



Camilla dos Santos Motta Bragança

**Efeito de Diferentes Atmosferas na Transformação
Austenítica e Resistência à Corrosão em Aço Hiper Duplex
UNS S33207**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo 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.

Orientadora: Prof^a. Ivani de Souza Bott

Rio de Janeiro
Abril de 2020



Camilla dos Santos Motta Bragança

**Efeito de Diferentes Atmosferas na Transformação
Austenítica e Resistência à Corrosão em Aço Hiper Duplex
UNS S33207**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos 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. Sérgio Souto Maior Tavares

Departamento de Engenharia Mecânica – UFF

Rio de Janeiro, 16 de abril de 2020

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

Camilla dos Santos Motta Bragança

Graduou-se em Engenharia de Materiais na UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro) em 2015.

Ficha Catalográfica

Bragança, Camilla dos Santos Motta

Efeito de diferentes atmosferas na transformação austenítica e resistência à corrosão em aço hiper duplex UNS S33207 / Camilla dos Santos Motta Bragança; orientadora: Ivani de Souza Bott. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

125 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Tratamento térmico. 3. Transformação de fases. 4. Nitrogênio. 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

Agradecimentos

Aos meus pais, Michelle e Jefferson, por todo carinho, compreensão e motivação.

À minha orientadora Ivani Bott, por toda ajuda, disponibilidade e oportunidade de aprendizado ao longo mestrado.

Aos amigos feitos durante os anos de mestrado. Em especial a Fabiana, Maria Clara, Mario e Mesq pelos incontáveis momentos de diversão.

Aos técnicos da PUC-Rio Asafe e Yuri por todo o suporte durante os ensaios.

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

Resumo

Bragança, Camilla dos Santos Motta; Bott, Ivani de Souza. **Efeito de Diferentes Atmosferas na Transformação Austenítica e Resistência à Corrosão em Aço Hiper Duplex UNS S33207**. Rio de Janeiro, 2020. 125p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O aço inoxidável hiper duplex UNS S33207 é utilizado na indústria de óleo e gás para operações de poços em águas ultraprofundas devido às suas excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Aços inoxidáveis duplex quando submetidos a ciclos térmicos que atingem temperaturas próximas à temperatura de ferritização seguido de resfriamento rápido, apresentam matriz ferrítica e diferentes morfologias de austenita, como Widmanstätten, alotriomórfica e intragranular, além da precipitação de nitretos de cromo. É importante destacar que no caso de aços inoxidáveis duplex, entre os elementos químicos presentes em solução sólida, o nitrogênio possui extrema importância na formação da fase austenítica. Sendo também responsável pela alta resistência à nucleação de pites. Portanto as atmosferas nas quais são realizados os tratamentos térmicos ou quando ciclos térmicos são aplicados a estes aços, podem ter efeito sobre a dessorção ou absorção de nitrogênio, influenciando assim a resistência à corrosão. Nesta dissertação foi analisado o aço hiper duplex UNS S33207 tanto na condição de como recebido, assim como tratado termicamente nas temperaturas de 1380°C e 1390°C em quatro atmosferas diferentes: ar atmosférico, argônio, nitrogênio e argônio com 5% de nitrogênio. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica, e eletrônica de varredura (MEV) além de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD). Foram também realizados ensaios de dureza, microdureza e teste de corrosão de acordo com a norma ASTM G48. Após o tratamento térmico o balanço entre as fases ferrita e austenita se alterou. Devido à alta taxa de resfriamento, a fase ferrítica se tornou mais abundante na condição de termicamente tratada. A influência das atmosferas se mostrou mais evidente em relação a austenita não dissolvida após o tratamento térmico. As amostras tratadas com atmosferas de nitrogênio apresentaram maior percentual de austenita não dissolvida do que as amostras tratadas em ar atmosférico ou mesmo em argônio puro, estas últimas apresentaram menor percentual de austenita não dissolvida. O teste de corrosão ASTM G48 indicou maior perda de massa nas amostras tratadas termicamente. Dentre estas condições, as que tiveram influência das atmosferas contendo nitrogênio

apresentaram melhor resistência a corrosão. Os pites em todas as amostras iniciaram na interface γ/δ com propagação para o interior dos grãos ferríticos. O objetivo principal desta dissertação é correlacionar a influência de diferentes atmosferas na porcentagem das fases transformadas em função tratamentos térmicos nas propriedades de corrosão.

Palavras-chave

Tratamento térmico; transformação de fases; nitrogênio.

Abstract

Bragança, Camilla dos Santos Motta; Bott, Ivani de Souza (Advisor). **The Effect of Different Atmospheres on the Austenitic Transformation and Its Corrosion Resistance in Hyper Duplex Steel UNS S33207**. Rio de Janeiro, 2020. 125p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Hyper duplex stainless steel UNS S33207 is used in the oil and gas industry in ultra-deep well operations due to its excellent mechanical properties and corrosion resistance. When stainless steels are subjected to thermal cycles reaching temperatures close to the ferritization temperature, then followed by fast cooling, the microstructure transforms. The ferritic matrix and different austenite morphologies will occur during cooling, such as Widmanstätten, allotriomorphic, and intragranular, in addition to chromium nitride precipitation. It is essential to highlight that for duplex stainless steels, among the chemical elements in solid solution, nitrogen is vital in the austenitic phase precipitation. It is also responsible for the pitting corrosion resistance. Therefore, the atmospheres in which heat treatments are carried out or when thermal cycles are applied to these steels can affect nitrogen desorption or absorption, thus influencing corrosion resistance. In this dissertation, UNS S33207 hyper duplex stainless steel was analyzed in the as-received condition and as heat-treated at 1380°C and 1390°C in four different atmospheres: atmospheric air, argon, nitrogen and a mixture of argon and 5% nitrogen. Microstructural characterization was performed by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) in addition to electron backscatter diffraction (EBSD). Hardness, microhardness, and ASTM G48 corrosion tests were also performed. After the heat treatment, the balance between the ferrite and austenite phases changed. Due to the fast cooling rate, the ferritic phase became more abundant in the heat-treated condition. The atmosphere influence was more evident on the primary austenite after the heat treatment. The samples heat treated with nitrogen atmospheres presented a higher percentage of primary austenite than the samples heat-treated in atmospheric air, or even in pure argon, the latter gave the lowest fraction of remaining austenite. The ASTM G48 corrosion test indicated a more significant mass loss in the heat-treated samples. Among these samples, those that were heat-treated in atmospheres containing nitrogen presented better corrosion resistance. The pitting in all samples nucleated at the γ/δ interface. The pitting then propagated into the ferritic grains. This dissertation

main objective is to correlate the influence of the different atmospheres on the percentage of phases transformed as a function of heat treatments and the effect on corrosion properties.

Keywords

Heat treatment; phase transformation; nitrogen.

Sumário

1	Introdução.....	14
2	Revisão Bibliográfica	16
2.1	Aços Inoxidáveis.....	16
2.2	Aços Inoxidáveis Duplex.....	18
2.3	Aço Hiper Duplex UNS S33207	21
2.3.1	Influência dos Elementos de Liga	22
2.3.2	Aspectos Microestruturais.....	27
2.3.4	Propriedades Mecânicas	41
2.3.4.1	Resistência à tração	41
2.3.5	Resistência à Corrosão.....	44
2.3.5.1	Influência de Atmosferas na Corrosão	46
3	Materiais e Métodos	51
3.1	Material.....	51
3.2	Tratamentos Térmicos	51
3.3	Caracterização Microestrutural	53
3.4	Simulação Termodinâmica Computacional	54
3.5	Quantificação Microestrutural	54
3.6	Espaçamento Inter-austenítico	55
3.7	Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD)	56
3.8	Dureza e Microdureza.....	56
3.9	Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	57
3.10	Ensaio de Corrosão	58
4	Resultados.....	60
4.1	Caracterização Microestrutural	60
4.1.1	Ataques Químicos	60
4.2	Morfologia das Fases.....	66
4.3	Simulação Termodinâmica Computacional	67
4.4	Quantificação Microestrutural	69
4.5	Espaçamento Inter-austenítico	72
4.6	Difração de Elétrons Retro Espalhados (EBSD)	73
4.7	Dureza e Microdureza.....	75
4.8	Análise Semi-Quantitativa (EDS)	79
4.9	Ensaio de Corrosão	84

5	Discussão	87
5.1	Composição Química.....	87
5.2	Morfologia de Fases	87
5.2.1	Frações de Fases.....	89
5.2.1.1	Influência da Temperatura	91
5.2.1.2	Influência da Atmosfera	92
5.2.3	Nitretos de Cromo.....	94
5.3	Simulação Termodinâmica Computacional	96
5.4	Composição Química das Fases	97
5.5	Correlação entre Dureza, Microdureza e Tratamentos Térmicos	97
5.5.1	Dureza.....	97
5.5.2	Microdureza.....	99
5.6	Correlação entre Corrosão e Tratamentos Térmicos	103
5.6.1	Fração de Austenita em Função da Perda de Massa	110
5.6.2	Número Equivalente de Resistência à Pites (PRE_N) das Fases..	113
6	Conclusões.....	116
7	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	118
8	Referências Bibliográficas	119
	Anexo I	125

Lista de Figuras

Figura 1: Comparação entre aços inoxidáveis duplex de acordo com a necessidade de resistência à corrosão e tensão/peso [5].	15
Figura 2: Diagrama de fases Fe-Cr [9].	16
Figura 3: Diagrama Fe-Cr-Ni em 3D [11].	17
Figura 4: Diagrama de Schaeffler [12].	18
Figura 5: Alteração microestrutural com o aumento de níquel na composição aço [16].	24
Figura 6: Solubilidade do nitrogênio em aços inoxidáveis duplex [10].	25
Figura 7: Aspecto da microestrutura do aço UNS S33207 segundo as direções (a) Longitudinal. (b) Transversal [20].	27
Figura 8: Morfologia das fases de um aço inoxidável duplex nas direções longitudinal, transversal e normal [15].	28
Figura 9: Variação do percentual de austenita em função do tempo de resfriamento entre 1200°C e 800°C [22].	30
Figura 10: Difração de nêutrons in-situ do aço 3207.	31
Figura 11: Mapeamento de fases por EBSD do aço UNS S33207 nas temperaturas de (a) 1380°C, (b) 1385°C e (c) 1390°C.	32
Figura 12: Mapeamento por EBSD mostrando as orientações cristalográficas das diferentes morfologias de austenita formada no aço 3207. (a) Tratada termicamente a 1385°C; (b) Tratada termicamente a 1390°C.	33
Figura 13: Efeito do gás de proteção na fração volumétrica de ferrita na soldagem de aço hiper duplex [30].	34
Figura 14: Micrografias do centro da zona fundida utilizando gás de proteção com diferentes teores de N ₂ . (a) 100% Ar, (b) 75% Ar + 25% N ₂ , (c) 50% Ar + 50% N ₂ , (d) 25% Ar + 75% N ₂ , (e) 100% N ₂ [29].	35
Figura 15: Diagrama esquemático da formação de fase sigma [10].	36
Figura 16: Precipitação de sigma em aço inoxidável duplex [10].	37
Figura 17: (a) Presença de nitretos Cr ₂ N nos contornos de grão e dispersos intragranularmente na morfologia em agulhas e em aglomerados. (b) Nitretos intragranulares em forma de agulha e em aglomerados [32].	38
Figura 18: Diagrama esquemático do crescimento dos carbeto M ₂₃ C ₆ [10].	39
Figura 19: Gráfico tensão-deformação das fases austenita, ferrita e do aço inoxidável duplex. O AID utilizado apresenta 0,27% de N e 49% de ferrita [20].	42
Figura 20: (a) Gráfico apresenta a relação entre limite de escoamento e temperatura. (b) Alongamento e limite de escoamento do aço 3207 [3].	44
Figura 21: Comparação entre CPT e CCT de aços super e hiper duplex [3].	46
Figura 22: Influência dos gases de proteção na temperatura crítica de pites da solda do aço UNS S32750 e UNS S32707 [30].	47
Figura 23: Comparação entre PREN _y – PREN _δ para MB, ZTA e MS quando soldados utilizando gás de proteção de Ar e Ar+ 5%N ₂ [30].	48
Figura 24: Nucleação e propagação de pites para a ZTA e MS quando soldados com gás de proteção de Ar e Ar + 5% N ₂ [33].	49
Figura 25: Representação gráfica mecanismo de corrosão por pites [30].	50
Figura 26: Cápsula com corpos de prova e presença de gases em seu interior.	52

Figura 27: Etapas da quantificação de fases. (a) Imagem original. (b) Pré-processamento. (c) Segmentação. (d) Medida do percentual da fase analisada.	55
Figura 28: Espaçamento inter-austenítico medido através do método dos interceptos.	55
Figura 29: Indentação do ensaio de microdureza com carga de 25gf na fase austenítica.	57
Figura 30: Béqueres com amostras e solução de 6% FeCl ₃ após 72h de ensaio.	59
Figura 31: Ataques químicos realizados no aço 3207 com diferentes reagentes. (a) NaOH; (b) KOH; (c) Beraha modificado; (d) HNO ₃ ; (e) Ácido oxálico; (f) Ataque duplo: Ácido oxálico e KOH; (g) HCl + etanol; (h) Ataque duplo: HCl + etanol e HNO ₃	64
Figura 32: Micrografias da amostra na condição de como recebida (STT), (a) Longitudinal; (b) Transversal; (c) Normal.	66
Figura 33: Micrografia típica para as diferentes condições de tratamento térmico.	66
Figura 34: Simulação Termodinâmica Computacional. Diagrama de Fases do aço 3207 em relação aos parâmetros de (a) Fração de fases e temperatura; (b) Temperatura e percentual de nitrogênio.	68
Figura 35: Quantificação de fases do aço 3207 na condição como recebido.	69
Figura 36: Quantificação de fases do aço 3207 tratado a 1380°C.	70
Figura 37: Quantificação de fases do aço 3207 tratado a 1390°C.	72
Figura 38: Mapeamento de fração de fases utilizando o EBSD.	73
Figura 39: Mapeamento de grãos da fase austenítica do aço 3207 na amostra como recebida.	74
Figura 40: Mapeamento de grãos da fase ferrítica do aço 3207 na amostra como recebida.	74
Figura 41: Microdureza Vickers das fases do aço 3207 para amostras tratadas termicamente a 1380°C.	77
Figura 42: Microdureza Vickers das fases do aço 3207 para o tratamento térmico a 1390°C.	78
Figura 43: Representação gráfica da análise semi-quantitativa da fase austenita tratada termicamente a 1380°C.	81
Figura 44: Representação gráfica da análise semi-quantitativa da fase ferrita tratada termicamente a 1380°C.	81
Figura 45: Representação gráfica da análise semi-quantitativa da fase austenita tratada termicamente a 1390°C.	83
Figura 46: Representação gráfica da análise semi-quantitativa da fase ferrita tratada termicamente a 1390°C.	83
Figura 47: Material na condição como recebido (STT) após ensaio de corrosão ASTM G48.	84
Figura 48: Material tratado termicamente a 1380°C após ensaio de corrosão ASTM G48. (a) 1380Atm; (b) 1380Ar; (c) 1380N; (d) 1380A5N.	85
Figura 49: Material tratado termicamente a 1390°C após ensaio de corrosão ASTM G48. (a) 1390Atm; (b) 1390Ar; (c) 1390N; (d) 1390A5N.	85

Figura 50: Morfologia das fases após tratamento térmico. Ataque eletroquímico com NaOH. (a) 1380Atm; (b) 1380Ar; (c) 1380N; (d) 1380A5N; (e) 1390Atm; (f) 1390Ar; (g) 1390N; (h) 1390A5N.	88
Figura 51: Representação gráfica da fração de fase da austenita total em função da temperatura e atmosfera de tratamento térmico.	90
Figura 52: Representação gráfica da fração de fase da ferrita em função da temperatura e atmosfera de tratamento térmico.	90
Figura 53: Representação gráfica da fração de fase da austenita não dissolvida em função da temperatura e atmosfera de tratamento térmico.	91
Figura 54: Presença de nitretos após os tratamentos térmicos. Ataque eletroquímico com HNO ₃ (a) 1380Atm; (b) 1380Ar; (c) 1380N; (d) 1380A5N; (e) 1390Atm; (f) 1390Ar; (g) 1390N; (h) 1390A5N.	95
Figura 55: Dureza das amostras tratadas termicamente em comparação com STT.	98
Figura 56: Microdureza das fases austenita não dissolvida, austenita de Widmanstätten e ferrita dos tratamentos térmicos a 1380°C.	99
Figura 57: Microdureza das fases austenita não dissolvida, austenita de Widmanstätten e ferrita dos tratamentos térmicos a 1390°C.	100
Figura 58: Comparação da microdureza da austenita das condições tratadas a 1380°C e STT.	101
Figura 59: Comparação da microdureza da austenita das condições tratadas a 1390°C e STT.	101
Figura 60: Comparação da microdureza da ferrita das condições tratadas a 1380°C e STT.	102
Figura 61: Comparação da microdureza da ferrita das condições tratadas a 1390°C e STT.	102
Figura 62: Aparecimento de pites em áreas preferenciais nas amostras. (a) STT; (b) 1380Atm; (c) 1380Ar; (d) 1380N; (e) 1380A5N; (f) 1390Atm; (g) 1390Ar; (h) 1390N; (i) 1390A5N.	109
Figura 63: Gráfico da fração de fases da austenita em função da perda de massa para amostras tratadas termicamente a 1380°C.	111
Figura 64: Gráfico da fração de fases da austenita em função da perda de massa para amostras tratadas termicamente a 1390°C.	112
Figura 65: Representação gráfica do PRE _N da austenita e ferrita para as condições STT, 1380Atm e 1390Atm.	114

1 Introdução

Devido à crescente demanda energética há o interesse pela exploração de óleo e gás em águas mais profundas e ambientes ainda mais corrosivos, apontando para a necessidade de materiais com melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão para serem utilizados no processo de extração [1,2].

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) apresentam combinação de excelente resistência à corrosão e resistência mecânica, além de boa soldabilidade. Os AIDs são usados na área de óleo e gás, principalmente os aços inoxidáveis super duplex, devido à relação vantajosa de propriedades e custo. Todavia, ainda existem aplicações onde esses aços possuem propriedades de resistência à corrosão insuficientes. Isto acarretou ao desenvolvimento de novos aços duplex que fossem capazes de resistir à corrosão em temperaturas mais altas. Assim foram desenvolvidos os aços hiper duplex [1,3].

Os aços hiper duplex possuem maiores teores de Cr, Mo, Ni e N do que os aços inoxidáveis super duplex, estes fatores acarretam em maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão por pites (figura 1). A temperatura crítica de pites e temperatura crítica de corrosão em frestas mais alta dos aços hiper duplex permitem temperaturas de operação acima de 65°C [1].

Na exploração em águas mais profundas, chegando a profundidades maiores que 2500m e pressões acima de 103,4 MPa, os aços super duplex, como o aço UNS S32750 podem ser empregados, entretanto os tubos devem ter aumento de espessura e revestimentos anticorrosivos devem ser aplicados para que estes aços atendam as demandas do projeto. Este aumento na espessura, por conseguinte eleva os custos da instalação e dependendo do comprimento destes tubos, os mesmos podem não suportar o próprio peso [4].

A vantagem na utilização do aço hiper duplex UNS S33207 é sua maior resistência mecânica e alta ductilidade, sendo possível a redução da espessura da parede do tubo e consequentemente a redução de peso do mesmo. O aço UNS S33207 permite a instalação e exploração em novas áreas antes ditas como muito custosas ou mesmo tecnologicamente inviáveis [1,4].

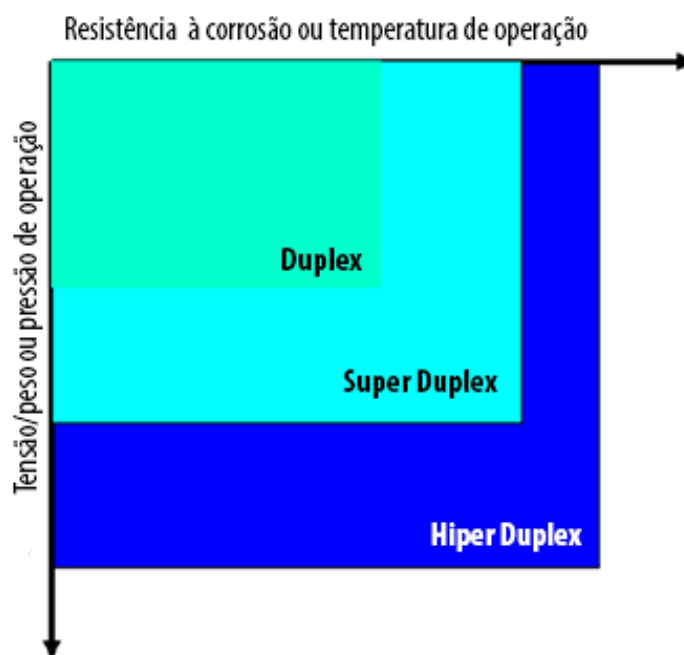


Figura 1: Comparação entre aços inoxidáveis duplex de acordo com a necessidade de resistência à corrosão e tensão/peso [5].

As transformações que ocorrem na zona termicamente afetada associada aos ciclos térmicos de soldagem dos AIDs podem ser influenciadas pelo gás de proteção utilizado [6,7,8]. Tratamentos térmicos realizados em diferentes atmosferas e em temperaturas próximas a temperatura de ferritização descrevem transformações similares.

O objetivo desta dissertação foi avaliar o efeito de diferentes atmosferas (ar atmosférico, argônio, nitrogênio e mistura de argônio + 5% de nitrogênio) na re formação da austenita no aço inoxidável hiper duplex UNS S33207 e a influência nas propriedades de corrosão.

O diagrama de fases Fe-Cr-Ni (figura 3) é a representação básica dos aços inoxidáveis, e descreve apenas 3 fases: austenita (γ), ferrita(α) e sigma (σ). A

presença de níquel na liga estabiliza a austenita, sendo capaz de formar aços inoxidáveis austeníticos com composição química de 18% de cromo e 8% de níquel, estes aços se mantêm no campo austenítico até a temperatura de fusão [9,10].

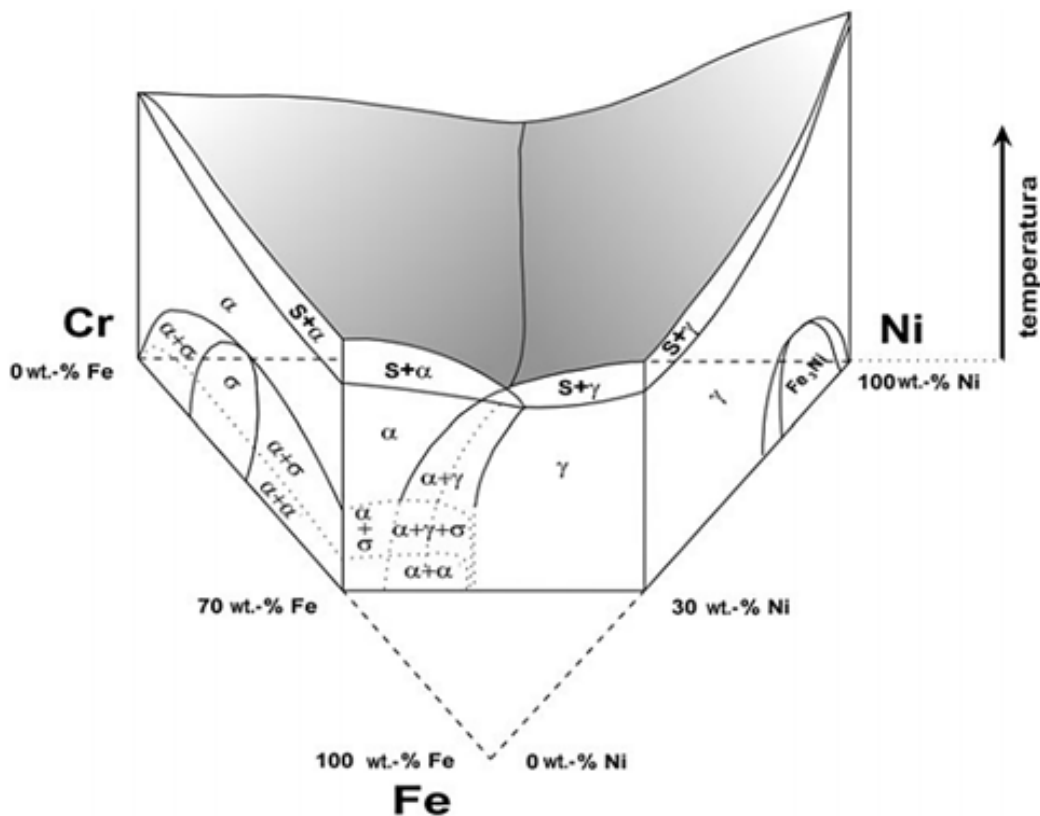


Figura 3: Diagrama Fe-Cr-Ni em 3D [11].

Os diagramas de fases são úteis para a previsão de fases, no entanto devido à presença de diferentes elementos de liga, não é possível prever acuradamente por meio destes diagramas todas as fases formadas após a solidificação [9,10].

Diversos métodos de previsão acurada da microestrutura dos aços inoxidáveis foram desenvolvidos, dentre estes foi desenvolvido o Diagrama de Schaeffler. O diagrama de Schaeffler consiste em dividir os elementos em dois grupos: elementos estabilizadores de ferrita e elementos estabilizadores de austenita. Foram desenvolvidas também fórmulas para calcular o equivalente de Cromo e o equivalente de Níquel em função dos elementos de liga presentes. Estas equações estão nos eixos do diagrama de Schaeffler, figura 4, e determinam as regiões de existência das diferentes fases [10].

Cada região do diagrama de Schaeffler representa um tipo de aço inoxidável de acordo com os elementos de liga nele encontrados. Entretanto o diagrama de Schaeffler tem limitações como não considerar a taxa de resfriamento da liga e tratamentos térmicos de envelhecimento [10].

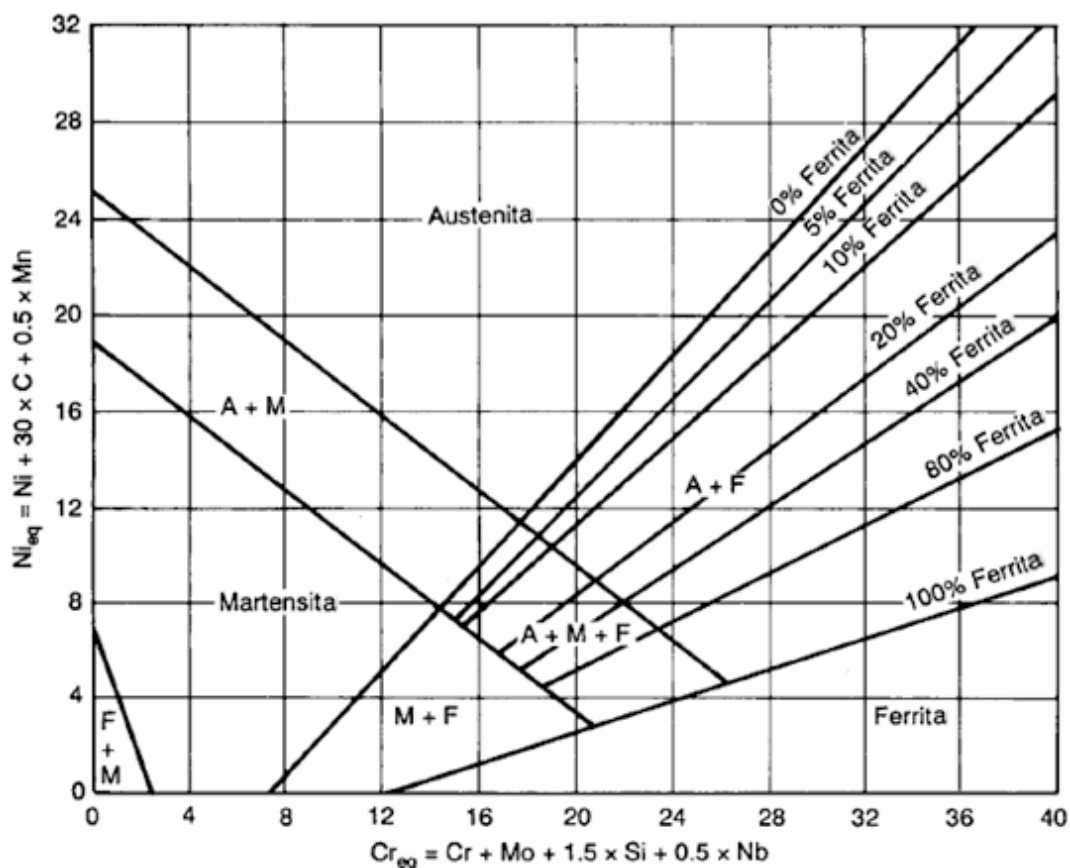


Figura 4: Diagrama de Schaeffler [12].

Na área de óleo e gás, as classes de aço inoxidáveis mais utilizados são os: martensíticos e super martensíticos; austeníticos; duplex, super duplex e hiper duplex [2].

2.2 Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex são compostos por matriz ferrítica e ilhas de austenita, ambas com proporções próximas a 50%. Estes aços são conhecidos pela alta resistência à corrosão por pites e excelentes propriedades mecânicas em temperaturas entre -50°C e 250°C [12,13].

Aços inoxidáveis duplex são considerados ótimos substitutos para aços inoxidáveis austeníticos devido ao seu menor custo, já que necessitam de menores percentuais de níquel e também devido à maior resistência à corrosão por pites e corrosão sob tensão em meio contendo cloretos [2].

Na indústria de óleo e gás, uma das formas mais comuns de corrosão é a corrosão por pites. Além de ser uma das formas mais perigosas, uma vez que pites podem se iniciar e propagar de maneira rápida. A resistência dos aços inoxidáveis duplex à corrosão localizada é definida pela composição química e, portanto, pelos elementos de liga presentes. A resistência à pites pode ser calculada empiricamente pelo número equivalente de resistência à pites (PRE_N) representado pela equação 1 [14,15].

$$PRE_N = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (Equação 1)$$

Uma forma modificada do número equivalente de resistência à pites é utilizada para aços duplex que contém tungstênio (equação 2), uma vez que este elemento de liga exerce influência na resistência à pites.

$$PRE_W = \%Cr + 3.3 \times (\%Mo + 0.5 \times \%W) + 16 \times \%N \quad (Equação 2)$$

Os aços inoxidáveis duplex podem ser divididos em quatro classes:

Os aços lean duplex (2304), são aços de baixo custo, livres de molibdênio e constituem uma alternativa para a substituição dos aços AISI 304 e 316. Possuem PRE_N entre 20 e 30 [13,16].

Os aços duplex padrão (2205), com 22% de cromo e 3% de molibdênio. Apresentam PRE_N entre 30 e 40 [10,15].

Os aços super duplex (2507), são aços com percentuais mínimos de 25% de Cr, 3% de Mo e 0,2% de N. Apresentam PRE_N entre 40 e 45 [10, 16].

Os aços hiper duplex (2707 e 3207), são aços com maiores teores de cromo, molibdênio e nitrogênio do que os super duplex. Possuem PRE_N mínimo de 45 [16].

A tabela 1 apresenta diversos AIDs de acordo com a classe, composição química e PRE_N.

Tabela 1: Aços inoxidáveis duplex, composição química e PRE_N, [16] (modificado)

Grau	UNS	EN	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W	PREN
Lean duplex											
	S32001	1.4482	0.03	19.5–21.5	1.00–3.00	0.6	0.05–0.17	4.00–6.00	1.00	–	21–23
	S32101	1.4162	0.04	21.0–22.0	1.35–1.70	0.1–0.8	0.20–0.25	4.00–6.00	0.10–0.80	–	25–27
	S32202	1.4062	0.03	21.5–24.0	1.00–2.80	0.45	0.18–0.26	2.00	–	–	25–28
2304	S32304	1.4362	0.03	21.5–24.5	3.0–5.5	0.05–0.60	0.05–0.20	2.50	0.05–0.60	–	25–28
	S82011		0.03	20.5–23.5	1.0–2.0	0.1–1.0	0.15–0.27	2.00–3.00	0.50	–	25–27
	S82012	1.4635	0.05	19.0–20.5	0.8–1.5	0.10–0.60	0.16–0.26	2.00–4.00	1.00	–	24–26
	S82122		0.03	20.5–21.5	1.5–2.5	0.60	0.15–0.20	2.00–4.00	0.50–1.50	–	24–26
		1.4655	0.03	22.0–24.0	3.5–5.5	0.1–0.6	0.05–0.20	2.00	1.00–3.00	–	25–27
		1.4669	0.045	21.5–24.0	1.0–3.0	0.5	0.12–0.20	1.00–3.00	1.60–3.00	–	25–27
Duplex padrão											
2205	S31803	1.4462	0.03	21.0–23.0	4.5–6.5	2.5–3.5	0.08–0.20	2.00	–	–	33–35
2205	S32205	1.4462	0.03	22.0–23.0	4.5–6.5	3.0–3.5	0.14–0.20	2.00	–	–	35–36
	S32950		0.03	26.0–29.0	3.5–5.2	1.0–2.5	0.15–0.35	2.00	–	–	36–38
	S32808		0.03	27.0–27.9	7.0–8.2	0.8–1.2	0.30–0.40	1.10	–	2.1–2.5	36–38
Super duplex											
	S32506		0.03	24.0–26.0	5.5–7.2	3.0–3.5	0.08–0.20	1.00	–	0.05–0.30	40–42
	S32520	1.4507	0.03	24.0–26.0	5.5–8.0	3.0–4.0	0.20–0.35	1.50	0.50–2.00	–	40–43
255	S32550	1.4507	0.04	24.0–27.0	4.4–6.5	2.9–3.9	0.10–0.25	1.50	1.50–2.50	–	38–41
2507	S32750	1.4410	0.03	24.0–26.0	6.0–8.0	3.0–5.0	0.24–0.32	1.20	0.50	–	40–43
	S32760	1.4501	0.03	24.0–26.0	6.0–8.0	3.0–4.0	0.20–0.30	1.00	0.50–1.00	0.5–1.0	40–43
	S32906	1.4477	0.03	28.0–30.0	5.8–7.5	1.5–2.6	0.30–0.40	0.80–1.50	0.80	–	41–43
	S39274		0.03	24.0–26.0	6.8–8.0	2.5–3.5	0.24–0.32	1.00	0.20–0.80	1.50–2.50	40–42
	S39277		0.025	24.0–26.0	6.5–8.0	3.0–4.0	0.23–0.33	0.80	1.20–2.00	0.8–1.2	40–42
Hyper duplex											
2707	S32707		0.03	26.0–29.0	5.5–9.5	4.0–5.0	0.30–0.50	1.50	1.0	–	49–50
3207	S33207		0.03	29.0–33.0	6.0–9.0	3.0–5.0	0.40–0.60	1.50	1.0	–	52–53

Os aços duplex possuem diversas aplicações dependendo da sua composição química e PRE_N. Por serem aços que combinam boa resistência mecânica, soldabilidade e tenacidade eles são usados em diversos setores industriais como: químico, petroquímico, celulose e papel, energético e óleo e gás. Na tabela 2 estão listadas algumas aplicações dos aços duplex de acordo com o PRE_N [13].

Tabela 2: Aplicações de aço duplex em diversos setores industriais [13]

Setor Industrial	23Cr-4Ni-0,1Mo PRE _N = 25	22Cr-5Ni-3Mo PRE _N = 30-36	25Cr Duplex PRE _N = 32-40	25Cr Super Duplex PRE _N > 40
Químico	Tubulação e instrumentação para tubulação	Bombas, ventiladores, centrífugas, bobinas de fusão de enxofre. Tanques químicos	Decapantes de ureia, agitadores de reator, trocadores de calor	Tubo de evaporação de sal, bombas, sistemas de refrigeração de água do mar
Petroquímico	Reatores tubulares	Várias unidades para dessalinização, dessulfuração e destilação	Carcaças de bomba, equipamento de dessulfuração	Tubos e dutos para uso meios contendo em Cl e HCl
Papel e polpa	Pré-aquecedor do digestor, evaporadores	Digestores em sulfato e plantas de sulfito	Digestores, pré-aquecedores de digestor	Equipamento de branqueamento
Energético (nuclear e fóssil)	Aquecedores de água de alimentação, reaquecedores	Tubo de injeção em poços geotérmicos	-	Trocadores de calor e sistemas em poços geotérmicos
Óleo e Gás	Refrigeradores, sistemas de tubulação, sistemas de tensionamento, tubo de instrumentação	Estruturas	Sinos de mergulho, bombas	Sistemas de refrigeração da água do mar, tubulação de combate à incêndio, bombas, vasos de pressão.

Os aços hiper duplex são utilizados em áreas onde alta resistência à corrosão e a altas temperaturas de operação são necessárias. Na indústria de óleo e gás, estes aços são utilizados em umbilicais em águas ultraprofundas, onde a profundidade é maior do que 2500m e pressão acima de 103MPa. O aço hiper duplex também são utilizados em refinarias de óleo e no setor energético [5].

2.3 Aço Hiper Duplex UNS S33207

Os aços hiper duplex foram desenvolvidos em consequência da necessidade de exploração em condições mais extremas como por exemplo em águas mais profundas, maiores temperaturas e pressões. Estes aços possuem maior resistência à corrosão por pites e corrosão sob tensão em meio contendo cloretos, além de propriedades mecânicas superiores quando comparados aos aços super duplex [2].

Há dois graus de aço hiper duplex o UNS S33207 e o UNS S32707, também conhecidos como SAF 3207 e SAF 2707, respectivamente.

O aço UNS S33207 possui uma combinação de alta resistência mecânica e boa ductilidade. Estes fatores possibilitam o uso deste aço com menor espessura, sendo capaz de manter suas propriedades mecânicas. Substituindo o aço super duplex UNS S32750 pelo aço hiper duplex UNS S33207 é possível obter redução de espessura do tubo de 21% e redução de peso de 22%. Essa redução de espessura consequentemente reduz o peso e o custo da instalação [3].

2.3.1 Influência dos Elementos de Liga

O aço UNS S33207, segundo a norma ASTM A789 tem como composição química nominal os valores apresentados na tabela 3 [17].

Tabela 3: Composição química nominal do aço UNS S33207, %									
C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	N	Cu	P	S
0,030	29 - 33	6 - 9	1,50	0,80	3 - 5	0,4 - 0,6	1,0	0,035	0,010

Cromo

Cromo é um átomo substitucional tanto para fase CCC como CFC, produzindo certo grau de endurecimento por solução sólida que é refletido nas propriedades mecânicas [17].

Uma quantidade mínima de 10,5% de cromo é necessária para a formação do filme de passivação resistente à corrosão em condições ambientes (em ar atmosférico, a 25°C). Um teor de cromo mais alto é necessário para atingir o mesmo efeito em meios mais agressivos, ou seja, a resistência à corrosão aumenta com o teor de cromo [15,16,18].

Cromo é um estabilizador da ferrita, o aumento do teor deste elemento promove a estrutura CCC, para a formação da estrutura duplex é necessária adição de níquel. Equações de cromo equivalente (equação 3) foram desenvolvidas para avaliar o efeito dos elementos estabilizadores da ferrita. [15,16]

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0.7 \times \%Nb \quad (Equação 3)$$

De um modo geral, altos teores de cromo promovem a precipitação de fases intermetálicas, como sigma [15,16]. Cromo é um elemento formador de carbetos, sendo o mais comum o $M_{23}C_6$. Apesar de não ser usual, carbetos Cr_7C_3 também podem ser formados. Cromo também está presente nos intermetálicos Chi e Laves. Na presença de nitrogênio podem ser formados nitretos como Cr_2N , ou mesmo estruturas mais complexas como carbonitretos $M_{23}(C,N)_6$ [18].

Níquel

Níquel é um dos principais elementos formadores da austenita. Níquel promove a transformação de CCC para CFC (figura 5). Em aços ferríticos o teor de níquel pode ser baixo ou mesmo inexistente. Aços austeníticos apresentam pelo menos 6% de Ni, enquanto aços inoxidáveis duplex contêm entre 1,5% e 7% garantindo a existência de austenita e ferrita na proporção próxima a 1:1 [16].

Equações de equivalência de níquel (equação 4) foram desenvolvidas, de modo similar àquela do Cr, com o intuito de analisar os efeitos dos estabilizadores da austenita [15].

$$Ni_{eq.} = \%Ni + 35 \times \%C + 20 \times \%N + 0.25 \times \%Cu \quad (Equação 4)$$

Níquel não é um forte formador de carbetos e em geral não promove a formação de compostos intermetálicos, sua adição atrasa a formação intermetálicos em aços duplex, contudo não é mais eficaz que o nitrogênio nesta função [18,16].

Quando há excesso de níquel no material, o percentual de austenita se eleva muito acima do 50%. Em temperaturas entre 650°C e 900°C, a ferrita poderá se transformar em compostos intermetálicos devido ao enriquecimento da mesma por cromo e molibdênio. O alto teor de níquel também é responsável pela aceleração da formação de α' , fase que provoca fragilização da ferrita [15].

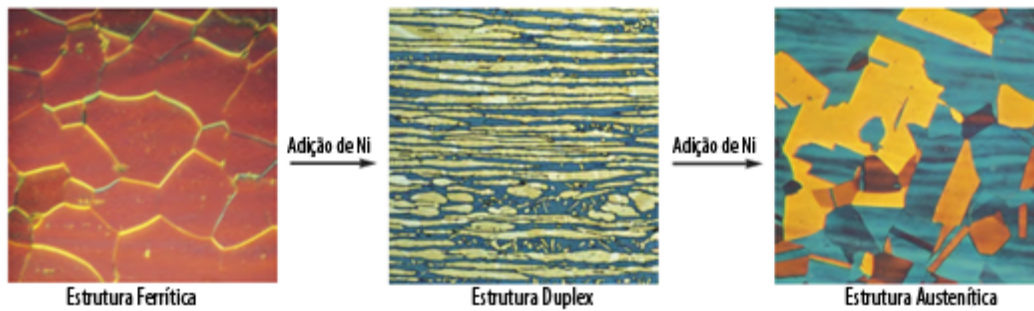


Figura 5: Alteração microestrutural com o aumento de níquel na composição aço [16].

Molibdênio

O molibdênio é um dos elementos de liga responsáveis pela resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis. Quando o percentual de cromo ultrapassa 18% a adição de molibdênio se torna três vezes mais eficiente para a resistência à corrosão por pites e em frestas em meio contendo cloreto do que adições da mesma quantidade de cromo [16].

Molibdênio é um formador de ferrita e também é responsável por formação de fases nocivas. Consequentemente, para aços inoxidáveis duplex sua presença é restringida a 4% [15,16].

Carbono

O carbono está presente em todos os aços. É comum que este elemento seja mantido abaixo de 0,02% ou 0,03% nos AIDs. O carbono provoca endurecimento por solução sólida tanto na austenita quanto na ferrita [15,18].

Quando na presença de outros elementos ocorre a formação do carbeto $M_{23}C_6$, cuja presença pode iniciar a formação de pites [18].

Nitrogênio

Nitrogênio é de extrema importância para os aços inoxidáveis duplex. Este elemento químico é responsável pelo aumento da resistência à corrosão por pites e em frestas. Além de ser o maior responsável pelo endurecimento por solução sólida, que acarreta no aumento a resistência mecânica destes aços [15,16].

O nitrogênio é um forte estabilizador de austenita e é um elemento químico de baixo custo que pode substituir certa quantidade de níquel. Nitrogênio aprimora a tenacidade dos aços devido à estabilização da austenita e também a redução

percentual de intermetálicos [16]. Sua presença suprime a dissolução da austenita e promove a re formação de austenita na ZTA [15].

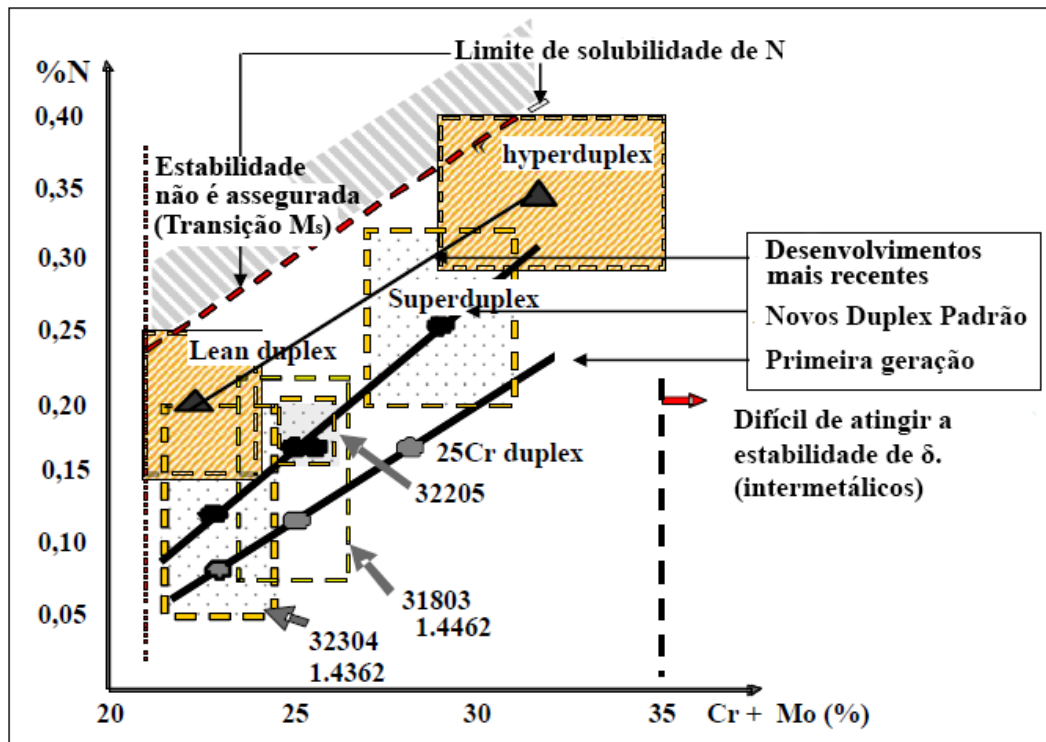


Figura 6: Solubilidade do nitrogênio em aços inoxidáveis duplex [10].

É possível aumentar o limite de solubilidade do nitrogênio em aços inoxidáveis com o aumento da porcentagem de Cr e Mo, como pode ser visto na figura 6. Este aumento no percentual de nitrogênio acarreta no aumento da resistência à corrosão localizada destes aços. [10]

Outro efeito notável do nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex é a capacidade de retardar a formação de fases intermetálicas, como sigma e Chi, através da redução da partição de cromo. [15,16]

Sabe-se que com o aumento do percentual de nitrogênio, há uma menor precipitação de nitretos. Apesar de parecer contraditório, isto se deve ao aumento do percentual de austenita no aço e conseqüentemente a menor distância inter-austenítica [15].

Silício

Silício é um elemento presente em quase todos os aços inoxidáveis. Este elemento aumenta a resistência da liga à oxidação em altas temperaturas. Quando presente em torno de 4% a 5% tem eficácia no aumento da resistência à corrosão. [15,18]

Silício forma diversos compostos intermetálicos, como: FeSi, Fe₂Si, Fe₃Si, Fe₃Si₃ e Cr₃Si, todos estes compostos são fragilizantes. O silício também expande a faixa de formação da fase sigma [18].

Manganês

É um elemento de liga usado em praticamente todos os aços. O manganês nos aços inoxidáveis promove maior resistência à abrasão e ao desgaste, além aumento da resistência nas propriedades de tração, sem perda de ductilidade [15,18].

O manganês pode ser adicionado aos AIDs para aumentar a solubilidade do nitrogênio na fase austenítica. Inclusões de sulfeto de manganês (MnS) podem ser formadas para teores acima de 3% e 0,1% nitrogênio e acima de 6% para 0,23%, de nitrogênio. Devido ao manganês se combinar com o enxofre com mais eficiência do que o ferro, essas inclusões podem atuar como locais preferenciais para formação de pites, causando uma redução significativa na temperatura crítica de pites (CPT). Entretanto, em aços duplex mais modernos o uso em conjunto de manganês e nitrogênio promove aumento da resistência à corrosão por pites [15,18].

Para aços inoxidáveis duplex, o manganês tem pouco efeito sobre o balanço das fases não sendo considerado nas equações de Cr_{eq} ou Ni_{eq}. Porém, este elemento de liga aparenta aumentar a faixa de temperatura e taxa de formação da fase sigma [15].

Cobre

Cobre é utilizado em aços inoxidáveis com o intuito de melhorar a resistência à corrosão. Adições de cobre aos aços inoxidáveis duplex costumam ser limitadas a 2%, já que percentuais maiores poderiam ocasionar redução da ductilidade à quente e levar ao endurecimento por precipitação [15,10].

Enxofre

Enxofre é considerado uma impureza devido a habilidade de formar inclusões na presença de cromo e manganês, que podem servir como locais propícios para surgimento de pites. Elementos como enxofre podem ter efeitos nocivos para os aços como redução da trabalhabilidade à quente. [10,12]

Fósforo

Fósforo é considerado um elemento prejudicial para os aços inoxidáveis duplex. A redução do teor de fósforo é difícil em aços inoxidáveis, sendo a presença em torno de 0,02% considerada normal [12]. Contudo, há algumas vantagens na presença do fósforo nos aços como aumento de resistência ao desgaste e aumento da usinabilidade de aço de corte rápido. Porém suas desvantagens se sobrepõem aos benefícios sendo considerado uma impureza nos aços [19].

2.3.2 Aspectos Microestruturais

Balanço de Fase Austenita e Ferrita

A estrutura desejada para um aço inoxidável duplex é de cerca de 50% austenita e 50% ferrita. A austenita se apresenta como ilhas na matriz ferrítica (figura 7) e a resistência à corrosão destas duas fases seriam similares mesmo com composições químicas diferentes [12].

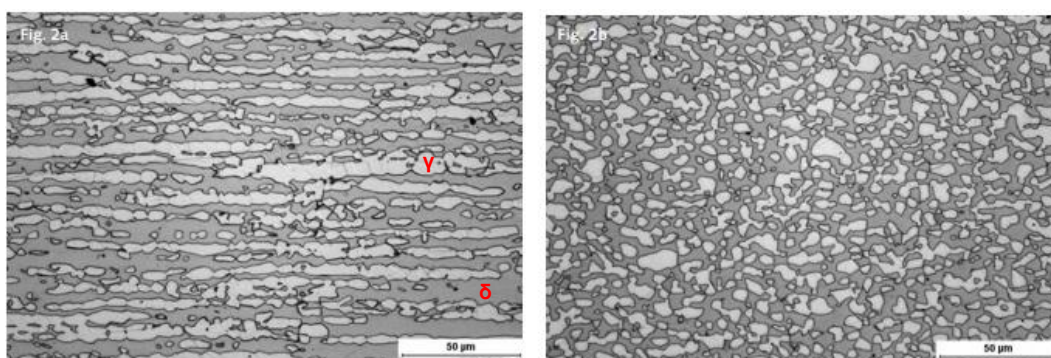


Figura 7: Aspecto da microestrutura do aço UNS S33207 segundo as direções (a) Longitudinal. (b) Transversal [20].

A estrutura duplex é obtida pela combinação do controle da composição química e da temperatura de solubilização. Mudanças na composição química do aço podem acarretar em variações no volume da austenita e da ferrita. O volume de ferrita em um aço pode ser previsto a partir da equação 5 [15,16].

$$\begin{aligned} \% \text{Ferrita} = & -20,93 + 4,01(\text{Cr} + 1,73\text{Si} + 0,88\text{Mo}) - 5,6(\text{Ni} + 24,66\text{C} + 21,75\text{N} + 0,4\text{Cu}) \\ & + 0,016T \end{aligned} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde T é a temperatura de solubilização, esta equação é válida para temperaturas entre 1050°C e 1150°C.

Todos os aços inoxidáveis duplex se solidificam quase completamente na fase ferrita e o balanço de fases depende da transformação parcial da ferrita em austenita. Para obter o balanço de ferrita e austenita entre 45 – 50% é necessário ajuste de cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio, além do controle do tratamento térmico [16,18].

Na figura 8 pode ser observado a distribuição das fases de um aço inoxidável duplex ao longo de suas direções longitudinal, transversal e normal. Na direção longitudinal a austenita se encontra alongada na direção de laminação, enquanto na direção transversal a austenita se encontra em formato de ilha na matriz ferrítica [20].

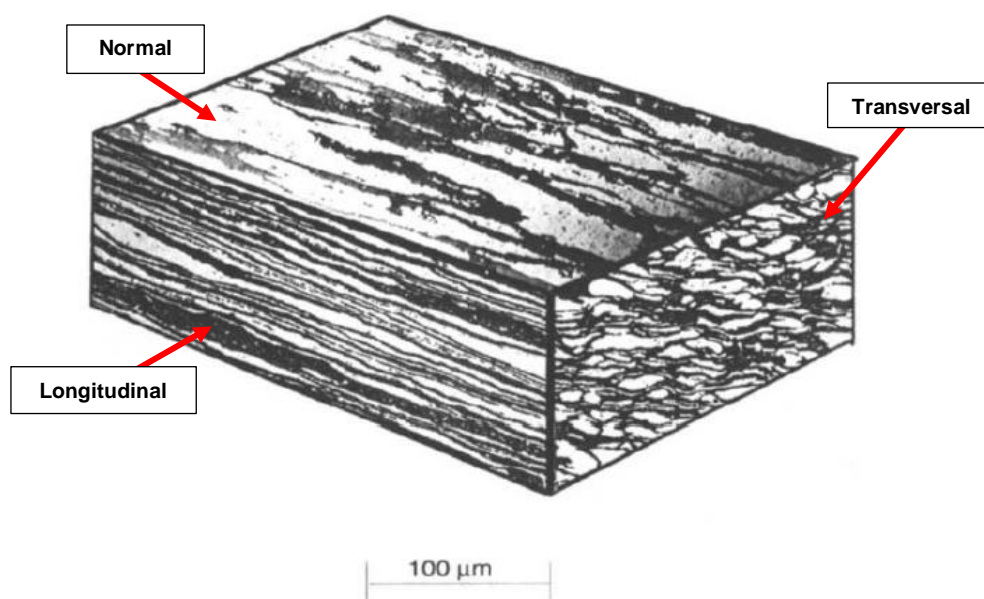


Figura 8: Morfologia das fases de um aço inoxidável duplex nas direções longitudinal, transversal e normal [15].

Quando trabalhado à quente (1200°C – 1050°C) estrutura lamelar é formada. A energia entre as interfaces α/α e γ/γ são maiores do que na interface α/γ o que acaba por favorecer a formação de austenita na matriz ferrítica. Para restaurar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, tratamento térmico entre 1000°C e 1100°C , seguido de têmpera é realizado. Se as temperaturas forem inferiores a 1000°C o balanço entre ferrita e austenita não sofre grande alteração [10].

Formação de Austenita

Durante o resfriamento, austenita pode se formar em três modos distintos, dependendo da temperatura e da taxa de resfriamento. Austenita alotriomórfica é formada nos contornos de grãos a partir do resfriamento em temperatura acima da linha solvus. Austenita de Widmanstätten se forma em temperaturas intermediárias. Enquanto austenita intragranular se forma em temperaturas mais baixas. O processo de formação da austenita é controlado por difusão, onde elementos intersticiais, como carbono e nitrogênio, controlam a nucleação e o crescimento de grãos [21].

Com altas taxas de resfriamento, a formação de austenita pode ser suprimida pela precipitação de nitretos. Isto acontece, pois ambas fases competem pelo nitrogênio presente na matriz ferrítica e a cinética de precipitação de nitretos Cr_2N é mais rápida do que a de formação da fase austenítica [21].

As taxas de resfriamento têm grande influência na formação do percentual de austenita e ferrita dos AIDs. Para altas taxas de resfriamento ocorre uma menor reformação da austenita, enquanto taxas de resfriamento mais baixas ocasionam o aumento do percentual de austenita, já que a taxa de nucleação da austenita na fase ferrítica ocorre através de difusão [22,23,24]. A figura 9 apresenta o percentual de austenita reformada de um AID em função do tempo de resfriamento, entre as temperaturas 1200°C e 800°C (Δt_{12-8}).

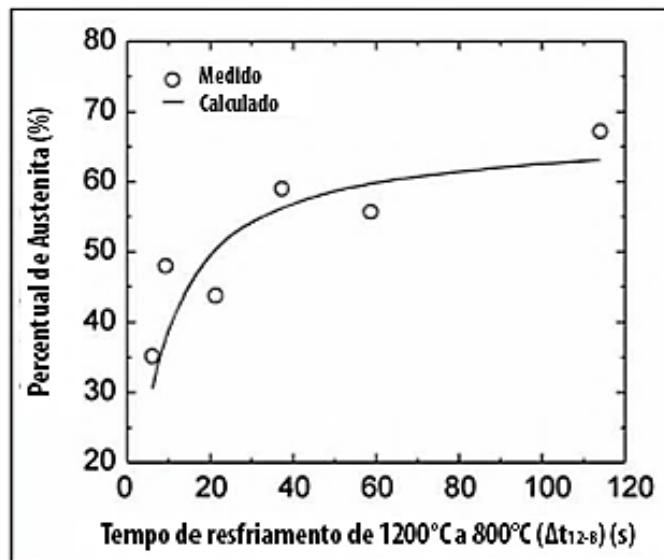


Figura 9: Variação do percentual de austenita em função do tempo de resfriamento entre 1200°C e 800°C [22].

A formação de austenita intragranular necessita de uma maior força motriz do que a austenita de Widmanstätten e austenita alotriomórfica, para que a formação ocorra é necessária alta taxa de resfriamento [25]. Baixas taxas de resfriamento durante a reformação da austenita promovem o aumento do raio crítico de nucleação e reduzem a densidade de núcleos que terão condições termodinâmicas viáveis de formação, minimizando a possibilidade de formação de austenita intragranular [21].

A austenita de Widmanstätten é formada pela transformação de ferrita em austenita. Entre duas fases de estruturas cristalinas diferentes como ferrita (CCC) e austenita (CFC) as interfaces são semicoerentes, possuem baixa mobilidade e utilizam o mecanismo de degrau para se mover. Para que o precipitado possa crescer as interfaces precisam se mover, o formato do precipitado é definido pelas taxas de movimentação da interface. A austenita de Widmanstätten é formada entre os grãos de ferrita e cresce em direção ao interior dos mesmos [10,26].

A austenita de Widmanstätten segue a relação cristalográfica de Kurdjumov-Sachs (K-S) ou Nishiyama-Wasserman (N-W), levando a contornos de fases semi-coerentes [10].

$$K - S: (001)_{\text{Ferrita}} // (111)_{\text{Austenita}} \text{ e } [11\bar{1}]_{\text{Ferrita}} // [\bar{1}01]_{\text{Austenita}}$$

$$N - W: (110)_{\text{Ferrita}} // (111)_{\text{Austenita}} \text{ e } [001]_{\text{Ferrita}} // [\bar{1}01]_{\text{Austenita}}$$

A rotação do plano mais denso de $5,26^\circ$ é única diferença entre essas orientações cristalográficas [26].

O aço UNS S33207 apresenta temperatura de dissolução da austenita primária na faixa de temperatura entre 1385°C e 1390°C . Durante o resfriamento a austenita volta a se formar a 1240°C como austenita alotriomórfica, austenita intragranular e austenita de Widmanstätten [25].

A figura 10 ilustra as medidas de difração de nêutrons in-situ para determinação da temperatura de dissolução da austenita para o aço UNS S33207, a qual foi observada a 1385°C . A partir desta temperatura os picos de ferrita (211) e (200) aumentam até a temperatura de 1395°C , onde ocorre o possível começo da fusão do aço. É possível que o aço UNS S33207 realize fertilização completa dentro dessa pequena faixa de temperatura entre 1385°C e 1395°C [25].

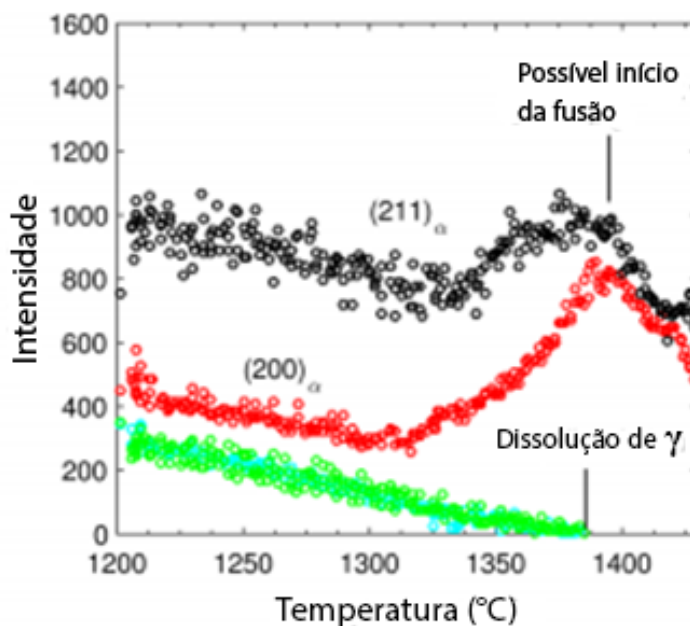


Figura 10: Difração de nêutrons in-situ do aço 3207.

O mapeamento de fases obtido por difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) para um tratamento isotérmico seguido de têmpera do mesmo aço UNS S33207, nestas mesmas temperaturas de 1380°C e 1385°C mostra a presença de austenita não dissolvida ao longo da direção de laminação com morfologia arredondada. A dissolução completa da austenita só é observada na temperatura de 1390°C (figura 11) [25].

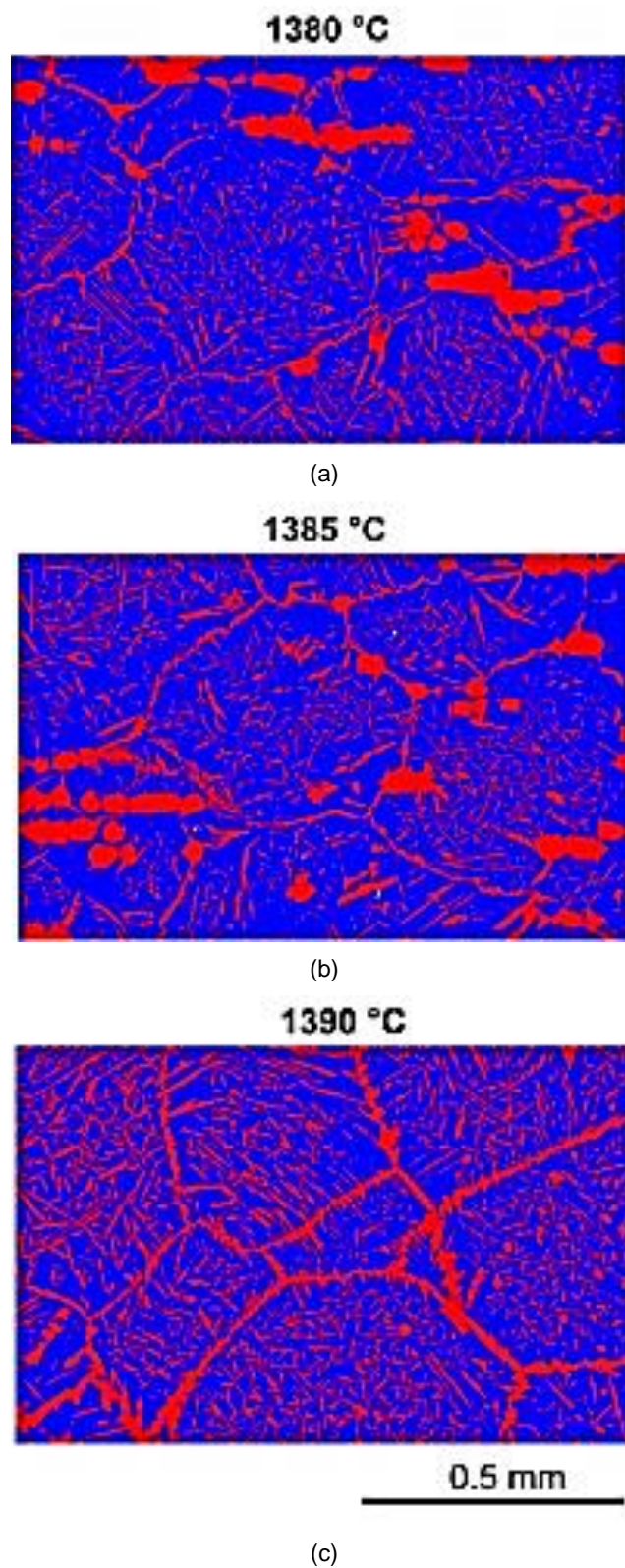


Figura 11: Mapeamento de fases por EBSD do aço UNS S33207 nas temperaturas de (a) 1380°C, (b) 1385°C e (c) 1390°C.

A figura 12 apresenta mapeamento por EBSD para o aço 3207 tratado termicamente a 1385°C (figura 12.a) e a 1390°C (figura 12.b). Contornos de grãos com menos de 10° de proximidade da orientação K-S estão representados em preto, entre 10° e 20° em amarelo e com mais de 20° em vermelho.

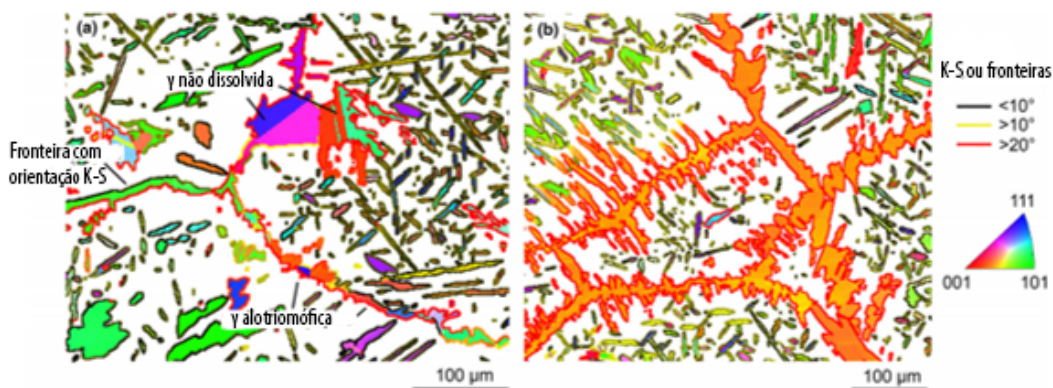


Figura 12: Mapeamento por EBSD mostrando as orientações cristalográficas das diferentes morfologias de austenita formada no aço 3207. (a) Tratada termicamente a 1385°C; (b) Tratada termicamente a 1390°C.

Em 1385°C, é possível observar austenita não dissolvida e nos contornos de grãos ferríticos austenita alotriomórfica aparentemente formada por diversas nucleações. Esta austenita alotriomórfica ocorre com orientação próxima a K-S, assim como a austenita intragranular [25].

A austenita alotriomórfica obtida a 1390°C (figura 12.b) é mais grosseira quando comparada com aquela obtida a obtida a 1385°C (figura 12.a), e os contornos de grão desta austenita alotriomórfica não apresentam orientação K-S. Já a austenita de Widmanstätten intragranular apresenta orientação próxima a K-S em relação à ferrita [25].

A orientação cristalográfica diferente encontrada na amostra tratada termicamente a 1390°C poderia indicar que a austenita alotriomórfica se formou a partir da reação $L + \delta \rightarrow \gamma$. Não sendo possível confirmar a existência de uma região completamente ferrítica no aço UNS S33207 [25].

Influência da atmosfera na microestrutura

Perda de nitrogênio é comum na soldagem de aços inoxidáveis duplex. A perda de nitrogênio ocorrida durante a soldagem, é aparentemente causada pela

diferença de pressão parcial de nitrogênio na poça de fusão e a pressão parcial do nitrogênio presente no gás de proteção [27,28].

Quando o gás de proteção de argônio puro é utilizado em AIDs, o nitrogênio sofre dessorção da poça de fusão, devido à diferença de concentração de nitrogênio entre a poça de fusão e atmosfera ao redor, como a atmosfera tem uma menor pressão parcial de nitrogênio isto acarreta na dessorção do elemento. Quando gás de proteção contendo nitrogênio é utilizado na poça de fusão a pressão parcial de nitrogênio na atmosfera é aumentada, a concentração de nitrogênio se desloca com direção do gás para líquido, havendo absorção de nitrogênio pela zona fundida [28,29].

A atmosfera utilizada no gás de proteção também influencia no teor de ferrita e austenita que são formados soldagem do AID. Na soldagem de AIDs, o metal de solda e zona termicamente afetada apresentam maiores teores de austenita, e consequentemente menores teores de ferrita. Quando se utiliza gases protetores com percentuais de nitrogênio, já que este elemento é um forte estabilizador de austenita e aumenta a temperatura de transformação de austenita para ferrita. Entretanto quando gases protetores de argônio puro são utilizados menores percentuais de austenita é formada, devido à perda de nitrogênio na poça de fusão [28,30,31]. A figura 13 compara as frações de fase de ferrita formadas no metal de base (MB), na zona termicamente afetada (ZTA) e no metal de solda (MS) de um aço hiper duplex (HDSS) soldado com gás de proteção de argônio puro e mistura de argônio com 5% de N_2 , percebe-se que em atmosfera de argônio puro maiores teores de ferrita são formados para o MB, ZTA e MS.

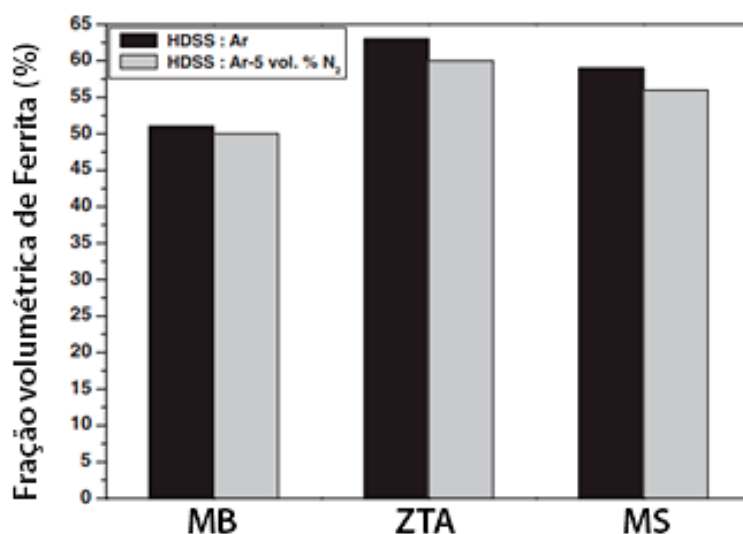


Figura 13: Efeito do gás de proteção na fração volumétrica de ferrita na soldagem de aço hiper duplex [30].

A utilização gases de proteção contendo nitrogênio aumenta os percentuais de austenita de Widmanstätten, austenita intragranular e austenita alotriomórfica formados [29]. Essa relação pode ser observada na figura 14, conforme o aumento do percentual de nitrogênio como gás de proteção, maior se torna a presença das fases citadas.

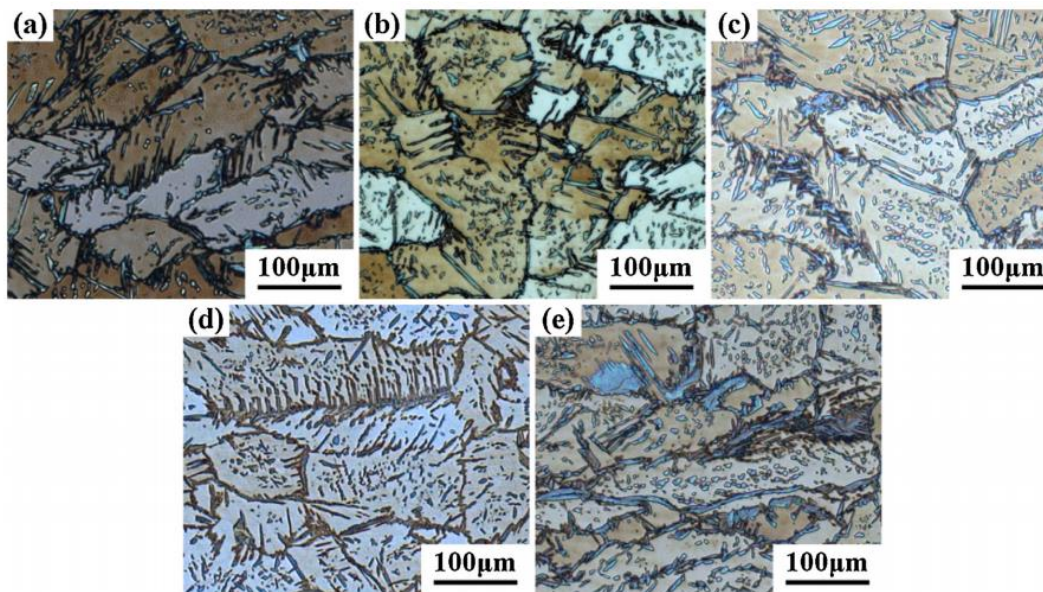


Figura 14: Micrografias do centro da zona fundida utilizando gás de proteção com diferentes teores de N_2 . (a) 100% Ar, (b) 75% Ar + 25% N_2 , (c) 50% Ar + 50% N_2 , (d) 25% Ar + 75% N_2 , (e) 100% N_2 [29].

Sigma

A fase sigma é prejudicial ao aço inoxidável, devido à sua fragilidade. Sua estrutura é tetragonal com 30 átomos por célula unitária e é uma fase rica em cromo e molibdênio, que se forma a temperaturas entre 600°C e 1000°C [12,15].

Aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex que apresentam a combinação de alto teor de cromo e molibdênio apresentam a formação de fase sigma. A adição de nitrogênio em vez de molibdênio para aços inoxidáveis com menores quantidades de elementos de liga é extremamente benéfica, já que há o retardamento da formação de fase sigma [10,12].

A fase sigma se forma preferencialmente nos seguintes locais: fronteira entre ferrita e austenita, contornos de subgrãos δ/δ , e contornos de grão de alta energia δ/δ . A precipitação é representada pela reação $\delta \rightarrow \gamma^* + \sigma$, onde γ^* é uma

nova austenita empobrecida de Cr e Mo. A precipitação começa nos contornos de grão e se estende pela ferrita (figura 15). [10, 15]

A fase sigma é formada mais rapidamente na ferrita do que na austenita. Isto ocorre já que sigma é rica em elementos ferritizantes, como Cr, Mo, Si. Além da taxa de difusão na ferrita ser maior do que na austenita. [10]

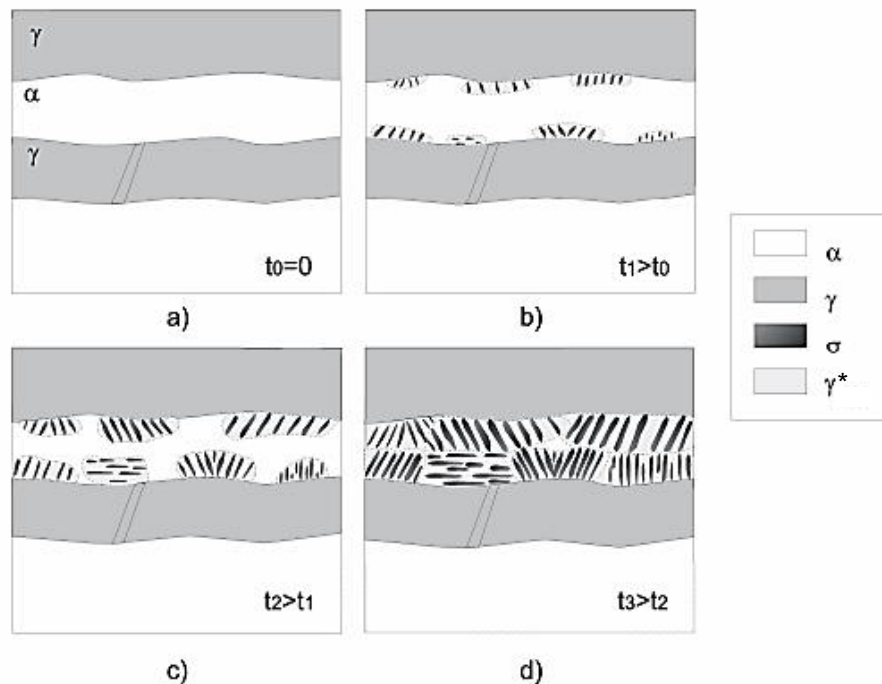


Figura 15: Diagrama esquemático da formação de fase sigma [10].

A nova austenita formada (γ^*), praticamente não possui molibdênio e seu percentual de cromo é baixo, sendo praticamente uma liga Fe-Ni. A precipitação de sigma faz com que a interface austenita/sigma seja um local preferencial para a corrosão. [10]

A precipitação desta fase intermetálica nos AIDs (figura 16) afeta seriamente as propriedades mecânicas, causando perda de tenacidade e redução na resistência à corrosão. É importante ressaltar que a dissolução da fase sigma pode ser atingida com recozimento em temperatura de 1050°C [10].

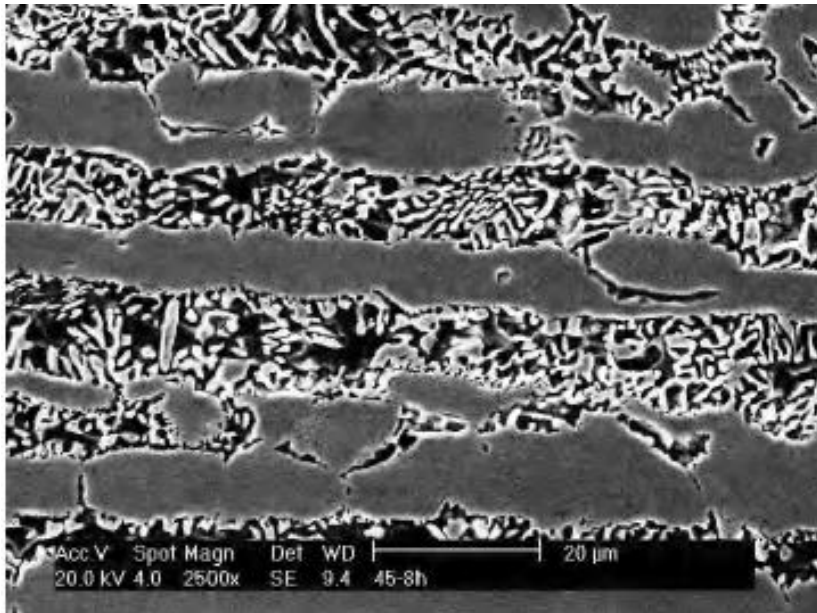


Figura 16: Precipitação de sigma em aço inoxidável duplex [10].

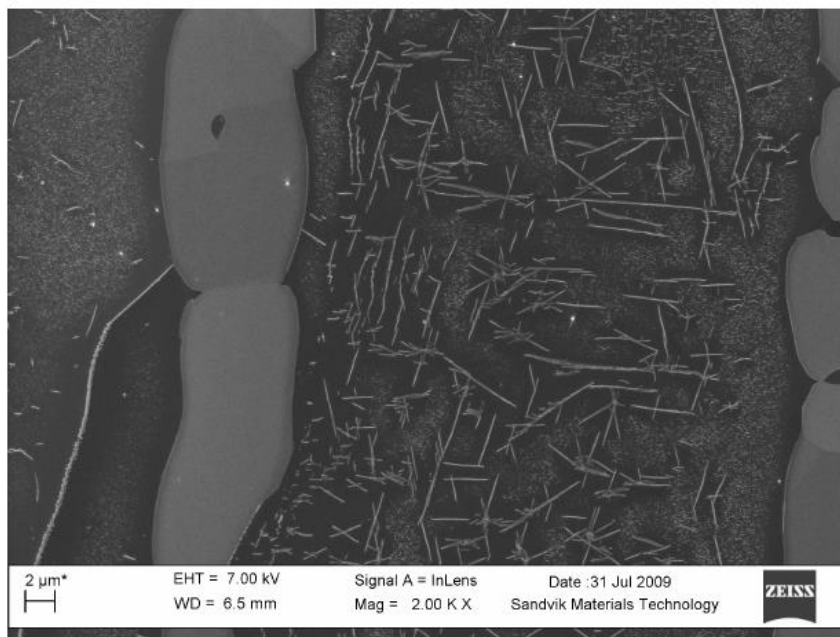
Nitretos de cromo

O nitrogênio tem solubilidade maior na austenita do que na ferrita. Acima da temperatura de solubilização (1040°C), o percentual de ferrita aumenta, até que sua microestrutura se torne totalmente ferrítica. Para aços com maior quantidade de elementos de liga a microestrutura totalmente ferrítica pode não ser alcançada, um pequeno percentual de austenita pode remanescer. Em altas temperaturas a solubilidade do nitrogênio na ferrita aumenta, conforme o resfriamento se a taxa for baixa o suficiente a ponto de permitir a difusão do nitrogênio para a austenita, não haverá precipitação de nitretos. Porém quando a taxa de resfriamento aumenta, a ponto de impossibilitar a difusão do nitrogênio, a ferrita se torna supersaturada, precipitando Cr_2N [15,32].

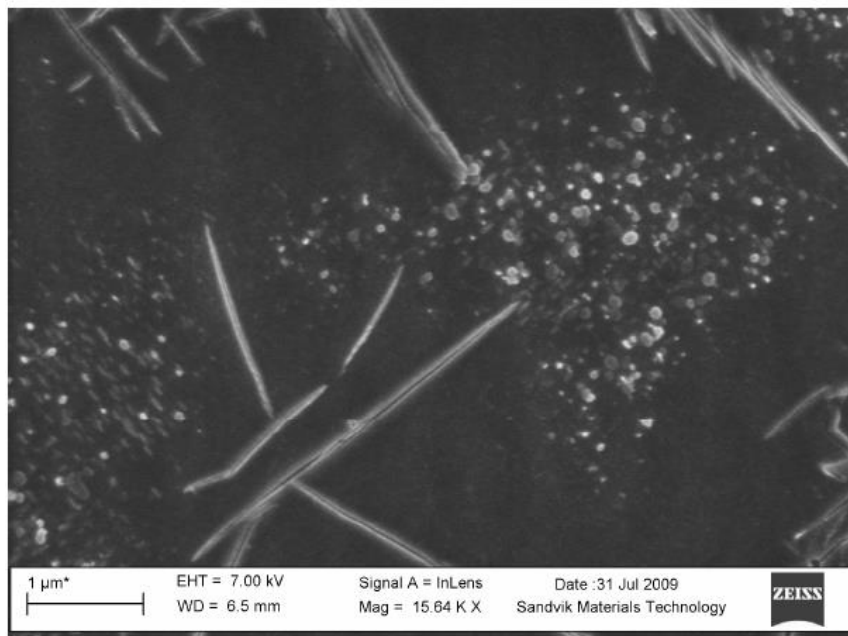
A precipitação de nitretos Cr_2N é extremamente dependente da taxa de resfriamento. Estes nitretos se precipitam de três formas distintas: em forma de agulhas, aglomerados e entre os contornos de grão (figura 17). Taxas de resfriamento mais lentas causam precipitação entre os contornos de grão, enquanto taxas de resfriamento mais rápidas causam precipitação de nitretos intragranularmente em forma de aglomerados [32].

Quanto maior a taxa de resfriamento, maior será o percentual de nitretos precipitados. A mesma relação é aplicada para a temperatura de solubilização, com o aumento da mesma maior será o percentual de nitretos [32].

Os nitretos Cr_2N são formados quando a ferrita saturada em nitrogênio é resfriada rapidamente a partir de uma alta temperatura, como ocorre na soldagem. Entretanto a soldagem favorece a formação de outro nitreto na zona termicamente afetada, o CrN . Esta formação de nitretos causa um empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes, se tornando local propício para início de corrosão localizada [12,15].



(a)



(b)

Figura 17: (a) Presença de nitretos Cr_2N nos contornos de grão e dispersos intragranularmente na morfologia em agulhas e em aglomerados. (b) Nitretos intragranulares em forma de agulha e em aglomerados [32].

Carbetos

O $M_{23}C_6$ é um dos principais carbeto formados em aços inoxidáveis. A precipitação destes carbeto ocorre entre 650°C e 950°C. A formação destes carbeto é rápida e não pode ser evitada através de têmpera, a precipitação ocorre preferencialmente nos contornos de grão (figura 18) [12,15].

A precipitação de carbeto ocorre a partir da reação eutetóide: $\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$. Carbeto crescem em direção a fase ferrítica, a zona empobrecida de cromo da ferrita se transforma em austenita secundária, fase que contém baixo teor de cromo [10].

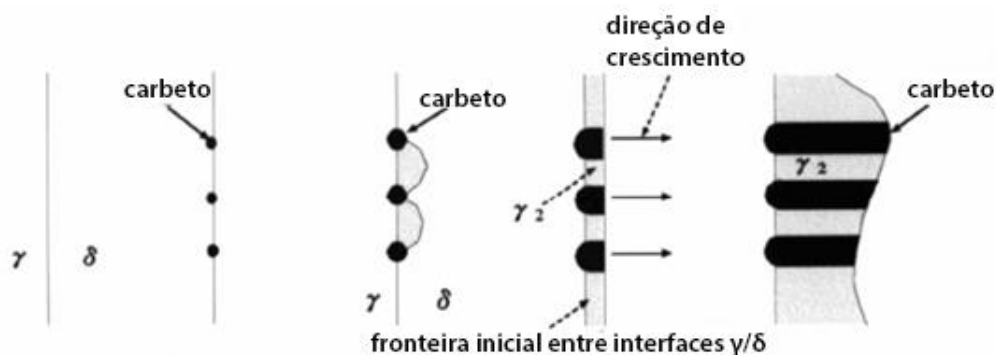


Figura 18: Diagrama esquemático do crescimento dos carbeto $M_{23}C_6$ [10].

Laves

A fase Laves tem estrutura A_2B , onde A representa ferro ou cromo, enquanto B representa molibdênio, titânio, silício ou vanádio. Esta fase precipita em pequenas quantidades a temperaturas entre 550°C e 650°C quando exposta tratamento térmico de longa duração [12,15].

A tabela 4 lista os dados das fases que podem estar presentes em aços inoxidáveis duplex, discriminando o tipo da célula unitária, quantidade de átomos por célula, grupo espacial, parâmetro de rede e composição.

Tabela 4: Dados de fases presentes em aços inoxidáveis duplex [10]

Fase	Célula Unitária	Átomos por célula	Grupo Espacial	Parâmetro de rede (nm)	Composição
Fases principais					
Austenita (γ)	cfc	4	Fm3m	$a = 0.358-0.362$	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
Ferrita (δ ou α)	ccc	2	Im3m	$a = 0.285-0.289$	(Fe,Cr,Ni,Mo)
Martensita (α')	ccc	2	Im3m	$a = 0.285-0.289$	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
Martensita (ϵ)	hc	2 (6)	P6 ₃ /mmc	$a = 0.250-0.255$; $c = 0.410-0.420$	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
Fases Intermetálicas					
Sigma (σ)	tcc	30	P4 ₂ /mmn	$a = 0.87-0.92$; $c = 0.4554-0.48$	(Fe,Ni) _x (Cr,Mo) _y
Chi (χ)	ccc	58	I43m	$a = 0.881-0.895$	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀ ; (Fe,Ni) ₃₆ Cr ₁₈ Mo ₄
Laves (η)	hex.	12	P6 ₃ /mmc	$a = 0.473-0.483$; $c = 0.772-0.786$	Fe ₂ Mo; Fe ₂ Nb; Fe ₂ Ta; Fe ₂ Ti; Fe ₂ W
G	cfc	116	Fd3m	$a = 1.115-1.120$	Ni ₁₆ Nb ₆ Si ₇ ; Ni ₁₆ Ti ₆ Si ₇ ; (Ni,Fe,Cr) ₁₆ (Nb,Ti) ₆ Si ₇
R	hex.	53 (159)	R3	$a = 1.08-1.10$; $c = 1.92-1.94$	Fe ₂₂ Mo ₁₈ Cr ₁₃ ; (Fe,Ni) ₁₀ Cr ₃ Mo ₃ Si ₂
Carbetos					
M ₂₃ C ₆	cfc	116	Fm3m	$a = 1.057-1.068$	(Cr, Fe, Mo) ₂₃ C ₆ ; (Cr ₁₈ Fe ₃ Mo ₂)C ₆
MC	ord cfc	8	Fm3m	$a = 0.4131-0.4698$	(Ti,Nb,V)C
M ₆ C	cfc	112	Fd3m	$a = 1.085-1.128$	(Fe, Mo, Nb,Cr) ₆ C
M ₇ C ₃	pseudo hex.	40	Pnma	$a = 1.395-1.400$; $c = 0.452-0.453$	(Cr,Fe) ₇ C ₃
Nitretos					
MN	ord cfc	8	Fm3m	$a = 0.4097-0.4577$	CrN, ZrN;TiN; NbN; VN
M ₂ N	hexagonal	9	P31m	$a = 0.475-0.480$; $c = 0.443-0.447$	(Cr,Fe) ₂ N
Z	tetragonal	6	P4/nmm	$a = 0.303-0.306$; $c = 0.738-0.740$	CrNNb

2.3.4 Propriedades Mecânicas

2.3.4.1 Resistência à tração

Aços inoxidáveis duplex são reconhecidos pelas suas excelentes propriedades mecânicas. Estes aços possuem alta resistência mecânica, boa ductilidade e tenacidade. A microestrutura duplex combina as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos e dos aços inoxidáveis austeníticos [12,15].

As propriedades mecânicas dos AIDS são dependentes do comportamento mecânico das fases austenita e ferrita [9]. As fases austenita e ferrita apresentam comportamento mecânico diferentes entre si. O comportamento mecânico do aço é dependente do comportamento mecânico individual das fases e da fração volumétrica de cada fase, esta relação é apresentada na equação 6. Esta equação relaciona a micro-tensão individual da ferrita e da austenita e suas respectivas frações de fase, resultando na tensão aplicada ao aço [20].

$$\sigma_{\text{macro}} = \sigma^{\alpha}V^{\alpha} + \sigma^{\gamma}V^{\gamma} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde σ_{macro} é a tensão aplicada ao aço inoxidável duplex, σ^{α} e σ^{γ} correspondem as micro-tensões aplicadas nas fases ferrítica e austenítica respectivamente. V é o volume de cada fase nos aços. A figura 19 representa essa relação através das micro-tensões de cada fase para um aço inoxidável super duplex com 0,27% de N e 49% de ferrita, em um ensaio de tração in-situ [20].

A fase ferrítica normalmente possui resistência mecânica superior a fase austenítica. Porém quando o percentual de nitrogênio é maior que 0,20%, endurecimento por solução sólida da austenita ocorre, e neste caso sendo possível superar a resistência mecânica da ferrita [15].

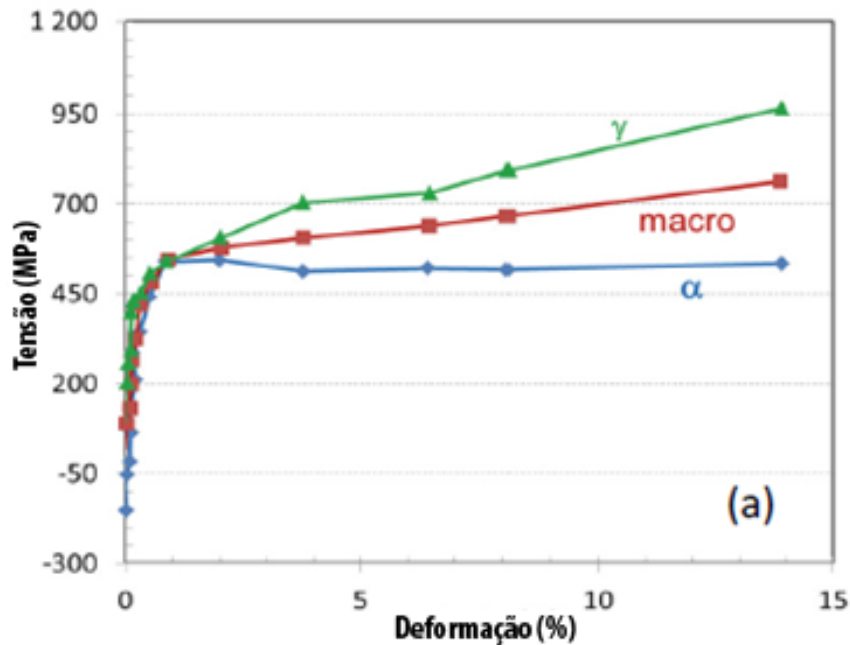


Figura 19: Gráfico tensão-deformação das fases austenita, ferrita e do aço inoxidável duplex. O AID utilizado apresenta 0,27% de N e 49% de ferrita [20].

As propriedades mecânicas destes aços são consequência do endurecimento por solução sólida de elementos de liga como: cromo, níquel, molibdênio, manganês, carbono e nitrogênio. O refino de grão também é um dos responsáveis por suas propriedades mecânicas. Há formulas que correlacionam estes fatores prevendo o limite de escoamento ($R_{p0,2}$) e limite de resistência à tração destes aços (R_m) [12,15].

$$R_{p0,2} = 120 + 210\sqrt{N + 0,02} + 2(Mn + Cr) + 14Mo + 10Cu + (6,15 - 0,54\delta)\delta + (7 + 35(N + 0,02))d^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 7})$$

$$R_m = 470 + 600(N + 0,02) + 14Mo + 1,5\delta + 8d^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 8})$$

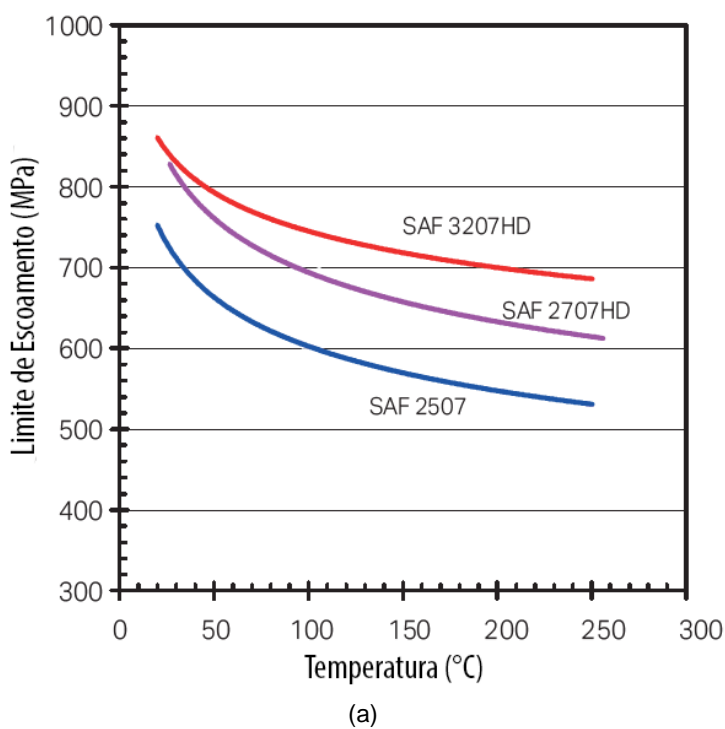
Onde δ é o percentual de ferrita do aço e d o espaçamento inter-austenítico.

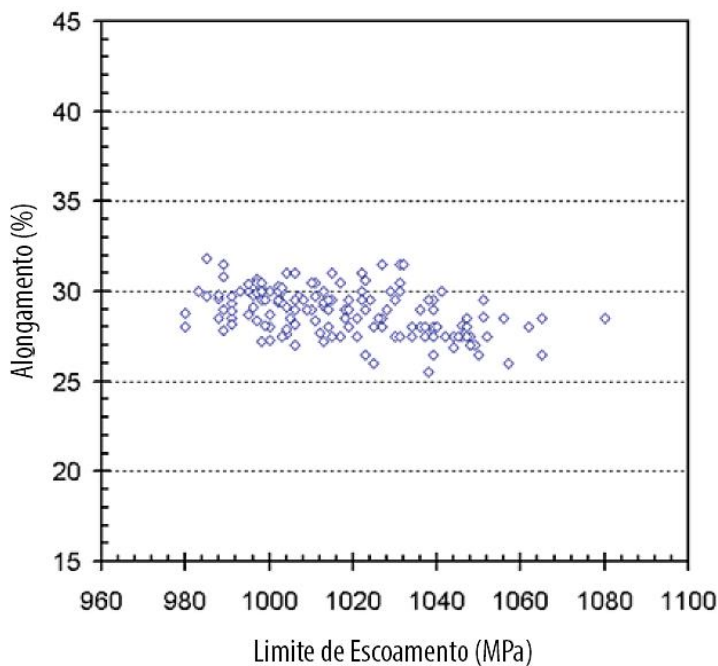
Aços inoxidáveis hiper duplex possuem propriedades mecânicas que superam as classes duplex padrão ou mesmo super duplex, devido a sua maior quantidade de elementos de liga, como pode ser visto na tabela 5 [3].

Tabela 5: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex [5]

Sandvik	Dimensão (mm)	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	HRC
SAF 2205	<20	>485	680 – 880	>25	28
SAF 2304	<20	>400	630 – 820	>25	30,5
SAF 2507	<20	>550	800 – 1000	>25	32
SAF 2707	<4	>700	920 – 1100	>25	34
SAF 3207	<4	>770	>950	>25	36

Apesar da sua alta resistência mecânica, os aços hiper duplex possuem boa ductilidade, e alongamento superior a 20%. A figura 20.b, mostra que conforme o limite de escoamento aumenta, menor se torna o alongamento, como esperado [3].





(b)

Figura 20: (a) Gráfico apresenta a relação entre limite de escoamento e temperatura. (b) Alongamento e limite de escoamento do aço 3207 [3].

A figura 20.a apresenta a relação entre limite de escoamento e temperatura. Conforme a temperatura de operação aumenta, menor se torna o limite de escoamento. O mesmo ocorre para o limite de resistência à tração. Isto é devido ao controle da ferrita sobre as propriedades mecânicas [12].

2.3.5 Resistência à Corrosão

A resistência à corrosão é uma das características mais importantes dos aços inoxidáveis duplex. Estes aços possuem boa resistência à corrosão generalizada e localizada. Além de possuírem boa resistência à corrosão sob tensão em meio com cloretos [14,15].

Essa resistência em grande parte se deve a presença de cromo e do filme de passivação formado que possui a habilidade de continuar passivo em diversos meios. Este filme protege o aço da corrosão, porém condições de serviço como temperatura, acidez e íons podem causar o enfraquecimento deste filme de passivação [10,15].

A fase austenítica, de um modo geral, é o local preferencial para a formação de pites em aços duplex com baixos níveis de nitrogênio, enquanto a

fase ferrítica costuma ser o local preferencial para formação de trincas em meios contendo H_2S , devido à fragilização por hidrogênio sofrida nesta fase. A presença das duas fases nos aços duplex é benéfica, já que trincas iniciadas em uma fase em geral não se propagam ao atingir a outra [14,16].

Em ligas de gerações mais antigas, devido ao alto teor de Cr e Mo a fase ferrítica apresentava maior resistência à corrosão localizada, sendo a austenita a fase onde pites se iniciavam preferencialmente. Em aços da nova geração que contém adições de nitrogênio superiores, as duas fases apresentam resistência à corrosão por pites similar [12,15].

Corrosão localizada por pites se inicia a partir da quebra da camada de passivação em áreas onde o filme é mais fraco. Pites costumam ser encontrados entre os contornos de grão de ferrita/austenita onde há precipitados de cromo, devido ao empobrecimento de cromo nestas áreas ou em locais com inclusões ricas em enxofre [10,15].

Para os aços inoxidáveis duplex há o conceito da temperatura crítica de pites (CPT), na qual em um meio contendo cloretos há uma temperatura mínima no qual os pites se iniciam e se propagam até se tornarem visíveis em um espaço de tempo de 24 horas [16].

A corrosão em frestas ocorre devido à diferença de oxigênio ou concentração de íons de cloretos na fresta fazendo com que a corrosão nesta área atinja níveis mais agressivos. A resistência à corrosão em frestas de uma liga é proporcional sua resistência à corrosão por pites em mesmas condições. A temperatura crítica de corrosão em frestas (CCT) é cerca de $10^{\circ}C$ a $30^{\circ}C$ mais baixa do que a temperatura crítica de pites [2,12].

Tanto a austenita quanto a ferrita dos aços inoxidáveis duplex possuem números de PRE_N diferentes. A ferrita apresenta PRE_N típico dos aços ferríticos, apresentado na equação 9, enquanto a austenita apresenta PRE_N típico dos aços austeníticos, apresentado na equação 10 [12].

$$PRE_N = \%Cr + 3.3\%Mo \quad (Equação 9)$$

$$PRE_N = \%Cr + 3.3\%Mo + 30\%N \quad (Equação 10)$$

Aços hiper duplex contém maiores percentuais de cromo e nitrogênio possuindo temperaturas crítica de pites e temperatura crítica de corrosão em frestas mais altas do que aquelas apresentadas pelos aços super duplex. Tanto os aços hiper duplex 3207 quanto o 2707 possuem CCT de 70°C, enquanto a CPT do aço 3207 alcança 85 - 93°C e a do aço 2707 alcança 95°C (figura 21) [1,20].

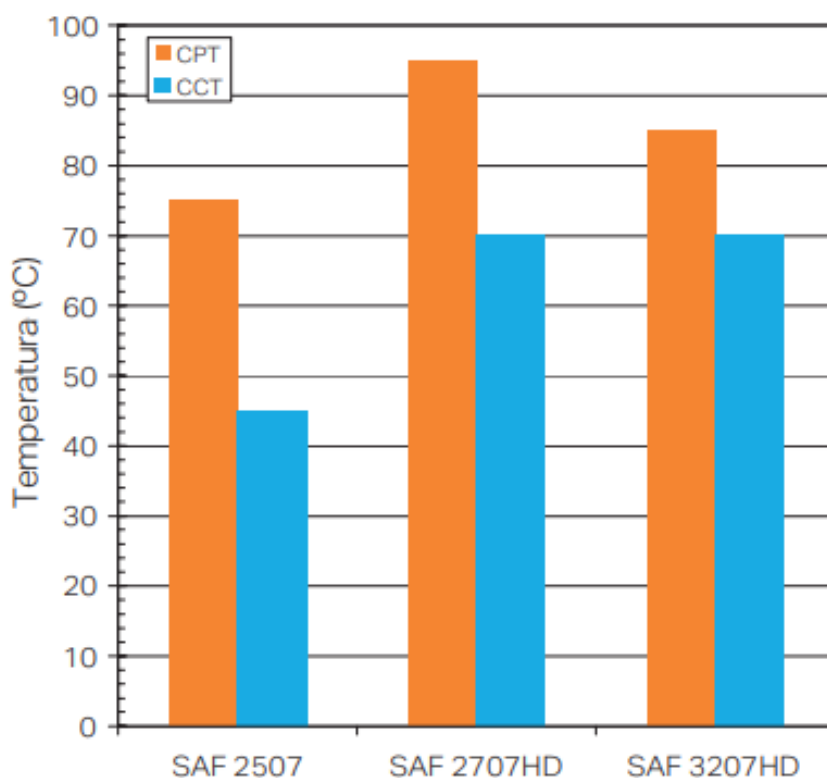


Figura 21: Comparação entre CPT e CCT de aços super e hiper duplex [3].

2.3.5.1 Influência de Atmosferas na Corrosão

A perda de nitrogênio causada por uma atmosfera de argônio puro pode resultar em microestrutura com maior fração volumétrica de ferrita no metal de solda e menor resistência à corrosão. Enquanto a utilização de gases de proteção contendo teores de nitrogênio adequados para soldagem do AID podem evitar a dessorção de nitrogênio da poça de fusão para o meio [28].

A resistência à corrosão por pites do aço pode ser alterada devido à influência da atmosfera. A introdução de nitrogênio no gás de proteção evita perdas de nitrogênio da amostra para o meio e garante melhores resultados em relação à resistência à corrosão quando comparado a utilização de gás de

proteção de argônio puro. A temperatura crítica de pites (CPT) (figura 22) em de aço super duplex (UNS S32750, comercialmente conhecido como SAF 2507) e hiper duplex (HDSS) foi influenciada pelo uso de diferentes gases de proteção na soldagem. Utilizando argônio puro para a soldagem do aço hiper duplex a temperatura crítica de pites do metal de solda atingiu 65°C, enquanto com a adição de 5% de nitrogênio a temperatura crítica de pites foi 70°C. A CPT do metal de solda do aço UNS S32750 para gás de proteção Ar + 5% de nitrogênio foi de 60°C [28,30].

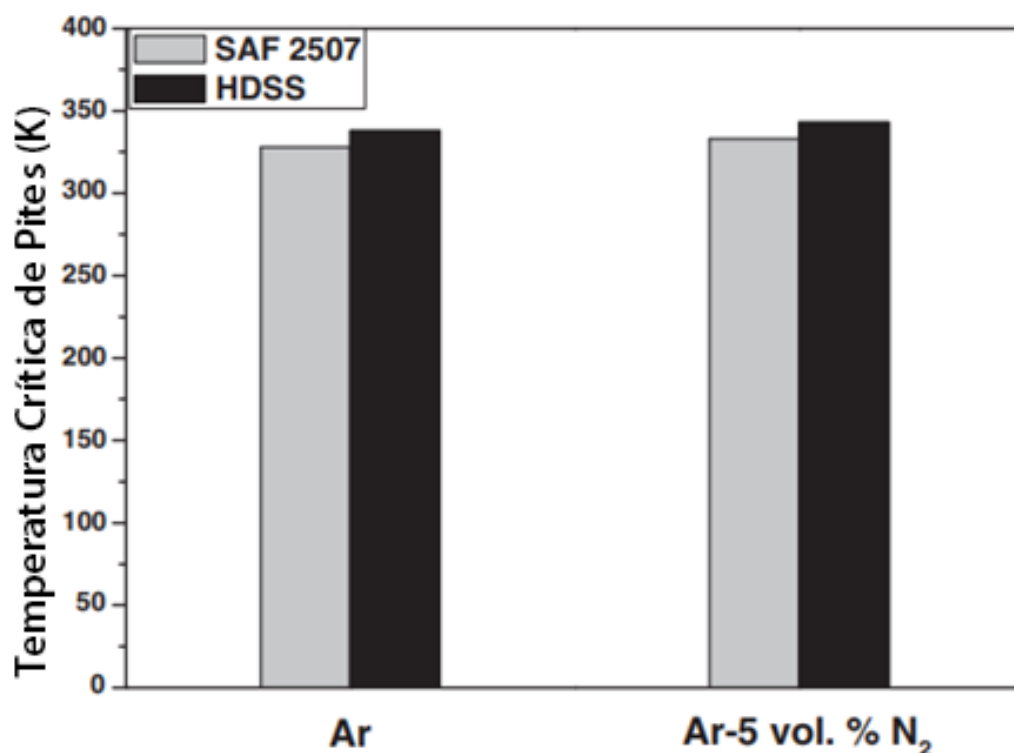


Figura 22: Influência dos gases de proteção na temperatura crítica de pites da solda do aço UNS S32750 e UNS S32707 [30].

Sob a influência de atmosfera de argônio puro maiores teores de ferrita são formados nos AIDs. Conforme a presença de δ aumenta nos AIDs e consequentemente a presença de γ é reduzida, elementos químicos estabilizadores de δ como Cr, Mo e W, tem seus teores reduzidos na fase ferrítica (e em consequência um $PREN_{\delta}$ menor) e enriquecidos na austenita. Enquanto, devido ao pequeno espaço intersticial da estrutura CCC, a fase ferrítica possui solubilidade máxima de 0,05% de nitrogênio e fase austenítica se torna enriquecida em nitrogênio [30,33].

Devido à partição desses elementos químicos tão importantes para a resistência à corrosão por pites entre as fases, a ferrita se torna a fase mais susceptível à corrosão. Através do cálculo do $PREN$, para cada fase (figura 23) é possível observar que o $PREN_f$ possui um maior valor que o $PREN_\delta$ [30,33].

Os efeitos dos gases de proteção contendo argônio puro e mistura de argônio e nitrogênio na resistência à corrosão por pites podem ser observados com base na diferença de $PREN$ entre as fases (figura 23). Quando o aço é soldado utilizando Ar + 5% N_2 como gás de proteção os elementos Cr, Mo e W se encontram em teores mais elevados na ferrita devido à menor fração desta fase no aço e em consequência, apresenta maior $PREN_\delta$ na ZTA e MS do que quando soldado com argônio puro [30].

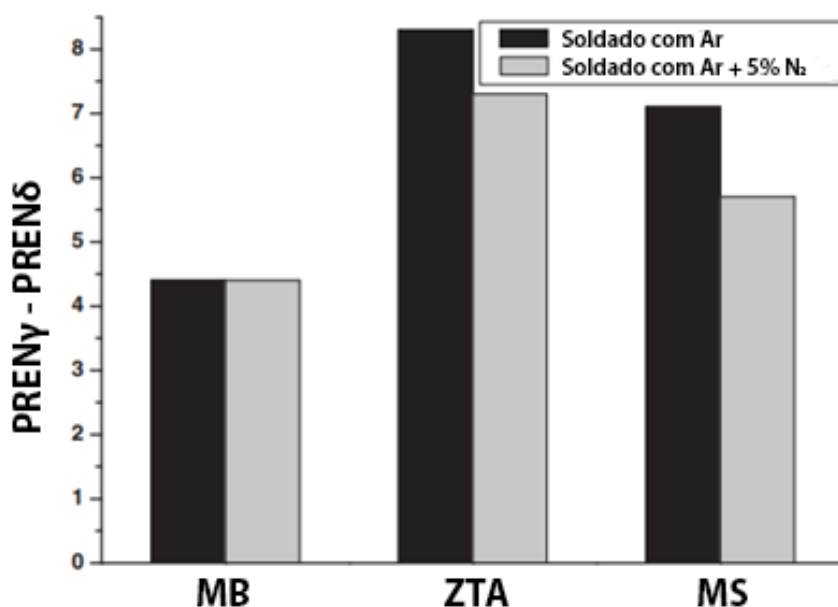


Figura 23: Comparação entre $PREN_f - PREN_\delta$ para MB, ZTA e MS quando soldados utilizando gás de proteção de Ar e Ar+ 5% N_2 [30].

O mecanismo de corrosão por pites que ocorre para aços inoxidáveis hiper duplex soldados (figura 24) ocorre através de dois modos distintos. O primeiro sendo resultado das zonas empobrecidas de cromo adjacentes aos nitretos de cromo formados, se tornando um local propício para a nucleação de pites. Já o segundo, ocorre pela redução no teor de elementos como Cr, Mo e W na fase ferrítica, com o aumento do percentual da mesma no material. A fase ferrítica passa a se comportar como um anodo, enquanto a austenita rica em nitrogênio se comporta como um cátodo, gerando uma micropilha galvânica entre as duas

fases. Tornando a interface δ/γ um local preferencial para a nucleação de pites (figura 24) [30,34].

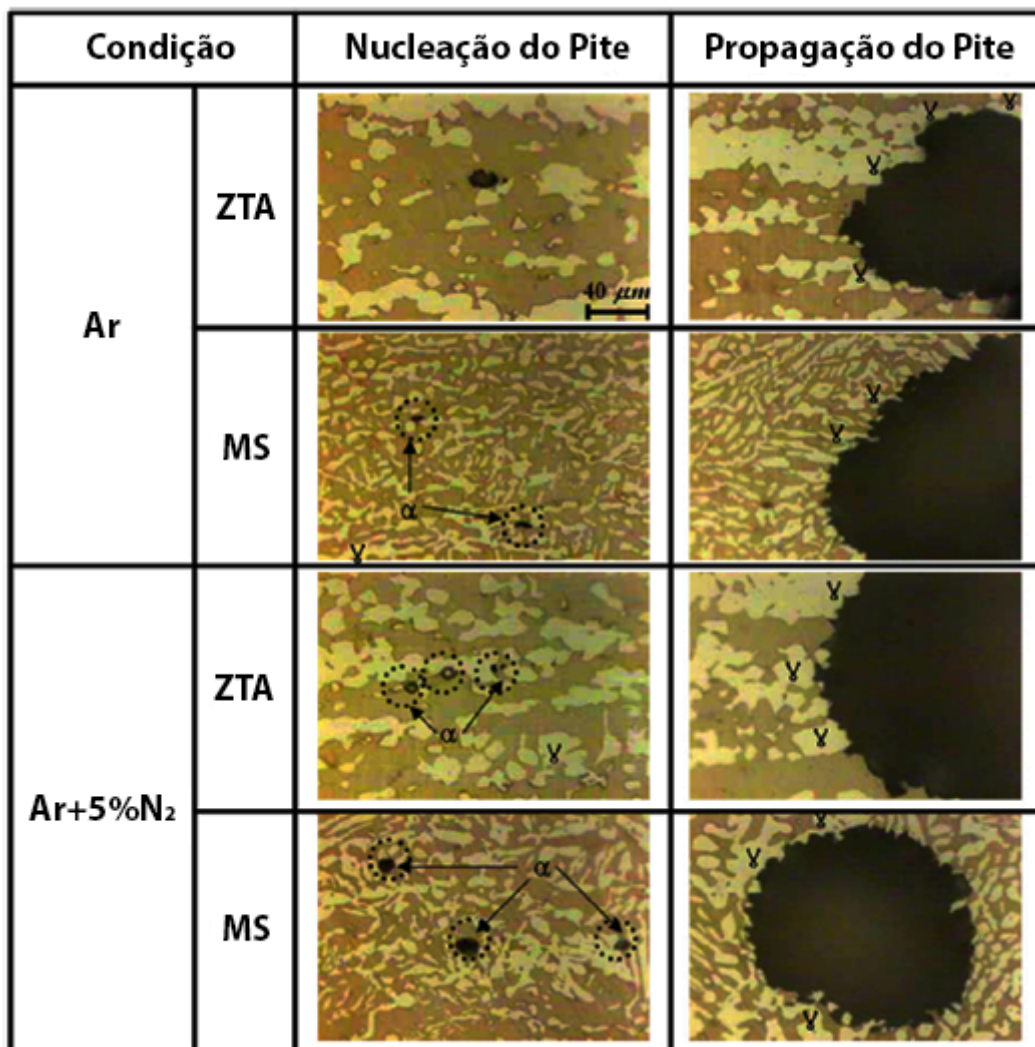


Figura 24: Nucleação e propagação de pites para a ZTA e MS quando soldados com gás de proteção de Ar e Ar + 5% N₂ [33].

As áreas mais resistentes à corrosão por pites na soldagem deste aço são respectivamente a fase austenítica que é a mais resistente, seguida pela fase ferrítica e a área de menor resistência a corrosão dentro desta microestrutura são áreas adjacentes aos nitretos de cromo [30]. O mecanismo de corrosão por pites é apresentado esquematicamente na figura 25.

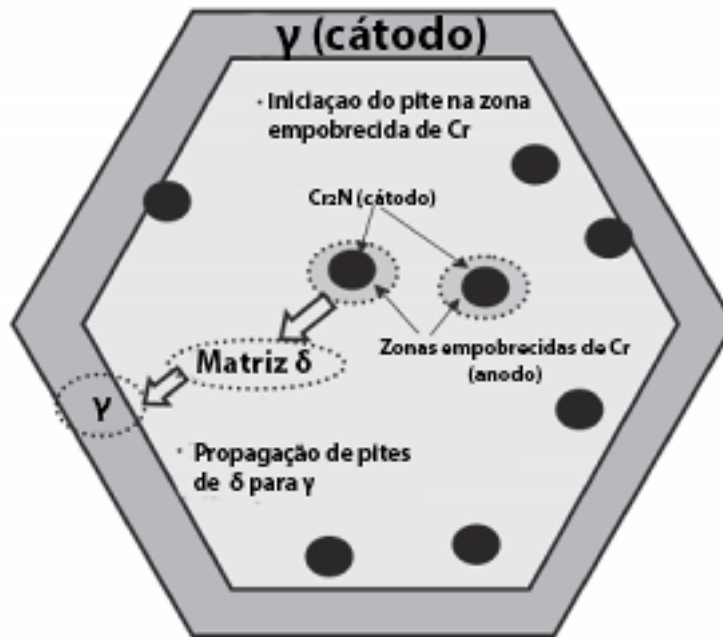


Figura 25: Representação gráfica mecanismo de corrosão por pites [30].

É importante frisar que a solda que utilizou gás de proteção de argônio tem menor resistência à corrosão do que a que utilizou gás de proteção contendo a mistura de argônio e 5% de nitrogênio. Este fato se deve à dessorção de nitrogênio causada pela diferença de pressão parcial de nitrogênio presente na atmosfera de argônio puro e na poça de fusão [30,33].

3 Materiais e Métodos

3.1 Material

O material utilizado foi o aço UNS S33207, cuja composição química foi obtida por espectrometria de emissão ótica e via úmida pelo Laboratório MTC. A composição química em sua totalidade está no Anexo I. Na tabela 6 estão listados os elementos principais do aço utilizado.

Tabela 6: Composição química do aço UNS S33207, %									
C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	N	Cu	P	S
0,021	29,82	7,31	0,71	0,322	3,45	0,33	0,151	0,013	0,0052

A nomenclatura do aço UNS S33207 é designada pelo Unified Numbering System (UNS), comercialmente esse aço também é conhecido como SAF 3207. De modo a simplificar, a nomenclatura utilizada no texto será aço 3207.

3.2 Tratamentos Térmicos

Foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e atmosferas. O objetivo foi observar os efeitos destas atmosferas nas transformações microestruturais, assim como avaliar a resistência à corrosão.

Amostras com 1 cm³ foram cortadas por eletroerosão e encapsuladas. Cada cápsula de quartzo (figura 26) continha 3 amostras para cada atmosfera. Um total de 8 cápsulas foram utilizadas, contabilizando 24 amostras. A tabela 7 lista as atmosferas utilizadas.

Tabela 7: Atmosfera presente nas cápsulas.	
Quantidade de cápsulas	Atmosfera
2	Ar atmosférico
2	Nitrogênio
2	Argônio
2	95% argônio + 5% nitrogênio



Figura 26: Cápsula com corpos de prova e presença de gases em seu interior.

As cápsulas foram tratadas em forno tubular. As cápsulas foram inseridas na temperatura de tratamento térmico, e após o equilíbrio da temperatura foram contabilizados os 30 minutos de tratamento, e em seguida retiradas do forno. Imediatamente após a retirada as cápsulas foram quebradas e corpos de prova foram resfriados em salmoura a 25°C. A tabela 8 apresenta a descrição do tratamento térmico, incluindo a temperatura, tempo e o meio em que as amostras foram resfriadas.

Tabela 8: Tratamentos térmicos

Temperatura	Tempo	Resfriamento
1380°C	30 min	Água + 10% NaCl a 25°C
1390°C	30 min	Água + 10% NaCl a 25°C

A nomenclatura para identificação das amostras considera a temperatura de tratamento térmico e atmosfera. A tabela 9 especifica a temperatura e atmosfera utilizada para cada tratamento térmico aplicado. A sigla STT se refere a sem tratamento térmico ou condição de como recebida.

Tabela 9: Nomenclatura das amostras de acordo com a temperatura e atmosferas utilizadas no tratamento térmico

Nomenclatura	Temperatura	Atmosfera
STT	-	-
1380Atm	1380°C	Ar atmosférico
1380Ar	1380°C	Argônio
1380N	1380°C	Nitrogênio
1380A5N	1380°C	Argônio + 5% nitrogênio
1390Atm	1390°C	Ar atmosférico
1390Ar	1390°C	Argônio
1390N	1390°C	Nitrogênio
1390A5N	1390°C	Argônio + 5% nitrogênio

3.3 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada metalografia tradicional com ataques eletrolítico e por imersão.

A norma ASTM A923 define os ataques químicos para os aços inoxidáveis duplex para revelar as fases austenítica, ferrítica e fases intermetálicas, sugerindo o ataque eletroquímico utilizando o reagente o 10M NaOH [35].

De acordo com a literatura [35,36,37], não há norma que determine um ataque químico específico para o aço 3207. Por esta razão, nesta dissertação foram testados diversos reagentes para o aço 3207. Tomando por base os reagentes indicados para aços inoxidáveis pelo ASM Metallographer's Guide e os reagentes descritos na norma ASTM E407 para aços com composição química equivalente ao aço 3207. Os reagentes utilizados com base na norma ASTM E407 fazem referência a teores de Fe + 15–30 Cr + 6–40 Ni + <5 % de outros elementos químicos.

A tabela 10 apresenta a composição química, finalidade e tempo sugerido dos ataques por imersão, enquanto a tabela 11 resume a composição química, finalidade, voltagem e tempo sugeridos para cada um dos ataques eletroquímicos aplicados.

Tabela 10: Composição química, tempo e finalidade dos ataques por imersão.

Reagente	Tempo	Finalidade
20 ml HCl + 1 g K ₂ S ₂ O ₅ + 80 ml H ₂ O	Alguns segundos	Contraste γ/δ
15 ml HCl + 85 ml etanol	20min – 1h	Contraste γ/δ e grãos de ferrita

Tabela 11: Composição química, voltagem, tempo e finalidade dos ataques eletrolíticos.

Reagente	Voltagem	Tempo	Finalidade
40g de NaOH + 100ml de H ₂ O	1 – 3 V	5 – 60s	Contraste γ/δ
56g KOH + 100ml de H ₂ O	2,5 V	Alguns segundos	Contraste γ/δ
60ml HNO ₃ + 40ml de H ₂ O	1 V	120 s	Grãos de austenita e nitretos
10g Ácido Oxálico + 100ml de H ₂ O	1 – 3 V	5 – 60s	Grãos de austenita

3.4 Simulação Termodinâmica Computacional

A simulação termodinâmica computacional foi realizada utilizando o software Thermo-Calc com o banco de dados TCFE8. O efeito dos elementos Fe, Cr, Ni, Mn, Mo, N, Cu, Si e C foram considerados nos teores apresentados na tabela 6. Foram gerados dois diagramas para o aço 3207, o primeiro diagrama apresentando as frações de fases em função da temperatura e o segundo diagrama de fases apresentando o percentual em peso de nitrogênio em função temperatura.

3.5 Quantificação Microestrutural

A quantificação das fases foi realizada através do software Fiji. Inicialmente foi realizado o pré-processamento das micrografias que se constitui em melhorias em brilho e contraste e uso do filtro Non-Local Means. As imagens foram então segmentadas e medido o percentual de austenita presente (figura 27). Foram analisadas 20 micrografias com aumento em 200x para cada condição estudada.

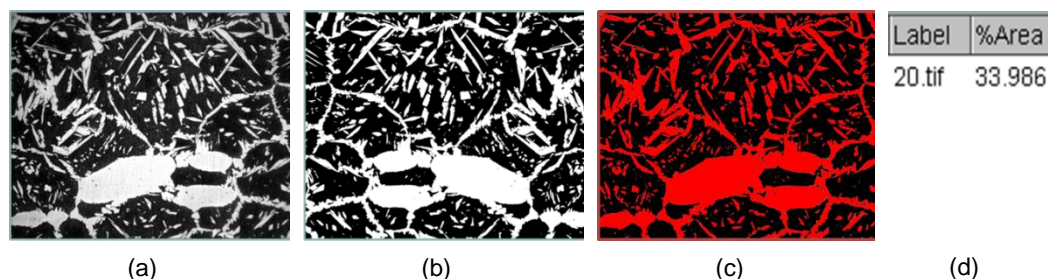


Figura 27: Etapas da quantificação de fases. (a) Imagem original. (b) Pré-processamento. (c) Segmentação. (d) Medida do percentual da fase analisada.

Para a realização da quantificação da austenita não dissolvida nas micrografias dos corpos de prova tratados termicamente foi necessária a seleção manual da área desejada através do software Photoshop e então esta micrografia alterada foi analisada com o mesmo passo a passo descrito anteriormente no Fiji, sendo assim capaz de quantificar as fases.

3.6 Espaçamento Inter-austenítico

O espaçamento inter-austenítico foi quantificado através do método dos interceptos de acordo com a norma ASTM E-112 [38]. Foram analisadas 10 micrografias com aumento de 200x. Em cada micrografia foram traçadas 5 linhas perpendiculares a direção de laminação (figura 28). Utilizando o software Fiji foram medidas as distâncias que separavam cada lamela de austenita que cruzava a linha vertical. O espaçamento inter-austenítico foi obtido através da média destas distâncias.

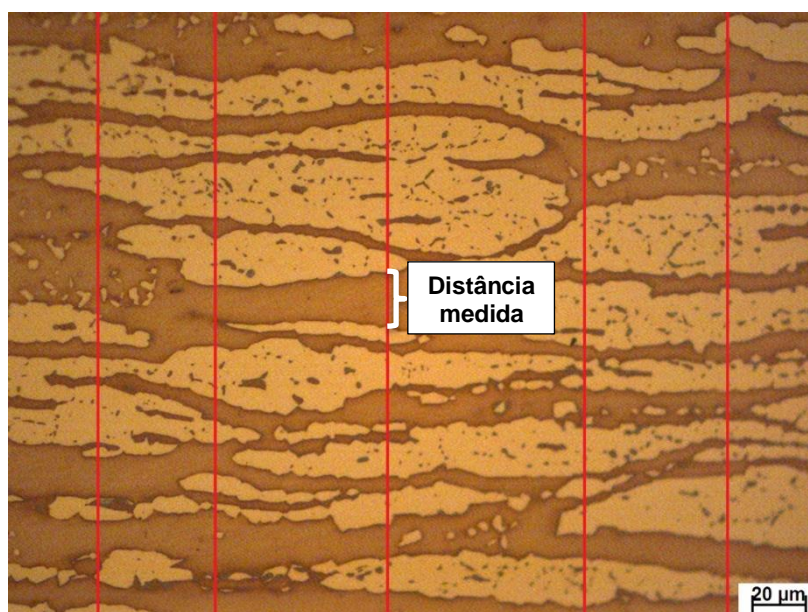


Figura 28: Espaçamento inter-austenítico medido através do método dos interceptos.

3.7 Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD)

A difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) foi realizada no LABNANO/CBPF utilizando o equipamento JEM 2100F. O intuito da análise de EBSD é o obter o mapeamento de grãos, determinando assim o tamanho dos grãos das distintas fases.

A amostra analisada por EBSD foi preparada através lixamento até #1200 μ m, polida manualmente utilizando pasta de diamante em panos 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m e então foi feito o polimento eletrolítico utilizando uma solução de 70ml de etanol + 12ml de H₂O + 10 ml de glicerol + 8ml de ácido perclórico. O polimento eletrolítico foi obtido utilizando voltagem de 10V e corrente de 0,7A durante 1 minuto. A área analisada foi de 240x180 μ m, o step size utilizado foi de 0,6 μ m.

3.8 Dureza e Microdureza

O ensaio de dureza e microdureza foram realizados utilizando durômetro Vickers, da marca Shimadzu, modelo HMV-Microhardness Tester em acordo com a norma ASTM E384 [39].

Para o ensaio de dureza as amostras foram lixadas e polidas. Foram realizadas 10 indentações em diferentes pontos utilizado carga de 2000gf. Foram executadas medidas de dureza nas seções transversal, longitudinal e normal do material.

Para o ensaio de microdureza Vickers, as amostras foram lixadas polidas e atacadas por imersão utilizando o reagente 20 ml HCl + 1 g K₂S₂O₅ + 80 ml H₂O (Beraha modificado), para definição das fases. Foram feitas 10 indentações em cada fase analisada com carga de 25 gf. A figura 29 ilustra a indentação na fase austenítica.

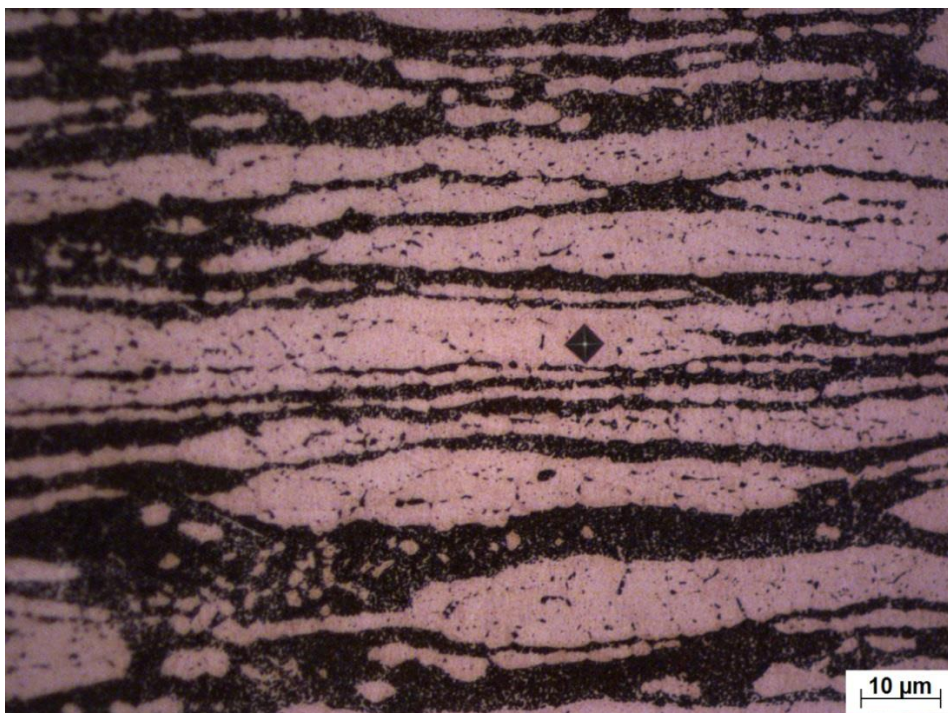


Figura 29: Indentação do ensaio de microdureza com carga de 25gf na fase austenítica.

3.9 Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) fornece uma medida qualitativa da composição química do aço 3207 de acordo com a condição de tratamento térmico. A análise de EDS foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada da marca Hitachi, modelo TM-3030. As diferentes fases presentes foram analisadas, em 10 pontos diferentes para cada fase, de acordo com a morfologia formada pelo tratamento térmico. A tabela 12 lista as fases analisadas de acordo com a condição da amostra.

Tabela 12: Fases analisadas de acordo com a condição da amostra

STT	Ferrita
	Austenita
Tratadas termicamente	Ferrita
	Austenita não dissolvida

3.10 Ensaio de Corrosão

O ensaio de corrosão foi realizado de acordo com a norma ASTM G48-A com a finalidade de determinar a resistência à pites de aços inoxidáveis [40]. A temperatura do ensaio foi de 85°C, uma vez que de acordo com a literatura [1,20] a temperatura crítica de pites para o aço 3207 se encontra na faixa de 85°C – 93°C na condição de como recebido.

As superfícies das amostras para o ensaio foram preparadas com lixas de carbeto de silício de granulometria de #150µm, garantindo superfície homogênea. Após a preparação, as amostras foram pesadas, limpas em banho de ultrassom com acetona e secas com ar quente. As dimensões e peso inicial das amostras utilizadas estão listadas na tabela 13.

Tabela 13: Dimensões e peso das amostras utilizadas no ASTM G48		
Condição	Dimensão (mm)	Peso inicial (g)
STT	8x9x9	5,009
1380Atm	10x10x10	7,567
1380Ar	8x9x10	5,157
1380N	11x10x10	8,767
1380A5N	10x11x10	8,383
1390Atm	10x10x10	7,823
1390Ar	10x10x10	8,206
1390N	10x10x10	8,094
1390A5N	10x10x10	7,814

A solução utilizada para o teste foi preparada utilizando 100g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 900ml de água destilada, formando então a solução de 6% FeCl_3 .

A solução foi depositada em recipientes de vidro, em seguida os béqueres contendo 100ml de solução foram levados a um banho contendo água e glicerina a 85°C. Uma vez estabilizada a temperatura do banho, a amostra foi introduzida em um béquer o qual foi tampado com vidro de relógio e deixado no banho durante 72h (figura 30).

Após as 72h, as amostras foram limpas em banho de ultrassom, pesadas e analisadas por microscopia ótica utilizando aumento de 200x.

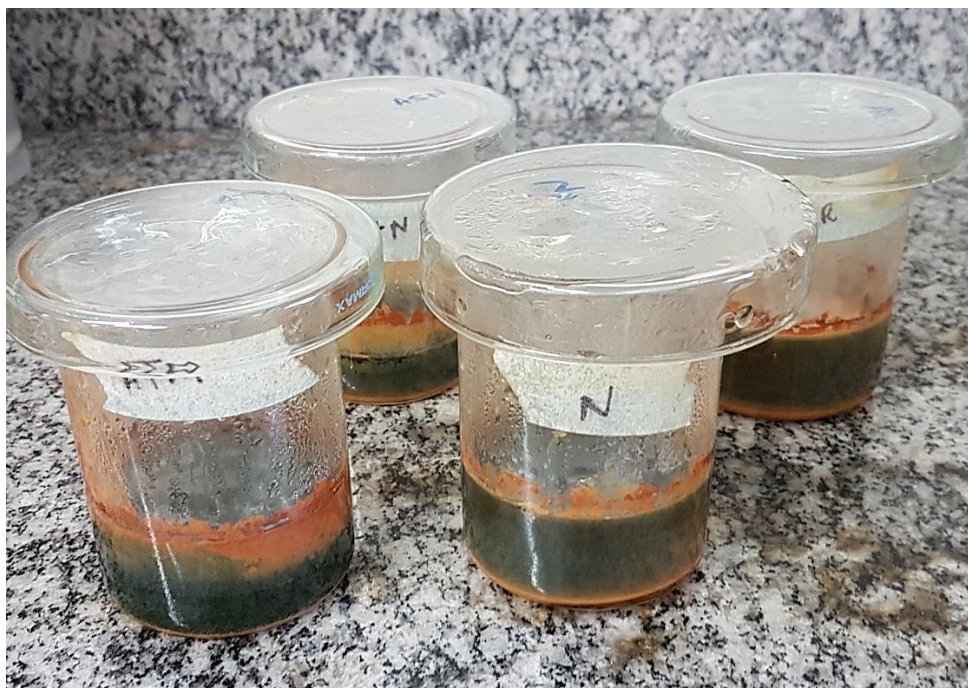


Figura 30: Béqueres com amostras e solução de 6% FeCl_3 após 72h de ensaio.

4 Resultados

4.1 Caracterização Microestrutural

4.1.1 Ataques Químicos

O ataque eletrolítico composto de hidróxido de sódio e água destilada, seguiu a norma ASTM A923 [35]. Enquanto os outros reagentes usados seguiram a norma ASTM E407 e o ASM Metallographer's Guide [36,37]. Para que o ataques químicos fossem eficientes para o aço 3207 foram necessários tempos e voltagens diferentes dos sugeridos pela literatura.

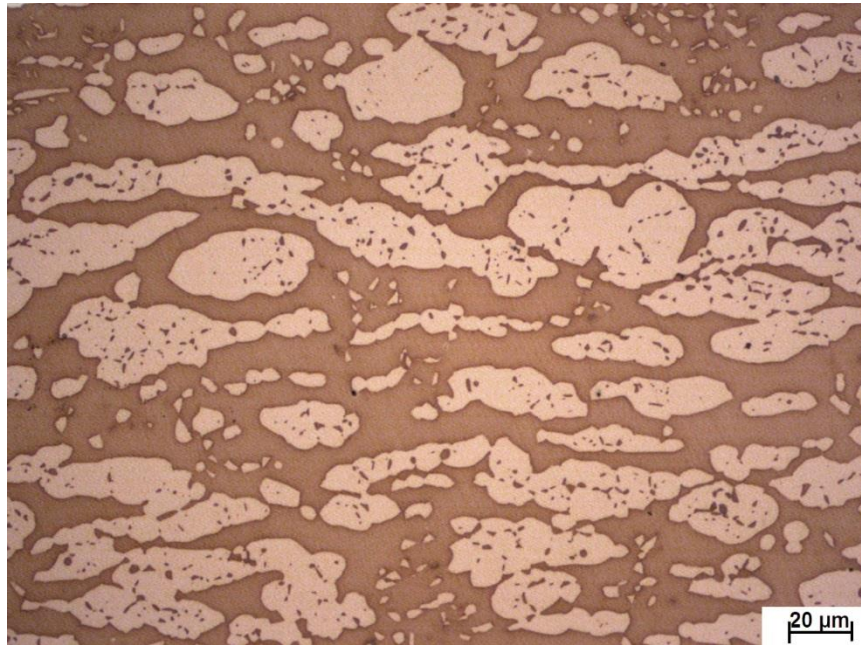
Na tabela 14 estão listados os ataques químicos por imersão que se provaram eficientes em revelar as fases presente no aço 3207.

Tabela 14: Reagentes e tempo dos ataques por imersão		
Reagente	Tempo	Finalidade
Beraha Modificado	20s	Contraste γ/δ
15 ml HCl + 85ml etanol	1h20min	Contraste γ/δ e grãos de ferrita

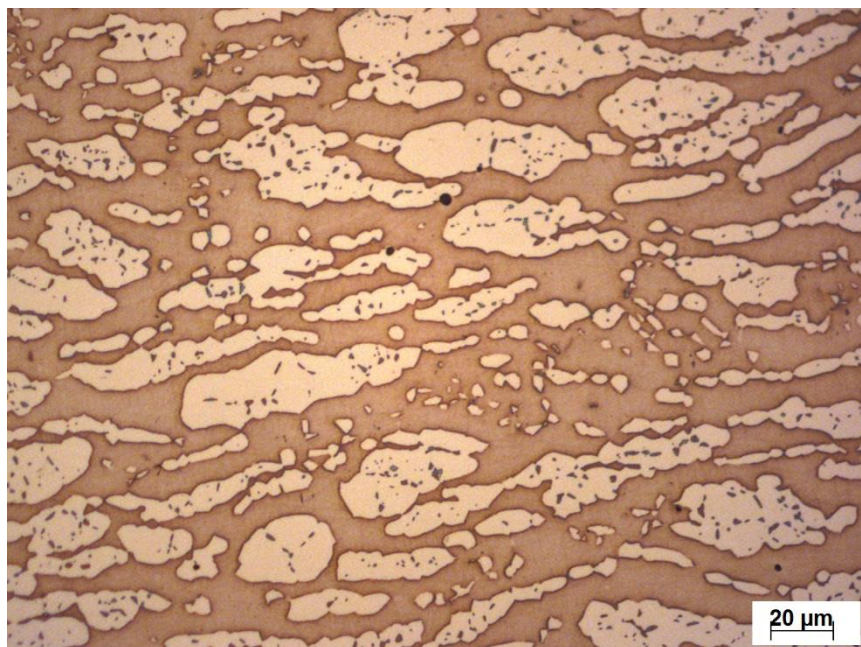
Na tabela 15 estão listados os ataques eletrolíticos que foram eficazes em revelar as fases presente no aço 3207.

Tabela 15: Reagentes, voltagem, tempo e finalidade dos ataques eletrolíticos			
Reagente	Voltagem	Tempo	Finalidade
40g de NaOH + 100ml de H ₂ O	1,8V	20s	Contraste γ/δ
56g KOH + 100ml de H ₂ O	1,9V	7s	Contraste γ/δ
60ml HNO ₃ + 40ml de H ₂ O	1,8V	60s	Grãos de austenita e
	1,0V	7min	nitretos
10g Ácido Oxálico + 100ml de H ₂ O	5,5V	30s	Grãos de austenita

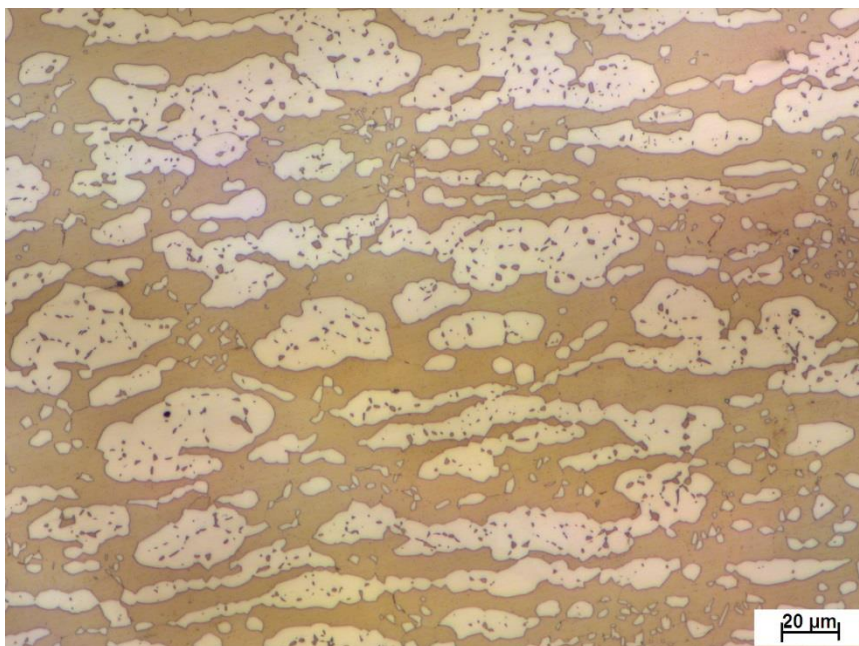
Na figura 31 é possível ver o resultado para cada ataque mencionado nas tabelas 14 e 15 além de combinações dos ataques entre si.



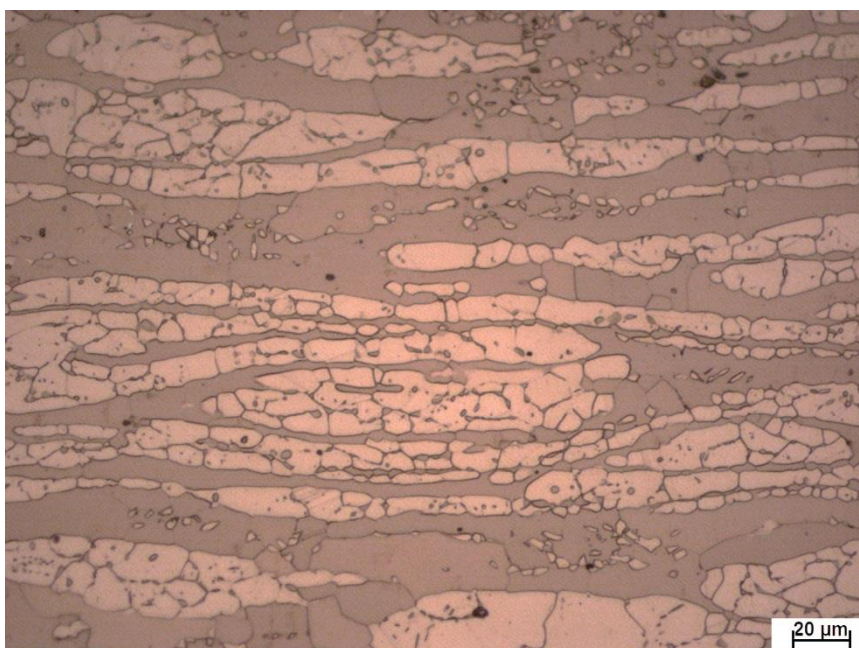
(a)



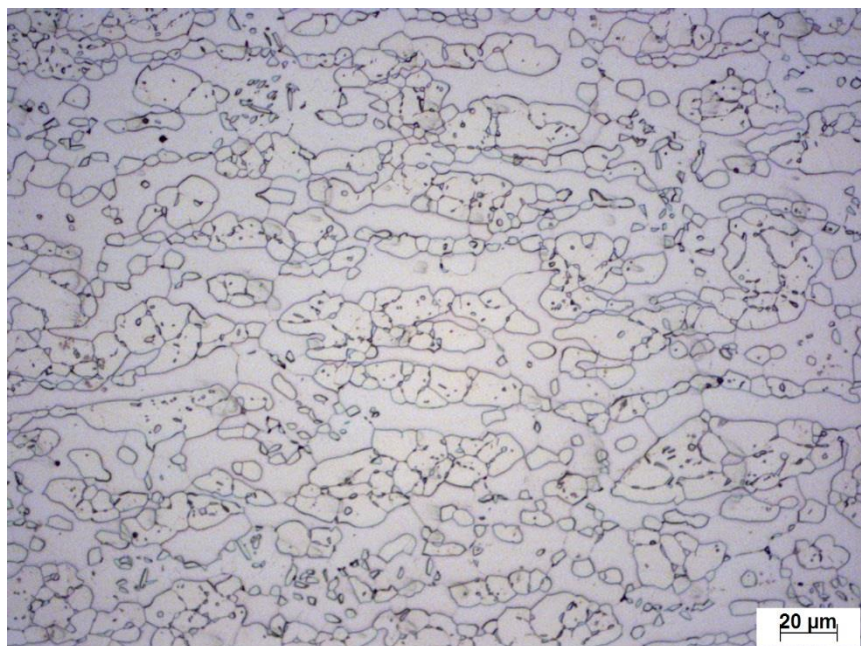
(b)



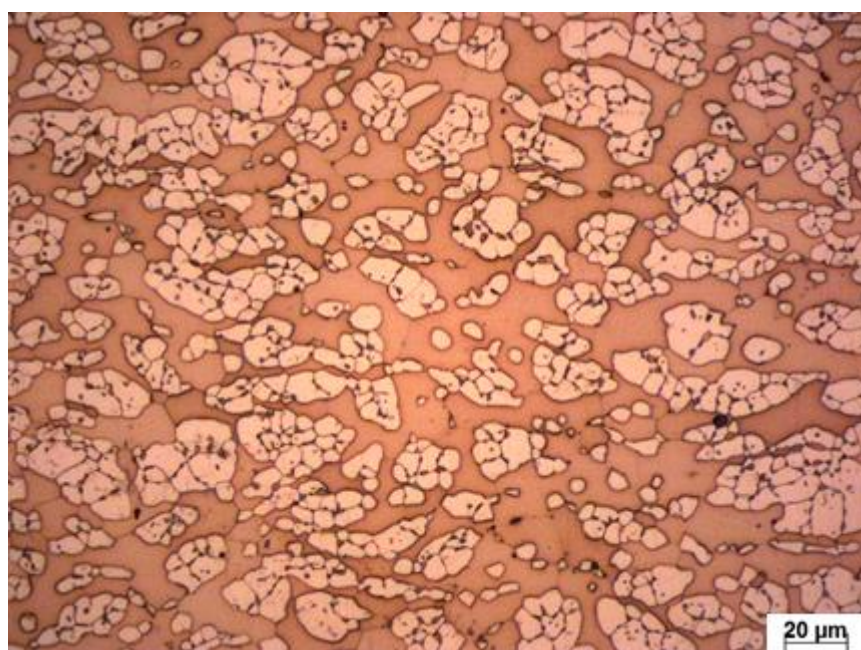
(c)



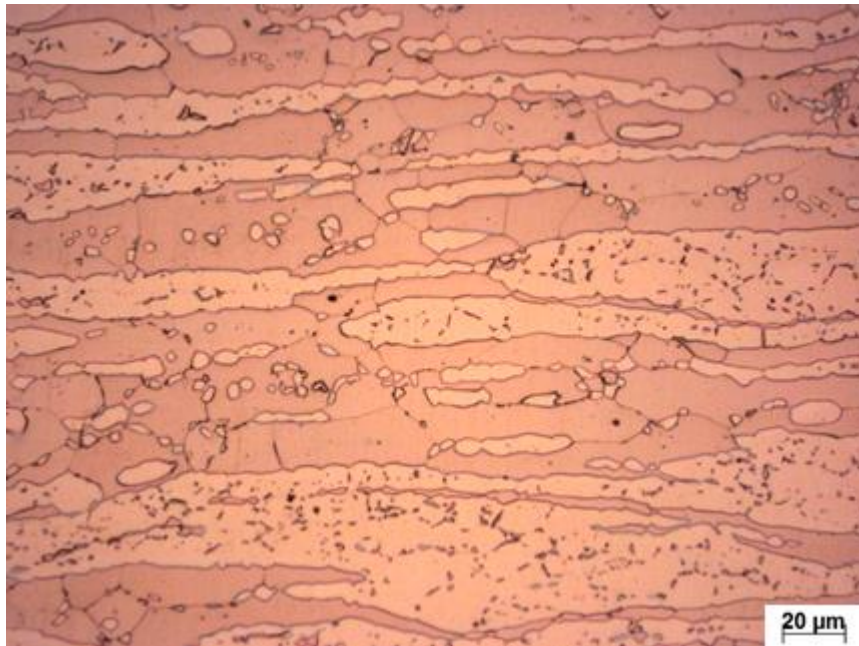
(d)



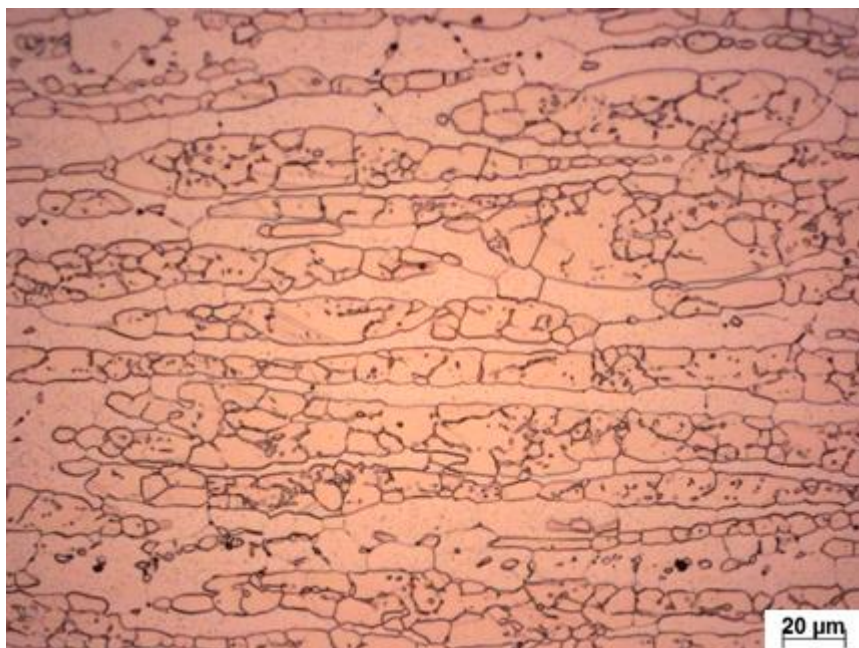
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 31: Ataques químicos realizados no aço 3207 com diferentes reagentes. (a) NaOH; (b) KOH; (c) Beraha modificado; (d) HNO_3 ; (e) Ácido oxálico; (f) Ataque duplo: Ácido oxálico e KOH; (g) HCl + etanol; (h) Ataque duplo: HCl + etanol e HNO_3 .

Cada ataque químico produziu diferentes contrastes para as fases, quando se compara a finalidade de revelar as fases ferrita e austenita. Entre 10M NaOH (figura 31.a), 10M KOH (figura 31.b) e Beraha modificado (figura 31.c), observa-se contraste satisfatório, e as diferentes fases presentes no aço são claramente

definidas, onde a matriz ferrítica se apresenta como a fase mais escura, enquanto a austenita se apresenta na fase mais clara.

É interessante ressaltar que para o ataque feito com Beraha seja eficaz, a preparação metalográfica deve ser a mais rápida possível. Deste modo se evita que o filme de passivação (óxido de cromo), que foi retirado durante o processo de lixamento se regenere e impeça o ataque.

No aço 3207 o ataque HNO_3 (60/40), (figura 31.d), se mostrou aceitável em relação ao contraste das fases γ e δ e do contorno de grão da fase austenítica. No entanto para obter este resultado se fez necessário um ataque duplo, onde inicialmente após o ataque com HNO_3 (60/40) usando a voltagem de 1,8V e 60s apenas os contornos dos grãos de austenita foram revelados. O segundo passo consistiu em aplicar tensão de 1,0V por 7 min possibilitando obter o contraste entre as fases. Já em relação a delinear os grãos de ferrita, o HNO_3 (60/40) se mostra parcialmente eficaz, pois apenas alguns dos contornos grãos foram delineados, o que não ocorre com outros tipos de AIDs. Esse efeito ocorre provavelmente devido ao maior percentual de cromo presente no aço hiper duplex, tornando-o mais resistente à corrosão química causada pelos reagentes. Embora tenham sido realizadas várias tentativas, modificando voltagem e tempo, não foi possível obter uma condição onde os grãos de ferrita fossem totalmente revelados.

Os contornos de grãos da austenita, mas não os de ferrita, foram melhor evidenciados pelo reagente composto de 10% de ácido oxálico (figura 31.e). Quando usado em conjunto com 10M NaOH ou 10M KOH, responsáveis por dar contraste as fases, é possível uma melhor visualização das fases. Ataque duplo utilizando ácido oxálico e KOH, pode ser observado na figura 31.f.

A utilização do reagente 15 ml HCl + 85ml de etanol (tabela 14), permitiu obter o contraste entre a fase γ e δ e delinear os contornos de grãos da fase ferrítica (figura 31.g), porém os grãos da fase austenítica não foram revelados. Estes resultados não se alteram para um maior tempo de imersão.

Utilizando um ataque duplo com os reagentes HNO_3 (60/40) seguido de 15 ml HCl + 85 ml de etanol, foi possível revelar os grãos de ferrita e austenita (figura 31.h).

Foram também testados ataques químicos como Vilela, 5% Nital e Beraha com percentual de HCl menor que 15%, porém foram ineficientes para o ataque do aço 3207.

4.2 Morfologia das Fases

Na condição de como recebida (STT), figura 32, na seção longitudinal pode ser observada austenita em formato alongado na direção de laminação na matriz ferrítica, e na seção transversal a matriz ferrítica apresenta ilhas de austenita, enquanto na seção normal a austenita se apresenta em formato alongado na direção de laminação, porém não tão uniformemente distribuída como observado na seção longitudinal.

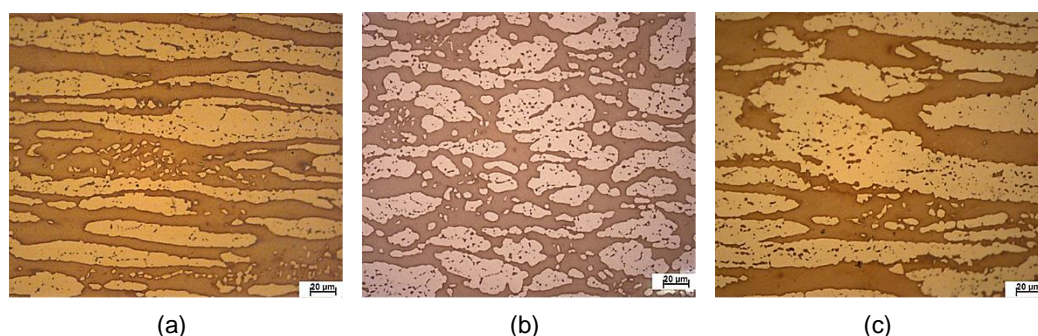


Figura 32: Micrografias da amostra na condição de como recebida (STT), (a) Longitudinal; (b) Transversal; (c) Normal.

Após o tratamento térmico nas diferentes condições seguido de resfriamento rápido é possível observar (figura 33) a presença de austenita não dissolvida, austenita alotriomórfica, austenita de Widmanstätten e austenita intergranular em uma matriz ferrítica. Esta é a microestrutura típica encontrada para todas as condições de tratamento térmico.

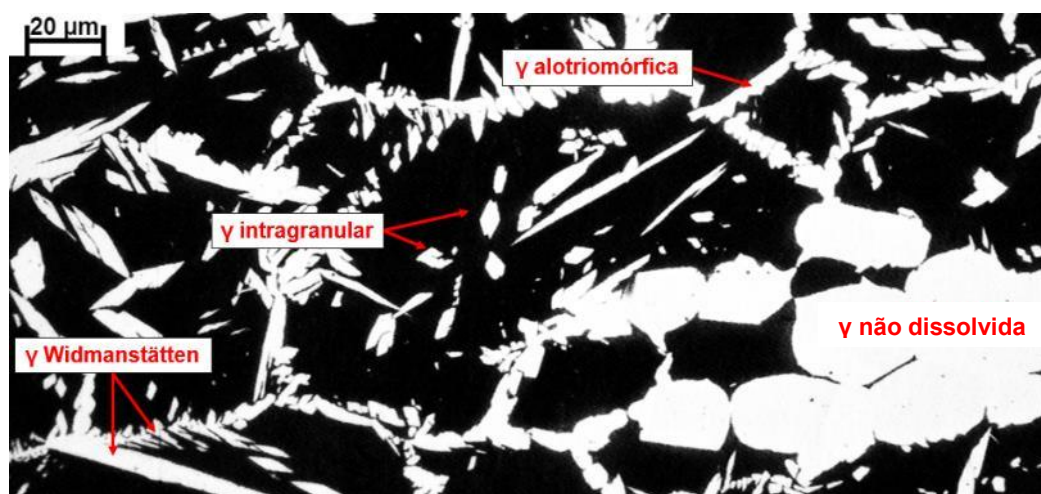


Figura 33: Micrografia típica para as diferentes condições de tratamento térmico.

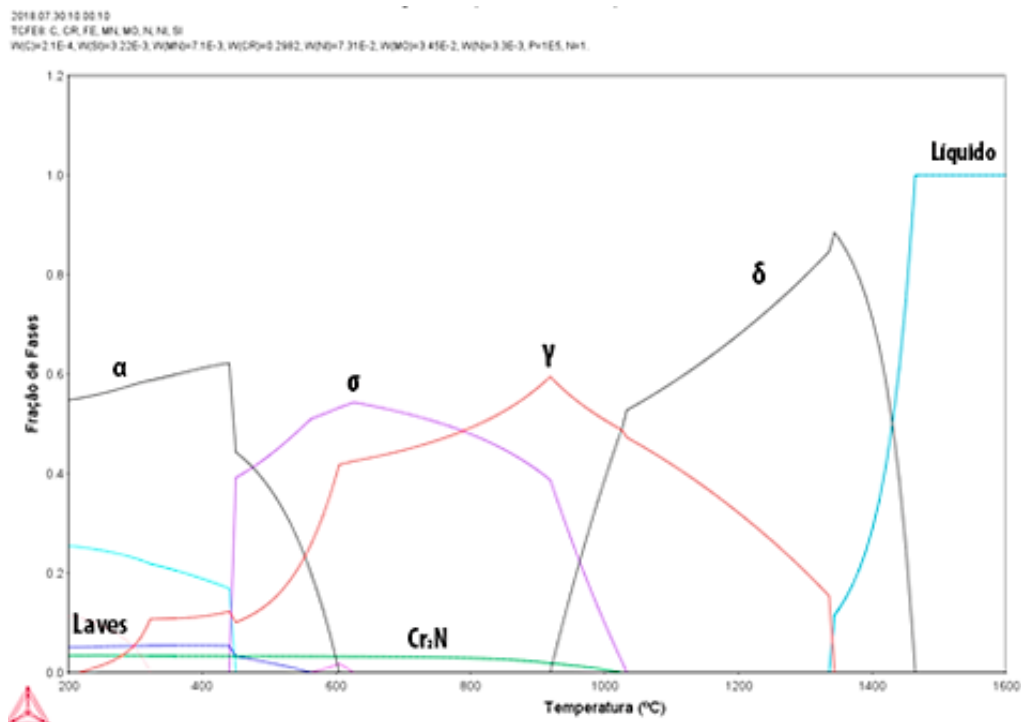
É nítida a diferença entre a austenita não dissolvida e a austenita formada após o tratamento térmico. A austenita não dissolvida mantém o formato arredondado e alongado na direção de laminação. Enquanto a austenita formada durante o tratamento térmico apresenta diferentes morfologias: austenita de Widmanstätten com formato de agulhas e crescimento para o interior do grão ferrítico, austenita alotriomórfica nos contornos dos grãos ferríticos, e austenita intragranular apresentando tamanhos distintos.

4.3 Simulação Termodinâmica Computacional

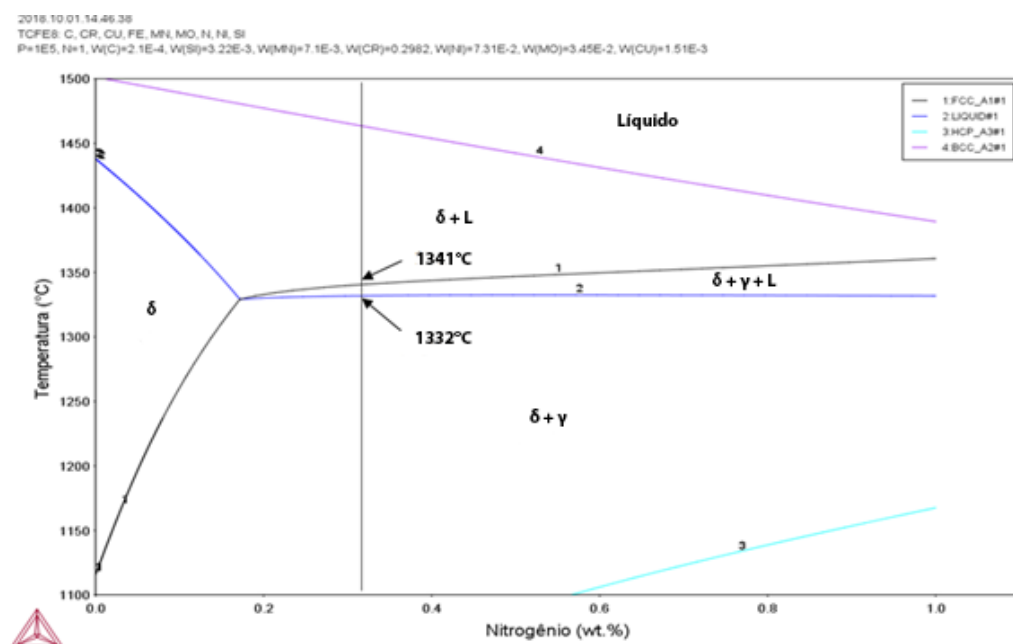
Através da simulação termodinâmica computacional foram obtidos os diagramas de fases para o aço 3207 na condição de equilíbrio (figura 34.a e 34.b).

No diagrama de frações de fases em função da temperatura presente na figura 34.a estão presentes as fases: ferrita (δ), austenita (γ), Laves, nitretos de cromo (Cr_2N), sigma (σ) e líquido.

No diagrama de fases na figura 34.b quando o percentual em peso de nitrogênio é de 0,33% pode ser observado que o aço 3207 não apresenta ferritização completa. Na condição de equilíbrio o campo bifásico formado por austenita e ferrita se estende até 1332°C. Com o aumento da temperatura há a formação de um campo trifásico estreito com a presença das fases austenita, ferrita e líquida, o campo trifásico se estende de 1332°C a 1341°C. Acima de 1341°C ferrita e fase líquida formam outro campo bifásico.



(a)



(b)

Figura 34: Simulação Termodinâmica Computacional. Diagrama de Fases do aço 3207 em relação aos parâmetros de (a) Fração de fases e temperatura; (b) Temperatura e percentual de nitrogênio.

4.4 Quantificação Microestrutural

Os aços inoxidáveis duplex têm como característica percentual de 45% a 50% de austenita dependendo da condição na qual o material foi trabalhado.

Foram realizadas quantificações da fração de austenita e de ferrita presente no aço 3207 em diferentes condições de tratamento térmico.

Para a condição de como recebido (STT) foi realizada a quantificação de fases nas seções longitudinal, transversal e normal. Na tabela 16 é apresentada a média e o desvio padrão da quantificação de fases e a representação gráfica desses dados é apresentada na figura 35.

Tabela 16: Quantificação do aço na condição como recebido (STT)

Direção	Longitudinal		Transversal		Normal	
Fases	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita
Média	46,16	53,84	45,65	54,35	50,05	49,95
Desvio Padrão	4,98	4,98	3,27	3,27	2,85	2,85

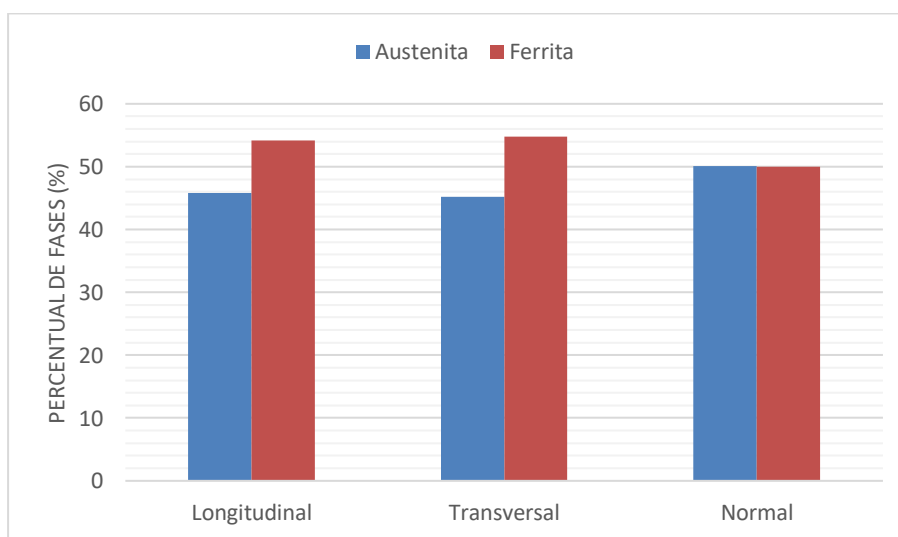


Figura 35: Quantificação de fases do aço 3207 na condição como recebido.

Os valores médios obtidos na quantificação das fases, em todas as direções, para a condição de como recebido ficaram dentro do valor esperado.

A mesma metodologia, foi utilizada para avaliar a quantificação de fases após os tratamentos térmicos. Observa-se que a fase austenita não dissolvida, também foi quantificada.

A tabela 17 apresenta os dados obtidos pela quantificação de fases após tratamentos térmicos a 1380°C. A representação gráfica desses dados é apresentada na figura 36.

Tabela 17: Quantificação do aço tratado termicamente a 1380°C			
TT	Fases	Média	Desvio Padrão
1380Atm	δ	66,17	5,39
	γ Total	33,83	5,39
	γ não dissolvida	9,5	6,92
1380Ar	δ	67,97	3,40
	γ Total	32,03	3,40
	γ não dissolvida	6,03	5,45
1380N	δ	63,65	6,73
	γ Total	36,35	6,73
	γ não dissolvida	19,39	7,46
1380A5N	δ	63,54	3,50
	γ Total	36,46	3,50
	γ não dissolvida	20,55	5,79

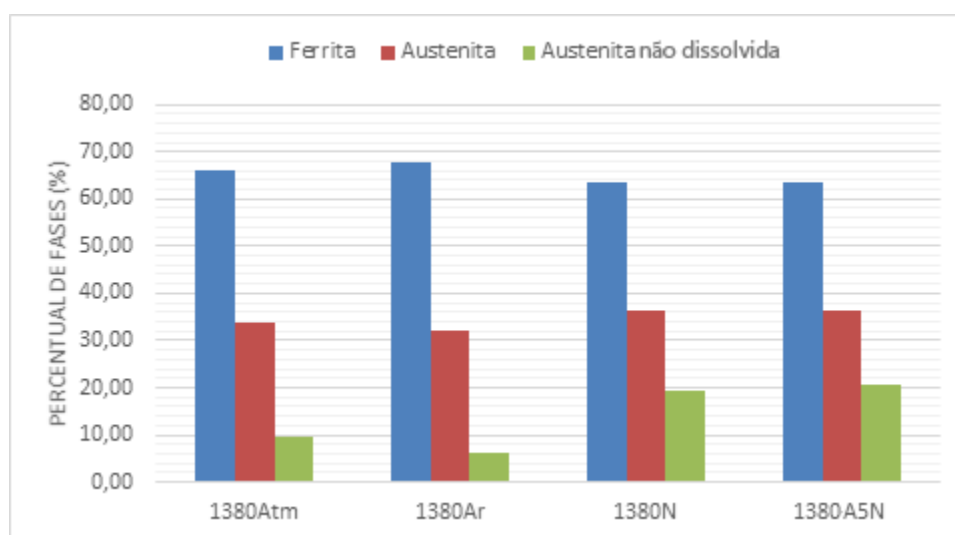


Figura 36: Quantificação de fases do aço 3207 tratado a 1380°C.

O percentual de austenita não dissolvida presente foi suscetível as diferentes atmosferas. A presença de nitrogênio na atmosfera induz ao aumento da fração de austenita não dissolvida, como mostrado na figura 36.

Em processos de soldagem, a presença de nitrogênio no gás de proteção promove a formação de austenita primária nos aços duplex e suprime a formação de nitretos de cromo [31]. Apesar das diferenças entre soldagem e tratamentos térmicos, observa-se a tendência a obter o mesmo efeito quando uma atmosfera contendo nitrogênio é utilizada.

A perda de nitrogênio em uma determinada região influencia o equilíbrio termodinâmico [25]. O mecanismo de absorção e dessorção de nitrogênio está atrelado a pressão parcial do nitrogênio e a da disponibilidade de nitrogênio atômico na superfície. A presença de elementos ativos na superfície como oxigênio e enxofre pode interferir no mecanismo de dessorção. Para os aços tratados termicamente em ar atmosférico há a sugestão que os níveis de nitrogênio tenham se mantido, enquanto os tratamentos em atmosfera de argônio há indicações como a redução da fase austenita não dissolvida a qual pode refletir a dessorção de nitrogênio [25].

A tabela 18 apresenta os dados obtidos pela quantificação após tratamentos térmicos a 1390°C. A representação gráfica desses dados é apresentada na figura 37.

Tabela 18: Quantificação das fases do aço tratado termicamente a 1390°C

TT	Fases	Média	Desvio Padrão
1390Atm	δ	67,47	2,84
	γ Total	32,53	2,84
	γ não dissolvida	1,32	1,66
1390Ar	δ	68,08	4,72
	γ Total	31,92	4,72
	γ não dissolvida	1,27	1,69
1390N	δ	62,76	6,09
	γ Total	37,24	6,09
	γ não dissolvida	9,50	7,49
1390A5N	δ	62,05	7,22
	γ Total	37,95	7,22
	γ não dissolvida	17,54	8,00

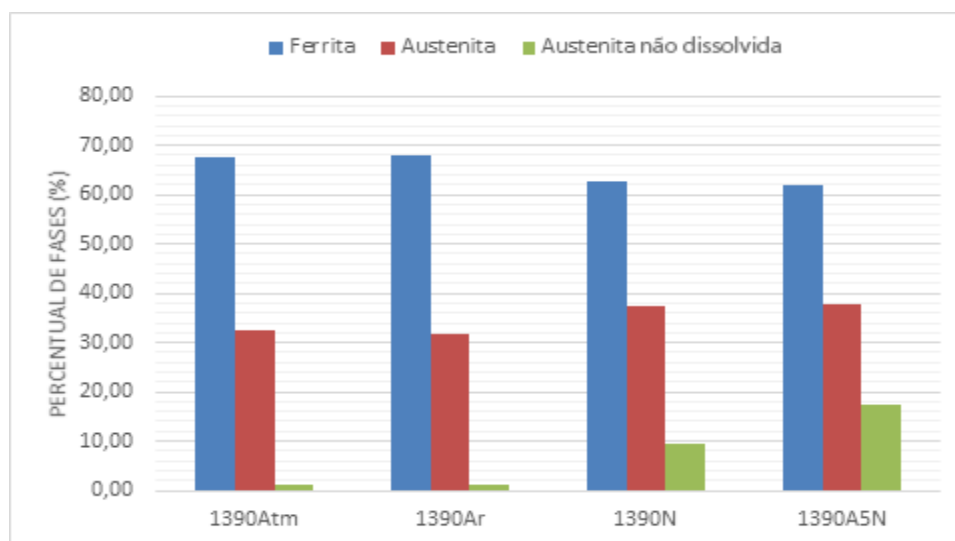


Figura 37: Quantificação de fases do aço 3207 tratado a 1390°C.

Para o aço 3207 tratado a 1390°C é possível observar baixa fração volumétrica da austenita não dissolvida, principalmente nas condições de 1390Atm e 1390Ar. Esta baixa fração, provavelmente ocorre devido a temperatura de tratamento térmico estar muito próxima a de ferritização completa do aço.

No entanto, para as condições em que as atmosferas continham nitrogênio (1390N e 1390A5N), ocorreu um maior percentual de austenita não dissolvida. Observa-se que o nitrogênio pode retardar a ferritização completa e aumentar a temperatura de reformação da austenita [31].

4.5 Espaçamento Inter-austenítico

O espaçamento inter-austenítico da condição STT foi medido utilizando o software Fiji. A tabela 19 apresenta os resultados para as direções transversal, longitudinal e normal.

Tabela 19: Espaçamento inter-austenítico da condição STT	
Direção	Espaçamento (μm)
Transversal	8,265
Longitudinal	9,051
Normal	11,379

4.6 Difração de Elétrons Retro Espalhados (EBSD)

As análises por EBSD foram coincidentes com aquelas obtidas por quantificação de fases utilizando o processamento digital de imagens obtidas pelo software Fiji. Na análise por EBSD a quantificação na condição de como recebida (figura 38) apresentou 55,9% de austenita (fase em azul) e 44,1% de ferrita (fase em vermelho).

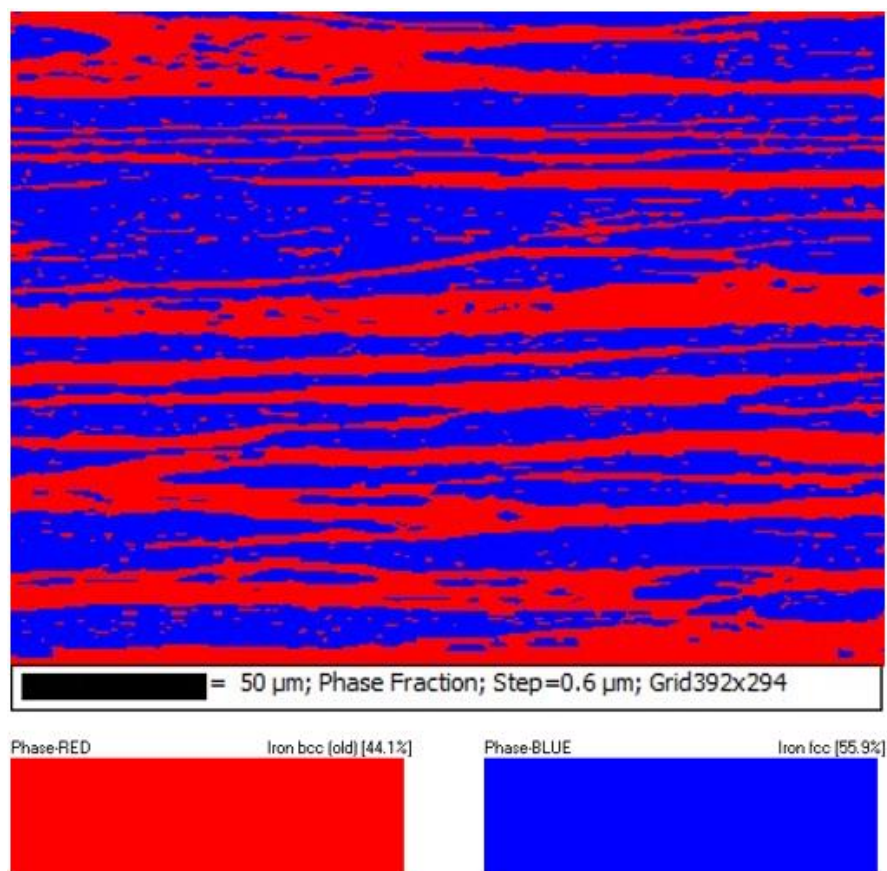


Figura 38: Mapeamento de fração de fases utilizando o EBSD.

O mapeamento de grão utilizando o EBSD na condição de como recebida revela que ambas as fases apresentam tamanho de grão médio similares, sendo 5,97 μm para a austenita e 6,03 μm para ferrita. Nas figuras 39 e 40 é possível ver o mapa IPF das fases austenita e fases ferrita respectivamente.

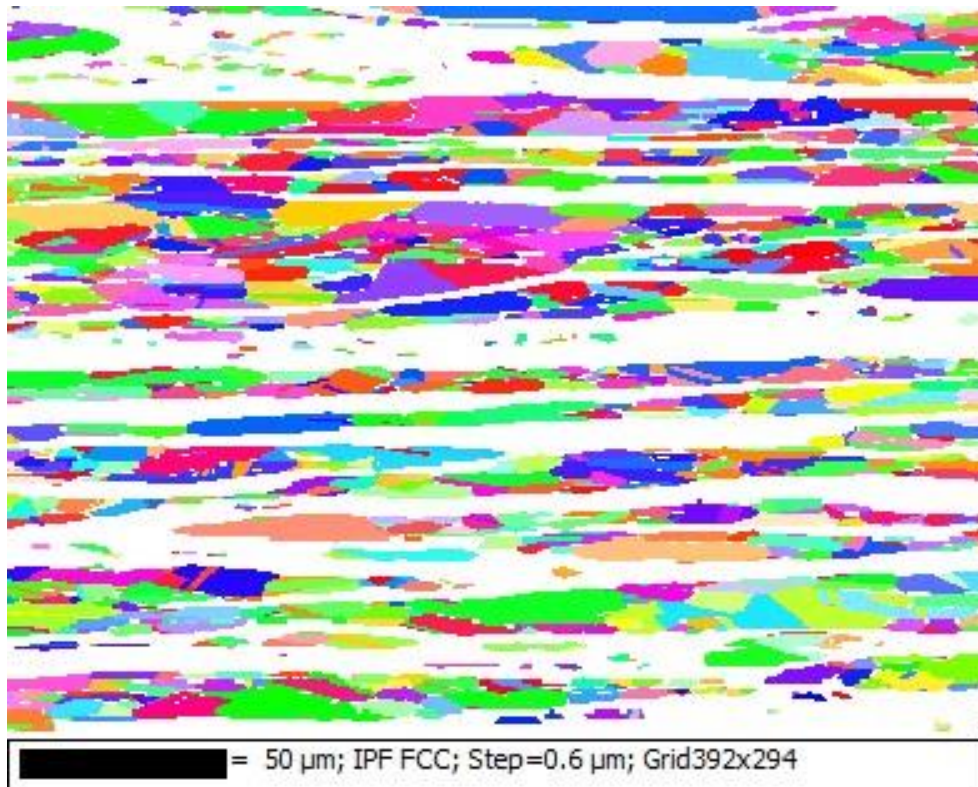


Figura 39: Mapeamento de grãos da fase austenítica do aço 3207 na amostra como recebida.

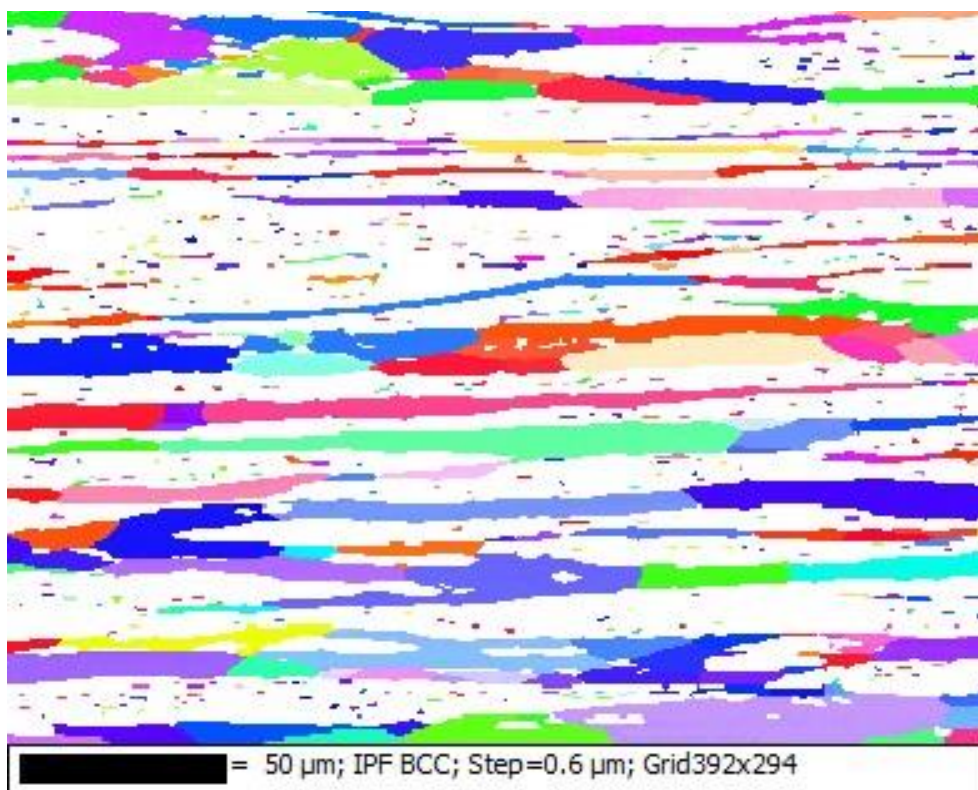


Figura 40: Mapeamento de grãos da fase ferrítica do aço 3207 na amostra como recebida.

O tamanho de grão previsto na literatura para o aço 3207 é de 3,6 μm para a fase austenítica e 5,1 μm para a fase ferrítica [1]. O tamanho médio de grão obtido na análise EBSD apresenta tamanho médio de grão maior do que o observado na literatura. A tabela 20 apresenta o tamanho de grão observado na literatura, o tamanho de grão medido pelo EBSD e seu desvio padrão, além do aumento percentual entre tamanho de grão obtido e o observado na literatura.

Tabela 20: Correlação entre tamanho de grão observado na literatura, obtido pelo EBSD e aumento percentual.		
	Austenita	Ferrita
Literatura	3,60 μm	5,1 μm
Obtido	5,97 \pm 3,72 μm	6,03 \pm 5,36 μm
Aumento percentual	39,70%	15,42%

4.7 Dureza e Microdureza

A dureza média obtida a partir de 10 pontos, por amostra para cada condição estudada, foi obtida utilizando carga de 2000 gf por 15 segundos. Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM E384 [39].

O valor médio da dureza medida para a condição STT (Tabela 21) está dentro da média esperada do aço 3207, uma vez que a ASTM A789 determina que a dureza deve ser menor que 342 HV (36 HRC) [17].

Tabela 21: Média de dureza da condição STT	
Dureza (HV)	
Média	310,1 \pm 9,4

O valor médio da dureza para tratamento a 1380°C é listada na tabela 22.

Tabela 22: Média de dureza para o tratamento a 1380°C	
Dureza (HV)	
1380Atm	327,4 \pm 12,8
1380Ar	348,0 \pm 11,0
1380N	352,3 \pm 9,4
1380A5N	359,1 \pm 10,8

Quando comparadas a condição STT, apresentam um aumento de 5,6% para 1380Atm, 12,2% para 1380Ar, 13,6% para 1380N e 15,8% para 1380A5N.

O valor médio da dureza para os tratamentos a 1390°C é listada na tabela 23.

Tabela 23: Média de dureza para o tratamento a 1390°C	
Dureza (HV)	
1390Atm	336,8 ± 5,5
1390Ar	363,7 ± 15,3
1390N	359,4 ± 6,3
1390A5N	347,5 ± 9,5

Para a o tratamento térmico a 1390°C a variação nos valores de dureza em relação a amostra STT aumentou 8,6% para 1390Atm, 17,3% para 1390Ar, 15,9% para 1390N e 12,0% para 1390A5N.

Todas as condições de tratamento térmico apresentaram aumento em relação a dureza na condição STT. Tratamentos em atmosferas de argônio puro e atmosferas contendo nitrogênio apresentaram médias de dureza maiores que a dureza máxima determina pela norma ASTM A789 (342 HV) [17].

A microdureza das fases também foi avaliada, utilizando uma carga de 25gf na austenita e na ferrita por 15 segundos obtida em 10 pontos diferentes da amostra. A tabela 24 apresenta a média dos valores de microdureza na fase austenítica e ferrítica da amostra STT.

Tabela 24: Microdureza média das fases da condição STT	
Austenita (HV)	Ferrita (HV)
370,7 ± 35,6	296,2 ± 20,4

A condição STT apresentou microdureza mais alta para a austenita em comparação com a ferrita. A microdureza das fases obtidas após tratamento térmico foi realizada na austenita não dissolvida, austenita de Widmanstätten e na ferrita. A tabela 25 apresenta as medidas obtidas para o tratamento a 1380°C e a representação gráfica destes dados consta na figura 41.

Tabela 25: Microdureza média das fases para o tratamento térmico a 1380°C

Condição	Austenita não dissolvida (HV)	Austenita Widmanstätten (HV)	Ferrita (HV)
1380Atm	422,8 ± 22,0	408,8 ± 19,7	357,3 ± 21,2
1380Ar	472,2 ± 27,1	430,4 ± 37,3	430,0 ± 19,1
1380N	460,2 ± 22,7	451,6 ± 25,2	292,0 ± 28,1
1380A5N	440,0 ± 20,0	438,4 ± 28,3	350,3 ± 31,7

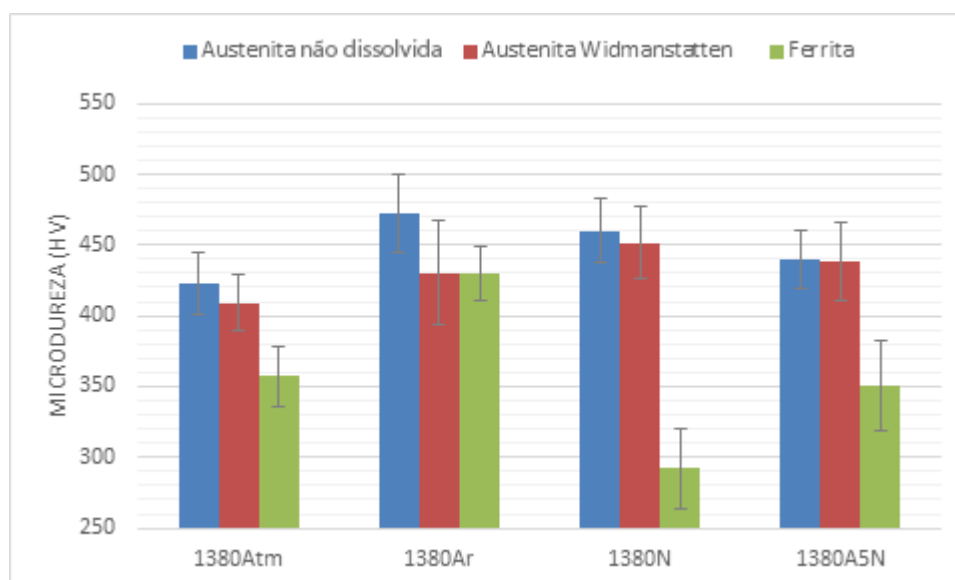


Figura 41: Microdureza Vickers das fases do aço 3207 para amostras tratadas termicamente a 1380°C.

Quando comparada a microdureza da condição STT tanto a austenita quanto a ferrita obtida no tratamento térmico a 1380°C apresentaram uma média maior de microdureza. A exceção da condição 1380N, onde a fase ferrítica apresentou valor levemente inferior a condição STT. O percentual de aumento de microdureza da austenita não dissolvida quando comparada com a mesma fase presente na condição STT ficou em 14,1% para 1380Atm, em 27,4% para 1380Ar, em 24,2% para 1380N e em 18,7% para 1380A5N. O percentual de aumento de microdureza da ferrita quando comparada com a condição STT ficou em 20,6% para a condição 1380Atm, em 45,2% para 1380Ar, em -1,4% para 1380N e em 18,3% para 1380A5N. A tabela 26 apresenta o aumento percentual para o tratamento térmico a 1380°C em relação a condição STT.

Tabela 26: Aumento percentual da microdureza das fases austenita e ferrítica nas condições de tratamento térmico a 1380°C em comparação com a condição STT, %.

Condição	Austenita	Ferrita
1380Atm	14,1	20,6
1380Ar	27,4	45,2
1380N	24,2	-1,4
1380A5N	18,7	18,3

A microdureza média das fases para os tratamentos térmicos a 1390°C estão mostradas na tabela 27. A representação gráfica dos dados é apresentada na figura 42.

Tabela 27: Microdureza média das fases para o tratamento térmico a 1390°C

Condição	Austenita não dissolvida (HV)	Austenita Widmanstätten (HV)	Ferrita (HV)
1390Atm	379,4 ± 15,2	358,8 ± 22,0	325,4 ± 41,3
1390Ar	384,2 ± 17,2	425,1 ± 15,3	279,9 ± 18,6
1390N	395,1 ± 22,4	446,5 ± 22,4	328,7 ± 36,0
1390A5N	403,7 ± 16,3	424,7 ± 28,6	323,6 ± 15,3

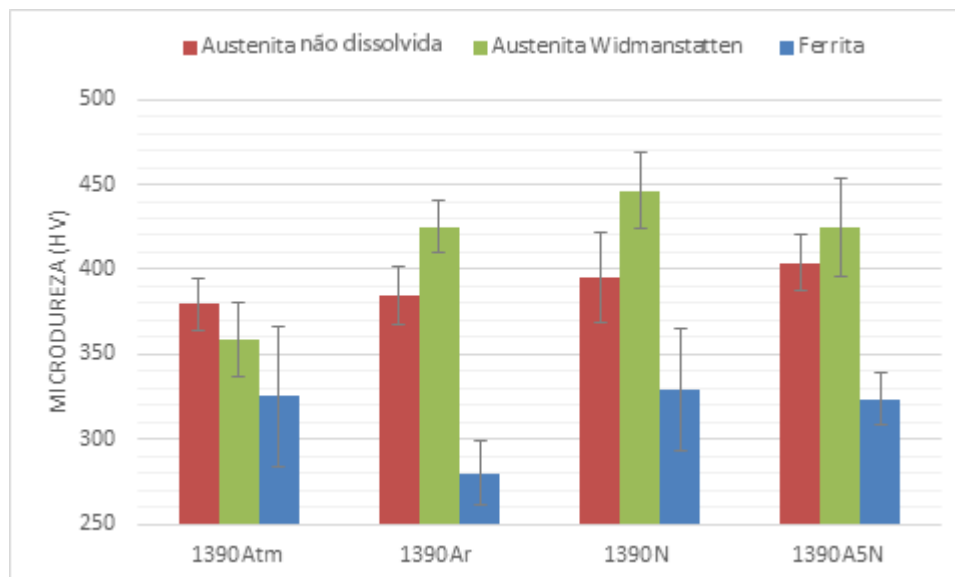


Figura 42: Microdureza Vickers das fases do aço 3207 para o tratamento térmico a 1390°C.

Quando comparamos a microdureza das fases austenita e ferrita na condição STT com aquelas tratadas termicamente a 1390°C a média de microdureza é mais alta para todas as atmosferas, com exceção da atmosfera de Ar (1390Ar) onde a fase ferrítica apresentou valor inferior àquela da condição STT.

O percentual do aumento de dureza da austenita não dissolvida quando comparada a fase austenítica da condição STT ficou em 2,4% para 1390Atm, em 3,7% para 1390Ar, em 6,6% para 1390N e em 8,9% para 1390A5N. O percentual de aumento de dureza da ferrita quando comparada com a mesma fase na condição STT ficou em 9,8% para 1390Atm, em -5,5% para 1390Ar, e em 11,0% para 1390N e em 9,3% para 1390A5N. A tabela 28 apresenta o aumento percentual das fases para o tratamento a 1390°C em relação a condição STT.

Tabela 28: Aumento percentual da microdureza das fases austenita e ferrítica nas condições de tratamento térmico a 1390°C em comparação com a condição STT, %.

Condição	Austenita	Ferrita
1390Atm	2,4	9,8
1390Ar	3,7	-5,5
1390N	6,6	11,0
1390A5N	8,9	9,3

4.8 Análise Semi-Quantitativa (EDS)

A espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) foi utilizada como meio de obter uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas fases em acordo com as diferentes condições de tratamento térmico.

A análise foi realizada considerando os elementos químicos presentes em maiores percentuais na composição química do aço 3207. Os percentuais dos elementos cromo, níquel, ferro e molibdênio foram avaliados. A média das análises pontuais, semi-quantitativa da composição obtida para as fases austenítica e ferrítica na condição como recebida (STT) está presente na tabela 29.

Tabela 29: Análise semi-quantitativa do aço 3207 na condição STT

Fases	Austenita				Ferrita			
Elementos	Cr	Fe	Ni	Mo	Cr	Fe	Ni	Mo
Média	31,88	56,18	8,76	3,11	32,33	56,83	6,23	4,61
Desvio Padrão	0,48	0,44	0,33	0,16	0,21	0,23	0,18	0,19

A análise semi-quantitativa na condição STT está dentro do esperado para o aço 3207 em acordo com a norma ASTM A789, onde a fase austenítica é rica em níquel, que é um estabilizador da mesma, enquanto a fase ferrítica tem maior percentual de cromo e molibdênio, ambos elementos estabilizadores desta fase.

A tabela 30 apresenta a análise semi-quantitativa para as amostras tratadas termicamente a 1380°C. A representação gráfica dos dados é apresentada nas figuras 43 e 44.

Tabela 30: Análise semi-quantitativa do aço 3207 tratados termicamente a 1380°C, %

1380Atm								
Fases	Austenita				Ferrita			
Elementos	Cr	Fe	Ni	Mo	Cr	Fe	Ni	Mo
Média	31,03	56,85	9,13	3,00	28,92	58,97	8,33	3,77
Desvio Padrão	0,40	0,45	0,17	0,21	0,54	0,66	0,46	0,14
1380Ar								
Fases	Austenita				Ferrita			
Elementos	Cr	Fe	Ni	Mo	Cr	Fe	Ni	Mo
Média	31,98	56,06	8,99	2,97	29,70	58,66	8,07	3,58
Desvio Padrão	0,40	0,40	0,25	0,20	1,27	0,99	0,49	0,18
1380N								
Fases	Austenita				Ferrita			
Elementos	Cr	Fe	Ni	Mo	Cr	Fe	Ni	Mo
Média	32,93	55,75	8,20	3,12	31,49	57,26	7,27	3,98
Desvio Padrão	0,42	0,44	0,27	0,23	0,30	0,32	0,25	0,19
1380A5N								
Fases	Austenita				Ferrita			
Elementos	Cr	Fe	Ni	Mo	Cr	Fe	Ni	Mo
Média	32,65	55,93	8,37	3,05	31,41	56,99	7,60	3,99
Desvio Padrão	0,22	0,41	0,25	0,23	0,15	0,18	0,15	0,20

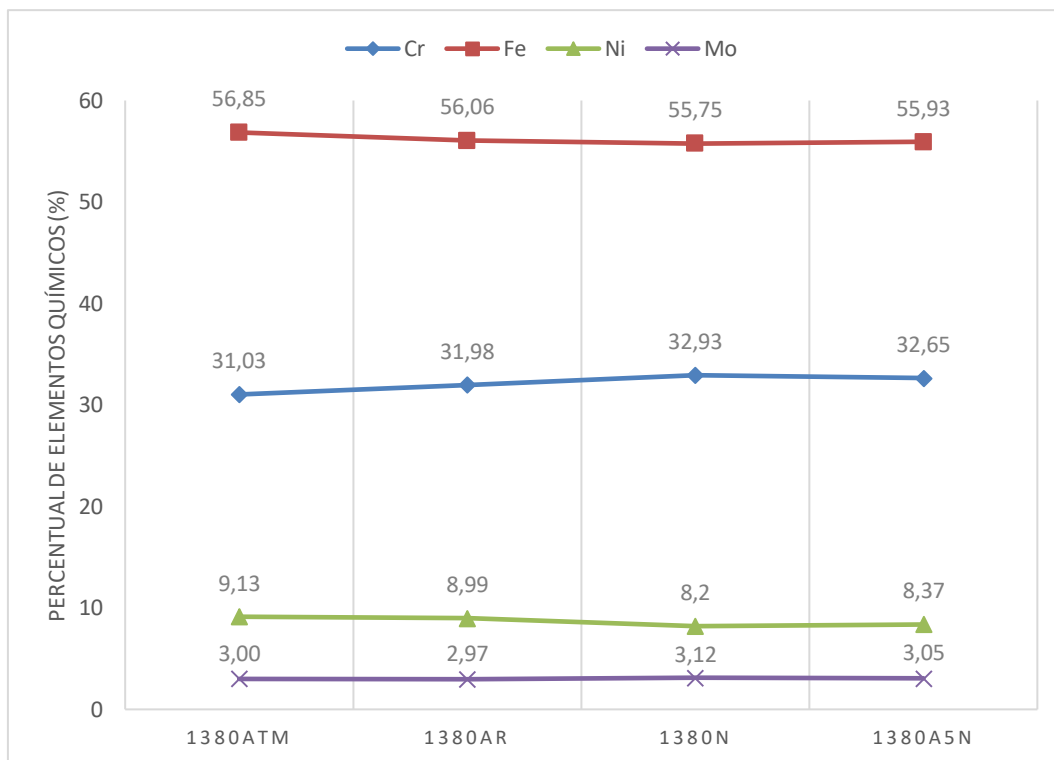


Figura 43: Representação gráfica da análise semi-quantitativa da fase austenita tratada termicamente a 1380°C.

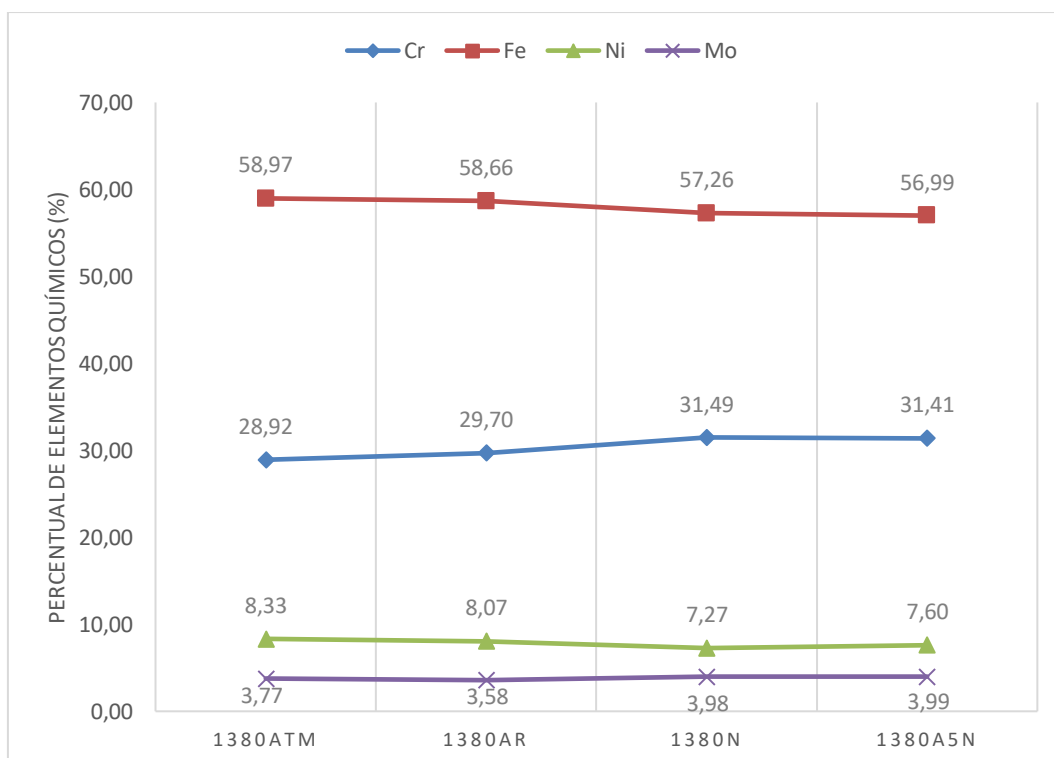


Figura 44: Representação gráfica da análise semi-quantitativa da fase ferrita tratada termicamente a 1380°C.

A fase austenítica apresentou aumento do seu percentual de cromo nas condições 1380N e 1380A5N. Os valores de níquel e molibdênio desta fase se mantiveram dentro do desvio padrão para todas as amostras.

A fase ferrítica apresentou uma redução no seu percentual de cromo e molibdênio para todas as condições quando comparada com a condição STT, sendo mais acentuado nas condições 1380Atm e 1380Ar. Já o níquel aumenta seu percentual nesta fase após todos os tratamentos térmico aplicados.

. A tabela 31 apresenta a análise semi-quantitativa para todas as condições tratadas termicamente a 1390°C. A representação gráfica dos dados é apresentada nas figuras 45 e 46.

Tabela 31: Análise semi-quantitativa do aço 3207 tratados termicamente a 1390°C, %

1390Atm								
Fases	Austenita				Ferrita			
Elementos	Cr	Fe	Ni	Mo	Cr	Fe	Ni	Mo
Média	30,70	57,15	9,07	3,09	29,16	58,67	8,06	4,12
Desvio Padrão	1,35	1,07	0,37	0,20	0,39	0,54	0,31	0,28
1390Ar								
Fases	Austenita				Ferrita			
Elementos	Cr	Fe	Ni	Mo	Cr	Fe	Ni	Mo
Média	32,69	55,77	8,47	3,08	31,54	56,97	7,49	4,00
Desvio Padrão	0,33	0,35	0,15	0,15	0,23	0,43	0,23	0,22
1390N								
Fases	Austenita				Ferrita			
Elementos	Cr	Fe	Ni	Mo	Cr	Fe	Ni	Mo
Média	31,77	56,08	9,06	3,09	29,70	58,20	8,44	3,66
Desvio Padrão	0,50	0,36	0,38	0,40	0,59	0,52	0,44	0,21
1390A5N								
Fases	Austenita				Ferrita			
Elementos	Cr	Fe	Ni	Mo	Cr	Fe	Ni	Mo
Média	32,39	55,97	8,60	3,04	31,07	57,73	7,45	3,75
Desvio Padrão	0,45	0,46	0,20	0,12	0,52	0,29	0,40	0,22

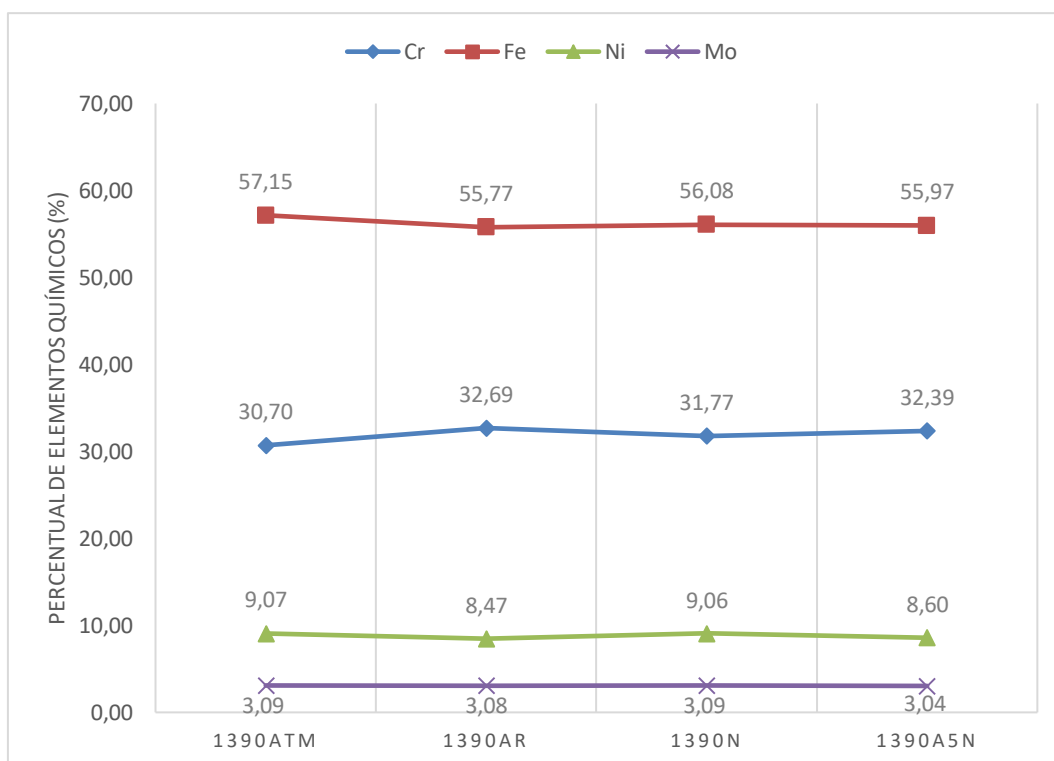


Figura 45: Representação gráfica da análise semi-quantitativa da fase austenita tratada termicamente a 1390°C.

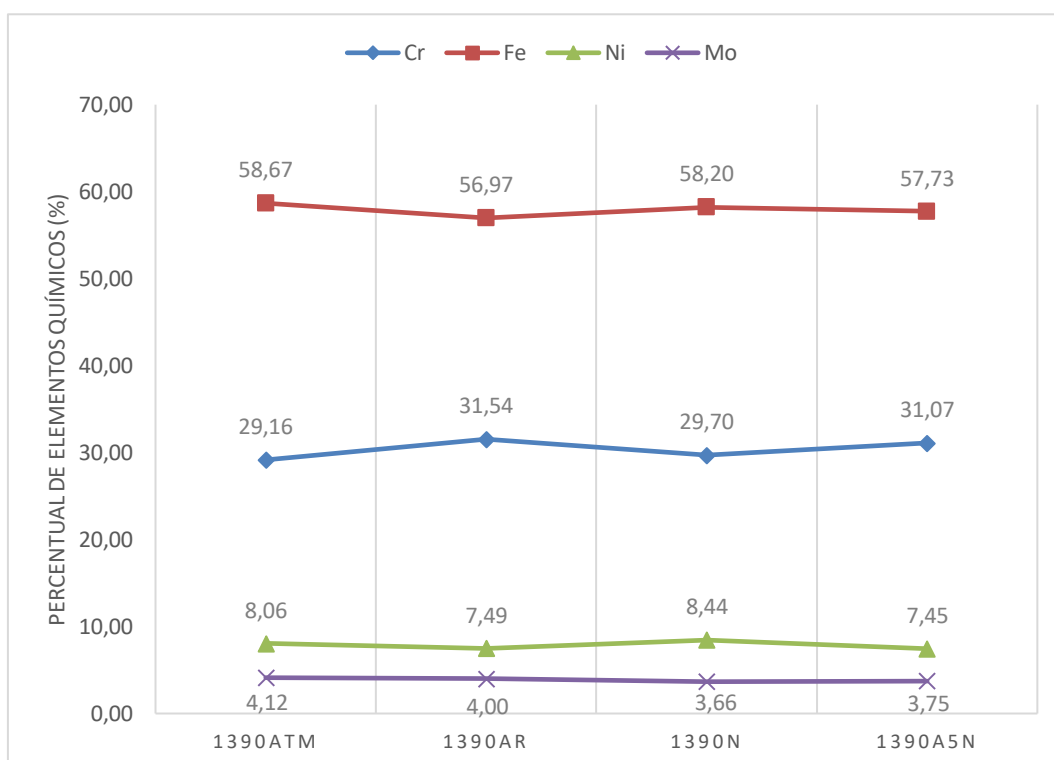


Figura 46: Representação gráfica da análise semi-quantitativa da fase ferrita tratada termicamente a 1390°C.

Na fase austenítica o cromo, o níquel e molibdênio se mantiveram bem próximo ao valor da condição STT com variações dentro do desvio padrão.

A fase ferrítica após tratamento a 1390°C apresentou redução no percentual de cromo e molibdênio, enquanto o níquel aumentou quando comparado a condição STT.

4.9 Ensaio de Corrosão

O ensaio de corrosão de acordo com a norma ASTM G48-A é utilizado para determinar a resistência à corrosão por pites em aços. Objetivou-se avaliar o efeito das atmosferas utilizadas durante o tratamento térmico sobre a resistência à pites. As figuras 47, 48 e 49 apresentam os resultados do ensaio de corrosão ASTM G48 para o aço 3207 em todas as condições estudadas.

Na análise visual é possível observar que os tratamentos térmicos suscetibilizaram o aço 3207. Para os tratamentos térmicos a 1380°C ocorreram maior corrosão generalizada do que para os tratamentos térmicos a 1390°C. Dentre as atmosferas utilizadas a 1390A5N apresentou maior resistência à corrosão por pites.



Figura 47: Material na condição como recebido (STT) após ensaio de corrosão ASTM G48.

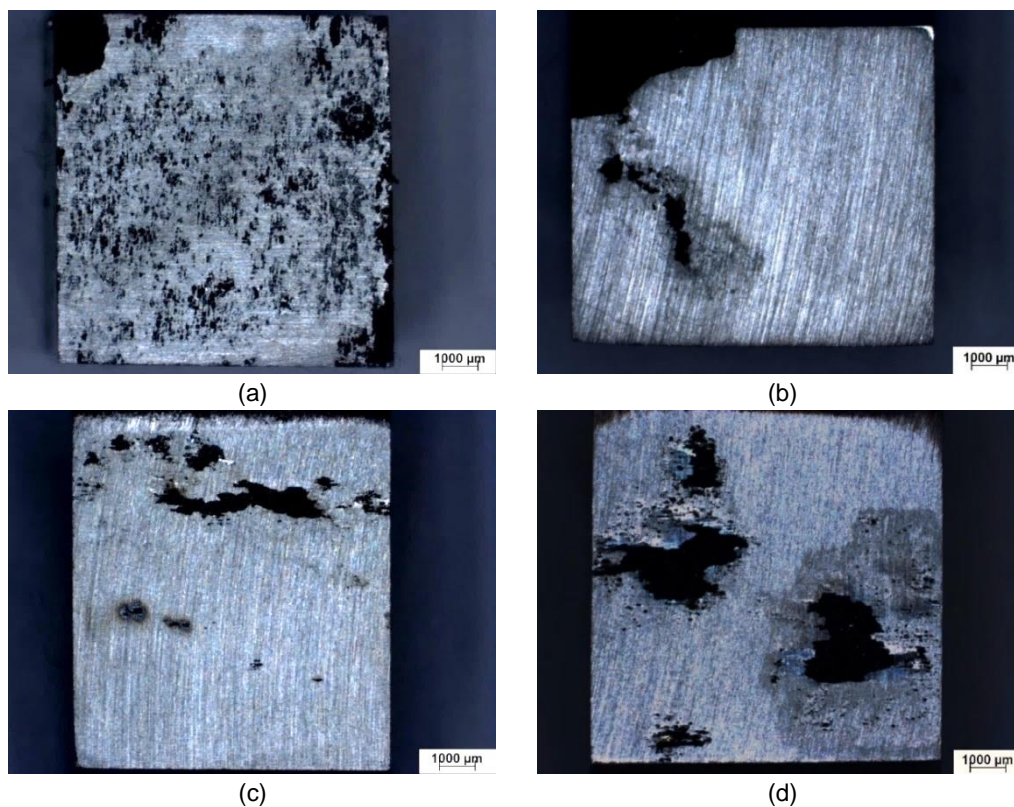


Figura 48: Material tratado termicamente a 1380°C após ensaio de corrosão ASTM G48. (a) 1380Atm; (b) 1380Ar; (c) 1380N; (d) 1380A5N.

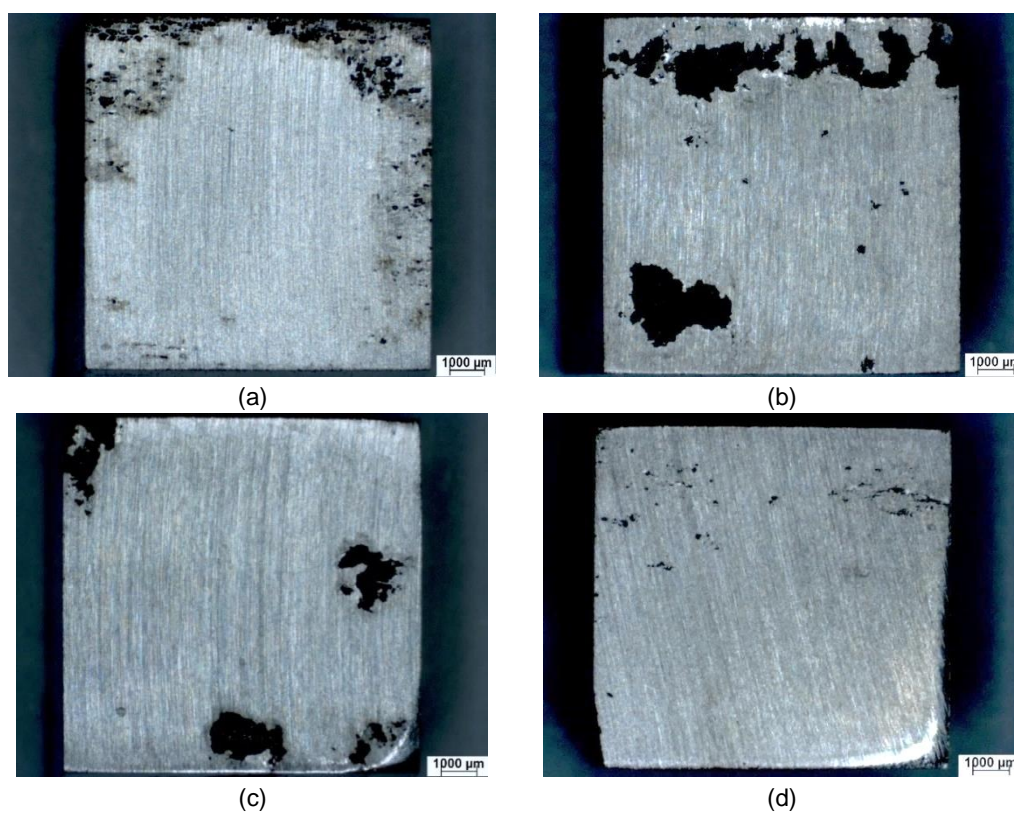


Figura 49: Material tratado termicamente a 1390°C após ensaio de corrosão ASTM G48. (a) 1390Atm; (b) 1390Ar; (c) 1390N; (d) 1390A5N.

A pesagem das amostras mostrou que a condição STT apresentou a menor perda de massa, enquanto que o tratamento térmico a 1380°C promoveu maior perda de massa do que o tratamento térmico a 1390°C para a mesma atmosfera.

Entre todos os tratamentos térmicos a condição em que a perda de massa foi menor é a 1390A5N, confirmando que esta condição se mostrou a mais resistente à corrosão por pites.

A tabela 32 apresenta o peso inicial, o peso final e a perda de massa das amostras.

Tabela 32: Peso inicial, peso final e perda de massa das amostras				
Amostra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Perda de Massa (%)	Perda de Massa (g/cm ²)
STT	5,009	4,986	0,459	5,111x10 ⁻⁵
1380Atm	7,567	6,671	11,841	0,00149
1380Ar	5,157	4,379	15,086	0,00161
1380N	8,767	7,924	9,616	0,00132
1380A5N	8,383	7,578	9,603	0,00126
1390Atm	7,823	7,046	9,932	0,00130
1390Ar	8,206	7,564	7,824	0,00107
1390N	8,094	7,379	8,834	0,00119
1390A5N	7,814	7,206	7,781	0,00101

5 Discussão

5.1 Composição Química

A composição química obtida do aço 3207 está de acordo com norma ASTM A789 [40], excetuando o teor de nitrogênio que se encontra abaixo do estipulado. A tabela 33 compara os teores máximos nominais previstos para o aço 3207 com o resultado obtido pela análise química.

Tabela 33: Comparação entre composição química nominal e real do aço 3207, %										
Elementos	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	N	Cu	P	S
Nominal	0,030	29 - 33	6 - 9	1,50	0,80	3 - 5	0,4 - 0,6	1,0	0,035	0,010
Aço estudado	0,021	29,82	7,31	0,71	0,322	3,45	0,33	0,151	0,013	0,0052

A divergência entre o percentual de nitrogênio nominal 0,4 – 0,6% e o encontrado 0,33% pode afetar as transformações microestruturais. O nitrogênio é dos elementos estabilizadores da austenita, suprime a dissolução e concomitantemente incentiva a reformação desta fase. Sendo um elemento intersticial, atua como endurecedor por solução sólida aumentando a resistência mecânica e a resistência à corrosão por pites nos AIDs. A ausência do teor mínimo requerido segundo a norma pode acarretar em menor reformação de austenita e redução da resistência à corrosão deste aço [15].

Esta diferença no teor de nitrogênio não alterou o valor de PRE_N , calculado através da equação 1, o qual continua sendo maior do que 45 (valor mínimo de PRE_N) para os aços inoxidáveis hiper duplex (tabela 34). Este fator deve garantir uma boa performance quanto a resistência a corrosão por imersão.

Tabela 34: Número equivalente de resistência à pites (PRE_N) do aço 3207	
PRE_N	46,5

5.2 Morfologia de Fases

As fases obtidas no aço 3207 após os tratamentos térmicos foram austenita primária não dissolvida, austenita de Widmanstätten, austenita alotriomórfica, austenita intragranular, nitretos de cromo e ferrita. A figura 50 apresenta a morfologia das fases para cada condição estudada.

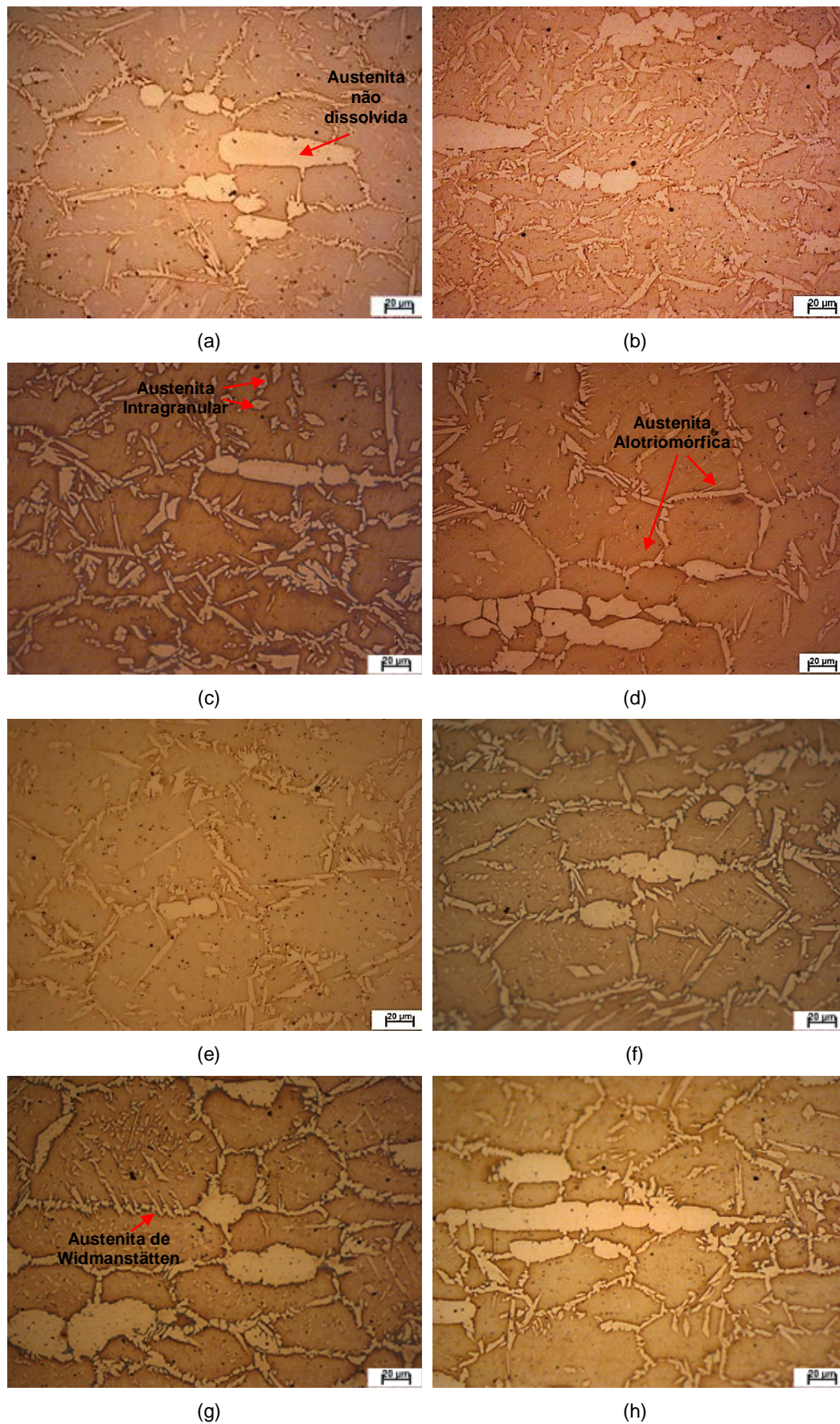


Figura 50: Morfologia das fases após tratamento térmico. Ataque eletroquímico com NaOH. (a) 1380Atm; (b) 1380Ar; (c) 1380N; (d) 1380A5N; (e) 1390Atm; (f) 1390Ar; (g) 1390N; (h) 1390A5N.

A re formação da austenita ocorre com a nucleação inicial nos contornos de grãos da fase ferrítica, e em consequência grãos ferríticos maiores podem reduzir os locais preferenciais para a formação da austenita alotriomórfica. O nitrogênio aumenta a temperatura de dissolução da austenita e atrasa o crescimento de grãos da fase ferrítica, assim possibilitando uma maior área preferencial para re formação da austenita. A presença de austenita não dissolvida previne o crescimento de grãos da fase ferrítica através da imobilização do contorno de grão [15,41].

Com o aumento do percentual de nitrogênio na atmosfera há distinção na morfologia da austenita formada. Conforme o aumento do percentual de nitrogênio na atmosfera há maior formação de austenita de Widmanstätten e austenita intragranular [29]. Essa comparação pode ser notada principalmente na entre as condições de tratamento térmico a 1390°C figura 50.f, 50.g e 50.h, onde a condição tratada com atmosfera de nitrogênio puro apresenta mais austenita Widmanstätten e intragranular que as condições tratadas em atmosfera de mistura de argônio e 5% de nitrogênio (1390A5N) e argônio puro (1390Ar).

5.2.1 Frações de Fases

As frações de fases formadas se mostraram dependente da atmosfera e da temperatura de tratamento térmico utilizado. No entanto, estas influências nem sempre são simples de ser determinadas. As figuras 51, 52 e 53 apresentam as variações das frações das fases austenita total, ferrita e austenita não dissolvida em função do tratamento térmico.

A variação das frações de fases em função do tratamento térmico será analisada separadamente em relação a influência da temperatura e das atmosferas nos tópicos 5.2.1.1 e 5.2.1.2.

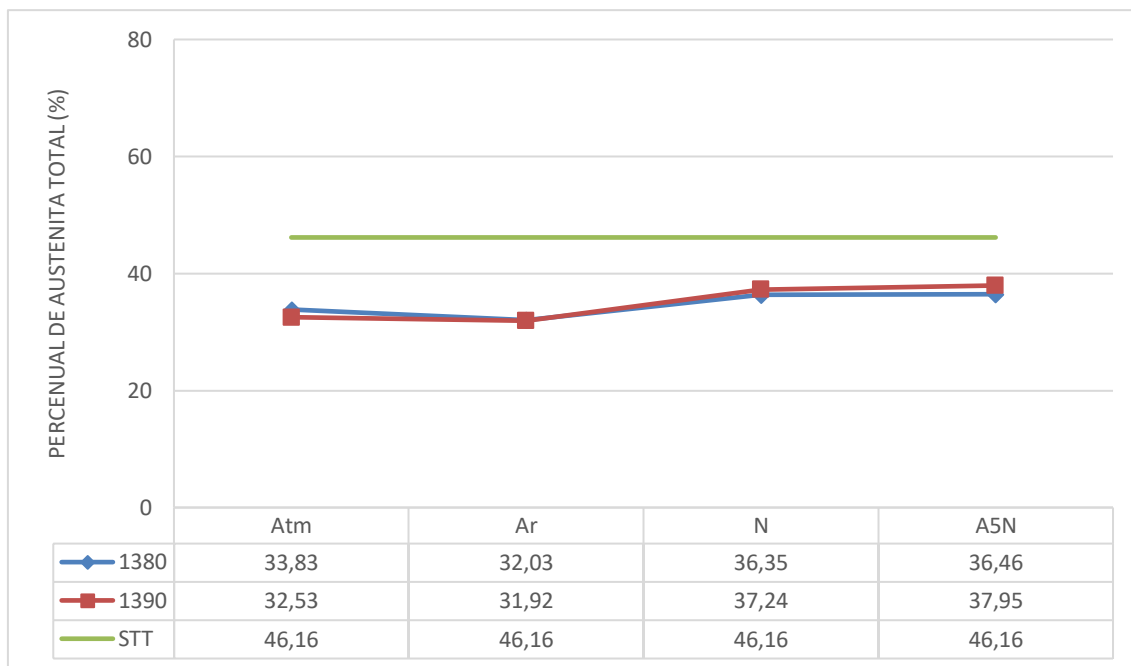


Figura 51: Representação gráfica da fração de fase da austenita total em função da temperatura e atmosfera de tratamento térmico.

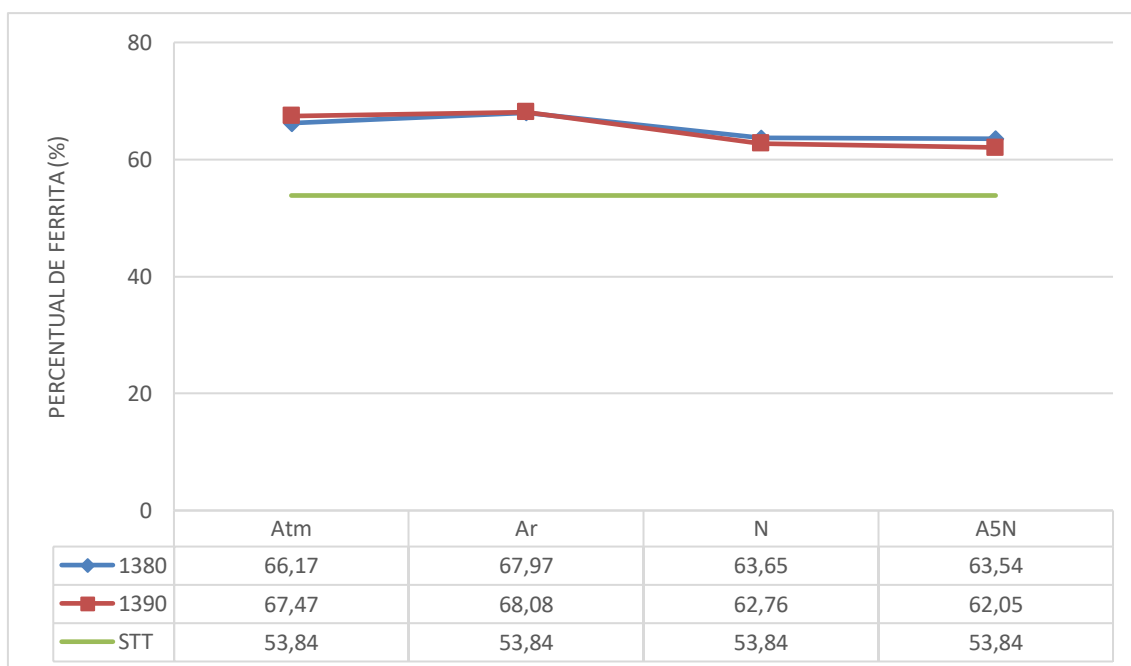


Figura 52: Representação gráfica da fração de fase da ferrita em função da temperatura e atmosfera de tratamento térmico.

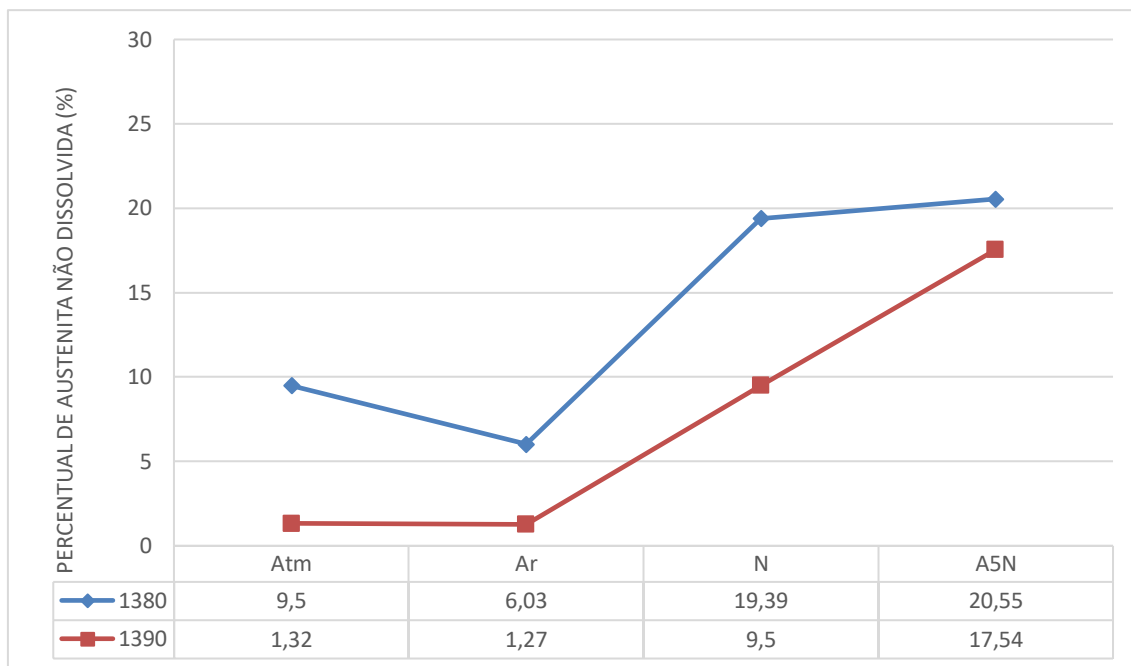


Figura 53: Representação gráfica da fração de fase da austenita não dissolvida em função da temperatura e atmosfera de tratamento térmico.

5.2.1.1 Influência da Temperatura

Analisando somente a influência da temperatura é possível perceber que para a austenita total (figura 51) e ferrita (figura 52) apresentam percentuais de fases próximos para as duas temperaturas analisadas com variações dentro da margem de desvio padrão medido. Observa-se que a variação de apenas 10°C entre as temperaturas de tratamento térmico não produziram mudanças significativas no percentual destas fases. No entanto é importante destacar que a alta taxa de resfriamento aplicada acarreta na maior fração de ferrita (aproximadamente 65%) quando comparada com a condição STT (53,84%). Enquanto a austenita total apresentou fração de fases em torno de 35% para todas as condições de tratamento térmico estudada [42,43].

Entretanto, a austenita não dissolvida (figura 53) sugere maior influência da temperatura na fração de fase. Para o tratamento a 1380°C a austenita não dissolvida apresenta maior percentual quando comparada ao tratamento térmico a 1390°C, considerando as mesmas atmosferas. Neste caso, a maior proximidade da linha solvus, ou seja, a proximidade da possível temperatura de ferritização completa do material, influenciou na menor fração de fase da austenita não dissolvida para a temperatura de 1390°C.

5.2.1.2 Influência da Atmosfera

Analisando somente a influência das diferentes atmosferas percebe-se que atmosferas contendo nitrogênio apresentam maior fração de fases tanto para a austenita total (figura 51) quanto para a austenita não dissolvida (figura 53), quando comparada as atmosferas de ar atmosférico e argônio puro. Enquanto, nestas mesmas atmosferas (100% nitrogênio e mistura de argônio com 5% de nitrogênio) nota-se que a fração de fases de ferrita é reduzida quando comparada a outras atmosferas.

Austenita não dissolvida

Para a austenita não dissolvida (figura 53) a tendência das curvas de diferentes temperaturas é próxima. Atmosferas de argônio puro apresentam menores frações de fase, atmosferas de ar atmosférico apresentam frações de fase um pouco maiores, enquanto as atmosferas contendo nitrogênio apresentam frações de austenita não dissolvida mais elevadas que as outras atmosferas. A condição de tratamento com atmosfera de mistura de argônio e 5% de nitrogênio resulta na maior fração de fases para as diferentes temperaturas.

Esta menor quantidade de austenita não dissolvida obtida na atmosfera de argônio puro pode indicar dessorção de nitrogênio, a suposta redução no teor de nitrogênio é responsável pela menor temperatura de dissolução da austenita, resultando em menores frações de austenita não dissolvida [15,25].

Enquanto que no tratamento em atmosfera de nitrogênio (1380N e 1390N) e mistura de argônio e 5% de nitrogênio (1380A5N e 1390A5N) o aumento da austenita não dissolvida pode indicar absorção de nitrogênio devido à diferença de pressão parcial de nitrogênio na atmosfera e teor de nitrogênio da amostra [28]. O nitrogênio aumenta a temperatura de dissolução da austenita primária, resultando em uma maior fração de esta fase [15]. Estes resultados reforçam a sugestão que a atmosfera constituída da mistura de argônio e 5% de nitrogênio evita a perda de nitrogênio para o meio devido ao aumento de austenita não dissolvida [6,33].

Amostras tratadas em ar atmosférico apresentam frações de austenita não dissolvida maiores que as tratadas em atmosfera de argônio e frações de austenita não dissolvida menores que na condição de tratamento em atmosferas contendo nitrogênio. Este valor intermediário para a condição de tratada em ar atmosférico

sugere a ausência de dessorção ou absorção de nitrogênio causado pelo meio [25].

Austenita total

Na fração de fases austenita total (figura 51) as diferentes morfologias de austenita são quantificadas em conjunto, ou seja, como austenita total se refere o somatório das frações de fase das fases austenita não dissolvida, austenita alotriomórfica, austenita de Widmanstätten e austenita intragranular.

A mesma relação vista para a austenita não dissolvida em relação ao efeito das atmosferas se aplica a fração de fases da austenita total. Porém a influência não é tão acentuada quanto na austenita não dissolvida.

Percebeu-se que nas frações de austenita total a atmosfera de argônio puro apresentam menores frações de fase em relação as outras condições de tratamento. Este resultado se deve a possível dessorção de nitrogênio da amostra, resultando em redução da fração de fases da austenita total, uma vez que esta condição apresenta menor teor de nitrogênio, elemento estabilizador de austenita [15,25,33].

Para condição de tratamento em atmosfera de nitrogênio (1380N e 1390N) e mistura de argônio e 5% de nitrogênio (1380A5N e 1390A5N) nota se o aumento da austenita total, com a condição de tratadas em atmosfera de mistura de argônio e 5% nitrogênio apresentando frações maiores, porém com resultados bem próximos. Estas maiores frações de fase da austenita total para estas condições se deve a suposta absorção de nitrogênio da atmosfera, o aumento de nitrogênio na amostra, elemento formador de austenita, resulta em maior fração de fase de austenita total [15,44].

A condição tratada em ar atmosférico apresentou frações de austenita total intermediárias entre as outras condições, apresentando frações austenita total menores que as condições tratadas com atmosfera contendo nitrogênio e maiores que as condições tratadas com atmosfera contendo argônio. Isto pode ser atribuído à ausência de absorção ou dessorção de nitrogênio ocorrida nesta atmosfera [25].

Ferrita

A ferrita (figura 52) apresenta tendência oposta a fração de fases apresentada pela austenita total, como esperado.

Para as condições de tratamento em atmosfera de argônio puro a ferrita apresenta pequeno aumento em relação as outras atmosferas de tratamento térmico. Devido a dessorção de nitrogênio que tratamentos térmicos nesta atmosfera acarretam. O nitrogênio é responsável pela estabilização da fase γ , menor teor de nitrogênio acarreta em maior fração de ferrita [15,25,33].

Tratamento térmicos realizados em atmosferas contendo nitrogênio apresentam menor fração de fase ferrítica, provavelmente devido a absorção de nitrogênio causado pelas atmosferas. O maior teor de nitrogênio acarreta na maior formação da fase austenítica [15,33,44]

A condição de tratamento térmico em ambiente atmosférico apresentou fração de fases intermediárias, com amostras tratadas em argônio puro com maiores frações de ferrita, enquanto amostras tratadas em atmosfera contendo nitrogênio apresentaram menores frações de ferrita. Esta fração de ferrita de valor intermediário em relação as outras condições provavelmente se devem à ausência de dessorção ou absorção causada pela atmosfera [25].

5.2.3 Nitretos de Cromo

A solubilidade de nitrogênio na ferrita é alta para as temperaturas, utilizadas nos tratamentos térmicos. Durante o resfriamento a ferrita se torna supersaturada em nitrogênio, e caso a taxa de resfriamento seja alta o suficiente, no caso resfriamento em salmoura (10% NaCl), permite a formação de nitretos de cromo (Cr_2N) no interior dos grãos de ferrita [32,45].

Pode ser observado, que nitretos de cromo se formaram em todas condições estudadas (figura 54), e os nitretos precipitaram em grande fração volumétrica no interior dos grãos da ferrita. A partir da avaliação visual, há a sugestão que o tratamento térmico em atmosfera de argônio (figura 54.b e 54.f) reduz a formação de nitretos de cromo quando comparado com atmosferas contendo nitrogênio (figuras 54.c, 54.d, 54.g e 54.h) [32,44].

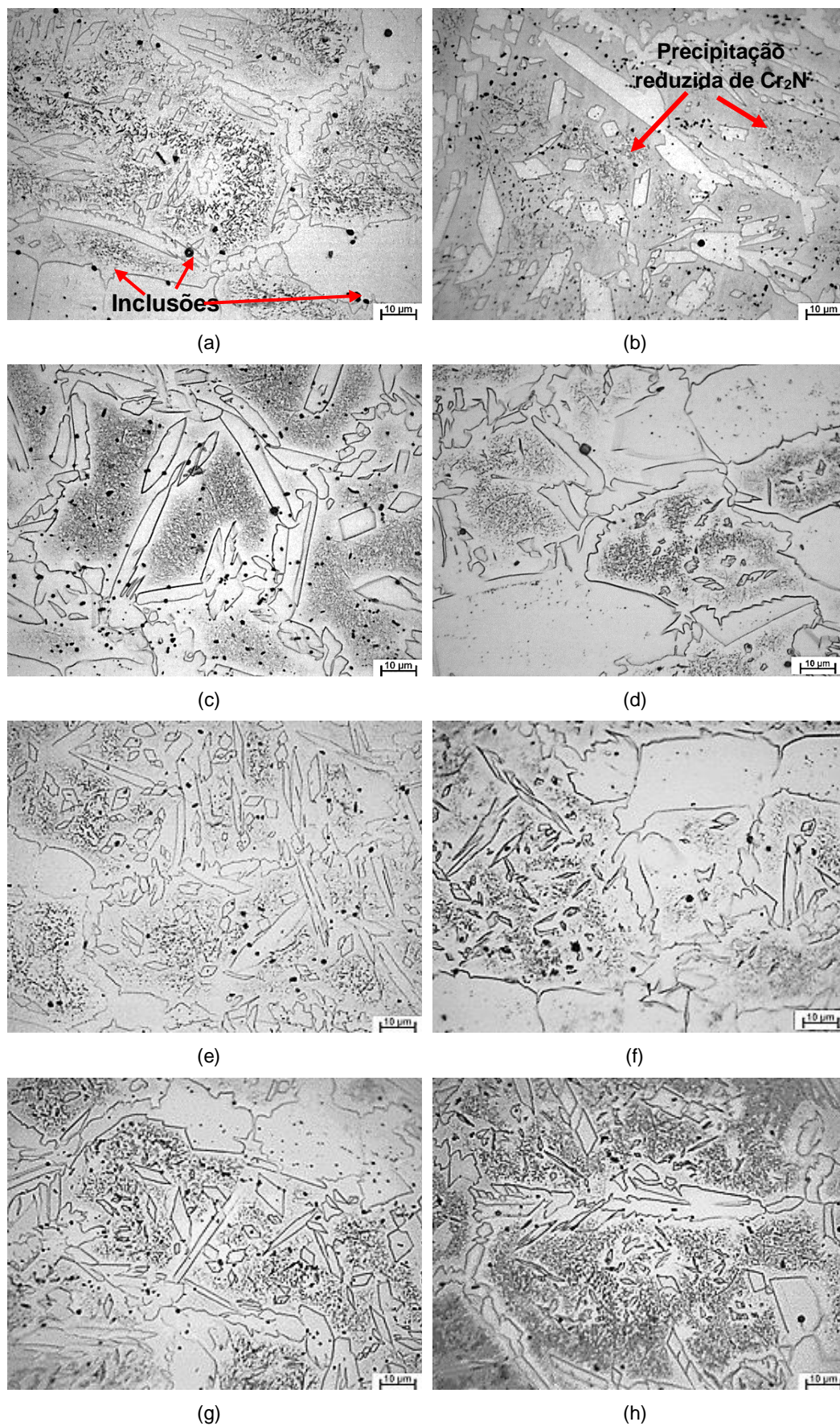


Figura 54: Presença de nitretos após os tratamentos térmicos. Ataque eletroquímico com HNO_3 (a) 1380Atm; (b) 1380Ar; (c) 1380N; (d) 1380A5N; (e) 1390Atm; (f) 1390Ar; (g) 1390N; (h) 1390A5N.

5.3 Simulação Termodinâmica Computacional

A simulação termodinâmica computacional (figuras 34.a e 34.b) aponta para ausência de ferritização completa no aço 3207. O campo trifásico formado por δ + γ + líquido se estenderia de 1332°C até 1341°C. De acordo com a literatura [25] estas temperaturas obtidas através da simulação termodinâmica são subestimadas.

Nas temperaturas de 1380°C e 1390°C, segundo a simulação termodinâmica computacional as fases encontradas seriam ferrita δ e fase líquida. O tratamento térmico realizado produziu austenita primária não dissolvida, austenita reformada e ferrita para todas as condições de tratamento térmico, não havendo indicações da ocorrência de fusão nestas temperaturas, apontando que o aço ainda estaria em seu campo bifásico δ + γ . O tratamento térmico a 1380°C (em ar atmosférico) se mostrou compatível com o resultado da literatura [25], onde para os mesmos parâmetros (atmosfera, tempo e meio de resfriamento) de tratamento isotérmico o aço 3207 apresentou austenita não dissolvida, austenita reformada e ferrita, apontando que a temperatura de 1380°C o aço estaria em campo bifásico δ + γ . Enquanto a literatura [25] indica que em 1390°C, o tratamento isotérmico realizado em ar atmosférico, não apresentaria austenita não dissolvida, entretanto apresentaria indícios de fusão, a austenita reformada seria resultado da transformação a partir do campo bifásico formado por fase líquida e ferrita δ .

A temperatura de ferritização completa do aço 3207 não foi atingida, não sendo possível determinar se este aço apresenta campo completamente ferrítico estreito apenas a alguns graus acima das temperaturas de tratamento térmico ou se este aço apresenta apenas o campo bifásico composto de ferrita δ e fase líquida. A ausência ou redução do campo ferritização completa ocorre devido aos maiores teores de elementos de liga do aço 3207 em comparação com outros AIDs [25]. Outro fator que poderia influenciar o resultado seria a variação de temperatura do forno tubular em $\pm 3^\circ\text{C}$ durante os tratamentos térmicos, já que a literatura [25] afirma que em 1389°C ainda pequenas frações de austenita não dissolvida são encontradas no aço 3207 quando tratado em ar atmosférico.

5.4 Composição Química das Fases

Através do EDS observou-se que para todas as amostras termicamente tratadas o percentual de Cr da fase ferrítica, elemento essencial para a resistência à corrosão por pites, é reduzido em relação a condição STT. Esta redução de cromo da fase ferrítica já aponta para uma tendência do material tratado termicamente a sofrer corrosão nesta fase. Enquanto o percentual de Cr na fase austenítica, para todas as amostras termicamente tratadas se manteve maior do que na fase ferrítica.

Também se observou pelo EDS a influência do tratamento térmico na partição de molibdênio na condição de termicamente tratada. Na fase ferrítica todas as amostras apresentaram menor percentual de Mo após o tratamento térmico. A fase austenítica apresentou leve redução de molibdênio nas amostras termicamente tratadas, inferior a sofrida pela fase ferrítica e considerando as margens de desvio padrão os resultados se encontram bem próximos aos da condição STT.

Cromo e molibdênio são elementos, importantes para a resistência a corrosão por pites e presentes na equação do número equivalente de resistência pites (PRE_N). A redução desses elementos na fase ferrítica das amostras tratadas termicamente apontam para uma redução da resistência à corrosão desta fase, com a tendência a uma maior corrosão na ferrita do que na austenita [15].

5.5 Correlação entre Dureza, Microdureza e Tratamentos Térmicos

5.5.1 Dureza

A dureza dos aços inoxidáveis duplex está relacionada com a presença de determinados elementos de liga presentes nos mesmos. O endurecimento por solução sólida causado pelos elementos substitucionais cromo e molibdênio, além do elemento intersticial nitrogênio, é uma das principais influências da dureza dos aços inoxidáveis duplex [13].

Três fatores são determinantes para dureza de AIDs. São elas o percentual de nitrogênio em solução sólida na fase austenítica, a precipitação de fases secundárias que aumentam a dureza destes aços como sigma, nitretos e carbeto e o percentual de ferrita em conjunto com o tamanho de grão desta fase [7].

Para todas as condições de tratamento térmico os valores de dureza apresentaram aumento quando comparadas a condição STT (figura 55). O aumento da dureza em relação a condição STT tem influência da alta taxa de resfriamento e consequente precipitação de nitretos para as amostras tratadas termicamente. Outro fator que pode influenciar a dureza das amostras termicamente tratadas é a formação de austenita alotriomórfica, primeira fase a ser formada durante o resfriamento. É sugerido que a austenita alotriomórfica apresente maiores teores de cromo, molibdênio e nitrogênio, elementos que atuam como endurecedores por solução sólida. A dureza das amostras tratadas em atmosfera contendo nitrogênio pode estar também relacionada à absorção de nitrogênio pela atmosfera [7,43,46].

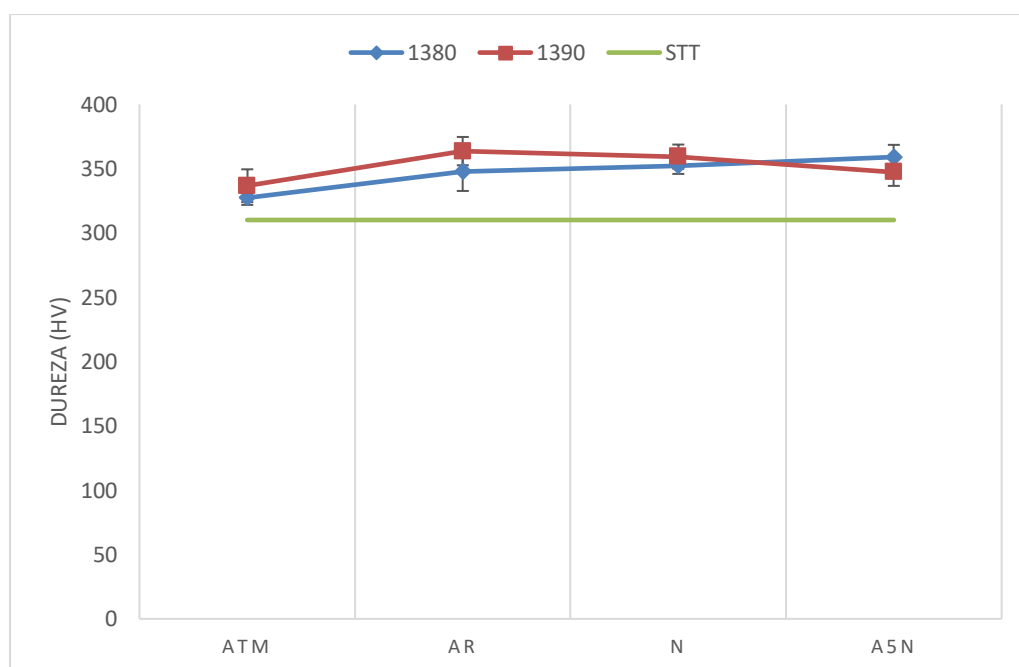


Figura 55: Dureza das amostras tratadas termicamente em comparação com STT.

Analisando apenas as condições termicamente tratadas as durezas das diferentes temperaturas (1380°C e 1390°C) apresentam valores próximos considerando as margens de desvio padrão para a mesma atmosfera. Não havendo, portanto, diferenças significativas entre as condições de tratamento térmico estudadas. No entanto, os tratamentos aumentam a dureza do aço 3207 em relação a condição STT.

5.5.2 Microdureza

Para a condição STT a microdureza foi medida nas fases austenita e ferrita enquanto para as condições de tratamento térmico a microdureza foi medida nas fases austenita não dissolvida, austenita de Widmanstätten e ferrita.

A microdureza para as condições tratadas a 1380°C (figura 56) e 1390°C (figura 57) apresentaram tendência similar quando as fases austenita não dissolvida, austenita de Widmanstätten e ferrita são comparadas.

Para as amostras termicamente tratadas a ferrita apresentou uma menor microdureza que as fases austenita não dissolvida e Widmanstätten [31]. Esse menor valor de microdureza pode estar relacionado com a partição de cromo e molibdênio durante o tratamento térmico, já que estes elementos causam endurecimento por solução sólida e tem teores reduzidos na ferrita após o tratamento térmico [13].

A microdureza das fases austenita não dissolvida e austenita de Widmanstätten apresentaram valores próximos considerando a margem de desvio padrão.

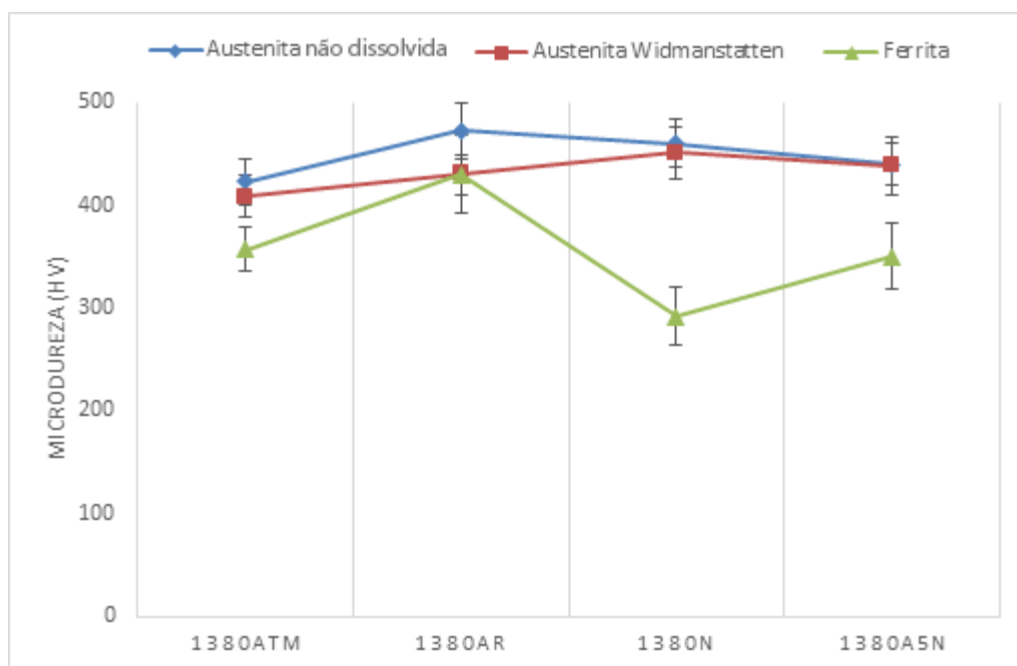


Figura 56: Microdureza das fases austenita não dissolvida, austenita de Widmanstätten e ferrita dos tratamentos térmicos a 1380°C.

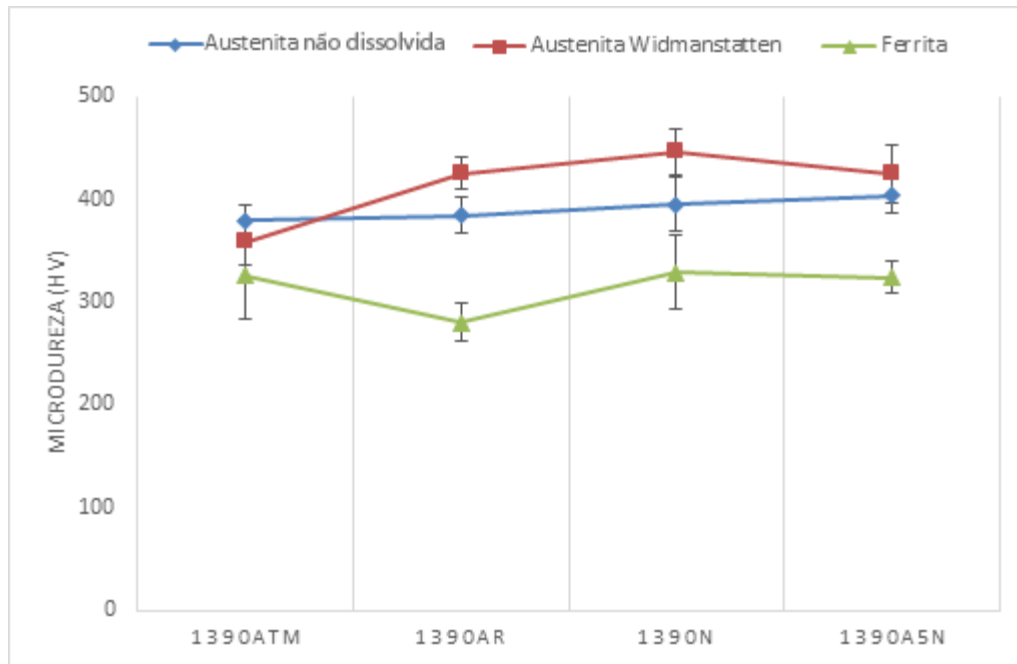


Figura 57: Microdureza das fases austenita não dissolvida, austenita de Widmanstätten e ferrita dos tratamentos térmicos a 1390°C.

Analisando a microdureza da austenita da condição STT em comparação com a microdureza da austenita não dissolvida e de Widmanstätten nas condições de tratamento a 1380°C (figura 58) e 1390°C (figura 59) percebe-se que a microdureza das diferentes morfologias de austenita apresentam leve aumento em relação a austenita presente na condição STT. Porém quando as margens de desvio padrão são levadas em consideração os valores de microdureza da austenita não dissolvida para a condição tratada a 1390°C (figura 59) se tornam bem próximos da austenita na condição STT.

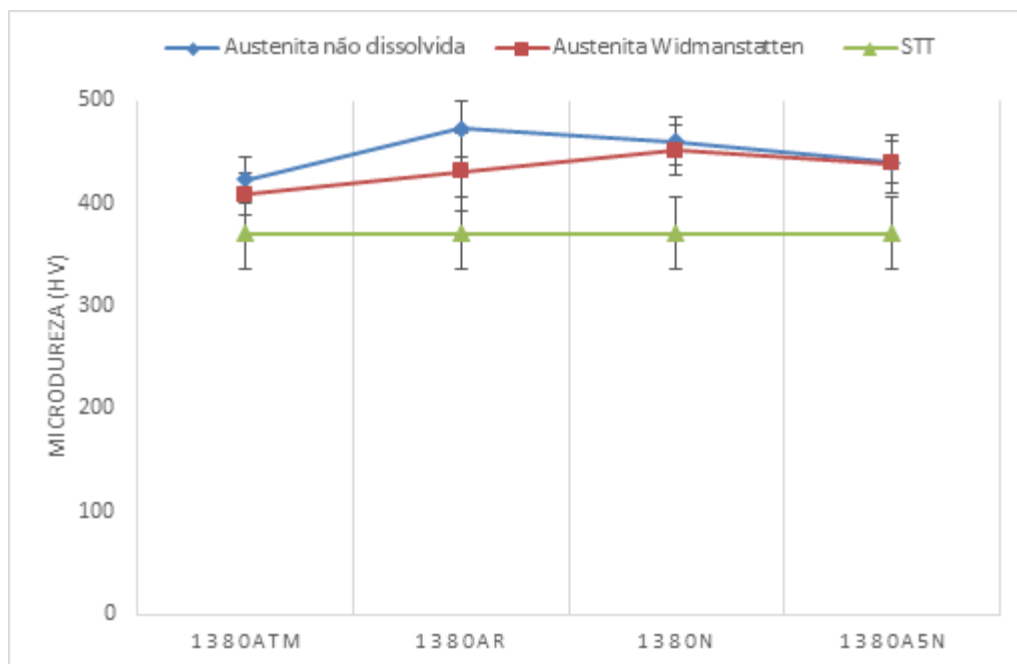


Figura 58: Comparação da microdureza da austenita das condições tratadas a 1380°C e STT.

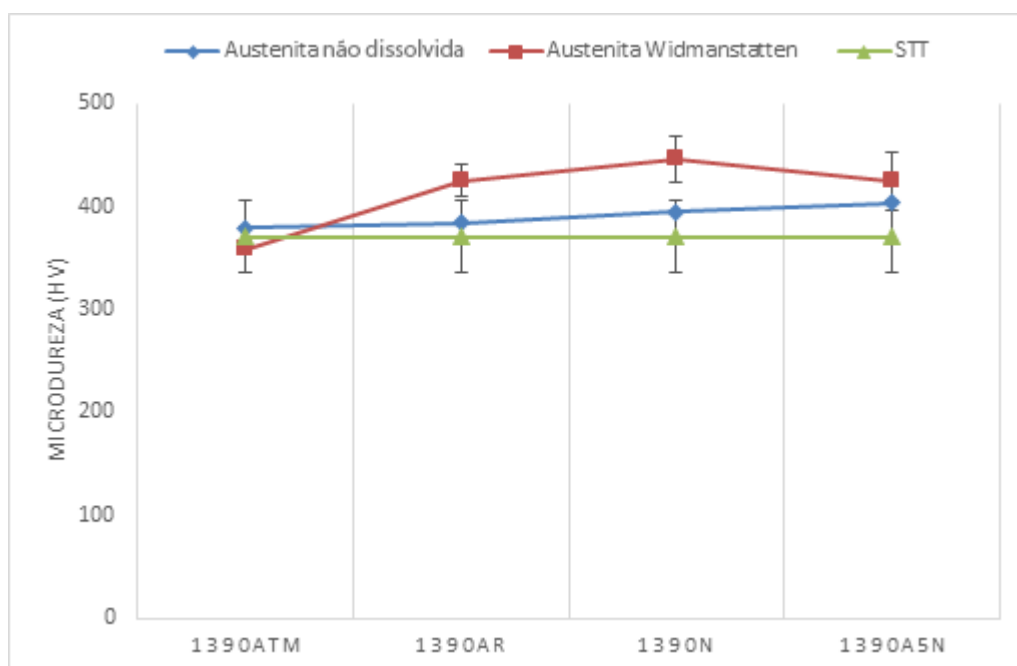


Figura 59: Comparação da microdureza da austenita das condições tratadas a 1390°C e STT.

Na condição de termicamente tratada a 1380°C a fase ferrítica quando comparada a amostra STT (figura 60) apresenta aumento da microdureza, além das margens de desvio padrão para a condição 1380Atm e 1380Ar. Este aumento pode estar relacionado com a precipitação de nitretos no interior do grão ferrítico causado pela rápida taxa de resfriamento [7].

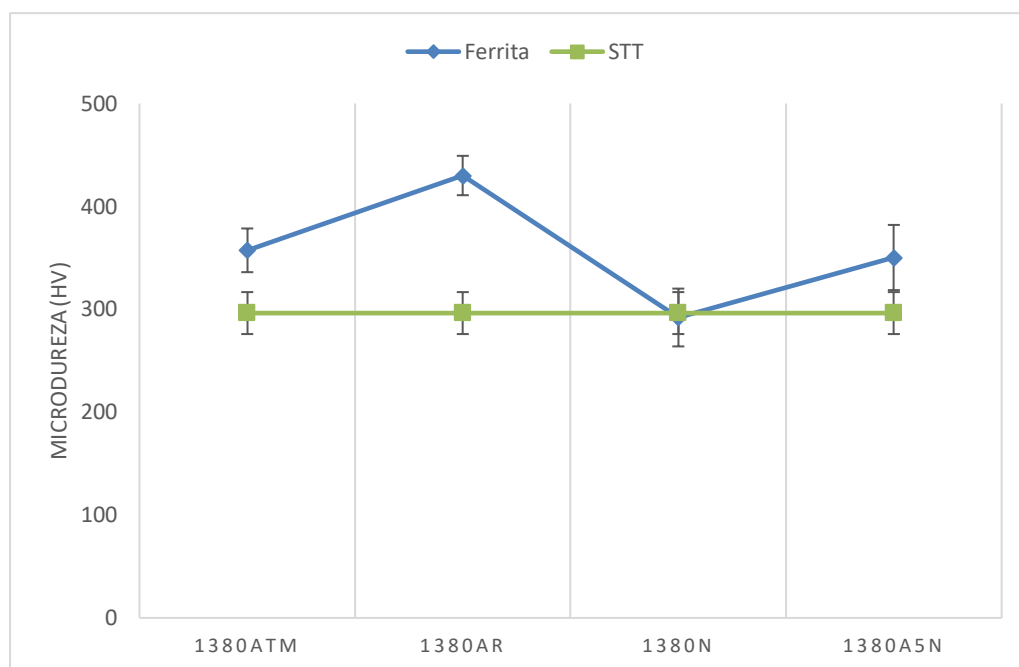


Figura 60: Comparação da microdureza da ferrita das condições tratadas a 1380°C e STT.

Na condição de termicamente tratada a 1390°C a fase ferrítica quando comparada a amostra STT (figura 61) a ferrita apresentou valores de microdureza próximos. Este resultado pode indicar uma menor precipitação de nitretos no interior dos grãos ferríticos devido à maior difusão de nitrogênio causada pelo aumento na temperatura, quando comparada as amostras tratadas a 1380°C.

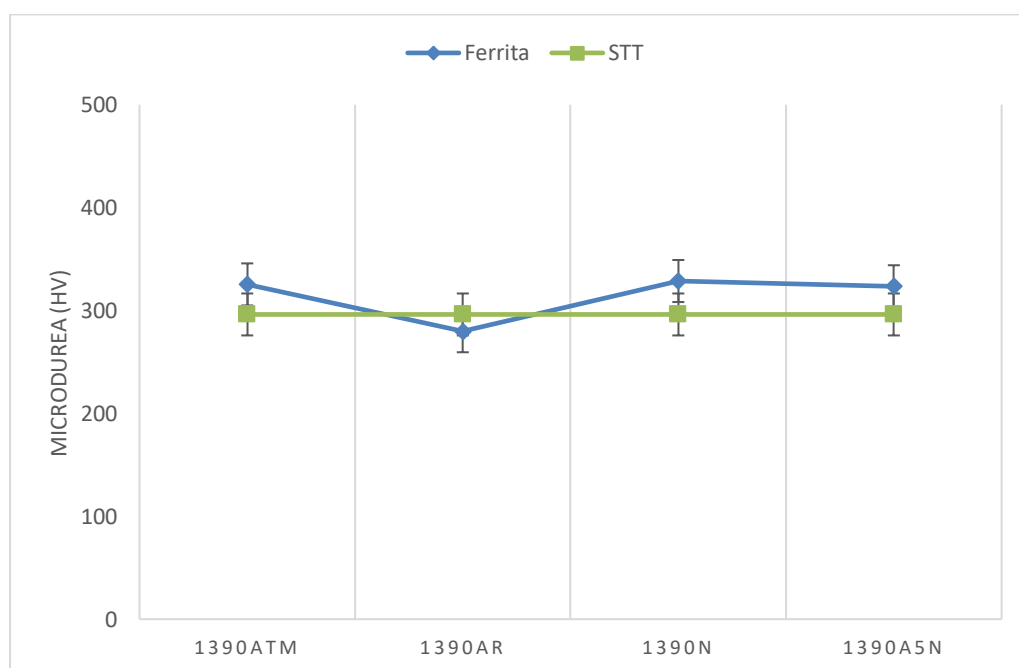


Figura 61: Comparação da microdureza da ferrita das condições tratadas a 1390°C e STT.

No processo de soldagem quando a utilização de um gás de proteção de argônio puro é comparada com a utilização de gás de proteção que consiste em mistura de argônio e nitrogênio, o último acarreta em leve aumento da microdureza da raiz de solda, do metal de adição e da ZTA, em relação as mesmas regiões quando soldadas utilizando um gás de proteção de argônio puro [7].

Para o tratamento isotérmico em atmosferas de argônio puro (1380Ar e 1390Ar) e mistura de argônio com 5% de nitrogênio (1380A5N e 1390A5N) o aumento de microdureza foi notada apenas entre as fases austenita de Widmanstätten tratadas a 1380°C (1380Ar com 430,4HV e 1380A5N com 438,4HV), ferrita e austenita não dissolvida tratadas a 1390°C (ferrita: 1390Ar com 279,9HV e 1390A5N com 323,6 HV; austenita não dissolvida: 1390Ar com 384,2HV e 1390A5N com 403,7HV)

5.6 Correlação entre Corrosão e Tratamentos Térmicos

O ensaio de corrosão de acordo com a norma ASTM G48 determina a susceptibilidade à corrosão por pites [40], após 72h de ensaio de imersão em solução de 6% de FeCl_3 . A condição que apresentou menor susceptibilidade a corrosão foi a condição de como recebida (STT), apresentando apenas 0,459% de perda de massa em relação ao seu peso inicial.

Quando as condições de tratamento térmico são comparadas se observa que para a temperatura de 1380°C há uma queda na resistência à corrosão (maior perda de massa) em relação a 1390°C. É sugerido que os resultados obtidos para as condições tratadas a 1390°C se devam a maior taxa de difusão de nitrogênio nesta temperatura e pela estrutura contínua formada por austenita alotriomórfica (figuras 62.e, 62.f, 62.g e 62.h). Esta estrutura, atua como uma rede impedindo a propagação de pites para além do grão onde o mesmo se inicia, uma vez que a fase austenítica possui maior resistência à corrosão, tornando as microestruturas obtidas nesta temperatura mais resistente à corrosão [33,44,47].

No que tange a resistência à corrosão, a condição que apresentou melhor resultado foi a 1390A5N, com a menor perda de massa (7,781%). Embora todas as condições tenham apresentado perda de massa, a condição tratada a 1380°C com argônio puro (1380Ar) apresentou a maior perda de massa com 15,086%.

Considerando as atmosferas utilizadas, a provável dessorção de nitrogênio durante os tratamentos com a atmosfera de argônio, está associado com a diferença de pressão parcial de nitrogênio da atmosfera de argônio puro e o teor de nitrogênio do aço [28]. As altas temperaturas dos tratamentos térmicos acarretam a rápida difusão de nitrogênio, ao mesmo tempo que a menor solubilidade do nitrogênio na ferrita, permite que durante a dissolução da austenita sob uma atmosfera de argônio puro a dessorção de nitrogênio ocorra. A perda de nitrogênio causada pela atmosfera de argônio puro dificulta a reformação da austenita durante o resfriamento e desloca a temperatura de dissolução da austenita primária para temperaturas mais baixas, causando queda na resistência à corrosão [25].

Como observado na literatura [30,47] o uso de atmosferas de argônio e 5% de nitrogênio apresentam melhor resistência à corrosão por pites do que atmosferas de argônio puro. Para o tratamento térmico a 1380°C a maior perda de massa (15,086%), ocorreu para o tratamento em atmosfera de argônio (1380Ar) e a menor perda de massa (9,603%) ocorreu para o tratamento em atmosfera de mistura de argônio e 5% de nitrogênio (1380A5N). Para o tratamento térmico a 1390°C, a perda de massa da amostra tratada em atmosfera de argônio puro (1390Ar) foi de 7,824%, enquanto a perda de massa para o tratamento com atmosfera de argônio e 5% de nitrogênio (1390A5N) foi de 7,781% de perda de massa, apresentando maior resistência a corrosão.

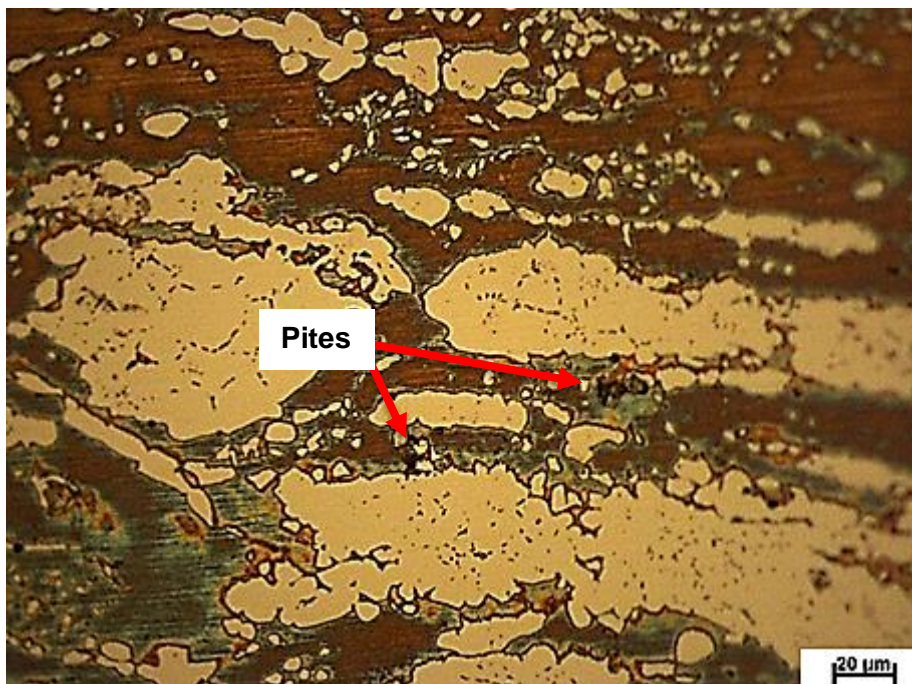
Na condição de tratamento ao ar atmosférico há baixa susceptibilidade a dessorção de nitrogênio, uma vez que a absorção ou dessorção de nitrogênio depende da pressão parcial do mesmo e da disponibilidade de nitrogênio atômico na superfície do aço, que é prejudicada pela presença de elementos como oxigênio e enxofre [25]. Comparativamente a susceptibilidade à corrosão do tratamento em ar atmosférico a 1380°C apresentou 11,841% de perda de massa.

A corrosão por pites em aço hiper duplex quando soldado com diferentes atmosferas ocorre por dois mecanismos de corrosão distintos. O conjunto ferrita e austenita forma a atividade micro galvânica no material, onde a ferrita se comporta como anodo enquanto a austenita se comporta como cátodo. A corrosão então se inicia na interface e se propaga para fase ferrítica, uma vez que esta apresenta menor resistência à corrosão [34,48].

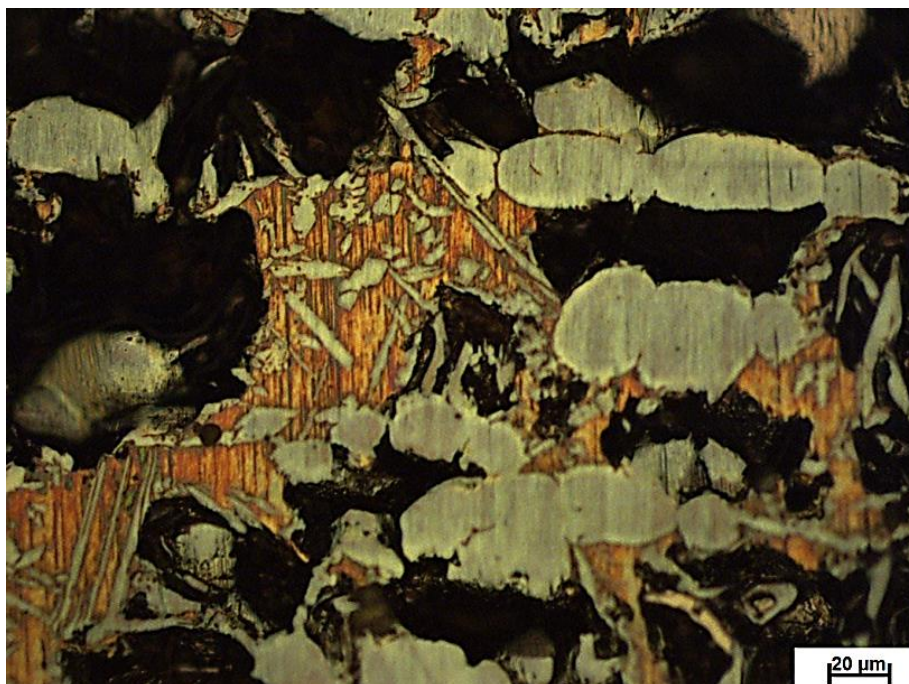
O outro mecanismo de corrosão por pites é a formação intragranular de nitretos de cromo (CrN e Cr_2N) também responsável pela queda na resistência à

corrosão do material. Nitretos em si, são ricos em Cr, Mo, N e Fe e a precipitação de nitretos provoca o empobrecimento em cromo de regiões adjacentes e quanto maior o volume do precipitado maior se torna a área das zonas empobrecidas. Os nitretos se precipitam intragranularmente na ferrita formando regiões catódicas enquanto as áreas ao redor, empobrecidas em elementos fundamentais para a resistência à corrosão se comportam como áreas anódicas formando uma microcélula galvânica [34,46,48,49].

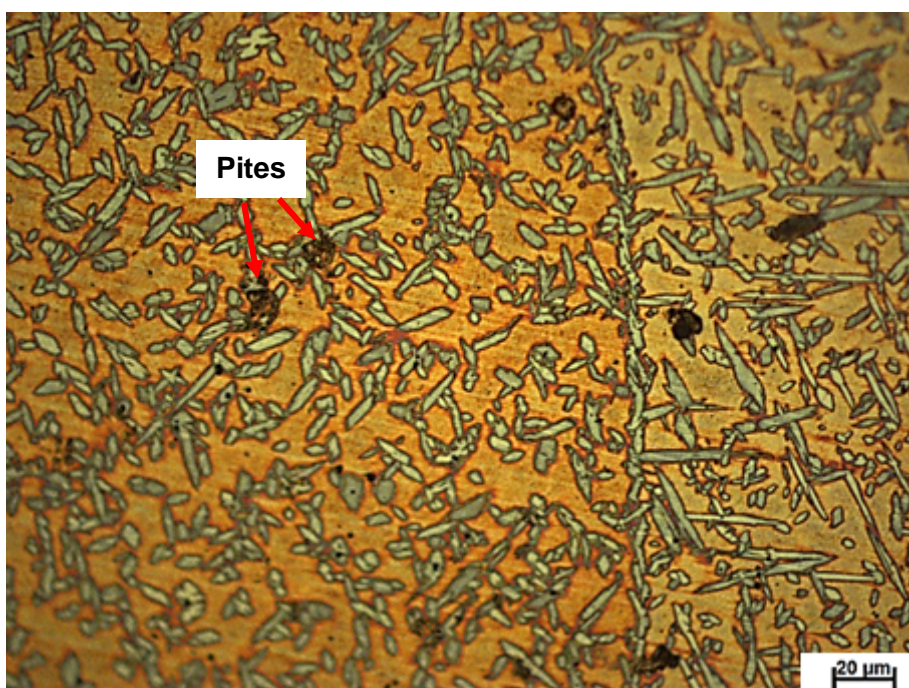
O efeito da corrosão nas amostras se mostrou dependente das atmosferas e temperaturas nas quais foram realizados os tratamentos térmicos. Na figura 62 são apresentadas micrografias de cada condição onde podem ser vistos os pites formados.



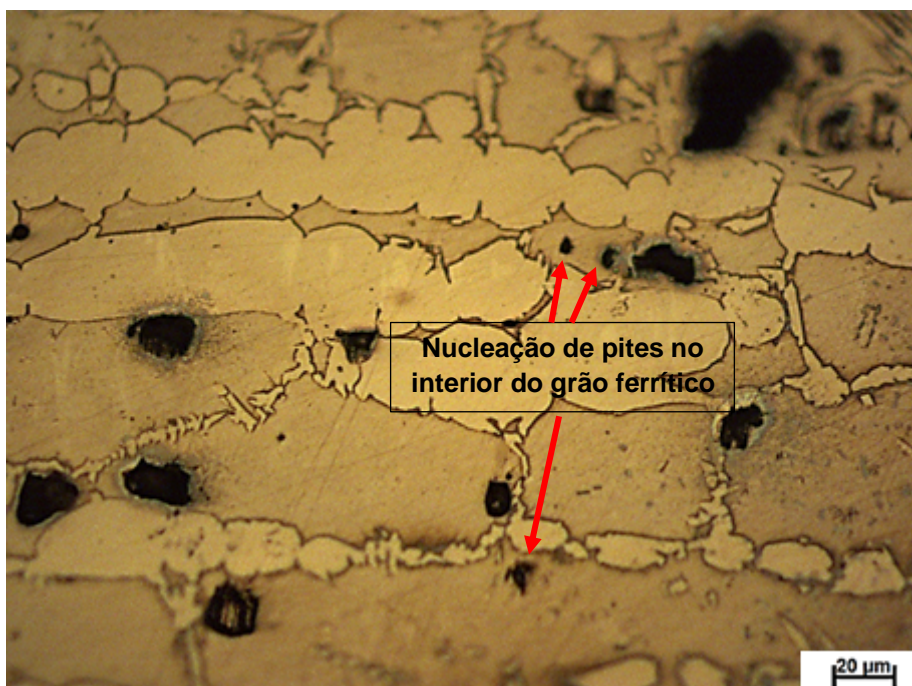
(a)



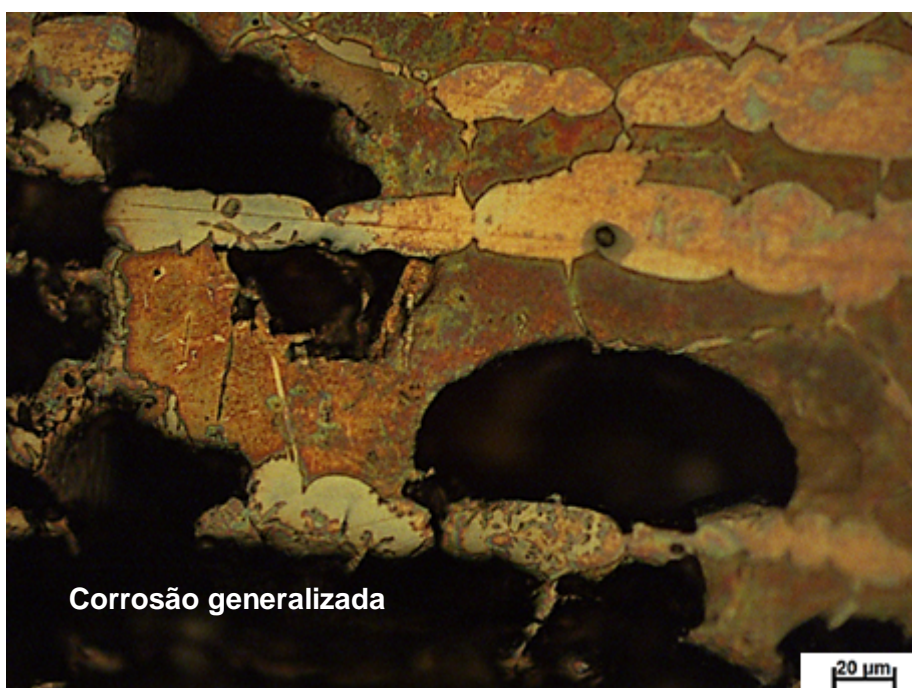
(b)



(c)



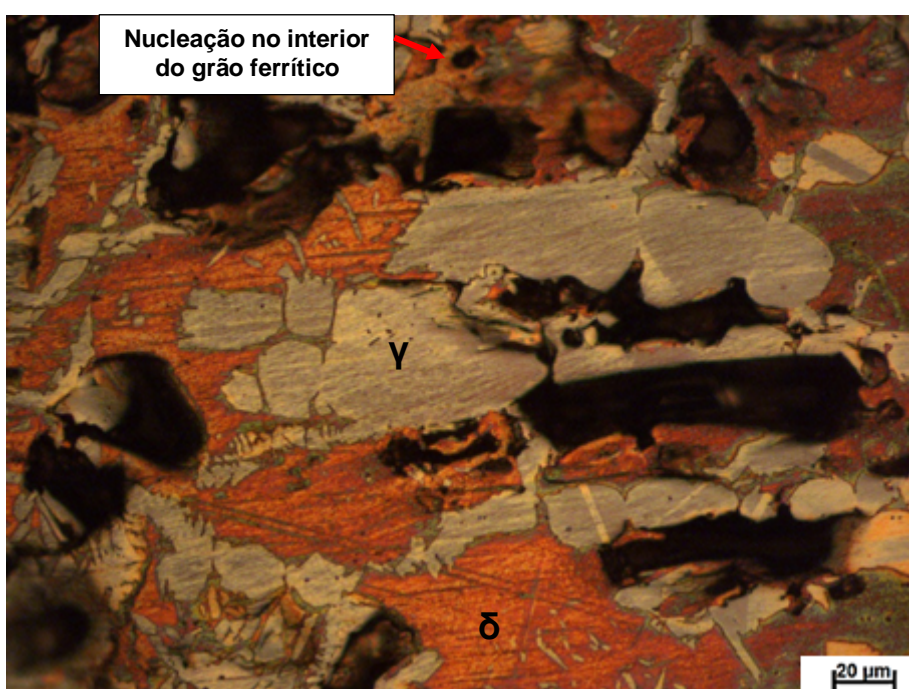
(d)



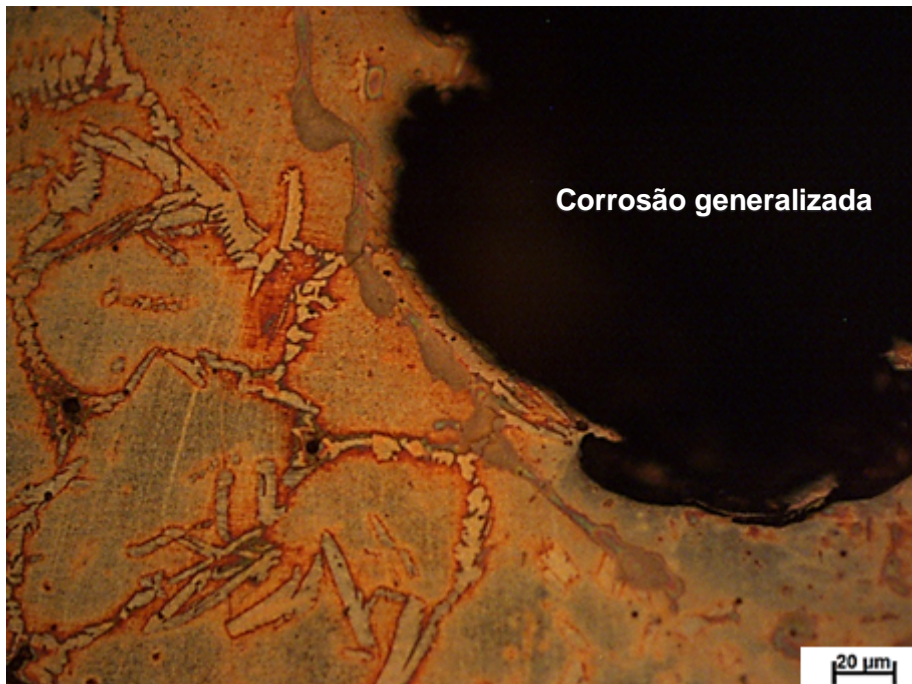
(e)



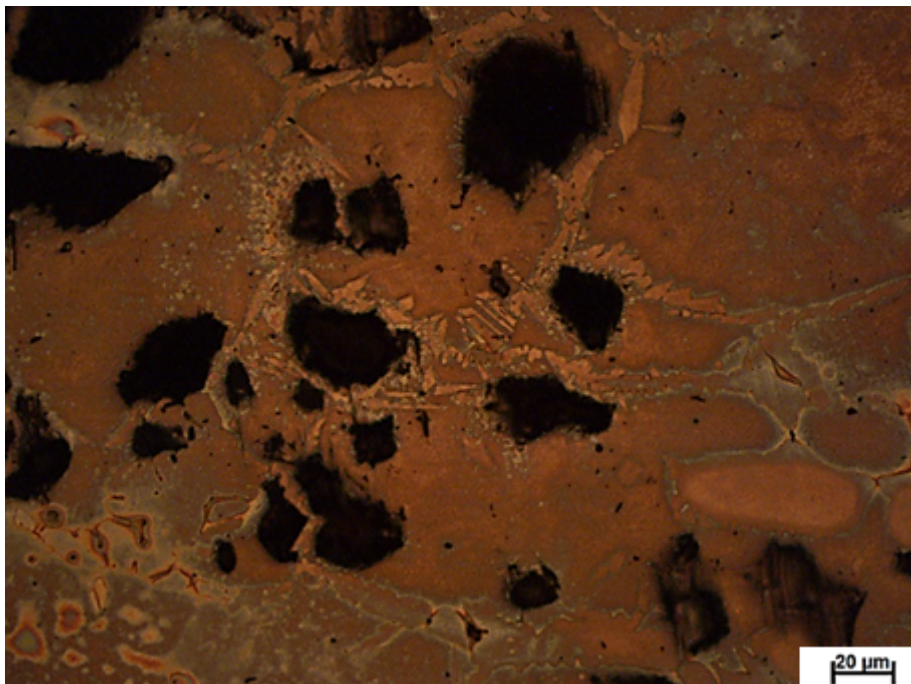
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 62: Aparecimento de pites em áreas preferenciais nas amostras. (a) STT; (b) 1380Atm; (c) 1380Ar; (d) 1380N; (e) 1380A5N; (f) 1390Atm; (g) 1390Ar; (h) 1390N; (i) 1390A5N.

Para todas as condições termicamente tratadas os pites foram iniciados em áreas de interface das fases austenita e ferrita (figura 62) ou dentro dos grãos ferríticos em áreas possivelmente adjacentes a precipitação de nitretos (figura 62.d e 62.g). As interfaces δ/γ apresentam maior tendência a corrosão devido ao

empobrecimento de elementos químicos causado pela partição dos mesmos entre austenita e ferrita [48,50].

Os pites se iniciam na interface das fases ferrita e austenita com propagação para o interior dos grãos ferríticos em todas as condições estudadas (figura 62). A corrosão ocorre preferencialmente na matriz ferrítica, enquanto a fase austenítica tem maior resistência à corrosão, se mantendo com grãos inicialmente não corroídos. Corrosão generalizada pode ser observada nas figuras 62.b, 62.e, 62.f, 62.g, 62.h.

A presença de inclusões também pode acentuar a corrosão por pites, já que as interfaces entre inclusões e matriz ferrítica se tornam locais propícios para a iniciação de pites. Os pites formados nas interfaces δ/γ podem ter se iniciado a partir das inclusões vistas na figura 54 [51].

5.6.1 Fração de Austenita em Função da Perda de Massa

A fase austenítica apresentou maior resistência à corrosão do que a fase ferrítica. A maior solubilidade de nitrogênio na fase austenita é um dos motivos para a maior resistência à corrosão por pites desta fase [15,33].

A condição com melhor resultado no ensaio de corrosão ASTM G48 foi a STT que apresentou apenas 0,459% de perda de massa e fração de austenita de 46,16% em sua seção longitudinal.

Na figura 63 é apresentada a correlação entre a fração da austenita total presente nas condições tratadas termicamente a 1380°C em função da perda de massa. A maior perda de massa de 15,086% foi obtida na condição 1380Ar, esta condição também apresentou a menor fração de austenita (32,03%).

As condições 1380N e 1380A5N apresentaram valores próximos de perda de massa e de percentual de austenita, essa maior resistência ao ensaio de corrosão se deve à influência da atmosfera de nitrogênio onde as condições foram tratadas, sendo possível a absorção do nitrogênio [31,44]. A norma ASTM G48 indica precisão mínima de 0,001g para a medição da perda de massa, apontando que apesar dos resultados próximos como a perda de massa de 9,616% para a condição 1380N e 9,603% para a condição 1380A5N, esta última seria a mais resistente à corrosão [38].

A condição 1380Atm, não sofre dessorção ou absorção de nitrogênio pelo meio, apresentando assim tanto perda de massa, quanto a fração de massa de valor intermediário quando comparado as outras condições [25].

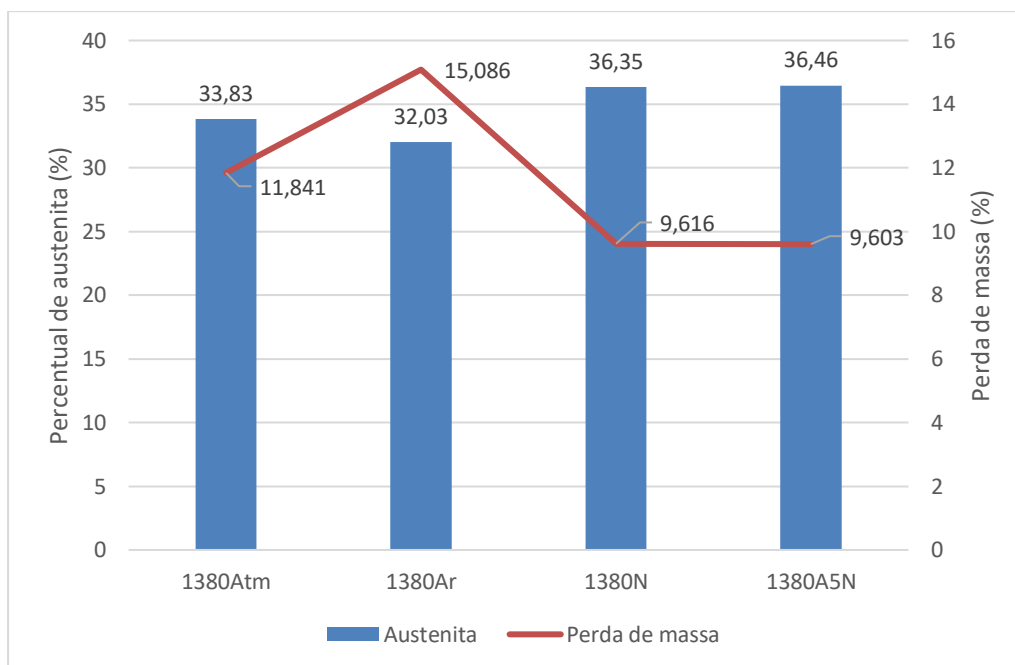


Figura 63: Gráfico da fração de fases da austenita em função da perda de massa para amostras tratadas termicamente a 1380°C.

A correlação entre a fração de austenita total e perda de massa para as condições tratadas a 1390°C (figura 64) não apresentou a mesma tendência para as condições tratadas a 1380°C (figura 63). A divergência de tendência tange principalmente a condição tratada em atmosfera de argônio (1390Ar), que diferentemente condição 1380Ar, apresentou valor de perda de massa inferior as condições tratadas em ar atmosférico e com atmosfera de nitrogênio puro.

As condições tratadas em atmosferas contendo nitrogênio apresentaram maiores frações de austenita total, com 1390N e 1390A5N apresentando 37,24% e 37,95% respectivamente. A condição 1390A5N apresentou a menor perda de massa (7,781%) entre todas as condições tratadas termicamente. Enquanto a amostra 1390N apresentou maior perda de massa (8,834%). O aumento da corrosão na condição 1390N, mesmo com um alto percentual de austenita pode ser devido à maior precipitação de nitretos influenciada pela atmosfera de 100% nitrogênio, uma vez que a maior concentração de nitrogênio causa maior precipitação de nitretos de cromo criando mais áreas empobrecidas de Cr e N [32].

Esta relação de fração de austenita total tão próxima e perdas de massa de valores divergentes corroboram com a hipótese de que a resistência à corrosão tem maior dependência da composição química da austenita.

A condição 1390Ar apresentou a menor fração de austenita total (31,92%) devido à dessorção de nitrogênio, apresentou perda de massa de apenas 7,824%. Essa perda de massa da condição 1390Ar pode estar relacionada menor precipitação de nitretos de cromo, já que há suposta dessorção de nitrogênio durante o tratamento térmico, reduzindo assim a quantidade de nitretos precipitados [25,32,44].

A condição 1390Atm, apresentou valor intermediário em relação a fração de austenita total quando comparada com as condições tratadas na atmosfera de argônio e nitrogênio [25,31]. Dentre as condições de tratamento térmico a 1390°C a que apresentou a maior perda de massa (9,932%) foi a condição 1390Atm.

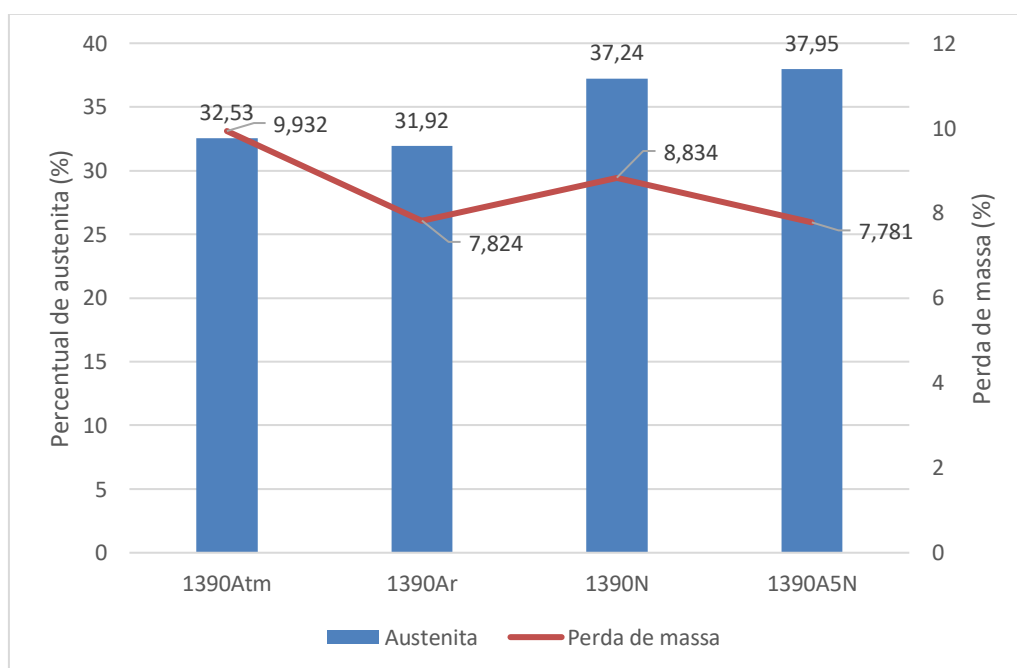


Figura 64: Gráfico da fração de fases da austenita em função da perda de massa para amostras tratadas termicamente a 1390°C.

As diferentes temperaturas apresentaram influência na resistência à corrosão. As condições de tratamento térmico a 1390°C apresentaram maior resistência à corrosão (menor perda de massa) que amostras tratadas a 1380°C. Embora apresentem a fração de austenita total próximas para as duas temperaturas considerando as mesmas atmosferas.

A maior resistência à corrosão e maior fração de fases da austenita da ocorrem para a condição tratada em atmosfera de argônio e 5% de nitrogênio em relação a atmosfera de argônio puro para as duas temperaturas, como observado na literatura [30,31].

A diferente tendência de perda de massa entre as duas temperaturas aponta para maior influência da composição química da austenita na resistência à corrosão.

5.6.2 Número Equivalente de Resistência à Pites (PRE_N) das Fases

A microestrutura obtida para as condições STT, 1380Atm e 1390Atm não apresentam indicativos de dessorção ou absorção de nitrogênio causadas pela atmosfera de tratamento térmico, e segundo a literatura o teor de nitrogênio da austenita para essas condições é constante [25]. O cálculo do teor de nitrogênio presente na fase austenítica pode ser calculado a partir da equação 11 [52], onde a solubilidade máxima do nitrogênio na ferrita é considerada como 0,05%.

$$N_\gamma = \frac{N_T - [(1-\gamma)N_\delta]}{\gamma} \quad (\text{Equação 11})$$

N_γ = Teor de nitrogênio teórico da austenita;

N_T = Teor de nitrogênio no aço;

N_δ = Teor de nitrogênio teórico da ferrita;

γ = Fração volumétrica de austenita.

As demais condições de tratamento térmico não podem ser calculadas corretamente a partir da equação 11 sem antes realizar análise de nitrogênio. O teor de nitrogênio da amostra (N_T) pode ser diferente do medido na análise de composição química (0,33%), uma vez que é sugerido que essas demais condições sofram dessorção ou absorção de nitrogênio influenciada pela atmosfera de tratamento térmico [25]. Seria necessária análise de nitrogênio nas condições de tratamento com atmosferas contendo argônio e nitrogênio para verificar se o teor de nitrogênio (N_T) presente nas amostras apresentou variação.

A tabela 35 apresenta os resultados do teor teórico de nitrogênio na fase austenítica para as condições STT, 1380Atm e 1390Atm, calculados utilizando a equação 11.

Tabela 35: Teor de nitrogênio teórico na austenita, %		
STT	1380Atm	1390Atm
0,67	0,88	0,91

Através da análise de EDS, do teor teórico da ferrita e da austenita (tabela 35) o PRE_N destas fases podem ser calculados utilizando a equação 1. A tabela 36 apresenta os resultados do cálculo do PRE_N das fases.

Tabela 36: PRE_N das fases austenita e ferrita					
STT		1380Atm		1390Atm	
PRE_γ	PRE_δ	PRE_γ	PRE_δ	PRE_γ	PRE_δ
52,65	48,34	54,96	42,18	58,85	43,54

Os valores calculados para o PRE_δ são inferiores ao PRE_γ para cada uma das condições acima mencionada (figura 65). Estes valores indicam a tendência da corrosão por pites se iniciar e propagar na fase ferrítica devido à esta fase apresentar menor resistência à corrosão por pites [53].

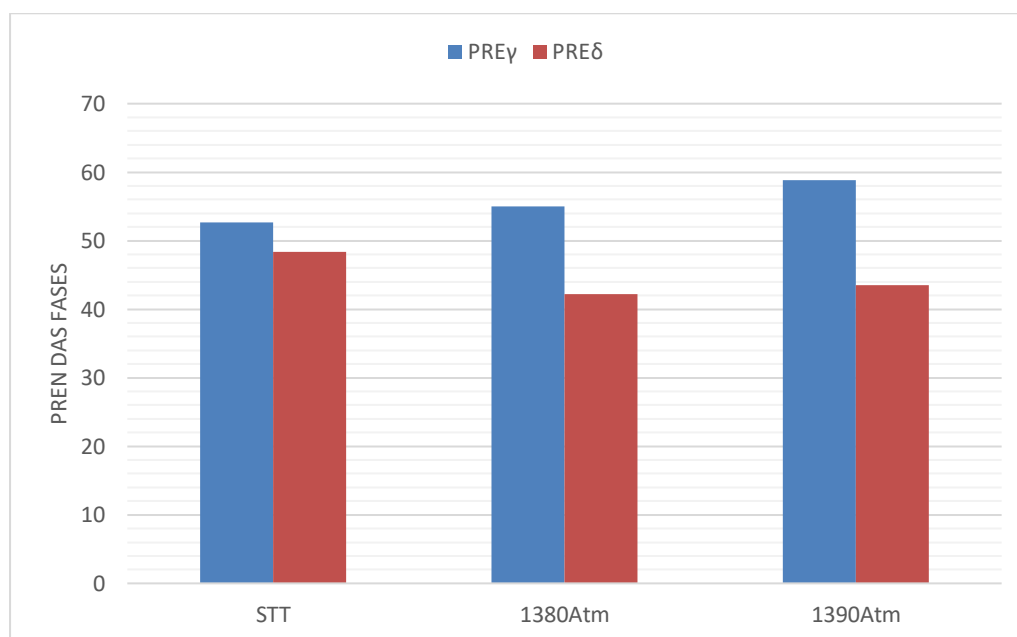


Figura 65: Representação gráfica do PRE_N da austenita e ferrita para as condições STT, 1380Atm e 1390Atm.

O PRE_{δ} de maior valor corresponde a condição STT (48,34), indicando maior resistência à corrosão por pites da fase ferrítica em comparação a 1380Atm e 1390Atm. Estes resultados estão em acordo com os resultados obtidos no ensaio de corrosão ASTM G48, onde a condição STT sofreu a menor perda de massa.

O menor PRE_N foi aquele obtido para a ferrita (PRE_{δ}) da condição 1380Atm (42,18), apresentando maior perda de massa com 11,841%, enquanto a condição 1390Atm apresentou 43,54, com perda de massa de 9,932%. Os cálculos do PRE_N das fases corroboram os resultados obtidos no ensaio corrosão. Quanto menor o PRE_{δ} maior foi a perda de massa de determinada condição durante o ensaio de corrosão.

6 Conclusões

Para todas as condições de tratamento térmico a morfologia de fases apresentada incluiu austenita não dissolvida, austenita alotriomórfica, austenita de Widmanstätten, austenita intragranular e nitretos de cromo dispersos na matriz ferrítica.

Não foi atingida a temperatura de ferritização completa para o aço UNS S33207. Todas as condições de tratamento térmico apresentaram austenita não dissolvida.

A fração de austenita não dissolvida durante o tratamento térmico apresenta variação com a temperatura. Tratamentos térmicos a 1380°C apresentam maiores frações de austenita não dissolvida, enquanto para tratamentos a 1390°C menores frações são observadas. As diferentes atmosferas também influenciam as frações de austenita não dissolvida. Atmosferas de argônio acarretaram em menores frações de austenita não dissolvida, enquanto atmosferas contendo nitrogênio apresentaram maiores frações desta fase.

A austenita total apresentou menores frações de fase para as condições tratadas em atmosfera de argônio e em ar atmosférico. Atmosferas contendo nitrogênio apresentaram maiores frações de austenita total. Apesar das diferentes temperaturas as frações desta fase se mostraram próximas para mesma atmosfera.

As durezas das amostras em todas as condições de tratamento térmico apresentaram aumento em relação a condição sem tratamento térmico.

A microdureza das diferentes morfologias de austenita apresentaram valores próximos entre si e superiores a microdureza da ferrita para todas as condições tratadas termicamente.

A corrosão se iniciou nas interfaces δ/γ e no interior dos grãos ferríticos com propagação na ferrita para todas as condições estudadas.

A condição com melhor resistência à corrosão foi a STT. Na condição de termicamente tratadas, tratamentos a 1390°C apresentaram maior resistência a corrosão do que tratamentos a 1380°C para as mesmas atmosferas.

No que tange as atmosferas, os melhores resultados de resistência a corrosão foram obtidos nas condições tratadas em atmosferas contendo argônio e 5% de nitrogênio. A menor perda de massa e em consequência a maior resistência à corrosão por pites no meio de cloretos foi da condição 1390A5N.

É sugerido que ocorra maior influência da composição química da austenita na resistência à corrosão por pites do que da fração de austenita total presente para cada condição de tratamento térmico.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Análise de nitrogênio para confirmar a dessorção ou absorção nas condições de tratamento térmico
- Análise do percentual volumétrico da ferrita utilizando ferritoscópio
- Determinar a taxa de resfriamento do tratamento térmico
- Mapeamento de grão e análise da orientação cristalográfica das diferentes condições utilizando o EBSD.
- Análise aprofundada dos nitretos formados nas diferentes condições de tratamento térmico
- Determinar a temperatura crítica de pites para cada condição
- Análise da corrosão após tratamento térmico de solubilização

8 Referências Bibliográficas

- 1 CHAI, Guocai et al. Hyper duplex stainless steel for deep subsea applications. **Stainless Steel World**, [s.i.], p.27-33, mar. 2009.
- 2 JAVAHERDASHTI, Reza; NWAHOA, Chikezie; TAN, Henry (Ed.). **Corrosion and Materials**: in the Oil and Gas Industries. Boca Raton: Crc Press, 2013.
- 3 CHAI, G.; KANGAS, P.. **HYPER-DUPLEX STAINLESS STEELS**. [S.I.]: Sandvik, 2008. 19 p
- 4 KIVISÄKK, U.h.; EIDHAGEN, J.; JUHLIN, A.. UNS S33207 – A NEW HYPER DUPLEX STAINLESS STEEL FOR UMBILICALS. In: CORROSION 2009, Atlanta. **NACE-09076**. Atlanta: Nace International, 2009. p. 1 - 8.
- 5 KANGAS, P.; CHAI, G.. Use of Advanced Austenitic and Duplex Stainless Steels for Applications in Oil & Gas and Process Industry. **Advanced Materials Research**, [S.I.], v. 794, p.645-669, set. 2013. Trans Tech Publications,Ltd..<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.794.645>.
- 6 KARLSSON, L.. Welding Duplex Stainless Steels — A Review Of Current Recommendations. **Welding In The World**, [S.I.], v. 56, n. 5-6, p.65-76, maio 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03321351>.
- 7 ZHANG, Z. et al. Effects of nitrogen in shielding gas on microstructure evolution and localized corrosion behavior of duplex stainless steel welding joint. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 404, p.110-128, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.252>.
- 8 SALES, A. M.; WESTIN, E. M.; COLEGROVE, P.. Effect of nitrogen in backing gas on duplex root weld properties of heavy-walled pipe. **Welding In The World**, [S.I.], v. 60, n. 5, p.877-882, 22 abr. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40194-016-0347-3>.
- 9 KRAUSS, G.. **Steels**: Processing, Structure and Performance. Materials Park: ASM International, 2005. 602 p.
- 10 ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL., S. (ed.). Duplex Stainless Steel. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. 447 p.
- 11 KNYAZEVA, M.; POHL, M.. Duplex Steels: Part I. **Metallography, Microstructure, And Analysis**, [s.i.], v. 2, n. 2, p.113-121, abr. 2013.

- Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s13632-013-0066-8>.
- 12 MCGUIRE, Michael. **Stainless Steels For Design Engineers**. Materials Park: ASM International, 2008.
 - 13 NILSSON, J. O. Superduplex Stainless Steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 685-700, 1992.
 - 14 HEIDERSBACH, R.. **Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010
 - 15 GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels: Microstructures, Properties Applications**. Cambridge: Abington Publishing, 1997.
 - 16 IMO A (org.). **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**. 3. ed. Londres: International Molybdenum Association, 2014.
 - 17 ASTM A789/A789M – 17a. **Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service**. ASTM International. West Conshohocken. 2017.
 - 18 LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. 353-354 p.
 - 19 SILVA, A. L. C.; MEI, P. R.. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. Sumaré: Eletrometal S. A. Metais Especiais, 1988.
 - 20 CHAIL, G.; KANGAS, P.. Super and Hyper Duplex Stainless Steels: Structures, Properties and Applications. **Procedia Structural Integrity**, [s.l.], v. 2, p.1755-1762, 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.221>.
 - 21 MAGALHÃES, C. H. X. M.; FARIA, G. L.; LAGOEIRO, L. E; SILVA, J. D.. Characterization of the Austenite Reformation Mechanisms as a Function of the Initial Ferritic State in a UNS S32304 Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, [s.l.], v. 20, n. 6, p.1470-1479, 17 ago. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1122>.
 - 22 KURODA, T.; IKEUCHI, K.; KITAGAWA, Y.. Role of Austenite in Weld Toughness of Super Duplex Stainless Steel. **Welding In The World**, [s.l.], v. 49, n. 5-6, p.29-33, maio 2005. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03263407>.
 - 23 SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R.. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. **Materials Science And Engineering:**

- A, [s.l.], v. 418, n. 1-2, p.250-256, fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.11.025>.
- 24 CRONEMBERGER, M. E. R.; NAKAMATSU, S.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E.; MARIANO, N. A.. Effect of Cooling Rate on the Corrosion Behavior of As-Cast SAF 2205 Duplex Stainless Steel After Solution Annealing Treatment. **Materials Research**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.138-142, 23 out. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.352114>.
 - 25 PETTERSSON, N.; WESSMAN, S.; HERTZMAN, S.; STUDER, A.. High-Temperature Phase Equilibria of Duplex Stainless Steels Assessed with a Novel In-Situ Neutron Scattering Approach. **Metallurgical And Materials Transactions A**, [s.l.], v. 48, n. 4, p.1562-1571, 20 jan. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-016-3953-1>.
 - 26 PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E.. Phase Transformations in Metals and Alloys. 2. ed. [s.l.]: Springer-science+business Media,, 1992. 528 p.
 - 27 HOSSEINI, V. A.; WESSMAN, S.; HURTIG, K.; KARLSSON, L.. Nitrogen loss and effects on microstructure in multipass TIG welding of a super duplex stainless steel. **Materials & Design**, [s.l.], v. 98, p.88-97, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.011>.
 - 28 R. Wiktorowicz and J. Crouch, “**Shielding Gas Developments for TIG Welding of Duplex and Super Duplex Stainless Steels**,” Welding and Metal Fabrication, 62(9), (1993), 379
 - 29 LAI, R.; CAI, Y.; WU, Y.; LI, F.; HUA, X.. Influence of absorbed nitrogen on microstructure and corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel joint processed by fiber laser welding. **Journal Of Materials Processing Technology**, [s.l.], v. 231, p.397-405, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.01.016>.
 - 30 JANG, S.; KIM, S.; LEE, I.; PARK, Y.. Effect of Shielding Gas Composition on Phase Transformation and Mechanism of Pitting Corrosion of Hyper Duplex Stainless Steel Welds. **Materials Transactions**, [s.l.], v. 52, n. 6, p.1228-1236, 2011. Japan Institute of Metals. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.m2010414>.
 - 31 BETINI, E. G.; GOMES, M. P.; MUCSI, C. S.; ORLANDO, M. T. D'Azeredo; LUZ, T. S.; AVETTAND-FÈNOËL, M.; ROSSI, J. L.. Effect of Nitrogen Addition to Shielding Gas on Cooling Rates and in the Microstructure of Thin Sheets of Duplex Stainless Steel Welded by Pulsed Gas Tungsten Arc

- Welding Process. **Materials Research**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.1-9, 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0247>.
- 32 SÄFSTEN, A. **Quantitative Phase Analysis of Duplex Stainless Steel a Function of Heat Treatment**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Física, Luleå University Of Technology, Luleå, 2009.
 - 33 KIM, S.; JANG, S.; LEE, I.; PARK, Y.. Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 53, n. 5, p.1939-1947, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.013>.
 - 34 ÖRNEK, C.; ENGELBERG, D. L.. Correlative EBSD and SKPFM characterisation of microstructure development to assist determination of corrosion propensity in grade 2205 duplex stainless steel. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 51, n. 4, p.1931-1948, 28 out. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-015-9501-3>.
 - 35 ASTM A923 – 14. **Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels**. ASTM Internacional. West Conshohocken. 2014.
 - 36 ASTM E407 – 07. **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**. **ASTM International**. West Conshohocken. 2015
 - 37 BRAMFITT, B. L.; BENSCOTER, A. O.. **Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels**. Materials Park: ASM International, 2002.
 - 38 ASTM E112 – 13. **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size 2013**. ASTM Internacional. West Conshohocken. 2013
 - 39 ASTM E384 – 17. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**. ASTM Internacional. West Conshohocken. 2017.
 - 40 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
 - 41 WESTIN, E. M.. **Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101®**. 2010. 65 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais e Engenharia, Royal Institute Of Technology, Estocolmo, 2010.

- 42 CRONEMBERGER, M. E. R.; MARIANO, N. A.; COELHO, M. F.c.; PEREIRA, J. N.; RAMOS, E. C.t.; MENDONÇA, R.; NAKAMATSU, S.; MAESTRELLI, S. C.. Study of Cooling Rate Influence on SAF 2205 Duplex Stainless Steel Solution Annealed. **Materials Science Forum**, [s.l.], v. 802, p.398-403, dez. 2014. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.802.398>.
- 43 YANG, Y.; YAN, B.; LI, J.; WANG, J.. The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 53, n. 11, p.3756-3763, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.022>.
- 44 MUÑOZ, A. I.; ANTÓN, J. G.; GUIÑÓN, J. L.; HERRANZ, V. P.. Effect of Nitrogen in Argon as a Shielding Gas on Tungsten Inert Gas Welds of Duplex Stainless Steels. **Corrosion**, [s.l.], v. 61, n. 7, p.693-705, jul. 2005. NACE International. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3278204>.
- 45 NILSSON, J. O.; WILSON, A.. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials Science And Technology**, [s.l.], v. 9, n. 7, p.545-554, jul. 1993. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1993.9.7.545>.
- 46 ZHANG, Z.; JING, H.; XU, L.; HAN, Y.; ZHAO, L.; ZHANG, J.. Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 394, p.297-314, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.047>.
- 47 BHATT, R. B.; KAMAT, H. S.; GHOSAL, S. K.; DE, P. K.. Influence of nitrogen in the shielding gas on corrosion resistance of duplex stainless steel welds. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, [s.l.], v. 8, n. 5, p.591-597, out. 1999. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-999-0014-6>.
- 48 FEMENIA, M.; CANALIAS, C.; PAN, J.; LEYGRAF, C.. Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and Magnetic Force Microscopy for Characterization of Duplex Stainless Steels. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 150, n. 6, p.B274-B281, 2003. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1572482>.
- 49 GARZÓN, C. M.; SERNA, C. A.; BRANDI, S. D.; RAMIREZ, A. J.. The relationship between atomic partitioning and corrosion resistance in the

- weld-heat affected zone microstructures of UNS S32304 duplex stainless steel. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 42, n. 21, p.9021-9029, 20 jul. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-1881-6>.
- 50 BETTINI, E. et al. Study of Corrosion Behavior of a 2507 Super Duplex Stainless Steel: Influence of Quenched-in and Isothermal Nitrides. **International Journal Of Electrochemical Science**, Estocolmo, v. 8, p.61-80, nov. 2013.
- 51 JEON, S.; KIM, S.; LEE, I.; PARK, J.; KIM, K.; KIM, J.; PARK, Y.. Effects of copper addition on the formation of inclusions and the resistance to pitting corrosion of high performance duplex stainless steels. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 53, n. 4, p.1408-1416, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.005>.
- 52 PEREIRA, G. B. H.. **Correlação entre Porcentagem de Fases, Taxa de Resfriamento e Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex**. 2019. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019
- 53 DENG, B.; JIANG, Y.m.; GAO, J.; LI, J.. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super-duplex stainless steel. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 493, n. 1-2, p.461-464, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.127>.

Anexo I



RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 18070890QUI

FL. 1/1

Empresa interessada : **FACULDADES CATÓLICAS**

Rua Marquês de São Vicente, 225 - Prédio Kardeal Leme - 5º Andar 501L, DEMA - Gávea - Distrito Rio de Janeiro /RJ.

Pedido de ensaio : 001161

Natureza do trabalho : **ANÁLISE QUÍMICA.**

Informações fornecidas pelo interessado sobre o material ensaiado:

QUANTIDADE.....: 01 Meia cana # 10,6mm

IDENTIFICAÇÃO.....: SAF 3207 HD / CN: 522487 / 51919-9


RESULTADOS OBTIDOS
COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)

Carbono	(C)	0,021
Silício	(Si)	0,322
Manganês	(Mn)	0,71
Fósforo	(P)	0,013
Enxofre	(S)	0,0052
Cromo	(Cr)	29,82
Níquel	(Ni)	7,31
Molibdênio	(Mo)	3,45
Alumínio	(Al)	0,0094
Cobre	(Cu)	0,151
Cobalto	(Co)	0,084
Titânio	(Ti)	0,0093
Nióbio	(Nb)	0,0065
Vanádio	(V)	0,059
Tungstênio	(W)	0,046
Chumbo	(Pb)	<0,0030
Boro	(B)	0,0012
Estanho	(Sn)	0,0050
Arsênio	(As)	0,011
Bismuto	(Bi)	<0,0015
Cálcio	(Ca)	0,0012
Ferro	(Fe)	58,0
Nitrogênio	(N)	0,33

Espectrômetro de Emissão Óptica: SpectroMaxx - Identificação MTC 2050 - Certificado Spectro Sul Americana Nº 121411/06 e 18022016-A - Válido até 02/2019

Procedimento MTC: PO-301.

Normas de Referências: ASTM A 751, ed 2014a.

Locais e Datas dos Ensaios: **Rio de Janeiro, 17 de Julho de 2018.****São Paulo, 23 de Julho de 2018.**

Emissão do Relatório: Rio de Janeiro, 23 de Julho de 2018.

LAU GEBRIM GECKLER
Gerente Técnico de Laboratório

Os resultados apresentados no presente documento têm significação restrita e se aplicam somente ao objeto ensaiado ou calibrado. A sua reprodução, total ou parcial, só poderá ser feita mediante prévia autorização do laboratório emissor.

RE 301.1-REV.01

BF

Materials Test Center Ltda.
Rua Leopoldino de Oliveira, 392 - Madureira - Rio de Janeiro - RJ - CEP 21360-060 - Tel.: (21) 3830-0011 / 2451-9599
mtc@laboratoriomtc.com.br www.laboratoriomtc.com.br