um Aço Inoxidável Duplex**, São João del Rei, 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de São João del Rei, 2014.

[49] CRONEMBERGER, M. E. R. **Efeito da Solubilização na Microestrutura e na Resistência à Corrosão de um Aço Inoxidável Duplex**, Poços de Caldas, 103p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Alfenas, 2013.

[50] LACERDA, J. C. **Comportamento em Fadiga e Corrosão de um Aço UNS S31803 com Diferentes Frações de Ferrita-Austenita**, Ouro Preto, 161p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.

[51] LONDOÑO, A. J. R. **Precipitação de Fases Intermetálicas e Austenita Secundária na ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex**, São Paulo, 241p. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo, 2001.

[52] SHEK, C. H.; WONG, K. W.; LAI, J. K. L. **Materials Science and Engineering Reports**, 19, 153p, 1997.

[53] SOLOMON, H. D.; DEVINE Jr. T. M., in: R.A. Lula (Ed.), **Conference Proceedings of Duplex Stainless Steels**, ASM, Metals Park, OH, p. 693–756, 1983.

[54] SOURMAIL, T. **Materials Science and Technology** 17, p. 1-14, 2001.

[55] LAI , J. K. L.; SHEK, C. H.; WONG, K. W. **Sensors and Actuators A** 95, 51p, 2001.

[56] ROMANA, R. **Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex UNS S32750**, São Bernardo do Campo, 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Centro Universitário FEI, 2009.

[57] MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803**, São Paulo, 181. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo, 2001.

[58] TSAI, W-T.; CHEN, M-S. **Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution**, Corrosion Science, 42 (3), pp. 545-559, 2000.

[59] GARFIAS-MESIAS, L.F.; SYKES, J.M.; TUCK, C.D.S. **The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions**. Corrosion Science, 38 (8), pp. 1319-1330, 1996.

[60] NILSSON, J.O.; WILSON, A. **Influence of Isothermal Phase-Transformations on Toughness and Pitting Corrosion of Super Duplex Stainless-Steel SAF-2507**, Materials Science and Technology, 9 (7), p. 545-554, 1993.