



Gustavo Balderramas Hulpan Pereira

**Correlação entre Porcentagem de Fases, Taxa de
Resfriamento e Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientadora: Prof^a. Ivani de Souza Bott

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Gustavo Balderramas Hulpan Pereira

**Correlação entre Porcentagem de Fases, Taxa de
Resfriamento e Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof.^a Ivani de Souza Bott

Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de materiais – PUC-Rio

Prof^o. Luis Felipe Guimarães de Souza

Departamento de Engenharia Mecânica– CEFET-RJ

Prof^o. Jorge Carlos Ferreira Jorge

Departamento de Engenharia Mecânica– CEFET-RJ

Prof^o. Matheus Campolina Mendes

Departamento de Engenharia Mecânica– CEFET-RJ

Rio de Janeiro, 20 de setembro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Gustavo Balderramas Hulpan Pereira

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica na UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro) em 2014. Cursou Especialização em Engenharia de Soldagem no SENAI-Rio.

Ficha Catalográfica

Pereira, Gustavo Balderramas Hulpan

Correlação entre porcentagem de fases, taxa de resfriamento e corrosão em aços inoxidáveis duplex / Gustavo Balderramas Hulpan Pereira ; orientadora: Ivani de Souza Bott. – 2019.

130 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Encapsulamento. 3. Recozimento. 4. Densidade de pites. I. Bott, Ivani de Souza. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho ao grande amigo Rodrigo Grijó (In memoriam), cujo companheirismo, amizade, força de vontade e superação serviram de exemplo.

Agradecimentos

À Deus, por tudo.

À minha orientadora Ivani de Souza Bott, que foi de suma importância durante todo meu mestrado.

Aos meus pais, Rita de Fátima e Maciel, e ao meu irmão Diogo, que mais uma vez, hoje e sempre estarão ao meu lado, me ajudando a tomar as decisões certas e a todos os meus familiares.

Ao amor da minha vida, Raquel Maranhão e toda sua família, pelo companheirismo, incentivo e paciência.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Aos técnicos dos laboratórios da PUC-Rio, em especial ao Asafe e Yuri.

À todos os amigos feitos durante os anos de mestrado, em especial ao Mário Nogueira, Maria Clara, Camila Bragança. E, também, a Raissa Monteiro pela ajuda durante os ensaios realizados.

Resumo

Pereira, Gustavo Balderramas Hulpan; Bott, Ivani de Souza. **Correlação Entre Porcentagem de Fases, Taxa de Resfriamento e Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex**. Rio de Janeiro, 2019. 130p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Aços inoxidáveis duplex (AIDs) são aços que apresentam boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, devido a microestrutura composta de, aproximadamente, partes iguais de austenita e ferrita. A exposição dos AIDs a altas temperaturas, durante um processo de soldagem por exemplo, pode resultar na formação de intermetálicos numa faixa de temperatura entre 1000 e 600 °C, bem como numa mudança microestrutural na faixa de temperatura de 1200 e 800 °C. Estes podem reduzir as propriedades da junta soldada principalmente zona termicamente afetada pelo calor (ZTA), como por exemplo em corrosão em meio cloreto. No entanto, durante processos de fabricação ou de manutenção, tratamentos térmicos ou soldagem, as propriedades do material podem ser alteradas, bem como a resistência à corrosão por pites. O presente estudo tem como objetivo correlacionar as microestruturas obtidas por diferentes taxas de resfriamento, sendo estas microestruturas obtidas por simulação, equivalente aquela obtida em soldagem, a qual corresponde a um regime de não-equilíbrio, com a microestrutura obtida em um regime de equilíbrio e determinar como estas transformações afetam a resistência a corrosão. O estudo foi realizado para dois tipos de AIDs: o UNS S32304 e o UNS S32750. Foram obtidas microestruturas equivalentes a zona termicamente afetada (ZTA) por meio do simulador Gleeble® utilizando dois aportes de calor 1,0 e 3,0 KJ/mm, e por tratamentos térmicos realizados a 1000 e 1100 °C por 24, 72 e 240 horas seguidas de têmpera em água. A análise microestrutural foi realizada por meio de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para caracterização da morfologia de fases, quantificação das fases e caracterização química das fases. Foi determinada a microdureza das fases, a dureza e realizado ensaio de corrosão (ASTM G48). A fração volumétrica da fase austenita das amostras que foram tratadas termicamente reduziu com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento, enquanto para as amostras simuladas termicamente diminuiu com a diminuição do aporte térmico

para ambos os AIDs. Na avaliação da resistência a corrosão por pites foi observado que o aumento da temperatura de tratamento térmico igualou os valores de *Pitting Resistance Equivalent Number* (PRE_N) das fases (austenita e ferrita) devido ao equilíbrio termodinâmico dos elementos nas fases, desta forma a amostra tratada termicamente na temperatura de 1250 °C por 24 horas obteve melhor resistência à corrosão por pites para ambos AIDs. Para as amostras simuladas termicamente, o aporte de 3 KJ/mm obteve melhor resultado de resistência à corrosão por pites em ambos os AIDs.

Palavras-chave

Pitting Resistance Equivalent Number; SAF 2304; SAF 2507; ASTM G48.

Abstract

Pereira, Gustavo Balderramas Hulpan; Bott, Ivani de Souza (Advisor). **Correlation between percentage of phases, cooling rate and corrosion in duplex stainless steels.** Rio de Janeiro, 2019. 130p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Duplex stainless steels (DSSs) are steels that have good mechanical properties and corrosion resistance due to the microstructure comprised of about equal parts of austenite and ferrite. Exposure of DSSs to high temperatures, during a welding process for example, result in formation of intermetallics in the temperature range of 1000 to 600 °C, including a microstructural change between 1200 to 800 °C. These can reduce the properties of the welded joint, especially the heat affected zone (HAZ), such as corrosion in chloride environment. However, during manufacturing or maintenance processes, either by heat treatment or welding processes, the properties of the material can be together with the pitting resistance corrosion. The present study aims to correlate the microstructures obtained by different cooling rates, being these microstructures obtained by simulation, equivalent to that obtained in welding, which is equivalent to a non-equilibrium regime, with the microstructure obtained in an equilibrium regime and to determine how these transformations affect the corrosion resistance. The study was conducted for two DSSs: UNS S32304 and UNS S32750. HAZ equivalent microstructures were obtained by the Gleeble® simulator for two heat inputs 1.0 and 3.0 KJ/mm, and the heat treatments were performed at 1000, 1100 and 1250 °C for 24, 72 and 240 hours followed by quenching in water. Microstructural analysis was performed by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) to characterize the phase morphology, quantification and chemical composition. The microhardness of the phases, the hardness and corrosion test (ASTM G48) were determined. The volumetric fraction of the austenite phase of the samples that were heat treated decreased with increasing time and temperature treatment, while for the thermally simulated samples it decreased with the decrease of the heat input for both DSSs. The evaluation of the pitting corrosion resistance it was observed that the increase of the heat treatment temperature equaled the phases (austenite and ferrite) Pitting Resistance Equivalent Number (PRE_N) values due to the thermodynamic balance

of the elements in the phases, thus the heat-treated sample at 1250 °C for 24 hours showed better pitting corrosion resistance for both AIDs. For the thermally simulated samples, the heat input of 3 KJ/mm obtained better result of pitting corrosion resistance in both AIDs.

Keywords

Pitting Resistance Equivalent Number; SAF 2304; SAF 2507; ASTM G48.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS.....	20
2.2. AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	21
2.2.1. PRINCIPAIS EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX NOS PROCESSO DE CORROSÃO	24
2.2.1.1. CROMO (Cr).....	24
2.2.1.2. NÍQUEL (Ni)	25
2.2.1.3. MOLIBDÊNIO (Mo)	26
2.2.1.4. TUNGSTÊNIO (W)	27
2.2.1.5. MANGANÊS (Mn)	28
2.2.1.6. NITROGÊNIO (N).....	29
2.2.1.7. COBRE (Cu).....	30
2.2.1.8. CARBONO (C), ENXOFRE (S) e FÓSFORO (P)	31
2.3.PRECIPITAÇÃO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX DURANTE O RESFRIAMENTO.....	32
2.3.1. AUSTENITA SECUNDÁRIA (γ_2)	32
2.3.2. FASE SIGMA (σ).....	35
2.3.3. NITRETOS DE CROMO (Cr ₂ N e CrN)	37
2.4. SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	38
2.4.1. APORTE TÉRMICO.....	38
2.4.2. METALURGIA DA SOLDAGEM NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	40
2.4.2.1.ZONA FUNDIDA (ZF) OU METAL DE SOLDA (MS)	41
2.4.2.2. ZONCA TERMICAMENTE AFETADA (ZTA)	43
2.4.2.2.1. ZONA TERMICAMENTE AFETADA DE ALTA TEMPERATURA (ZTA-AT).....	43
2.4.2.2.2. ZONA TERMICAMENTE AFETADA DE BAIXA TEMPERATURA (ZTA-BT).....	46
2.5.CORROSÃO	47
2.5.1. RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	48
2.5.1.1.CORROSÃO POR PITES	49
2.5.1.2. CORROSÃO UNIFORME	51
2.5.1.3. CORROSÃO INTERGRANULAR.....	51

3. MATERIAS E MÉTODOS	53
3.1. MATERIAIS.....	53
3.2. THERMO-CALC.....	53
3.3. TRATAMENTO TÉRMICO.....	53
3.4. SIMULAÇÃO DA ZONA TERMICAMENTE AFETADA (ZTA)	54
3.4.1. CORPOS DE PROVA DE SIMULAÇÃO DA ZTA	55
3.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	56
3.6. QUANTIFICAÇÃO DE FASES	56
3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	57
3.8. DUREZA E MICRODUREZA	57
3.9. ENSAIO DE CORROSÃO	58
4. RESULTADOS.....	59
4.1. ANÁLISE QUÍMICA	59
4.2. SIMULAÇÃO NO THERMO-CALC	59
4.3. TRATAMENTO TÉRMICO.....	62
4.4. SIMULAÇÃO DE SOLDAGEM.....	63
4.5. CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA.....	65
4.6. QUANTIFICAÇÃO DE FASES	72
4.7. ANÁLISE QUÍMICA POR EDS.....	76
4.8. DUREZA E MICRODUREZA	79
4.9. ENSAIO DE CORROSÃO	82
5. DISCUSSÃO	88
5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	88
5.2. RELAÇÃO ENTRE TRATAMENTO TÉRMICO E TAXA DE RESFRIAMENTO	89

5.3. CORRELAÇÃO ENTRE TRATAMENTO TÉRMICO E DUREZA / MICRODUREZA.....	99
5.4. RELAÇÃO ENTRE TRATAMENTO TÉRMICO E TAXA DE RESFRIAMENTO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO	107
6. CONCLUSÃO	118
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

Lista de Figuras

Figura 1: Microestrutura típica dos AIDs. Ferrita (δ) em cinza escuro e austenita (γ) em cinza claro. Aumento de 500x. Ataque Beraha Modificado II.	22
Figura 2: Relação entre a passividade de diferentes tipos de aço com relação ao teor de cromo, quando expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial. Adaptado de [21]. ..	23
Figura 3: Mudança da estrutura cristalina CCC para CFC pela adição de níquel. Adaptado de [24].	25
Figura 4: Diagrama de Schaeffler. Adaptado de [16].	26
Figura 5: Resumo esquemático dos efeitos dos elementos de liga na curva de polarização anódica. Adaptado de [26].	27
Figura 6: Efeito dos elementos de liga sobre a solubilidade do nitrogênio na fase líquida da liga: Fe-18% Cr-8% Ni, à 1600°C e 1 atm. Adaptado de [22].	30
Figura 7: Efeito dos elementos de liga na precipitação de fases intermetálicas nos AIDs. Adaptado de [38].	31
Figura 8: Comparação na cinética de precipitação entre diferentes AIDs [15].	32
Figura 9: Precipitação cooperativa de carboneto ($M_{23}C_6$) e austenita secundária (γ_2) a partir da interface austenita/ferrita (γ/δ), seguida da precipitação de sigma (σ) [43].	34
Figura 10: Diagrama esquemático da precipitação de carboneto ($M_{23}C_6$) na interface austenita/ferrita (γ/δ), seguida do crescimento de austenita secundária (γ_2) [43].	34
Figura 11: Diagrama TTT de precipitação de fase sigma (σ) no AID UNS S31803 [44].	35
Figura 12: Morfologia da fase sigma (σ) em relação à temperatura de recozimento isotérmico; a) 950°C, b) 850°C e c) 750°C [45].	36
Figura 13: Representação esquemática do mecanismo de precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N) e austenita secundária (γ_2) na interface ferrita/austenita (δ/γ). Adaptado de [51]. ..	38
Figura 14: Cálculos para estimar o tempo de resfriamento entre 1200-800 °C (Δt_{12-8}) em função da energia de soldagem e da espessura da chapa. Adaptado de [58].	40
Figura 15: Diagrama esquemático das mudanças microestruturais ocorridas numa junta soldada de um AID. Adaptado de [53].	41
Figura 16: Microestrutura típica do metal de solda (zona fundida (ZF)) do AID UNS S31803. Adaptado de [60].	42
Figura 17: Regiões de um ciclo térmico de soldagem da zona termicamente afetada de alta temperatura (ZTA-AT). Adaptado de [63].	44
Figura 18: Austenita de contorno de grão (CG): (a) descontínua; (b) contínua. Adaptado de [7].	45
Figura 19: Regiões de um ciclo térmico da zona termicamente afetada de baixa temperatura (ZTA-BT). Temperatura máxima em: (a) acima de $T_{\delta/\gamma}$ e (b) dentro do intervalo de precipitação. Adaptado de [63].	46
Figura 20: Diagrama esquemático da dupla camada elétrica. Adaptado de [65].	48

Figura 21: Curva de polarização típica de um metal ou liga que apresenta passivação. Adaptado de [66].	49
Figura 22: Esquema do processo autocatalítico da corrosão por pites [67].	50
Figura 23: Esquemático da concentração de cromo na interface austenita/ferrita (γ/δ) contendo um carboneto ou nitreto. Em (a) região sensibilizada e (b) região não sensibilizada [72].	52
Figura 24: Aspectos das amostras encapsuladas em tubo de quartzo.	53
Figura 25: Curva de resfriamento programada para 1,0 KJ/mm.	55
Figura 26: Curva de resfriamento programada para 3,0 KJ/mm.	55
Figura 27: Geometria dos corpos de prova simulados na Gleeble.	56
Figura 28: Procedimento de quantificação antes (a) e após (b) o processamento de imagem.	57
Figura 29: Diagrama de fases de temperatura em função da fração de fases simulado no Thermo-Calc para o AID UNS S32304.	60
Figura 30: Diagrama de fases da temperatura em função da fração de fases simulado no Thermo-Calc para o AID UNS S32750.	60
Figura 31: Curva de resfriamento a partir de 1000 °C.	62
Figura 32: Curva de resfriamento a partir de 1100 °C.	62
Figura 33: Curva de resfriamento a partir de 1250 °C.	62
Figura 34: Curva de simulação de soldagem para o AID UNS S32304 com aporte de 1,0 KJ/mm.	63
Figura 35: Curva de simulação de soldagem para o AID UNS S32304 com aporte de 3,0 KJ/mm	64
Figura 36: Curva de simulação de soldagem para o AID UNS S32750 com aporte de 1,0 KJ/mm.	64
Figura 37: Curva de simulação de soldagem para o AID UNS S32750 com aporte de 3,0 KJ/mm.	64
Figura 38: Micrografia do AID UNS S32304 como recebido. Aumento de 500x. Ataque Beraha Modificado II. Sentido (a) longitudinal e (b) transversal.	65
Figura 39: Micrografia do AID UNS S32750 como recebido. Aumento de 500x. Ataque Beraha Modificado II. Sentido (a) longitudinal e (b) transversal.	66
Figura 40: Micrografias do AID UNS S32304 tratadas termicamente por 24 horas. Sentido de laminação: (a) longitudinal e (b) transversal. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.	67
Figura 41: Micrografias do AID UNS S32750 tratadas termicamente por 24 horas. Sentido de laminação: (a) longitudinal e (b) transversal. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.	68
Figura 42: Micrografias do AID UNS S32304 tratadas termicamente por 72 e 240 horas. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.	69

Figura 43: Micrografias do AID UNS S32750 tratadas termicamente por 72 e 240 horas. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.....	70
Figura 44: Micrografias do AID UNS S32304 simuladas termicamente. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II. Aporte de (a) 1,0 KJ/mm e (b) 3,0 KJ/mm.....	71
Figura 45: Micrografias do AID UNS S32750 simuladas termicamente. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II. Aporte de (a) 1,0 KJ/mm e (b) 3,0 KJ/mm.....	71
Figura 46: Quantificação de fases das amostras tratadas termicamente por 24 horas.	73
Figura 47: Quantificação de fases das amostras tratadas termicamente a 1000 e 1100 °C por 72 e 240 horas para o AID UNS S32304.....	74
Figura 48: Quantificação de fases das amostras tratadas termicamente a 1000 e 1100 °C por 72 e 240 horas para o AID UNS S32750.....	75
Figura 49: Quantificação de fases das amostras simuladas termicamente.....	76
Figura 50: Superfícies das amostras como recebidas após ensaio de corrosão.	84
Figura 51: Superfícies das amostras tratadas termicamente por 24 horas após ensaio de corrosão.	85
Figura 52: Superfícies das amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas após ensaio de corrosão.....	86
Figura 53: Superfícies das amostras simuladas termicamente após ensaio de corrosão.	87
Figura 54: Micrografias das amostras tratadas termicamente por 24 horas.	90
Figura 55: Quantificação de ferrita por temperatura das amostras tratadas termicamente por 24 horas.	90
Figura 56: Micrografias das amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas.	92
Figura 57: Quantificação da fração volumétrica de ferrita por tratamentos térmico (considerando temperatura e tempo) do AID UNS S32304.....	92
Figura 58: Quantificação da fração volumétrica de ferrita por tratamentos térmico (considerando temperatura e tempo) do AID UNS S32750.....	93
Figura 59: Presença de intermetálicos nas amostras tratadas a 1000 °C do AID UNS S32750.	93
Figura 60: Micrografias simuladas termicamente.	95
Figura 61: Quantificação de ferrita por aporte térmico das amostras simuladas termicamente.	95
Figura 62: Micrografia das amostras simuladas termicamente com aporte de 3,0 KJ/mm.	95
Figura 63: Comparação das micrografias das amostras com taxas de resfriamento semelhantes.....	97
Figura 64: Micrografias das amostras simuladas termicamente com presença de nitretos com aporte térmico de 1,0 KJ/mm.	98
Figura 65: Micrografia das amostras simuladas termicamente com aporte térmico de 1,0 KJ/mm.	98
Figura 66: Dureza das amostras tratadas termicamente por 24 horas.	100

Figura 67: Dureza das amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas.	101
Figura 68: Dureza das amostras simuladas termicamente.....	102
Figura 69: Correlação entre microdureza das fases e temperatura de recozimento por 24 horas para o AID UNS S32304.	103
Figura 70: Correlação entre microdureza das fases e temperatura de recozimento por 24 horas para o AID UNS S32750.	103
Figura 71: Correlação entre microdureza das fases e tempo de tratamento a 1000 °C para o AID UNS S32304.....	104
Figura 72: Correlação entre microdureza das fases e tempo de tratamento a 1100 °C para o AID UNS S32304.....	104
Figura 73: Correlação entre microdureza das fases e tempo de tratamento a 1000 °C para o AID UNS S32750.....	105
Figura 74: Correlação entre microdureza das fases e tempo de tratamento a 1100 °C para o AID UNS S32750.....	105
Figura 75: Correlação entre microdureza das fases e aporte térmico obtidas por simulação térmica pra o AID UNS S32304.	106
Figura 76: Correlação entre microdureza das fases e aporte térmico obtidas por simulação térmica pra o AID UNS S32750.	106
Figura 77: Gráfico do PRE _N das fases austenita e ferrita do AIDs em função do tratamento térmico.....	107
Figura 78: Relação entre densidade de pite e em função da temperatura de tratamento térmico.	109
Figura 79: Localização do pite na fase das amostras tratadas termicamente por 24 horas. Ataque NaOH 20%.	110
Figura 80: Gráfico do PRE _N das fases austenita e ferrita do AID UNS S32304 em função do tempo de tratamento térmico.....	111
Figura 81: Gráfico do PRE _N das fases austenita e ferrita do AID UNS S32750 em função do tempo de tratamento térmico.....	112
Figura 82: Relação entre densidade de pite e tempo de tratamento térmico para o AID UNS S32304.	113
Figura 83: Relação entre densidade de pite e tempo de tratamento térmico para o AID UNS S32750.	114
Figura 84: Localização do pite na fase das amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas. Ataque NaOH 20%.	115
Figura 85: Gráfico do PRE _N das fases austenita e ferrita dos AIDs simulados termicamente.	116
Figura 86: Localização do pite na fase das amostras simuladas termicamente. Ataque NaOH 20%.	117

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição Química dos AIDs mais comuns. Adaptado de [16].	23
Tabela 2: Identificação das amostras tratadas termicamente.	54
Tabela 3: Identificação dos corpos de prova simulados.	55
Tabela 4: Composição química dos AIDs estudados.	59
Tabela 5: Frações Volumétricas simuladas dos AID estudados.	60
Tabela 6: Taxa de resfriamento dos AIDs tratados termicamente.	63
Tabela 7: Taxa de resfriamento dos AIDs simulados termicamente.	65
Tabela 8: Quantificação de fases das amostras tratadas termicamente por 24 horas.	72
Tabela 9: Quantificação de fases das amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas.	74
Tabela 10: Quantificação de fases das amostras simuladas termicamente.	75
Tabela 11: Análise química das fases austenita e ferrita por EDS e cálculo do PRE _N das amostras tratadas por 24 horas.	77
Tabela 12: Análise química das fases austenita e ferrita por EDS e cálculo do PRE _N das amostras tratadas por 72 e 240 horas.	77
Tabela 13: Análise química das fases (EDS) e cálculo do PRE _N das amostras simuladas termicamente.	78
Tabela 14: Dureza para os tratamentos térmicos por 24 horas.	79
Tabela 15: Dureza para os tratamentos térmicos por 72 e 240 horas.	79
Tabela 16: Dureza para as simulações térmicas.	80
Tabela 17: Microdureza das amostras tratadas por 24 horas.	81
Tabela 18: Microdureza para os tratamentos térmicos por 72 e 240 horas.	81
Tabela 19: Microdureza para as simulações térmicas.	82
Tabela 20: Densidade de Pites das amostras tratadas por 24 horas.	82
Tabela 21: Densidade de Pites das amostras tratadas por 72 e 240 horas.	83
Tabela 22: Densidade de pites correspondente a simulação térmica.	83
Tabela 23: Comparação entre a composição química dos materiais e as especificações dos fabricantes.	88
Tabela 24: Valores calculados de PRE _N e dos AIDs modernos:	88

“Quem tenta incessantemente alcança.”

Vinny Santa Fé

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex (AIDs) tem como sua principal característica a microestrutura formada por frações volumétricas iguais (1:1) de ferrita (δ) e austenita (γ) [1,2]. Devido sua microestrutura característica, os AIDs apresentam excelente combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão, sendo usados comumente em indústrias químicas, petroquímicas, navais e nucleares [3,4]. Os AIDs são classificados de acordo com seu Pitting Resistance Equivalente Number ($PRE_N = \%Cr + 3,3*\%Mo + 16*\%N$), de tal forma que quanto maior o valor do PRE_N maior a resistência à corrosão por pites do AID [5].

O comportamento de partição desses três elementos (cromo, molibdênio e nitrogênio) nas fases ferrita (δ) e austenita (γ), bem como a fração volumétrica destas são parâmetros de suma importância no controle da resistência a corrosão dos AIDs [6]. No entanto, processos de fabricação ou durante um processo de soldagem, o particionamento dos elementos nas fases, e as frações volumétricas das fases ferrita (δ) e austenita (γ) podem sofrer modificações, prejudicando a resistência à corrosão do AID [7,8]. Durante um ciclo térmico, a liga é aquecida em altas temperaturas, mantida por um certo tempo, e resfriada à temperatura ambiente. No processo de aquecimento e permanência ocorre a ferritização total (ou parcial) da liga, e durante o resfriamento, a austenita irá se formar a partir da ferrita (δ). A microestrutura final irá depender da temperatura de pico, do tempo de permanência nesta temperatura e da taxa de resfriamento [6,9]. Dentre esses parâmetros, a taxa de resfriamento entre 1200 e 800 °C (Δt_{12-8}) é a mais importante, devido a precipitação de fases indesejáveis, tais como: austenita secundária (γ_2), fase sigma (σ), fase chi (χ) e nitretos de cromo (Cr_2N e CrN) [10,11]. Essas fases secundárias prejudicam a resistência à corrosão dos AIDs.

Desta forma, o presente estudo tem como objetivo correlacionar a microestrutura obtida por simulação da Zona Termicamente Afetada, correspondente aquela obtida em soldagem, a qual equivale a um regime de não-equilíbrio, com a microestrutura obtida em um regime de equilíbrio (recozimento), e determinar como a simulação e o tratamento térmico afetam o particionamento dos elementos (cromo, molibdênio e nitrogênio), as frações volumétricas das fases ferrita (δ) e austenita (γ), a dureza e microdureza das fases, e a resistência à corrosão por pites de dois tipos de AIDs, um lean duplex UNS S32304, com $PRE_N = 25,6$ e um super duplex UNS S32750, com $PRE_N = 40,8$.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são aços de alta liga do sistema Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, contendo pelo menos 10,5% de cromo, entre outros elementos de liga. O cromo é o principal elemento químico responsável pela resistência à corrosão nos aços inoxidáveis [12]. Desta forma, o contato do cromo com o oxigênio da atmosfera forma espontaneamente uma fina película protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3). Esta camada de óxido possui grande aderência, impermeabilidade, estabilidade e promove excelente proteção contra meios corrosivos [13]. Em função de sua resistência à oxidação e à corrosão, propriedades mecânicas a temperaturas elevadas e tenacidade, os aços inoxidáveis são utilizados em diversas áreas, como por exemplo na indústria óleo e gás [14].

A forma mais simples e mais usada para classificar os aços inoxidáveis é fundamentada na microestrutura que apresentam à temperatura ambiente. Nessas condições são considerados cinco grupos [1]:

- a) Aços Inoxidáveis Austeníticos: São ligas a base de ferro, cromo (16-30%) e níquel (8-35%), com teor de carbono, em geral, inferior a 0,08%, não magnéticas, e caracterizadas pela predominância da fase austenita (γ), que possui estrutura cúbica de face centrada (CFC). A microestrutura austenítica característica destes aços, tem sua formação favorecida pela adição de elementos de liga estabilizadores da austenita (γ) que são os elementos gamagênicos, como níquel, manganês e nitrogênio. Estas ligas possuem boa usinabilidade e tenacidade em baixas temperaturas. Incluem-se nesta família: AISI 301, 304, 304L, 316, 316L, entre outros [1,14].
- b) Aços Inoxidáveis Ferríticos: São ligas de Fe-Cr, e caracterizam-se pela predominância da fase ferrita (δ), que possui estrutura cúbica de corpo centrada (CCC). Normalmente possuem teores de cromo mais elevado do que os aços martensíticos e têm, naturalmente, menores teores de carbono. São ligas ferromagnéticas e possuem boa ductilidade e formabilidade, entretanto a tenacidade pode ser

limitada a baixas temperaturas. Alguns graus são: AISI 405, 430, 430F, 446, 502, entre outros [1,2].

- c) Aços Inoxidáveis Martensíticos: São ligas de Fe-Cr contendo Cr entre 11 e 18%, e com teor de carbono, em geral, acima de cerca de 0,1%, garantindo a obtenção da microestrutura martensítica após o resfriamento. São ferromagnéticos e endurecíveis por tratamento térmico de têmpera. Nesta classe existem ainda os aços denominados “supermartensíticos”, os quais possuem carbono abaixo de 0,1% e teores extra baixos de elementos residuais. Incluem-se nesta família os aços: AISI 403, 410, 414, 416, 420, entre outros [1].
- d) Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação: Ligas ferro, cromo (12-17%), níquel (4-8%), molibdênio (0-2%), que contêm adições de elementos de liga que permitem o endurecimento da martensita de baixo carbono pela precipitação de compostos intermetálicos (alumínio, cobre, titânio, vanádio e/ou nióbio) [1].
- e) Aços Inoxidáveis Ferrítico-Austenítico (Duplex): são ligas contendo microestrutura de austenita e ferrita em frações volumétricas praticamente iguais. Essas frações são obtidas pela composição balanceada de ferro, cromo (18-27%), níquel (4-7%) e molibdênio (1-4%). Incluem-se nesta família: AISI 329, UNS S32304, S31803, entre outros [1]. Esta classe de aço inoxidável será o material a ser estudado nesta dissertação.

2.2. AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex, ou AID, como também são conhecidos, são ligas do sistema Fe-Cr-Ni, na faixa de composição: 18,5-27% de cromo e 4-8% de níquel, carbono menor que 0,08% e, ainda, com adições de molibdênio e nitrogênio [2]. Os AIDs têm como principal característica a microestrutura bifásica de ferrita (δ), com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), e austenita (γ), com estrutura cúbica de face centrada (CFC) [15]. A proporção ideal dessas fases é de

aproximadamente 1:1, a qual é alcançada com a adição de elementos de liga estabilizadores da fase ferrítica (ferritizantes) e de elementos estabilizadores da fase austenítica (austenitizantes), favorecendo a formação de uma fase em detrimento da outra, conferindo-lhes suas propriedades mecânica, tais como: boa resistência à corrosão sob tensão, alta resistência à corrosão intergranular, excelentes propriedades mecânicas e boa soldabilidade [15,16,17]. A fração volumétrica de cada fase e suas propriedades mecânicas serão em função da composição química e do processamento termomecânico [18]. A Figura 1 mostra uma microestrutura típica de um aço inoxidável duplex, onde se observa a fase ferrita (δ) em cinza escuro e a fase austenita (γ) em cinza claro.

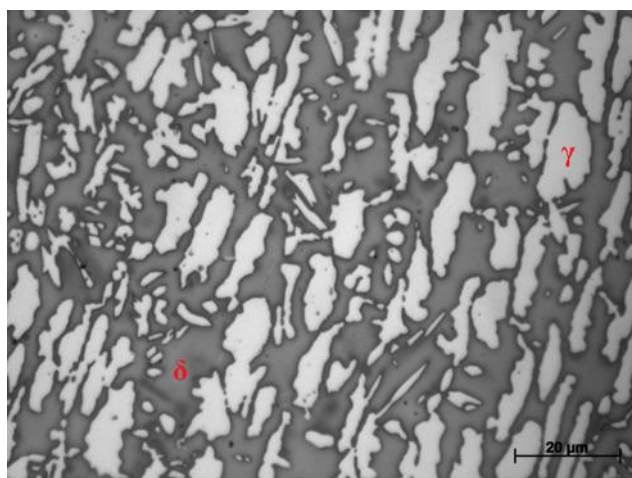


Figura 1: Microestrutura típica dos AIDs. Ferrita (δ) em cinza escuro e austenita (γ) em cinza claro. Aumento de 500x. Ataque Beraha Modificado II.

As propriedades mecânicas são derivadas da relação percentual entre as fases ferrita (δ) e austenita (γ). Enquanto a ferrita (δ) é uma fase relativamente frágil, podendo apresentar resistência à corrosão sob tensão, a austenita (γ) é dúctil e pode vir a sofrer corrosão sob tensão. Foi demonstrado que essas propriedades não são simplesmente resultados de uma lei de misturas, mas sim da sinergia e interação entre as fases e os elementos de liga [16,17].

Os elementos de liga também podem ser classificados pela capacidade de estabilizar uma fase. Elementos gamagênicos ou austenitizantes, são elementos estabilizadores de austenita: Ni, C, N, Cu, Mn e Co, e elementos alfa-gênicos, ou ferritizantes, estabilizadores de ferrita: Cr, Mo, Si, Nb, V, W, Ti, Ta e Al [19].

Os AIDs possuem diversas classificações e uma forma de classificação é utilizar a resistência à corrosão por pites, ou PRE_N (*Pitting Resistance Equivalent Number*). Este índice é calculado utilizando a Equação 1 e Equação 2 abaixo. A

diferença entre as duas equações é a consideração do efeito do tungstênio (W) (Equação 2).

$$PRE_N = Cr(\%) + 3,3 * Mo(\%) + 16 * N(\%) \quad \text{Equação 1}$$

$$PRE_W = Cr(\%) + 3,3 * (Mo(\%) + 0,5 * W(\%)) + 16 * N(\%) \quad \text{Equação 2}$$

Os AIDs com maiores teores de Cr, Mo e N, e contendo Cu e W, em menor teor, alcançam um valor de $PRE_N \geq 40$. O que lhes concede propriedades mecânicas e resistência à corrosão superiores, estes aços são denominados aços inoxidáveis superduplex (AIDS) [20]. A relação entre a resistência à corrosão e o percentual de cromo nos diferentes tipos de aços, é descrita na Figura 2.

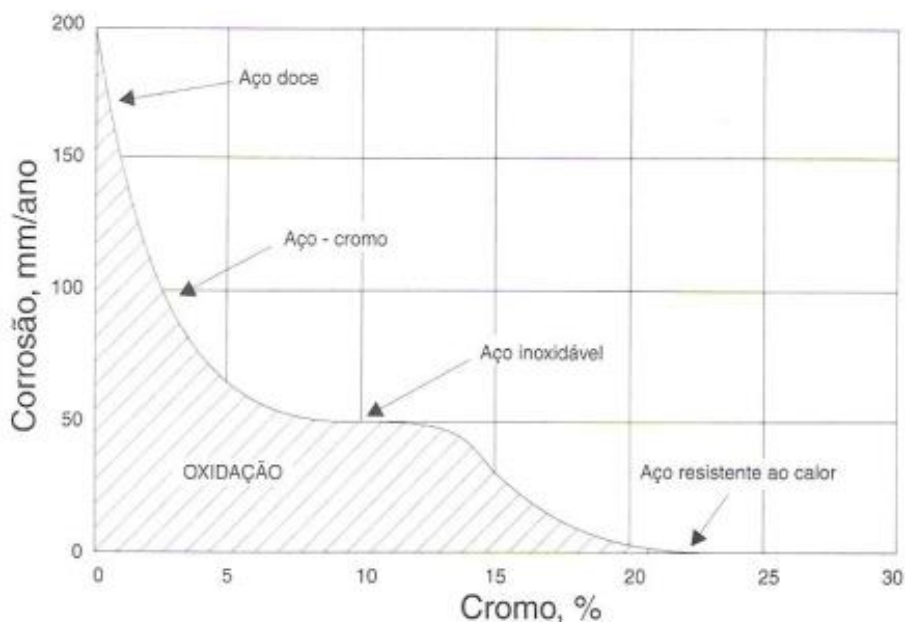


Figura 2: Relação entre a passividade de diferentes tipos de aço com relação ao teor de cromo, quando expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial. Adaptado de [21].

É possível observar na Tabela 1 a composição química típica dos AIDs e AISDs comerciais mais comuns, estando destacado em negrito os AIDs que serão estudados neste presente trabalho.

Tabela 1: Composição Química dos AIDs mais comuns. Adaptado de [16].

<i>UNS</i>	S32304	S31803	S32750	S32760
------------	---------------	--------	---------------	--------

<i>Nome Comercial</i>	SAF 2304	SAF 2205	SAF 2507	ZERON 100
<i>Cr (%)</i>	23	22	25	25
<i>Ni (%)</i>	4,0	5,3	7,0	7,0
<i>Mo (%)</i>	0,2	3,0	3,8	3,6
<i>N (%)</i>	0,10	0,17	0,27	0,25
<i>C (%)</i>	0,03	0,03	0,03	0,03
<i>Outros (%)</i>	-	-	1,5 Cu	0,7 Cu 0,7 W
<i>PRE_{N,W}</i>	25	35	42	41

2.2.1. PRINCIPAIS EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX NO PROCESSO DE CORROSÃO

2.2.1.1. CROMO (Cr)

O cromo (Cr) é um elemento ferritizante, ou seja, estabiliza a ferrita (δ) nos AIDs. A influência do Cr na estabilidade do campo ferrítico é quantificada por uma equação empírica denominada cromo equivalente (Cr_{eq}). Esta equação considera o efeito do cromo e de outros elementos de liga na estabilização do campo ferrítico [14]:

$$Cr_{eq} = Cr(\%) + Mo(\%) + 0,7 * Nb(\%) \quad \text{Equação 3}$$

Um dos principais objetivos da adição de cromo é melhorar a resistência à corrosão pela formação de uma película fina protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3) que é responsável pela passivação do aço. Quanto maior for o teor de cromo, maior será a estabilidade do filme passivo protetor, aumentando a sua resistência à corrosão. Em contrapartida, uma vez aumentado o teor de cromo, este pode provocar a precipitação de fases deletérias que reduzirão as propriedades mecânicas do material, bem como a sua resistência à corrosão. No caso dos AIDs o teor mínimo de cromo é de 20%, percentagem muito maior quando comparada aos 11,5% dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos [22,23].

2.2.1.2. NÍQUEL (Ni)

De forma oposta ao cromo, o níquel (Ni) é um elemento austenizante, isto é, estabilizador da austenita (γ) nos AIDs. A Equação 4, também obtida de forma empírica, envolve o níquel e outros elementos gamagênicos que estabilizam o campo austenítico [22], esta equação é conhecida como níquel equivalente (Ni_{eq}):

$$Ni_{eq} = Ni(\%) + 35 * Cr(\%) + 20 * N(\%) + 0,25 * Cu(\%) \quad \text{Equação 4}$$

A adição de níquel promove a mudança da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) para cúbica de face centrada (CFC), como representado esquematicamente na Figura 3.

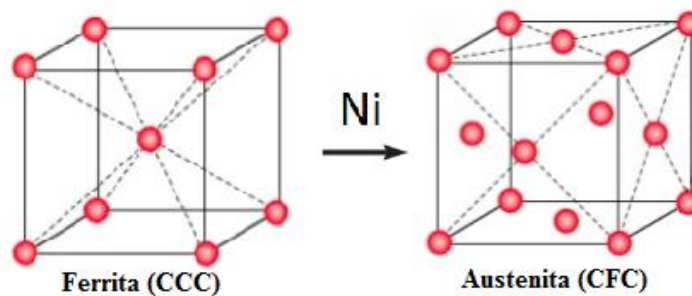


Figura 3: Mudança da estrutura cristalina CCC para CFC pela adição de níquel. Adaptado de [24].

Um aumento no teor de níquel pode vir a ser prejudicial, pois o mesmo pode alterar a fração de austenita para valores acima de 50%, enriquecendo a ferrita com elementos como Cr e Mo, que ao serem expostos a temperaturas entre 650-1000°C irão favorecer a precipitação de fases intermetálicas, tais como a fase sigma (σ) e fase alfa' (α'), que são fases deletérias nos AIDs.

De um modo geral, a presença de níquel favorece as propriedades em corrosão da liga, reduzindo a corrente de passivação (I_{pass}), no entanto, nos AIDs o principal papel do níquel é controlar o equilíbrio das fases e o particionamento dos elementos de liga presentes no aço entre as fases [22].

As equações de cromo e níquel equivalente, são usadas como eixos para o diagrama de Schaeffler (Figura 4), que é usado na previsão da microestrutura da zona de fusão com base na composição química do metal base e do metal de adição em aços inoxidáveis [25].

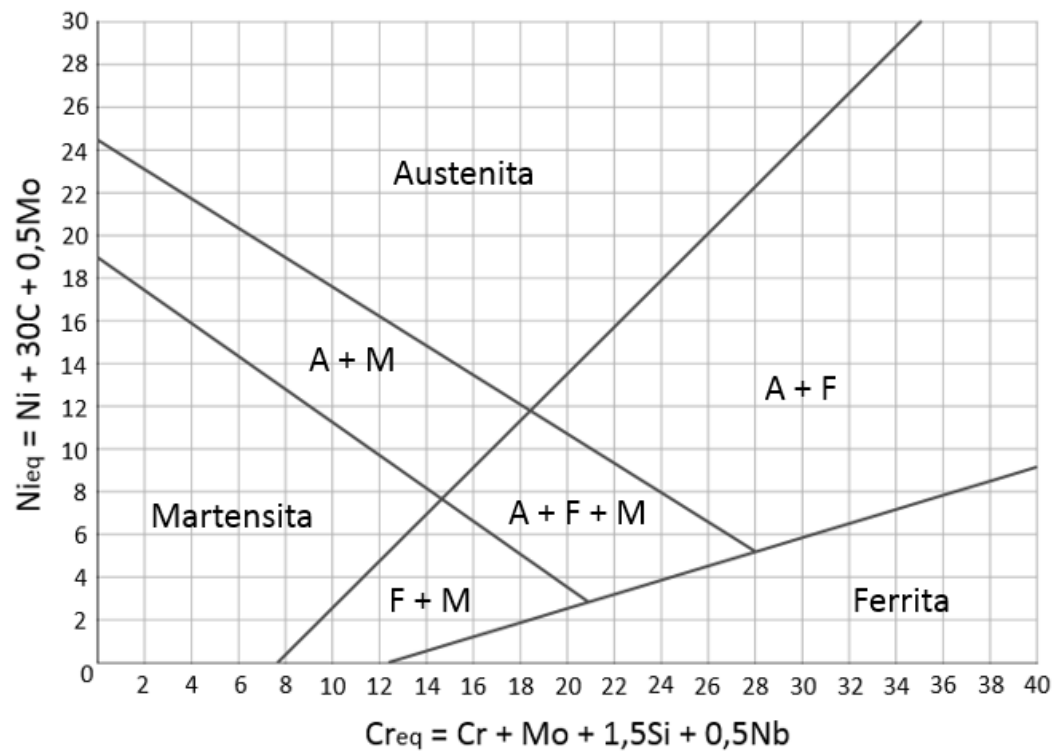
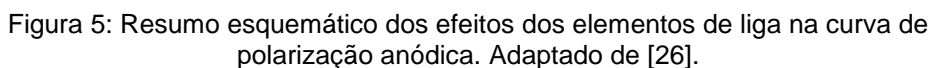


Figura 4: Diagrama de Schaeffler. Adaptado de [25].

2.2.1.3. MOLIBDÊNIO (Mo)

A influência benéfica do molibdênio em AIDs sobre a resistência à corrosão por pites e frestas em solução de cloreto já é bem conhecida [22]. A participação do molibdênio, bem como de outros elementos de liga, na resistência à corrosão dos AIDs pode ser observada na curva de polarização (Figura 5).



Em ambientes salinos (de água do mar) com temperaturas elevadas, recomenda-se a adição de pelo menos 3% de molibdênio para evitar a corrosão por frestas. Limites superiores a 4% tendem a favorecer a precipitação da fase intermetálica deletéria sigma (σ), diminuindo a resistência do material à corrosão [28].

A adição de tungstênio nos AIDs, até 2%, tem como objetivo aumentar a resistência a corrosão por pites e por frestas, sendo este elemento de liga responsável por estender o alcance do potencial de passivação do aço e diminuir a corrente de passivação, como mostrado na Figura 5 [29].

O tungstênio também é conhecido por aumentar a probabilidade de precipitação de intermetálicos na faixa de temperatura de 700-1000°C, e incentiva a formação de austenita secundária em metais de solda [30]. Quanto a formação da fase intermetálica sigma (σ) o tungstênio é termodinamicamente equivalente ao Mo, mas não cineticamente [30]. Contudo a presença do tungstênio em teores entre 1-3% demonstrou restringir a formação da fase intermetálica sigma (σ) nos contornos de grãos, precipitando-se intragranularmente. Isto ocorre pelo fato do átomo de tungstênio ser grande, dificultando a difusão tanto do molibdênio quanto do tungstênio para o contorno de grão, favorecendo a nucleação do intermetálico sigma (σ) no interior do grão [31]. Apesar disso, metais de solda contendo tungstênio mostraram formar a fase intermetálica chi (χ) mais rapidamente que metais de solda sem a adição deste elemento. De tal forma que, em um AID com 4% de molibdênio, o tungstênio não deve ser excedido de 1% [22].

2.2.1.5. MANGANÊS (Mn)

O manganês é um elemento de liga austenitizante para os aços inoxidáveis austeníticos, porém para os AIDs o manganês aparentemente promove a estabilização tanto a austenita quanto a ferrita [32]. Observa-se que o manganês não é considerado nas equações de cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}), Equações 3 e 4, respectivamente. Indicando assim que a sua influência não é relevante dentro do conceito de Cr e Ni equivalente. Contudo o manganês pode aumentar tanto a faixa de temperatura, como a taxa na qual a precipitação da fase intermetálica sigma (σ) pode ocorrer [26].

A adição de manganês nos AIDs tem por finalidade aumentar a resistência mecânica sem comprometer a ductilidade, e ainda, aumentar a resistência à abrasão e ao desgaste [28]. Além disso, o manganês aumenta a solubilidade do nitrogênio na austenita (γ), permitindo um aumento no teor de nitrogênio. Porém a adição demasiada de manganês de 3% e 6%, para teores de nitrogênio de 0,1% e 0,23%, respectivamente, diminuem significativamente a temperatura crítica de pite (TCP). Isto ocorre pelo aumento da formação das inclusões de sulfeto de manganês (MnS), que precipitam nos contornos de grãos, servirem como pontos preferenciais de iniciação da corrosão por pites [26]. De tal forma que, a adição combinada de manganês e nitrogênio deve ser respeitada, afim de conferir aumento na resistência a corrosão por pites nos AIDs, e neutralizando os problemas associados ao manganês [33].

2.2.1.6. NITROGÊNIO (N)

A adição de nitrogênio nos AIDs tem como principais efeitos, aumentar a resistência a corrosão por pites e a resistência mecânica e, estabilizar a austenita. O nitrogênio tem influência semelhante ao cromo e ao molibdênio na corrosão por pites (Figura 5), movendo o potencial para uma condição mais nobre e aumentando a faixa do potencial de passivação. Este efeito é reforçado na presença de molibdênio. É sugerido que o molibdênio e o nitrogênio possuem influência sinérgica sobre as características de resistência à corrosão por pites [34]. O fator proposto para o nitrogênio em relação ao PRE_N varia entre 13 e 30, entretanto o valor mais utilizado para os AIDs é 16, vide Equação 1 e Equação 2.

No decorrer de uma passivação prolongada de um AID em soluções ácidas (4M HCl, por exemplo), foi observado o enriquecimento de nitrogênio na superfície do metal, o que explica como o nitrogênio pode influenciar na re-passivação [35]. Para se quebrar um filme passivo de um AID, a densidade de corrente anódica deve ser muito alta, e em soluções ácidas, o nitrogênio impede que a corrente atinja valores elevados. Essa natureza inibidora do nitrogênio se deve, possivelmente, pelo enriquecimento superficial de átomos de nitrogênio, combinando-se com íons de hidrogênio formando íons amônios (NH_4). Esta é uma reação catódica, sendo muito lenta em potenciais elevados afim de equilibrar a dissolução anódica do metal, permitindo o enriquecimento superficial do nitrogênio, levando ao efeito inibidor observado [36].

Outra propriedade importante do nitrogênio é a eficácia de estabilizar os AIDs evitando a precipitação de fases intermetálicas deletérias, como sigma (σ) e chi (χ) [22], reduzindo o teor de cromo. Foi sugerido [37] que o aumento do teor de nitrogênio reduz a precipitação de nitretos. Isto pode parecer contraditório, mas é devido ao aumento na fração volumétrica de austenita, e, portanto, a redução na distância entre as ilhas austeníticas, uma vez que a nucleação de nitretos ocorre nas discordâncias, inclusões contornos de grão (δ/δ) e interfaces (δ/γ).

O nitrogênio, assim como o carbono, aumenta a resistência mecânica nos aços inoxidáveis, pois são endurecedores por solução sólida. No entanto o carbono é indesejável nos aços inoxidáveis, devido ao risco de sensitização. Desta forma, como o nitrogênio é um elemento austenitizante, a adição deste elemento nos AIDs suprime a dissolução da austenita e incentiva sua formação em regiões que foram submetidas a temperaturas ferritizantes seguidas de resfriamento rápido, como por exemplo a zona termicamente afetada (ZTA) em juntas soldadas [31].

Comparando-se as diferentes composições químicas dos AIDs (Tabela 1), se observa que a classe superduplex contém teores mais elevados de nitrogênio do que as outras classes de duplex. Este teor mais elevado de nitrogênio deve-se a presença de um maior teor de elementos de liga presente nestes aços, em particular do teor de cromo, como pode ser observado na Figura 6. Para menores teores de cromo e molibdênio, o limite de solubilidade do nitrogênio pode ser atingindo, levando a formação de gases durante a solidificação [22].

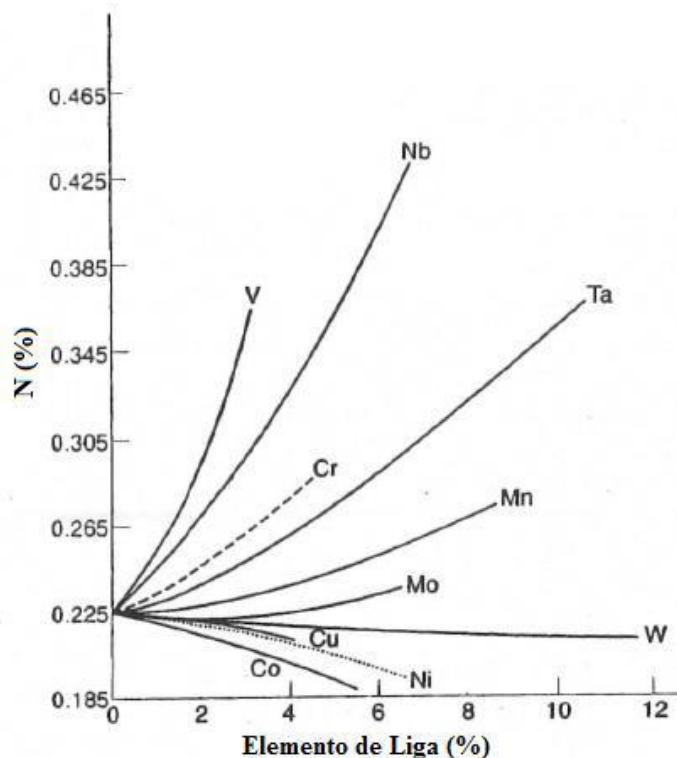


Figura 6: Efeito dos elementos de liga sobre a solubilidade do nitrogênio na fase líquida da liga: Fe-18% Cr-8% Ni, à 1600°C e 1 atm. Adaptado de [22].

2.2.1.7. COBRE (Cu)

Nos AIDs a adição de cobre é limitada a cerca de 2%, uma vez que níveis mais elevados reduzem a ductilidade à quente. Além disso, o cobre melhora a usinabilidade em aços com baixo teor de oxigênio e enxofre, e pode levar ao endurecimento por precipitação após exposição à faixa de temperatura de 300-600°C, devido a precipitação de partículas finas ricas em cobre [22,28]. Esses precipitados vêm sendo estudados para melhorar a resistência à corrosão por abrasão em bombas centrífugas em AIDs [38].

2.2.1.8. Silício (Si)

Altos teores de silício aumentam a resistência à corrosão e reduzem as falhas devido à corrosão sob tensão. Em condições de serviço em ácido nítrico a presença de silício também, aumenta a resistência a oxidação a altas temperaturas [26]. Contudo, favorece a formação da fase sigma (σ), conforme Figura 7, por esta razão é sugerido que teor de Si seja mantido em valores inferiores a 1% [28].

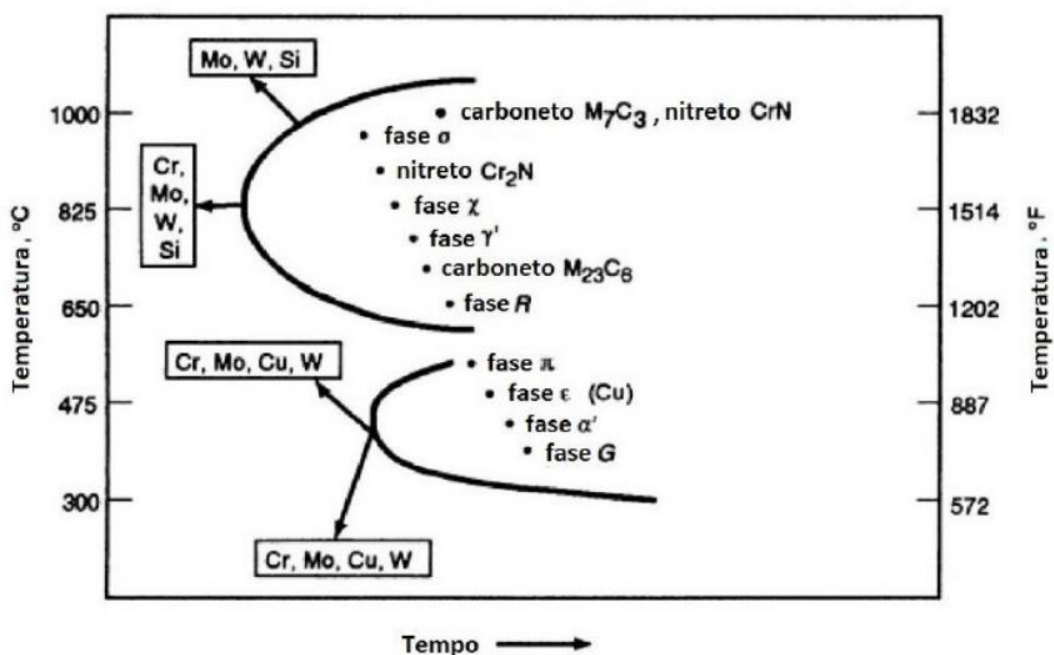


Figura 7: Efeito dos elementos de liga na precipitação de fases intermetálicas nos AIDs. Adaptado de [38].

2.2.1.8. CARBONO (C), ENXOFRE (S) e FÓSFORO (P)

O teor de carbono nos AID é limitado a no máximo 0,03%, principalmente para suprimir a precipitação de carbeto rico em cromo, que podem atuar como locais de iniciação de corrosão por pites e ataques intergranulares (sensitização) [35]. Do mesmo modo, teores de enxofre e fósforo são controlados, de modo a evitar problemas relacionados a formação de trincas a quente durante a solidificação do metal de solda e a formação de sulfetos de baixo ponto de fusão, tais como FeS e NiS, que influenciam o surgimento de trincas à quente, como a de liquação [26].

2.3.PRECIPITAÇÃO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX DURANTE O RESFRIAMENTO

Além da ferrita (δ) e austenita (γ), outras fases podem precipitar nos AIDs quando submetidos a faixa de temperatura entre 300-1000°C [15]. Esta exposição pode decorrer das condições de serviço, ou de manutenção e fabricação, como por exemplo, ciclos térmicos de soldagem, tratamentos térmicos e/ou termomecânicos. Na figura representada abaixo é possível observar as principais fases intermetálicas que podem vir a precipitar nos AIDs:

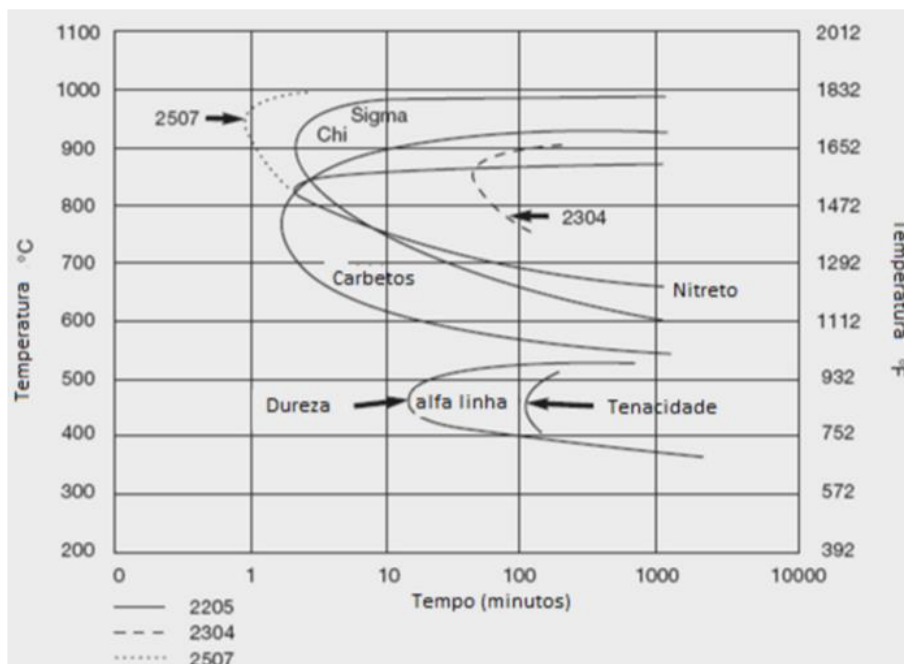


Figura 8: Comparação na cinética de precipitação entre diferentes AIDs [15].

Essas fases intermetálicas, não magnéticas, tendem a afetar os AIDs reduzindo as propriedades mecânicas, como queda da tenacidade, da ductilidade e resistência à corrosão do material, com aumento da dureza. As fases mais prejudiciais são aquelas mais ricas em cromo e molibdênio, devido, principalmente, a capacidade de remover quantidades de cromo nas regiões adjacentes a elas na matriz [14]. Nos tópicos a seguir será dado ênfase as fases: austenita secundária (γ_2), fase sigma (σ) e nitretos de cromo (Cr_2N e CrN).

2.3.1. AUSTENITA SECUNDÁRIA (γ_2)

A partir do campo ferrítico, durante um resfriamento rápido, parte da ferrita irá se transformar em austenita primária (γ_1). Caso esse resfriamento seja muito rápido, a formação de austenita primária (γ_1) pode ser afetada promovendo uma microestrutura com alta fração volumétrica de ferrita metaestável. Assim, durante o reaquecimento, seja por um tratamento térmico ou devido ao processo de soldagem, poderá ocorrer formação de austenita secundária (γ_2) [13].

No caso do metal de solda de um AID, ocorrem dois tipos de austenita secundária (γ_2). Uma que se forma na faixa de temperatura de 800-900°C, nas interfaces ferrita/austenita (δ/γ), e outra que se forma na faixa de temperatura de 800-1000°C, no interior da ferrita (δ), na forma de finas partículas aciculares. A nucleação intragranular deste tipo de austenita ocorre a partir das discordâncias e nas inclusões presentes na liga [39].

Estudo [40] realizado sobre a formação da austenita secundária (γ_2) durante um processo de soldagem mostrou que os teores de cromo, molibdênio e nitrogênio da austenita secundária (γ_2) formada no metal de solda são menores que os da austenita (γ_1) previamente formada. É sugerido que a precipitação cooperativa de nitreto de cromo (Cr_2N) e da austenita secundária (γ_2) tem relação direta com os baixos teores de cromo e nitrogênio da austenita secundária (γ_2), uma vez que o nitreto retira esses elementos da ferrita, que irá se transformar em austenita secundária (γ_2) empobrecida [41]. Desta forma, a precipitação de austenita secundária (γ_2) leva a uma redução da resistência à corrosão localizada.

Na zona termicamente afetada (ZTA) a formação de austenita secundária (γ_2) está relacionada com a dissolução dos precipitados de nitreto de cromo (Cr_2N). Desta forma, o nitrogênio liberado na dissolução, na faixa de temperatura de 1000-1200°C, promove a formação de austenita secundária (γ_2) [42].

Duas morfologias (Figura 9 e Figura 10) diferentes da austenita secundária (γ_2) ao submeter o AID UNS S31803 a tratamentos térmicos entre 800 e 900°C, foram observadas [43].

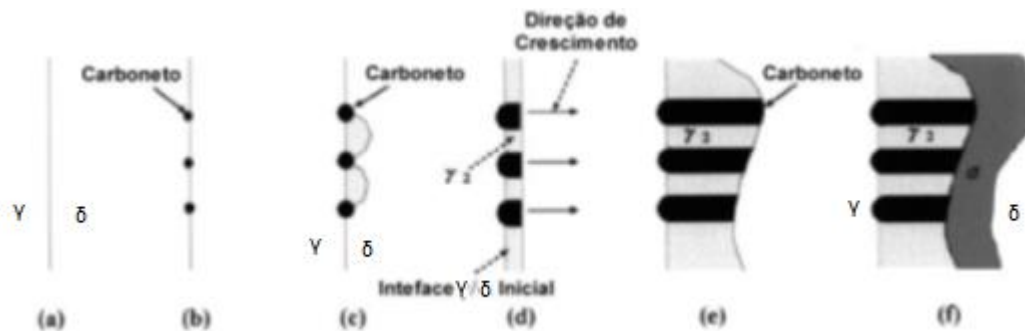


Figura 9: Precipitação cooperativa de carboneto ($M_{23}C_6$) e austenita secundária (γ_2) a partir da interface austenita/ferrita (γ/δ), seguida da precipitação de sigma (σ). Adaptado de [43].

O crescimento lamelar da austenita secundária (γ_2) acompanhado do carboneto ($M_{23}C_6$) a partir da interface austenita/ferrita (γ/δ), segundo a reação eutetóide: $\delta \rightarrow Cr_{23}C_6 + \gamma_2$, como observado na Figura 9. Esta reação, retira o cromo da ferrita (δ), tornando a ferrita (δ) empobrecida de cromo, a qual transforma-se em austenita secundária (γ_2). A austenita secundária por sua vez, rejeita cromo para a ferrita (δ) adjacente, proporcionando o crescimento de carbonetos, e, assim, estabelecendo o crescimento cooperativo das duas fases. No entanto, devido ao reduzido teor de carbono nos AIDs, a precipitação de carbonetos é limitada, dando origem a uma segunda reação eutetóide: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ [43].

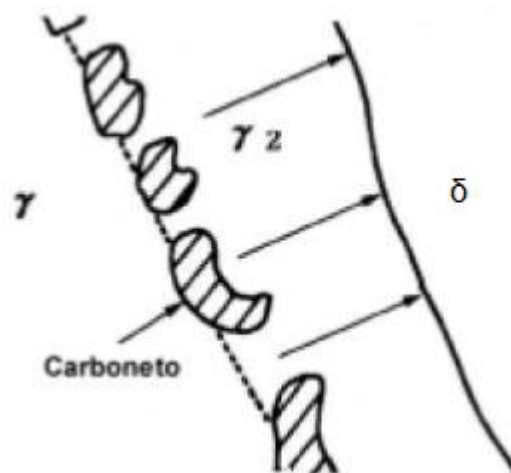


Figura 10: Diagrama esquemático da precipitação de carboneto ($M_{23}C_6$) na interface austenita/ferrita (γ/δ), seguida do crescimento de austenita secundária (γ_2). Adaptado de [43].

A segunda morfologia está mostrada na Figura 10, e observa-se a presença do carboneto ($M_{23}C_6$) no formato de “larva” na interface original austenita/ferrita (γ/δ), e o crescimento de austenita secundária (γ_2) dentro da ferrita (δ) [43].

A precipitação cooperativa de nitreto de cromo (Cr_2N) e da austenita secundária (γ_2) tem relação direta com os baixos teores de cromo e nitrogênio da austenita secundária (γ_2), uma vez que o nitreto empobrece a ferrita desses elementos, tornando-se austenita secundária (γ_2) empobrecida [39]. Desta forma, a precipitação de austenita secundária (γ_2) leva a uma redução da resistência à corrosão localizada [40].

2.3.2. FASE SIGMA (σ)

A fase sigma (σ) é uma fase não-magnética, com estrutura cristalina tetragonal e é composta por ferro, molibdênio e cromo [19].

De um modo geral, a faixa de temperatura de precipitação desta fase intermetálica situa-se entre 600-950 °C, dependendo da composição química da liga.

Nos AIDs a ferrita (δ) é metaestável nesta faixa de temperatura (600-950 °C) e, além disso, a ferrita (δ) possui um teor de elementos superior permitindo formar a fase sigma (σ). Desta forma, a precipitação desta fase ocorre pela decomposição de ferrita (δ), a qual geralmente ocorre por nucleação e crescimento pela reação eutetóide: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ [43,44]. É mostrado de forma esquemática as curvas de transformação em C para teores de 1 e 5% de fase sigma (σ) para o AID UNS S31803 (Figura 11).

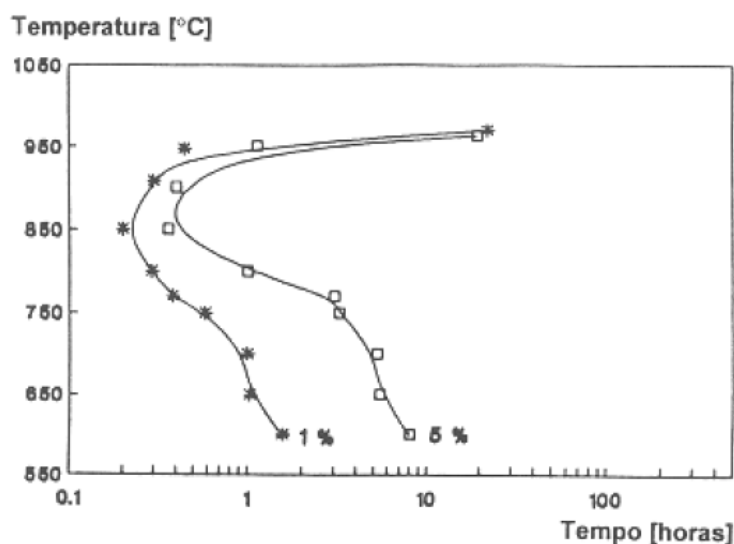


Figura 11: Diagrama TTT de precipitação de fase sigma (σ) no AID UNS S31803 [44].

A temperatura influencia a morfologia da fase sigma (σ). Para temperaturas mais baixas (750°C), a morfologia se apresenta na forma de “coral”, (Figura 12

(c)). Nesta faixa de temperatura a quantidade de núcleos formados no início da precipitação é maior, devido a menores taxas de difusão percorrida pelos elementos formadores da fase sigma (σ), ou seja, menores taxas de difusão levam a uma supersaturação local, e, conseqüentemente, a uma maior dispersão de precipitação de fase sigma (σ).

A temperatura mais elevada (950°C), a fase sigma (σ) apresenta uma morfologia mais compacta, porém mais larga e espaçada (Figura 12 (a)), resultante de uma energia de nucleação mais baixa, porém com uma taxa de difusão mais elevada. A morfologia mostrada na Figura 12 (b) representa uma transição entre as duas morfologias, cuja temperatura de precipitação é intermediária a 850°C [45].

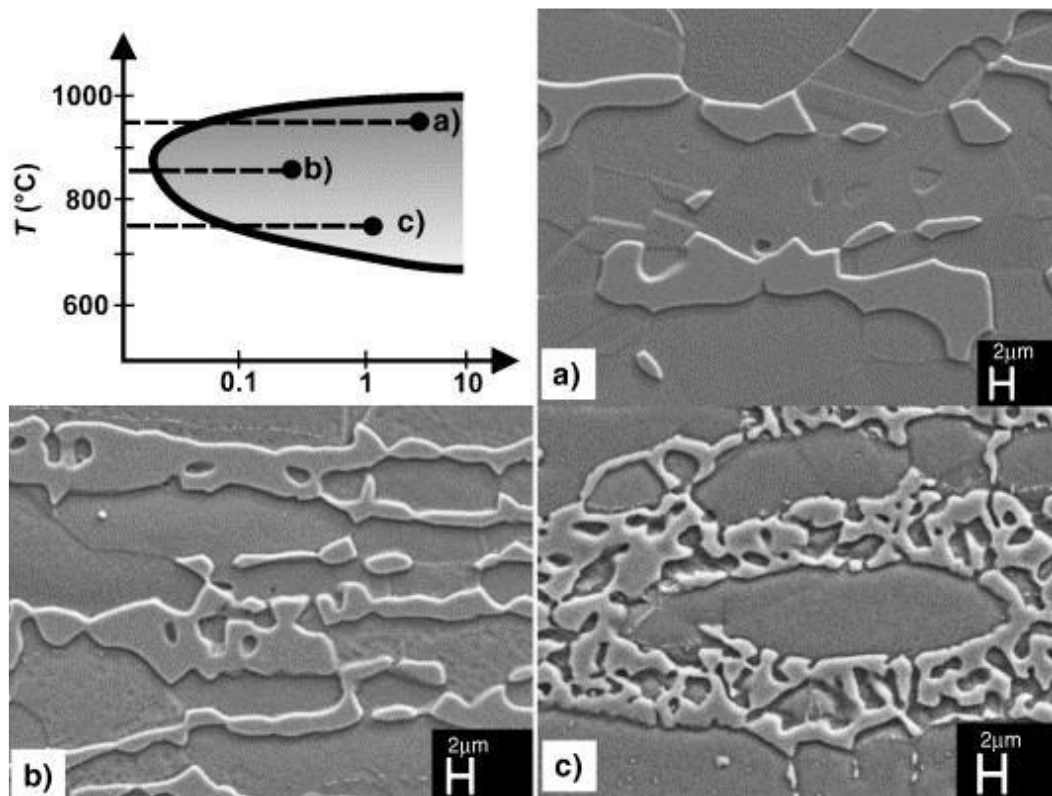


Figura 12: Morfologia da fase sigma (σ) em relação à temperatura de recozimento isotérmico; a) 950°C, b) 850°C e c) 750°C [45].

A resistência à corrosão tem sido avaliada em função da susceptibilidade à precipitação de fase sigma (σ). O aumento do teor de tungstênio aumenta a cinética de precipitação da fase sigma (σ), entretanto, seu efeito é menos marcante do que o do molibdênio. Em relação à resistência mecânica, um pequeno teor do molibdênio da liga pode ser substituído por tungstênio, sendo capaz assim, de obter um AID com uma resistência mecânica adequada, e com

uma cinética de precipitação reduzida da fase sigma (σ), já que o efeito do tungstênio é menos marcante do que o molibdênio [46].

A precipitação da fase sigma (σ) reduz severamente a resistência à corrosão dos AIDs podendo aumentar a velocidade de corrosão em até oito vezes. Quando um AID é submerso em meio ácido com cloreto, ocorre ataque preferencial da matriz empobrecida de cromo e molibdênio ao redor das partículas de fase sigma (σ) [47].

Quanto as propriedades mecânicas, a precipitação da fase sigma (σ) aumenta um pouco o limite de escoamento e o limite de resistência à tração, porém o alongamento e a tenacidade do material são bastante prejudicados [48].

2.3.3. NITRETOS DE CROMO (Cr_2N e CrN)

Os nitretos de cromo (Cr_2N e CrN) podem nuclear a partir de discordâncias, inclusões, contornos de grãos e interfaces, e a partir da ferrita ou da austenita [50]. A morfologia de precipitação dos nitretos apresenta duas formas, bastão (Cr_2N), ou plaquetas (CrN). [49].

Na ausência de elementos formadores de nitretos, como titânio, nióbio e vanádio, o limite de solubilidade do nitrogênio é determinado pelo equilíbrio entre a matriz e o nitrogênio. Quando este limite de solubilidade é superado, a liga torna-se termodinamicamente instável, e nitretos podem precipitar na liga, na faixa de temperatura entre 600 e 1050°C [50].

A precipitação de nitretos de cromo pode levar à diminuição da resistência à corrosão dos AIDs. A precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N) em contornos de grão ferrita/austenita (δ/γ) leva a formação de austenita secundária (γ_2), empobrecida de cromo, resultando na perda de resistência à corrosão localizada do material (Figura 13) [51]. Este empobrecimento de cromo (aproximadamente 3%) não justifica totalmente a corrosão localizada gerada nessas regiões. Consequentemente, alguns fenômenos podem contribuir, como a corrosão galvânica entre a zona empobrecida e a matriz, o desarranjo atômico interfacial nitreto/matriz e as tensões internas [52,53].

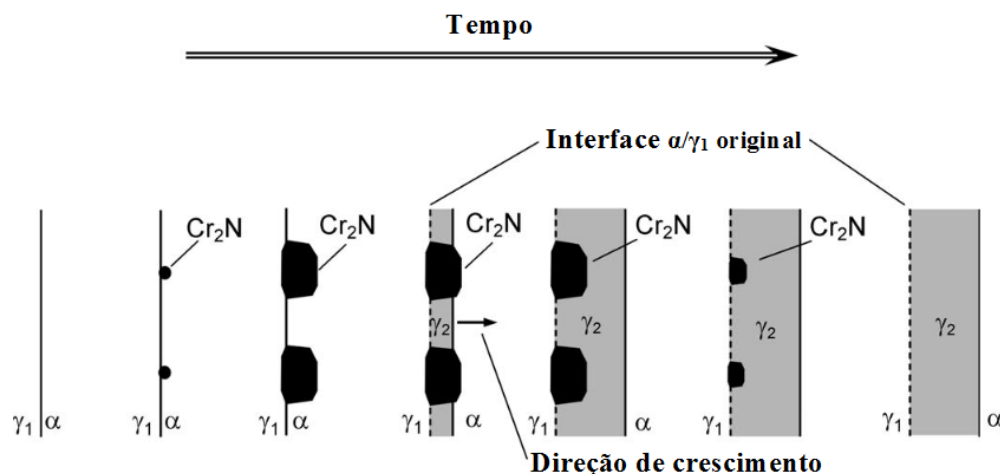


Figura 13: Representação esquemática do mecanismo de precipitação de nitreto de cromo (Cr₂N) e austenita secundária (γ₂) na interface ferrita/austenita (δ/γ). Adaptado de [51].

Quanto as propriedades mecânicas, os nitretos podem levar a uma redução significativa na tenacidade. Porém, foi mostrado que é necessário que os contornos de grãos estejam repletos de precipitados de nitreto de cromo (Cr₂N) para que a tenacidade seja sensivelmente afetada [54]. Em função de se apresentarem em menor razão volumétrica, a presença de nitretos de cromo (Cr₂N e CrN) nos AIDs é menos prejudicial que a de outras fases intermetálicas [55].

2.4. SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Como já estabelecido, as propriedades da junta soldada são dependentes da composição química da liga, do procedimento e processo de soldagem. Estes parâmetros definem o balanço final entre as fases austenítica e ferrítica na região da zona termicamente afetada (ZTA).

2.4.1. APORTE TÉRMICO

Na soldagem a arco elétrico, o conceito de aporte térmico está relacionado com a energia (calor) cedida à junta soldada por unidade de comprimento do cordão de solda, e pode ser calculada a partir da equação abaixo:

$$H(KJ/mm) = \eta * \frac{\text{Tensão de Soldagem (V)} * \text{Corrente de Soldagem (A)}}{\text{Velocidade de Soldagem (mm/s)}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: H = Aporte Térmico

η = Eficiência do Processo de Soldagem

Embora todos os aços sempre soldados por processos de fusão irão produzir ZTA, nos AIDs, o equilíbrio entre as fases ferrita (δ) e austenita (γ) é sensível ao aporte térmico já que este controla a taxa de resfriamento e a extensão da transformação difusional da ferrita (δ) e da austenita (γ).

Ao se utilizar um elevado aporte térmico, este tende a produzir uma velocidade de resfriamento mais lenta na junta soldada. Como consequência, favorece a precipitação de austenita, equilibrando a microestrutura. Da mesma forma pode favorecer a precipitação de fases intermetálicas, o crescimento de grão e uma zona termicamente afetada (ZTA) mais extensa.

Em contrapartida, um aporte térmico baixo, acarreta em uma velocidade de resfriamento elevada, dificultando a precipitação da austenita (γ), produzindo uma fração elevada de ferrita (δ). Neste caso ocorre a precipitação de nitretos de cromo na ferrita. Tanto no caso de elevado aporte térmico quanto no de baixo aporte térmico, a tenacidade do material e a resistência à corrosão são prejudicadas [56].

Logo o aporte térmico utilizado deve ser alto o suficiente para promover a formação de austenita e baixo o suficiente para prevenir a precipitação de fases deletérias [22]. A temperatura de pico em soldagem por fusão está em torno de 1350°C e durante o resfriamento para os aços inoxidáveis duplex o tempo de permanência na faixa de temperatura entre 1200-800°C (Δt_{12-8}) determina as transformações que ocorrerão. Foi sugerido [57] para os AIDs um tempo de resfriamento entre 4 e 15 segundos na faixa de temperatura de 1200-800°C (Δt_{12-8}).

Para melhor relação nas propriedades mecânicas de AIDs, cálculos do tempo de resfriamento [58] faixa de temperatura entre 1200-800°C (Δt_{12-8}), em função da espessura da chapa, e do aporte térmico de soldagem foram determinados (Figura 14).

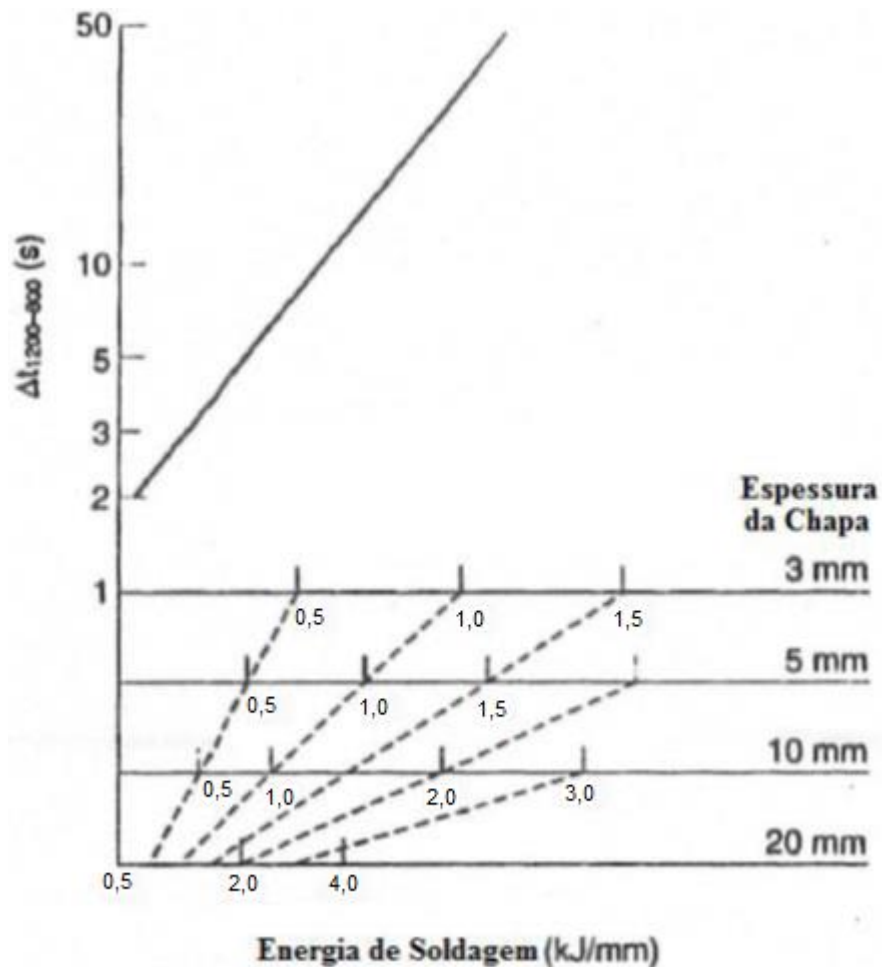


Figura 14: Cálculos para estimar o tempo de resfriamento entre 1200-800 °C (Δt_{12-8}) em função da energia de soldagem e da espessura da chapa. Adaptado de [58].

2.4.2. METALURGIA DA SOLDAGEM NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

As modificações microestruturais possíveis, que ocorrem em um processo de soldagem por fusão de um AID estão mostradas na Figura 15, onde estão apresentadas as cinco regiões em uma junta soldada. Sendo estas a zona fundida (ZF) ou metal de solda (MS), zona termicamente afetada de alta temperatura (ZTA-AT), zona termicamente afetada de baixa temperatura (ZTA-BT) e metal de base (MB) [53].

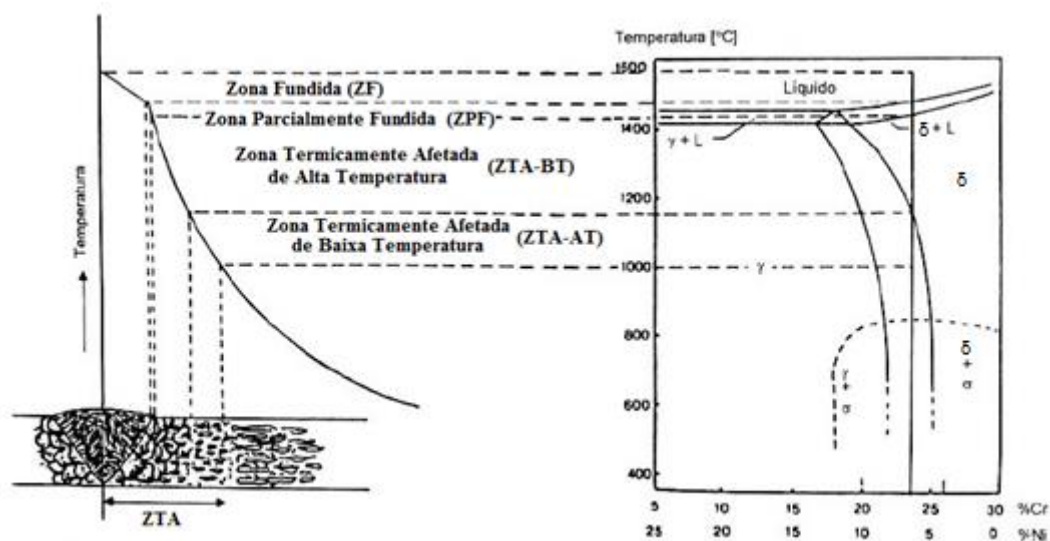


Figura 15: Diagrama esquemático das mudanças microestruturais ocorridas numa junta soldada de um AID. Adaptado de [53].

2.4.2.1.ZONA FUNDIDA (ZF) OU METAL DE SOLDA (MS)

Durante a solidificação da poça de fusão, a microestrutura colunar grosseira de grãos de ferrita (δ) é formada por crescimento epitaxial a partir dos grãos de ferrita (δ) da zona parcialmente fundida (ZPF) e da zona termicamente afetada de alta temperatura (ZTA-AT). Desse modo, o tamanho de grão da zona parcialmente fundida (ZPF) ou zona de ligação ou transição, tem influência direta na microestrutura do metal de solda (MS). Durante o resfriamento, ocorre a formação da austenita (γ), dos intermetálicos (γ_2 , σ , etc.), nitretos (Cr_2N e CrN) e carbonetos. A nucleação das austenita (γ) ocorre nos contornos de grão ferrita/ferrita (δ/δ) ou no interior dos grãos de ferrita (δ) [59].

No início da solidificação somente a ferrita (δ) se forma diretamente da fase líquida. Posteriormente a transformação da austenita (γ) a partir da ferrita (δ) ocorre na faixa de temperatura entre 1200 e 800°C. Essa austenita (γ) pode apresentar três tipos típicos de morfologia no metal de solda: austenita de contorno de grão (CG), austenita Widmanstätten (WA) e austenita intragranular (IG). A austenita no metal de solda (zona fundida) de um AID UNS S31803, foi classificada morfologicamente como sendo austenita secundária (γ_2), como visto na figura abaixo [60].

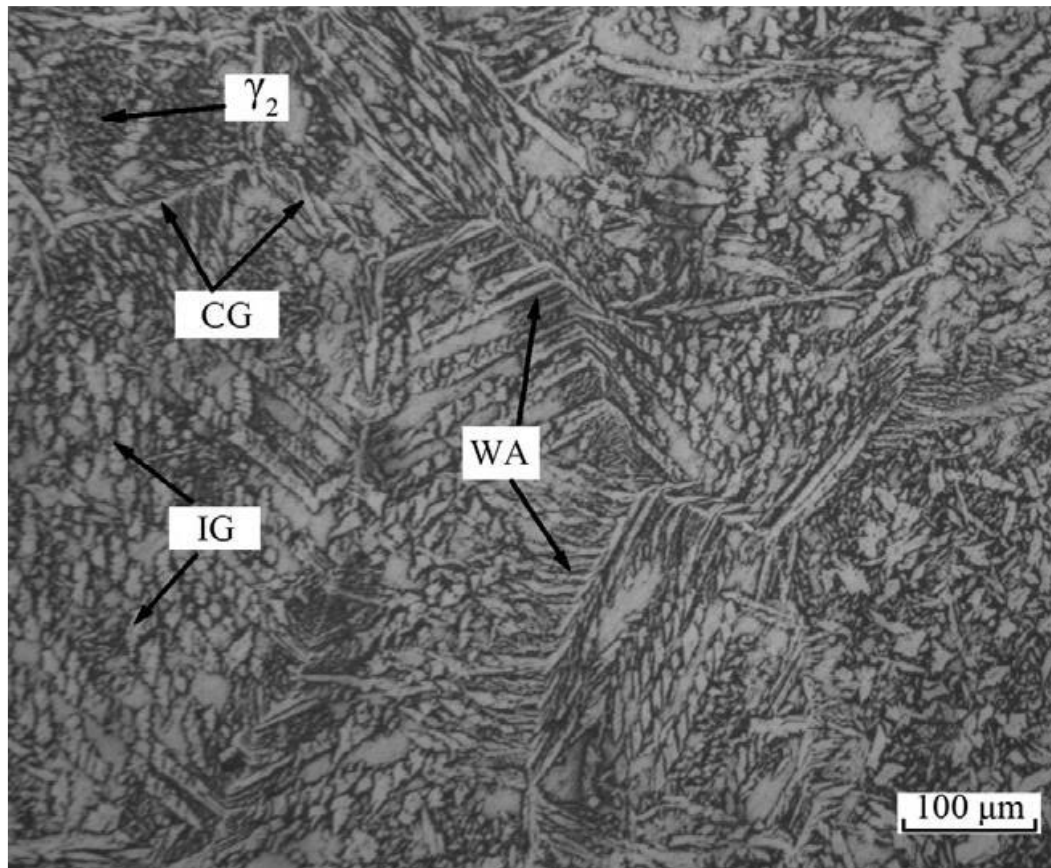


Figura 16: Microestrutura típica do metal de solda (zona fundida (ZF)) do AID UNS S31803. Adaptado de [60].

Durante o resfriamento, a primeira austenita a se precipitar é a austenita de contorno de grão (CG), se formando inicialmente nos contornos de grãos ferríticos, devido a maior energia livre nesses locais. Posteriormente a austenita de Widmanstätten (WA) nucleia-se a partir da austenita de contorno de grão (CG) para o interior dos grãos ferríticos com um certo ângulo. Ao mesmo tempo, a austenita intragranular (IG) é formada nos grãos de ferrita (δ). A presença da austenita secundária (γ_2) no metal de solda (MS) foi associada ao aquecimento pelo cordão subsequente em soldagem multipasse [60].

A fração volumétrica de cada uma das possíveis morfologias da austenita no metal de solda (MS) vai depender da velocidade de resfriamento, da composição química e pelo tamanho de grão da ferrita (δ) no metal de solda. Elementos de liga como nitrogênio e níquel, aumentam a temperatura solvus da ferrita (δ). Fazendo com que a austenita (γ) comece a se precipitar a temperatura mais elevadas, ocasionando em uma maior quantidade de austenita de Widmanstätten (WA) na microestrutura final do material. Por outro lado, a redução do teor destes elementos, aumenta a tendência de precipitação de uma maior fração volumétrica de austenita intragranular (IG) [61].

2.4.2.2. ZONA TERMICAMENTE AFETADA (ZTA)

A zona termicamente afetada (ZTA) corresponde a regiões adjacentes ao metal de solda (MS) que atingem temperaturas superiores as de transformação de fase da liga, sem ultrapassar a linha liquidus. Como mostrado na Figura 15, as transformações microestruturais ocorrem durante o resfriamento a partir da temperatura de pico. Portanto, o controle da microestrutura da zona termicamente afetada (ZTA) dos AIDs é determinada pela partição térmica e pelos ciclos térmicos a que esta região é submetida, determinando tanto as temperaturas máximas na ZTA como também sua extensão [62]. A zona termicamente afetada (ZTA) dos AIDs pode ser dividida em duas sub-regiões [57]:

- Zona Termicamente Afetada em Alta Temperatura (ZTA-AT): Definida pelas temperaturas solvus da ferrita (δ) e a temperatura solidus da liga, onde o aço duplex está completamente ferritizado.
- Zona Termicamente Afetada em Baixa Temperatura (ZTA-BT): Apresenta como limite superior a temperatura solvus da ferrita (δ). Nesta região a liga permanece no campo bifásico, entretanto, com diferentes frações volumétricas de austenita (γ).

2.4.2.2.1. ZONA TERMICAMENTE AFETADA DE ALTA TEMPERATURA (ZTA-AT)

A largura da zona termicamente afetada de alta temperatura (ZTA-AT) é determinada pelos parâmetros de soldagem, a geometria da junta e a composição química do aço. Sendo o ciclo térmico da zona termicamente afetada de alta temperatura (ZTA-AT) dividido em três regiões, conforme Figura 17. Na região I ocorre o aquecimento até a temperatura solvus. Já a região II representa o ciclo térmico dentro do campo ferrítico. Enquanto a região III consiste no resfriamento da liga a partir da solvus [63].

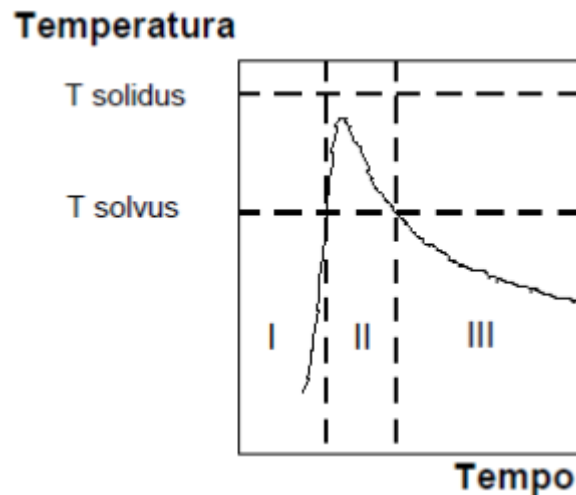


Figura 17: Regiões de um ciclo térmico de soldagem da zona termicamente afetada de alta temperatura (ZTA-AT). Adaptado de [63].

Na região I a austenita (γ) se transforma em ferrita (δ), e ocorre também a difusão de elementos intersticiais e substitucionais. A cinética de dissolução da austenita (γ) depende da taxa de aquecimento. Uma vez que a taxa de aquecimento for muito elevada, a dissolução da austenita é impedida, até mesmo a temperaturas acima da linha solvus da ferrita (δ). Nesta região pode ocorrer ainda a dissolução de alguns precipitados, tais como, nitretos, carbonetos ou intermetálicos [53,63].

Já na região II a austenita (γ) e os precipitados se dissolvem com uma cinética mais acelerada devido a maiores temperaturas alcançadas, favorecendo a transformação da austenita, em ferrita (δ) ferritizando completamente, no caso de uma velocidade de aquecimento não muito elevada. Durante o resfriamento a ferrita (δ) então começa a crescer e a coalescer, e seu tamanho de grão será proporcional ao tempo em que o material permanece acima da temperatura da linha solvus. Esse crescimento de grão pode levar a uma queda drástica na tenacidade do material. O tempo em que o material permanece acima da linha solvus é relativo ao aporte térmico, a geometria da junta e da composição química da liga [53,61,63].

O crescimento de grão ferrítico (δ) ocorrido nesta região, pode levar à redução da fração volumétrica da austenita (γ) formada durante o resfriamento. Para um dado volume de material, quanto maior o grão ferrítico (δ), menor será a área disponível de contornos de grãos ferríticos (δ), que servem como pontos de nucleação da austenita (γ) [64].

Na região III ocorre a precipitação da austenita (γ), a partir da ferrita (δ) durante o resfriamento. Essa precipitação ocorre nos contornos de grãos da ferrita

(δ), sua continuidade, ou descontinuidade, será dependente da velocidade de resfriamento. Enquanto para uma baixa taxa de resfriamento a austenita (γ) se precipita de forma mais contínua, a taxas de resfriamento mais alta a austenita se precipita de forma descontinua. A austenita (γ) nucleada a partir dos sítios (saturados) de nucleação, cresce em direção ao interior da ferrita (δ), como austenita de Widmanstätten (WA). Ao mesmo tempo pode ocorrer precipitação de austenita (γ) no interior do grão ferrítico (δ), na forma de austenita intragranular (IG) [63]. A continuidade ou descontinuidade de austenita de contorno de grão (CG) está mostrada na Figura 18.

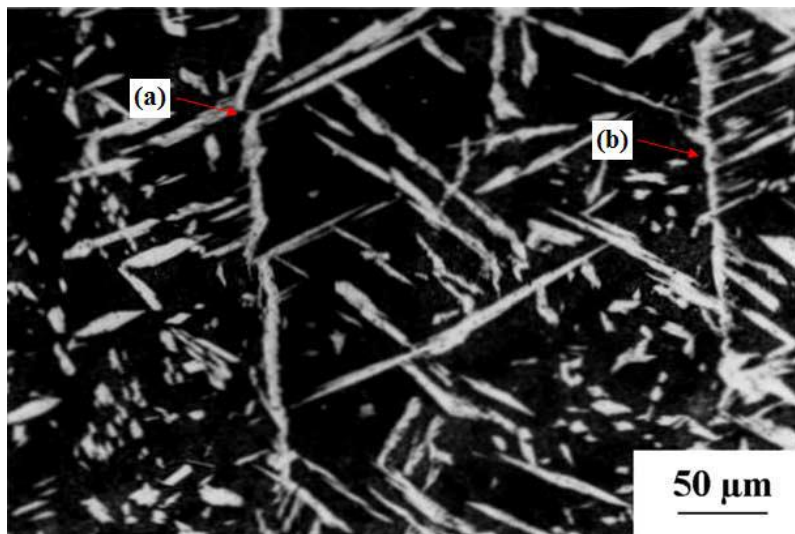


Figura 18: Austenita de contorno de grão (CG): (a) descontinua; (b) contínua. Adaptado de [7].

Durante o resfriamento, podem ocorrer ainda a precipitação de outras fases sendo a mais comum a de nitreto de cromo (Cr_2N), que também pode estar acompanhado de carbonetos (M_{23}C_6) e carbonitretos $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{N})_6$. A precipitação destas fases ocorre nos contornos de grão, nas interfaces ou nas discordâncias presente na ferrita (δ), sendo também dependente da fração volumétrica da austenita (γ) formada. Como a solubilidade do nitrogênio e do carbono é muito maior na austenita (γ) do que na ferrita (δ), estes dois elementos migram da matriz ferrítica (δ) para a austenita (γ). A cinética de precipitação nestas fases (ferrita e austenita) depende da composição da liga e do ciclo térmico experimentado [50,52].

A utilização de um aporte térmico muito elevado, produz uma zona termicamente afetada em alta temperatura (ZTA-AT) com tamanho de grão ferrítico (δ) grande, comprometendo a tenacidade do material. De forma contrária,

um baixo aporte térmico, acarretará numa fração volumétrica de ferrita (δ) muito elevada, e, como consequência, uma precipitação de nitretos excessiva. Comprometendo a tenacidade e a resistência à corrosão da zona termicamente afetada em alta temperatura (ZTA-AT) [52,63].

2.4.2.2.2. ZONA TERMICAMENTE AFETADA DE BAIXA TEMPERATURA (ZTA-BT)

A zona termicamente afetada de baixa temperatura (ZTA-BT) é caracterizada pela região da zona termicamente afetada (ZTA) submetida a uma temperatura máxima menor que a temperatura solvus da ferrita (δ). Para melhor compreensão das transformações de fases que ocorrem na zona termicamente afetada de baixa temperatura (ZTA-BT), pode-se dividir algumas regiões no ciclo térmico, conforme Figura 19 [63].

As temperaturas que delimitam a zona termicamente afetada de baixa temperatura (ZTA-BT) são: a temperatura solvus da ferrita (δ) e a temperatura ambiente. Entre elas adiciona-se a temperatura onde as frações volumétricas da ferrita (δ) e da austenita (γ) são as de equilíbrio ($T_{\delta/\gamma}$), e a faixa de precipitação de algumas fases de interesse (intermetálicos, nitretos ou carbonetos) [63].

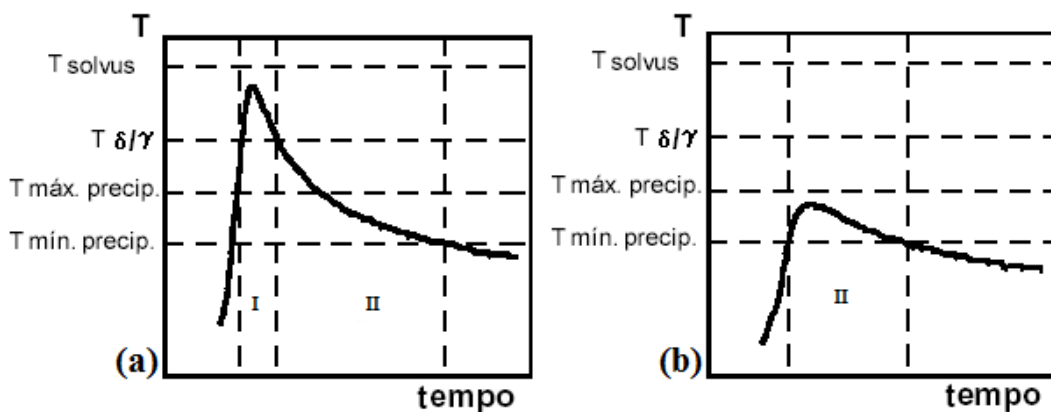


Figura 19: Regiões de um ciclo térmico da zona termicamente afetada de baixa temperatura (ZTA-BT). Temperatura máxima em: (a) acima de $T_{\delta/\gamma}$ e (b) dentro do intervalo de precipitação. Adaptado de [63].

Observa-se na Figura 19, dois exemplos dos ciclos térmicos na zona termicamente afetada em baixa temperatura (ZTA-BT). No primeiro ciclo térmico, Figura 19 (b), a temperatura máxima foi acima da temperatura onde as frações volumétricas da ferrita (δ) e da austenita (γ) são as de equilíbrio ($T_{\delta/\gamma}$), distinguindo-se duas regiões no ciclo térmico. Já no segundo ciclo térmico, Figura 19 (b), a

temperatura máxima está compreendida dentro do intervalo de precipitação de algumas fases de interesse (intermetálicos, nitretos ou carbonetos). Neste último caso dispõem-se comente uma região no ciclo térmico, a região II.

Na região I ocorre a dissolução parcial da austenita (γ), e posteriormente sua precipitação. Durante o resfriamento ocorre o crescimento contínuo das ilhas intergranulares de austenita (γ) que não foram dissolvidas. Os grãos de austenita (γ) não dissolvidos dificultam o crescimento do grão ferrítico (δ) [63].

A região II é caracterizada por não ocorrer alterações significativas na fração volumétrica de austenita (γ). Caso a velocidade de resfriamento seja muito baixa, ou ainda, quando ocorre um reaquecimento por exemplo por passes subsequentes, podendo ocorrer a precipitação de nitretos, carbonetos e intermetálicos [63]. A precipitação destas fases ocorre nas interfaces ou nos contornos de grãos [52,57].

2.5.CORROSÃO

Corrosão é definida pela deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada, ou não, a esforços mecânicos [65].

As reações básicas da corrosão em meio aquoso são de natureza eletroquímica, onde ocorre perda de elétrons no anodo e ganho de elétrons no catodo. As reações eletroquímicas ocorrem na superfície do metal (eletrodo). O meio onde ocorre as reações é chamado de eletrólito.

A região de interface eletrodo/eletrólito contém moléculas do eletrólito que apresentam dipolos. Esses dipolos se orientam na interface de acordo com o sinal da carga existente na superfície metálica e nela ficam adsorvidos.

Na superfície metálica também ficam adsorvidos alguns íons existentes na solução que não estão adsorvidos. Alguns íons do metal existente na solução, que não estão adsorvidos, ficam envolvidos pelas moléculas polares do solvente (solvatados) e se situam em regiões mais afastadas da superfície metálica. O arranjo ordenado de cargas elétricas na interface metal/solução (eletrodo/eletrólito) é chamado de dupla camada elétrica. A figura a seguir mostra, esquematicamente, esse comportamento [65,66].

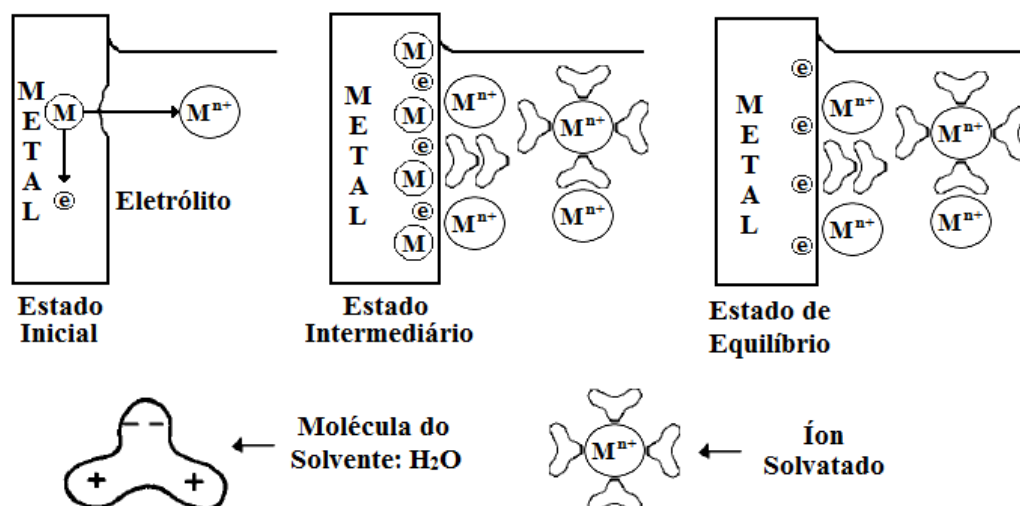


Figura 20: Diagrama esquemático da dupla camada elétrica. Adaptado de [65].

Na interface entre o eletrodo e o eletrólito, através da dupla camada elétrica, aparece uma diferença de potencial definida como o potencial de eletrodo, um parâmetro importante no processo de corrosão, tanto no ponto de vista termodinâmico quanto no cinético. Medidas do potencial de eletrodo são um instrumento na determinação de taxas de corrosão dos metais em diversos meios, e o controle deste potencial é de suma importância nos projetos de proteção anódica e catódica do metal [67].

2.5.1. RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

A alta resistência dos AIDs está relacionada a sua capacidade promover passivação e permanecer passivado no meio em que estiver exposto. A passivação nos AIDs, é um processo que ocorre pela ação do cromo presente na liga com o oxigênio, formando um filme fino de óxido de cromo (Cr_2O_3) com espessura em torno de 2-4 nm, impermeável e aderente, que protege a superfície do aço contra a corrosão. Este filme tem a propriedade de ser reconstruído (repassivação) pela oxidação do metal quando danificado. Entretanto, existem meios em que essa repassivação não ocorre, tendo assim, a quebra permanente da camada passiva, causando corrosão da superfície [68].

Uma importante característica de um metal ou liga com passivação é a existência de uma curva de polarização típica, conforme visto na Figura 21 [66].

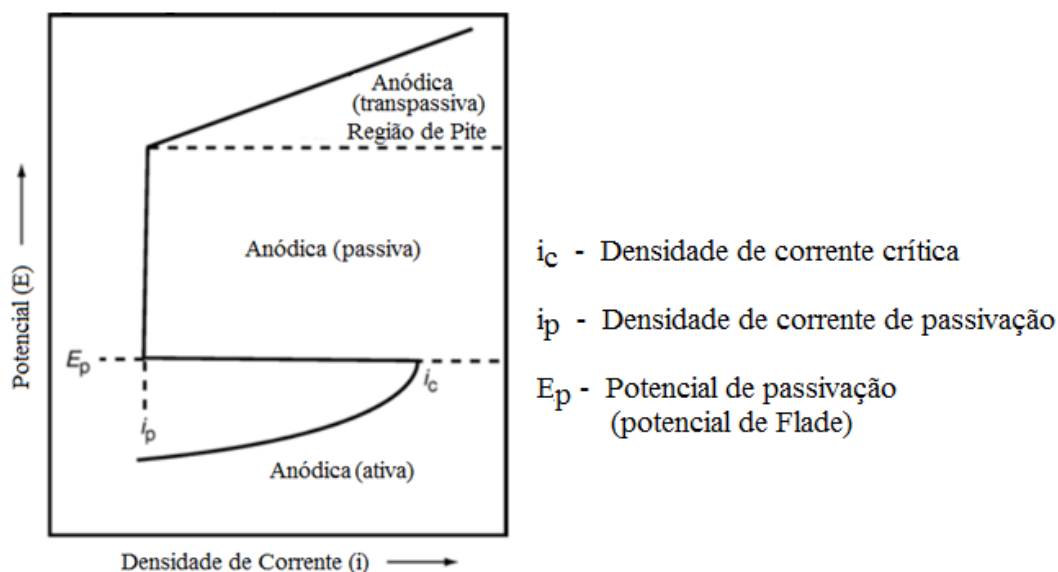


Figura 21: Curva de polarização típica de um metal ou liga que apresenta passivação. Adaptado de [66].

Na Figura 21, inicialmente, a corrente aumenta com o aumento do potencial. Quando o potencial atinge o valor de potencial de passivação (E_p), e a densidade de corrente crítica para a passivação (i_c), é alcançada, ocorre uma queda brusca na densidade de corrente (diminuição da taxa de corrosão). Este é o início do processo de passivação, e a densidade da corrente se mantém baixa (i_p) mesmo com o aumento do potencial. Posteriormente, com o aumento do potencial, uma terceira região da curva é atingida, a região transpassiva, onde pode ocorrer corrosão por pites pela desestabilização da camada passiva [66].

Os principais modos de falha dos AIDs empregados na indústria são a corrosão sob tensão, corrosão localizada por pites, corrosão uniforme, fragilização por hidrogênio e corrosão intergranular [69].

2.5.1.1. CORROSÃO POR PITES

A corrosão por pites é caracterizada por um ataque localizado na superfície metálica produzindo cavidades que apresentam o fundo na forma angulosa e profundidade normalmente maior que seu diâmetro. Seu início pode ser dado de várias formas, entre elas, dano a camada passiva, camada protetora (tintas, por exemplo) danificada e inclusões presentes na estrutura metálica do componente. No caso de dano da camada passiva, este pode ocorrer devido à alta acidez da solução, baixa concentração de oxigênio e alta concentração de cloretos [65].

Entre as várias teorias para explicar como a corrosão por pites se inicia em um meio de ânions agressivos de cloreto, hipoclorito, brometo e tiosulfato. Podemos destacar a teoria da adsorção competitiva entre o ânion agressivo e a espécie responsável pela passivação, sendo este um evento de probabilidade. A comprovação desta teoria vem do fato que ânions sulfatos e nitratos inibirem a corrosão por pites na presença de cloretos, pois na adsorção sobre o metal há um mecanismo de competição, inibindo o início da formação de pites [70].

A corrosão por pites é um tipo de reação anódica autocatalítica. O processo de nucleação, onde ocorre a quebra da camada passiva num ponto qualquer da superfície do metal, forma uma célula eletroquímica. Por efeito galvânico, a diferença de potencial entre o anodo e o catodo faz com que a dissolução anódica seja bem acentuada, originando alta densidade de corrente [67]. Na Figura 22 observa-se um esquema do processo autocatalítico onde um metal é atacado por uma solução aerada de cloreto e sódio.

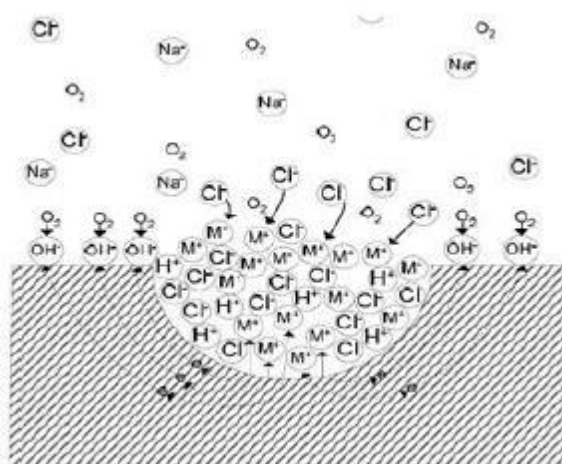


Figura 22: Esquema do processo autocatalítico da corrosão por pites [67].

Devido a rápida dissolução do metal, ocorre uma produção em excesso de cargas positivas. Desta forma ocorre a migração de íons cloreto para manter a neutralidade elétrica do processo. Com a elevada presença de íons cloreto no interior da região de corrosão, ocorre a formação de grande quantidade de cloreto metálico (MCl). Como resultado da hidrólise do MCl, aumenta a concentração de íons H^+ , com consequente aumento da acidez localizada, aumentando a dissolução do metal com o tempo [67].

Com a redução de pH dentro do pite a solubilidade do oxigênio (O_2) diminui e com isto, a redução do oxigênio deixa de ocorrer dentro dos pites, passando a

ocorrer nas regiões adjacentes, tendendo então a suprimir a corrosão nestas áreas [67].

Fases intermetálicas podem influenciar adversamente nas propriedades de corrosão. A fase sigma (σ) por exemplo, embora indesejável, percentuais de 0,1-0,5% no AID UNS S31803 são toleráveis sem efeitos visíveis sobre a resistência à corrosão por pites. No entanto, em percentuais maiores que 1% é observada uma influência prejudicial na resistência à corrosão por pites [22].

2.5.1.2. CORROSÃO UNIFORME

A corrosão uniforme é pouco discutida no AIDs, uma vez que se assemelha muito à encontrada nos aços austeníticos e ferríticos. Por vezes, menciona-se sobre os efeitos galvânicos que podem surgir no contato elétrico entre as fases de composição química diferente, entretanto, tais efeitos só se manifestam sob circunstâncias muito especiais, como por exemplo, quando há polarização em determinados meios aquosos. Em determinados potenciais pode acontecer dissolução das duas fases, aumentando-se o potencial, pode ocorrer dissolução ativa da austenita (γ) e passivação da ferrita (δ). Todavia, o ataque seletivo a uma dessas fases não deve ser consequência do par galvânico formado, mas sim dos diferentes comportamentos eletroquímicos das duas fases [71].

2.5.1.3. CORROSÃO INTERGRANULAR

Nos aços inoxidáveis em geral, a corrosão intergranular se dá pelo empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes aos precipitados ricos neste elemento. Estes precipitados são, geralmente, carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ou nitretos. Este fenômeno também é conhecido como sensitização [72].

A região empobrecida em cromo em volta de um carboneto ou nitreto precipitado numa interface austenita/ferrita (γ/δ) é ferrita (δ) e a austenita (γ). Como consequência da partição diferenciada do cromo, carbono e nitrogênio entre essas duas fases, associada aos diferentes coeficientes de difusão destes elementos na ferrita (δ) e na austenita (γ). Do lado da austenita (γ), devido ao menor coeficiente de difusão de cromo, a região empobrecida é mais estreita e com um teor mínimo de cromo menor que na região da ferrita (δ). Desta forma, o lado da austenita (γ) é mais susceptível à corrosão. A corrosão intergranular nos aços inoxidáveis é mais acentuada para teores de cromo inferiores a 12%, vide Figura 23 [70].

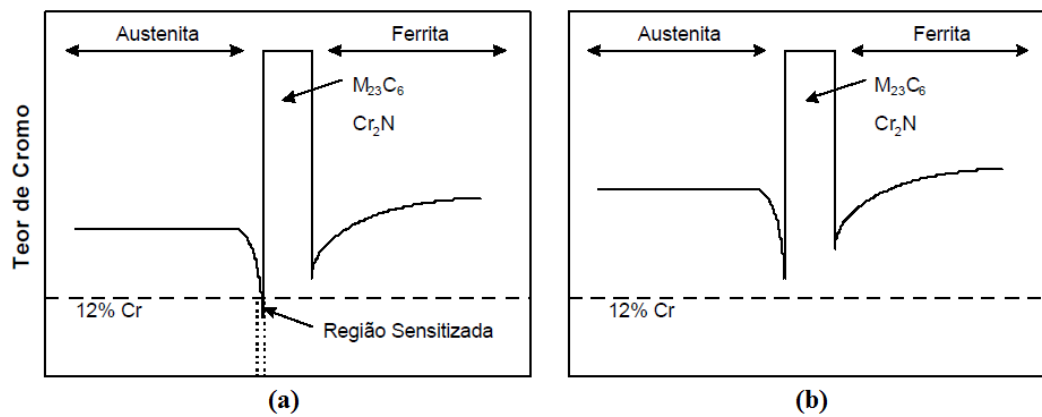


Figura 23: Esquemático da concentração de cromo na interface austenita/ferrita (γ/δ) contendo um carboneto ou nitreto. Em (a) região sensibilizada e (b) região não sensibilizada [72].

Dependendo do teor de cromo nos aços, das condições de resfriamento e do tratamento térmico posterior, a concentração mínima de cromo pode estar acima de 12%. Assim sendo, o aço pode apresentar carbonetos e nitretos precipitados nas interfaces austenita/ferrita (γ/δ) sem apresentar sensibilização [72].

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Foram avaliados dois aços inoxidáveis duplex: o lean duplex (UNS S32304) e o super duplex (UNS S32750). Ambos foram recebidos na forma de chapa.

Amostras foram cortadas nas dimensões e foram encapsuladas em tubos de quartzo, em atmosfera inerte de argônio, conforme Figura 24.



Figura 24: Aspectos das amostras encapsuladas em tubo de quartzo.

3.2. THERMO-CALC

Os diagramas de fases foram obtidos utilizando o software *Thermo-Calc* versão 4.1 com a base de dados TCFE8 [73]. Estes diagramas foram obtidos com o objetivo de determinar as faixas de temperatura de interesse para a execução dos tratamentos e simulações térmicas.

3.3. TRATAMENTO TÉRMICO

Os tratamentos térmicos foram realizados com a finalidade de promover mudanças na microestrutura para condições de equilíbrio utilizando três temperaturas: 1000, 1100 e 1250 °C, por 24, 72 e 240 horas para cada temperatura, exceto a temperatura de 1250 °C, que foi executada apenas a condição de 24 horas, seguido de têmpera em água à temperatura de 25 °C. A identificação das amostras, com relação à condição analisada está descrita na

Tabela 2. Para cada tratamento térmico foi determinada a taxa de resfriamento. Estas taxas foram obtidas utilizando um termopar do tipo K inserido no interior da amostra, onde os dados de temperatura foram adquiridos por meio do sistema de aquisição de dados de soldagem (SAPV4) da empresa Labsolda.

Tabela 2: Identificação das amostras tratadas termicamente.

AÇO (UNS)	CONDIÇÃO (°C)	TEMPO (HORAS)		
		24	72	240
S32304	Como Recebido		400	
	1000	440	4720	420
	1100	441	4721	421
	1250	442	-	-
S32750	Como Recebido		700	
	1000	740	7720	720
	1100	741	7721	721
	1250	742	-	-

3.4. SIMULAÇÃO DA ZONA TERMICAMENTE AFETADA (ZTA)

As simulações térmicas da ZTA foram realizadas com a finalidade de promover mudanças na microestrutura para condições de para-equilíbrio, e foram obtidas por meio do simulador térmico Gleeble 3800, utilizando a configuração de curva do tipo Rykalin-2D [74]. Os parâmetros necessários para obter a simulação da ZTA incluem as propriedades do material, como por exemplo:

- Densidade = 7,86 g/cm³
- Calor específico = 0,68 J/(g °C)
- Condutibilidade Térmica = 0,22 W/(m °C)

A taxa de aquecimento utilizada foi de 350 °C/s até a temperatura de pico de 1250 °C, e o tempo de permanência na temperatura de pico foi de 2 segundos, e então resfriados ao ar. Os aportes de calor utilizados foram de 1,0 e 3,0 KJ/mm. A espessura de chapa utilizada para a programação foi de 10 mm. O termopar utilizado foi do tipo K (níquel-cromo e alumínio-cromo). As curvas simuladas para os dois aportes estão apresentadas na Figura 25 e Figura 26, e correspondem as taxas de resfriamento de 58 e 6 °C/s, respectivamente.

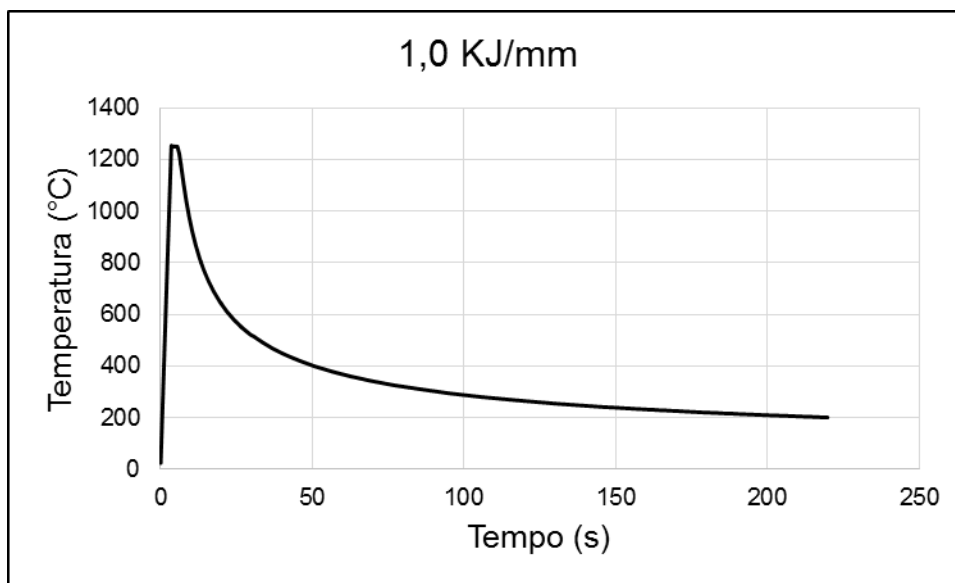


Figura 25: Curva de resfriamento programada para 1,0 KJ/mm.

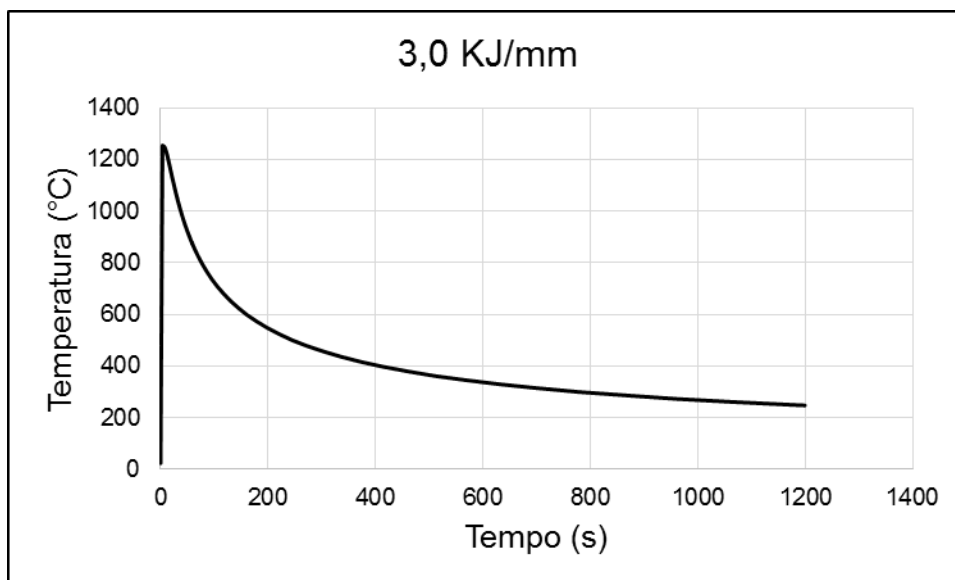


Figura 26: Curva de resfriamento programada para 3,0 KJ/mm.

3.4.1. CORPOS DE PROVA DE SIMULAÇÃO DA ZTA

Foram usados 3 corpos de prova para cada aporte térmico utilizado para os dois AIDs, totalizando 12 corpos de prova, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Identificação dos corpos de prova simulados.

AÇO (UNS)	APORTE	CP	IDENTIFICAÇÃO
S32304	1,0	2304.1	411
		2304.2	412
		2304.3	413
	3,0	2304.1	431
		2304.2	432
		2304.3	433
S32750	1,0	2750.1	711
		2750.2	712
		2750.3	713
	3,0	2750.1	731
		2750.2	732
		2750.3	733

Os corpos de prova para a simulação de soldagem foram confeccionados com *free spam* de 10 mm, conforme Figura 27.

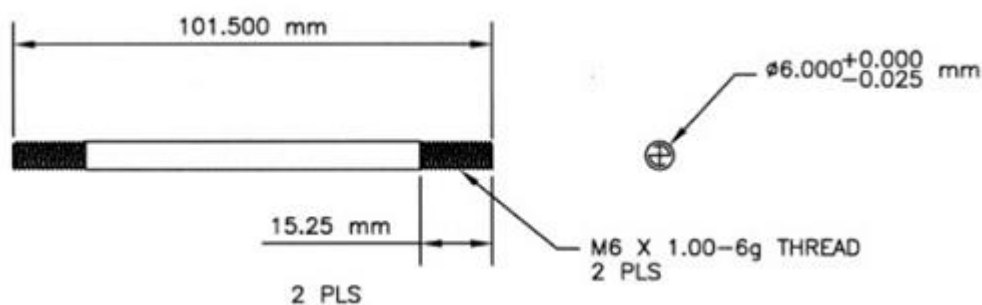


Figura 27: Geometria dos corpos de prova simulados na Gleeble.

3.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Amostras retiradas na seção longitudinal ao sentido de laminação das chapas foram lixadas utilizando o método convencional, seguido de polimento com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm , respectivamente, com lubrificante de etanol 98%, para microscopia óptica.

As amostras foram atacadas com solução Beraha Modificada (20 ml de HCl + 1 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 80 ml de água destilada), durante 7 segundos à temperatura ambiente. Este ataque revela a fase ferrita oferecendo contraste entre a ferrita e a austenita.

3.6. QUANTIFICAÇÃO DE FASES

A microscopia foi realizada utilizando o Microscópio Óptico da marca ZEISS, e as imagens foram adquiridas utilizando o programa *AxioVision*. Foram obtidas 20 imagens de cada amostra, com aumento de 200x, para diferentes áreas de cada amostra, evitando a sobreposição de imagens. O software “Fiji” foi utilizado para determinar a quantificação tanto da austenita quanto da ferrita. O procedimento de quantificação consiste em aplicar um filtro para correção de qualquer iluminação irregular na imagem, seguida da segmentação da imagem (Figura 28 (b)) para realizar a quantificação das fases.

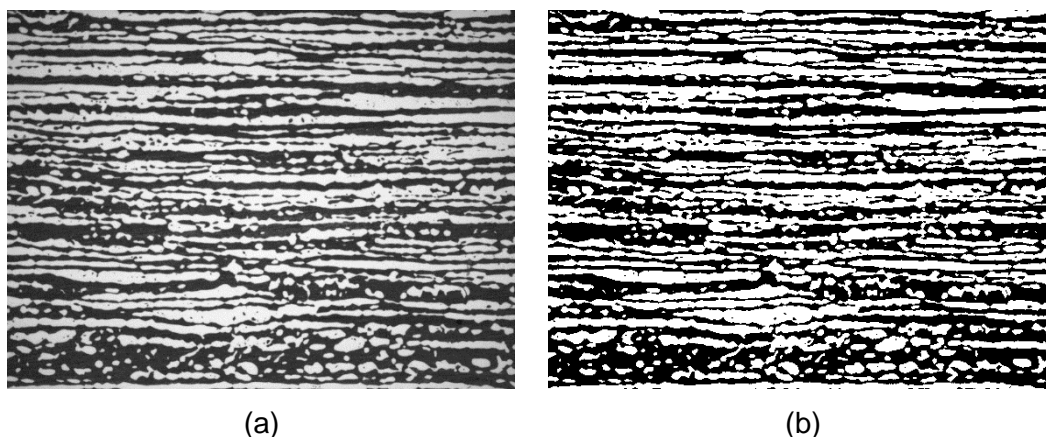


Figura 28: Procedimento de quantificação antes (a) e após (b) o processamento de imagem. Ferrita em preto e austenita em branco. Aumento de 200. Ataque de Beraha Modificado II

3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A quantificação elementar de cada fase, foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS), utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada da marca, modelo tipo TM-3030, operando com aceleração de 15 KV com filamento de tungstênio. Foi considerada a média de 5 pontos de cada fase.

3.8. DUREZA E MICRODUREZA

Para a medição da dureza, foi utilizada a carga de 2000 gf (HV2) por 15 segundos. A média de 10 indentações foi considerada.

Para a determinação da microdureza foi utilizado um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV-Microhardness Tester. Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM E384-16 [75]. A carga utilizada foi de 10 gf (HV0.01)

por 15 segundos. As fases ferrita e austenita foram individualmente indentadas, e a média de 10 indentações foi considerada.

3.9. ENSAIO DE CORROSÃO

Foi realizado o ensaio de corrosão segundo norma ASTM G48 [76], método A. Neste ensaio se avalia a resistência dos AIDs ao surgimento de pites em solução de cloreto férrico (900 ml de FeCl_3 + 100 ml de água destilada).

O ensaio consistiu na imersão dos corpos de prova na solução de FeCl_3 , em duas temperaturas: 25 °C por 72 horas para o UNS S32304 e 60 °C por 72 horas para o UNS S32750. Por se tratar de um superduplex o UNS S2750 não apresentou corrosão na temperatura de 25 °C. Antes de cada ensaio as amostras foram lixadas até 1200 μm .

Após o ensaio as amostras foram, lavadas com água e com banho ultrassônico afim de remover quaisquer resquícios da solução. Em seguida foi utilizado o ataque químico eletrolítico NaOH 20% para a análise microestrutural da densidade de pites por microscopia ótica.

4. RESULTADOS

4.1. ANÁLISE QUÍMICA

As composições químicas, obtidas de acordo com a norma ASTM A751-11 [77] para os dois aços estão apresentadas na Tabela 4, e foram utilizadas para o cálculo do Pitting Resistance Equivalent Number (PRE_N) dos AIDs em estudo, de acordo com a Equação 1.

Tabela 4: Composição química dos AIDs estudados.

AÇO (UNS)	C(%)	Cr(%)	Ni(%)	Mn(%)	Si(%)	Mo(%)	N(%)	Fe(%)	PRE_N
S32304	0,027	23,09	4,96	1,38	0,34	0,18	0,12	Restante	25,6
S32750	0,026	25,60	6,40	0,86	0,30	3,54	0,22	Restante	40,8

A classificação dos AIDs pode ser realizada de acordo com o PRE_N . Desta forma, os valores obtidos indicam que o UNS S32304 é um aço que se encontra dentro da categoria de Lean Duplex ($20 \leq PRE_N \leq 30$) e o UNS S32750 dentro da categoria de Super Duplex ($40 \leq PRE_N \leq 50$) [16].

4.2. SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

As curvas de equilíbrio para os dois AIDs (Figura 29 e Figura 30) em estudo foram obtidos utilizando os dados da Tabela 4. Os diagramas apresentam as fases e frações volumétricas que devem estar presentes em condição de equilíbrio em função da temperatura.

As temperaturas para os tratamentos térmicos foram selecionadas a partir destes diagramas de fases, bem como a temperatura de pico para as amostras simuladas termicamente. O objetivo foi determinar a temperatura de ferritização completa sem que ocorresse a presença de fase líquida.

Nos diagramas dos AIDs estudados (Figura 29 e Figura 30) é possível observar a presença das fases: ferrita (δ), austenita (γ), sigma (σ), pi (π), nitreto (Cr_2N) e carbeto ($M_{23}C_6$).

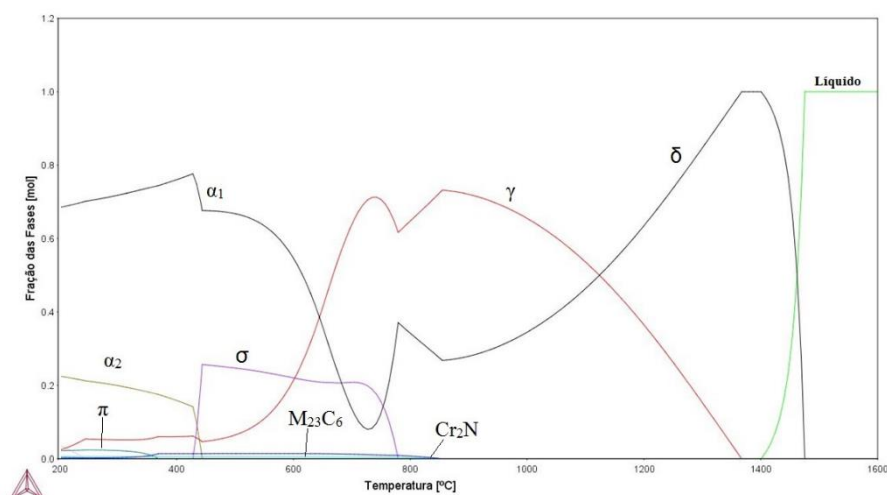


Figura 29: Diagrama de fases de temperatura em função da fração de fases simulado no Thermo-Calc para o AID UNS S32304.

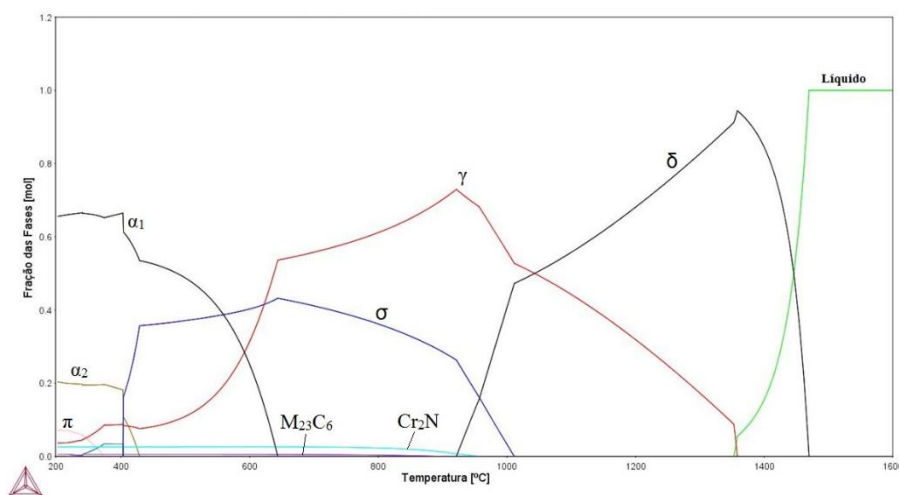


Figura 30: Diagrama de fases da temperatura em função da fração de fases simulado no Thermo-Calc para o AID UNS S32750.

De acordo com os diagramas de fases as frações volumétricas, bem como as fases presentes nos tratamentos térmicos previstas para cada AID estudado, estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Frações Volumétricas simuladas dos AID estudados.

AÇO (UNS)	TEMPERATURA (°C)	γ (%)	δ (%)	σ (%)
S32304	1000	64	36	-
	1100	53	47	-
	1250	38	62	-
S32750	1000	58	41	1
	1100	42	58	-
	1250	22	78	-

Durante o resfriamento a partir do líquido, a fase ferrita (δ) é a primeira a se formar, à medida que se resfria a austenita (γ) se forma a partir da ferrita (δ) progressivamente.

Com base no diagrama (Figura 29), a ferritização completa do AID UNS S32304 está presente numa faixa de temperatura de 1322 e 1400 °C. Enquanto o AID UNS S32750 (Figura 30) não apresenta uma temperatura definida para a ferritização completa, apresentando uma região de coexistência de três fases: ferrita (δ), austenita (γ) e líquido, em 1350 °C.

A formação da fase intermetálica sigma (σ) ocorre em 776 °C para o AID UNS S32304 e 1017 °C para o UNS S32750. A solubilização parcial da ferrita (δ), a partir da temperatura de formação da fase sigma (σ) de cada AID, gera a presença da fase sigma (σ) e austenita secundária (γ_2), de acordo com a equação: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. A formação de nitretos (Cr_2N) ocorre em 850 °C para o AID UNS S32304 e 960 °C para o UNS S32750. Em tratamentos isotérmicos em temperaturas mais baixas, de acordo com os diagramas apresentados, pode ocorrer ainda a presença de carbeto (M_{23}C_6), em temperaturas de 820 °C para o AID UNS S32304 e 880 °C para o UNS S32750, além de outra fase intermetálica pi (π), em temperatura de 390 °C para o AID UNS S32304 e 350 °C para o UNS S32750.

Ainda de acordo com o diagrama obtido, o AID UNS S32750 pode apresentar uma fração volumétrica maior de fase sigma (σ) em relação ao UNS S32304, isto se deve ao fato da fase sigma (σ) ser um intermetálico ternário de Fe, Cr e Mo, e o AID UNS S32750 possui teores mais elevados destes elementos. A fase sigma (σ) se forma em temperaturas mais elevadas no UNS S32750 (1017 °C) do que no UNS S32304 (776 °C). O teor de Ni é responsável por acelerar a cinética de precipitação da fase sigma (σ), se formando primeiro no AID com maior teor deste elemento [72].

A relação de 50:50 das fases ferrita (δ) e austenita (γ) que é característica dos AID pode ser calculada pelos diagramas das frações das fases em função da temperatura dos AIDs estudados, sendo de 1125 °C para o UNS S32304 e 1053 °C para o UNS S32750.

4.3. TRATAMENTO TÉRMICO

Foram determinadas as curvas de resfriamento referente aos tratamentos térmicos aplicados.

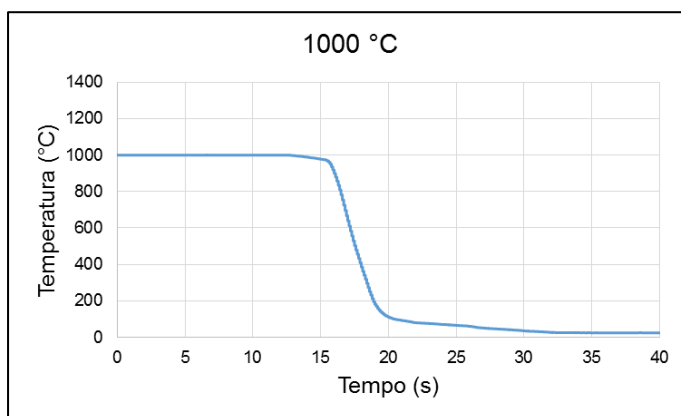


Figura 31: Curva de resfriamento a partir de 1000 °C.

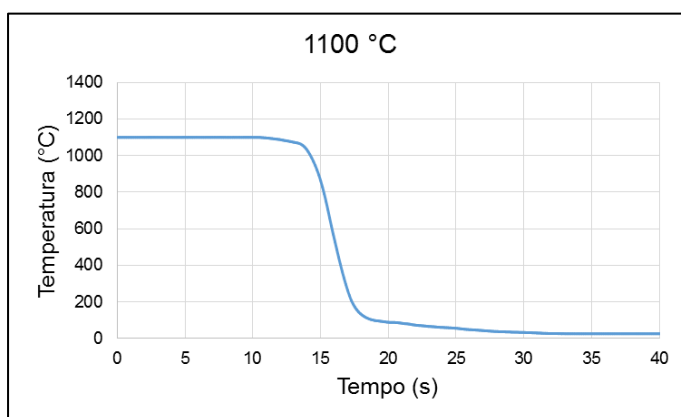


Figura 32: Curva de resfriamento a partir de 1100 °C.

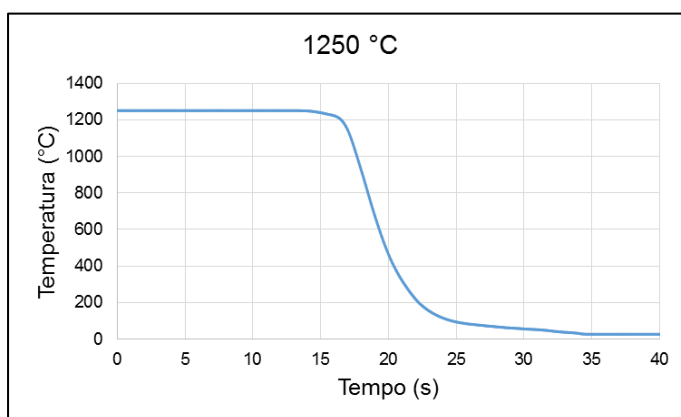


Figura 33: Curva de resfriamento a partir de 1250 °C.

A partir das curvas de resfriamento foram calculados o tempo de permanência na faixa de temperaturas de 1200-800 °C ($\Delta T_{12/8}$) e na Tabela 6 estão apresentadas as taxas de resfriamento obtidas.

Tabela 6: Taxa de resfriamento dos AIDs tratados termicamente.

TEMPERATURA (°C)	$\Delta T_{12/8}$ (S)	TAXA DE RESFRIAMENTO (°C/S)
1000	3,92 ¹	51
1100	4,94 ¹	61
1250	1,98	202

1 Foram calculados o tempo de permanência nas temperaturas de 1000-800 °C ($\Delta T_{10/8}$) e 1100-800 °C ($\Delta T_{11/8}$) respectivamente.

Estudos [78,79] sobre o efeito do aumento da temperatura de recozimento na influência a resistência à corrosão por pites dos AIDs UNS S32750 e S32304 respectivamente. Seus estudos mostraram que à medida que a temperatura de recozimento aumenta a região de incidência (ou formação) de pites tende a mudar da austenita para a ferrita. No entanto em estudo semelhante com o AID UNS S32101, Zhang [80] observou que independente do aumento da temperatura de recozimento os pites tenderam sempre a ocorrer na fase ferrita.

4.4. SIMULAÇÃO DE SOLDAGEM DA ZTA

Na Figura 34, Figura 35, Figura 36 e Figura 37 estão apresentadas as curvas simuladas para os AIDs UNS S32304 e S32750.

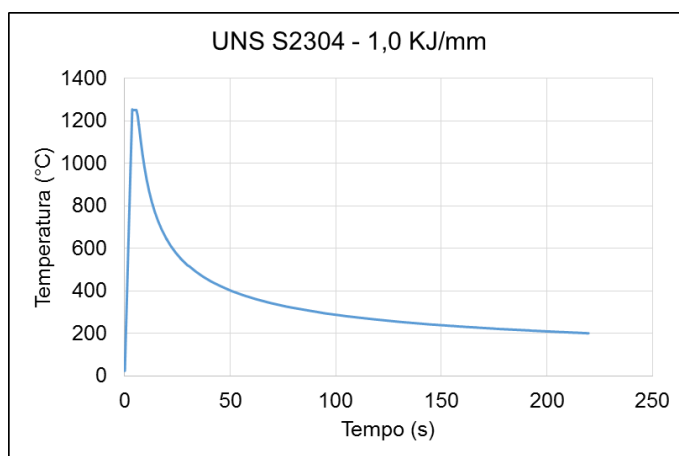


Figura 34: Curva de simulação de soldagem para o AID UNS S32304 com aporte de 1,0 KJ/mm.

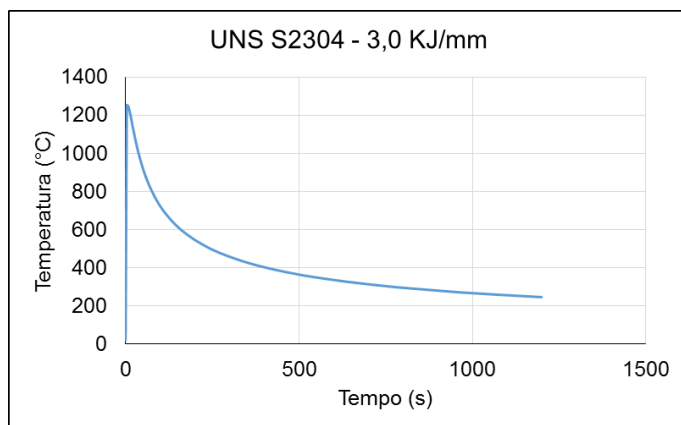


Figura 35: Curva de simulação de soldagem para o AID UNS S32304 com aporte de 3,0 KJ/mm

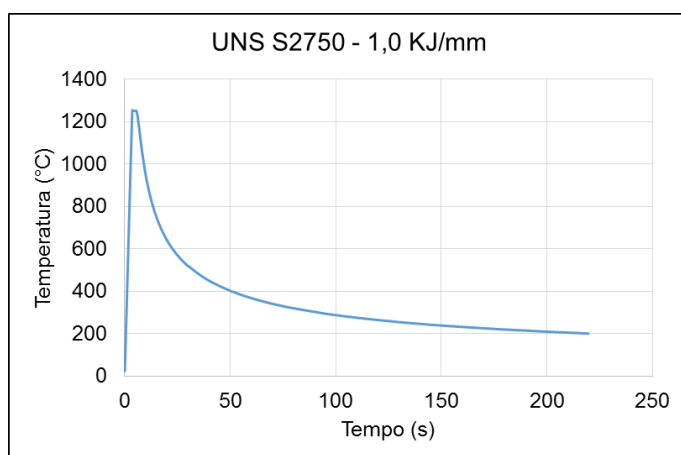


Figura 36: Curva de simulação de soldagem para o AID UNS S32750 com aporte de 1,0 KJ/mm.

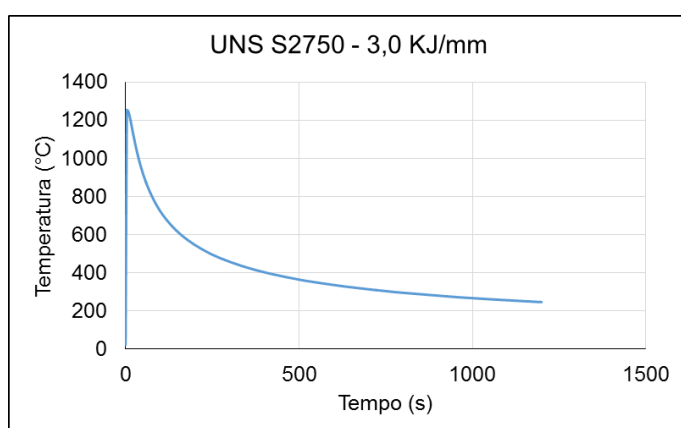


Figura 37: Curva de simulação de soldagem para o AID UNS S32750 com aporte de 3,0 KJ/mm.

Foram também calculados (Tabela 7) o tempo de permanência na faixa de temperatura de 1200-800 °C ($\Delta T_{12/8}$), assim como as taxas de resfriamento.

Tabela 7: Taxa de resfriamento dos AIDs simulados termicamente.

APORTE (KJ/mm)	$\Delta T_{12/8}$ (s)	TAXA DE RESFRIAMENTO ($^{\circ}\text{C/s}$)
1,0	6,9	58
3,0	64,0	6

Em diferentes trabalhos [51,81,82,83] onde se estudou a relação entre a taxa de resfriamento e microestrutura, se observou que a quantidade de precipitados de nitretos de cromo (Cr_2N) aumenta de forma acentuada para AIDs com menores teores de nitrogênio e para maiores taxas de resfriamento. Como nitretos de cromo (Cr_2N) empobrecem sua adjacência em nitrogênio e cromo, estas tornam-se pontos susceptíveis a corrosão por pite, e, desta forma a resistência à corrosão por pites do AID, de um modo geral, é considerada prejudicada para baixos aportes de calor, ou maiores taxas de resfriamento [82,84].

4.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Foi utilizada a solução Beraha Modificado II a qual ataca preferencialmente a fase ferrítica, revelando assim os contornos de grãos entre as fases ferrita e austenita. Na condição de como recebido (Figura 38 e Figura 39) é possível observar a morfologia alongada dos grãos, típica do processo de fabricação de laminação. A ferrita apresenta coloração mais escura e a austenita coloração clara.

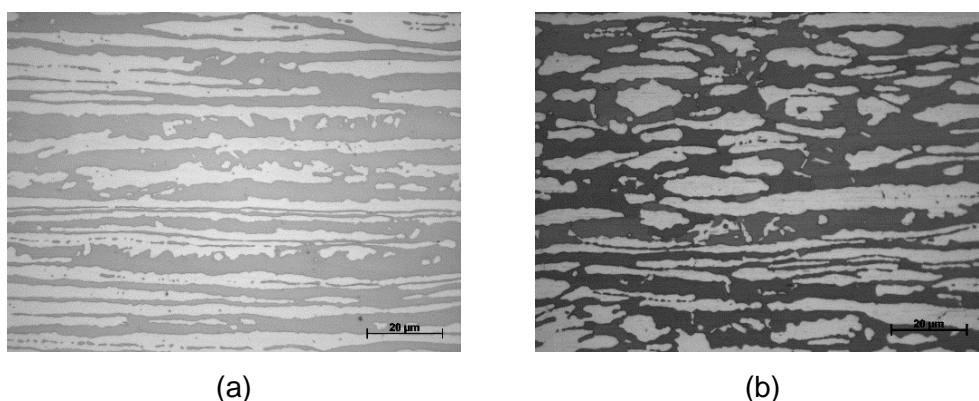


Figura 38: Micrografia do AID UNS S32304 como recebido. Aumento de 500x. Ataque Beraha Modificado II. Sentido (a) longitudinal e (b) transversal.

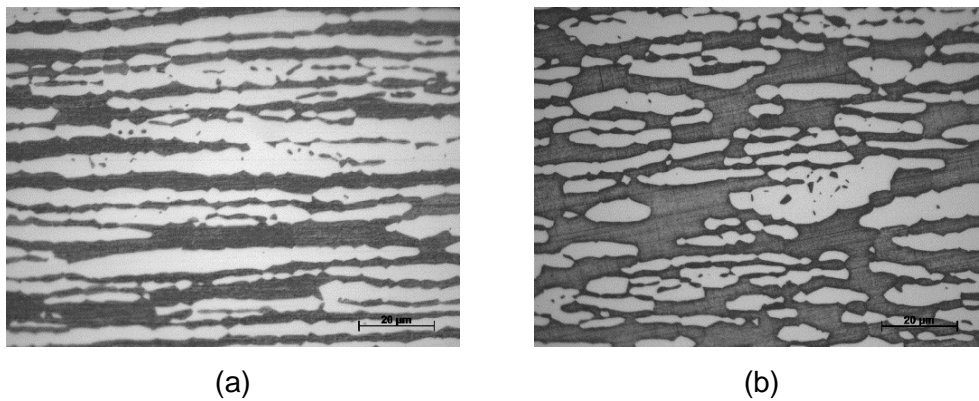


Figura 39: Micrografia do AID UNS S32750 como recebido. Aumento de 500x. Ataque Beraha Modificado II. Sentido (a) longitudinal e (b) transversal.

A evolução microestrutural para as amostras tratadas termicamente para os AIDs e condições estudadas estão apresentadas em função da temperatura para o AID UNS S32304 (Figura 40) e UNS S32750 (Figura 41) e do tempo de tratamentos para o AID UNS S32304 (Figura 42) e UNS S32750 (Figura 43).

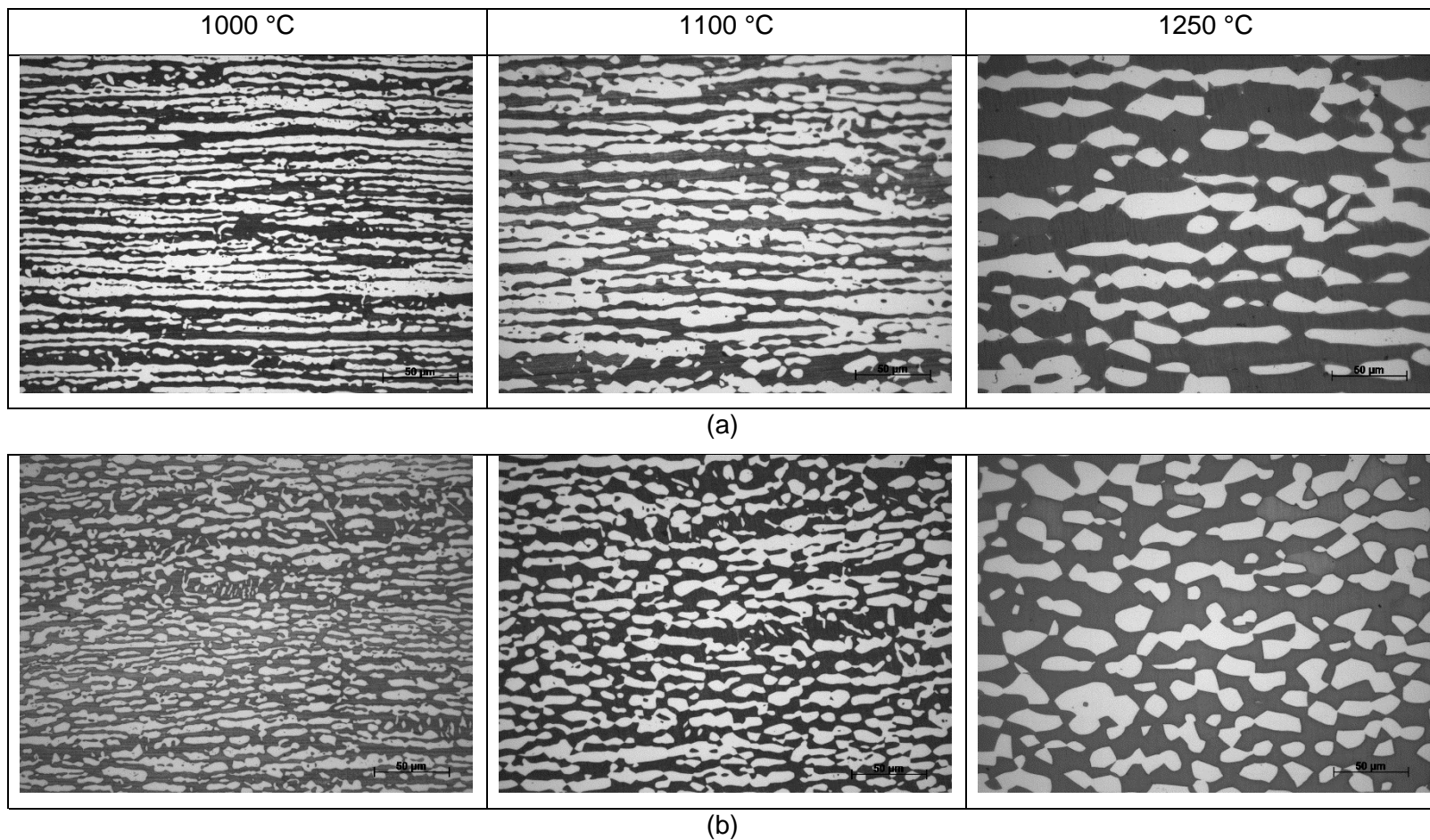


Figura 40: Micrografias do AID UNS S32304 tratadas termicamente por 24 horas. Sentido de laminação: (a) longitudinal e (b) transversal. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.

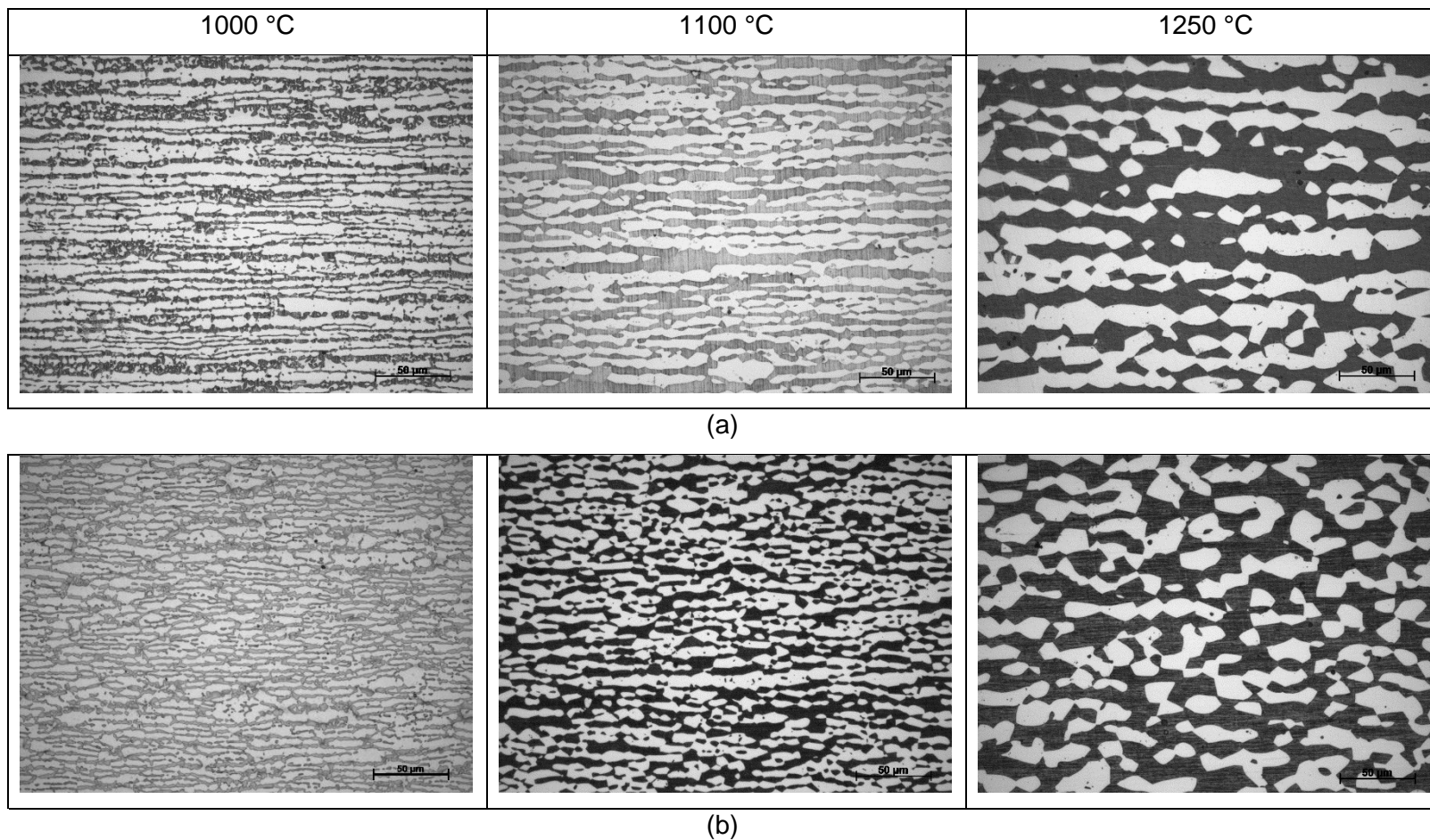


Figura 41: Micrografias do AID UNS S32750 tratadas termicamente por 24 horas. Sentido de laminação: (a) longitudinal e (b) transversal. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.

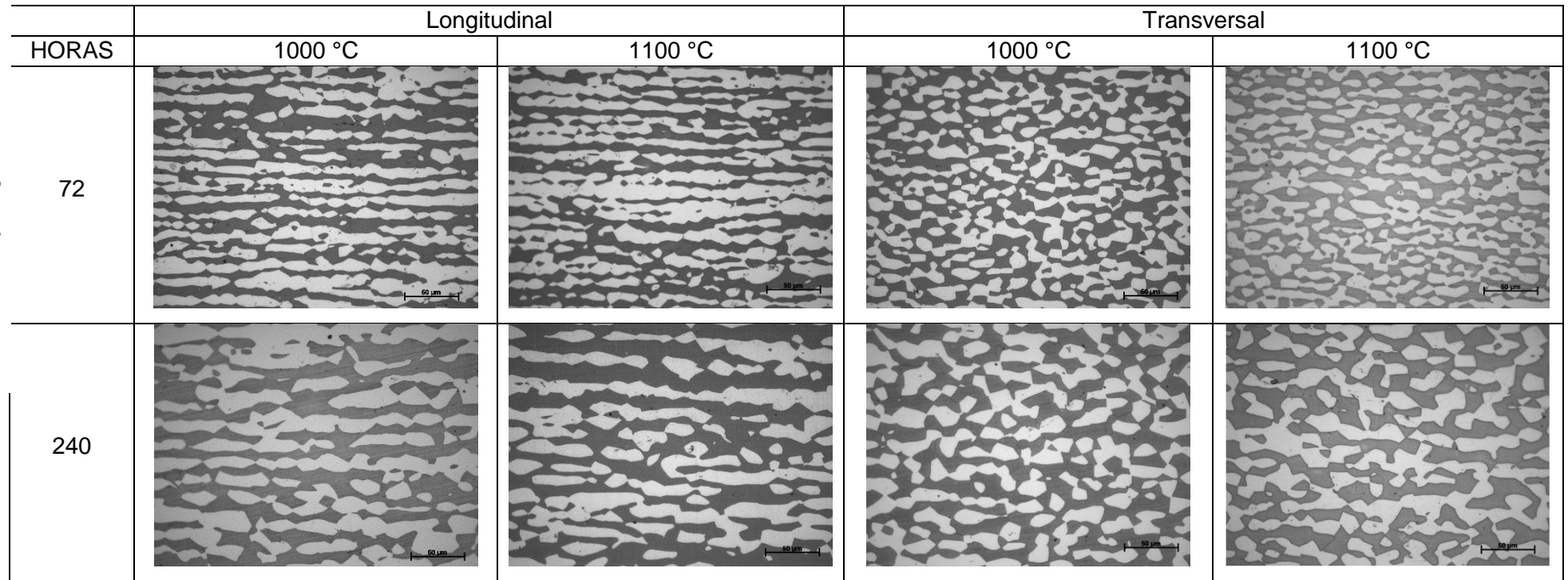


Figura 42: Micrografias do AID UNS S32304 tratadas termicamente por 72 e 240 horas. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.

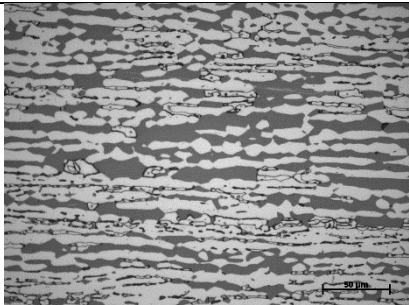
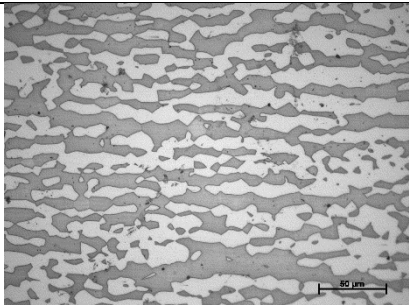
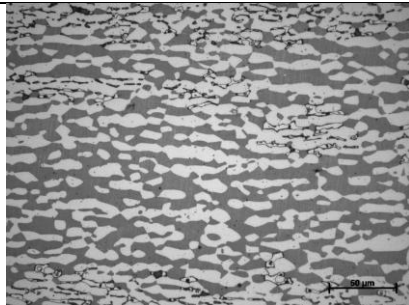
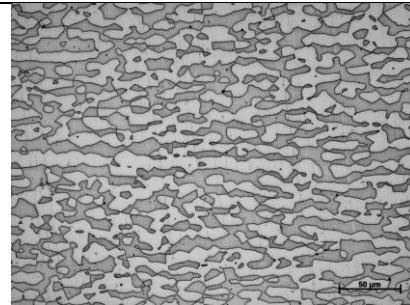
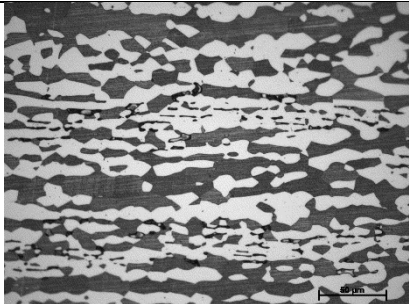
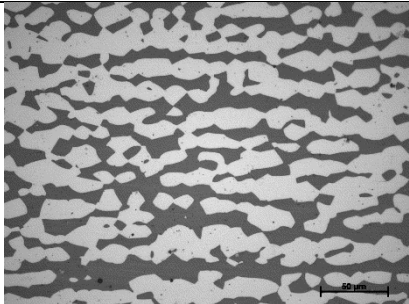
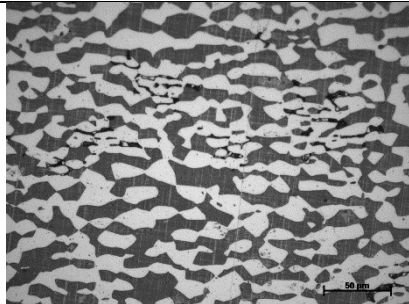
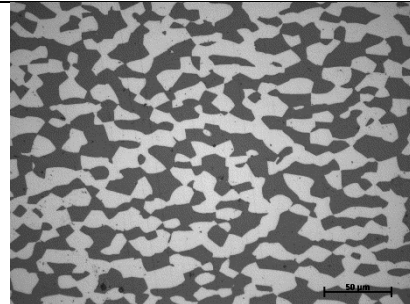
HORAS	Longitudinal		Transversal	
	1000 °C	1100 °C	1000 °C	1100 °C
72				
240				

Figura 43: Micrografias do AID UNS S32750 tratadas termicamente por 72 e 240 horas. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.

A Figura 40 e Figura 41 mostraram a evolução microestrutural referente aos tratamentos térmicos de 24 horas para as temperaturas estudadas. Observa-se grãos de austenita alongados (fase mais clara) e matriz de ferrítica (fase mais escura) sem a precipitação aparente de fases secundárias. Nota-se também que os grãos de austenita tendem a crescer, assim como o espaçamento entre os grãos se tornar mais largo, diminuindo gradualmente a anisotropia dos grãos com o aumento da temperatura de recozimento [78,85].

A Figura 42 e Figura 43 mostram a influência do tempo na evolução microestrutural referente aos tratamentos térmicos de 72 e 240 horas para as temperaturas estudadas. Verifica-se o crescimento dos grãos de austenita e ferrita com o aumento do tempo de tratamento. É possível observar também a precipitação de fases secundárias nas amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas a 1000 °C para o AID UNS S32750 (Figura 43).

A evolução microestrutural para as amostras simuladas termicamente dos AIDs nas condições estudadas são apresentadas na Figura 44 e Figura 45

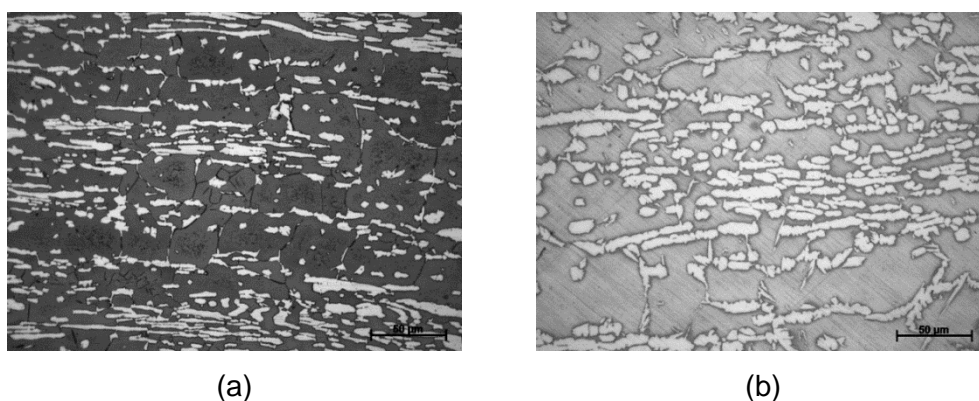


Figura 44: Micrografias do AID UNS S32304 simuladas termicamente. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II. Aporte de (a) 1,0 KJ/mm e (b) 3,0 KJ/mm.

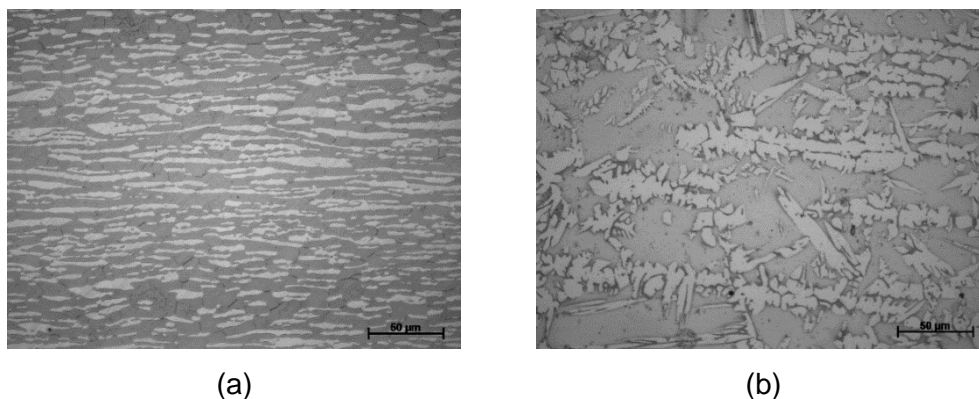


Figura 45: Micrografias do AID UNS S32750 simuladas termicamente. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II. Aporte de (a) 1,0 KJ/mm e (b) 3,0 KJ/mm

As morfologias obtidas para as amostras simuladas termicamente correspondem à morfologia típica de uma ZTA, exceto para a amostra do AID UNS S2750 com aporte de 1,0 KJ/mm (Figura 45 (a)), onde a simulação térmica não foi suficiente para dissolver a austenita lamelar inicial, indicando que a temperatura de ferritização não foi atingida.

Durante o aquecimento a ferrita lamelar se transforma em ferrita equiaxial, esta ferritização pode ocorrer de forma total ou não. Durante o resfriamento a austenita se precipita nos contornos e no interior do grão ferrítico, a partir da austenita de contorno de grão, ocorre o crescimento de austenita de Widmanstätten para o interior do grão ferrítico. Estas microestruturas são melhores observadas nas amostras submetidas a aporte de calor mais alto (Figura 44 (b) e Figura 45 (b)).

A temperatura de pico de 1250 °C por 2 segundos e aporte de 1,0 KJ/mm, não foi suficiente para que a dissolução completa da austenita em ferrita ocorresse tanto para o AID UNS S32304 (Figura 44 (a)) como para o AID UNS S32750 com aporte de 1,0 KJ/mm (Figura 45 (a)). Para o menor aporte de calor (1,0 KJ/mm) o AID UNS S32304, apresenta alguma precipitação no interior do grão ferrítico (Figura 44 (a)), indicando a possibilidade de precipitação de nitretos de cromo, não sendo esta característica observada para o UNS S32750 (Figura 45 (a)). Em ambos os casos não houve ferritização total.

Na literatura existem divergências sobre a existência de uma região de ferritização completa [86]. Para a temperatura de pico de 1250 °C por 300 segundos, para o AID UNS S32304 [87], também foi observado que a dissolução completa da austenita não ocorreu. Observe que apesar do aumento de tempo de permanência de 2 para 300 segundos, com taxa de aquecimento de 10 °C/s, a dissolução da austenita em ferrita não foi favorecida, mesmo em temperaturas acima da linha solvus da ferrita [53,63].

4.6. QUANTIFICAÇÃO DE FASES

Por meio da metodologia descrita no item 3.6. foi realizada a quantificação das fases ferrita e austenita, como visto na Tabela 9. A correlação entre tratamento térmico por 24 horas e fração volumétrica estão apresentadas na Figura 46.

Tabela 8: Quantificação de fases das amostras tratadas termicamente por 24 horas.

	UNS S32304		UNS S32750	
CONDIÇÃO	Ferrita (%)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Austenita (%)
COMO RECEBIDO	66,05 ± 2,12	33,95 ± 2,12	51,80 ± 1,91	48,20 ± 1,91
1000 °C	48,33 ± 2,55	51,67 ± 2,55	40,06 ± 0,71	59,94 ± 0,71
1100 °C	50,64 ± 1,80	49,36 ± 1,80	50,74 ± 1,40	49,26 ± 1,40
1250 °C	61,52 ± 2,12	38,48 ± 2,12	56,38 ± 2,28	43,62 ± 2,28

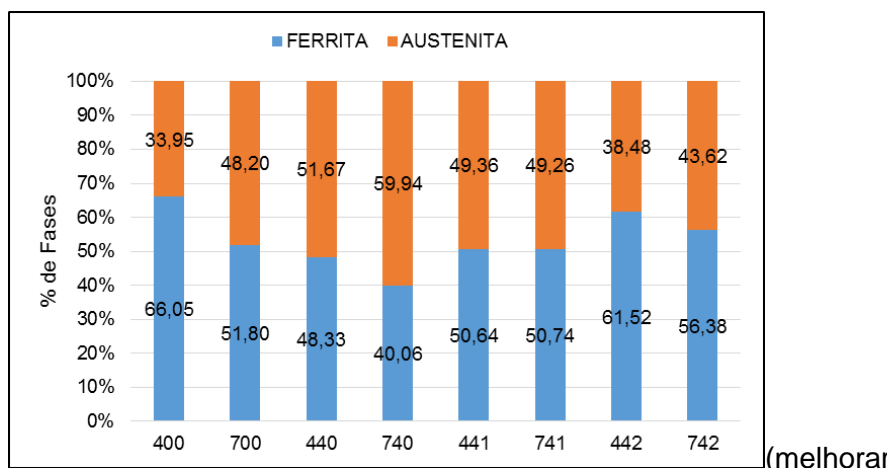


Figura 46: Quantificação de fases das amostras tratadas termicamente por 24 horas.

Com o aumento da temperatura de recozimento é possível observar um aumento na fração volumétrica da fase ferrita. Isto pode ser explicado pela transformação de austenita em ferrita com o aumento da temperatura de recozimento [85].

Para a temperatura de 1100 °C para ambos os AIDs (UNS S32304 e S32750) foi o tratamento térmico manteve a relação próxima ao ideal de austenita/ferrita. Para a amostras do UNS S32304, foi obtida a razão de 49,36/50,64, e para a do UNS S32750, e 49,26/50,74 mantendo a principal característica dos AIDs.

Em comparação com as amostras na condição de como recebido, todos os tratamentos térmicos promoveram frações volumétricas de ferrita inferior, indicando que os tratamentos térmicos realizados promoveram aumento da fração volumétrica de austenita, exceto para a amostra UNS S32750, onde o tratamento térmico de 1250 °C por 24 horas mostrou um aumento de 4,58% na fração volumétrica de ferrita em relação ao como recebido do mesmo aço.

A correlação entre o tratamento térmico por 72 e 240 horas e a fração volumétrica estão apresentadas na Tabela 10 e esquematizada na Figura 47 para o AID UNS S32304 e na Figura 48 para o AID UNS S32750.

Tabela 9: Quantificação de fases das amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas.

TEMP. (°C)	TEMPO (horas)	UNS S32304		UNS S32750		
		Ferrita (%)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Austenita (%)	Intermetálico (%)
1000	72	48,40 ± 0,91	51,60 ± 0,91	41,36 ± 1,12	55,58 ± 1,14	4,06 ± 0,61
	240	51,34 ± 2,03	48,66 ± 2,03	49,75 ± 2,22	48,87 ± 2,27	1,37 ± 0,50
1100	72	51,39 ± 1,33	48,61 ± 1,33	51,95 ± 2,19	48,05 ± 2,19	-
	240	53,10 ± 1,79	46,99 ± 1,79	51,52 ± 1,98	48,48 ± 1,98	-

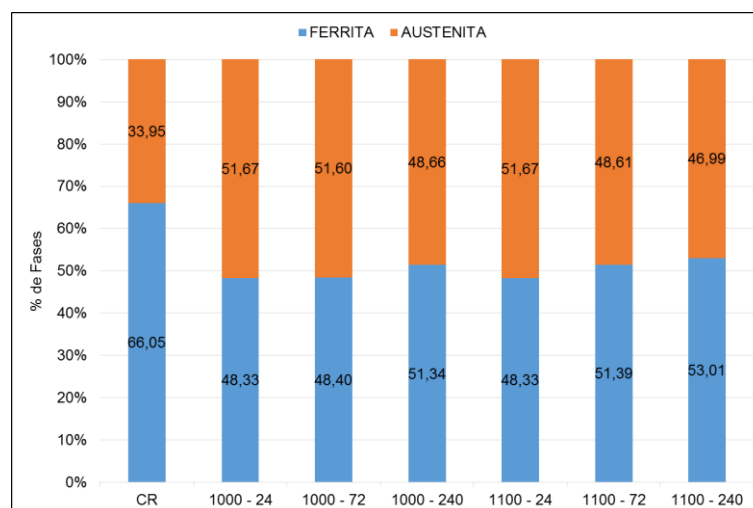


Figura 47: Quantificação de fases das amostras tratadas termicamente a 1000 e 1100 °C por 72 e 240 horas para o AID UNS S32304.

Com o aumento do tempo de tratamento das amostras do AID UNS S32304 não se verifica uma mudança significativa na fração volumétrica de ferrita. Observa-se um sutil aumento no teor de ferrita com o aumento do tempo de tratamento de 24 para 240 horas, tanto para as amostras tratadas a 1000 °C quanto 1100 °C, porém estes valores encontram-se dentro das margens dos desvios-padrões.

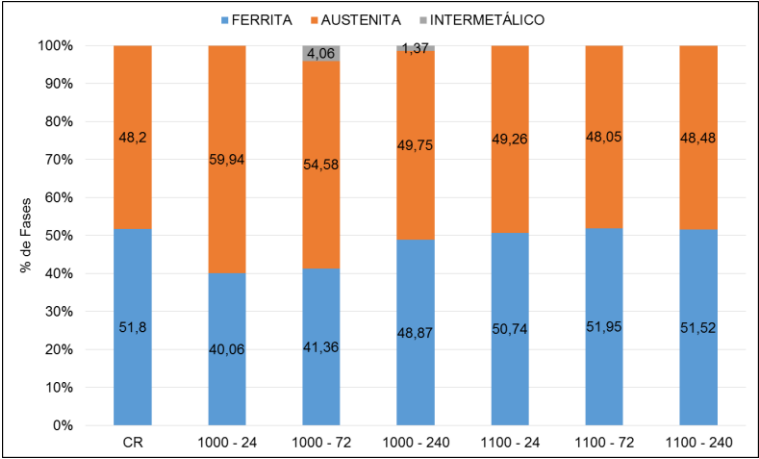


Figura 48: Quantificação de fases das amostras tratadas termicamente a 1000 e 1100 °C por 72 e 240 horas para o AID UNS S32750.

Para as amostras do AID UNS S32750 constatou-se a precipitação de intermetálicos nas amostras com temperatura de tratamento de 1000 °C para os tempos de 72 (4,06%) e 240 horas (1,37%). A amostra tratada a 1000 °C por 240 horas apresentou um maior teor de ferrita quando comparada com a amostra de 72 horas para mesma temperatura. Uma possível explicação seria pela menor fração volumétrica de intermetálicos. Para as amostras tratadas a 1100 °C não se observou mudanças significativas na fração volumétrica das fases.

A quantificação de fases das amostras simuladas termicamente na Gleeble é mostrada na Tabela 10. A correlação entre fração volumétrica com o aporte térmico utilizado na simulação da ZTA está apresentada na Figura 49.

Tabela 10: Quantificação de fases das amostras simuladas termicamente.

APORTE	UNS S32304		UNS S32750	
	Ferrita (%)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Austenita (%)
1,0 KJ/MM	73,44 ± 0,76	26,56 ± 0,76	61,81 ± 0,93	38,19 ± 0,93
3,0 KJ/MM	67,62 ± 2,85	32,38 ± 2,85	59,17 ± 2,78	40,83 ± 2,78

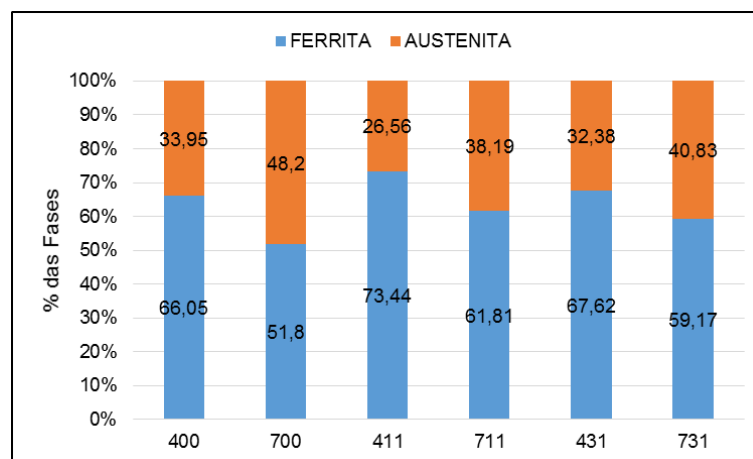


Figura 49: Quantificação de fases das amostras simuladas termicamente.

A fração volumétrica de ferrita nas amostras simuladas termicamente diminui com o aumento do aporte térmico. O mesmo padrão também foi apresentado em estudos semelhantes [81,82,88,89]. Para as simulações de ambos os AIDs de mais baixo aporte térmico (1,0 KJ/mm) a taxa de resfriamento se torna mais rápida, e o tempo de permanência na faixa de temperatura de 1200-800 °C se torna menor ($\Delta t_{12/8} = 6,9$ s) quando comparado com o aporte térmico mais elevado (3,0 KJ/mm) com $\Delta t_{12/8} = 64$ s. O maior tempo de permanência permite que a ferrita se transforme em austenita, aumentando assim a fração volumétrica de austenita com o aumento do aporte térmico [52,63].

Observa-se também que para o mesmo aporte, as amostras do UNS S32750 apresentaram fração volumétrica mais elevada da austenita. Liou [82] estudou o efeito do nitrogênio nas propriedades dos AIDs, mostrando que o aumento do teor de nitrogênio favorece a transformação da ferrita em austenita durante o resfriamento, porque a temperatura solvus da ferrita pode ser aumentada com o aumento do teor de nitrogênio nos AIDs [64].

4.7. ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA POR EDS

Foi avaliada a influência dos tratamentos e simulações térmicas na composição química das fases pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), como mostrado na Tabela 11.

No entanto, a análise do nitrogênio pela técnica EDS não é adequada em função de seu baixo número atômico e também em função de seu baixo teor na liga. Dessa forma, a concentração do nitrogênio foi calculada por meio de balanço

de massa, de acordo com a Equação 6. O nível de nitrogênio apresentado na ferrita foi considerado com 0,05% de saturação, com o restante particionado na austenita [90].

$$N_{\gamma} = \frac{N - [(1 - \gamma) * N_{\delta}]}{\gamma} \quad \text{Equação 6}$$

N_{γ} = Teor de nitrogênio na austenita;

N = Teor de nitrogênio na liga;

N_{δ} = Teor de nitrogênio na ferrita (0,05%);

γ = Fração volumétrica de austenita.

Com base na equação 1, o PRE_N de cada fase para o tratamento térmico de 24 horas pode ser calculado, como visto na Tabela 11.

Tabela 11: Análise química das fases austenita e ferrita por EDS e cálculo do PRE_N das amostras tratadas por 24 horas.

AÇO (UNS)	TEMP. (°C)	Cr (%)		Ni (%)		Mo (%)		N (%)		PREN	
		γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ
S32304	CR	21,58	24,83	4,66	3,00	0,11	0,42	0,26	0,05	26,05	27,02
	1000	20,82	25,58	4,93	2,66	0,19	0,50	0,19	0,05	24,42	28,04
	1100	21,23	25,21	4,79	2,64	0,25	0,44	0,19	0,05	25,11	27,45
	1250	21,42	24,36	4,61	2,86	0,35	0,38	0,23	0,05	26,29	26,42
S32750	CR	23,62	26,51	8,09	5,24	3,24	4,78	0,40	0,05	40,76	43,08
	1000	23,34	26,69	8,10	4,12	2,39	5,95	0,33	0,05	36,57	47,14
	1100	23,01	27,06	7,98	4,50	2,95	4,78	0,40	0,05	39,08	43,62
	1250	23,60	25,91	7,96	5,60	3,20	4,55	0,44	0,05	41,20	41,71

Para os tratamentos executados por 72 e 240 horas, o cálculo do PRE_N pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 12: Análise química das fases austenita e ferrita por EDS e cálculo do PRE_N das amostras tratadas por 72 e 240 horas.

AÇO (UNS)	TEMP. (°C)	TEMPO (h)	Cr (%)		Ni (%)		Mo (%)		N (%)		PREN	
			γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ
S32304	CR	-	21,58	24,83	4,66	3,00	0,11	0,42	0,26	0,05	26,05	27,02
	1000	72	21,33	24,87	4,55	2,95	0,21	0,45	0,19	0,05	25,00	27,14
		240	21,02	24,92	4,52	2,89	0,32	0,41	0,19	0,05	25,18	27,07
	1100	72	21,13	24,75	4,78	3,19	0,22	0,39	0,19	0,05	24,96	26,84
		240	21,03	24,81	4,64	3,05	0,22	0,40	0,20	0,05	24,93	26,93
	CR	-	23,62	26,51	8,09	5,24	3,24	4,78	0,40	0,05	40,76	43,08
S32750	1000	72	23,58	25,72	7,93	4,80	3,22	5,07	0,40	0,05	40,67	43,26
		240	23,34	27,05	8,14	4,96	3,17	5,07	0,40	0,05	40,22	44,58
	1100	72	23,04	27,26	7,83	4,45	2,86	4,63	0,34	0,05	37,90	43,35
		240	22,52	26,57	7,92	4,94	2,90	4,70	0,39	0,05	38,31	42,87
	CR	-	23,62	26,51	8,09	5,24	3,24	4,78	0,40	0,05	40,76	43,08
	1000	72	23,58	25,72	7,93	4,80	3,22	5,07	0,40	0,05	40,67	43,26

Os valores de EDS demonstram que os elementos cromo e molibdênio são enriquecidos preferencialmente na fase ferrita, enquanto elementos como níquel e nitrogênio estão concentrados preferencialmente na fase austenita. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico (Tabela 11) o teor de cromo e molibdênio, diminuiu na fase ferrita. Os mesmos resultados já foram relatados em outros trabalhos [78,79], assimilando esse a diminuição no teor desses elementos na fase ferrita devido ao aumento na fração volumétrica desta fase com o aumento da temperatura, desta forma os elementos cromo e molibdênio são diluídos num volume maior. Para o AID UNS S32750 o teor de cromo não apresentou este comportamento, isto se deve, possivelmente pela formação de fases secundárias.

Ao analisar a Tabela 12 é possível observar que com o aumento do tempo de 72 para 240 horas de tratamento térmico, não foram observadas grandes variações nos teores dos elementos mostrados, não conferindo quaisquer diferenças no PRE_N de ambos os AIDs com o aumento do tempo de tratamento de 72 para 240 horas.

Para as simulações térmicas, o cálculo do PRE_N é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13: Análise química das fases (EDS) e cálculo do PRE_N das amostras simuladas termicamente.

AÇO (UNS)		Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	PREN
-----------	--	--------	--------	--------	-------	------

	APORTE (KJ/mm)	γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ	γ	δ
S32304	1,0	21,66	24,55	4,40	3,10	0,38	0,89	0,31	0,05	27,92	28,28
	3,0	21,31	23,24	4,46	3,66	0,37	0,80	0,27	0,05	26,79	26,67
S32750	1,0	23,88	25,67	8,30	5,94	3,23	4,76	0,50	0,05	42,47	42,18
	3,0	24,18	25,52	8,19	6,12	3,05	4,37	0,47	0,05	41,70	40,73

4.8. DUREZA E MICRODUREZA

As medidas de dureza Vickers foram realizadas utilizando carga de 2000 gf (HV2) por 15 segundos. A Tabela 14, mostra os valores obtidos para as amostras tratadas termicamente por 24 horas e Tabela 15 por 72 e 240 horas.

Tabela 14: Dureza para os tratamentos térmicos por 24 horas.

AÇO (UNS)	TEMP. (°C)	DUREZA (HV2)
S32304	CR	245 ± 12
	1000	236 ± 5
	1100	236 ± 6
	1250	230 ± 12
S32750	CR	275 ± 9
	1000	380 ± 10
	1100	265 ± 6
	1250	285 ± 6

Tabela 15: Dureza para os tratamentos térmicos por 72 e 240 horas.

AÇO (UNS)	TEMP. (°C)	TEMPO (h)	DUREZA (HV2)
S32304	CR	-	245 ± 12
	1000	72	226 ± 18
		240	225 ± 5
	1100	72	230 ± 20
		240	229 ± 9
	CR	-	275 ± 9
S32750	1000	72	270 ± 8
		240	268 ± 9
	1100	72	280 ± 5
		240	276 ± 13
	CR	-	275 ± 9
	1000	-	275 ± 9

O valor de dureza para o AID UNS S32304 para todas as condições de temperatura ficaram abaixo da condição de como recebido (em torno de 5 %). Em

relação ao tempo de tratamento, este, também, não promoveu variações significativas na dureza do AID UNS S32304.

O AID UNS S32750 no tratamento a 1000 °C por 24 horas teve um pico de dureza de 38 % quando comparado com a condição de como recebido. Para mesma temperatura o aumento tempo de tratamento diminuiu a dureza para valor semelhante a condição de com recebido.

Os valores de durezas das amostras simuladas termicamente estão representados na Tabela 16.

Tabela 16: Dureza para as simulações térmicas.

AÇO (UNS)	APORTE (KJ/mm)	DUREZA (HV2)
S32304	1,0	229 ± 4
	3,0	264 ± 14
S32750	1,0	292 ± 8
	3,0	283 ± 7

Para o AID UNS S32304 o aporte térmico de 1,0 KJ/mm promoveu uma diminuição de 6,5 % na dureza do material, enquanto o aporte térmico de 3,0 KJ/mm aumentou em 7,8% a dureza do material quando comparado com a condição de como recebido.

Em ambos aportes térmicos para o AID UNS S32750 ocorreu aumento da dureza quando comparado com a condição de como recebido. Para o aporte de 1,0 KJ/mm o aumento foi de 6,2 %, e para o aporte térmico de 3,0 KJ/mm foi menos significante, com valor de 3 %.

Nos ensaios de microdureza a carga aplicada foi de 10 gf (HV0.01) por 15 segundos, cada fase foi individualmente indentada. Os valores obtidos de microdureza, para as amostras tratadas termicamente por 24 horas (Tabela 17), 72 e 240 horas (Tabela 18).

Para as amostras tratadas por 24 horas (Tabela 17) observação o aumento da microdureza das fases com o aumento da temperatura de tratamento para ambos os AIDs. Exceto para a ferrita do AID UNS S32750, cujo valor de microdureza apresentou um pico em 1000 °C (483 HV), desta forma, a fase ferrita foi determinante nesta condição, para este aço, na dureza do material. Para o AID UNS S32304 a ferrita aumentou de 201 HV (1000 °C) para 244 HV (1250 °C), e a austenita aumentou de 221 HV (1000 °C) para 268 HV (1250 °C), ambas as fases com um aumento aproximado de 21 %. O AID UNS S32750 a ferrita diminuiu de

483 HV (1000 °C) para 249 HV (1250 °C), uma redução de 48 %, e a austenita aumentou de 221 HV (1000 °C) para 261 HV (1250 °C), um aumento de 18 %.

Tabela 17: Microdureza das amostras tratadas por 24 horas.

AÇO (UNS)	TEMP. (°C)	MICRODUREZA (HV0.01)	
		Ferrita	Austenita
S32304	CR	198 ± 9	247 ± 9
	1000	201 ± 11	221 ± 14
	1100	225 ± 10	262 ± 13
	1250	244 ± 12	268 ± 14
S32750	CR	263 ± 15	256 ± 14
	1000	483 ± 70	221 ± 18
	1100	249 ± 12	255 ± 13
	1250	298 ± 12	261 ± 13

Com o tempo de tratamento de 72 e 240 horas nas temperaturas de 1000 e 1100 °C, todas as microdurezas analisadas tiveram valores acima da condição de como recebido para ambos os AIDs. Entretanto não houve variação significativa na microdureza das fases ao se aumentar o tempo de tratamento de 72 para 240 horas, estando os valores dentro das respectivas barras de erro. Exceto para o AID UNS S32750 na condição de 1000 °C, que foi observado uma variação na microdureza das fases com o aumento do tempo de tratamento de 72 para 240 horas.

Tabela 18: Microdureza para os tratamentos térmicos por 72 e 240 horas.

AÇO (UNS)	TEMP. (°C)	TEMPO (s)	MICRODUREZA (HV0.01)	
			Ferrita	Austenita
S32304	CR	-	198 ± 9	247 ± 9
	1000	72	268 ± 16	308 ± 18
		240	267 ± 43	313 ± 16
	1100	72	264 ± 13	282 ± 19
		240	269 ± 10	297 ± 22
	CR	-	263 ± 15	256 ± 14
S32750	1000	72	370 ± 22	316 ± 16
		240	325 ± 17	272 ± 12
	1100	72	284 ± 14	284 ± 18
		240	314 ± 26	295 ± 16
	CR	-	263 ± 15	256 ± 14
	1000	72	370 ± 22	316 ± 16

Os valores de microdurezas das amostras simuladas termicamente estão representados na Tabela 19.

Tabela 19: Microdureza para as simulações térmicas.

UNS	APORTE (KJ/mm)	MICRODUREZA (HV0.01)	
		Ferrita	Austenita
S32304	1,0	200 ± 14	242 ± 24
	3,0	229 ± 16	286 ± 21
S32750	1,0	302 ± 16	267 ± 17
	3,0	238 ± 17	277 ± 14

O aumento do aporte térmico não promoveu mudanças significativas na microdureza das fases, já que os valores se encontram dentro do valor da barra de erro para ambos os AIDs, em exceção ao valor da microdureza da ferrita do AID UNS S32750, onde o aumento do aporte térmico promoveu uma redução na microdureza da fase ferrita.

4.9. ENSAIO DE CORROSÃO

O ensaio de imersão foi realizado por 72 horas para o AID UNS S32340 à temperatura ambiente, e por 24 horas para o AID UNS S32750 na temperatura de 60 °C, em solução de FeCl₃ 6%.

Foram adquiridas 20 imagens para cada condição estudada. A densidade de pites foi calculada pelo número total de pites encontrado nas 20 imagens dividido pela área destas imagens, de acordo a Equação 7. As imagens foram obtidas com aumento de 50x, onde a área de 1 imagem possui 1,07*10⁻⁶ m².

$$Densidade\ de\ Pites = \frac{Número\ Total\ de\ Pites}{Número\ de\ Imagens * Área\ de\ 1\ imagem}$$

Equação 7

Os valores de densidade de pites após os tratamentos térmicos podem ser observados na Tabela 20 (24 horas) e Tabela 21 (72 e 240 horas).

Tabela 20: Densidade de Pites das amostras tratadas por 24 horas.

AÇO (UNS)	TEMP. (°C)	DENSIDADE DE PITES (pites/m ²)
S32304	CR	2,66*10 ⁶
	1000	4,61*10 ⁶
	1100	5,33*10 ⁶
	1250	1,53*10 ⁶
S32750	CR	3,55*10 ⁶
	1000	1,90*10 ⁷
	1100	2,71*10 ⁶
	1250	2,37*10 ⁶

A densidade de pites por temperatura de tratamentos mostra que para ambos os AIDs ocorre uma diminuição da densidade de pites com o aumento da temperatura. Em comparação com a condição de como recebido, na temperatura de 1250 °C a densidade de pites diminui 42 % para o AID UNS S32304 e 33 % para o UNS S32750.

Tabela 21: Densidade de Pites das amostras tratadas por 72 e 240 horas.

AÇO (UNS)	TEMP. (°C)	TEMPO (h)	DENSIDADE DE PITES (pites/m ²)
S32304	CR	-	2,66*10 ⁶
	1000	72	3,54*10 ⁶
		240	3,16*10 ⁶
	1100	72	2,96*10 ⁶
		240	3,95*10 ⁶
	CR	-	3,55*10 ⁶
S32750	1000	72	6,63*10 ⁶
		240	7,72*10 ⁶
	1100	72	4,79*10 ⁶
		240	5,35*10 ⁶
	CR	-	3,55*10 ⁶
	1000	72	6,63*10 ⁶

Os tempos de tratamento de 72 e 240 horas nas temperaturas de 1000 e 1100 °C para ambos os AIDs, não foram suficientes para garantir melhor resistência à corrosão por pites quando comparadas a condição de como recebido, porém em comparação com a condição de 24 horas para as mesmas temperaturas, apresentaram densidades de pites inferiores.

Os valores de densidade de pites para as amostras tratadas termicamente podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 22: Densidade de pites correspondente a simulação térmica.

AÇO (UNS)	APORTE (KJ/mm)	DENSIDADE DE PITES (pites/m ²)
S32304	1,0	3,50*10 ⁷
	3,0	9,17*10 ⁶
S32750	1,0	5,84*10 ⁷
	3,0	2,26*10 ⁷

A densidade de pites para a simulação de soldagem se mostrou menos resistente à corrosão por pites quando comparadas com as amostras tratadas termicamente. Para o AID UNS S32304 ocorreu um aumento na densidade de pites de ~1316 e 344 % (1,0 e 3,0 KJ/mm) quando comparadas com a condição de como recebido, enquanto que para o AID UNS 32750 ocorreu um aumento de ~1645 e 637 % (1,0 e 3,0 KJ/mm). Observa-se, também, que para ambos os AIDs a simulação com menor aporte térmico (1,0 KJ/mm) apresenta maior susceptibilidade a corrosão por pites.

As superfícies das amostras após o ensaio de corrosão ASTM G48-11 [76] podem ser observadas na Figura 50 (como recebido), Figura 51 (tratadas termicamente por 24 horas), Figura 52 (tratadas termicamente por 72 e 240 horas) e Figura 53 (simuladas termicamente).

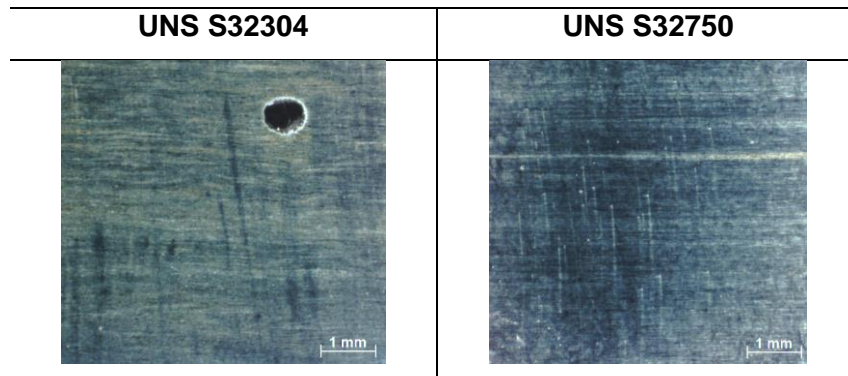


Figura 50: Superfícies das amostras como recebidas após ensaio de corrosão.

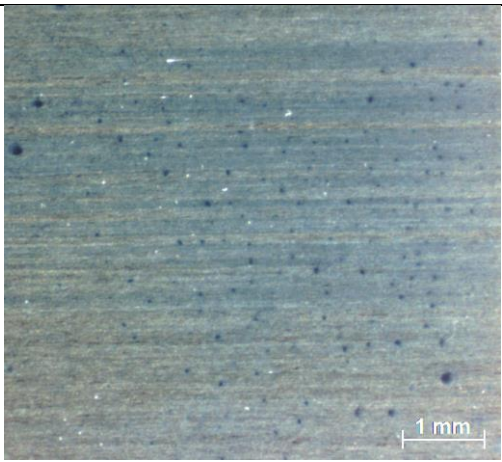
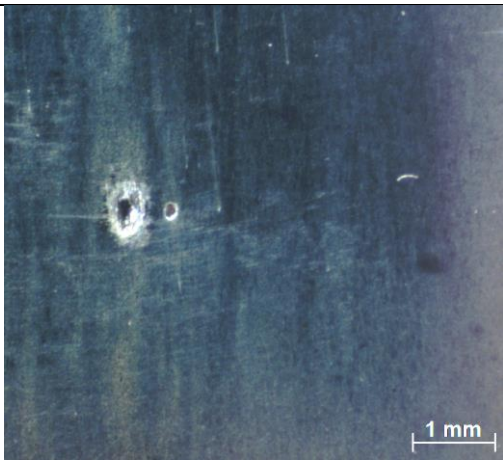
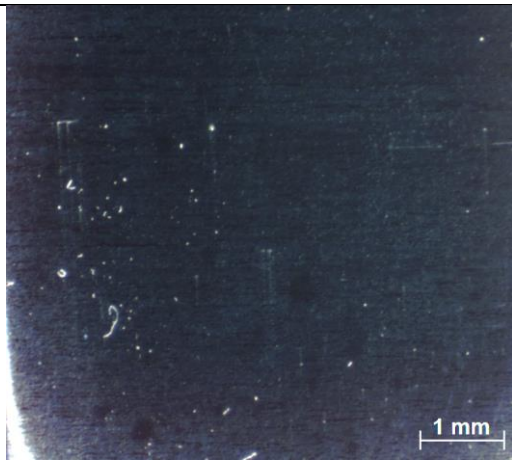
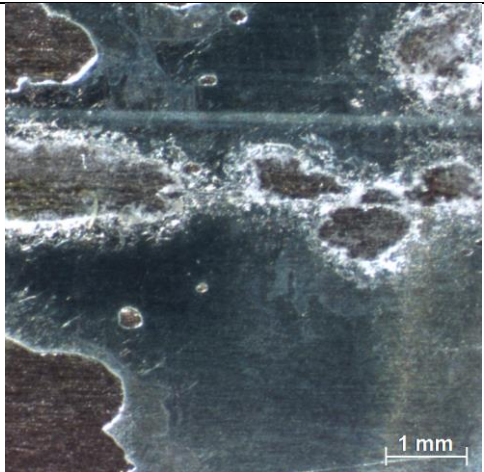
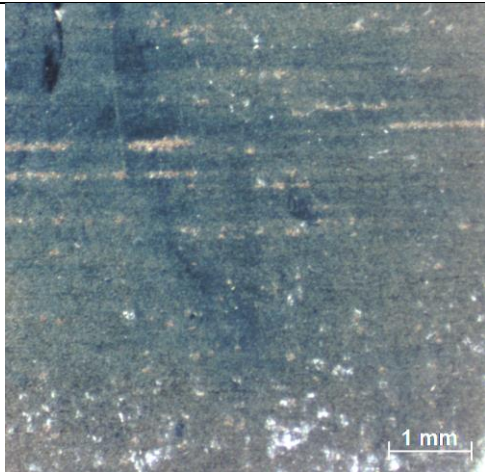
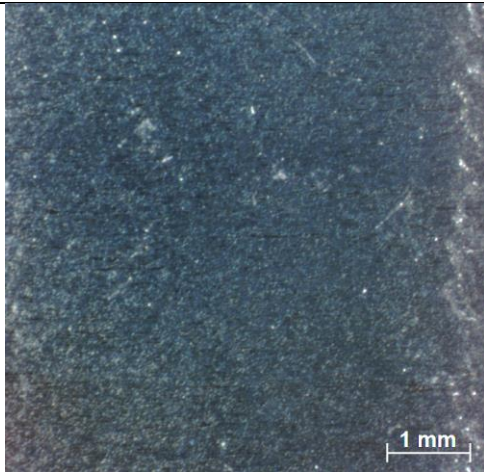
AÇO (UNS)	1000 °C	1100 °C	1250 °C
S32304			
S32750			

Figura 51: Superfícies das amostras tratadas termicamente por 24 horas após ensaio de corrosão.

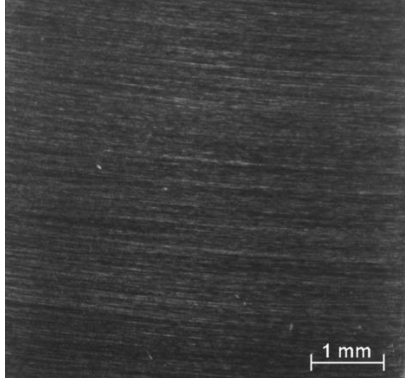
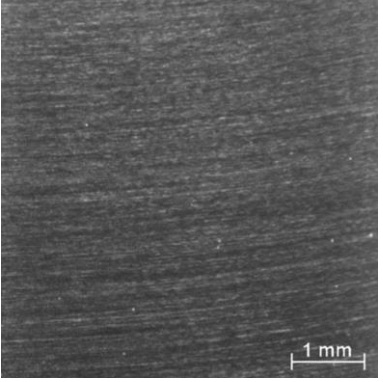
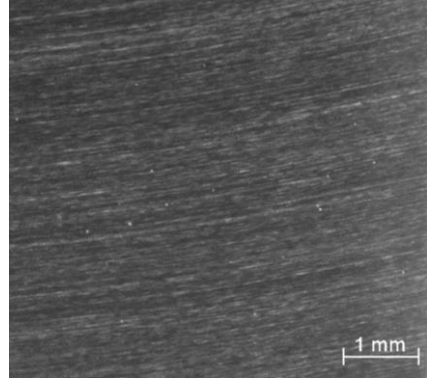
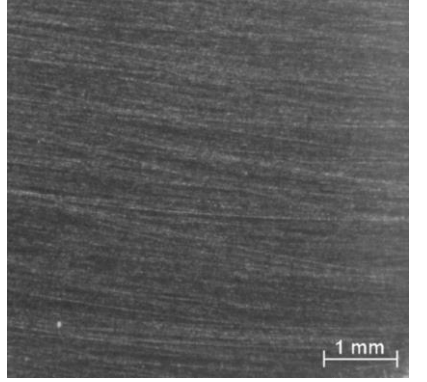
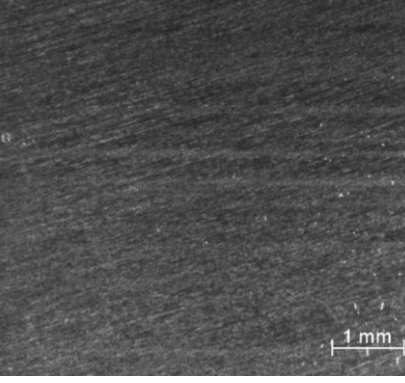
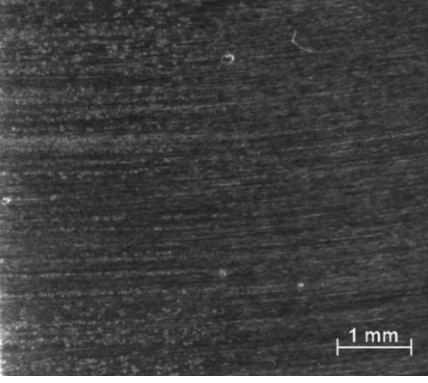
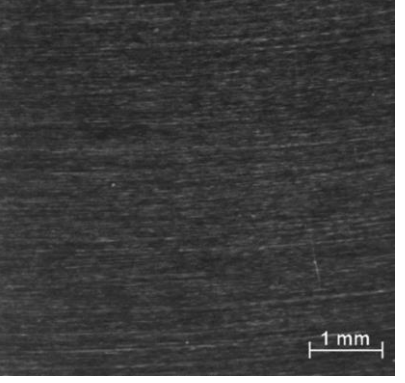
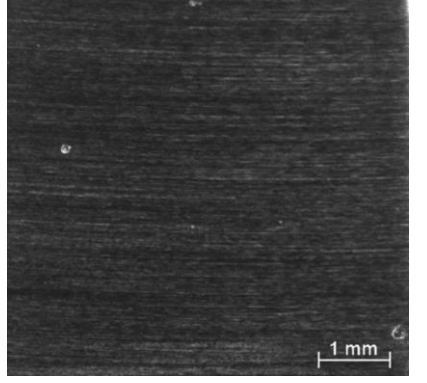
AÇO(UNS)	1000 °C		1100 °C	
	72 Horas	240 Horas	72 Horas	240 Horas
S32304				
S32750				

Figura 52: Superfícies das amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas após ensaio de corrosão.

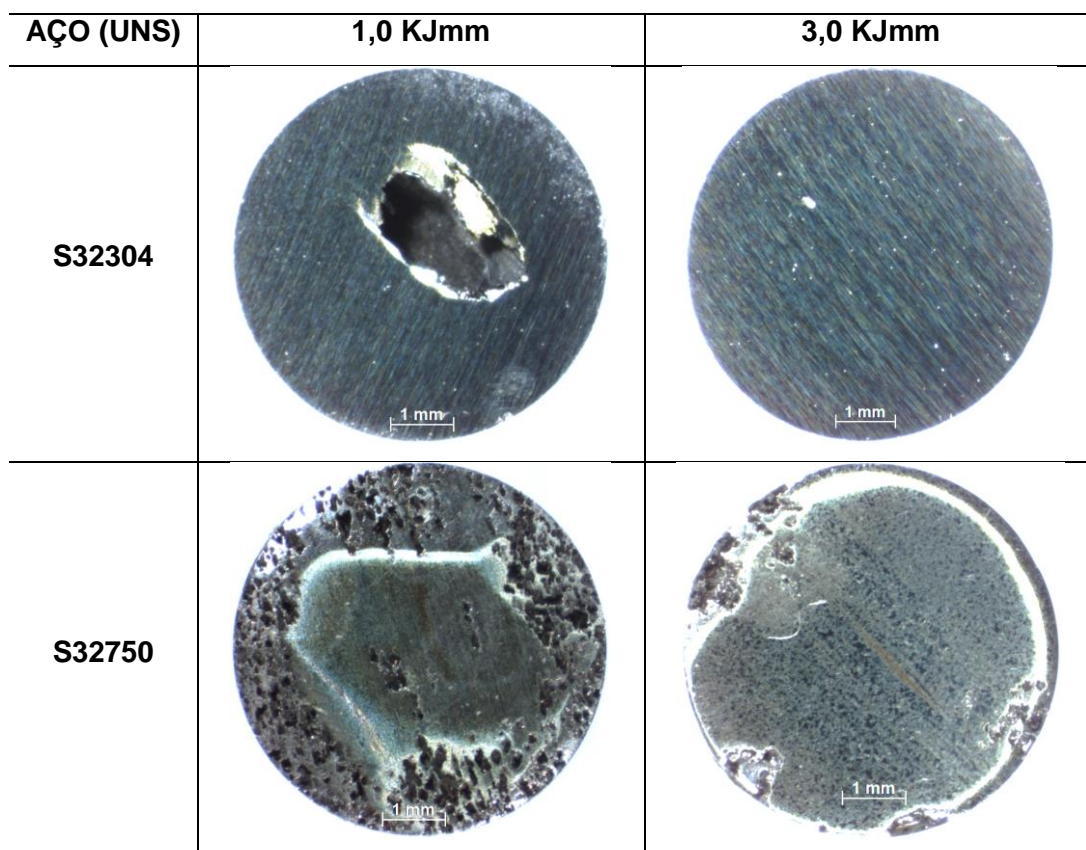


Figura 53: Superfícies das amostras simuladas termicamente após ensaio de corrosão.

Observa-se que as amostras tratadas à 1250 °C (Figura 51)) tiveram sua integridade macroestrutural mais preservada quando comparadas as amostras tratadas nas temperaturas de 1000 e 1100 °C (Figura 51) para os mesmos AIDs. A amostra do AID UNS S32750 tratada na temperatura de 1000 °C (Figura 51), teve sua superfície severamente corroída.

Para as amostras simuladas termicamente, as amostras com aporte de 1,0 KJ/mm para os dois AIDs (Figura 53), foram fortemente corroídas quando comparadas as amostras de maior aporte.

5. DISCUSSÃO

5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Ao se comparar as composições químicas dos AIDs estudados (Tabela 2) com as especificações da norma ASTM A240-15 [91]: UNS S32304 e UNS S32750, nota-se uma pequena divergência no teor de nitrogênio do AID UNS S32750, sendo este menor que a especificada, como visto em vermelho na Tabela 23.

Tabela 23: Comparação entre a composição química dos materiais e as especificações dos fabricantes.

AÇO (UNS)	C(%)	Cr(%)	Ni(%)	Mn(%)	Si(%)	Mo(%)	N(%)
S32304	0,027 <0,030*	23,09 21,5-24,5*	4,96 3,0-5,5*	1,38 <2,50*	0,34 <1,00*	0,18 0,1-0,6*	0,12 0,05-0,20*
S32750	0,026 <0,030*	25,60 24-26*	6,4 6,0-8,0*	0,86 <1,20*	0,30 <0,8*	3,54 3,0-5,0*	0,22 0,24-0,32*

*Valores referente a norma ASTM A240 [91].

O nitrogênio é um elemento de liga que confere resistência a corrosão nos AIDs em teores abaixo do especificado por norma poderá diminuir a resistência à corrosão do AID [34]. Apesar do teor de nitrogênio estar 1% abaixo do menor teor especificado por norma do AID UNS S32750, os valores de PRE_N , como mostrado na Tabela 24 estão dentro das especificações em relação a classificação dos AIDs modernos [16]:

Tabela 24: Valores calculados de PRE_N e dos AIDs modernos:

UNS	PRE_N	PRE_N [16]
S32304	25,6	20-30
S32750	40,8	40-50

No entanto, pode se questionar se esta diferença em teor de nitrogênio irá influenciar as transformações de fases induzidas pelos tratamentos e simulações térmicas.

O nitrogênio é um elemento de liga estabilizador da fase austenita, e em baixo teor poderá promover uma menor estabilização desta fase no AID UNS S32750, tanto para as amostras tratadas quanto para as simuladas termicamente.

Pensando de forma contrária, em operações de soldagem, um aumento no teor de nitrogênio também irá aumentar o teor de austenita na ZTA, por este ser um elemento estabilizador desta fase. Desta forma a solubilidade de nitrogênio na austenita poderá exceder o teor total de nitrogênio da ZTA devido ao aumento acentuado na solubilidade do nitrogênio durante o resfriamento [92], e, assim, a austenita poderá reter todo o nitrogênio disponível na ZTA devido à sua alta solubilidade. Além disso, o aumento no teor de austenita diminui a distância e o tempo de difusão do nitrogênio em direção à austenita. Como consequência, considerando a transformação da ferrita para austenita e a solubilidade do nitrogênio na ZTA, o aumento global do nitrogênio resulta em uma redução do nitrogênio na ferrita, causando uma diminuição na precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N e CrN) [93].

5.2. RELAÇÃO ENTRE TRATAMENTO TÉRMICO E TAXA DE RESFRIAMENTO

As imagens da evolução microestrutural em função do tempo tratamento térmico estão reapresentadas na Figura 54, bem como da quantificação da ferrita em função do tempo de tratamento térmico na Figura 55.

	UNS S32304	UNS S32750
--	------------	------------

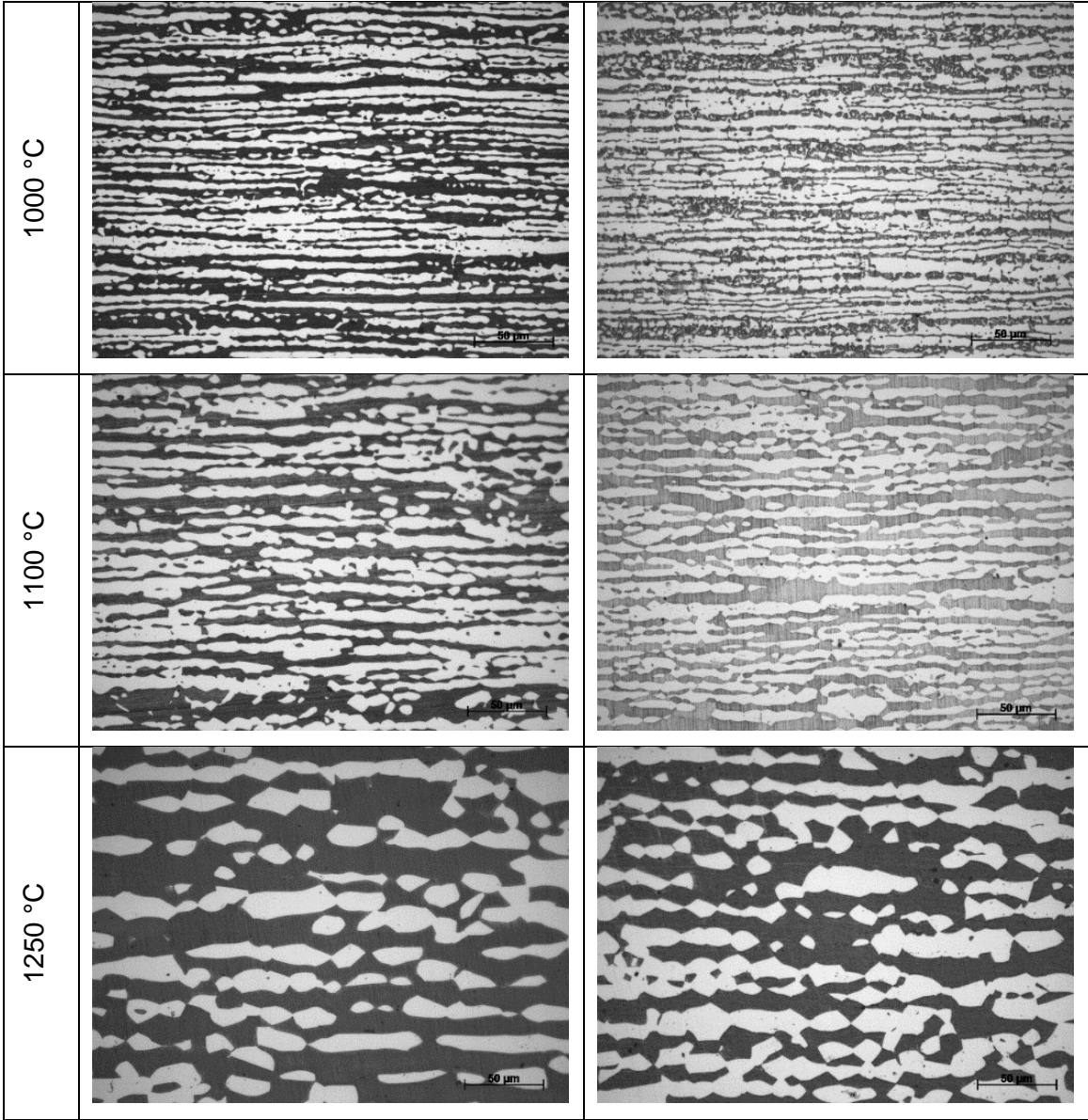


Figura 54: Micrografias das amostras tratadas termicamente por 24 horas. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.

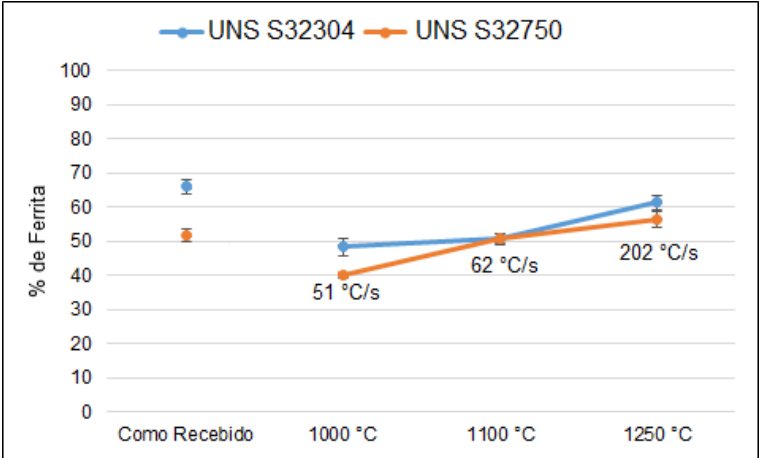
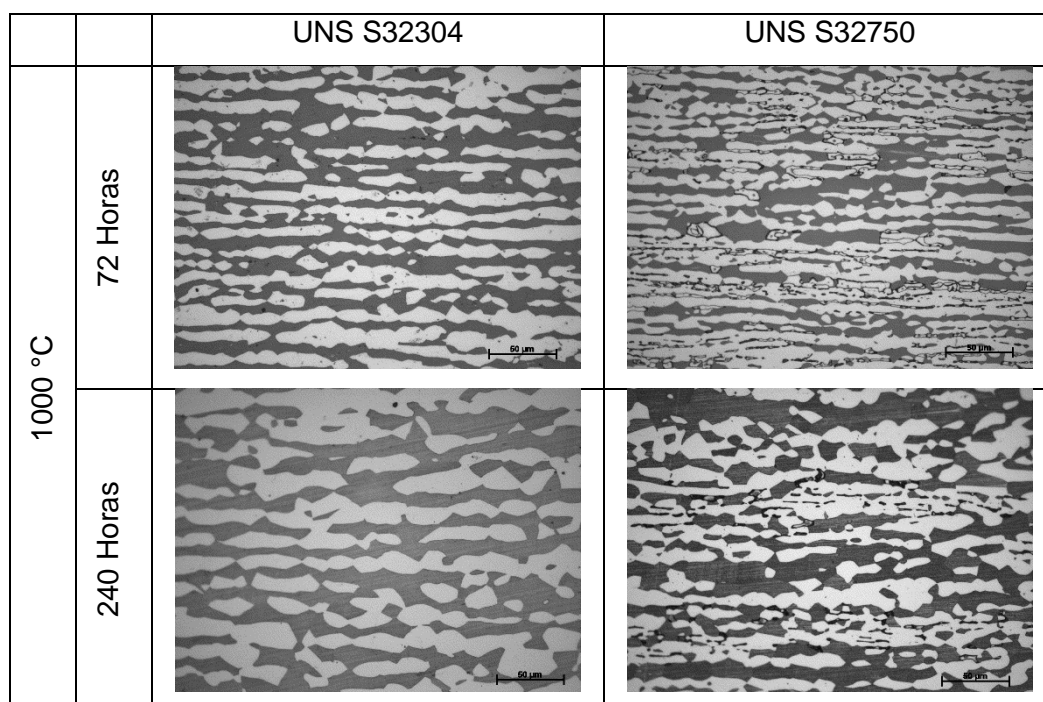


Figura 55: Quantificação de ferrita por temperatura das amostras tratadas termicamente por 24 horas.

Foi observado [78,79] para os AIDs UNS S32304 e UNS S32750, com tratamento térmico de 1 e 2 horas nas temperaturas de 1000, 1030, 1050, 1080, 1100, 1150 e 1200 °C, a mesma tendência de crescimento linear da fração volumétrica de ferrita, similar àquela obtida neste trabalho (Figura 55), com o aumento da temperatura de recozimento, obtendo frações volumétricas de ferrita semelhantes: 45, 53 e 63 (UNS S32304) e 44, 52 e 62 (UNS S32750), para as temperaturas de recozimento estudadas 1000, 1100 e 1250 °C, respectivamente.

A distribuição mais homogênea das fases e um aumento na fração volumétrica de ferrita nas amostras com o aumento da temperatura de tratamento térmico, ocorre pelo aumento da dissolução da austenita em ferrita. Observa-se também, que a fração de ferrita aumenta à medida que se aumenta a taxa de resfriamento [94]. Um resfriamento mais lento permite a continuação dos processos de transformação de fase, favorecendo a transformação da ferrita em austenita.

A influência do tempo na evolução microestrutural em função da temperatura de tratamento térmico estão reaperentadas na Figura 56, bem como a quantificação de ferrita em função do tempo de tratamento térmico na Figura 57.



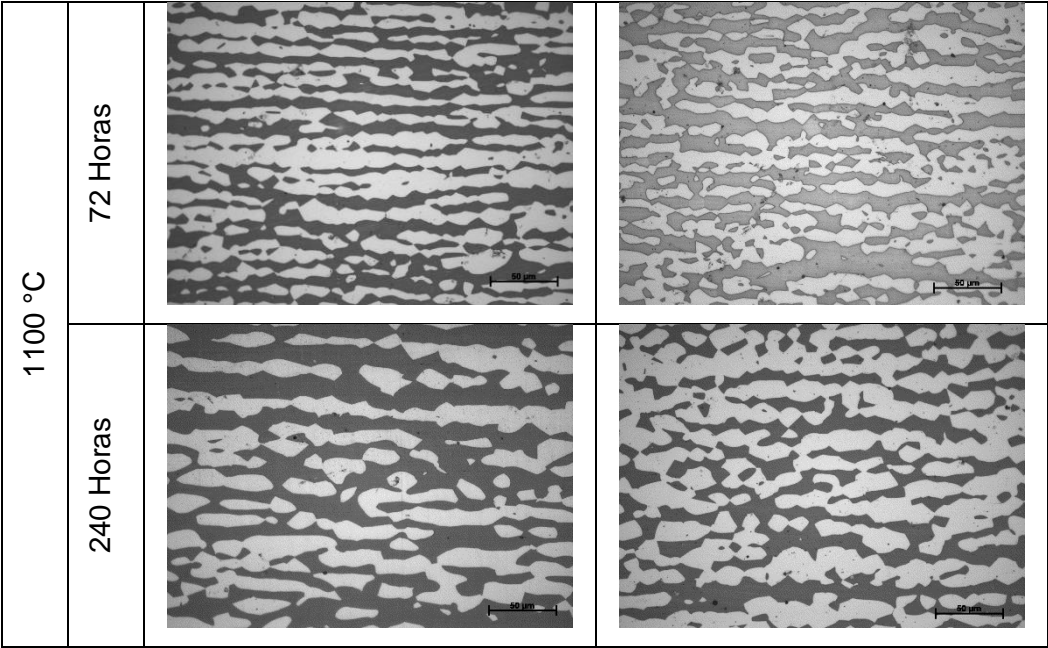


Figura 56: Micrografias das amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.

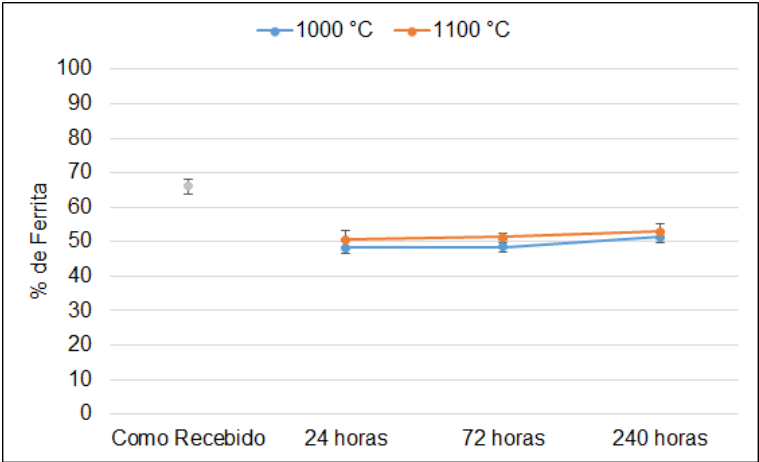


Figura 57: Quantificação da fração volumétrica de ferrita por tratamentos térmico (considerando temperatura e tempo) do AID UNS S32304.

Nota-se que o aumento do tempo de tratamento térmico para o AID UNS S32304 não promoveu mudança significativa, estando todos os valores dentro das respectivas barras de erro, e para o AID UNS S32750 as amostras tratadas a 1100 °C (Figura 58) também não sofreram mudanças significativas com o aumento do tempo de recozimento.

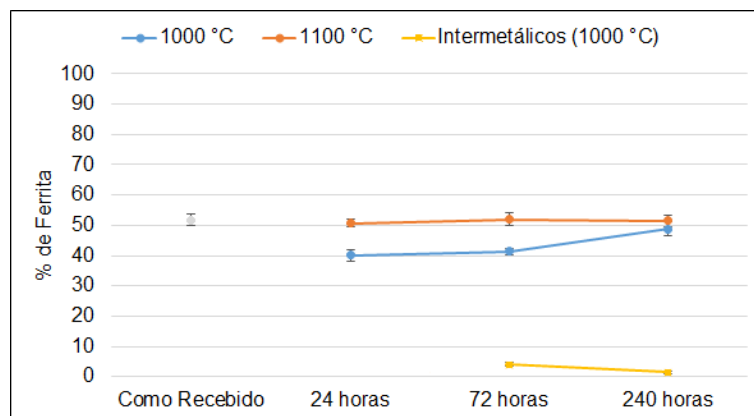


Figura 58: Quantificação da fração volumétrica de ferrita por tratamentos térmico (considerando temperatura e tempo) do AID UNS S32750.

Em contrapartida para o tratamento a 1000 °C observa-se um leve aumento da porcentagem de ferrita com o aumento do tempo de recozimento. Isto se deu, possivelmente, pela precipitação de intermetálicos. A formação da fase sigma ocorre pela decomposição de ferrita ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$) [43,44]. No presente caso, se observa uma pequena fração volumétrica de fase sigma na temperatura de 1000 °C por 240 horas, quando comparado com a amostra tratada por 72 horas, com mostrado na Figura 59, o que está em acordo com outros trabalhos [95,96,97] que mostraram a presença desta fase nesta temperatura.

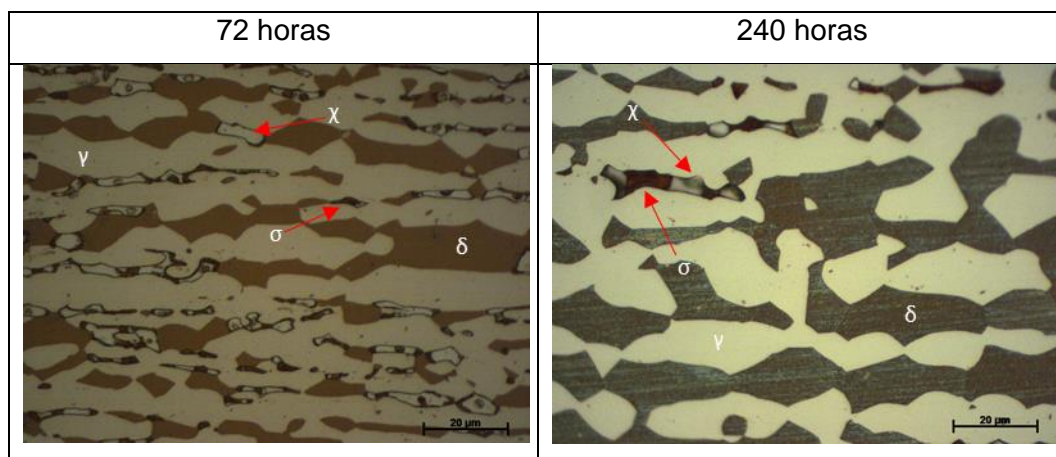


Figura 59: Presença de intermetálicos nas amostras tratadas a 1000 °C do AID UNS S32750. Aumento de 500x. Ataque NaOH 20%.

A identificação da fase chi (χ) foi realizada com referência do estudo de Jackson [95] que identificou esta fase, e também a fase sigma (σ), pelo método de microscopia ótica.

Estudos realizados [98] na faixa de temperatura de 800-1000 °C por 3-80 horas, seguido de têmpera em água para o AID UNS S32750, confirmaram a

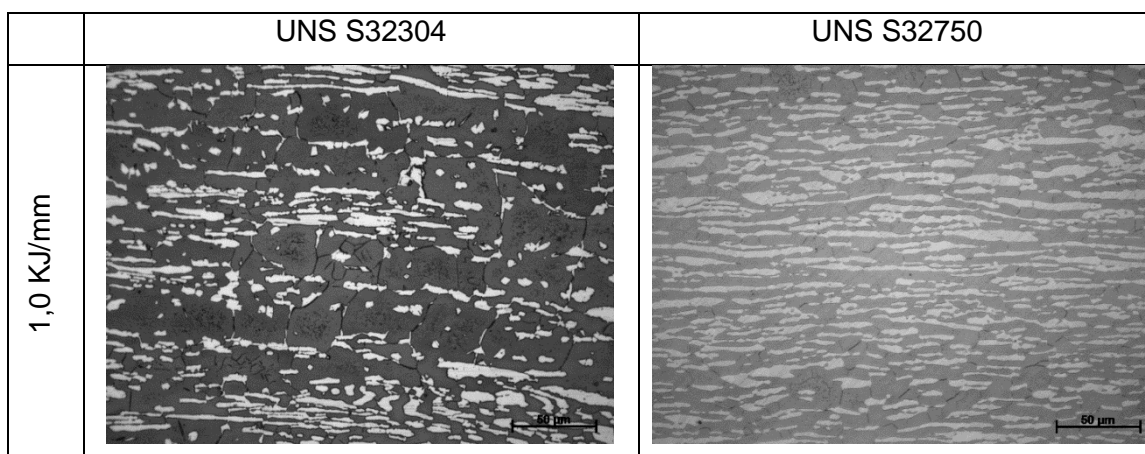
presença de intermetálicos, sugerindo a presença desta fase para a faixa de temperatura e tempo estudada neste caso 72 horas a 1000 °C.

Além do tempo de permanência a uma dada temperatura a taxa de resfriamento é importante na determinação da evolução microestrutural, particularmente em operações de soldagem. Neste caso as taxas de resfriamento são mais rápidas comparativamente aquelas dos tratamentos térmicos.

A evolução microestrutural das amostras simuladas termicamente com diferentes aportes de (1,0 e 3,0 KJ/mm) para os AIDs UNS S32304 e UNS S32750, respectivamente estão mostradas na Figura 60. É importante observar que a temperatura de pico foi de 1250 °C, mantida por 2 segundos. Não houve ferritização completa, para ambos os AIDs, permitindo apenas a dissolução parcial da austenita em ferrita durante o aquecimento.

Correlacionando a fração volumétrica da fase ferrita e o aporte térmico (Figura 61), e considerando as respectivas taxas de resfriamento, pode ser observado que para ambos os aços a redução na taxa de resfriamento de 58 °C/s (1,0 KJ/mm) para 6 °C/s (3,0 KJ/mm) não promove aumento da fração volumétrica de ferrita. Porém em relação a condição de como recebido ocorre um pequeno aumento da fração de ferrita para ambos os aços: 11,2 e 2,4 % para o AID UNS S32304 com aporte de 1,0 e 3,0 KJ/mm respectivamente, e 19,3 e 14,3 % para o AID UNS S32750 com aporte de 1,0 e 3,0 KJ/mm respectivamente. No caso do AID UNS S32750 a fração volumétrica de ferrita se manteve na faixa de 60%, e para o UNS S32304 na faixa de 70%.

É esperado que taxas de resfriamentos mais lentas permitam que a austenita se transforme e esta pode se apresentar em diferentes morfologias, com por exemplo, austenita de contorno de grão (CG), austenita de Widmanstätten (WA), austenita intragranular (IG) e ainda austenita parcialmente transformada (PT). Conforme mostrado na Figura 62.



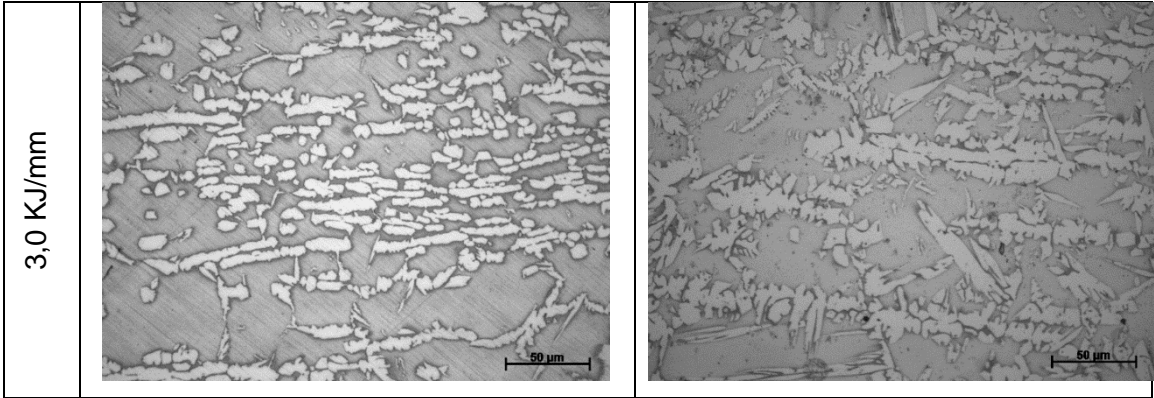


Figura 60: Micrografias simuladas termicamente. Aumento de 200x. Ataque de Beraha Modificado II.

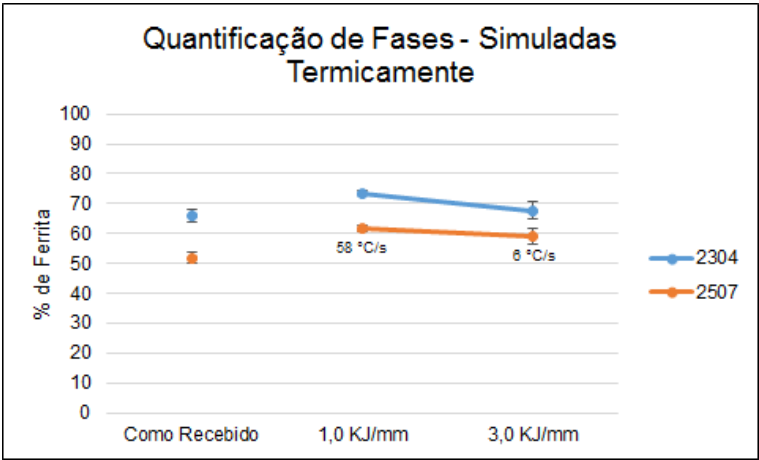


Figura 61: Quantificação de ferrita por aporte térmico das amostras simuladas termicamente.

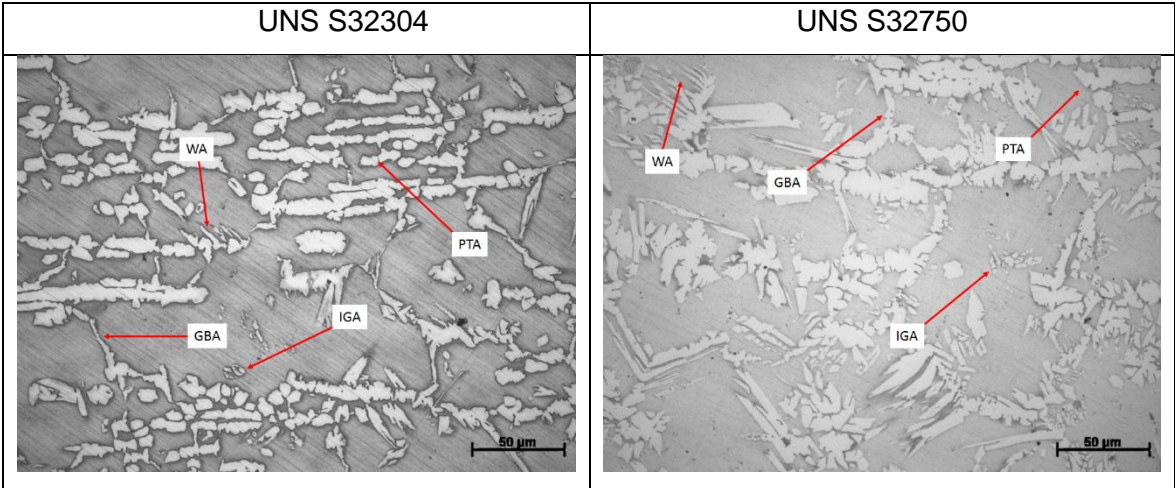


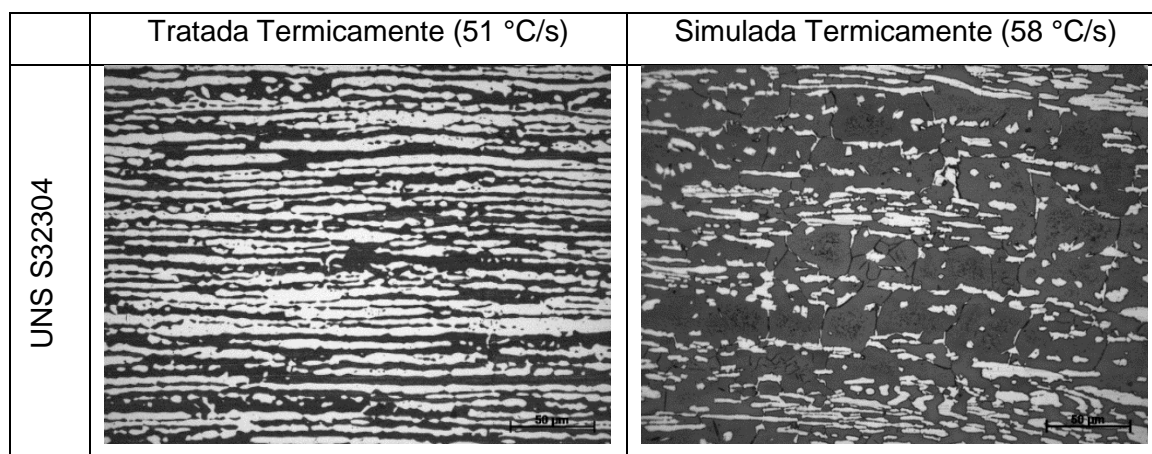
Figura 62: Micrografia das amostras simuladas termicamente com aporte de 3,0 KJ/mm. Aumento 200x. Ataque Beraha Modifica II.

Um ponto a ser questionado é qual o efeito da taxa de resfriamento nas transformações de fase a partir de temperaturas na faixa de 1000 °C ou acima.

Neste trabalho se avaliou dois tipos de transformação. No caso da simulação térmica com taxas de resfriamento muito rápidas encontra-se uma situação de para-equilíbrio e no caso dos tratamentos térmicos uma situação de equilíbrio. As transformações de fase que ocorrem nas ligas são função da redistribuição dos elementos de liga. No entanto, esta redistribuição depende da relação entre a taxa de transformação e da difusão dos átomos na matriz.

Para altos coeficientes de difusão e baixa taxa de transformação, os elementos serão redistribuídos nos produtos de transformação em acordo com a previsão do diagrama de fase daquela liga. A mobilidade atômica depende da temperatura e consequentemente a transformação de fase será dependente da presença de elementos substitucionais e intersticiais presentes na liga. Se as transformações ocorrem de forma que a contribuição maior é do elemento intersticial enquanto outros elementos permanecem imutáveis nas fases iniciais, este estado é chamado de para-equilíbrio [99].

As amostras tratadas termicamente 1000 °C (51 °C/s) por 24 horas e as amostras simuladas com aporte de 1,0 KJ/mm (58 °C/s) (Figura 63), foram submetidas a taxas de resfriamento semelhantes, entretanto, é possível observar grande diferença microestrutural, devido ao fenômeno de transformação de fase em para-equilíbrio. A fração volumétrica de ferrita para as amostras simuladas termicamente aumentou numa proporção de 52 e 54 % quando comparadas com as amostras tratadas termicamente. Deve ser observado que a transformação se inicia em diferentes temperaturas, 1250 °C para as amostras simuladas, e 1000 °C para as amostras tratadas termicamente. A diferença do tempo de permanência na temperatura de pico é um fator importante durante um tratamento térmico, enquanto na soldagem este tempo é muito rápido (na faixa de 2 segundos), em tratamentos isotérmicos este valor é na faixa de horas, no presente caso o tratamento isotérmico foi de 24 horas.



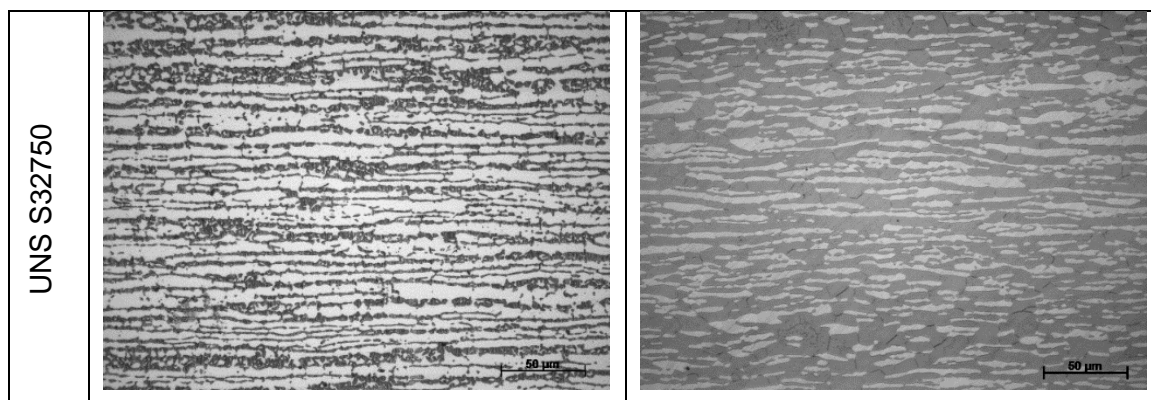


Figura 63: Comparação das micrografias das amostras com taxas de resfriamento semelhantes. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.

A precipitação da austenita a partir da ferrita é um processo de nucleação e crescimento controlado por difusão [64], em soldagem, a formação da austenita é controlada pelo mecanismo de transformação para-equilíbrio, no qual o processo de controle é a difusão dos elementos intersticiais (N e C) [64,82]. Ao aumentar a taxa de resfriamento, ou seja, reduzir o aporte térmico, a difusão de elementos austenitizantes é dificultada, assegurando que uma menor fração volumétrica de austenita seja formada a partir da ferrita [53].

Para as mesmas condições, constata-se uma tendência do AID UNS S32304 apresentar maior teor de ferrita quando comparado ao UNS S32750. Para AIDs com teores elevados de nitrogênio, apenas parte da austenita é dissolvida em altas temperaturas, não apresentando uma ferritização completa. A austenita parcialmente transformada inibe a formação e o crescimento de grãos da fase ferrítica, levando a um aumento na fração volumétrica de austenita e a um tamanho de grão mais fino à medida que o teor de nitrogênio aumenta [53]. A austenita de contorno de grão, de Widmanstätten e intragranular se formam em temperaturas de 800 a 500 °C. Desta forma, a quantidade de austenita reformada (contorno de grão, Widmanstätten e intragranular) aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento [82].

A simulação térmica com baixo aporte térmico (1,0 KJ/mm), corresponde a altas taxas de resfriamento (58 °C/s). Nesta condição, para ambos os AIDs (Figura 64), foi observada a presença de nitretos (provavelmente Cr₂N), no interior do grão ferrítico. No entanto para o maior aporte térmico (3,0 KJ/mm), com a taxa de resfriamento de 6 °C/s, não foi observada a presença de nitretos.

UNS S32304	UNS S32750
------------	------------

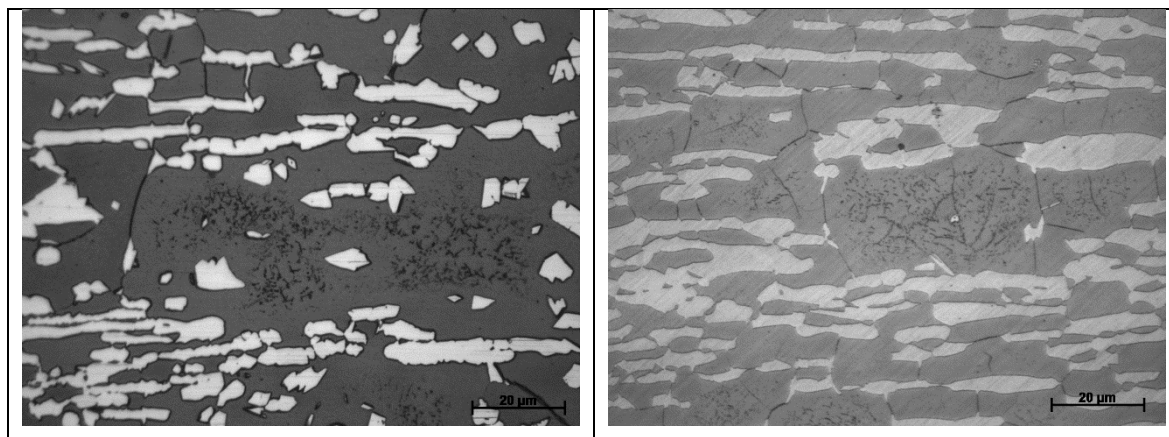


Figura 64: Micrografias das amostras simuladas termicamente com presença de nitretos com aporte térmico de 1,0 KJ/mm. Aumento de 500x. Ataque Beraha Modificado II.

Observa-se também que entre as amostras simuladas termicamente com o aporte de 1,0 KJ/mm, a amostra do AID UNS S32304 apresentou, aparentemente, uma maior fração volumétrica de nitretos no interior do grão ferrítico quando comparado com o AID UNS S32750 (Figura 65).

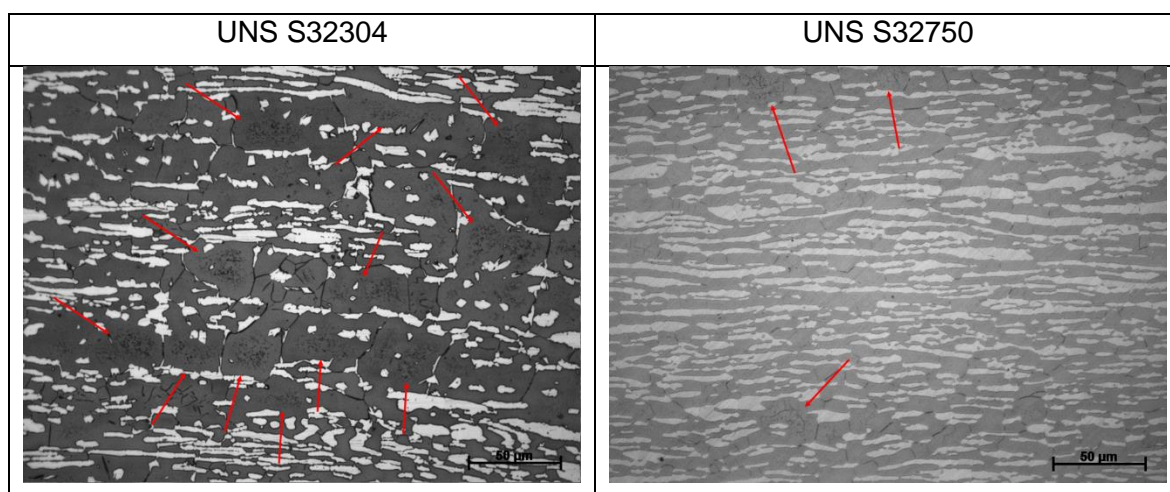


Figura 65: Micrografia das amostras simuladas termicamente com aporte térmico de 1,0 KJ/mm. Aumento de 200x. Ataque Beraha Modificado II.

Foi observado [82] que a fração volumétrica de Cr_2N aumentou com o a diminuição do aporte térmico (de 2,55 para 0,57 KJ/mm), e também, que menores teores de nitrogênio (de 0,135 para 0,096 % em peso) tiveram um aumento significativo na precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N).

Como já mencionado, a dissolução da austenita em ferrita ocorre durante o aquecimento, e, posteriormente, durante o resfriamento parte da ferrita irá se transformar em austenita. Em AIDs com baixo teor de nitrogênio, haverá uma maior fração volumétrica de ferrita. A solubilidade do nitrogênio na ferrita é baixa,

em torno de 0,05% [90], e por esta razão ocorrerá uma supersaturação de nitrogênio nesta fase, permitindo a precipitação de nitretos (CrN e/ou Cr_2N) caso a taxa de resfriamento seja alta o suficiente para restringir a formação de austenita. Sob taxas de resfriamentos mais baixas (alto aporte de calor) a transformação da ferrita em austenita é beneficiada limitando a precipitação de nitretos de cromo [51,53,62,81,82,100]. Desta forma, o menor teor de nitrogênio no AID UNS S32304 (0,12 %) quando comparado com o UNS S32750 (0,22 %) conferiu uma maior fração volumétrica de nitretos de cromo (CrN e/ou Cr_2N), para altas taxas de resfriamento (58 °C/s), conforme evidenciado na Figura 65.

5.3. CORRELAÇÃO ENTRE TRATAMENTO TÉRMICO E DUREZA / MICRODUREZA

É possível observar a influência do tratamento térmico de 24 horas na dureza do AID UNS S32750 e do AID UNS S32304 (Figura 66). A dureza inicial destes aços não é comparável, uma vez que pertencem a diferentes classes: lean duplex e super duplex. A composição química do UNS S32750 apresenta um maior teor de elementos de liga quando comparados ao aço inoxidável lean-duplex (UNS S32304), sendo a dureza inicial portanto é resultado de endurecimento por solução sólida nestas ligas [72], conferindo ao UNS S32750 uma dureza de até 12% superior ao UNS S32304, nas composições aqui estudadas.

Após tratamento térmico por 24 horas, observa-se que a dureza do AID UNS S32304 manteve constante, não apresentando diferença relevante com o aumento da temperatura de recozimento entre 1000 e 1250 °C, as variações encontradas estão dentro dos desvios-padrões, enquanto que para a mesma faixa de temperatura a dureza do AID UNS S32750 aumentou 29% para 1000 °C, e em torno de 3,5% para a faixa de temperatura superior de 1100 a 1250 °C.

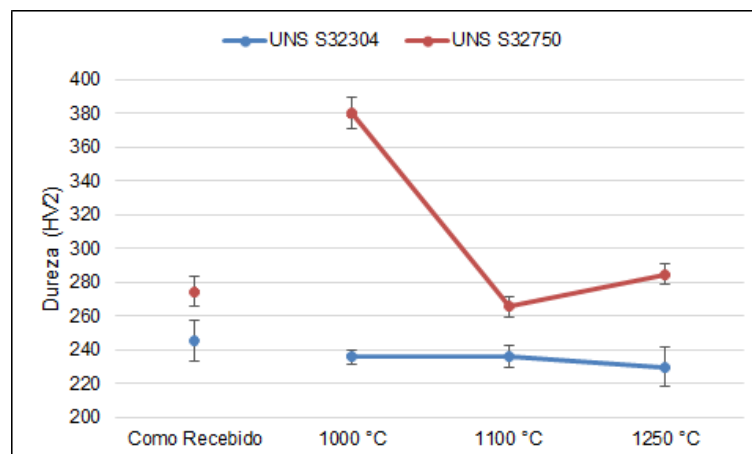


Figura 66: Dureza das amostras tratadas termicamente por 24 horas.

A alta dureza a 1000 °C, pode ser explicada em função da formação de fases intermetálicas, como por exemplo a fase sigma. Inicialmente foi reportado que a fase sigma pode se forma essencialmente na faixa de temperatura entre 600-980 °C [41,90,101], no entanto, novos estudos [3,102,103] mostraram que a precipitação deste intermetálico pode ocorrer em temperaturas até 1050 °C para a classe super duplex. É sugerido que o pico de dureza para o AID UNS S32750 se deve provavelmente, à ocorrência de fase sigma, uma vez que a fase sigma tem sido reportada como dura e frágil [103,104] e associada a fragilização quando ocorre aumento da fração volumétrica de fases intermetálicas com a redução da fração volumétrica de ferrita. Observa-se que para o AID UNS S32750, ocorreu tanto um aumento da dureza (em torno de 29%), como uma redução da fração volumétrica de ferrita (em torno e 21%) em relação a condição de como recebido, indicando a possível presença de fase sigma.

Tratamentos térmicos com maiores tempos de exposição (Figura 67), 72 e 240 horas, nas temperaturas de 1000 e 1100 °C não promoveram nenhuma influência na dureza, permanecendo praticamente constante, tanto para o AID UNS S32304 e UNS S32750.

Observa-se, também, que mesmo com a presença de intermetálicos (Figura 59) nas amostras tratadas do AID UNS S32750 a 1000 °C por 72 horas (4,06 %) e 240 horas (1,37 %), esta fração volumétrica não foi suficiente para aumentar significativamente o valor de dureza quando comparadas com a amostra tratadas por 24 horas.

É possível notar que o tratamento na temperatura de 1000 °C (taxa de resfriamento de 51 °C/s) foi suficiente para promover a precipitação de fases secundárias no AID UNS S32750. Os tratamentos nas temperaturas de 1100 e

1250 °C, taxa de resfriamento de 61 e 202 °C/s, respectivamente, para ambos os AIDs foi suficientemente rápida para suprimir a precipitação de fases secundárias.

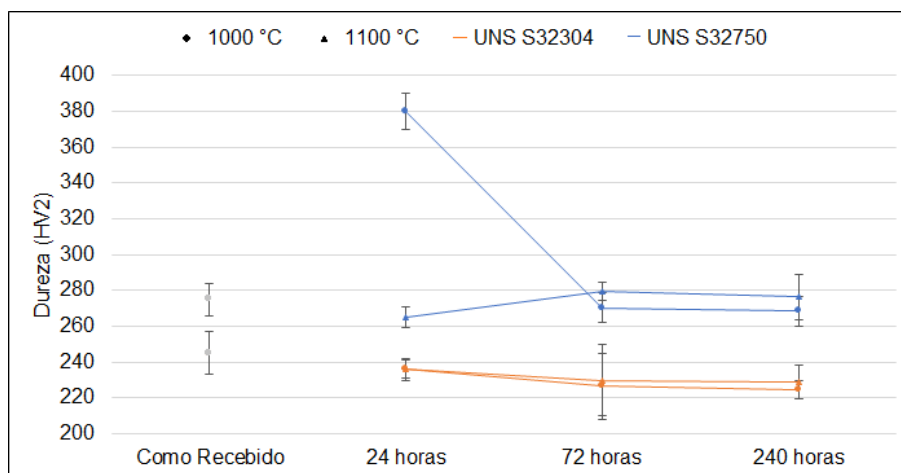


Figura 67: Dureza das amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas.

No caso da simulação da ZTA, a taxa de resfriamento é decisiva porque estas taxas determinam o tempo de permanência na faixa de temperatura 1200-800 °C ($\Delta t_{12/8}$) onde ocorrem as transformações importantes para os AIDs. Para as amostras simuladas termicamente (Figura 68), submetidas a temperatura de pico de 1250 °C por 2 segundos, e correspondendo aos aportes térmicos de 1,0 e 3,0 KJ/mm, o tempo de exposição na faixa de temperatura 1200-800 °C ($\Delta t_{12/8}$) foi de 6,9 e 64,0 segundos. Não foi observada variação significativa na dureza de ambos os aços. No entanto, se observa que para o baixo aporte térmico ($\Delta t_{12/8}$ de 6,9 segundos e taxa de resfriamento de 58 °C/s) em relação a condição de como recebido, ocorre um leve aumento de dureza (6,2 %) para o AID UNS S32750 e redução (6,5 %) para o UNS S32304. Este resultado indica que o aporte de calor de 1,0 KJ/mm promove alterações, enquanto que a 3,0 KJ/mm ($\Delta t_{12/8}$ de 64 segundos e taxa de resfriamento de 6 °C/s) as alterações são menos significativas em relação a dureza do material na condição de como recebido. Estes resultados indicam que no caso da simulação, o parâmetro controlador da transformação é a taxa de resfriamento.

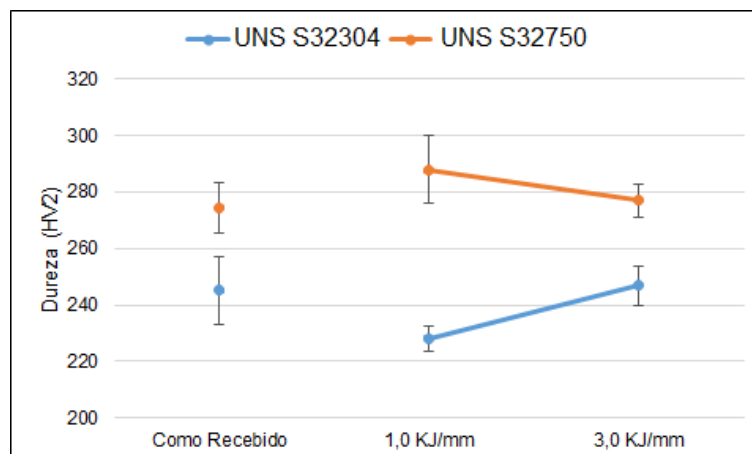


Figura 68: Dureza das amostras simuladas termicamente.

O aumento da temperatura de solubilização para o aço AID UNS S32304 (Figura 69) promoveu um aumento na microdureza da ferrita para todas as temperaturas estudadas. No caso da austenita em relação a condição de como recebida, a microdureza cai para o tratamento térmico a 1000 °C e sobe para 1100 e 1250 °C, para o tempo de tratamento de 24 horas. A microdureza individual das fases é influenciada pelas taxas de resfriamento em função das transformações que são dependentes do mecanismo de difusão. O aumento da solubilidade de elementos de liga nas fases ocorre com o aumento da temperatura. A ocorrência da supersaturação das fases por elementos substitucionais tendem a criar distorções na rede cristalina aumentando a microdureza da respectiva fase [72].

O aumento da temperatura em relação a condição de como recebido, para o AID UNS S32750 (Figura 70), promoveu aumento da microdureza somente para a fase ferrita a 1000 °C. Este aumento de dureza pode ser justificado em função da taxa de resfriamento para o tratamento a 1000 °C ser a mais lenta (51 °C/s) entre todos os tratamentos térmicos, sendo o tempo exposto a faixa de temperatura de 1000-800 °C de 3,98 segundos.

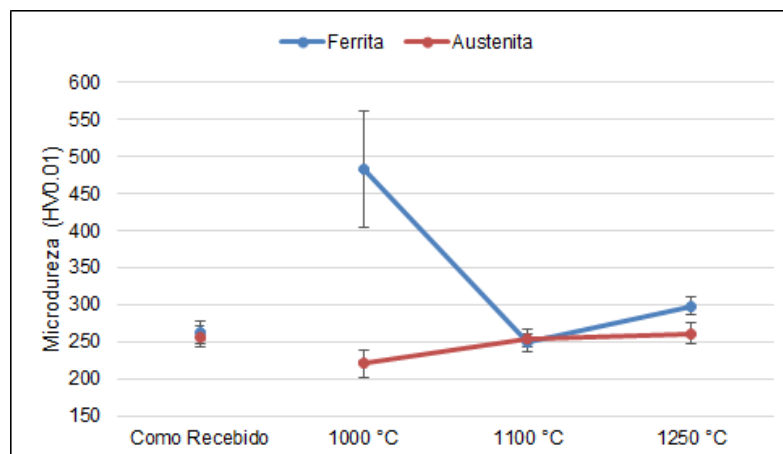


Figura 69: Correlação entre microdureza das fases e temperatura de recozimento por 24 horas para o AID UNS S32304.

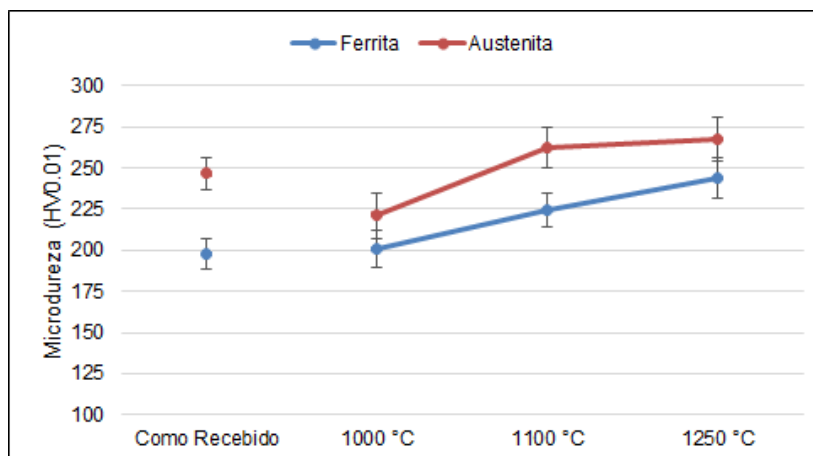


Figura 70: Correlação entre microdureza das fases e temperatura de recozimento por 24 horas para o AID UNS S32750.

No caso do AID UNS S32304, a influência do tempo de tratamento térmico de 24 para 72 horas, para a temperatura de 1000 °C (Figura 71) promoveu um aumento de 67 HV, mantendo-se constante com o aumento do tempo de tratamento para 240 horas, com microdureza da austenita na região de 310 HV e da ferrita na região de 260 HV.

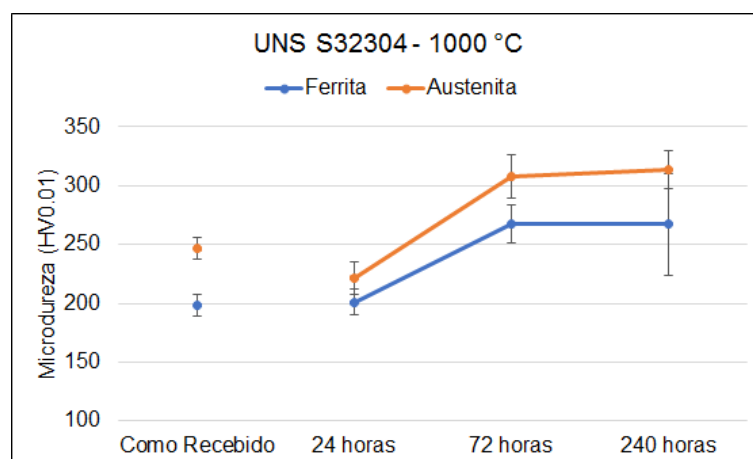


Figura 71: Correlação entre microdureza das fases e tempo de tratamento a 1000 °C para o AID UNS S32304.

No caso do AID UNS S32304 para a temperatura de 1100 °C (Figura 72) houve um aumento na microdureza das fases com o aumento do tempo de tratamento de 24 para 240 horas, tanto da ferrita quanto da austenita. Isto leva a crer, que nesta temperatura, para este aço, o equilíbrio termodinâmico dos elementos nas fases não ocorre para tempos de tratamento até 240 horas.

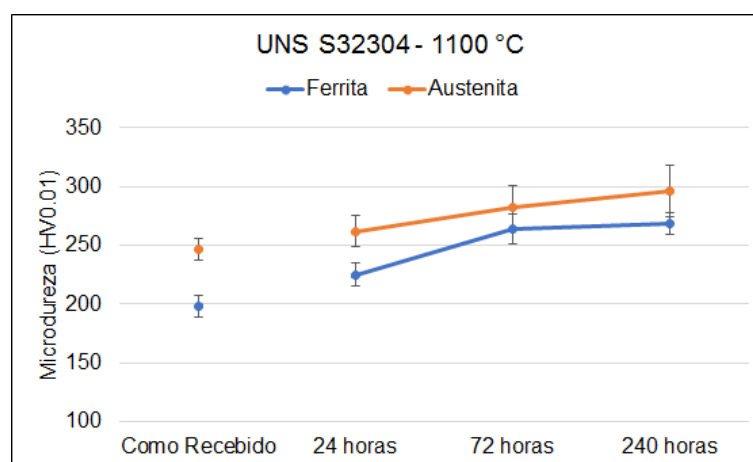


Figura 72: Correlação entre microdureza das fases e tempo de tratamento a 1100 °C para o AID UNS S32304.

O aumento do tempo de tratamento térmico para o AID UNS S32750, de 72 para 240 horas na temperatura de 1000 °C (Figura 73) gerou uma redução na microdureza das fases.

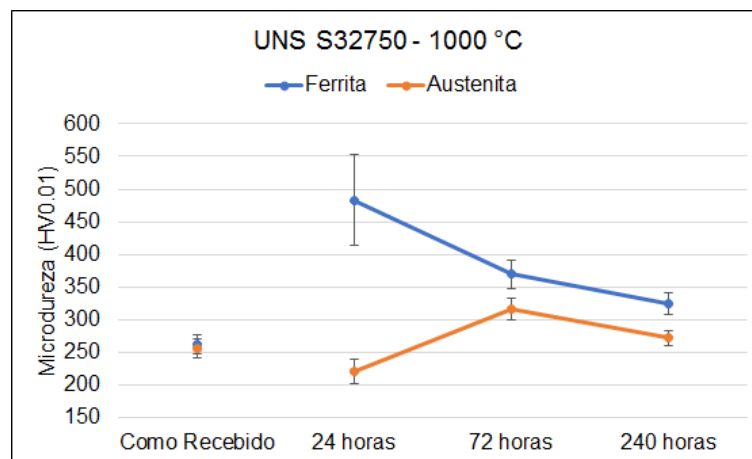


Figura 73: Correlação entre microdureza das fases e tempo de tratamento a 1000 °C para o AID UNS S32750.

A influência do tempo para os tratamentos na temperatura de 1100 °C na microdureza das fases do AID UNS S32750 indica um aumento com o aumento do tempo de tratamento. Como não foi relatada presença de intermetálicos nesta temperatura, este aumento de dureza nas fases ocorre, pelo endurecimento por solução sólida [72].

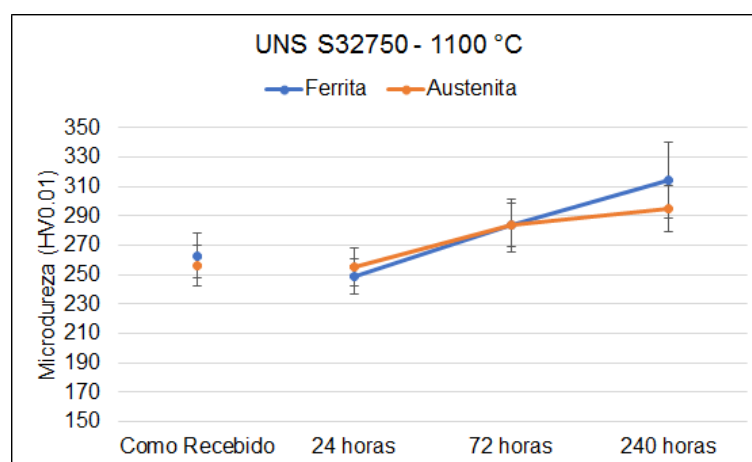


Figura 74: Correlação entre microdureza das fases e tempo de tratamento a 1100 °C para o AID UNS S32750.

A influência do aporte térmico na simulação térmica para o AID UNS S32304 (Figura 75) e o AID UNS S32750 (Figura 76), foi similar uma vez que em ambos os casos ocorreu um aumento de dureza tanto para a austenita como para a ferrita para o aporte de 1,0 KJ/mm com relação a condição de como recebido. No entanto, o aumento do aporte para 3,0 KJ/mm não apresentou mudanças de dureza significativa para a austenita, mantendo-se estável na região de 270 HV. Porém, a dureza da ferrita decresceu com o aumento do aporte térmico se

aproximando do valor da condição de como recebido. Para aportes térmicos menores (maiores taxas de resfriamento) a precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) nos grãos de ferrita são responsáveis pelo maior valor de microdureza nesta fase [101,106]. Yang [107], observou em seu trabalho a mesma tendência da microdureza das fases ao estudar o efeito do aporte térmico na microestrutura da zona termicamente afetada simulada de AID, concluindo que o alto valor de dureza da ferrita em baixo aporte térmico se deve em parte a presença de alta fração volumétrica de nitretos. A redução do valor de microdureza da ferrita com o aumento do aporte térmico pelo crescimento da ferrita de contorno de grão e o aumento da fração volumétrica de austenita de Widmanstätten e intragranular.

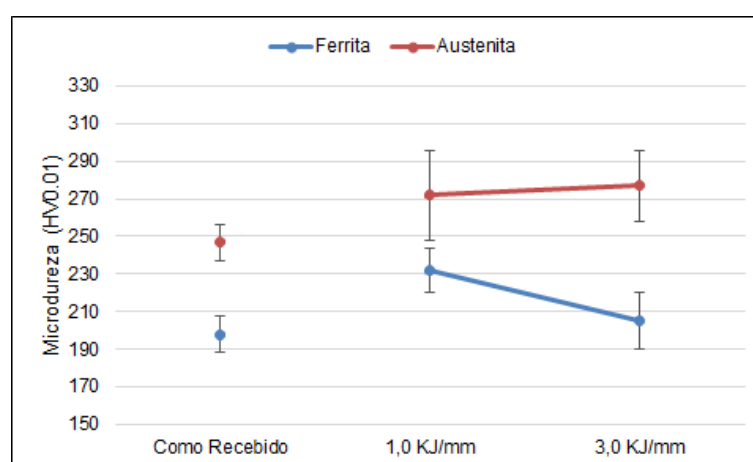


Figura 75: Correlação entre microdureza das fases e aporte térmico obtidas por simulação térmica pra o AID UNS S32304.

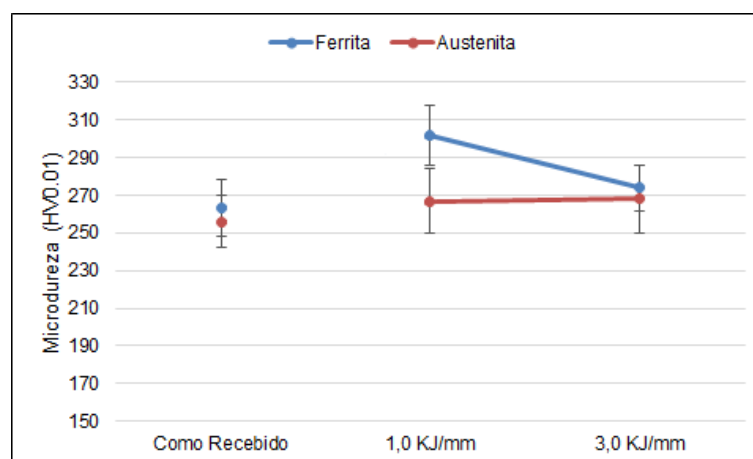


Figura 76: Correlação entre microdureza das fases e aporte térmico obtidas por simulação térmica pra o AID UNS S32750.

5.4. RELAÇÃO ENTRE TRATAMENTO TÉRMICO E TAXA DE RESFRIAMENTO NA RESISTENCIA À CORROSÃO

O PRE_N correspondente das fases, austenita e ferrita, para as condições avaliadas nos aços estudados foi utilizado para avaliar a resistência à corrosão destes aços [6,41,90]. A fase com valores mais elevados de PRE_N é considerada como a mais resistente à corrosão por pites. Foi determinada por EDS a composição química de cada fase para cada condição estudada. Observa-se que esta determinação é semi-quantitativa e, a partir desta análise foi possível calcular o PRE_N de cada fase. A Figura 77 mostra a comparação do PRE_N para as fases austenita e ferrita, de ambos os AIDs, em função do tratamento térmico de 24 horas. Os gráficos foram obtidos utilizando os dados da Tabela 11.

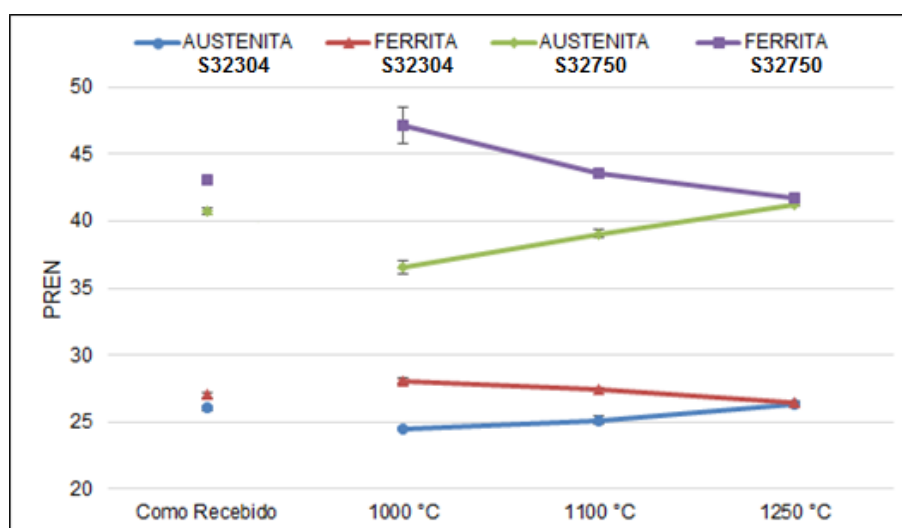


Figura 77: Gráfico do PRE_N das fases austenita e ferrita do AIDs em função do tratamento térmico.

O aumento da temperatura para o período de 24 horas mostrou um efeito idêntico para as fases austenita e ferrita em ambos os AIDs. A susceptibilidade diminuiu inicialmente (1000 °C) para a austenita em comparação com a condição de como recebido e aumentou (1250 °C) retornando à condição semelhante de como recebido. O inverso se sucede com a ferrita.

Estudos sobre a influência da temperatura de recozimento, 1000, 1030, 1050, 1080, 1100, 1150 e 1200 °C por 1 hora [79] na resistência à corrosão por pites no AID UNS S32304, e para o AID UNS S32750 nas temperaturas de 1030, 1050, 1080, 1100, 1150, 1180 e 1200 °C, por 2 horas [78] mostrou que o ponto de cruzamento entre as curvas de PRE_N da austenita e ferrita para os dois AIDs

ocorreu a 1080 °C. Para aços inoxidáveis superduplex [107] em condições de equilíbrio, o PRE_N da austenita tende a se equiparar ao da ferrita a temperaturas superiores a 1200 °C. No presente caso, para ambos os aços a fases ferrita e austenita encontram o mesmo PRE_N a 1250 °C. Desta forma, na condição de equilíbrio de PRE_N das fases austenita e ferrita, o material apresenta a melhor relação de resistência à corrosão por pites [78,79,3,108,109]. Enquanto que a 1000 e 1100 °C o PRE_N indica que a fase austenita é a fase mais susceptível à corrosão por pites para ambos os aços.

Na Tabela 11 está demonstrado que os elementos de liga Cr e Mo que são alfacênicos, e estão em maiores teores na fase ferrita, enquanto N e Ni que são gamagênicos estão em teores mais altos na fase austenita. Nota-se que à medida que a temperatura de recozimento aumenta, o teor de Cr e Mo diminui e o teor de Ni aumenta na fase ferrita, enquanto a concentração de Cr e Mo na fase austenita aumenta ligeiramente, o que também foi relatado em outros aços inoxidáveis duplex [85]. Com exceção do Cr para o AID UNS S32750 cuja variação não foi significativa para a fase austenita.

Como a fração volumétrica da fase ferrita aumenta com o aumento da temperatura de recozimento (Figura 55), os elementos originais formadores de ferrita (Cr e Mo) se difundem em um volume maior, resultando em menor concentração de Cr e Mo na fase de ferrita. Como o PRE_N é calculado com base nesses elementos (Equação 1), ocorre na fase ferrita uma redução do PRE_N com o aumento da temperatura de recozimento.

Os resultados do teste de corrosão por imersão mostram que o ataque corrosivo começou preferencialmente na fase com menor PRE_N para ambos os AIDs. Para identificar a região onde os pites ocorreram preferencialmente, as superfícies foram observadas após o ensaio de corrosão G48. Para as amostras tratadas termicamente a temperaturas inferiores a 1100 °C, a corrosão se iniciou (Figura 79) majoritariamente na fase austenita e, para as amostras tratadas a 1250 °C a corrosão se iniciou preferencialmente na interface ferrita/austenita. O mecanismo característico da corrosão por pite observado foi a corrosão seletiva da fase com menor valor de PRE_N , como indicado na Figura 77.

Os tamanhos dos pites ocorridos na austenita foram menores daqueles ocorridos nas interfaces ferrita/austenita. Foi considerado que [111] a presença de cobre na fase austenita confere uma maior resistência ao crescimento do pite, quando comparado com a fase ferrita. Além disso, a presença de enxofre e fósforo, são reportados por ter efeito prejudicial mais elevados na fase ferrita do

que na austenita. Portanto, a sinergia entre estes elementos proporcionou melhor resistência à corrosão por pites da fase austenita [3,111,112].

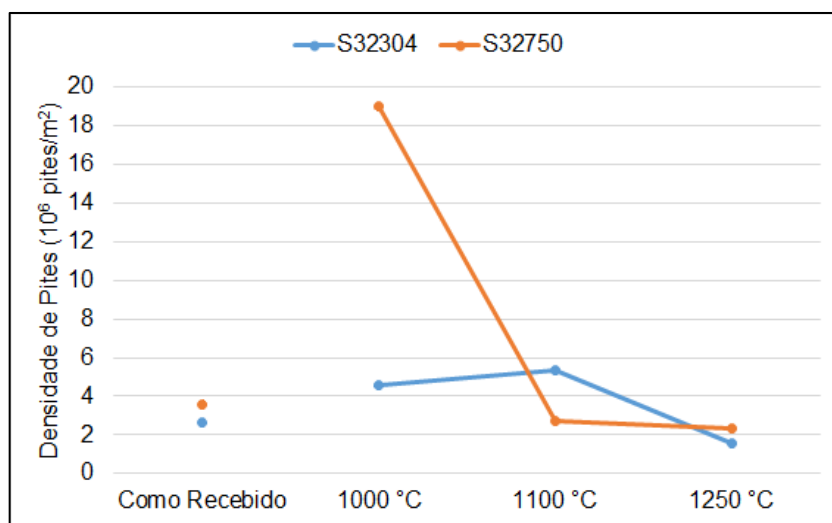


Figura 78: Relação entre densidade de pite e em função da temperatura de tratamento térmico.

A análise da densidade de pites (Figura 78), mostra que a maior densidade de pites foi para a temperatura de 1000 °C para o AID UNS S32750, e de acordo com o PRE_N a fase que está mais sensível a corrosão é a austenita. A micrografia do aço nesta condição mostra pites (Figura 79) na austenita. Em comparação com a densidade observada na condição de como recebido a densidade de pites cresceu cerca de 435% para 1000 °C. A medida que a temperatura de solubilização aumentou, a densidade de pites reduziu (2,71 10⁶pites/m²) para densidade similar da condição de como recebido (3,55 10⁶pites/m²).

Na condição de equilíbrio do PRE_N a 1250 °C a densidade de pites presente torna-se inferior a condição de como recebido, para ambo os aços, mostrando assim uma maior resistência à corrosão por pites, conforme mostrado na Figura 79, onde se visualiza a ocorrência pite na interface ferrita/austenita. Isto pode ser explicado pois as interfaces são locais mais susceptíveis à corrosão por pites, especialmente quando o PRE_N de ambas as fases se igualam [78,79,107].

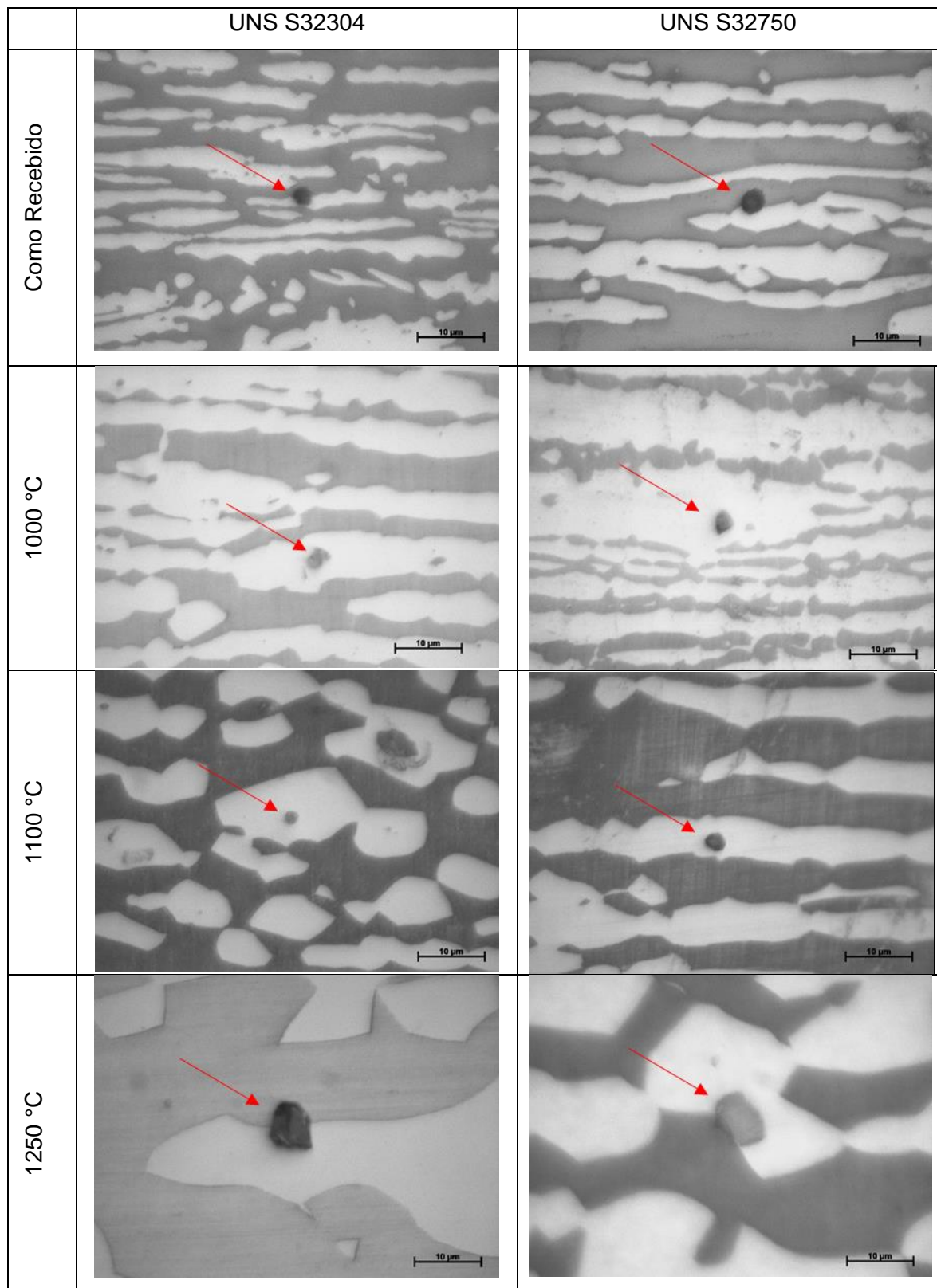


Figura 79: Localização do pite na fase das amostras tratadas termicamente por 24 horas.
Ataque NaOH 20%. Aumento de 1000x. Ataque de NaOH 20%.

Com relação a variação do tempo de tratamento térmico, os gráficos abaixo mostram os resultados dos PRE_N calculados para o AID UNS S32304 (Figura 80) e para o AID UNS S32750 (Figura 81), em função do tempo de tratamento.

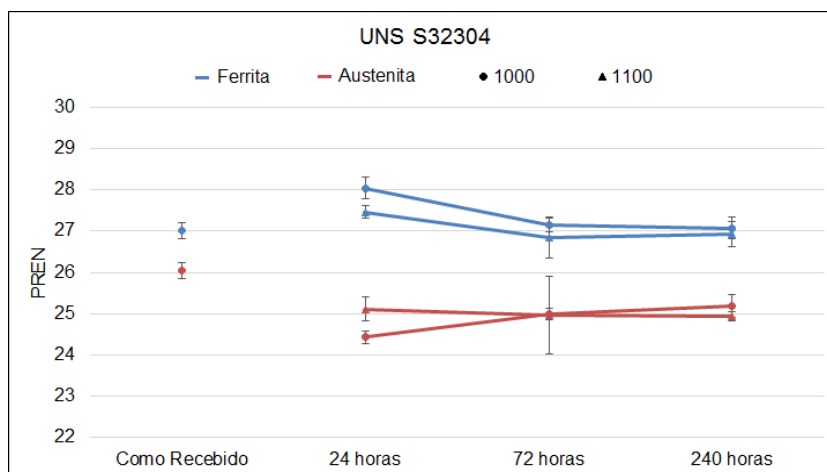


Figura 80: Gráfico do PRE_N das fases austenita e ferrita do AID UNS S32304 em função do tempo de tratamento térmico.

Para o AID UNS S32304 tratado a 1000 °C, é possível observar a tendência da fase ferrita diminuir o valor do PRE_N de 28,0 (24 horas) para 27,1 (72 horas) e mantendo-se praticamente constante, com o valor de 27,1 para 240 horas de tratamento térmico. Para a austenita, o aumento do tempo de tratamento provocou um aumento residual no valor de PRE_N desta fase de 24,4 (24 horas) para 25,0 (72 horas) e, também, manteve-se, praticamente constante, com valor de 25,2 para 240 horas de tratamento. Este mesmo padrão foi observado na microdureza deste AID nesta condição de tratamento, corroborando, que, possivelmente, nesta condição de 1000 °C para este AID (UNS S32304), o tempo de 72 horas foi suficiente para atingir a condição de equilíbrio termodinâmico das fases.

Para o tratamento a 1100 °C para a fase austenita, a variação do tempo de tratamento não apresentou qualquer mudança significativa no valor do PRE_N . Mantendo-se no valor de aproximado de 25,0 nos três tempos de tratamento. Para a ferrita houve uma redução de 27,5 (24 horas) para 26,8 (72 horas), e estabilizando em 26,9 (240 horas).

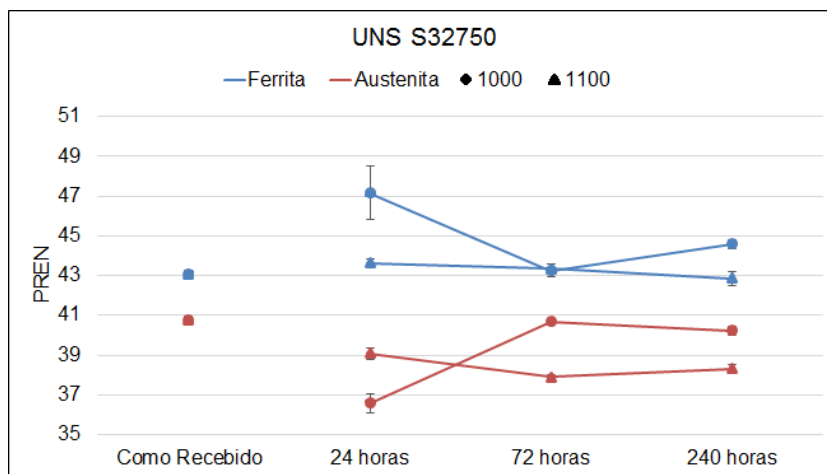


Figura 81: Gráfico do PRE_N das fases austenita e ferrita do AID UNS S32750 em função do tempo de tratamento térmico.

Para o AID UNS S32750 na temperatura de 1000 °C, observa-se que de 24 horas para 72 horas o valor de PRE_N da ferrita diminui de 47,1 para 43,3 enquanto o da austenita aumenta de 36,6 para 40,7, porém de 72 horas para 240 horas ocorre uma inversão, e com isso o valor do PRE_N da ferrita aumenta de 43,3 para 44,6, enquanto o da austenita diminui de 40,7 para 40,2. Isto ocorreu, possivelmente pela formação de intermetálicos para esta condição.

Para o tratamento de 1100 °C o aumento do tempo de tratamento térmico não promoveu mudanças significativas no AID UNS S32750. O valor do PRE_N da austenita manteve-se no valor de ~43 para os três tempos estudados, enquanto para a ferrita o valor do PRE_N manteve-se no valor de ~38.

Estudo realizado [111] na temperatura de 1075 °C por 0,5, 1, 2 e 3 horas mostrou que com o aumento do tempo de tratamento isotérmico prolongado resultou na diminuição do PRE_N da ferrita, enquanto o PRE_N da austenita aumentou. Concluindo que com um tempo de tratamento térmico adequado, obtendo uma composição química das fases mais uniformes, os AIDs podem obter excelente resistência à corrosão por pite.

A análise da densidade de pites das amostras tratadas em diferentes tempos para o AID UNS S32304 (Figura 82) e UNS S32750 (Figura 83) foi calculada.

Para o AID UNS S32304 (Figura 82), na condição de 1000 °C, ocorreu uma diminuição da densidade de pites em relação ao aumento do tempo de tratamento. Desta forma, a amostra tratada por 240 horas ($3,16 \cdot 10^6$ pites/m²) obteve uma redução da densidade de pites de 31% quando comparada com a amostra tratada por 24 horas ($4,61$ pites/m²).

Na condição de 1100 °C, ocorreu uma variação na densidade de pites, de tal forma que, ocorreu uma redução de 24 horas (5,33 pites/m²) para 72 horas (2,96 pites/m²), e em seguida, um breve aumento para 240 horas (3,95 pites/m²). Ambos tratamentos (1000 e 1100 °C) para o AID UNS S32304 apresentaram densidade de pites superior a condição de como recebido (2,66 pites/m²), corroborando que nesta faixa de temperatura de tratamento o AID UNS S32304 não apresenta uma melhora na resistência à corrosão por pites.

Para o AID UNS S32750 (Figura 83), o tratamento a 1100 °C por 24 horas (2,71 pites/m²) foi o único que apresentou uma densidade de pites inferior da condição de como recebido (3,55 pites/m²). E ainda, para as duas temperaturas ocorreu um aumento da densidade de pite da condição de 72 horas para de 240 horas. Mostrando que para este AID, o aumento do tempo de tratamento térmico nestas temperaturas, não confere melhor resistência à corrosão por pites no material.

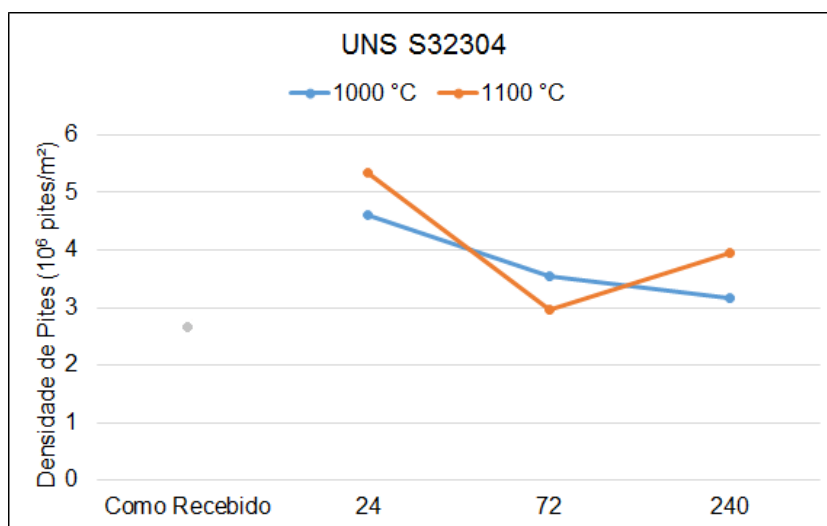


Figura 82: Relação entre densidade de pite e tempo de tratamento térmico para o AID UNS S32304.

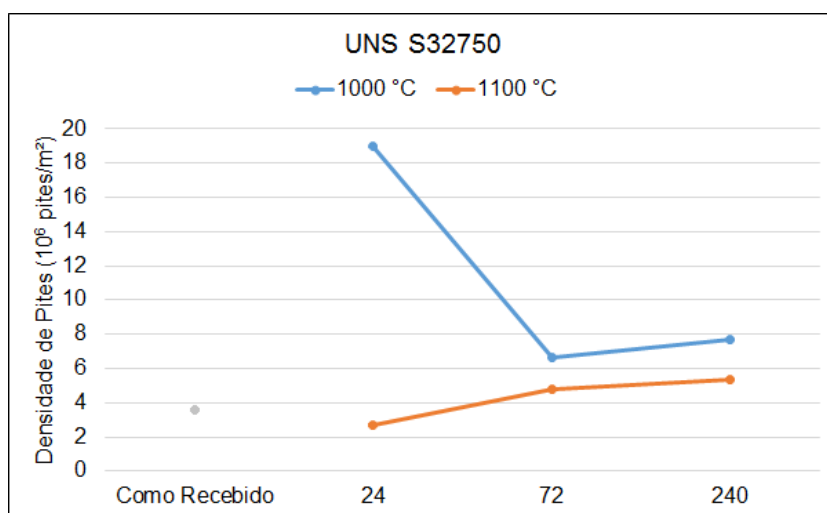


Figura 83: Relação entre densidade de pite e tempo de tratamento térmico para o AID UNS S32750.

Como visto na Figura 80 e Figura 81, a fase austenita foi a fase mais susceptível à corrosão por pites pelo menor valor de PRE_N quando comparado com o PRE_N da ferrita para as mesmas condições. Desta forma é natural de se esperar que a localização dos pites para essas amostras ocorra na fase austenita, conforme visto na Figura 84.

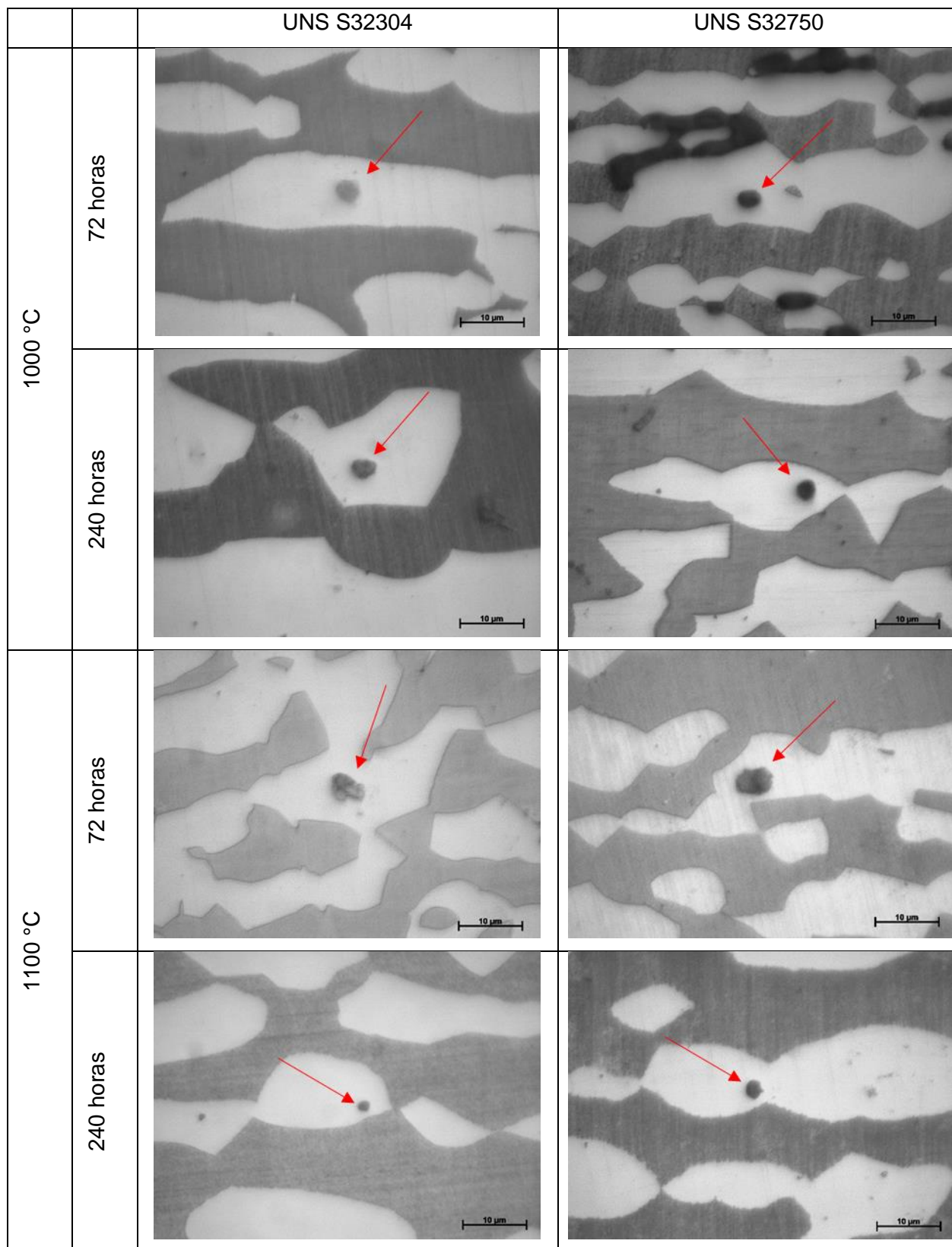


Figura 84: Localização do pite na fase das amostras tratadas termicamente por 72 e 240 horas. Aumento de 1000x. Ataque NaOH 20%.

A correlação entre aporte térmico utilizado na simulação térmica (1,0 e 3,0 KJ/mm) com o PRE_N para as fases ferrita e austenita (Figura 85) mostra que para

o AID UNS S32304 o aporte mais baixo (1,0 KJ/mm) apresenta um ligeiro aumento quando comparado a condição de como recebido. No entanto de um modo geral, não há variação significativa do PRE_N, embora a taxa de resfriamento tenha sido reduzida de 58 °C/s para 6 °C/s. Foi observado [84,89] que com a diminuição da taxa de resfriamento o PRE_N da ferrita aumenta enquanto o PRE_N da austenita diminui. Isto ocorreu, possivelmente, devido a temperatura de pico da simulação térmica, enquanto em outros estudos [84,89] a temperatura de pico foi de 1350 °C, a temperatura de pico deste trabalho (1250 °C) não foi suficiente para promover uma difusão dos elementos Cr, Mo e N, nas fases austenita e ferrita.

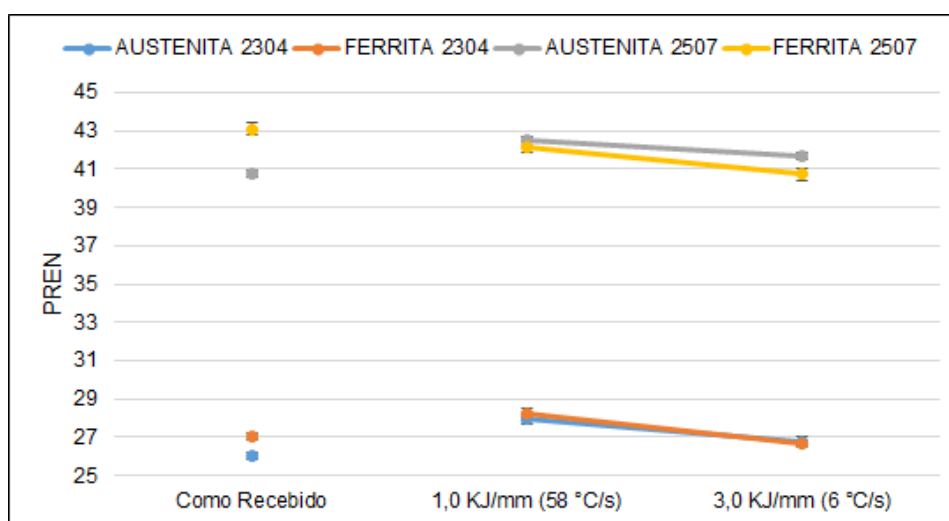


Figura 85: Gráfico do PRE_N das fases austenita e ferrita dos AIDs simulados termicamente.

Em relação a morfologia com o aporte térmico de 1,0 KJ/mm mostra para ambos os aços uma corrosão mais generalizada em sua microestrutura, porém foi observado que a nucleação dos pites ocorreu principalmente dentro da fase ferrita (Figura 86), na região depreciada em Cr, devido a presença de nitretos de cromo (Cr₂N), que são regiões susceptíveis a corrosão por pites [10,82]. Para as amostras com aporte térmico de 3,0 KJ/mm a presença dos pites estavam principalmente nas interfaces ferrita/austenita (Figura 86).

Foi observado [84,89] que para menores taxas de resfriamento a diferença de PRE_N entre a ferrita e a austenita diminui, indicando que as duas fases possuem resistência semelhantes à corrosão por pites, e, desta forma, os pites tendem a se nuclear nas interfaces ferrita/austenita.

	UNS S32304	UNS S32750
--	------------	------------

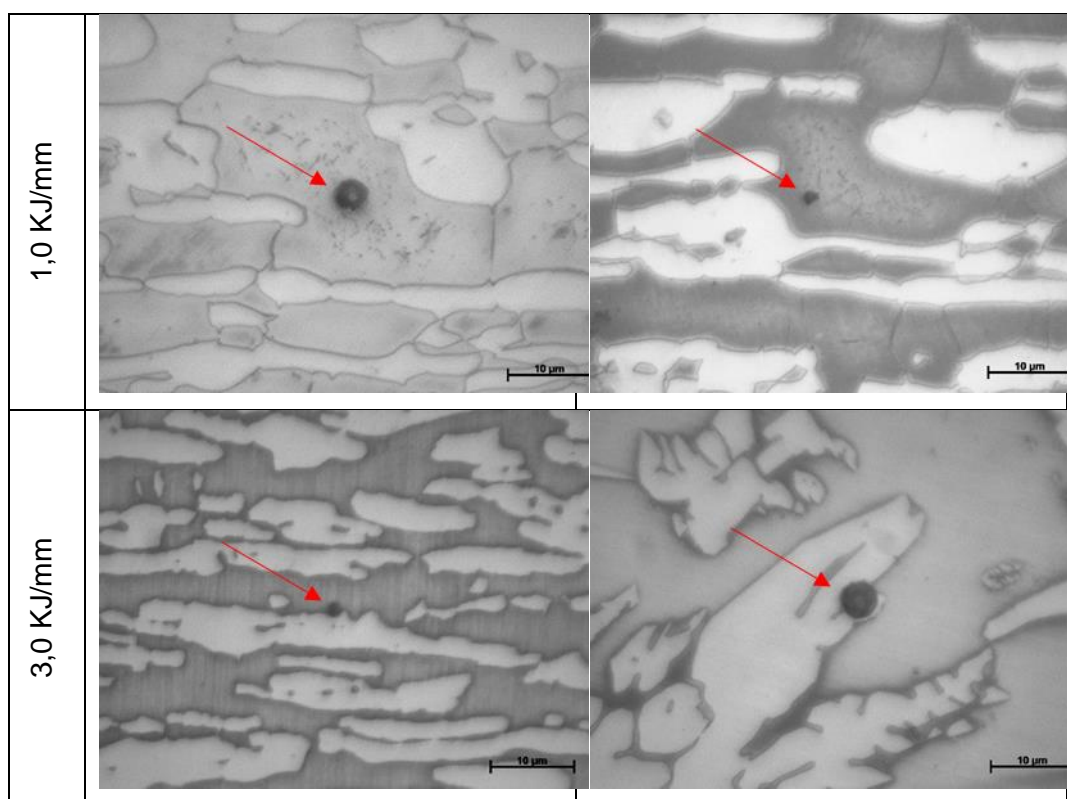


Figura 86: Localização do pite na fase das amostras simuladas termicamente. Ataque NaOH 20%.

Comparando a localização dos pites das amostras tratadas com as simuladas termicamente, é possível observar que apesar da diferença da situação de equilíbrio com para-equilíbrio, a nucleação dos pites irá ocorrer preferencialmente na fase com menor valor de PRE_N , e quando os valores de PRE_N são equivalentes, a nucleação dos pites ocorreu na interface ferrita/austenita. Porém, com a presença de fase secundárias, como no caso das amostras simuladas termicamente com aporte de 1,0 KJ/mm, a nucleação dos pites ocorreu no interior de ferrita devido a presença de nitretos de cromo, mostrando a susceptibilidade a resistência à corrosão por pites dos AIDs pela presença de fases secundárias indesejadas.

6. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi correlacionar as microestruturas obtidas por diferentes taxas de resfriamento, sendo estas microestruturas obtidas por simulação, (regime de não-equilíbrio), com a microestrutura obtida em um regime de equilíbrio e determinar como estas transformações afetam a resistência a corrosão em AIDs UNS S32304 e UNS S32750. Com base nos resultados obtidos é possível concluir que:

- O aumento da temperatura de recozimento promoveu um aumento na fração volumétrica de ferrita para as amostras tratadas termicamente por 24 horas para ambos os AIDs. No caso da simulação térmica, a alta taxa de resfriamento inibiu a formação da austenita durante o resfriamento, não promovendo variações significativas com o aumento do aporte térmico para ambos os AIDs.
- A variação do tempo de tratamento térmico para as temperaturas de 1000 e 1100 °C não promoveu mudanças significativas na fração volumétrica da ferrita, mantendo-se constante com o aumento do tempo de recozimento para ambos os AIDs.
- A aumento da temperatura e do tempo de tratamento não promoveu mudanças significativas na dureza em comparação com a condição de como recebido em ambos os AIDs, exceto pela dureza do AID UNS S32750 a 1000 °C, cujo pico de dureza está relacionado a presença de intermetálico. Os resultados de dureza da simulação da ZTA mostraram que o aporte de calor de 1,0 KJ/mm (taxa de resfriamento de 58 °C/s) promove alterações, enquanto que a 3,0 KJ/mm (taxa de resfriamento de 6 °C/s) as alterações são menos significativas em relação a dureza do material na condição de como recebido. Indicando que no caso da simulação o parâmetro controlador da transformação de fase é a taxa de resfriamento.
- O aumento da temperatura e do tempo de recozimento para os AID UNS S32304 e UNS S32750 promoveram um aumento na microdureza da ferrita e da austenita em função do aumento da temperatura e do tempo estudado. A condição do AID UNS S32750 tratada na temperatura de 1000 °C, ocorreu um pico de microdureza na fase ferrita, devido a presença de intermetálicos.

- Apesar da semelhança das taxas de resfriamento das amostras tratadas termicamente a 1000 °C por 24 horas (51 °C/s) e as amostras simuladas com aporte de 1,0 KJ/mm (58 °C/s), é possível observar grande diferença microestrutural, devido ao fenômeno de transformação de fase em para-equilíbrio. A diferença da temperatura de pico e do tempo de permanência foram responsáveis pela diferença na microestrutura de cada tratamento.
- O aumento da temperatura de recozimento das amostras tratadas termicamente por 24 horas promoveu uma redução do PRE_N da austenita e um aumento do PRE_N da ferrita, havendo uma equalização do PRE_N em 1250 °C para ambos os AIDs. De tal forma que, a equalização do PRE_N concedeu uma maior resistência à corrosão por pites pelo ensaio de corrosão G48, diminuindo a densidade de pites em comparação a condição de como recebido para ambos os AIDs. Em temperaturas inferiores a 1100 °C para as amostras tratadas termicamente por 24 horas para os dois AIDs, a localização dos pites foi preferencialmente na fase austenita (menor valor de PRE_N em relação a ferrita). Em 1250 °C os valores do PRE_N da ferrita e austenita se mostraram semelhantes, assim, a localização dos pites foi majoritariamente na interface ferrita/austenita.
- O aumento do tempo de tratamento na temperatura de 1000 e 1100 °C, não conferiu melhor resistência à corrosão por pites no material. O tempo de 72 e 240 horas apresentou densidade de pites maior que a condição de como recebido, tanto para o AID UNS S32304 quanto para o UNS S32750.
- A temperatura de pico de 1250 °C para a simulação da ZTA não foi suficiente para promover a difusão dos elementos cromo, molibdênio e nitrogênio, nas fases austenita e ferrita. Havendo pouca ou nenhuma variação do PRE_N com o aumento do aporte térmico de 1,0 para 3,0 KJ/mm. Mesmo com pouca variação do PRE_N as amostras com aporte térmico de 3,0 KJ/mm para ambos os AIDs apresentaram maior resistência a corrosão por pites. A localização dos pites na simulação da ZTA foi no interior da fase ferrita para a condição de 1,0 KJ/mm, devido a presença de nitretos de cromo. E, na interface ferrita/austenita para a condição de 3,0 KJ/mm.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 6ª. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais (ABM), 1998.
2. ANSELMO, N. et al. Corrosion Behavior of Supermartensitic Stainless Steel in Aerated and CO₂-Saturated Synthetic Seawater. **Materials Science and Engineering A**, v. 428, p. 73-79, 2006.
3. DENG, B.; JIANG, Y. M.; GAO, J. L. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a superduplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 461-464, 2010.
4. VIGNALA, V. et al. Influence of the passive film properties and residual stresses on the micro-electrochemical behavior of duplex stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7118–7125, 2010.
5. WEBER, L.; UGGOWITZER, P. J. Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content. **A Materials Science and Engineering**, v. 242, p. 222-229, 1998.
6. PERREN, R. A.; SURTER, T. A. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method: I. Precipitation-free states. **Corrosion Science**, v. 43, p. 727-745, 2001.
7. MUTHUPANDI, V. et al. Effect of Weld Metal Chemistry and Heat Input on the Structure and Properties of Duplex Stainless Steel Welds. **A Materials Science and Engineering**, v. A358, p. 9-16, 2003.
8. BHATTACHARYA, A.; SINGH, P. M. Role of microstructure on the corrosion susceptibility of UNS S32101 duplex stainless steel. **Corrosion**, v. 64, p. 532–540, 2008.
9. ANGELINI, E.; DE BENEDETTI, B. Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged super duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 46, p. 1351-1367, 2004.
10. MOURA, V. S. et al. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1127-1132, 2008.

11. WEI, Z.; LAIZHU, J. Effect of ageing on precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, p. 50-55, 2009.
12. CASTRO, R.; CADENET, J. J. **Welding Metallurgy of Stainless and Heat Resisting Steels**. London: Cambridge University Press, 1975. 180 p.
13. LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. 353-354 p.
14. SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2ª. ed. São Paulo: Edgard Blücher., 2006.
15. METALS HANDBOOK. **Welding, Brazing and Soldering**. 6ª. ed. Ohio: ASM International, 1993.
16. NILSSON, J. O.; CHAI, G. The Physical Metallurgy of Duplex Stainless Steel. **Proceedings Duplex Stainless Steel**, Maastricht, Holanda, October 1997. 73-82.
17. NILSSON, J. O.; CHAI, G.; KIVISÄKK, U. **Recent Development of Duplex Stainless Steels**. Sweden: R&D Centre, Sandvik Materials Technology, 2013. 585-590 p.
18. LEITE, R. A. **Avaliação da Tenacidade a Fratura de uma Junta Soldada de um Aço Inoxidável Superduplex com a Utilização de Proteção Catódica**. Monografia (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.
19. PINTO, P. S. G. **Avaliação da Resistência ao Impacto de Juntas de Aço Inoxidável Superduplex Soldadas por GMAW Pulsado com Diferentes Misturas Gasosas**. Monografia (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande de Sul. 2009.
20. LIMA, D. B. P. L. **Avaliação de soldabilidade do aço inoxidável superduplex UNS S32750**. Monografia (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. 2006.
21. ZAPFFE, C. A. Stainless Steel. **American Society for Metals**, Ohio, 1949.
22. GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels: Microstructures, Properties Applications**. Cambridge: Abington Publishing, 1997.

23. REVIE, R. W. . U. H. H. **Corrosion and Corrosion Control**. New Jersey: Wiley- Interscience, 2008.
24. CALLISTER, W. D. J. **Materials Science and Engineering**: an Introduction. 4^a. ed. Salt Lake City, Utah: John Wiley & Sons, Incorporated, 1996.
25. SCHAEFFLER, A. L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. **Metal Progress**, v. 56(11), p. 680, 1949.
26. SEDRICKS, A. J. **Stainless Steels '84**. Metallurgical Aspects of Passivation of Stainless Steels. Goteborg: Institute of Metals. 1984. p. 125-133.
27. ANNA, P. L. et al. Passivity of Metals and Semiconductors. **Elsevier Science Publishers BV**, Amsterdam, p. 561, 1984.
28. ROSCOE, C. V.; GRADWELL, K. J. **Duplex Stainless Steels '86**. The History and Development of Duplex Stainless. The Hague: Nederlands Instituut voor Lastechniek. 1986. p. 126-135.
29. OKAMOTO, H. **Applications of Stainless Steel '92**. The Effect of Tungsten and Molybdenum on the Performance of Super Duplex Stainless Steel. Stockholm: Jernkontoret. 1992. p. 360-369.
30. UEDA, M.; , I. A. **Corrosion '93**. Effect of Flow Velocity on CO₂ Corrosion Performance of 13Cr, Super 13Cr and alpha-Gamma Duplex Phase Stainless Steel. Houston: NACE. 1993. p. 125.
31. NEUBERT, V. **Duplex Stainless Steels '94**. Glasgow: TWI. 1994. paper KII.
32. GUIRALDENQ, P. Ação Alfagênica e Gamagênica dos Principais Elementos de Liga em Aços Inoxidáveis do Tipo Níquel-Cromo 18-10. **Memoires Scientifiques Rev. Metall.**, Paris, v. LXIV, n. 11, p. 907-939, 1967.
33. CHANCE, J. et al. **Duplex Stainless Steels '82**. Structure Property Relationships in a 25Cr-7Ni-2Mo Duplex Stainless Steel Casting Alloy. St. Louis: American Society for Metals. 1982. p. 371-398.
34. TRUMAN, J. E.; COLEMAN, M. J.; PIRT, K. R. Note on the Influence of Nitrogen Content on the Resistance to Pitting Corrosion of Stainless Steels. **British Corrosion Journal**, Sheffield, v. 12, p. 236, 1977.
35. BRANDY, R. et al. **The Electrochemical Society**. Role of Nitrogen in Improving Resistance to Localized Corrosion in Austenitic Stainless Steels. New Orleans: State Univ. of New York. 1984. p. 471-481.

36. NEWMAN, R. C.; T., S. Effect of Alloyed Nitrogen or Dissolved Nitrate Ions on the Anodic Behavior of Austenitic Stainless Steel in Hydrochloric Acid. **Corrosion Science**, v. 27, p. 827-838, 1987.
37. BRANDI, M.; RAMÍREZ, A. J. **International Conference Duplex Stainless Steel '97**. Precipitation of Intermetallic Phases in the HAZ of Multipass Welding of Duplex and Superduplex Stainless Steel. Maastricht: KCI. 1997. p. 411-418.
38. CHRISTIANUS, D. **Duplex Stainless Steels '91**. Effect of Secondary Metallurgy on Corrosion Behaviour of Cast Duplex Stainless Steel. Bourgogne: Les éditions de physique. 1991. p. 1353-1361.
39. NILSSON, J. O.; JONSSON, P.; WILSON, A. **Conference Duplex Stainless Steel '94**. Formation of Secondary Austenite in Superduplex Stainless Steel Weld Metal and its Dependence on Chemical Composition. Glasgow: TWI. 1994. p. 39.
40. NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence Phase Transformations on Toughness and Pitting Corrosion of SuperDuplex Stainless Steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**, Sandviken, v. 9, p. 545-554, 1993.
41. NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J. O. The Formation and Effect of Secondary Austenite in Duplex and Super Duplex Stainless Steel Weld Metal. **Processes & Materials: Innovation Stainless Steel**, Florence, v. 3, p. 3.231-3.236, 1993.
42. LIPPOLD, J. C.; AL-RUMAIH, A. M. **Duplex Stainless Steels '97**. Toughness and pitting corrosion of duplex stainless steel weld heat-affected zone microstructures containing secondary austenite. Maastricht: [s.n.]. 1997. p. 1005-1010.
43. LEE, K. M.; CHO, H. S.; CHOI, D. C. Effect of Isothermal Treatment of SAF 2205 Duplex Stainless Steel on Migration of α/γ Interface boundary and growth of Austenite. **Journal of Alloys and Compounds**, Kwangju, v. 285, p. 156-161, 1999.
44. BRANDI, S. **Estudo da soldabilidade do Aço Inoxidável Duplex DIN W. Nr. 1.4462 (UNS S31803)**. Monografia (Doutorado), Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica. São Paulo: Universidade de São Paulo. 1992.

45. POHL, M.; STROZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the Properties of duplex stainless steel. **Material Characterization**, Honolulu, v. 58, p. 65-71, 2006.
46. OH, B. W. et al. The Influence of Tungsten on Corrosion Resistance and Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steel. **Processes & Materials: Innovation Stainless Steel**, Florence, v. 3, p. 3.59-3.64, 1993.
47. SHIRLEY, H. T. Microstructural Characteristics of Acid Corrosion in 18% Cr, 8-14% Ni, 3% Mo Steels. **Journal of the Iron Steel Institute**, v. 174, p. 242-249, 1953.
48. BRANDI, S.; PADILHA, A. F. **II Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – Inox-90**. Precipitação de Fase Sigma em Aços Inoxidáveis Ferríticos-Austeníticos com Microestrutura Duplex. São Paulo: ABM. 1990. p. 135-152.
49. RADEMAKERS, P. L. F.; BRANDI, S. D. **Conference Joining/Welding 2000**. Factors Influencing Microstructure and Properties of Weldments in Duplex Stainless Steels. London: IIW. 1991. p. 253-270.
50. SIMMONS, J. W. Overview: High-Nitrogen Alloying of Stainless Steels. **A Materials Science and Engineering**, v. A207, p. 159-169, 1996.
51. RAMIREZ, A.; LIPPOLD, J.; BRANDI, S. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **A Metallurgical and Materials Transactions**, v. 34A, p. 1575-1597, 2003.
52. UME, K. et al. Influence of Thermal History on the Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel Linepipe. **Materials Performance**, v. 26, p. 25-31, 1987.
53. ATAMERT, S.; KING, J. E. Super Duplex Stainless Steel – Part 1: Heat Affected Zone Microstructures. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 896-911, 1992.
54. SIMMONS, J. W. et al. Effect of Nitride (Cr₂N) Precipitation on the Mechanical, Corrosion and Wear Properties of Austenite Stainless Steel. **ISIJ International**, v. 36, p. 846-854, 1996.
55. MERINO, C. et al. **Duplex Stainless Steel '94**. Kinetic Study of Eutectoid Transformation to 24%Cr/7%Ni Duplex Stainless Steel. Glasgow: Abington Publishing. 1994. p. 62-67.
56. LUNDQVIST, B.; NORBERG, P. Weldability Aspects and Weld Joint Properties of Duplex Stainless Steels. **Welding Journal**, v. 67, p. 45-51, 1988.

57. LILJAS, M. **Duplex Stainless Steels'94**. The welding metallurgy of duplex stainless steels. Glasgow: Abington Publishing. 1994.
58. NOBLE, D. N.; GOOCH, T. G. Factors Controlling the Ferrite/Austenite Balance in Arc Welded 22Cr/5Ni/2,5Mo/N Duplex Stainless Steel. **The Welding Institute Research Report**, p. 321, 1986.
59. VAROL, I.; LIPPOLD, J. C.; BAESLACK III, W. A. Welding of Duplex Stainless Steels. **Key Engineering Materials.**, v. 69-70, p. 217-252, 1992.
60. GENG, S. et al. Evolution of Microstructure and Corrosion Behavior in 2205 Duplex Stainless Steel GTA-Welding Joint. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 19, p. 32-37, 2015.
61. SVENSSON, L. E.; GRETOFT, B. **Duplex Stainless Steels '86**. Properties-Microstructure Relationship for Duplex Stainless Steel Weld Metals. The Hauge: Netherlands Institut Voor Lastechniek. 1986. p. 288-294.
62. LONDOÑO, A. J. R. **Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma por Simulação Térmica da Zona Afetada pelo Calor na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex**. Monografia (Mestrado). São Paulo: Universidade de São Paulo. 1997.
63. VAROL, I. **Microstructure/Property Relationships in the Weld Heat Affected Zone of Duplex Stainless Steels**. Monografia (Mestrado), Departamento de Engenharia de Soldagem. Columbus: The Ohio University. 1992.
64. HERTZMAN, S.; ROBERTS, W.; LINDENMO, M. **Duplex Stainless Steels '86**. Microstructure and Properties of Nitrogen Alloyed Duplex Stainless Steel After Welding Treatments. The Hauge: Netherlands Institut Voor Lastechniek. 1986. p. 257-267.
65. GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnico e Científicos, 2011.
66. HANDBOOK, M. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. Materials Park: ASM International, v. 13A, 2003.
67. FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3ª. ed. New York: McGraw-Hill, 1986.
68. CIOFU, F.; NIOATA, A.; LUCA, L. Duplex Stainless Steel – Corrosion Resistance. **Fascicle of Management and Technological Engineering**, v. IX, 2010.

69. ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000.
70. SEDRICKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2^a. ed. New York: John Wiley, 1996.
71. MAGNABOSCO, R. **Influência da Microestrutura no Comportamento Eletroquímico do Aço SAF 2205**. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais. São Paulo: Universidade de São Paulo. 2001.
72. NILSSON, J. O. Superduplex Stainless Steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 685-700, 1992.
73. SOFTWARE, T. C. **TCFE8, TCS Steels/Fe-Alloys Database, version 8.0**, 2015.
74. INC., D. D. S. **QuikSim™ Software Heat Affected Zone Programming Manual: Heat Affected (HAZ) Programming** QuikSim™ Software Heat Affected Zone Programming Manual: Heat Affected (HAZ). [S.l.]. Programming 2001.
75. ASTM E384-16. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**. ASTM Internacional. West Conshohocken. 2016.
76. ASTM G48-11. **Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution**. ASTM International. West Conshohocken. 2015.
77. ASTM A751-11. **Standard Test Methods, Practices and Terminology for Chemical Analysis of Steel Products**. ASTM Internacional. West Conshohocken. 2011.
78. TAN, H. et al. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, p. 1049-1054, 2009.
79. ZHANG, Z. et al. Microstructural evolution and pitting resistance of annealed lean duplex stainless steel UNS S32304. **Nuclear Engineering and Design**, p. 56-62, 2012.
80. ZHANG, L. et al. Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101. **Electrochimica Acta**, p. 5387-5392, 2009.

81. LUENGAS, L. O. **Simulação Física e Caracterização Microestrutural e Mecânica de Zona Termicamente Afetada (ZTA) em Aços Inoxidáveis Duplex**. Rio de Janeiro: Dissertação de Doutorado, v. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.
82. LIOU, H.; HSIEH, R.; W., T. Microstructure and pitting corrosion in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 74, p. 33-42, 2002.
83. HSIEH, R.; LIOU, H.; PAN, Y. Effects of Cooling Time and Alloying Elements on the Microstructure of the Gleeble-Simulated Heat-Affected Zone of 22% Cr Duplex Stainless Steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 10, p. 526–536, 2001.
84. CHEN, L. et al. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 58, p. 168-174, 2012.
85. LAI, J. K. L.; WONG, K. W.; LI, D. J. Effect of Solution Treatment on the Transformation Behavior of Cold-rolled Duplex Stainless Steels. **Materials Science and Engineering**, v. 203, p. 356-364, 1995.
86. WESSMAN, S.; SELLEBY, M. Evaluation of austenite reformation in duplex stainless steel weld metal using computational thermodynamics. **Weld World**, v. 58, p. 217-224, 2014.
87. MAGALHÃES, C. H. X. M. **Efeito do Processamento Térmico nas Transformações de Fase Ferrita-Austenita em um Aço Inoxidável Duplex do Tipo UNS S32304**. Minas Gerais: Dissertação de Mestrado, v. Universidade do Estado de Minas Gerais, 2017.
88. VIDEIRA, A. M. **INFLUÊNCIA DO APORTE TÉRMICO DA SOLDAGEM GTAW NO BALANÇO DE FASES FERRITA/AUSTENITA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32205**. Ilha Solteira: Dissertação de Mestrado, v. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", 2016.
89. GUO, Y. et al. Microstructure evolution and pitting corrosion resistance of the Gleeble-simulated heat-affected zone of a newly developed lean duplex stainless steel 2002. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 1031-1040, 2016.
90. 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**, v. 38, p. 1319-1330, 1996.

91. ASTM A240-15. **Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. ASTM International. West Conshohocken. 2015.
92. TURKDOGAN, E. T.; IGNATOWICZ, S. The solubility of nitrogen in iron-chromium alloys. **Journal Iron Steel Institute**, v. 188, p. 242-247, 1958.
93. MATSUNAGA, H. et al. Effect of nitrogen on corrosion of duplex stainless steel weld metal. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 3(5), p. 225–232., 1998.
94. CRONEMBERGER, M. E. R. et al. Study of Cooling Rate Influence on SAF 2205 Duplex Stainless Steel Solution Annealed. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 398-403, 2014.
95. JACKSON, E. M. L. E. M.; VISSER, P. E. D.; CORNISH, L. A. Distinguishing between Chi and Sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching. **Materials Characterization**, v. 31(4), p. 185–190, 1993.
96. LIORCA-ISERN, N. et al. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v. 112, p. 20–29, 2016.
97. PARDAL, J. M. et al. Deleterious Phases Precipitation on Superduplex Stainless Steel UNS S32750: Characterization by Light Optical and Scanning Electron Microscopy. **Materials Research**, v. 13(3), p. 401-407, 2010.
98. CALLIARI, I.; PELLIZZARI, M.; RAMOUS, E. Precipitation of secondary phases in super duplex stainless steel ZERON100 isothermally aged. **Materials Science and Technology**, v. 27(5), p. 928–932, 2011.
99. SHAPOSHNIKOV, N. G.; MOGUTNOV, B. M. Paraequilibria in the Fe-Cr(Ni,Mn)-C systems and their effect on phase transformations. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 7, p. 153–160, 2007.
100. RAMIREZ, A. J.; BRANDI, S. D.; C., L. J. Secondary austenite and chromium nitrideprecipitation in simulated heat affected zones ofduplex stainless steels. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 9, p. 301-313, 2004.
101. RAVINDRANATH, K. . M. S. N. The influence of aging on the intergranular corrosion of 22 chromium–5 nickel duplex stainless steel. **Corrosion Science**, p. 121-132, 1995.

102. RIBEIRO, F. A.; SANTOS, H. Modificação da Composição Química do Aço Inoxidável Vazado 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu Para Melhoria da Resistência à Corrosão por Picadas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, p. 68-83, 2009.
103. TEHOVNIK, F. et al. Microstruture Evolution in SAF 2507 Superduplex stainless Steel. **Materials and Technology**, v. 45, p. 339-345, 2011.
104. KARLSSON, L.; RYEN, L.; PAK, S. Precipitation of Intermetallic Phases in 22% Cr Duplex Stainless Weld Metals. **American Weld Society**, v. 74, p. 28-40, 1995.
105. MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Effect of Heat Treatment on the Mechanical Properties of ASTM A 890 Gr6A Super Duplex Stainless Steel. **Journal of ASTM International**, v. 2, p. 1-14, 2005.
106. MUNOZ, A. I. et al. Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3200-3225, 2007.
107. YANG, Y. et al. The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 53, p. 3756-2763, 2011.
108. BARBOSA, C. A.; SOKOLOWSKI, A. Development of UNS S 32760 superduplex stainless steel produced in large diameter rolled bars. **Metallurgy and Materials**, v. 66, p. 201-208, 2013.
109. HA, H. Y. et al. Understanding the relation between phase fraction and pitting corrosion resistance of UNS S32750 stainless steel. **Materials Characterization**, v. 106, p. 338–345, 2015.
110. SHIN, B. H. et al. ffect of cooling rate after heat treatment on pitting corrosion of super duplex stainless steel UNS S 32750. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 65, p. 492-498, 2018.
111. ZHANG, J. et al. Effect of solution annealing on the microstructure evolution and corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel. **Materials and Corrosion**, p. 1-12, 2018.
112. GAO, J. et al. Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 54 (24), p. 5830–5835, 2009.

113. NILSSON, J. O. et al. Structural Stability of Super Duplex Stainless Metals and its Dependence on Tungsten and Copper. **A Metallurgical and Materials Transactions**, Sandviken, v. 27, p. 2196-2208, 1996.
114. 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. **Materials Science and Engineering**, v. A338, p. 259-270, 2002.