



Thiago Gonçalves Mesquita Ribeiro

**Caracterização por EBSD de Aços Inoxidáveis UNS
S32304 e UNS S32750 Submetidos a Diferentes
Tratamentos Térmicos**

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 2021



Thiago Gonçalves Mesquita Ribeiro

**Caracterização por EBSD de Aços Inoxidáveis UNS
S32304 e UNS S32750 Submetidos a Diferentes
Tratamentos Térmicos**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e de Processos Ambientais da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof.^a Ivani de Souza Bott

Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Luis Felipe Guimarães de Souza

Departamento de Engenharia Mecânica – CEFET-RJ

Prof. Jorge Carlos Ferreira Jorge

Departamento de Engenharia Mecânica – CEFET-RJ

Prof. Julio Cesar Spadotto

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof.^a Cilene Labre Alves da Silva

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF

Rio de Janeiro, 26 de abril de 2021

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização do autor, da orientadora e da universidade.

Thiago Gonçalves Mesquita Ribeiro

Graduou-se em Engenharia de Produção na UCAM (Universidade Cândido Mendes) em 2017. As áreas de atual interesse são Metalurgia, Ciência dos Materiais, Corrosão e Microscopia eletrônica.

Ficha Catalográfica

Ribeiro, Thiago Gonçalves Mesquita

Caracterização por EBSD de aços inoxidáveis UNS S32304 e UNS S32750 submetidos a diferentes tratamentos térmicos / Thiago Gonçalves Mesquita Ribeiro; orientadora: Ivani de Souza Bott. – 2021.

167 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) –Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2021.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Aços inoxidáveis duplex. 3. EBSD. 4. Pites. 5. Relações de orientação. 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

Agradeço primeiramente a Yahweh por todas as forças que me deu em momentos de solidão e tristeza, sabendo que por ele e para ele são todas as coisas.

À minha esposa Marcella Mesquita e minha mãe Janaina Gonçalves, por terem sido a mão de Deus nessa terra e por me darem orgulho de terem feito parte da minha história. Vocês sabem a minha origem e onde cheguei, projeto de fracasso vindo da comunidade e hoje posso dizer que os pilares do amor construíram essa ponte do sucesso.

À minha orientadora Ivani Bott por todo conhecimento científico compartilhado nessa dissertação e compreensão fornecida no decorrer da minha trajetória. Não tenho palavras para expressar o quão grato e orgulhoso sou por ter aprendido com a Sr.^a, seu exemplo me motivou em momentos difíceis, e ser seu orientado é o maior título que alguém poderia ter.

Ao meu Pai Nilton Luiz Mesquita Ribeiro pelas orações na madrugada por minha vida.

À PUC-RIO e a CAPES pelos auxílios concedidos, sem os quais esta pesquisa não poderia ter sido realizada.

O autor agradece ao LABNANO / CBPF pelo suporte técnico durante microscopia eletrônica.

Ao Julio Spadotto por toda dedicação empenhada para que a pesquisa pudesse avançar, horas de sono perdida e tempo empenhado em frente ao

microscópio fazem do fruto de um trabalho científico uma parceria duradoura.

À Cilene Labre pela dedicação e apoio mesmo sem nenhuma responsabilidade com a pesquisa, se mostrou prestativa e dedicada para o avanço científico.

A todos os meus professores em especial ao Prof Roberto de Avillez, Sidney Paciornik, José Carlos D'Abreu e André Linhares Rossi pela confiança na pesquisa e na minha pessoa nessa trajetória.

Ao Professor Luís Felipe Guimarães de Souza e ao Professor Matheus Campolina Mendes pelo apoio fornecidos nas análises no CEFET e boas sugestões.

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

Agradeço ao Gustavo Balderramas Hulpan Pereira pelo início do projeto de pesquisa que pode ser explorado através de outras técnicas.

Agradeço ao José Eduardo Amarante pelo apoio na pesquisa de forma remota e pelos bons períodos de almoço juntos, a Carmem Façanha pela apoio e compreensão fornecidos em todos os aspectos.

Aos amigos que construí nessa trajetória. Maria Clara pelo carinho e apoio fornecidos em nossos cafés e por ser um exemplo para minha vida; a Camilla Bragança pela surpreendente oportunidade de ter uma pessoa tão incrível ao meu lado em momentos difíceis; ao Mário Nogueira por ter sido um amigo que me tanto auxiliou no meio acadêmico e que me traz orgulho sua amizade; a Fabi pelo empenho em me dar um suporte inicial no grupo de pesquisa e por ser essa pessoa maravilhosa que você é, saiba que seu potencial é gigantesco; a Raissa por todo apoio e companhia compartilhada nessa trajetória na PUC; ao Castro por todo apoio fornecido durante o mestrado nas disciplinas e no conhecimento técnico adquirido; ao João por

ter sido um exemplo de simplicidade além de um parceiro de Magic; ao Flávio Magalhães por todo apoio fornecido na pesquisa em momentos de dificuldade e ao Fernando Constantino meu melhor amigo uma amizade que perdurará por toda eternidade.

Em memória de Therezinha Gonçalves das Neves, uma eterna avó que fez de tudo pelos filhos e netos.

Em memória de Pr Humberto Valério Costa uma referência de ser humano e cristão, nos encontraremos nas mansões celestiais...obrigado por tudo!

Em memória o José Luís Mendes Deplam uma referência de cristão que me ajudou muito no início da minha trajetória, desfrute da glória do Senhor soldado.

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

Resumo

Ribeiro, Thiago Gonçalves Mesquita; Bott, Ivani de Souza. **Caracterização por EBSD de aços inoxidáveis UNS S32304 e UNS S32750 submetidos a diferentes tratamentos térmicos**. Rio de Janeiro, 2021. 167p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os aços inoxidáveis duplex (AID) possuem microestrutura com o balanço de fase aproximadamente iguais de ferrita (δ) e austenita (γ). A exposição desses materiais a elevadas temperaturas, em torno de 1000 °C e 1100 °C resultam em mudanças microestruturais significativas. Mudanças essas que podem variar desde a fração volumétrica das fases presentes, composição química, até precipitação de fases intermetálicas e relações de orientação presentes no material. Dependendo da fração volumétrica e morfologia das fases, haverá diferentes respostas a um determinado meio corrosivo, dentre eles o clorídrico. A composição química do material pode influenciar na formação das fases intermetálicas. E o empobrecimento local de determinados elementos influenciam no processo de repassivação do material. Em condições práticas de soldagem e tratamento térmico algumas propriedades microestruturais do material podem ficar sujeitas a alterações, dentre elas a resistência à corrosão por pites. Os materiais estudados no presente trabalho foram os AID UNS S32304 (lean Duplex) e o UNS S32750 (super duplex), ambos submetidos a tratamentos térmicos a 1000 °C e 1100 °C por 24 h seguidos de têmpera em água, os mesmos passaram por ensaio de corrosão segundo a norma ASTM G48-A. A presente dissertação utiliza como método de estudo a caracterização microestrutural através da técnica de microscopia eletrônica de varredura por meio da difração de elétrons retroespalhados (MEV/EBSD), para determinação das relações de orientação Kurdjumov-Sachs (K-S) e Nishiyama-Wassermann (N-W), correlacionando-as com o efeito do tratamento térmico nos aços estudados. Foi realizada a determinação da fração volumétrica das fases em função da temperatura de tratamento térmico. Foi identificada através da espectroscopia de

energia dispersiva de raios-X a influência da composição química no material para iniciação da corrosão. A microscopia óptica foi realizada para análise da evolução morfológica e identificação das fases principais e intermetálicas. Foi verificada a precipitação da fase Sigma (σ) no UNS S32750, e a constatação que os pites iniciaram na interface austenita secundária e σ . Através da técnica de MEV/EBSD utilizando de uma análise qualitativa e semi-quantitativa verificou-se que o pite tem como local preferencial de iniciação junções triplas e/ou múltiplas de contorno de grão quando o PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) das fases austenita e ferrita são próximos. Entretanto para grande variação no valor do PREN entre austenita e ferrita alguns pites iniciaram na fase com menor valor de PREN.

Palavras-chave

Aços Inoxidáveis duplex; EBSD; Pites; Relações de Orientação.

Abstract

Ribeiro, Thiago Gonçalves Mesquita; Bott, Ivani de Souza (Advisor). **EBSD Characterization of UNS S32304 and UNS S32750 Stainless Steels Subjected to Different Heat Treatments.** Rio de Janeiro, 2021. 167p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Duplex stainless steels (DSS) have microstructure with approximately equal phase balance of ferrite (δ) and austenite (γ). Exposure of these materials to high temperatures around 1000 °C and 1100 °C results in significant microstructural changes. These changes can vary from the volume fraction of the phases present, chemical composition, to precipitation of intermetallic phases and orientation relationship present in the material. Depending on the volume fraction and phase morphology, there will be different responses to a particular corrosive environment, including hydrochloric. The chemical composition of the material can influence the formation of the intermetallic phases. And the local impoverishment of certain elements influences the process of repassivation of the material. Under practical conditions of welding and heat treatment, some microstructural properties of the material may be subject to changes, including resistance to pitting corrosion. The materials studied in the present work were UNS S32304 (lean Duplex) and UNS S32750 (super duplex), both subjected to heat treatments at 1000 °C and 1100 °C for 24 h followed by quenching in water, the same underwent corrosion testing according to the ASTM G48-A standard. The present dissertation uses as a method of study the microstructural characterization through the technique of Scanning Electron Microscopy by means of electron backscattered diffraction (SEM/EBSD) to determine the Kurdjumov-Sachs (KS) and Nishiyama-Wassermann (NW) orientation relationships, correlating them with the effect of heat treatment on the studied steels. The determination of the volumetric fraction of the phases as a function of the heat treatment temperature was carried out. It was identified through energy dispersive

spectroscopy X-ray the influence of the chemical composition on the material for corrosion initiation. light optical microscopy was performed to analyze the morphological evolution and identify the main and intermetallic phases. It was verified the precipitation of the Sigma phase (σ) in UNS S32750, and the verification that the pits started at the secondary austenite and σ interface. Through the SEM/EBSD using a qualitative and semi-quantitative analysis, it was found that the pit has as its preferred initiation site triple and/or multiple grain boundary junctions when the PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) of the austenite and ferrite phases are close. However, due to the large variation in the PREN value between austenite and ferrite, some pits started in the phase with the lowest PREN value.

Keywords

Duplex Stainless Steels; EBSD; Pitting; Orientations Relationship.

Sumário

Sumário	10
1. Introdução	26
2. Revisão Bibliográfica	28
2.1. Aços Inoxidáveis	28
2.2. Aços Inoxidáveis Duplex	28
2.3. Classificação dos AID	31
2.3.1. Aço Inoxidável Lean Duplex	33
2.3.2. Aço Inoxidável Superduplex	33
2.4. O Efeito do Resfriamento na Precipitação de Fases Secundárias	34
2.4.1. Fase Sigma σ	36
2.4.2. Austenita Secundária (γ_2)	39
2.4.3. Nitretos de Cromo (Cr_2N e CrN)	40
2.5. Resistência à Corrosão dos AID	42
2.5.1 Corrosão por Pites	44
2.6. Relações de Orientação nos AID	45
2.7. Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)	50
2.8. Aquisição e Avaliação dos Dados de EBSD	55
3. Materiais e Métodos	59
3.1. Materiais	59
3.2. Metodologia	61
3.2.1. Simulação Termodinâmica Computacional	61
3.2.2. Caracterização Metalográfica	61
3.2.3. Caracterização Cristalográfica por Meio da Técnica de EBSD	64
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
3.2.5. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS-X)	69
3.2.6. Etapa de Pós Processamento	70

4. Resultados	71
4.1. Simulação Termodinâmica Computacional	71
4.2. Caracterização Microestrutural	73
4.2.1. Caracterização Microestrutural por Microscopia Óptica	73
4.2.2. Caracterização Microestrutural por Microscopia Óptica: Identificação de Fases Deletérias	76
4.2.3. Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura	78
4.2.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	79
4.2.5. Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)	89
4.2.5.1. Caracterização Microestrutural e Identificação das Fases por EBSD	90
4.2.5.1.1. Quantificação de Fases	95
4.2.5.2. Análise Cristalográfica por EBSD	97
4.2.5.3. Análise Cristalográfica por EBSD pós Ensaio de Corrosão	103
5. Discussão	110
5.1. Composição Química	110
5.2. Morfologia das Fases	111
5.2.1. Evolução Microestrutural nos AID	115
5.3. Simulação Termodinâmica Computacional	118
5.4. Identificação da Fase Deletéria σ	118
5.5. Frações de fases	121
5.6. Composição Química das Fases	124
5.7. Correlação entre RO K-S e N-W com os Efeitos do Tratamento Térmico	128
5.8. Correlação Entre Ensaio de Corrosão e Tratamentos Térmicos	130
5.8.1. Avaliação Microestrutural por EBSD pós ensaio de corrosão	133
5.8.1.1. Análise Microestrutural do UNS S32750	134
5.8.1.2. Análise Microestrutural do UNS S32304	138
6. Conclusão	143
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	145

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de fases típico dos AID (sistema Fe-Cr-Ni em 70% de Fe) adaptado de [9].	29
Figura 2: Diagrama TTT esquemático, mostrando a precipitação de fases secundárias de diferentes AID. Adaptado de [32].	35
Figura 3: UNS S32750 após tratamento térmico de 240h a 1000 °C, fase σ precipitada nos contornos de fase δ/γ , Microscopia óptica após ataque eletrolítico com KOH.	37
Figura 4: Diagrama demonstrando o crescimento das fases secundárias Chi (χ) e Sigma (σ) em função da taxa de resfriamento, adaptado de [55].	38
Figura 5: Desenho esquemático da formação da γ_3 onde é possível ver a fase σ e δ adaptado de [49].	39
Figura 6: Micrografia da ZTA (zona termicamente afetada) do UNS S32205 após tratamento térmico. Apresentando diversas morfologias da γ_2 , onde a δ - cinza escuro, γ cinza claro, em que (WA) γ Widmanstätten, (IA) γ Intragranular; (AA) γ Alotriomórfica, adaptado de 63.	40
Figura 7: Diagrama demonstrando a solubilidade do N em função da temperatura na δ e na γ , adaptado de [4].	41
Figura 8: Mapa de fase obtido por meio da técnica de EBSD em que é possível visualizar a formação dos Nitretos de Cromo (Cr_2N) em cor verde, γ_2 intragranular em azul e a δ em tom coral, adaptado de 68.	41
Figura 9: Desenho esquemático da formação da camada passiva nos AID adaptado por [72].	43
Figura 10: Curva de polarização de um metal que apresenta passivação, adaptado de [74].	43
Figura 11: Expansão lateral e compressão longitudinal pode ser vista entre duas células unitárias resultante da transformação adaptado de [107].	45
Figura 12: Definição dos ângulos de Euler $\{\phi_1, \Phi, \phi_2\}$ que descrevem uma rotação do plano XYZ para o plano X'Y'Z adaptado de [90].	46

- Figura 13: Representação do subespaço do ângulo de Euler usado. Para os modelos mais conhecidos de RO aceitos (K-S, N-W, G-T, Bain e Pitsch), uma das variantes possíveis está incluída no subespaço. O aço duplex é marcado como DS (Duplex Steel), repare que o mesmo não está longe da RO K-S adaptado de [91]. 47
- Figura 14: O efeito do tipo de interface na morfologia de um precipitado em crescimento. (A) Interfaces semicoerentes de baixa mobilidade. (B) Interfaces incoerentes de alta mobilidade adaptado de [85]. 48
- Figura 15: Desenho esquemático da incidência de um feixe de raios X sobre a superfície de um cristal adaptado de [108]. 50
- Figura 16: Desenho esquemático ilustrando a interação feixe incidente com a formação dos cones de Kosel adaptado de [98]. 51
- Figura 17: (a) Padrão EBSD mapeando diversas bandas de Kikuchi através de contornos escuros (b) Padrões de Kikuchi através de projeções gnomônicas, mostrando uma esfera de referência (raio r) projetando o ponto P a partir da origem 0 com o ângulo τ , adaptado de [93]. 52
- Figura 18: Simulação de Monte Carlo do caminho livre médio dos elétrons com diferentes inclinações na amostra; Em azul são os elétrons absorvidos resultantes de um espalhamento inelástico e em vermelho são os elétrons retroespalhados responsáveis pela geração espalhamento elástico, repare que numa inclinação na faixa de 0° - 70° é obtido a eficiência máxima na interação elétron matéria. 53
- Figura 19: Desenho esquemático do feixe incidente em uma amostra inclinada a 70° . 54
- Figura 20: Etapas para a indexação das bandas de Kikuchi usando a transformações de Hough; (A) Bandas de Kikuchi, (B) sequência dos picos de Hough, (C) Equação simplificada da transformada de Hough, (D) Bandas de Kikuchi, adaptado de [113]. 55
- Figura 21: Simulação esquemática do padrão de difração: (a) detector com os quadrantes de referência (X = vermelho, Y = verde, Z = azul), (b) Projeção esférica dos planos, (c) Projeção gnomônica, adaptado de [102]. 56

Figura 22: Mapa De Euler do UNSS32304 submetido a tratamento térmico de 24h a 1000 °C.	56
Figura 23: Escala dos ângulos de Euler para pós processamento mapa obtido.	57
Figura 24: Mapa de Figura inversa de polo, no canto superior direito circulado de vermelho é possível ver os triângulos estereográficos.	57
Figura 25: Orientações obtidas de um kernel, retiradas pela transformada inversa de Hough, a partir dos padrões de Kikuchi adaptado de [99].	58
Figura 26: Microscópio Eletrônico JSM-7100F localizado CBPF/LABNANO-RJ.	64
Figura 27: Equipamento VibroMet® 2, equipamento utilizado para polimento final de amostras, localizado no CBPF-RJ.	67
Figura 28: MEV de bancada da marca Hitachi modelo TM-3000 localizado Laboratório de síntese e caracterização de Nanomateriais PUC-RIO.	69
Figura 29: Interface do programa Aztec® aplicando a função de TruMap, adaptado de [111].	70
Figura 30: Simulação termodinâmica computacional. Diagrama de equilíbrio da fração de fases em função da temperatura do AID UNS S32304.	71
Figura 31: Simulação termodinâmica computacional. Diagrama de equilíbrio da fração de fases em função da temperatura do AID UNS S32750.	72
Figura 32: Micrografias da seção longitudinal do AID UNS S32304 condição CR (a), tratamento térmico à 1000 °C por 24h (b) tratamento térmico à 1100 °C por 24h (c). Beraha modificado ampliação para todas as micrografias de 500x.	74
Figura 33: Micrografias da seção longitudinal do AID UNS S32750 condição CR (a), tratamento térmico à 1000 °C por 24h (b) tratamento térmico à 1100 °C por 24h (c). Beraha modificado ampliação para todas as micrografias de 500x.	75
Figura 34: Micrografia obtida por microscopia óptica da seção longitudinal do AID UNS S32750 na condição CR (a). Ataque KOH,	

ampliação 200x, Micrografia obtida por microscopia óptica da seção longitudinal do AID UNS S32750 amostra envelhecida por 24h a 1000 °C (b).	77
Figura 35: Imagem obtida de MEV do material UNS S32750 submetido a tratamento térmico de 24h a 1000 °C. Tensão de 15 kV e ampliação 500x (destacado no quadrante vermelho) (a), Imagem obtida de MEV do material UNS S32750 submetido a tratamento térmico de 24h a 1000 °C. Tensão de 15 kV e ampliação 800x.(b).	78
Figura 36: (a) Imagem obtida por MEV do aço UNS S32750 CR, onde é identificado o ponto posicionado na fase ferrítica. Tensão de 15 kV e ampliação 400x. (b) Espectro da análise pontual indicada em (a).	80
Figura 37: (a) Imagem obtida por MEV do aço UNS S32304 CR, onde é identificado o ponto posicionado na fase γ . Tensão de 15 kV e ampliação 300x. (b) Espectro da análise pontual indicada em (a).	81
Figura 38: (a) Imagem obtida por MEV do aço UNS S32750 tratado termicamente à 1000 °C por 24h, onde é identificado o ponto posicionado na fase σ . Tensão de 15 kV e ampliação 400x. (b) Espectro da análise pontual indicada em (a).	82
Figura 39: (a) Imagem obtida por MEV do aço UNS S32304 tratado termicamente à 1000 °C por 24h, onde é identificado o ponto posicionado na fase ferrítica. Tensão de 15 kV e ampliação 300x. (b) Espectro da análise pontual indicada em (a).	83
Figura 40: (a) Imagem obtida por MEV do aço UNS S32750 tratado termicamente à 1100 °C por 24h, onde é identificado o ponto posicionado na fase austenítica. Tensão de 15 kV e ampliação 300x. (b) Espectro da análise pontual indicada em (a).	84
Figura 41: Representação gráfica da evolução composicional da fase austenítica (UNS S32750).	87
Figura 42: Representação gráfica da evolução composicional da fase ferrítica (UNS S32750).	87
Figura 43: Representação gráfica da evolução composicional da fase austenítica (UNS S32304).	88
Figura 44: Representação gráfica da evolução composicional da fase ferrítica (UNS S32304).	89

Figura 45: (a) Mapa de fase da seção longitudinal obtido pela técnica de EBSD do UNS S32304 na condição de recebido. (b) Mapa de fase da seção longitudinal obtido pela técnica de EBSD do UNS S32750 condição de recebido.	91
Figura 46: (a) Mapa de fase da seção longitudinal obtido por EBSD do UNS S32304 na condição de tratamento térmico de 24h a 1000 °C. (b) mapa de fase da seção longitudinal obtido por EBSD do UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 24h a 1000 °C.	92
Figura 47: Mapa composicional do material UNS S32750 após 24h em 1000 °C (Figura 46(b)).	93
Figura 48: (a) Mapa de fase da seção longitudinal obtido pela técnica de EBSD do UNS S32304 na condição de tratamento térmico de 24h a 1100 °C, (b) mapa de fase da seção longitudinal obtido pela técnica de EBSD do UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 24h a 1100°C.	94
Figura 49: Evolução microestrutural do UNS S32304 tratado termicamente por 24h.	96
Figura 50: Evolução microestrutural do UNS S32750 tratado termicamente por 24h.	96
Figura 51: Mapa de fase e RO K-S e N-W do material UNS S32304 CR.	98
Figura 52: Mapa de Fase e RO N-W do material UNS S32750 CR.	98
Figura 53: Mapa de Contraste de banda do UNS S32304 submetido a tratamento térmico de 1000 °C à 24h, RO K-S vermelho e RO N-W em azul.	99
Figura 54: Mapa de Contraste de banda do UNS S32750 submetido a tratamento térmico de 1000 °C à 24h, RO K-S vermelho e RO N-W em azul.	100
Figura 55: Mapa de fase do UNS S32304 após tratamento térmico a 1100 °C por 24h com as RO N-W destacado em branco, ampliação de 500x.	100
Figura 56: Mapa de fase do UNS S32750 após tratamento térmico a 1100 °C por 24h com as RO N-W e K-S respectivamente.	101

Figura 57: Representação gráfica da análise semi-quantitativa das RO K-S e N-W do UNS S32304 tratado por 24h em temperaturas diversas, dados obtidos da Tabela 17.	102
Figura 58: Representação gráfica da análise semi-quantitativa das RO K-S e N-W do UNS S32750 tratado por 24h em temperaturas diversos dados obtidos da Tabela 17.	102
Figura 59: Mapa de Fase obtido por EBSD do UNS S32304 tratado termicamente por 24h à 1100 °C pós ensaio de corrosão.	104
Figura 60: Mapa de Fase UNS S32304 na condição como recebido pós-ensaio de corrosão, RO K-S em cor amarela 9,27% e N-W 0%. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e os contornos com a cor amarela (RO K-S).	105
Figura 61: Mapa de Fase UNS S32750 na condição como recebido pós-ensaio de corrosão, RO K-S em cor amarela. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e os contornos com a cor amarela (RO K-S).	105
Figura 62: Mapa de Fase UNS S32304 tratado termicamente a 1000 °C às 24h pós-ensaio de corrosão, RO K-S em cor amarela 11,4% e N-W 0%. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e os contornos com a cor amarela (RO K-S).	106
Figura 63: Mapa de fase UNS S32750 tratado termicamente a 1000 °C por 24h pós ensaio de corrosão. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e amarelo (σ).	107
Figura 64: Mapa de Fase UNS S32304 tratado termicamente a 1100 °C às 24h pós-ensaio de corrosão, RO K-S em cor amarela 4,94%. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e os contornos com a cor amarela (RO K-S).	107
Figura 65: Mapa de fase com a RO K-S 5,07% do UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C por 24h pós corrosão. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e os contornos com a cor amarela (RO K-S).	108
Figura 66: Mapa de IOF UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C por 24h pós-ensaio de corrosão, possível analisar o encruamento da borda do pite.	108

- Figura 67: Mapa de fase com a RO K-S 5,07% do UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C por 24h pós corrosão. 109
- Figura 68: Mapa composicional do material UNS S32750 tratado pc em 1100 °C, após ensaio de corrosão. 109
- Figura 69: UNS S32304 pós tratamento térmico de 1000°C por 24h, onde é mostrado as diferentes morfologias resultantes do tratamento térmico. Ataque eletroquímico Beraha modificado onde a γ possui a coloração mais clara e a δ mais escura. 112
- Figura 70: UNS S32750 pós tratamento térmico de 1100°C por 24h, onde é mostrado as diferentes morfologias resultantes do tratamento térmico. Ataque eletroquímico Beraha modificado onde a γ possui a coloração mais clara e a δ mais escura. 112
- Figura 71: UNS S32750 pós tratamento térmico de 1000°C por 24h, onde é mostrado as diferentes morfologias resultantes do tratamento térmico. Ataque Eletrolítico KOH modificado onde a γ possui a coloração mais clara e a σ a coloração mais escura. 113
- Figura 72: Morfologias da δ intragranular com os contornos próximos a RO K-S. Análise por EBSD das amostras pós ensaio de corrosão (A) UNS S32304 tratado termicamente a 1000 °C, (B) UNS S32750 na condição como recebido, (C) UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C e (D) UNS S32304 tratado termicamente a 1100 °C. 114
- Figura 73: Evolução microestrutural do AID pós tratamento térmico da morfologia tipo bambu para morfologia globular ~1100 °C, setas indicando morfologia globular adaptado de [139]. 116
- Figura 74: Evolução microestrutural dos AID em função da temperatura. (A) UNS S32304 na condição CR, (B) UNS S32750 na condição CR, (C) UNS S32304 na condição de tratamento térmico de 1000 °C por 24h, (D) UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 1000 °C por 24h, (E) UNS 32304 na condição de tratamento térmico de 1100°C por 24h, (F) UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 1100 °C por 24h. Ataque Beraha Modificado. 117
- Figura 75: Diversas técnicas de caracterização microestrutural da fase σ . (A) Microscopia óptica do UNS S32750 na condição de como recebido ataque eletrolítico de KOH, (B) Microscopia óptica do UNS

S32750 tratado termicamente a 1000 °C, (C) MEV do UNS S32750 tratado termicamente a 1000 °C, (D) Mapa de fase obtido por meio EBSD do UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C, (E) Mapa composicional (Mo) obtido por EDS do UNS S32750 , (F) Mapa composicional (Ni) obtido por EDS do UNS S32750, (G) Mapa composicional (Cr) obtido por EDS do UNS S32750, (H) Mapa composicional (Cu) obtido por EDS do UNS S32750.	120
Figura 76: Evolução microestrutural da δ após 24h de tratamento térmico.	123
Figura 77: Evolução microestrutural da γ após 24h de tratamento térmico.	123
Figura 78: Evolução microestrutural da fase deletéria σ após 24h de tratamento térmico.	123
Figura 79: Representação gráfica composicional da γ e δ do UNS S32750 na condição como recebido.	124
Figura 80: Representação gráfica composicional da γ e δ do UNS S32304 na condição como recebido.	124
Figura 81: Representação gráfica composicional do UNS S32750 tratado termicamente a 1000 °C por 24h.	125
Figura 82: Representação gráfica composicional do UNS S32304 tratado termicamente a 1000 °C por 24h.	126
Figura 83: Representação gráfica composicional do UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C por 24h.	127
Figura 84: Representação gráfica composicional do UNS S32304 tratado termicamente a 1100 °C por 24h.	127
Figura 85: Representação gráfica da análise semi-quantitativa das RO K-S e N-W do UNS S32304 tratado por 24h.	128
Figura 86: Microestrutura do UNS S32304 (A) Imagem de microscopia óptica do UNS S32304 tratado termicamente por 24h a 1000 °C, (B) Imagem de EBSD do UNS S32304 tratado termicamente por 24h a 1000 °C.	129
Figura 87: Representação gráfica da análise semi-quantitativa das RO K-S e N-W do UNS S32750 tratado por 24h.	130

- Figura 88: Representação gráfica do PREN da γ e δ para as condições de como recebido e tratamento térmico de 1000 e 1100 °C do UNS S32304. 132
- Figura 89: Representação gráfica do PREN da γ e δ para as condições de como recebido e tratamento térmico de 1000 e 1100 °C do UNS S32750. 133
- Figura 90: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32750 na condição como recebido pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa), (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD. 135
- Figura 91: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 1000 °C por 24h pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa) obtidos por EBSD, (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD. 136
- Figura 92: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 1100 °C por 24h pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa) obtidos por EBSD, (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD. 137
- Figura 93: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32304 na condição como recebido pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa) obtidos por EBSD, (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD. 139
- Figura 94: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32304 na condição na condição de tratamento térmico de 1000 °C por 24h pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa) obtidos por EBSD, (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD. 140
- Figura 95: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32304 na condição na condição de tratamento térmico de 1100 °C por 24h pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa) obtidos por EBSD, (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD. 141

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação dos Aços duplex de acordo com PREN/W adaptado de [30].	32
Tabela 2: Composição química (% em peso) dos AID mais comercializados, adaptado de [34] .	32
Tabela 3: Algumas fases observadas nos Aços Inoxidáveis lean duplex e superduplex, adaptado de [52] .	36
Tabela 4: Relações de Orientação encontrados nos AID, adaptado de [92].	47
Tabela 5 Resultados obtidos após análise da composição química em percentagem em peso (%) dos AID UNS S32750 e UNS S32304.	60
Tabela 6: Condições estudadas e identificação das amostras, adaptado de [116].	60
Tabela 7: Taxa de resfriamento dos AID tratados termicamente, adaptado de [116].	61
Tabela 8: Identificação das amostras ensaiadas em teste de corrosão ASTM G48-A, adaptado de [116].	61
Tabela 9: Reagente e ataque por imersão de Beraha modificado.	62
Tabela 10: Ataque eletrolítico de KOH para o AID UNS S32750.	62
Tabela 11: Quadro descritivo da sequência de procedimentos de preparação das amostras para microscopia óptica.	63
Tabela 12: Quadro descritivo da sequência de procedimentos de preparação das amostras tratadas termicamente para as análises por EBSD.	66
Tabela 13: Quadro descritivo da sequência de procedimentos de preparação das amostras que foram ensaiadas em teste de corrosão para EBSD.	68
Tabela 14: Análise da evolução composicional do UNS S32304 tratados termicamente à 1000 °C e 1100 °C.	85
Tabela 15: Análise da evolução composicional do UNS S32304 tratados termicamente à 1000 °C e 1100 °C.	86

Tabela 16: Tabela da quantificação das fases do aço em todas as condições estudadas.	95
Tabela 17: Tabela com os valores médios das RO K-S e N-W dos aços submetidos ao tratamento térmico, foram obtidos de 2-5 sítios para cada condição estudada.	97
Tabela 18: Tabela com a identificação das amostras que passaram pelo ensaio de corrosão.	103
Tabela 19: Comparação da composição química dos AID UNS S32304 e UNS 32750 na condição como recebido com a norma ASTM A240/A129.	110
Tabela 20: Valores de PREN nominal e calculado para os aços estudados na presente dissertação.	111
Tabela 21: PREN das fases δ e γ .	131

Lista de Abreviações e Símbolos

AID – Aço Inoxidável Duplex
UNS- Unifield Numbering System
CFC – Cúbica de Face Centrada
CCC – Cúbica de Corpo Centrado
PREN – Pitting resistance equivalent number
ASTM – American Society for Testing and Materials
CR – Como recebido
PWR- Pressurized Water Reactor
CP – Corpo de prova
RO – Relação de Orientação
KS – Kurdjumov-Sachs
NW – Nishiyama-Wassermann
EBSD- Electron backscatter diffraction
MEV- Microscopia eletrônica de varredura
MO- Microscopia Óptica
EDS- Espetroscopia de energia dispersiva de raios-X
 γ - Austenita
 δ - Ferrita
 σ -Sigma

*“Confia no Senhor de todo o teu coração e não te estribes em teu próprio
entendimento”
Provérbios, 3:5 ARC*

1 Introdução

Os aços inoxidáveis duplex surgiram para atender uma demanda de mercado em que suas propriedades singulares o tornassem atraentes quando comparados com os seus concorrentes. O balanço microestrutural em proporções equivalentes ~50% de austenita (γ) e ferrita (δ) fornece propriedades que tornam esses aços adequados a exploração em águas profundas, ou em ambientes da indústria de energia [1].

No cenário global, a indústria offshore têm tido grande demanda no que refere a exploração em águas profundas, fazendo com que a demanda de materiais que possuam melhores propriedades mecânicas e/ou de resistência a corrosão sejam desenvolvidos para condições práticas de extração de óleo e gás. Os desafios para se buscar sustentabilidade promoveram o crescimento da indústria nuclear, o que impactou na demanda de aços que possuíssem propriedades específicas para trocadores de calor em reatores nucleares PWR (Pressurized Water Reactor), trabalhando sob elevadas temperaturas em ambientes cloretados [2].

A δ irá fornecer alta resistência mecânica e a γ contribui com boa ductilidade e resistência à corrosão. Entretanto a proporção do balanço bifásico é função dos elementos de liga presentes em sua composição química e dependente da história térmica a qual o aço foi submetido.

Tanto no tratamento térmico como no processo de soldagem ocorrem diversas mudanças microestruturais. A mudança na fração volumétrica das fases presentes; à precipitação de fases intermetálicas e as mudanças morfológicas e composicionais das fases principais, acabam causando um impacto na redução da resistência a corrosão por pites [3, 6].

A precipitação de fases intermetálicas, como por exemplo a fase σ , é extremamente prejudicial aos aços inoxidáveis devido a sua baixa tenacidade, elevada dureza, impacto na redução da resistência à corrosão

e alta cinética de formação o que faz dela uma das mais indesejadas no aço.

Os aspectos morfológicos e volumétricos da γ e δ são essenciais, pois dependendo do tratamento térmico, a morfologia das fases irá modificar a interação interfásica da matriz ferrítica com a γ , e o balanço microestrutural pode ser modificado fazendo com que o aço deixe de possuir as mesmas propriedades microestruturais [3].

Recentemente¹ pesquisa questiona qual contribuição a nível atômico e cristalográfico está relacionado com os mecanismos de iniciação da corrosão. A presente dissertação tem o objetivo de analisar os aços UNS S32304 (lean Duplex) e o UNS S32750 (superduplex), ambos submetidos a tratamentos térmicos e ensaio de corrosão. Após a identificação das fases se buscou correlacionar as relações de orientação (RO) (K-S) Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann (N-W), composição química das fases, análise de contorno de grão com o efeito do tratamento térmico e a suscetibilidade à formação de pites.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Aços Inoxidáveis

Segundo as normas da ASTM E 527–07 [2, 3] e a SAE [4] os aços inoxidáveis são classificados em cinco categorias: Ferríticos, Austeníticos, Martensíticos Endurecidos por precipitação e Duplex. As normas ASTM E 527 e SAE tem por base de critério de classificação o limite composicional dos aços e a microestrutura à temperatura ambiente. Na presente dissertação serão avaliados os aços UNS S32304 (lean duplex) e UNS S32750 (superduplex).

2.2 Aços Inoxidáveis Duplex

Os Aços Inoxidáveis Duplex (AID) possuem aproximadamente noventa anos de existência e história na engenharia. Este aço foi desenvolvido com o propósito de ter propriedades diferenciadas quando comparado com outros aços inoxidáveis, entre eles os austeníticos. Os AID são ligas metálicas de Fe-Cr-Ni em que a composição química/tratamento térmico foi ajustada de modo a obter um balanço de fase equilibrado à temperatura ambiente; aproximadamente de 50% de δ com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e 50% de γ com estrutura cúbica de face centrada (CFC). Essa porcentagem microestrutural pode variar entre os fabricantes, porém de modo geral pode ser esperado um intervalo entre 45% e 60% de γ decorrendo em propriedades aceitáveis do material especificado [5].

A microestrutura bifásica permite propriedades mais atraentes comparativamente aos demais tipos de aços [6] como por exemplo, alta tenacidade e elevada resistência a corrosão por pites [7]. A fração volumétrica das fases é dependente dos elementos de liga presente na

composição química e da taxa de resfriamento. A partir da linha da temperatura *liquidus*, a solidificação ocorre em uma única fase, a δ . Na **Figura 1** está destacada a faixa de temperatura correspondente aquela estudada na presente pesquisa. Os aços duplex estudados são os UNS S32304 e UNS S32750 [8].

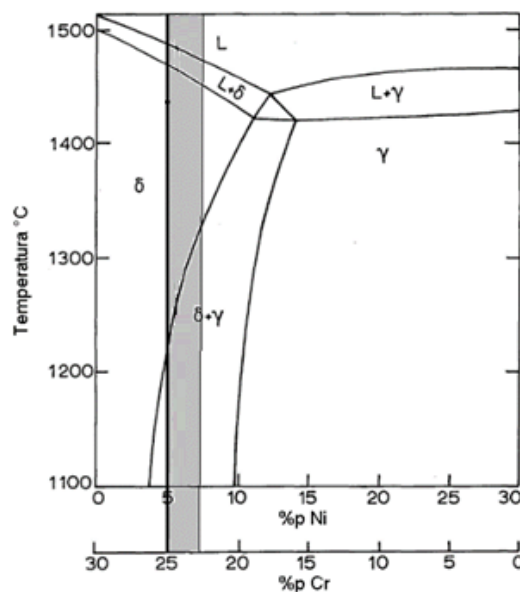


Figura 1: Diagrama de fases típico dos AID (sistema Fe-Cr-Ni em 70% de Fe) adaptado de [9].

Nos aços AID existem elementos que são “ferritizantes”, ou seja; que tendem a estabilizar a fase ferrítica, e “austenizantes” que estabilizam a fase austenítica [10].

O níquel e o nitrogênio como elementos austenitizantes influenciam de modo diferente a microestrutura [11]. O níquel desempenha funções importantes no material como controlar o equilíbrio de fases aumentando a fração volumétrica da γ e elevando sua resistência à corrosão [12]. O nitrogênio tem papel fundamental na resistência à corrosão por pites, entretanto em teores acima da faixa limite de solubilidade (0.08 e 0.35%) pode favorecer a precipitação de nitretos, que tendem a ser prejudiciais ao material [9, 13, 14, 20].

Outros elementos também desempenham um papel importante no material, o manganês como elemento austenitizante [2] aumenta a resistência à abrasão e o limite de resistência mecânica sem a perda da

ductilidade [15]. Entretanto altos teores desse elemento podem provocar inclusões de sulfeto de manganês (MnS), que precipitam preferencialmente nos contornos de grão tornando suscetível a corrosão por pites [11]. A adição de cobre, até 2% como elemento austenitizante nos AID exerce uma influência positiva na resistência à corrosão em ácido sulfúrico, uma vez que em maiores concentrações tende a reduzir a ductilidade a quente e podem levar ao endurecimento por precipitação [2, 16, 17].

Os elementos ferritizantes desempenham outras funções além de estabilizar a fase ferrítica. O cromo é um dos principais elementos influenciadores na resistência à corrosão, criando um filme passivo na superfície do material (Cr_2O_3) [2]. Quanto maior o teor de cromo maior será a estabilidade do filme passivo. Todavia, existe um limite composicional uma vez que favorece a formação da fase intermetálica σ [18, 19].

O silício como ferritizante é utilizado nos AID para promover a resistência à corrosão sob altas temperaturas e em ambientes ácidos [20]. No entanto, o mesmo favorece a precipitação da fase σ , por isso é considerado aceitável nos AID concentrações em valores abaixo de 1% [2, 21].

O molibdênio além de ferritizante, promove a solubilidade do nitrogênio [22], o Mo propicia maior resistência à corrosão em ambientes com cloretos [23]. Estudos demonstram a influência em elevadas concentrações para formação da fase intermetálica σ [17, 19], contudo em concentrações satisfatórias do mesmo irá aumentar o PREN (Pitting resistance equivalent number) [24].

O tungstênio como ferritizante tem similaridades com o molibdênio. Ambos favorecem resistência à corrosão em ambientes clorídricos [2], e a formação de fases intermetálicas, dentre eles a fase chi (χ). Entretanto em determinadas concentrações pode causar o atraso na formação da fase σ no material. Isso faz com que locais preferenciais de nucleação da σ sejam ocupados pela fase χ restringindo a susceptibilidade de formação da fase σ [25].

É bem conhecido na literatura sobre o limite de teor de (0,02%-0,03%) de carbono nos aços Inoxidáveis duplex [2]. Pesquisas recentes mostram

que a formação de carbeto tendem a ser locais preferenciais para a sensibilização do material [26].

2.3 Classificação dos AID

A classificação dos AID pode ser realizada através da composição química. Por meio de um cálculo empírico, o qual define a resistência a corrosão localizada utilizando-se a fórmula do PREN, número equivalente de resistência por pite, em acordo com a norma ASTM G48-11 [22]. Ou seja, o PREN é utilizado como parâmetro para segmentar os tipos de AID em acordo com a resistência à corrosão localizada. Já foi demonstrado em diversas pesquisas [27, 28, 29] que quanto maior o valor do PREN, mais resistente a corrosão por pites será o aço. A **eq. (1)** e a **eq. (2)** definem o PREN, sendo que a **eq. (2)** considera o elemento tungstênio (W) para o cálculo [2, 5].

$$\text{PREN} = \text{peso \% Cr} + 3,3 \times \text{peso \% Mo} + 16 \text{ peso \% N} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{PREN}_{\text{W}} = \text{peso \% Cr} + 3,3 \times (\text{\% Mo} + 0,5 \text{ peso \% W}) + 16 \text{ peso \% N} \quad \text{Equação 2}$$

Essas fórmulas empíricas fornecem os valores de PREN classificando as famílias dos AID. A classificação geral dos AID pelo PREN, se limita em quatro grandes grupos demonstrados na **Tabela 1**. Essa classificação é de certo modo arbitrária e empírica já que não existe metodologia de identificação normatizada. Considera-se também a subfamília dos lean duplex em função da adição de Mo em níveis acima do padrão ou por vezes classificados “Séries de alta liga” [28, 31, 32].

Tabela 1: Classificação dos Aços duplex de acordo com $PREN_W$ adaptado por [30].

Aços Inoxidáveis Duplex				
Classificação	Lean Duplex	Standard Duplex	Superduplex	Hyper Duplex
$PREN_W$	0–30	35–40	40–45	>45

Considera-se utilizar o PREN como parâmetro para classificação de aços inoxidáveis. A resposta a corrosão depende da relação entre o meio e a microestrutura. A presença de elementos de liga importantes como enxofre e fósforo reduzem a resistência a corrosão [31].

Pesquisas recentes [32, 33] mostram o desenvolvimento de novas tecnologias para que os AID possam trabalhar em condições favoráveis a corrosão, como em ambientes contendo carbonato de amônio para síntese de Ureia.

Na **Tabela 2** são descritos os AID mais conhecidos, em negrito foi indicado os aços estudados na presente dissertação.

Tabela 2: Composição química (% em peso) dos AID adaptado de [34].

UNS No.	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W	PREN
Lean duplex									
S32001	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	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	0.03	21.5–24.0	1.00–2.80	0.45	0.18–0.26	2.00	–	–	25–28
S32304	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	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
Standard duplex									
S31803	0.03	21.0–23.0	4.5–6.5	2.5–3.5	0.08–0.20	2.00	–	–	33–35
S32205	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	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
S32550	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
S32750	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	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	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									
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
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

2.3.1 Aço Inoxidável Lean Duplex

Os aços inoxidáveis lean duplex surgiram para suprir uma demanda de mercado por um aço economicamente mais viável em termos dos custos de alguns elementos de liga. As concentrações de Ni e Mo foram reduzidas, e elementos que possuem características semelhantes como Mn e N, tornaram a justificativa economicamente atraente na época para o desenvolvimento dos aços lean duplex quando comparadas com super e hiper duplex [31, 35].

O aço lean duplex mais conhecido é o UNS S32304, e atualmente exerce uma concorrência direta aos aços inoxidáveis austeníticos. Essa característica levanta o questionamento quanto a existência de uma vantagem competitiva em função da resistência à corrosão localizada, e ao limite de escoamento maior que austeníticos. O lean Duplex se torna atraente em algumas aplicações como por exemplo; estruturas, vasos de transporte e tanques de armazenamentos [36, 37].

Estudos abordam o efeito do tratamento térmico na microestrutura desse aço. Altas taxas de resfriamento, comuns durante a soldagem promovem precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N e CrN), resultando na degradação das propriedades mecânicas e na resistência à corrosão [38, 39].

2.3.2 Aço Inoxidável Superduplex

Os aços inoxidáveis superduplex além de possuir microestrutura bifásica detêm um alto valor de PREN_{w} em função da composição química da liga [28, 29]. Esta classe de aço é muito utilizada em indústrias químicas de produção de ácido fosfórico e em ambientes com cloretos [40].

No processo de produção do aço superduplex, os fabricantes tiveram o cuidado de equilibrar os elementos formadores de Cr e Ni e adicionar níveis mais elevados de nitrogênio, esses dois fatores conferem aos aços estabilidade térmica durante a soldagem e alta resistência. O lado negativo, é o maior teor de Cr e Ni na liga promove a precipitação de fases intermetálicas levando a uma redução nas propriedades mecânica e

resistência a corrosão. Mas este fenômeno deletério pode ser evitado por um bom controle de processo e prática de recozimento.

2.4 O Efeito do Resfriamento na Precipitação de Fases Secundárias

Diversas mudanças ocorrem na microestrutura de um aço inoxidável quando submetido a tratamento térmico e/ou de soldagem, na **Tabela 3** estão relacionadas todas as fases que podem estar presentes nos AID.

Para temperaturas próximas a 1000 °C as mudanças microestruturais estão relacionadas com a precipitação de fases secundárias, entre elas: austenita secundária (γ_2) para o UNS S32304, fase σ e austenita secundária (γ_2) para o UNS S32750, que na maioria dos casos são indesejadas pois impactam diretamente na resistência à corrosão e/ ou nas propriedades mecânicas [11].

A maioria das transformações originando fases intermetálicas está relacionada à fase ferrítica, a qual em função da sua estrutura cristalina (CCC) permite que elementos intersticiais possuam uma taxa de difusividade até cem vezes maior do que aquela presente na fase austenítica [41]. Como mencionado anteriormente, o δ possui altos teores de elementos estabilizadores; Cr e Mo, os quais são elementos formadores de fases intermetálicas [2]. Na **Figura 2** é apresentado o diagrama esquemático em diferentes faixas de temperaturas a precipitação das fases intermetálicas.

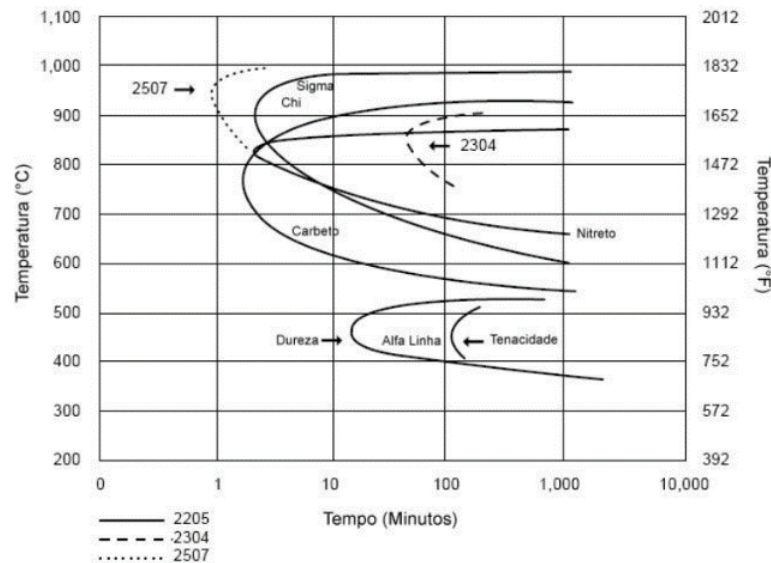


Figura 2: Diagrama TTT esquemático, mostrando a precipitação de fases secundárias de diferentes AID. Adaptado de [42, 32].

Os efeitos das taxas de resfriamento na microestrutura dos aços da classe UNS S32750 e na resistência à corrosão, indicam que a redução da taxa de resfriamento aumenta a fração volumétrica de γ e reduz a fração em volume da δ [43]. Por outro lado, a utilização de altas taxas de resfriamento tendem a promover nos aços superduplex UNS S32750 a formação de precipitados, entre eles nitretos de cromo (Cr_2N) [44].

A precipitação dessas fases na maioria dos casos é indesejada devido ao impacto que as mesmas terão na resistência à corrosão localizada e nas propriedades mecânicas [45, 46, 47]. Dentre as fases secundárias apresentadas serão descritas as: Sigma (σ) [48], Austenita Secundária (γ_2) [49] e nitretos de cromo (CrN e Cr_2N) [39] (**Figura 29**) e (**Figura 30**), por serem as fases de interesse nos aços estudados.

Tabela 3: Algumas fases observadas nos Aços Inoxidáveis lean duplex e superduplex, adaptado de [52].

Tipo de precipitado	Estrutura	Composição Química	Parâmetro de Rede (nm)	Grupo Espacial	Localização preferencial
Ferrita (δ)	CCC	(Fe,Cr,Ni,Mo)	$a=0,286 - 0,288$	$Im\bar{3}m$	Matriz
Austenita (γ)	CFC	(Fe, Cr, Ni, Mo, N)	$a = 0,358 - 0,362$	$Fm\bar{3}m$	Intragranular δ
Austenita secundária (γ_2)	CFC	(Fe, Cr, Ni, Mo, N)			Intragranular δ , e δ/γ
Sigma (σ)	Tetragonal	(Fe,Ni) x (Cr, Mo) y	$a=0,879$ $c=0,454$	$P4_2/mnm$	Interface δ , δ/γ
Nitretos de Cromo	Hexagonal e Trigonal	Cr_2N	$a=0,480$ $c=0,447$	$P31m$	Intragranular δ
	Cúbico	CrN	$a=0,413 - 0,447$	$Fm\bar{3}m$	
Chi (χ)	CCC	($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$)	$a= 0,892$	$I43m$	Interface δ/γ
Laves (R)	Trigonal	($Fe_{22}Mo_{18}Cr_1$ $_3(Fe,Ni)_{10}$ $Cr_5Mo_3Si_2$)	$a = 1,090$ $c = 1,934$	$R\bar{3}$	Intragranular δ , intergranular δ
Pi (π)	Cúbico	$Fe_7Mo_{13}N_4$	$a=0,647$	$P4_2/t32$	Intragranular δ
Tau (τ)	Ortorrômbico	Não determinado	$a=0,405$ $b=0,484$ $c=0,286$	$Fmmm$	Não determinado
Carbetos	CFC	$M_{23}C_6$	$a = 1,056$	$Fm\bar{3}m$	Interface δ/γ
	Hexagonal	M_7C_3	$a = 0,452$ $b = 0,699$ $c = 0,1211$	$Pnma$	

2.4.1 Fase Sigma σ

A fase intermetálica σ possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, é não magnética, e a estabilização se faz pelo enriquecimento de alguns elementos (Cr, Mo, Si e W) presentes na matriz ferrítica podendo ocorrer no aço UNS S32750. É conhecido na literatura [16, 50, 51, 52] o quanto essa fase é uma das mais indesejadas em função da alta cinética de formação, na faixa de temperatura limitada entre 700-1000 °C, e redução da ductilidade, em função da elevada dureza, além do impacto na resistência à corrosão. Esta faixa de temperatura é, no entanto, aquela na qual o processamento e aplicação dessa classe de aço é geralmente utilizada em engenharia. Em ligas superduplex a formação da fase σ a partir da δ pode ocorrer em um intervalo de tempo de até dois minutos, na faixa de temperatura entre 700-900 °C, e precipitando a partir da decomposição eutetóide $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ [52].

Todavia tem sido estimado através de modelos computacionais que as altas taxas de resfriamento restringem o crescimento da fase Sigma que é prejudicial ao material, esta restrição se dá em função do longo tempo de difusão do Cr e Mo os quais são os elementos formadores da fase Sigma [53].

A nucleação da fase σ tende a ocorrer preferencialmente nos contornos de fase (γ/δ) e nos contornos de grãos δ/δ , como visto na **Figura 3**, junções triplas também são consideradas locais preferenciais para iniciação [51, 16].

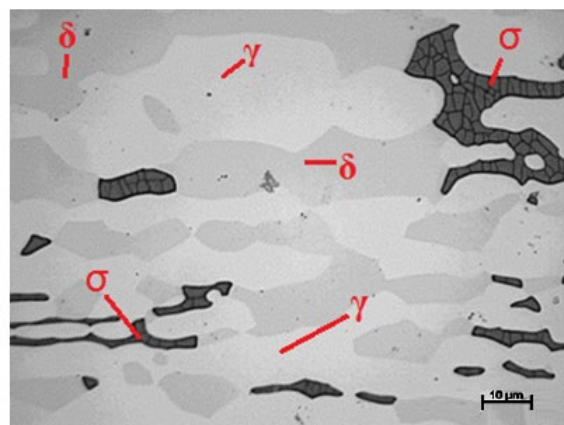


Figura 3: UNS S32750 após tratamento térmico de 240h a 1000 °C, fase σ precipitada nos contornos de fase δ/γ , Microscopia óptica após ataque eletrolítico com KOH.

Trabalhos identificaram através da técnica de EBSD em AID [51, 54], que a formação de fases intermetálicas dentro das fases σ não tem como

sítio preferencial interfaces semicoerentes que possuem RO K-S e N-W. O efeito do tratamento térmico [88] para o crescimento da fase σ , nucleada no contorno de grão fará com que a mesma possua uma interface incoerente com o seu contorno adjacente isso é resultante da morfologia alotriomórfica.

O crescimento da fase σ ocorre orientada na direção dos grãos de δ , devido ao processo difusional dos elementos estabilizadores da mesma (Cr, Mo e Si). A influência da taxa de resfriamento na precipitação da fase σ , **Figura 4** mostra que seu crescimento diminui severamente com o aumento das taxas de resfriamento [55, 56, 57].

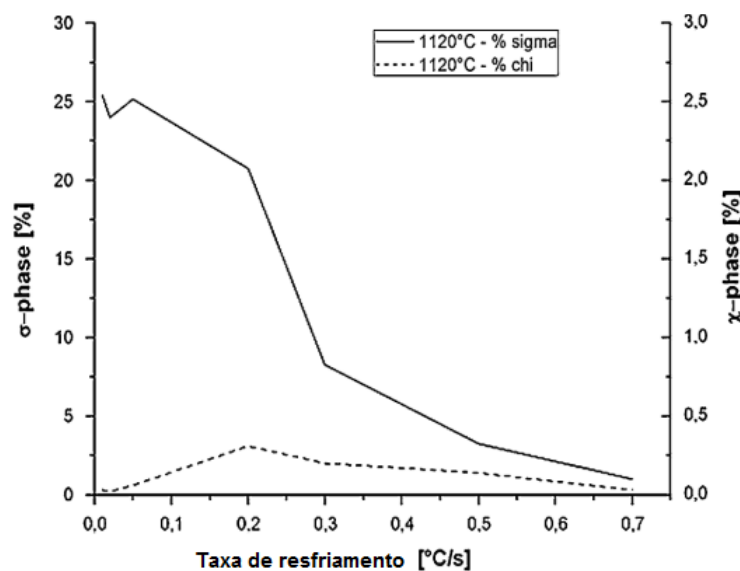


Figura 4: Diagrama demonstrando o crescimento das fases secundárias Chi (χ) e Sigma (σ) em função da taxa de resfriamento, adaptado de [55].

Baixas taxas de resfriamento favorecem o processo difusional em que os elementos ferritizantes como Cr e Mo se difundem da matriz ferrítica para a fase Sigma. Do mesmo modo a difusão simultânea do Ni da fase σ para a δ tende a ocorrer (**Figura 5**). Quando isto ocorre, a perda de elementos estabilizadores da fase austenítica implicam em uma γ instável, transformando-a em Austenita terciária γ_3 [58, 59] empobrecida de Cr e Mo, tornando essa fase suscetível à corrosão [49].

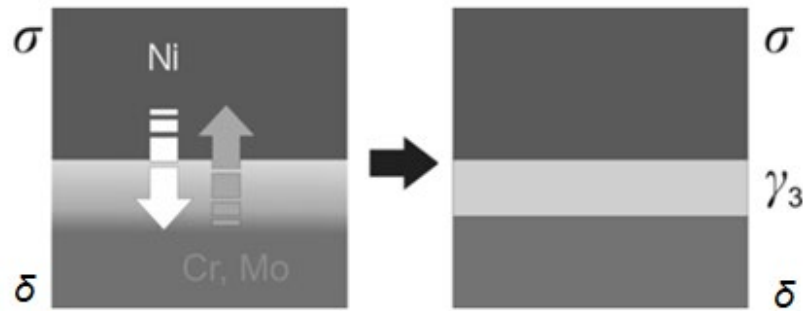


Figura 5: Desenho esquemático da formação da γ_3 onde é possível ver a fase σ e δ adaptado de [49].

2.4.2 Austenita Secundária (γ_2)

Os mecanismos relatados sobre a formação da γ_2 são diversos. Advindo da reação eutetóide $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$, morfologias de Widmanstätten através de transformação martensítica são evidenciadas [60]. Outras morfologias dessa fase em função da temperatura e taxa de resfriamento, são consideradas: Austenita Alotriomórfica e intragranular [61, 36] como pode ser visto na **Figura 6**.

A cinética de precipitação da γ_2 por meio do tratamento térmico no aço UNS S32304 pode ser relativamente rápida. O mecanismo de nucleação e crescimento é influenciado por N e Cr, quando o material é submetido a diferentes tratamentos térmicos em temperaturas ~ 1050 °C. Todavia, à temperaturas acima da mencionada com taxas de resfriamento ~ 46 °C-1, o crescimento tende a diminuir pela formação da γ de Widmanstätten [62].

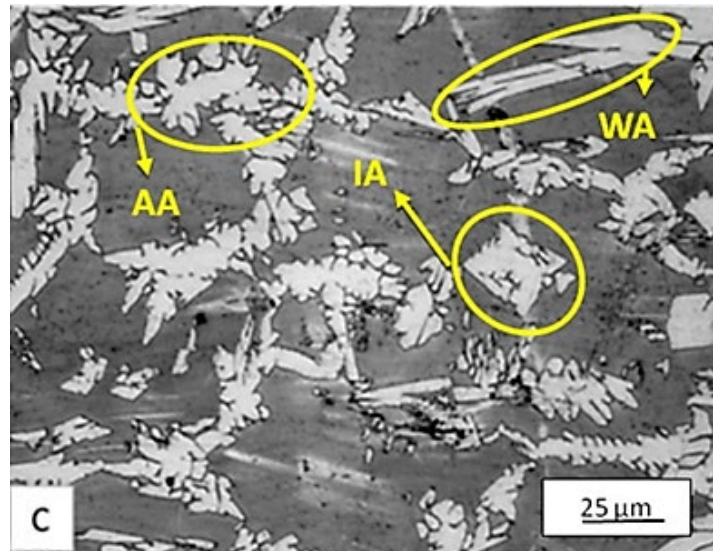


Figura 6: Micrografia da ZTA (zona termicamente afetada) do UNS S32205 após tratamento térmico. Apresentando diversas morfologias da γ_2 , onde a δ - cinza escuro, γ cinza claro, em que (WA) γ Widmanstätten, (IA) γ Intragranular; (AA) γ Alotriomórfica, adaptado de [63].

Temperaturas abaixo de 650 °C favorecem a nucleação da γ , similar ao mecanismo de transformação martensítica [60], que apresenta a relação de orientação próxima a N-W. Entretanto, à temperaturas acima da mencionada mostram uma proximidade da RO K-S [64], ocorrendo através do mecanismo de nucleação e crescimento [27, 65]. O mecanismo de nucleação e crescimento na formação da γ_2 , é fortemente influenciado pela difusão do nitrogênio [60], o qual em um resfriamento rápido favorece a precipitação de nitretos de Cr nos contornos de grãos de δ [35].

2.4.3 Nitretos de Cromo (Cr_2N e CrN)

O nitrogênio (N) desempenha um papel importante para a estabilidade da fase austenítica, possuindo nesta fase um maior limite de solubilidade [11]. O diagrama mostrado na **Figura 7** mostra maior solubilidade do N na fase ferrítica para temperaturas acima de ~1000 °C [4].

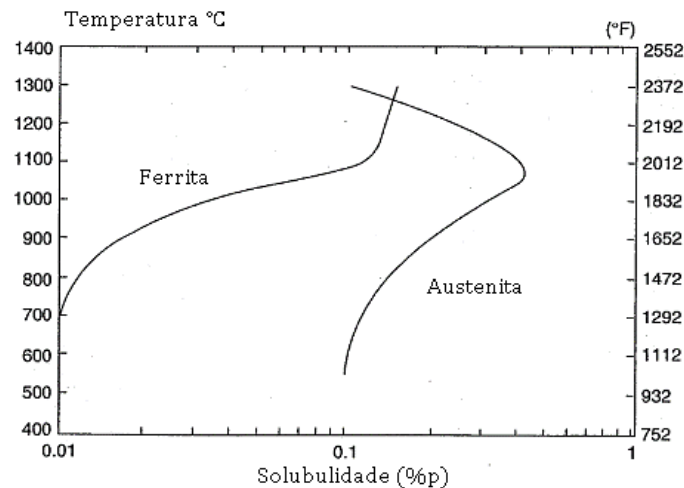


Figura 7: Diagrama demonstrando a solubilidade do N em função da temperatura na δ e na γ , adaptado de [4].

Durante o resfriamento a partir de temperaturas acima de 1000 °C, quando o limite de solubilidade da matriz é atingido, a presença do N favorece a formação de Cr_2N e CrN (**Figura 8**). Do ponto de vista cristalográfico, esses precipitados apresentam duas estruturas cristalinas diferentes conforme demonstrado na **Tabela 3**; hexagonal e o cúbico, respectivamente. A relação cristalográfica determinada para o Cr_2N (0001) \parallel (011) δ . A formação de nitretos não é desejável para o material, pois o precipitado empobrece localmente a γ de Cr fazendo com que localmente a mesma fique com teores abaixo mínimo aceitável, tornando corrosão por pites preferencial nessa região [28, 34, 66, 67, 66].

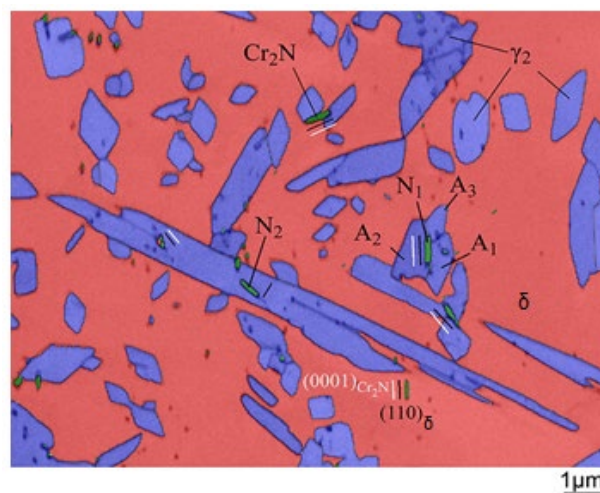


Figura 8: Mapa de fase obtido por meio da técnica de EBSD em que é possível visualizar a formação dos Nitretos de Cromo (Cr_2N) em cor verde, γ_2 intragranular em azul e a δ em tom coral, adaptado de [68].

A influência de diferentes taxas de resfriamento para nucleação homogênea de CrN mostra que para taxas de resfriamento mais rápidas a precipitação de nitretos ocorre no interior dos grãos de δ , resultando numa maior fração de δ (empobrecida de Cr). Estudo realizado no UNS S32750 onde foram utilizadas taxas de resfriamento mais lentas foram obtidos nitretos de tamanhos menores, favorecendo a nucleação heterogênea e precipitação de outras fases intermetálicas indesejáveis; entre elas a fase σ [39].

2.5 Resistência à Corrosão dos AID

A reação eletroquímica da corrosão ocorre quando a maioria ou todos os átomos na superfície do metal são oxidados modificando a superfície. Majoritariamente os metais tendem a perder elétrons para o oxigênio, ar ou água. Quando o oxigênio é reduzido, ocorre a formação do óxido metálico resultando na degradação e na perda de suas propriedades mecânicas e/ou até impermeabilidade para líquidos e gases [69]. Todavia a resistência à corrosão nos AID é uma das principais propriedades definida como a capacidade de o material permanecer no estado passivo em determinado meio [2].

A resistência à corrosão por pites nos AID é atribuída ao processo de passivação espontânea (repassivação) que ocorre na superfície do metal. Quando o Cr entra em contato com o oxigênio forma-se um filme passivo de óxido de cromo (Cr_2O_3) **Figura 9** [70]. Esse filme muito fino (1–3 nm) se adere fortemente à superfície metálica, todavia em determinados meios ácidos a reconstituição espontânea desse filme não se faz possível [71].

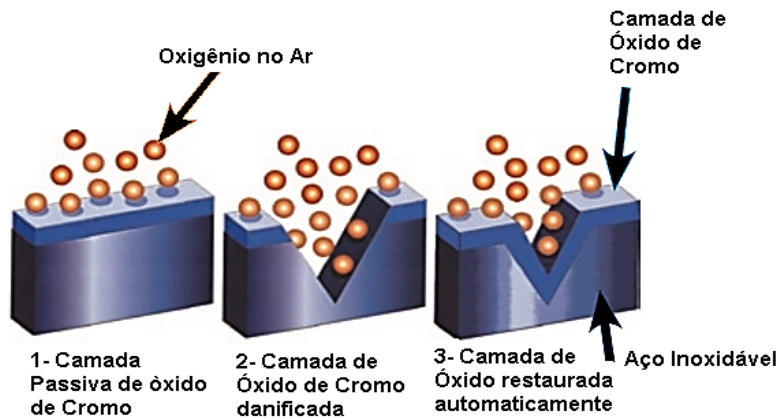


Figura 9: Desenho esquemático da formação da camada passiva nos AID adaptado por [72].

O fenômeno da passivação na maioria das vezes pode ser ilustrado através das curvas de potencial de polarização versus log da densidade de corrente. O aspecto da curva de polarização é mostrado na **Figura 10**, para valores de potencial baixo encontramos numa região anódica ativa, conforme o potencial tende a crescer a densidade de corrente vai caindo para valores muito baixos, tornado essa região anódica passiva. Finalmente quando os valores de potencial chegam ao seu máximo, a densidade de corrente novamente aumenta denominando a região de anódica transpassiva [73, 73].

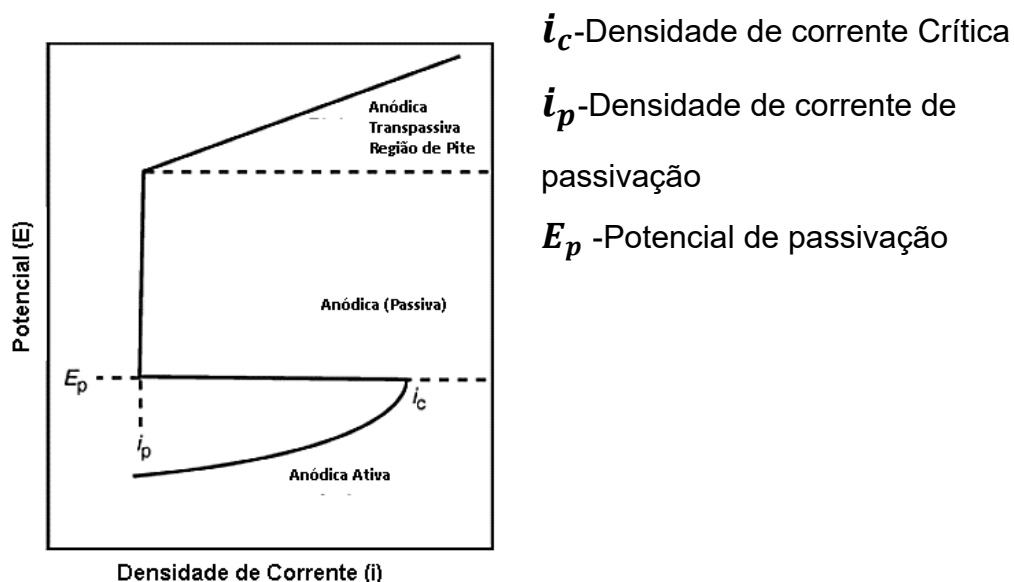


Figura 10: Curva de polarização de um metal que apresenta passivação, adaptado de [74].

2.5.1 Corrosão por Pites

A quebra local do filme passivo permite a ocorrência da corrosão por pites, que é um ataque localizado na superfície do aço. O pite pode crescer rapidamente, dependendo do meio ao qual o material está exposto e, geralmente tem a profundidade maior que o diâmetro. Esse é um dos mecanismos mais danosos, devido a sua estocasticidade e difícil detecção, sendo a perda de massa é quase desprezível. No caso de tubulações, o pite tende a ser encoberto por produtos químicos, tornando difícil sua detecção [67].

A quebra do filme passivo geralmente se faz pela ação de íons halogenetos. Um dos íons mais prejudiciais é o cloro, devido a sua abundância na natureza e seu tamanho extremamente pequeno. A quebra do filme passivo se dá pelos mecanismos de: desbaste, penetração ou ruptura, fazendo com que corrosão se desenvolva de diferentes formas; como a sensitização e/ou corrosão por pites [75].

O mecanismo de formação dos pites, considera que a deterioração do filme passivo permita que o pH no interior do pite se altere consideravelmente tornando-se ácido, dificultando a repassivação. Resultando, portanto, de uma pequena área anódica envolta por uma região catódica grande, formando assim uma reação autocatalítica. O potencial de formação do pite é função de diversos aspectos e condições como por exemplo: tratamento superficial, composição da liga, temperatura, concentração do íons agressivos dentre outras [76, 77, 78, 79].

Trabalhos utilizando a técnica de EBSD em AID [2, 80] abordam a influência da reação galvânica nas fases presentes. Considera-se que a fração volumétrica das fases presentes inferem nos valores do PREN do material. Desse modo, é sugerido a adoção de um PREN individual para δ e γ , o qual depende do tratamento térmico aplicado [81].

Com relação a influência da relação cristalográfica na susceptibilidade de iniciação dos pites nos AID, trabalhos [82, 102, 103] sugerem que a energia superficial é um fator relevante que contribui para a deterioração do filme passivo. Entende-se também que as orientações $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$

possuem maior resistência à corrosão por pites devido a sua maior densidade atômica planar [83], em contrapartida, planos que possuem menor densidade tendem a ser propensos à corrosão por pites [84, 85, 86].

2.6 Relações de Orientação nos AID

Durante a soldagem e/ou exposição a temperaturas acima de 1000 °C, pode ocorrer a ferritização completa ou incompleta nos AID. No resfriamento subsequente a transformação de fase da δ para γ se sucede. A fração volumétrica e morfologia da γ formada é função da taxa de resfriamento e temperatura de tratamento térmico.

Na transformação da fase da CCC para CFC ocorre uma mudança na rede cristalina, induzindo uma deformação elástica. Se não houver a relaxação dessa tensão a transformação não ocorre. Em condições de equilíbrio (resfriamento lento) a relaxação da rede irá ocorrer através do processo difusional. Todavia em altas taxas de resfriamento outros mecanismos são acionados para relaxação dessa tensão elástica [87, 109].

A difusão atrelada ao cisalhamento permite que a mudança de fase ocorra por meio de saltos atômicos, como na transformação difusional. Enquanto a deformação elástica é relaxada através do cisalhamento da rede por deslocamento, próximo a distorção de Bain como mostrado na **Figura 11**.

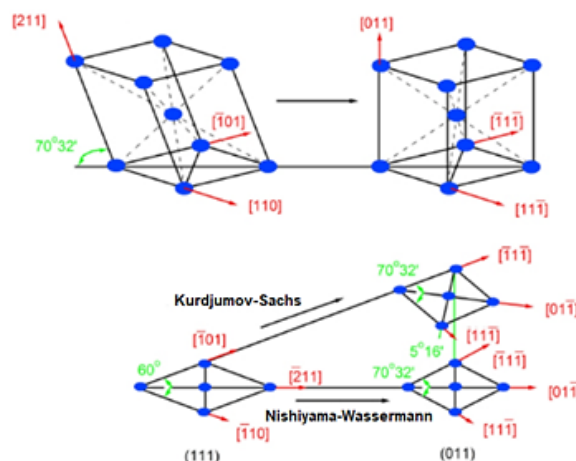


Figura 11: Expansão lateral e compressão longitudinal pode ser vista entre duas células unitárias resultante da transformação adaptado de [107].

Os AID se tornaram nos últimos anos um ótimo modelo para análise das interfaces resultantes das transformações de fase após submissão a um tratamento térmico. Estudos [87, 88] comprovam que a transformação resultante da distorção de Bain, originam as interfaces com RO K-S e N-W. Trabalho [95] constatou que os AID quando submetidos à taxas de resfriamento rápidas, tendem a resultar em microestruturas que possuem maior fração de interfaces com RO K-S e N-W.

As RO resultantes da transformação de fase de CCC para CFC mais conhecidas são Bain, Nishiyama-Wassermann (N-W) e Kurdjumov-Sachs (K-S), conforme mostrado na **Tabela 4**. Essas RO são as direções mais compactas com os planos mais compactos nas interfaces semicoerentes entre CCC e CFC resultantes da distorção de Bain [89].

Para uma determinada relação de orientação existe um eixo que não muda enquanto a transformação ocorre. Podendo ser descrito pela rotação do ângulo ϕ em torno desse eixo cristalográfico chamado de eixo de rotação; esse ângulo e eixo são conhecidos por pares de ângulo/eixo, sendo determinado em função do ângulo polar e um ângulo azimute em relação à matriz, como pode ser visto na **Figura 12**.

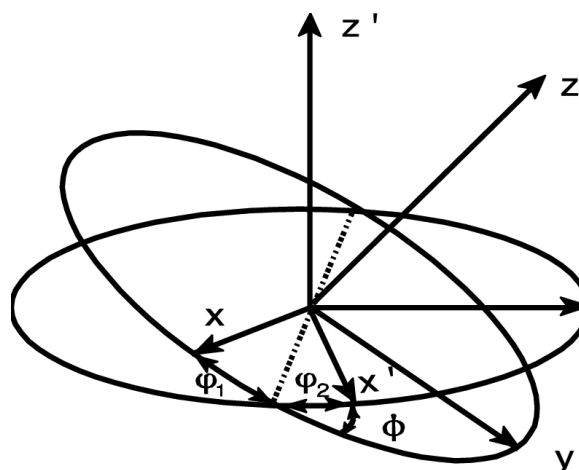


Figura 12: Definição dos ângulos de Euler $\{\phi_1, \Phi, \phi_2\}$ que descrevem uma rotação do plano XYZ para o plano X'Y'Z adaptado de [90].

Uma melhor forma de visualização dos ângulos em relação às variantes das RO descritas na **Tabela 4**, seria através da representação do subespaço de Euler. Sendo a projeção da linha de conexão dada no plano para o ângulo ϕ_1 - ϕ_2 mostrando uma coerência quase linear **Figura 13**.

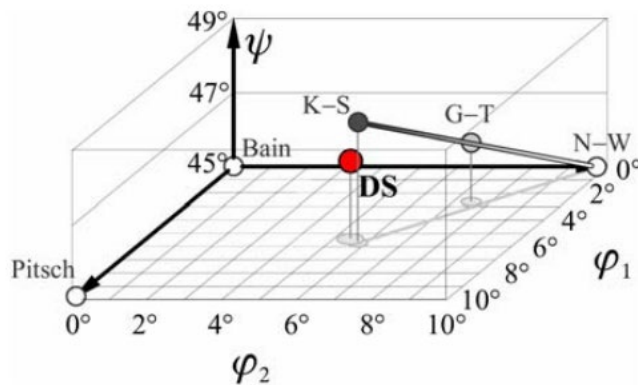


Figura 13: Representação do subespaço do ângulo de Euler usado. Para os modelos mais conhecidos de RO aceitos (K-S, N-W, G-T, Bain e Pitsch). O aço duplex é marcado como DS (Duplex Steel), repare que o mesmo não está longe da RO K-S adaptado de [91].

Tabela 4: Relações de Orientação encontrados nos AID, adaptado de [92] .

Relação de Orientação	Correspondência do reticulado	Ângulos de Euler		
		ϕ_1	ψ	ϕ_2
Kurdjumov-Sachs (K-S)	$\{111\} \gamma \parallel \{011\} \delta$	5.77°	48.19°	5.77°
	$\langle 011 \rangle \gamma \parallel \langle 111 \rangle \delta$			
Nishiyama-Wassermann (N-W)	$\{111\} \gamma \parallel \{011\} \delta$	0°	45°	9,73°
	$\langle 012 \rangle \gamma \parallel \langle 011 \rangle \delta$			
Bain	$\{001\} \gamma \parallel \{001\} \delta$	0°	45°	0°
	$\langle 110 \rangle \gamma \parallel \langle 110 \rangle \delta$			

As morfologias das fases estão intrinsecamente ligadas as suas interfaces. É bem conhecido na literatura [89, 93] sobre a formação de interfaces racionais e irracionais. As interfaces irracionais resultam em índices do plano interfacial de qualquer estrutura cristalina em números não inteiros. Em contrapartida para as interfaces racionais os índices do plano interfacial resultam em números inteiros. Entretanto em elevadas temperaturas a diferença na barreira de energia para a nucleação da γ com uma interface racional ou irracional não é tão grande quando comparado a transformações em baixas temperaturas, devido a mobilidade atômica. Em última análise ambas as interfaces podem ser formadas, dessa forma nem todas as interfaces em uma microestrutura possuirão as RO K-S e N-W.

Foi identificado [94, 95] nos AID por meio da técnica de EBSD, que a fase γ com morfologia intragranular e a de Widmanstatten possuem maiores frações de interfaces com RO K-S e N-W quando comparada com a morfologia alotriomórfica.

A morfologia de Widmanstatten irá possuir maiores frações de interface com RO K-S e N-W devido ao mecanismo de nucleação e crescimento da γ em forma de placas. As interfaces incoerentes irão avançar mais rápido do que a interface semicoerente (**Figura 14**), a qual possui baixa mobilidade. Isso ocorre por meio do processo de capilaridade e diferença de potencial químico na ponta da placa [96, 97, 98].

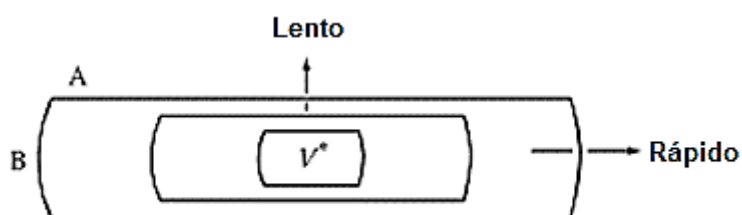


Figura 14: O efeito do tipo de interface na morfologia de um precipitado em crescimento. (A) Interfaces semicoerentes de baixa mobilidade. (B) Interfaces incoerentes de alta mobilidade adaptado de [85].

A presença de alta taxa de resfriamento favorece a transformação por cisalhamento, e ao crescimento direcional de núcleos de γ ao longo das interfaces K-S e N-W. Consequentemente, a fração total das interfaces K-S e N-W na microestrutura Widmanstatten, se torna maior do que na microestrutura γ alotriomórfica devido à mudança no mecanismo de nucleação e crescimento.

É constatado que a morfologia intragranular de γ , RO próxima a K-S. A nucleação heterogênea é favorecida em altas temperaturas, onde a presença de inclusões e precipitados hexagonais como Cr_2N tornam-se sítios preferenciais para a formação da morfologia intragranular. A mobilidade interfacial da morfologia intragranular resulta do crescimento de uma dada partícula até o ponto a se atingir a minimização de energia para uma interface semicoerente, que serve como ancoragem para o crescimento [65].

Para baixas taxas de resfriamento a γ nucleia preferencialmente nos contornos de grão com a morfologia alotriomórfica. Nessa região, são encontrados elementos estabilizadores da γ que migram da δ supersaturada através do processo difusional para a região de alta energia, e em alguns casos atendem a RO K-S e N-W. Quando o AID é tratado termicamente na faixa de temperatura 700 °C- 1100 °C para uma faixa de tempo de exposição de 4 a 12h, a morfologia alotriomórfica é evidenciada com baixas frações de RO próximos a K-S e N-W [99].

Trabalhos abordam [83, 100, 101] sobre a influência da orientação para a oxidação, uma vez que planos com maior densidade atômica são mais resistentes à corrosão. Essa abordagem informa que a energia interfacial é inversamente proporcional a densidade do atômica, ou seja; para planos que possuem baixa energia interfacial resultam em uma elevada densidade de empacotamento atômico. Portanto, planos mais compactos são mais resistentes a corrosão, porque a densidade atômica aumenta e a energia interfacial e reduz [84, 85, 86].

Pesquisa recente aborda [102] a formação de filmes passivos dentre eles o Cr₂O₃ e a resistência a corrosão do mesmo em ambientes agressivos. Correlacionam que o plano mais compacto na superfície do filme passivo possui maior resistência a corrosão.

Para melhor entendimento autores [103] utilizaram o modelo de quimissorção do oxigênio em determinados planos compactos em TiC (Carboneto de Titânio), afim de obter maior entendimento da natureza quântica do processo. Foi verificado que a estabilidade da interface depende da anisotropia da energia livre de superfície.

A energia livre de superfície é estimada pelo modelo básico de ligação quebrada. Esse modelo atômico/eletrônico mostra que a resposta da orientação cristalográfica a um determinado meio, isso tem uma relação direta com a função trabalho que é a energia necessária para retirar um elétron da superfície de um metal. Com isso foi possível perceber que planos com maior densidade atômica (111) e (110), resultam em maior função trabalho quando comparados com (001), ou seja, a reatividade da quimissorção para esses planos mais compactos é menor [86, 104].

2.7 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)

EBSD é uma técnica embasada na análise do padrão Kikuchi pela excitação do feixe de elétrons na superfície da amostra através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A técnica permite análise cristalográfica do material policristalino podendo ser observados os tipos de contorno de grão, orientação cristalográfica, estrutura cristalina podendo assim identificar as fases presentes [105].

Cada grão em um metal policristalino possui uma orientação específica diferente dos demais adjacentes. Desta maneira o metal apresenta uma desorientação entre os grãos ou uma orientação preferencial entre as fases em uma textura cristalográfica específica.

Para determinação das orientações cristalográficas em um metal utiliza-se a técnica de difração de raios-X que tem como princípio a lei de Bragg **Figura 15** [106, 107].

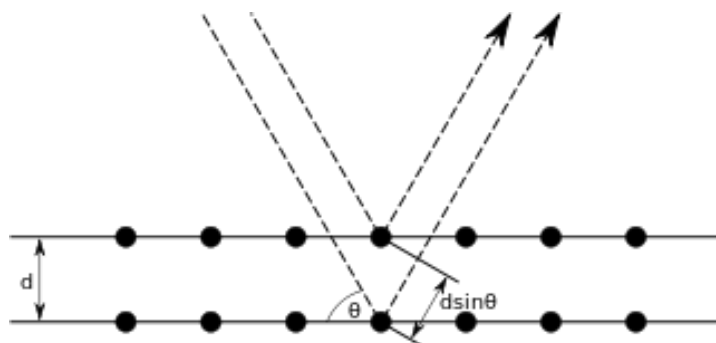


Figura 15: Desenho esquemático da incidência de um feixe de raios X sobre a superfície de um cristal adaptado de [108].

As linhas de Kikuchi fornece informações individuais de cada grão, podendo assim fornecer a sua orientação cristalográfica, geometria e estrutura cristalina [109]. Para que ocorra formação das linhas na interação elétron matéria o elétron resultante do espalhamento elástico deve atender o ângulo θ descrito na lei de Bragg (**eq. (3)**). Esse ângulo descreve a trajetória do elétron incidente e o espalhamento elástico da sua saída após interação com a superfície do metal **Figura 15**.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 3

Onde:

n = é o número inteiro.

λ = Comprimento de onda de radiação monocromática.

θ = Ângulo de difração dos feixes de raios-X.

d = Distância interplanar.

O espalhamento elástico para o modelo clássico de Rutherford faz com que a energia do elétron se conserve antes e depois do movimento. O que sempre irá ocorrer uma perda de energia pela colisão com a matéria, entretanto para elétrons a perda é insignificante devido ao peso de sua massa.

Uma vez que ocorra a difração dos elétrons para a condição que atenda o ângulo θ da lei de Bragg, a radiação difratada forma na superfície um cone (cone de Kosel) que se estende sobre a normal dos planos atômicos difratados. A fonte de espalhamento dos elétrons nos cones de Kosel pode ser considerada como espaçamento interplanar, como mostrado na **Figura 16**, portanto, dois cones de radiação resultam em uma família de planos identificados pelas linhas de Kikuchi.

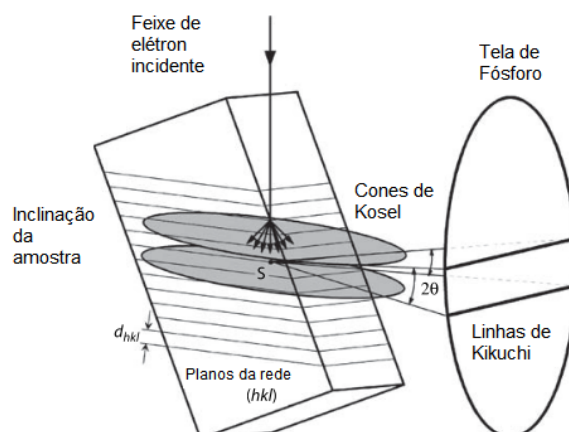


Figura 16: Desenho esquemático ilustrando a interação feixe incidente com a formação dos cones de Kosel adaptado de [98].

O padrão de Kikuchi, consiste na difração de linhas adjacentes conhecidas como linhas de Kikuchi. Estas linhas ocorrem a partir dos planos cristalinos que produzem pares de linhas chamadas de bandas de Kikuchi, que correspondem a diferentes planos cristalográficos [110]. Para a indexação desse padrão é realizado a projeção de padrão de Kikuchi em que é visualizado na **Figura 17** por meio da projeção estereográfica [111].

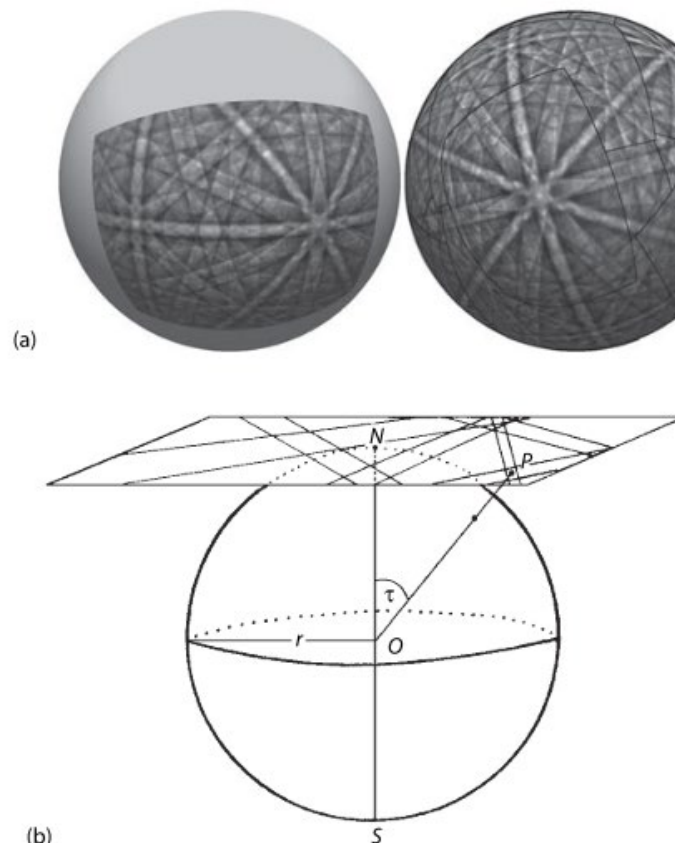


Figura 17: (a) Padrão EBSD mapeando diversas bandas de Kikuchi através de contornos escuros (b) Padrões de Kikuchi através de projeções gnomônicas, mostrando uma esfera de referência (raio r) projetando o ponto P a partir da origem O com o ângulo τ , adaptado de [93].

Para a determinação precisa da orientação é necessário interpretar o padrão de Kikuchi obtido. A amostra é posicionada para análise no MEV próximo ao detector da câmera integrado a uma tela de fósforo que fica a uma distância de trabalho $\sim 18\text{-}22$ mm da superfície da amostra. Com uma inclinação de 70° em relação ao feixe incidente, esse ângulo fornece a eficiência máxima para o espalhamento elástico dos elétrons com a amostra. A simulação de Monte Carlo (**Figura 18**), com a composição

média da liga para um aço Duplex e utilizando o programa Cassino® 2V demonstra a influência da inclinação na geração de elétrons retroespalhados, os quais são os responsáveis pela geração dos padrões de Kikuchi.

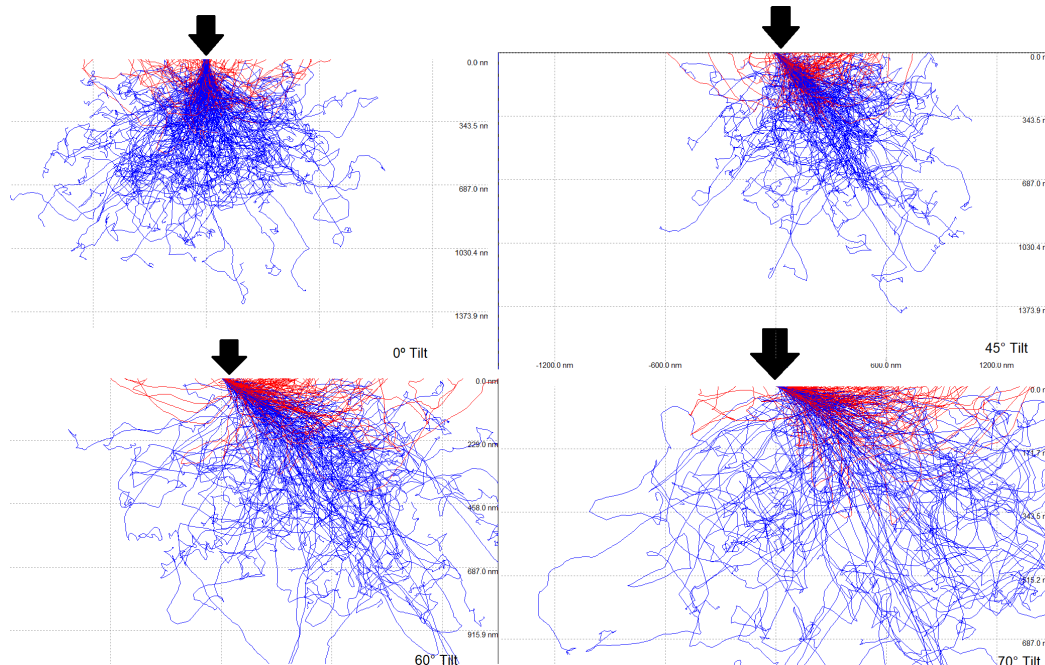


Figura 18: Simulação de Monte Carlo do caminho livre médio dos elétrons com diferentes inclinações na amostra; Em azul são os elétrons absorvidos resultantes de um espalhamento inelástico e em vermelho são os elétrons retroespalhados responsáveis pela geração de padrões de Kikuchi, repare que numa inclinação na faixa de 0°-70° é obtido a eficiência máxima na interação elétron matéria.

A resolução do EBSD tem uma relação direta com a interação elétron-matéria e indireta com o tamanho do feixe. Devido a inclinação da amostra em 70° o feixe gera valores de resolução diferentes para cada direção ($\delta x=20\text{nm}$, $\delta y=60\text{nm}$, $\delta z=20\text{nm}$) esses valores são comuns na operação do MEV. Isso gera pior resolução no eixo y, em materiais oriundos do processo de laminação. O ideal é realizar a inclinação da amostra de forma paralela a direção de laminação. Isso faz com que ocorra a otimização da interação dos elétrons com os grãos laminados obtendo maior eficiência **Figura 19** [115].

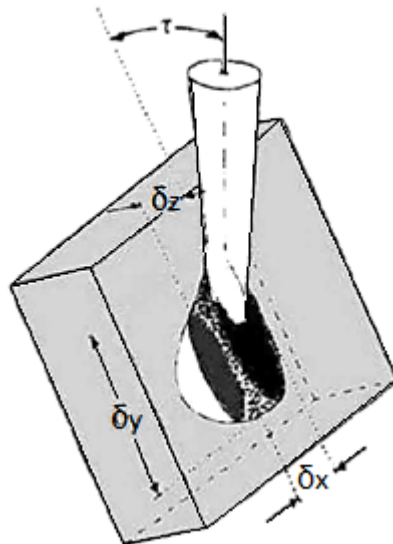


Figura 19: Desenho esquemático do feixe incidente em uma amostra inclinada a 70°.

Após aquisição dos padrões, a informação é indexada em forma de pontos por meio do programa para um pré-processamento através da transformada de Hough, como demonstrado na **eq. (4)**.

$$\rho = x \cos \theta + y \sin \theta \quad \text{Equação 4}$$

Esses pontos depois de identificados resultam na transformada inversa de Hough proporcionando linhas virtuais paralelas às bandas de Kikuchi (**Figura 20**) [109, 111, 112].

A largura das bandas de Kikuchi possui uma correlação direta com a distância interplanar em acordo com a lei de Bragg (**eq. (3)**). O programa faz a convergência dos ângulos das linhas obtidas com os dados dos ângulos teóricos correspondentes aos planos difratados do sistema cristalino [112].

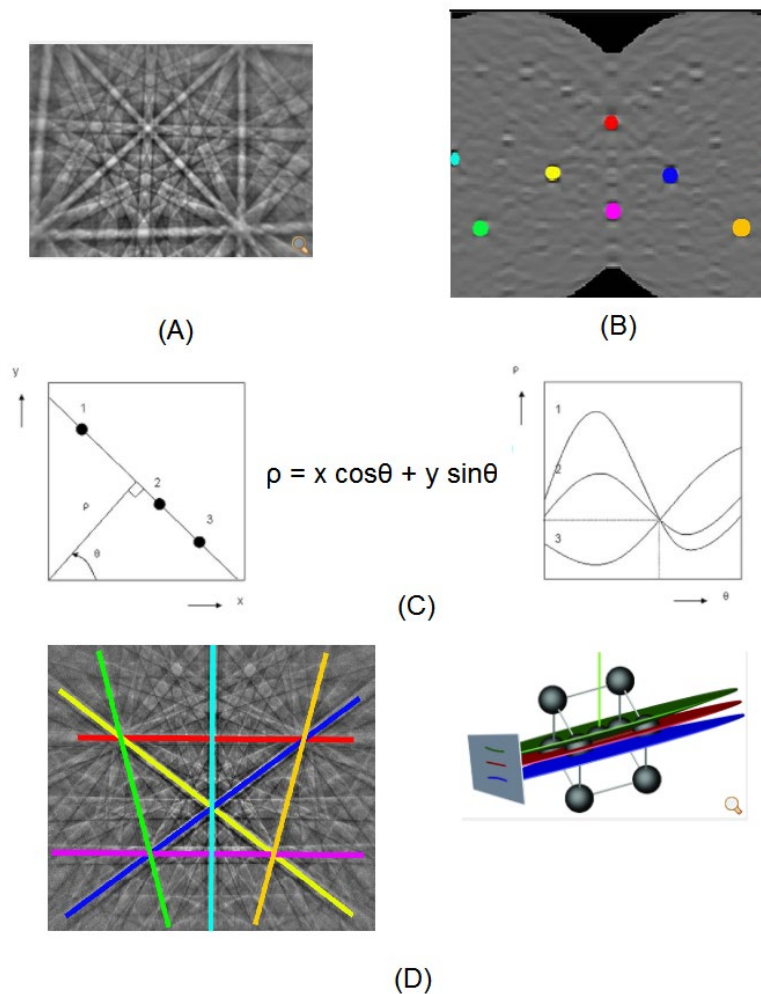


Figura 20: Etapas para a indexação das bandas de Kikuchi usando a transformações de Hough; (A) Bandas de Kikuchi, (B) sequência dos picos de Hough, (C) Equação simplificada da transformada de Hough, (D) Bandas de Kikuchi, adaptado de [113].

2.8 Aquisição e Avaliação dos Dados de EBSD

Após a aquisição da imagem de difração, é obtida a distância interplanar e os ângulos de Euler entre os planos representados pelas linhas de Kikuchi, que são usados para calcular a orientação cristalográfica [114].

O mapa de orientação, obtido a partir dos padrões de Kikuchi como mostrado na **Figura 21**, nos permite obter informações sobre as orientações cristalinas na microestrutura dos materiais cristalinos. Para a descrição das orientações de um único cristal de uma liga policristalina, onde esta medida é realizada por difração de elétron retroespalhado

(EBSD) e difração de raios-X (DRX), os ângulos de Euler são geralmente utilizados para importar e exportar os dados adquiridos.

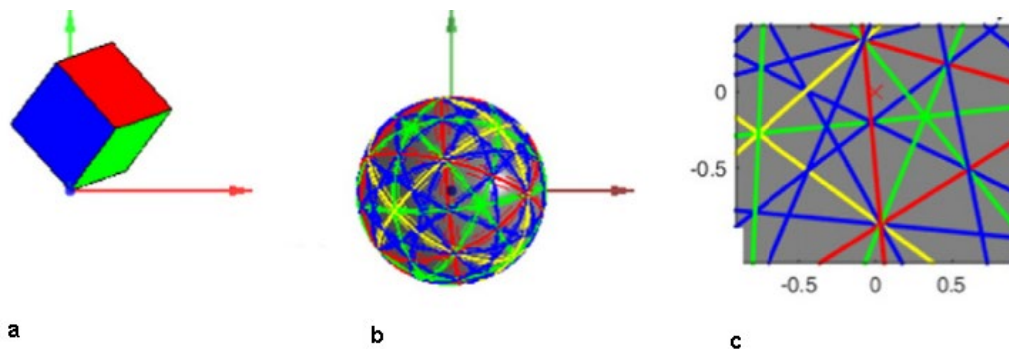


Figura 21: Simulação esquemática do padrão de difração: (a) detector com os quadrantes de referência (X = vermelho, Y = verde, Z = azul), (b) Projeção esférica dos planos, (c) Projeção gnomônica, adaptado de [102].

No entanto, devido à falta de definições de padrão para as configurações de referência de célula unitária e dos eixos da amostra, existem várias descrições de transformação que produzem diferentes conjuntos de ângulos de Euler para a mesma orientação. É possível obter o Mapa de Euler (**Figura 22**) para identificação dos ângulos e a distribuição de desorientação dos ângulos entre os grãos.

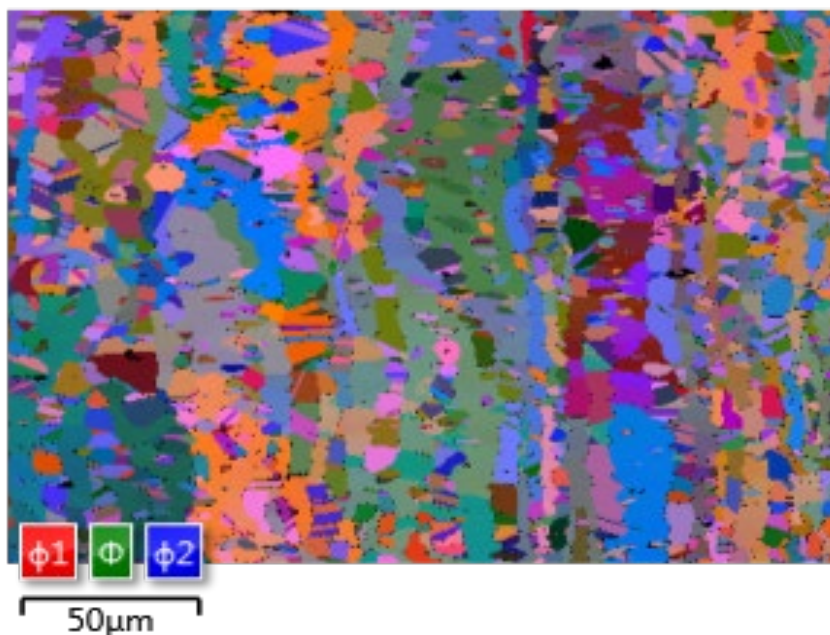


Figura 22: Mapa De Euler do UNSS32304 submetido a tratamento térmico de 24h a 1000 °C.

Os ângulos de Euler são três ângulos que descrevem a orientação de um corpo rígido (**Figura 23**), existem doze convenções diferentes sobre ângulos de Euler. A orientação entre dois sistemas de coordenadas pode ser definida por um conjunto de três rotações sucessivas em torno de eixos especificados conhecidas por rotações no espaço euclidiano como demonstrado na **Figura 12** e **Figura 13** [115].

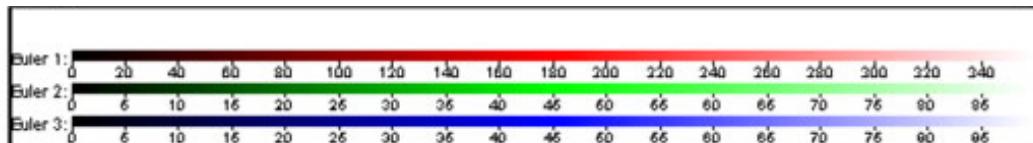


Figura 23: Escala dos ângulos de Euler para pós processamento do mapa obtido.

Através dos ângulos de Euler é possível determinar a distribuição de orientação estabelecendo assim determinadas cores para um triângulo estereográfico. De modo geral são convencionadas as cores: vermelho para $\langle 001 \rangle$, verde para $\langle 101 \rangle$ e azul nas $\langle 111 \rangle$ conforme a **Figura 24**. Lembrando que o triângulo estereográfico está relacionado com os eixos de referência, como: Direção Normal (ND), Direção de laminação (RD) e direção transversal (TD) [116].

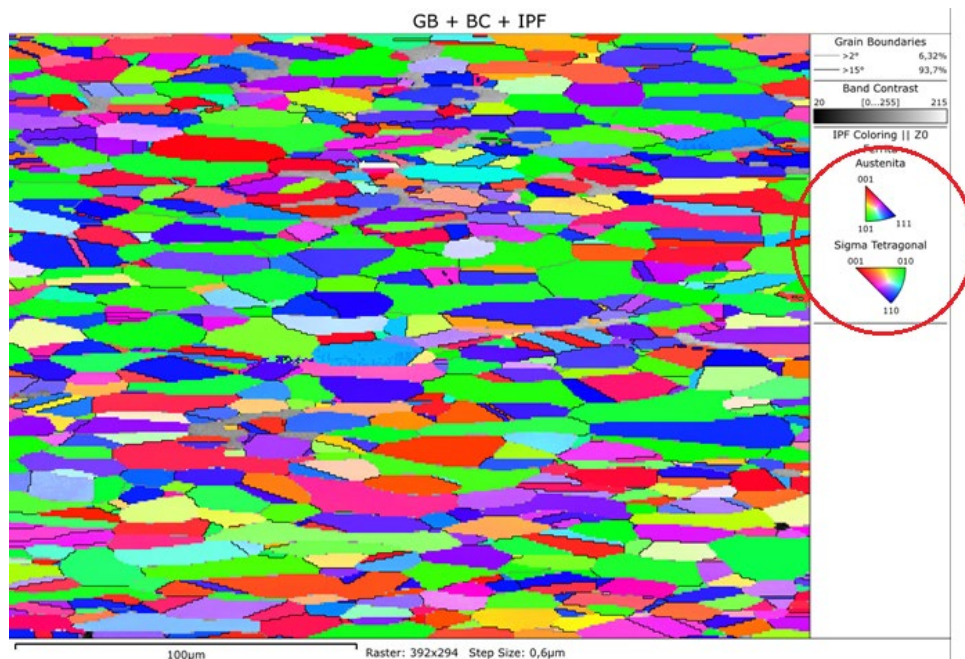


Figura 24: Mapa de Figura inversa de polo, no canto superior direito circulado de vermelho é possível ver os triângulos estereográficos.

Para identificação das orientações e fases presentes na liga é adicionado ao programa a cor dos pixels para a identificação de cada fase ou orientação cristalográfica. O programa utiliza de uma média ponderada dos pixels da vizinhança através de Kernels, cada vizinho tem um peso associado, que multiplica sua intensidade como visto na **Figura 25**.

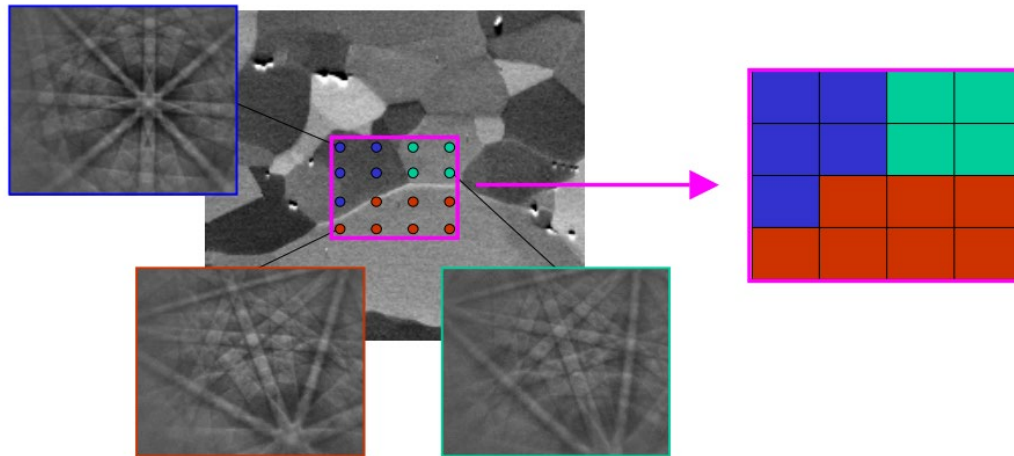


Figura 25: Orientações obtidas de um kernel, retiradas pela transformada inversa de Hough, a partir dos padrões de Kikuchi adaptado de [99].

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Esta dissertação faz parte da Linha de Pesquisa “Influência dos Ciclos Térmicos da Evolução Microestrutural de Aços Inoxidáveis Para Aplicações Offshore”. Assim sendo, as amostras utilizadas nesta dissertação de Mestrado possuem as mesmas condições daquelas utilizadas na dissertação de mestrado de Gustavo Balderramas Hulpan Pereira, intitulada “Correlação entre Porcentagem de Fases, Taxa de Resfriamento e Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex”, defendida e aprovada em 2019 [117]. Alguns dados são compartilhados.

As ligas utilizadas nessa pesquisa foram os AID UNS S32750 e UNS S32304, recebidos em forma de tubo e placa, respectivamente. Cortes nas dimensões de 1,5 cm × 1,5 cm × 1,0 cm foram realizados. A análise química em percentagem em peso (%) segundo as normas ASTM A-751 [118], estão apresentadas na **Tabela 5**.

Tabela 5 Resultados obtidos após análise da composição química em percentagem em peso (%) dos AID UNS S32750 e UNS S32304.

Composição Química em peso (%)			
Elementos		UNS S32304	UNS S32750
Carbono	C	0,027	0,026
Cobre	Cu	0,433	***
Cromo	Cr	23,09	25,6
Ferro	Fe	69,4	63,053
Fósforo	P	0,026	***
Manganês	Mn	1,38	0,86
Molibdênio	Mo	0,182	3,54
Nióbio	Nb	0,036	***
Níquel	Ni	4,96	6,4
Nitrogênio	N	0,12	0,22
Silício	Si	0,338	0,3
Tungstênio	W	0,013	***
Vanádio	V	0,036	***

Ambos os aços foram encapsulados em tubos de quartzo em atmosfera inerte de argônio. O tratamento térmico foi realizado em forno de mufla em duas temperaturas; 1000 e 1100 °C por 24 horas seguido de têmpera em água à 25 °C (**Tabela 6**).

Tabela 6: Condições estudadas e identificação das amostras, adaptado de [116].

Condição	Aço (UNS)	
	S32304	S32750
CR (sem Tratamento Térmico)	400	700
Tratamento térmico à 1000 °C por 24h	440	740
Tratamento térmico à 1100 °C por 24h	441	741

É possível identificar (**Tabela 7**) as diferentes taxas de resfriamento obtidas pós tratamento térmico. Foram calculados o tempo de permanência nas temperaturas de 1000-800 °C ($\Delta T_{10/8}(s)$) e 1100-800 °C ($\Delta T_{11/8}(s)$) respectivamente para ambos os aços UNS S32304 e UNS S32750 [116].

Tabela 7: Taxa de resfriamento dos AID tratados termicamente, adaptado de [116].

Temperatura (°C)	$\Delta T_{10/8}$ (s)	Taxa de resfriamento (°C/s)
1000	3,92	51
Temperatura (°C)	$\Delta T_{11/8}$ (s)	Taxa de resfriamento (°C/s)
1100	4,94	61

Ensaio de corrosão em imersão de FeCl₃ 6%, foram realizados por 72 horas para o AID UNS S32304 à temperatura de 25 °C, e por 24 horas para o AID UNS S32750 na temperatura de 60 °C, segundo as normas ASTM G48-A [22] (**Tabela 8**).

Tabela 8: Identificação das amostras ensaiadas em teste de corrosão ASTM G48-A, adaptado de [116].

Condição	Aço (UNS)	
	S32304	S32750
CR (sem Tratamento Térmico)	400C	700C
Tratamento térmico à 1000 °C por 24h	440C	740C
Tratamento térmico à 1100 °C por 24h	441C	741C

3.2. Metodologia

3.2.1 Simulação Termodinâmica Computacional

O programa Thermo-Calc® foi utilizado como simulador termodinâmico computacional com a base de dados TCFE8 [119]. Os dois diagramas de equilíbrio foram obtidos com a composição química dos aços estudados na presente dissertação utilizando os elementos descritos na **Tabela 5**. Os diagramas apresentam as frações de fases em função da temperatura.

3.2.2 Caracterização Metalográfica

Para caracterização metalográfica dos aços estudados foram realizados dois ataques distintos em diferentes áreas longitudinais no material. O primeiro ataque foi realizado para ambos os aços tratados

termicamente, utilizou-se do reagente Beraha modificado para microscopia óptica.

O objetivo desse ataque é contrastar a δ com a coloração mais escura em comparação com a coloração mais clara da γ , de acordo com a norma ASTM A923 [109].

Na **Tabela 9** é mostrado o tempo aproximado de imersão, em torno de 15-25 s em solução de Beraha modificado (80 ml de H₂O destilada+20 ml HCl+ 1g K₂S₂O₅) em temperatura de ~25 °C para os dois aços estudados [2, 123].

Tabela 9: Reagente e ataque por imersão de Beraha modificado.

Aço (UNS)	Ataque	Reagente	Tempo de submersão	Temperatura
S32304	Beraha Modificado	80 ml de H ₂ O destilada+20 ml HCL+ 1g K ₂ S ₂ O ₅	15-20 s	~25 °C
S32750			20-25 s	

Para a identificação da fase σ no AID UNS S32750 foi utilizado um segundo ataque eletrolítico de (KOH). A norma ASTM A923 [120] não determina os parâmetros de um ataque específico para os AID UNS S32750, com a finalidade de revelar as fases intermetálicas.

Para revelar as possíveis fases secundárias precipitadas da matriz ferrítica δ , foi utilizado o ataque eletrolítico com imersão em solução de KOH (100 ml de H₂O + 15 g de KOH) de acordo com a literatura [44, 45, 46, 121, 122, 122]. Aplicou-se uma voltagem variando de 3-4 V em torno de 10-12 s na temperatura de ~30 °C seguindo os parâmetros listados na **Tabela 10**.

Tabela 10: Ataque eletrolítico de KOH para o AID UNS S32750.

Aço (UNS)	Reagente	Voltagem	Tempo de imersão	Temperatura
S32750	100 ml de H ₂ O + 15 g KOH	3-4 V	10-12 s	~30 °C

As análises realizadas por microscopia óptica foram obtidas utilizando o microscópio da marca ZEISS®, e o programa AxioVision® no LMTT (Laboratório de Metalografia e Tratamento Térmico) PUC-RIO.

Na **Tabela 11** é possível identificar todos os procedimentos iniciais de preparação das amostras para microscopia óptica, que seguiu os critérios da norma ASTM E3-95 [123].

Tabela 11: Quadro descritivo da sequência de procedimentos de preparação das amostras para microscopia óptica.

UNS	S32304	S32750
Tratamento Térmico (°C)	Como recebido (CR)	
	400	700
	1000 °C	
	24h	
	440	740
	1100 °C	
	24h	
	441	741
Preparação Primária	Lixamento	
	120-1200 Grão	
	Polimento	
	(6µm, 3µm e 1µm)	
Polimento eletrolítico	Solução	
	80 ml de H ₂ O destilada+20 ml HCl+ 1g K ₂ S ₂ O ₅	
	100 ml de H ₂ O + 15 g KOH	
	Tensão	
	3 V	
	Corrente	
	0,4 A	
	Tempo de imersão	
	15-25 Segundos	
	Temperatura	
	~25 °C	

3.2.3 Caracterização Cristalográfica por Meio da Técnica de EBSD

Para a identificação das relações de orientação K-S, N-W além do mapa de fases, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com fonte por emissão de campo (SEM JEOL® JSM 7100F) através da técnica de difração de elétrons retroespalhados. Equipado com Si drift detector (SDD) para espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS-X) (Oxford Instruments® X-Max 80) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD) detector (Nordlys Max2) do LABNANO/CBPF-RJ (**Figura 26**).

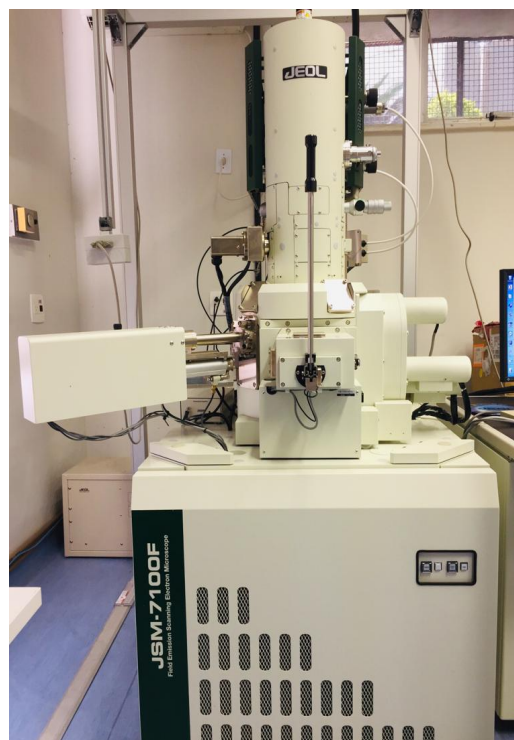


Figura 26: Microscópio Eletrônico JSM-7100F localizado CBPF/LABNANO-RJ.

De modo a se obter os mapas pela técnica de EBSD, foram seguidos dois procedimentos diferentes para preparação de amostras.

A norma ASTM E2627-13 [124] não determina um procedimento para a preparação de amostras para difração de elétrons retroespalhados.

Foram utilizados os reagentes e metodologia indicados na literatura, [111, 102, 125] para esta classe de aços. Para as amostras que foram encapsuladas em atmosfera inerte de argônio e tratadas termicamente de acordo com a **Tabela 6**, foram seguidos os procedimentos descritos na **Tabela 12** para preparação de amostras.

O procedimento inicial de preparação das amostras tratadas termicamente para EBSD seguiu as etapas de lixamento (120-1200 granulometria) e polimento com pasta de diamante nas granulometrias de (6 μ m, 3 μ m e 1 μ m) usando etanol 98% como fluido lubrificante. Após essa etapa foi realizado o polimento eletrolítico com o reagente (350 ml etanol+ 60 ml H₂O destilada+ 50 ml glicerol+ 40 ml HCl), em uma tensão média de 9 V variando de acordo com a distância entre amostra e o eletrodo (aço inox), em um tempo de imersão de 1-3 min variando de acordo com tensão aplicada à temperatura de ~16 °C.

Após polimento eletrolítico, as amostras foram coladas com cola de prata em stubs e armazenadas em dessecadores até a o momento de análise. Foi utilizado como parâmetro o step size ~ 0,6 μ m, em uma área de varredura 240x180 μ m com uma tensão de 20 kV.

Tabela 12: Quadro descritivo da sequência de procedimentos de preparação das amostras tratadas termicamente para as análises por EBSD.

UNS	UNS S32304	UNS S32750
Tratamento Térmico (°C)	Condição	
	400	700
	1000 °C	
	24h	
	440	740
	1100 °C	
	24h	
	441	741
Preparação Primária	Lixamento	
	120-1200 Grão	
	Polimento	
	(6µm, 3µm e 1µm)	
Polimento eletrolítico	Solução	
	350 ml etanol+ 60 ml H ₂ O destilada+50 ml glicerol+ 40 ml HCl	
	Tensão	
	7-10 V	
	Corrente	
	0,7-0,9 A	
	Tempo de imersão	
	1-3 min	
	Temperatura	
	~16 °C	
EBSD	Step-size	
	0,6 µm	
	Área de varredura	
	240x180 µm	

Para os materiais ensaiados segundo ASTM G48-A [100, 24], em imersão na solução de FeCl₃ 6% foi seguido outro procedimento de preparação de amostra, tendo em vista que o polimento eletrolítico poderia

ocasionar uma decapagem eletrolítica dos pites já formados ou inferir por meio de uma corrosão eletrolítica nos resultados esperados [126].

A **Tabela 13** descreve o procedimento de preparação de amostras ensaiadas em teste de corrosão para EBSD. A preparação das amostras pós ensaio de corrosão para EBSD foi realizado através do polimento vibracional pelo equipamento VibroMet® 2 (**Figura 27**) utilizando como líquido lubrificante OP-S (Suspensão sílica coloidal) 0,25 µm em uma frequência variando de 80-90%. Todas as preparações das amostras foram realizadas no Laboratório de Metalografia e Tratamento Térmico LMTT PUC-RIO e no laboratório de preparação de amostras para microscopia eletrônica no CBPF-RJ.



Figura 27: Equipamento VibroMet® 2, equipamento utilizado para polimento final de amostras, localizado no CBPF-RJ.

Tabela 13: Quadro descritivo da sequência de procedimentos de preparação das amostras que foram ensaiadas em teste de corrosão para EBSD.

	UNS S32304	UNS S32750
ASTM G48-A pós-tratamento Térmico (°C)	Como Recebido (CR)	
	400C	700C
	1000 °C	
	24 h	
	440C	740C
	1100 °C	
	24 h	
	441C	741C
VibroMet® 2	Solução	
	OP-S (Suspensão sílica coloidal) 0,25 µm	
	Diluição	
	1:10 Água destilada	
	Amplitude de Frequência %	
	80-90%	
	Tempo de polimento	
	4h-8h	
	Temperatura	
EBSD	Step-size	
	0,6- 1 µm	
	Área	
	240x180 µm	
Pós processamento	Aztec® Oxford Instruments	
	Chanel 5® Oxford Instruments	
	Aztec Crystal® Oxford Instruments	

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizada da microscopia eletrônica de varredura para caracterização microestrutural dos materiais estudados além da evolução

morfológica das fases. Os equipamento utilizados para essa análise foram os microscópios eletrônico de varredura (MEV) de bancada mostrado na **Figura 28** localizado no laboratório de síntese e caracterização de Nanomateriais PUC-RIO, e o Microscópio eletrônico de varredura (SEM JEOL® JSM 7100F) localizado no LABNANO/CBPF- RJ.

3.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS-X)

Foi utilizada a técnica de EDS para identificação de forma semi-quantitativa as fases principais e possíveis fases secundárias presente nos AID. Duas técnicas foram utilizadas, a análise pontual e mapeamento. A análise pontual foi feita nos AID UNS S32750 e no UNS S32304, para cada imagem foi obtido de 7-10 pontos para as morfologias típicas de cada fase.

O equipamento utilizado nessa análise foi o MEV de bancada na **Figura 28** localizado no laboratório de síntese e caracterização de Nanomateriais PUC-RIO. Também foi utilizado o Microscópio eletrônico de varredura (SEM JEOL® JSM 7100F) localizado no LABNANO/CBPF- RJ para a análise composicional por mapa (**Figura 26**).



Figura 28: MEV de bancada da marca Hitachi modelo TM-3000 localizado Laboratório de síntese e caracterização de Nanomateriais PUC-RIO.

3.2.6 Etapa de Pós Processamento

O pós processamento dos dados obtidos durante as análises de EBSD foram realizados através dos programas AZtec Crystal®, Chancel 5® e AZtec® (Oxford Instruments). Por meio das quais foram determinadas as relações de orientação, mapa de fase, mapa de figura de polo inversa e mapas composicionais (EDS-X). Foi realizado a aplicação da função TruMap para os mapas de EDS-X que consiste em realizar a subtração do background fornecendo mapas elementares como mostrado na **Figura 29** [127].



Figura 29: Interface do programa Aztec® aplicando a função de TruMap, adaptado de [111].

4 Resultados

4.1 Simulação Termodinâmica Computacional

A simulação termodinâmica computacional através do programa Thermo-calc[®] foi realizada para obtenção dos diagramas de equilíbrio para ambos AID UNS S32304 e UNS S32750, utilizando as composições químicas apresentadas na **Tabela 5**.

Os diagramas de equilíbrio, mostrados nas **Figura 30** e **Figura 31** obtidos através da simulação são importantes na presente dissertação para identificação teórica das fases presentes nestes aços. Estes diagramas (**Figura 30** e **Figura 31**) apresentam as frações volumétricas das fases em função da temperatura.

No caso do aço UNS S32304 lean duplex (**Figura 30**), para a faixa de temperatura referente ao tratamento térmico aplicado entre 1000 °C e 1100 °C, o diagrama prevê a presença das fases: Ferrita (δ) e Austenita (γ) sendo o balanço do campo bifásico ~ 50 % das fases Austenita (γ) e Ferrita (δ) em torno de 1150 °C-1180 °C.

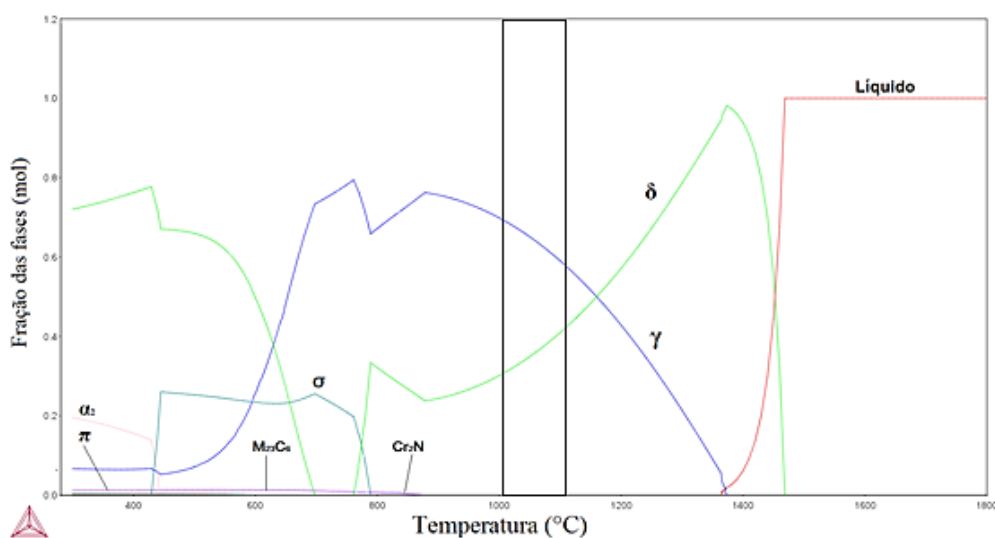


Figura 30: Simulação termodinâmica computacional. Diagrama de equilíbrio da fração de fases em função da temperatura do AID UNS S32304.

Para o aço UNS S32750 superduplex (**Figura 31**) na faixa de temperatura de 870 °C-1050 °C o diagrama apresenta um campo trifásico o qual está associado a presença das fases Austenita (γ), Ferrita (δ) e Sigma (σ). Para a faixa de temperatura do tratamento térmico aplicado (1000 °C-1100 °C), ocorre o balanço do campo bifásico ~50 % das fases Austenita (γ) e Ferrita (δ) com pequenas proporções de fase σ .

A fase σ no AID UNS S32750 apresenta uma cinética de precipitação mais rápida quando comparada ao UNS S32304. É sugerido que a influência de elementos estabilizadores da fase σ como Cr e Mo estar em maior percentagem em peso no aço superduplex, impacta na cinética de precipitação da fase σ [54, 55].

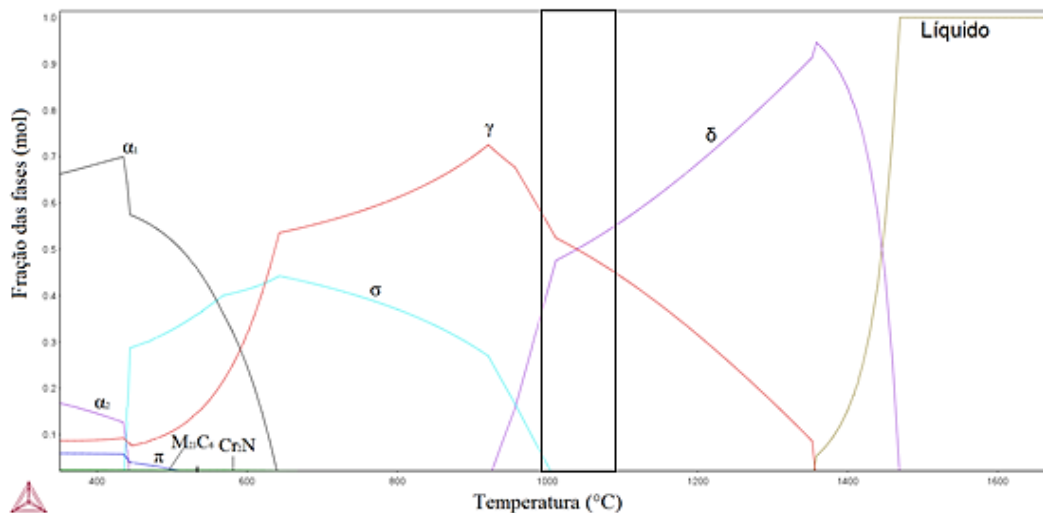


Figura 31: Simulação termodinâmica computacional. Diagrama de equilíbrio da fração de fases em função da temperatura do AID UNS S32750.

4.2. Caracterização Microestrutural

4.2.1 Caracterização Microestrutural por Microscopia Óptica

Importante observar sobre a eficiência do ataque Beraha modificado (**Tabela 9**). Para o aço UNS S32304, esse ataque fornece um bom contraste entre as fases presentes e evidencia os contornos de grão da γ na microestrutura [128, 129].

Nas micrografias dos aços UNS S32304 (**Figura 32 (a)**) e UNS S32750 (**Figura 33 (a)**) ambos na condição de como recebido (CR), é possível observar lamelas de γ (tonalidade mais clara) e δ (tonalidade mais escura), cuja morfologia é característica do processamento de laminação.

Após tratamento térmico a 1000°C por 24h para o aço UNS S32304 **Figura 32 (b)** pode ser observado que não houve modificação microestrutural quando comparado a condição de CR. Para o aço UNS S32750, houve modificação microestrutural e morfológica, como mostrado na (**Figura 33 (b)**) indicando uma clara redução da γ .

Na condição de tratamento térmico de 1100 °C por 24h para o UNS S32304 e UNS S32750 respectivamente, mostrados nas (**Figura 32 (c)**) e (**Figura 33 (c)**), é possível observar que para o UNS S32750 a morfologia globular se mostra mais evidente, entretanto para o UNS S32304 ocorre uma homogeneização das lamelas de γ e δ .

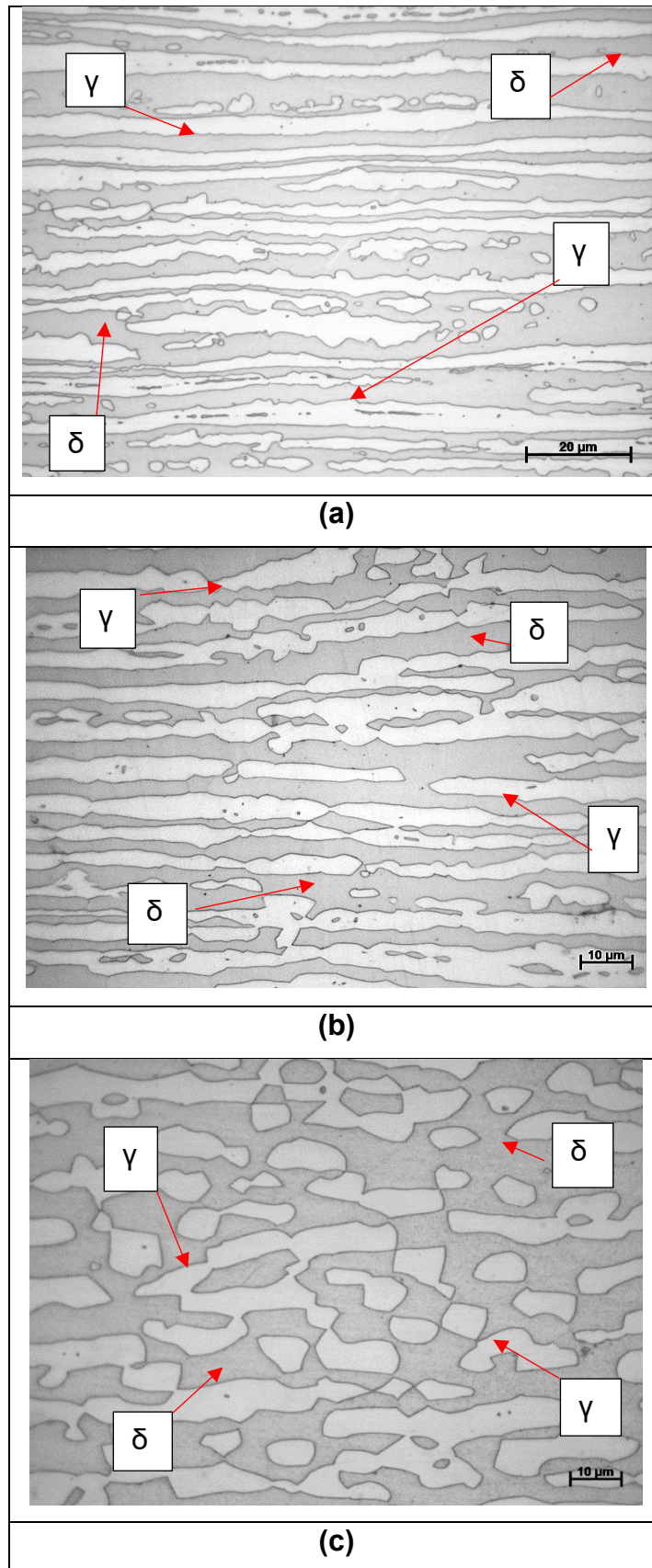


Figura 32: Micrografias da seção longitudinal do AID UNS S32304 condição CR **(a)**, tratamento térmico à 1000 °C por 24h **(b)** tratamento térmico à 1100 °C por 24h **(c)**. Beraha modificado ampliação para todas as micrografias de 500x.

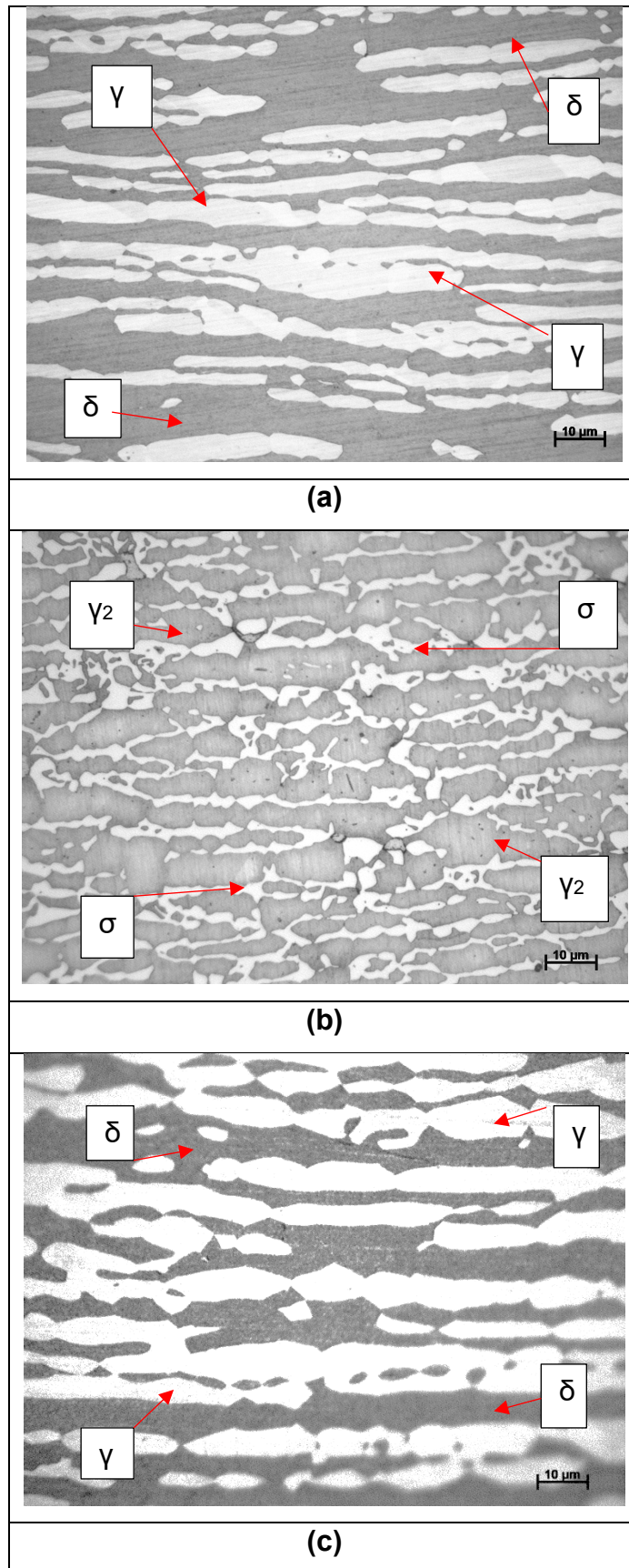


Figura 33: Micrografias da seção longitudinal do AID UNS S32750 condição CR **(a)**, tratamento térmico à 1000 °C por 24h **(b)** tratamento térmico à 1100 °C por 24h **(c)**. Beraha modificado ampliação para todas as micrografias de 500x.

4.2.2 Caracterização Microestrutural por Microscopia Óptica: Identificação de Fases Deletérias

Considerando os diagramas de equilíbrio obtidos para ambos os aços as fases que podem constituir a microestrutura são: Ferrita (δ), Austenita (γ), Sigma (σ), Nitreto de Cromo (Cr_2N), M_{23}C_6 , α , α_2 , Pi (π). Para todas as condições estudadas somente o aço UNS S32750 haveria a possibilidade da formação da fase deletéria σ . Deste modo foi utilizado o ataque de KOH para o UNS S32750 segundo os critérios da **Tabela 10**.

Na condição de como recebido para o aço UNS S32750 (**Figura 34 (a)**) é possível ainda identificar a microestrutura característica resultante do processo de laminação, onde a γ se encontra com a coloração mais clara e a δ com a coloração mais escura, entretanto não é perceptível a precipitação da fase intermetálica σ .

Após tratamento térmico por 24h a 1000 °C (**Figura 34 (b)**). O ataque de KOH além de produzir um contraste entre a σ e a γ , é possível observar uma microestrutura alotriomórfica com tonalidade mais escura característica da fase σ . Embora não tenha sido realizada uma quantificação é possível observar que a fase ferrítica foi parcialmente consumida, quando comparado com a condição CR.

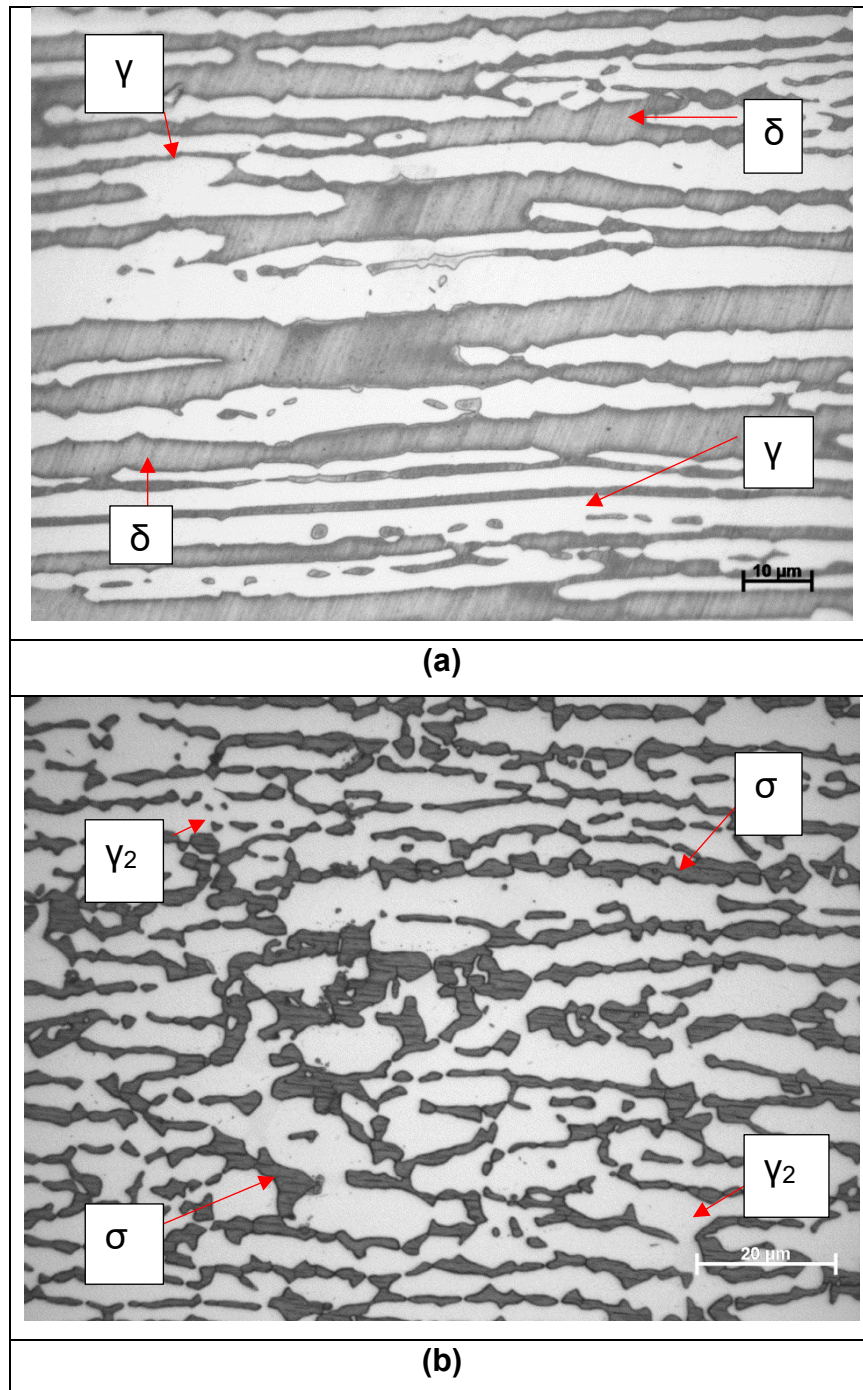


Figura 34: Micrografia obtida por microscopia óptica da seção longitudinal do AID UNS S32750 na condição CR **(a)**. Ataque KOH, ampliação 200x, Micrografia obtida por microscopia óptica da seção longitudinal do AID UNS S32750 amostra envelhecida por 24h a 1000 °C **(b)**.

4.2.3 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

Análise por microscopia eletrônica de varredura (**Figura 35 (a) e (b)**) do UNS S32750 que foi submetido a tratamento térmico de 1000 °C, utilizando o ataque eletrolítico especificado na **Tabela 10**, permitiu identificar uma fase com a morfologia alotriomórfica, característica da fase σ , com a tonalidade mais escura, (**Figura 35 (a) e (b)**).

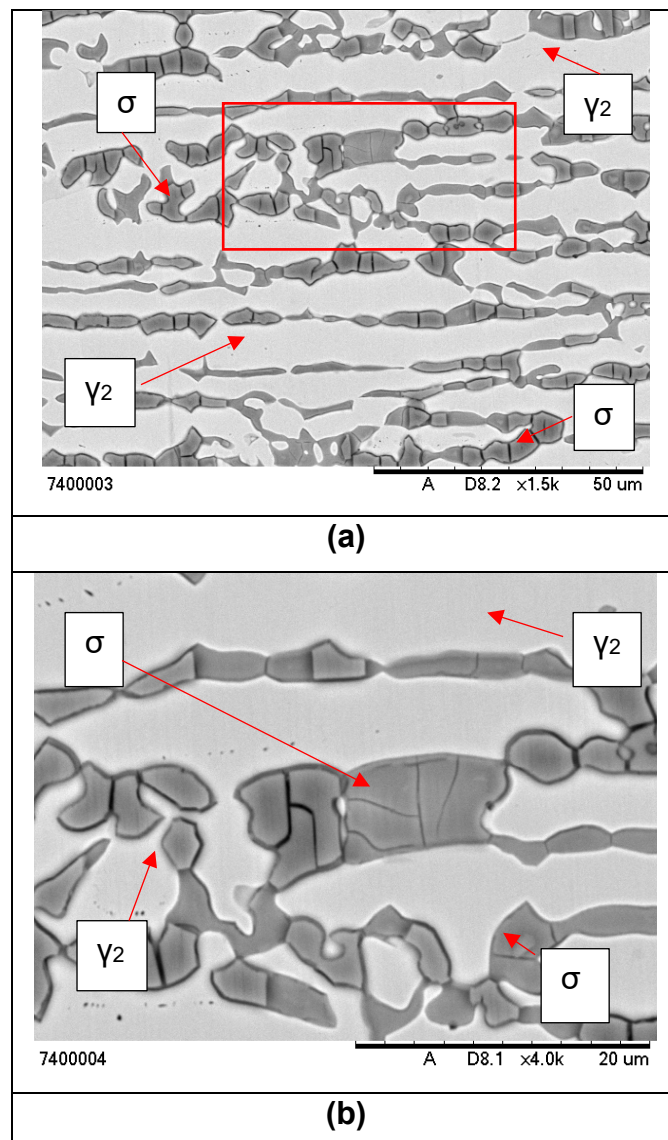


Figura 35: Imagem obtida de MEV do material UNS S32750 submetido a tratamento térmico de 24h a 1000 °C. Tensão de 15 kV e ampliação 500x (destacado no quadrante vermelho) **(a)**, Imagem obtida de MEV do material UNS S32750 submetido a tratamento térmico de 24h a 1000 °C. Tensão de 15 kV e ampliação 800x **(b)**.

4.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Análise pontual por EDS foi utilizada para determinar a evolução composicional das fases (**Figura 36, Figura 37, Figura 38, Figura 39 e Figura 40**).

Observa-se que a análise pontual informa aproximadamente acerca do enriquecimento ou empobrecimento dos elementos em uma determinada fase presente na microestrutura analisada.

Foi utilizado o ataque de Beraha modificado (**Tabela 9**) para as análises por EDS afim de caracterizar as microestruturas, com exceção para o UNS S32750 tratado termicamente a 1000 °C por 24h foi utilizado o ataque descrito na **Tabela 10**, tendo em vista a presença da fase σ .

Foram avaliados de 7-10 pontos em cada superfície gerando um espectro (**Figura 36, Figura 37, Figura 38, Figura 39 e Figura 40**), e a partir desses dados foram calculados a média e desvio padrão para os elementos analisados para uma determinada fase.

Importante ser ressaltado que a análise do Nitrogênio (N) pela técnica de EDS não se mostra conveniente. O baixo número atômico do elemento e baixo teor composicional na liga denotam a dificuldade de mensuração. Entretanto com base em trabalhos recentes [130, 116, 131] foi utilizado a **eq. (5)** para o cálculo por meio do balanço de massa o teor de N na γ . Foi utilizado como base de cálculo para a equação o nível de N na δ de 0,05 % de saturação, sendo restante particionado na γ .

$$N_{\gamma} = \frac{N - [(1 - \gamma) \cdot N_{\delta}]}{\gamma} \quad \text{Equação 5}$$

N_{γ} = Teor de nitrogênio na γ

N = Teor de nitrogênio na liga

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

γ = Fração volumétrica de γ

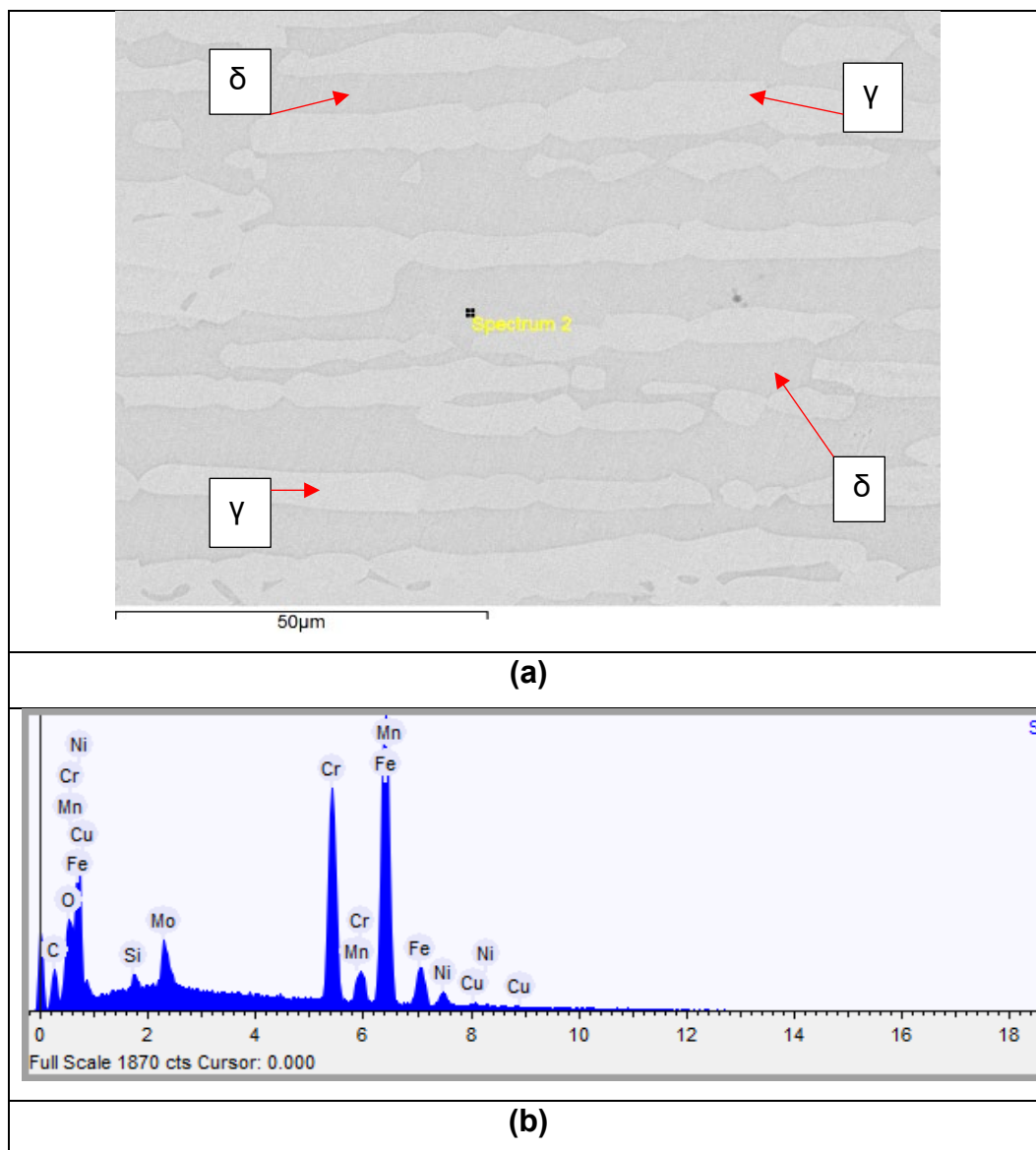


Figura 36: (a) Imagem obtida por MEV do aço UNS S32750 CR, onde é identificado o ponto posicionado na fase ferrítica. Tensão de 15 kV e ampliação 400x. **(b)** Espectro da análise pontual indicada em **(a)**.

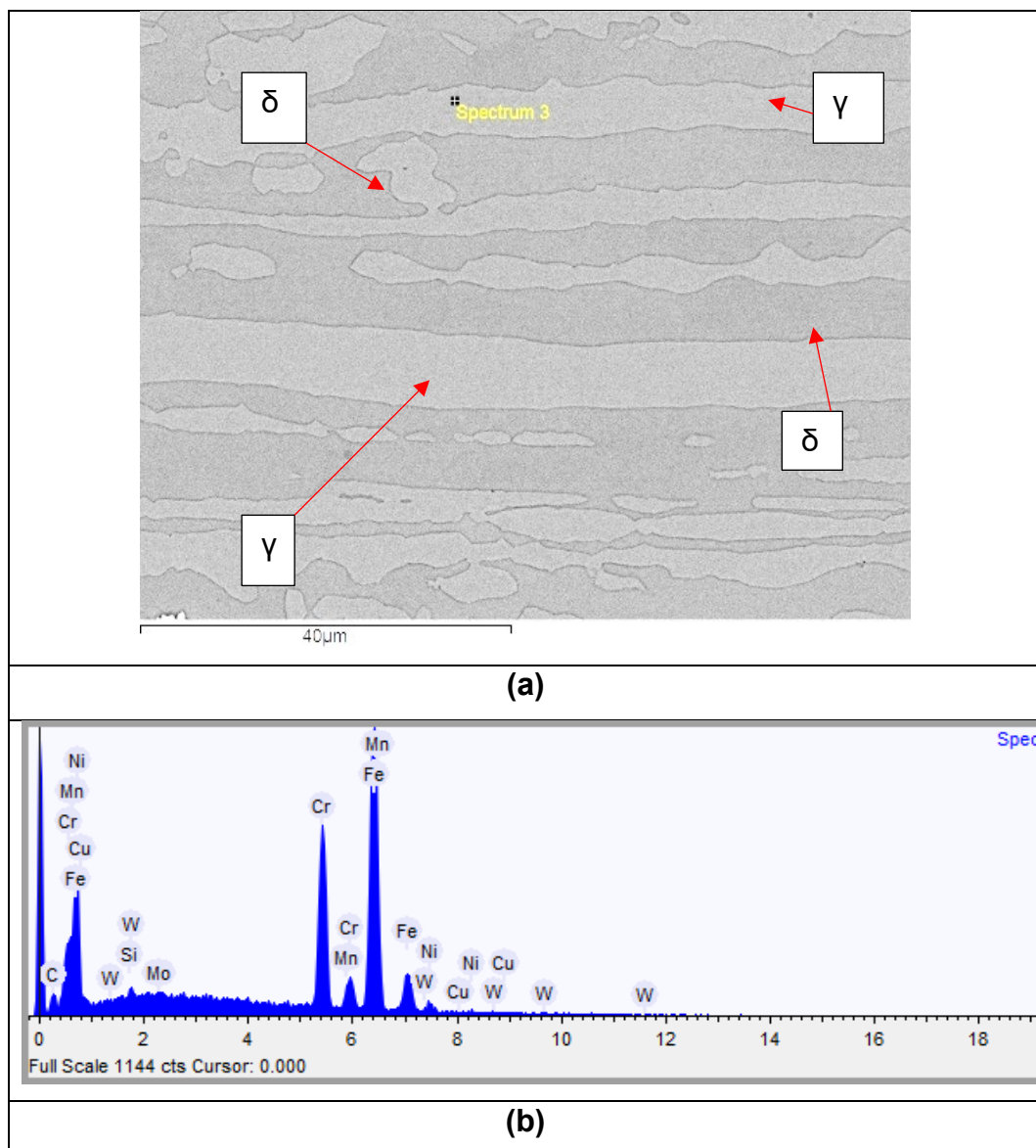


Figura 37: (a) Imagem obtida por MEV do aço UNS S32304 CR, onde é identificado o ponto posicionado na fase γ . Tensão de 15 kV e ampliação 300x. (b) Espectro da análise pontual indicada em (a).

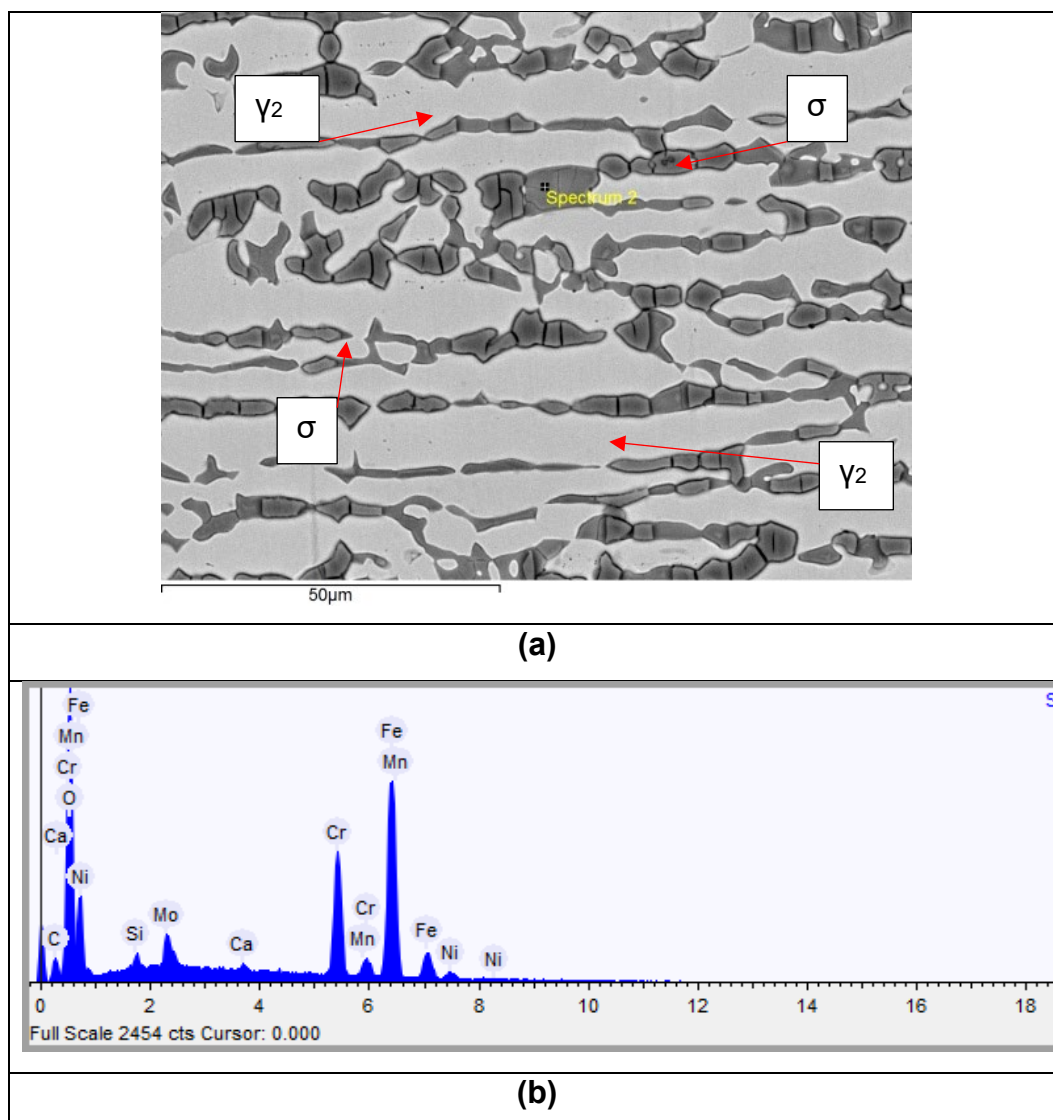


Figura 38: (a) Imagem obtida por MEV do aço UNS S32750 tratado termicamente à 1000 °C por 24h, onde é identificado o ponto posicionado na fase σ . Tensão de 15 kV e ampliação 400x. (b) Espectro da análise pontual indicada em (a).

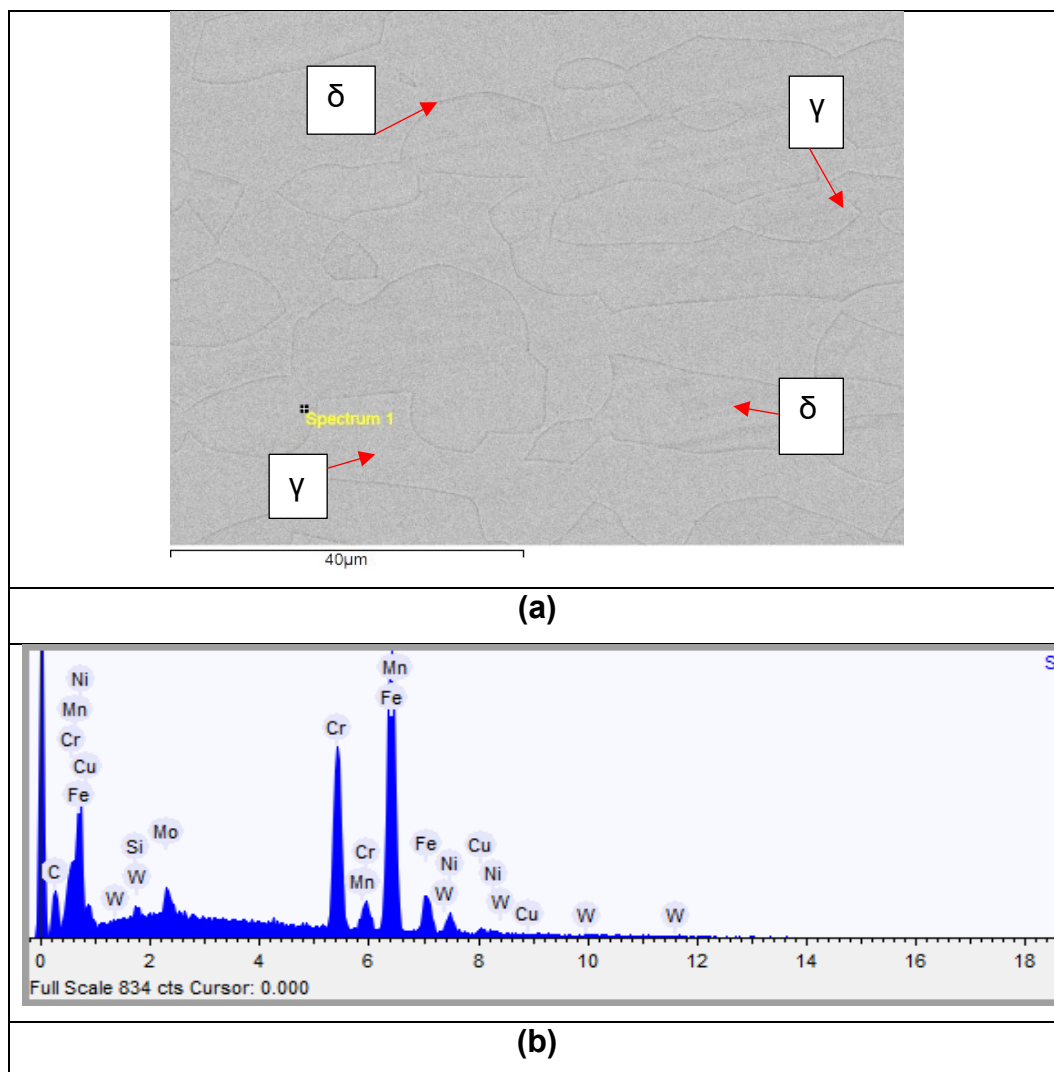


Figura 39: (a) Imagem obtida por MEV do aço UNS S32304 tratado termicamente à 1000 °C por 24h, onde é identificado o ponto posicionado na fase ferrítica. Tensão de 15 kV e ampliação 300x. **(b)** Espectro da análise pontual indicada em **(a)**.

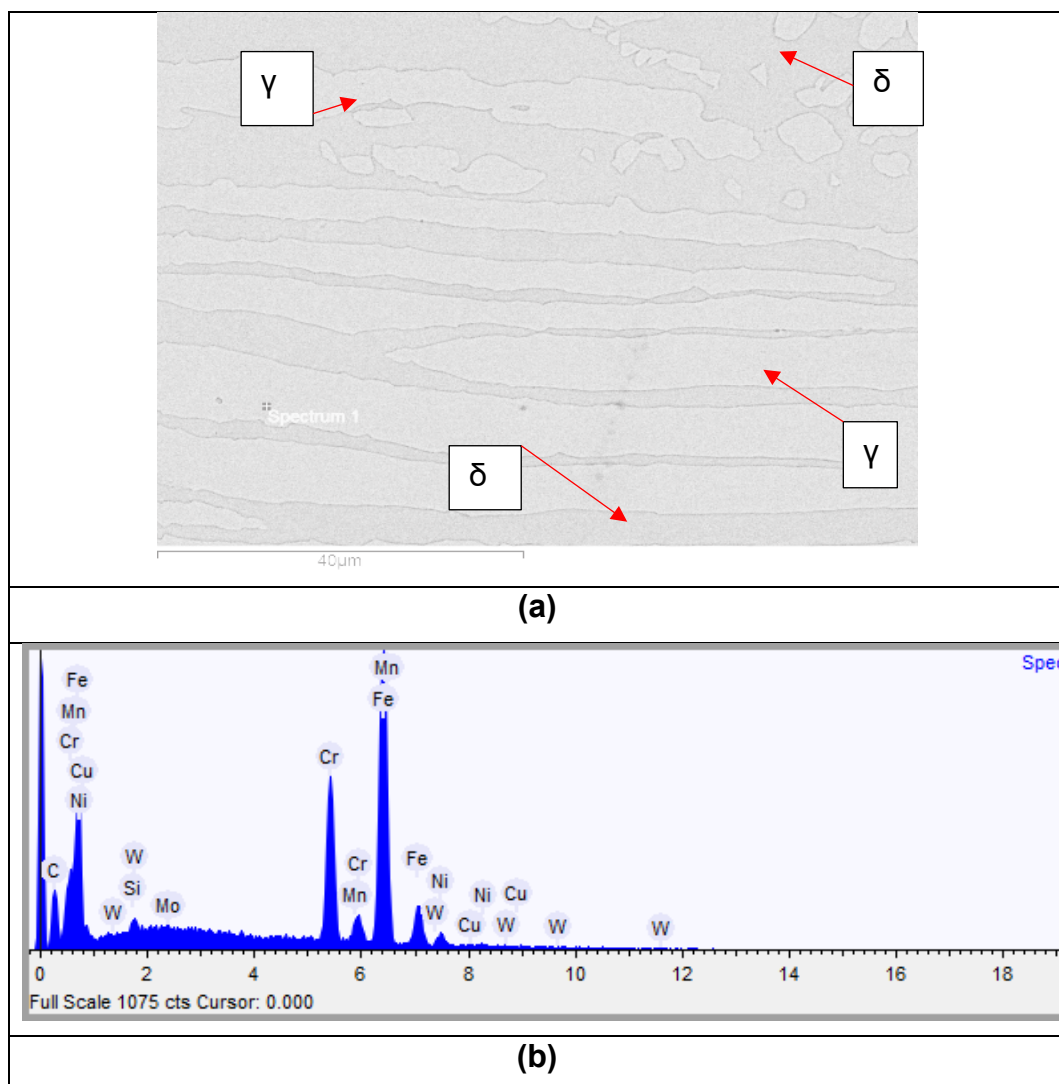


Figura 40: (a) Imagem obtida por MEV do aço UNS S32750 tratado termicamente à 1100 °C por 24h, onde é identificado o ponto posicionado na fase austenítica. Tensão de 15 kV e ampliação 300x. (b) Espectro da análise pontual indicada em (a).

As **Tabela 14** e **Tabela 15** resumizam a análise acerca da evolução composicional dos elementos presente em % em peso nas fases.

Tabela 14: Análise da evolução composicional do UNS S32304 tratados termicamente à 1000 °C e 1100 °C.

UNS S32304 Tempo de exposição 24h							
Fases	Elementos	CR		1000 °C		1100 °C	
		% em Peso	Desvio Padrão	% em Peso	Desvio Padrão	% em Peso	Desvio Padrão
γ	Si	0,36%	0,09	0,45%	0,05	0,33%	0,68
	Cr	20,92%	1,45	20,83%	0,25	21,23%	0,84
	Mn	1,24%	0,25	0,95%	0,12	1,38%	0,24
	Ni	3,48%	0,54	6,40%	0,49	4,79%	0,1
	Cu	1,30%	0,53	2,47%	0,26	0,43%	0,65
	Mo	0,47%	0,15	2,99%	0,24	0,25%	0,23
	N	0,05%	***	0,06%	***	0,05%	***
δ	Si	0,43%	0,07	0,52%	0,12	0,33%	0,45
	Cr	20,02%	1,88	23,37%	1,27	23,21%	0,41
	Mn	1,34%	0,38	0,97%	0,19	1,38%	0,25
	Ni	3,77%	0,76	4,27%	1,13	2,64%	0,2
	Cu	0,65%	0,46	1,53%	0,5	0,43%	0,87
	Mo	0,43%	0,21	3,87%	0,79	0,44%	0,46
	N	0,05%	***	0,05%	***	0,05%	***

Tabela 15: Análise da evolução composicional do UNS S32304 tratados termicamente à 1000 °C e 1100 °C.

UNS S32750 Tempo de exposição 24h							
Fases	Elementos	CR		1000 °C		1100 °C	
		% em Peso	Desvio Padrão	% em Peso	Desvio Padrão	% em Peso	Desvio Padrão
γ	Si	0,42%	0,02	0,49%	0,05	0,38%	0,06
	Cr	20,88%	0,29	19,91%	0,99	18,90%	1,09
	Mn	0,98%	0,1	0,84%	0,1	1,32%	0,23
	Ni	6,85%	2,24	6,86%	0,08	4,00%	0,24
	Cu	2,23%	0,38	2,55%	0,5	0,92%	0,67
	Mo	2,81%	0,13	1,72%	1,25	0,51%	0,1
	N	0,17%	***	0,21%	***	0,18%	***
δ	Si	0,57%	0,02	0,54%	0,03	0,39%	0,12
	Cr	23,41%	0,19	22,03%	1,83	20,90%	0,19
	Mn	0,77%	0,14	0,40%	0,56	1,13%	0,23
	Ni	4,47%	0,35	4,91%	2,76	2,87%	0,19
	Cu	1,05%	0,15	1,83%	0,39	1,13%	0,26
	Mo	2,64%	0,15	2,17%	0,37	0,63%	0,19
	N	0,05%	***	0,05%	***	0,05%	***
σ	Si	Não detectada		0,65%	0,1	Não detectada	
	Cr			14,63%	2,56		
	Mn			0,63%	0,1		
	Ni			2,72%	1,92		
	Cu			2,77%	0,12		
	Mo			3,60%	1,01		
	N			***	***		

Na **Figura 41** e **Figura 42** mostram a representação gráfica da evolução composicional da fase austenítica e ferrítica respectivamente em função da temperatura para o UNS S32750.

Observa-se que o Cr e Mo reduzem seu percentual em peso em função da temperatura de exposição do tratamento térmico, quando comparado a condição CR na fase austenítica. Alguns elementos dentre eles; Si e Mn não apresentam mudanças significativas de percentual em peso. Todavia é verificado uma queda considerável do Ni e Cu na condição de 1100°C, quando comparado as condições anteriores.

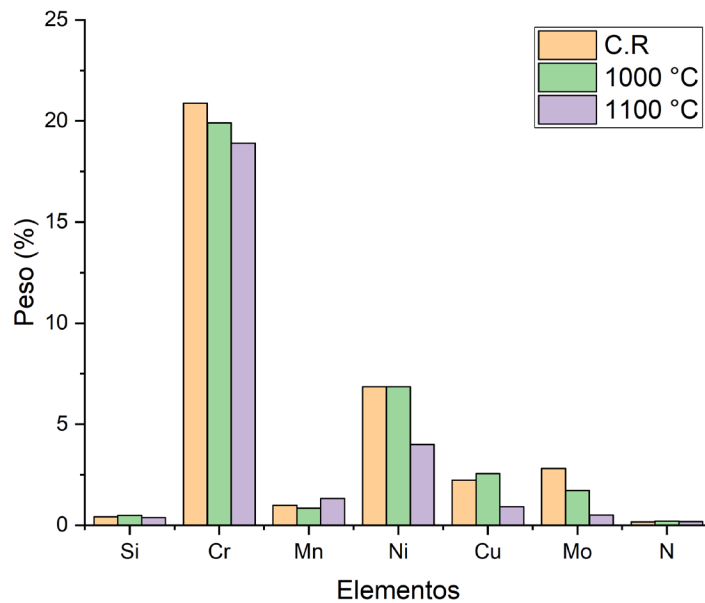


Figura 41: Representação gráfica da evolução composicional da fase austenítica (UNS S32750).

A fase ferrítica (**Figura 42**), apresenta um decréscimo em porcentagem em peso do Cr e Mo em função da temperatura de tratamento térmico, o mesmo não ocorre com o Si, Mn e Cu. Indicando que a temperatura de tratamento térmico não afetou o balanço composicional, quando comparado a condição como recebido na fase ferrítica.

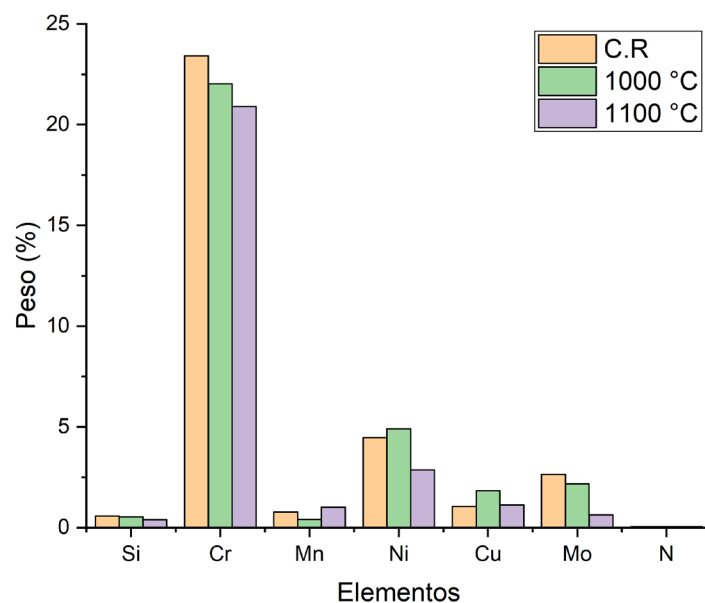


Figura 42: Representação gráfica da evolução composicional da fase ferrítica (UNS S32750).

É sugerido que o decréscimo em fração em peso do Cr e Mo nas fases γ e δ é atribuído formação da fase intermetálica σ . A mesma precipita preferencialmente nos contornos de grão por ser uma região de alta energia e tem como elementos estabilizadores o Cr e Mo. Esses elementos migram da matriz ferrítica e austenítica para a região de alta energia favorecendo o enriquecimento da fase.

Na **Figura 43** é mostrado a representação gráfica da evolução composicional da γ no UNS S32304.

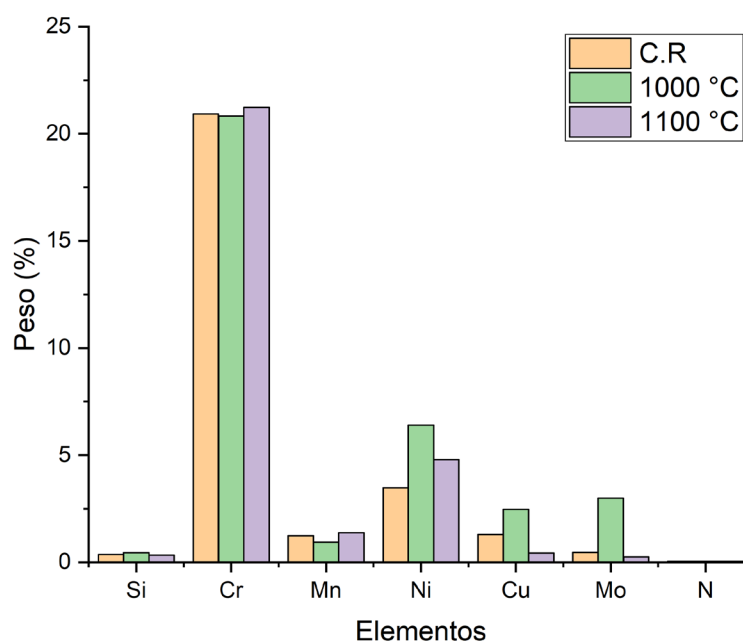


Figura 43: Representação gráfica da evolução composicional da fase austenítica (UNS S32304).

É verificado que de modo geral o balanço composicional na γ não foi afetado pelo tratamento térmico. Entretanto na condição de tratamento térmico de 1000 °C é evidenciado elevado teores de Ni, Cu e Mo.

A representação gráfica da evolução composicional na δ é mostrado na **Figura 44**. É evidenciado elevados teores de Mo na condição de tratamento térmico de 1000 °C em ambas as fases γ e δ . Entretanto os demais elementos tiveram o seu balanço microestrutural equilibrado.

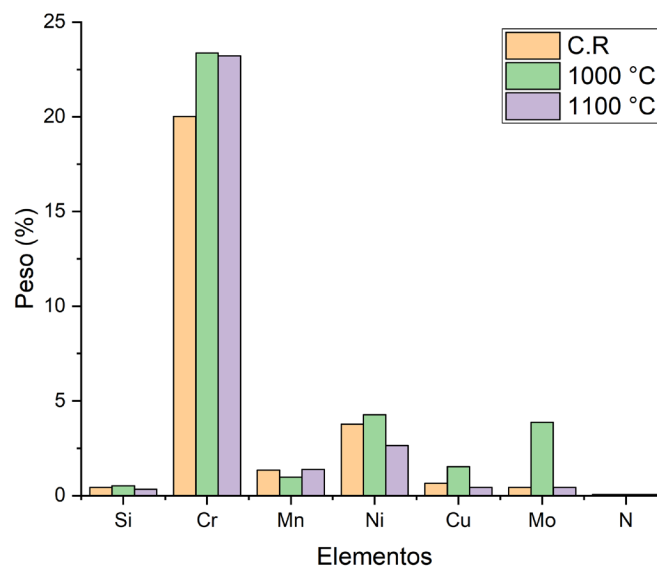


Figura 44: Representação gráfica da evolução composicional da fase ferrítica (UNS S32304).

4.2.5 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)

Foi utilizada a técnica de difração por elétrons retroespalhados nessa dissertação para se obter informações específicas e acuradas acerca da microestrutura do material no que concerne a cristalografia, relações de orientação, mapas de fase e contornos de grão.

Essas informações serão fundamentais no que diz respeito ao entendimento das propriedades físicas dos aços, e sua resposta a um determinado meio; seja por tratamento térmico ou sobre a resposta microestrutural em corrosão por imersão em cloreto férrico.

Foram aquiridos dentre as condições estudadas para cada aço, entre 3-7 sítios de análise. Para cada sítio, foi realizada uma análise estatística considerando a média e desvio padrão dos dados obtidos.

É importante ressaltar que no processo de análise o posicionamento da amostra em relação ao feixe incidente é importante que a superfície esteja na posição paralela a direção de laminação. Algumas análises foram realizadas nas seções transversais e longitudinais a direção de laminação.

4.2.5.1 Caracterização Microestrutural e Identificação das Fases por EBSD

A técnica de EBSD foi utilizada para identificação das fases com o programa Aztec®, o qual possui como ferramenta a função de mapa de fase. Essa função foi essencial para o presente trabalho, pois fornece informações precisas acerca da microestrutura da liga. É importante ser ressaltado que as cores utilizadas para representar a microestrutura dos AID são γ em azul, δ em vermelho e σ em amarelo.

O aço UNS S32304 na condição de como recebido, apresenta o mapa de fase mostrado na **Figura 45 (a)**, o qual detalha as principais fases. Neste mapa, a δ (59,4%) está identificada pela cor vermelha e a γ (40,4%) pela cor azul, os contornos em amarelo representam as RO K-S. Assim como as frações volumétricas das fases presentes são obtidas a partir desse mapeamento.

Na **Figura 45 (b)** é mostrado o mapa de fase da microestrutura do aço UNS S32750 na condição de como recebido. Observa-se que balanço de fase se manteve dentro do esperado sendo a δ 47,9 % e a γ 52,1 %, os contornos na cor branca representam as RO K-S.

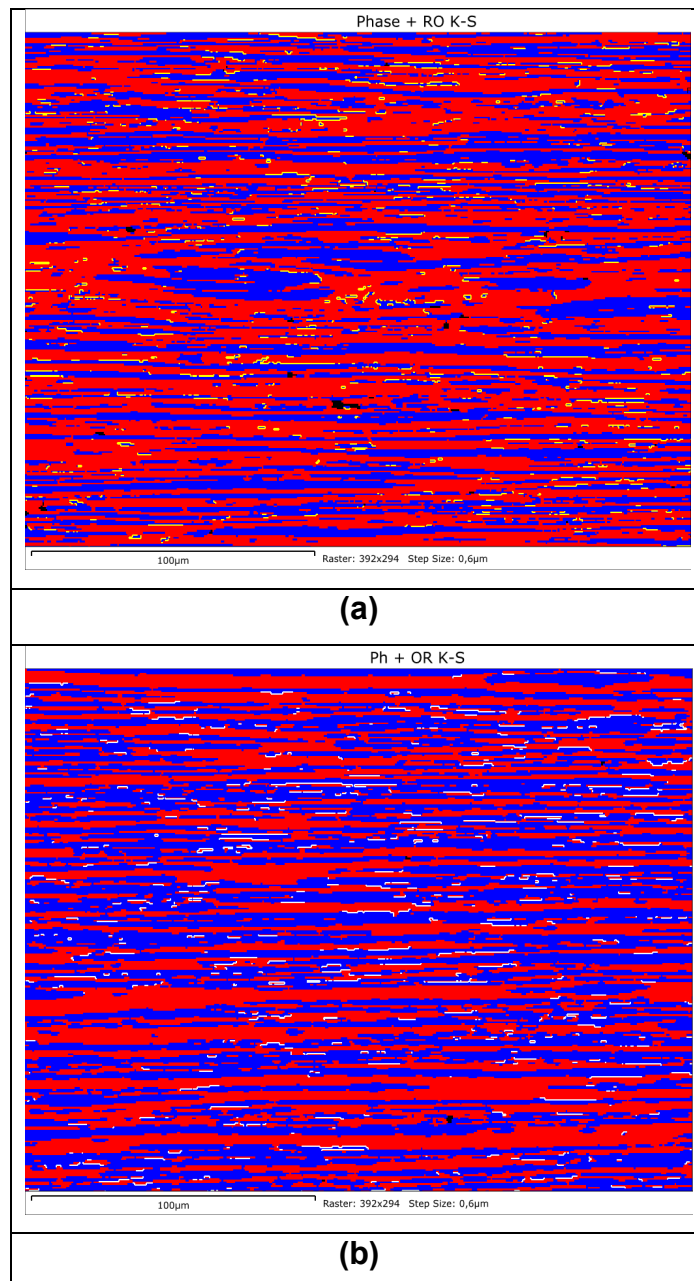


Figura 45: (a) Mapa de fase da seção longitudinal obtido pela técnica de EBSD do UNS S32304 na condição de recebido. (b) Mapa de fase da seção longitudinal obtido pela técnica de EBSD do UNS S32750 na condição de recebido.

A **Figura 46 (a)** mostra o mapa de fase para o aço UNS S32304 após ser submetido ao tratamento térmico de 24h a 1000 °C. Observa-se que ocorre uma redução da anisotropia do material e um aumento do espaçamento interlamelar entre γ/δ , quando comparado a condição de como recebido. Entretanto nos valores estatísticos obtidos após análise dos sítios nas condições estudadas é possível observar uma média aceitável no que se refere ao balanço de fase γ/δ na sua microestrutura.

O aço UNS S32750 envelhecido por 24h a 1000 °C (**Figura 46 (b)**) apresenta uma evolução morfológica indicando que ocorre o consumo quase total da δ , sendo constituída apenas de γ_2 e fase σ . Este resultado está em conformidade com as análises anteriores realizadas por microscopia óptica, MEV e EDS.

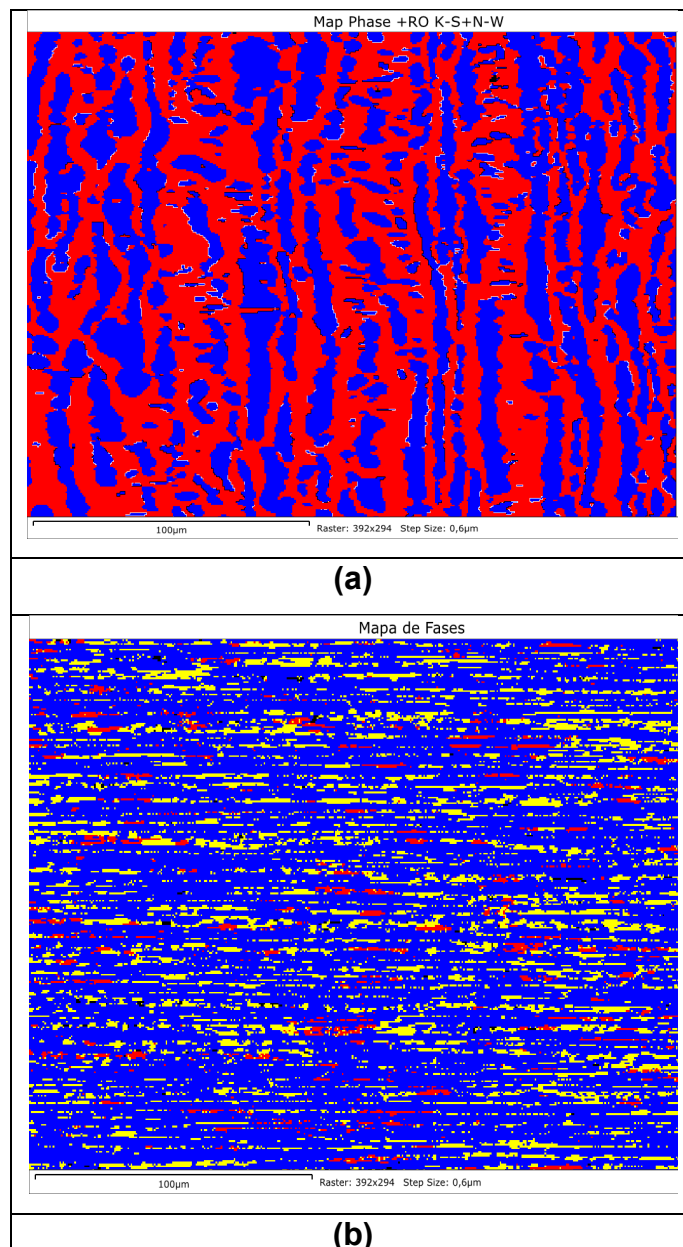


Figura 46: (a) Mapa de fase da seção longitudinal obtido por EBSD do UNS S32304 na condição de tratamento térmico de 24h a 1000 °C. (b) mapa de fase da seção longitudinal obtido por EBSD do UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 24h a 1000 °C.

Ocorre um aumento considerável da fração volumétrica da γ , e a precipitação da fase σ divergindo em proporção da simulação termodinâmica computacional **Figura 31**.

Foi realizada a análise por EDS para obtenção do mapa composicional utilizando o MEV que possui o programa Aztec® (**Figura 47**), aplicando função de TruMap. O objetivo dessa técnica é efetivamente verificar a distribuição dos elementos, na condição estudada e procurar compreender a influência dos mesmos na precipitação de fases deletérias (σ) e o impacto no balanço microestrutural com o aumento da fase austenítica. Verifica-se na **Figura 47** regiões enriquecidas de Mo e Si elementos estabilizadores da fase σ . Também é evidenciado grandes concentrações de Ni elemento austenitizante.

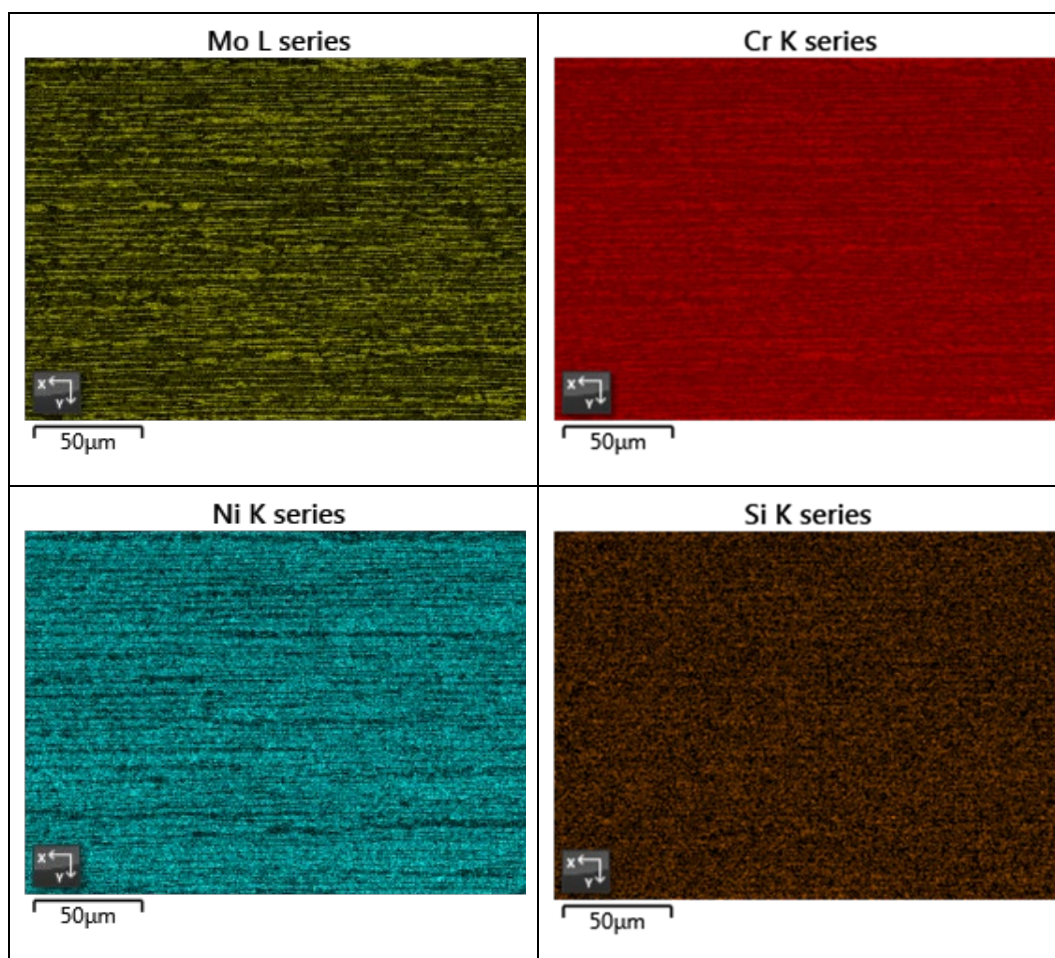


Figura 47: Mapa composicional do material UNS S32750 após 24h em 1000 °C (**Figura 46(b)**).

A **Figura 48 (a)** mostra o mapa para o aço UNS S32304 após o tratamento térmico à 1100 °C por 24h. Destaca-se a redução da anisotropia na seção longitudinal de laminação quando comparado com a condição de como recebido.

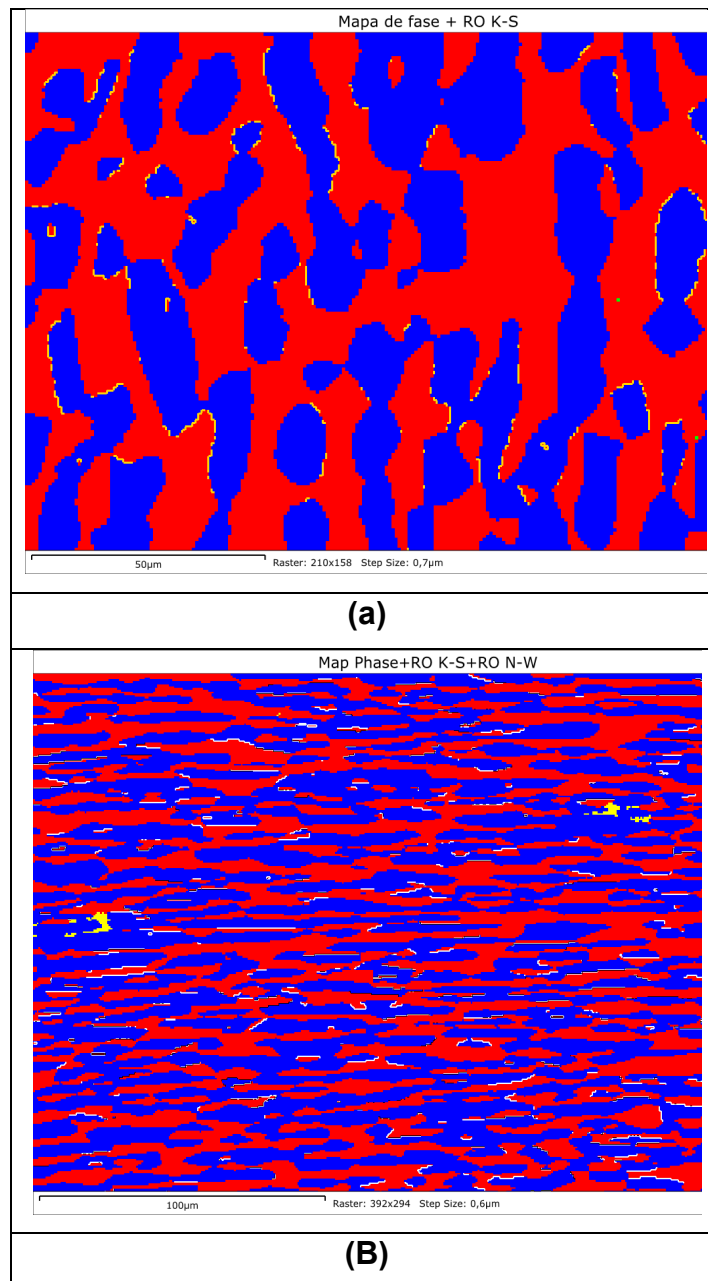


Figura 48: (a) Mapa de fase da seção longitudinal obtido pela técnica de EBSD do UNS S32304 na condição de tratamento térmico de 24h a 1100 °C, (b) mapa de fase da seção longitudinal obtido pela técnica de EBSD do UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 24h a 1100°C.

De acordo com a **Figura 48 (b)** é possível ver a evolução microestrutural do UNS S32750 após envelhecimento por 24h a 1100 °C. É perceptível que o balanço de fase entre γ e δ se manteve proporcional quando comparado a condição anterior de 1000 °C, sendo nesse caso mais em acordo a simulação termodinâmica computacional **Figura 31**.

Entretanto a precipitação da fase σ , também ocorre, mas em concentrações menores quando comparada ao tratamento térmico 1000 °C, divergindo assim da simulação termodinâmica computacional.

4.2.5.1.1 Quantificação de Fases

A quantificação das fases, é demonstrado na **Tabela 16** para todas as condições estudadas foram obtidas de 3-5 mapas para cada condição.

É feita uma análise semi-quantitativa das fases nas condições de tratamento térmico em função da condição CR. A evolução microestrutural do aço UNS S32304 e do aço UNS S32750 é demonstrado nas **Figura 49** e **Figura 50** respectivamente.

Tabela 16: Tabela da quantificação das fases do aço em todas as condições estudadas.

Fases	Condição 24h		
	CR	1000 °C	1100 °C
UNS S32304			
γ	40,40%	47,10%	42,20%
δ	59,60%	52,90%	57,80%
UNS S32750			
γ	51,90%	80,50%	55,40%
δ	48,10%	3,60%	42,45%
σ	0,00%	15,90%	2,15%

Na **Figura 48** é apresentada a evolução microestrutural do UNS S2304 em função da temperatura. O tratamento térmico não exerceu influência no balanço microestrutural. O aço UNS S32304, não apresentou variação na porcentagem de fases para a faixa de temperatura (1000 °C-1100 °C) dos tratamentos térmicos aplicados.

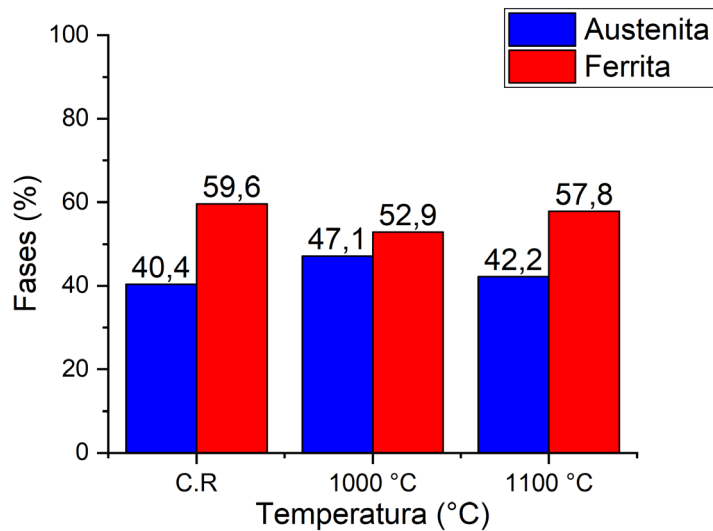


Figura 49: Evolução microestrutural do UNS S32304 tratado termicamente por 24h.

Na **Figura 50** é mostrada a evolução microestrutural do UNS S32750, na condição de como recebido e pós tratamento térmico. A análise gráfica corrobora os resultados anteriores, mostrando uma austenitização quase completa à 1000 °C. Entretanto na temperatura de 1100 °C, o balanço bifásico é similar aquele da condição de como recebido.

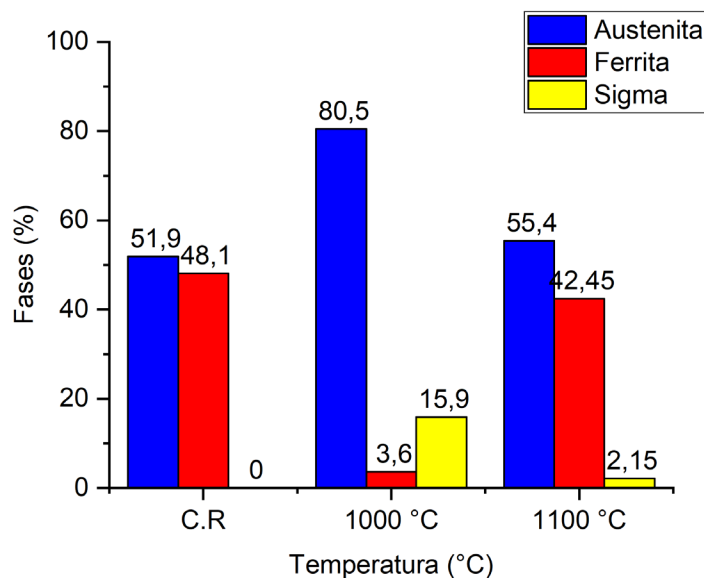


Figura 50: Evolução microestrutural do UNS S32750 tratado termicamente por 24h.

No caso do aço UNS S32750, após o tratamento a 1000 °C por 24h, apresentou valores médios de 80,5% de γ e um decréscimo considerável na δ de 3,6%, em relação a fase σ foi obtido um acréscimo médio no valor de 15,9%.

4.2.5.2 Análise Cristalográfica por EBSD

As orientações cristalográficas, incluindo as relações de orientação Kurdjumov-Sachs (K-S), Nishiyama-Wasserman (N-W), e mapas de figura de polo inversa (IPF) são dados que podem ser correlacionados com a resposta da microestrutura a determinadas solicitações. Neste estudo os dados obtidos serão utilizados para mitigar a estocasticidade da corrosão por pites pós ensaio de corrosão e sua correlação com tratamento térmico.

Algumas das relações de orientação (RO) possíveis entre duas fases γ (CFC) e δ (CCC), são as Kurdjumov-Sachs (K-S) e Nishiyama-Wasserman (N-W). Foi avaliada a correlação destas relações de orientação após os tratamentos térmicos e após o ensaio de imersão em cloreto férrico.

Foi utilizado como referência para desvio angular entre as RO (K-S) e (N-W) trabalhos já realizados anteriormente com o valor de $5,26^\circ$ [92]. A **Tabela 17** apresenta os valores médios das RO (K-S) e (N-W) para cada condição estudada em que foram obtidos de 2-5 sítios para análise.

Tabela 17: Tabela com os valores médios das RO K-S e N-W dos aços submetidos ao tratamento térmico, foram obtidos de 2-5 sítios para cada condição estudada.

Amostras Tratadas Termicamente		
UNS S32304		
Condição 24h	K-S	N-W
CR	8,69%	5,00%
1000 °C	19,10%	10,40%
1100 °C	12,00%	6,73%
UNS S32750		
Condição 24h	K-S	N-W
CR	8,70%	5,61%
1000 °C	7,89%	4,33%
1100 °C	11,35%	8,84%

Na **Figura 51** é mostrado o mapa de fase do aço UNS S32304 CR, as informações sobre a RO N-W nesse mapa chegou a ter 4,99% e 8,69%

de contornos de relação de orientação K-S, os contornos com a coloração verde representam a RO N-W.

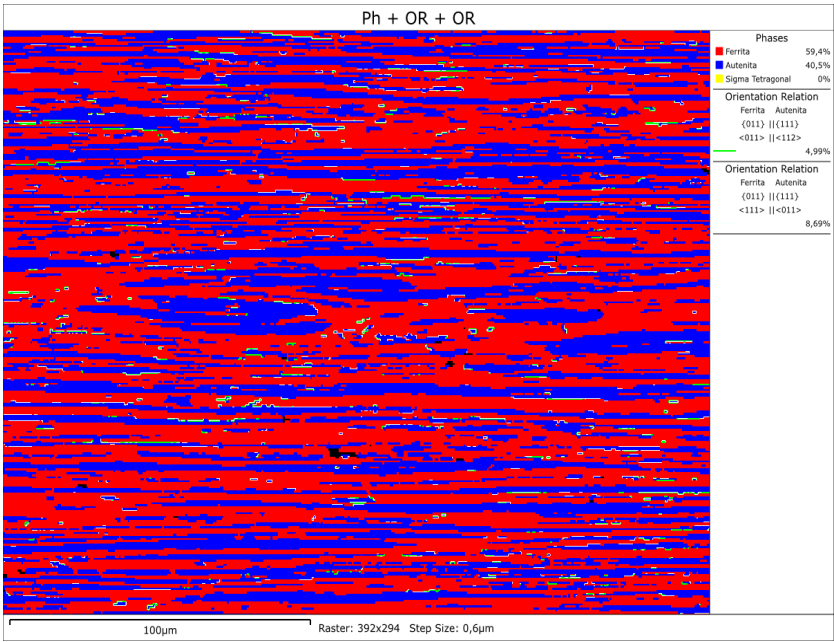


Figura 51: Mapa de fase e RO K-S e N-W do material UNS S32304 CR.

O mapa de fase do UNS S32750 CR (Figura 52), onde cerca de 3,89% dos contornos de fase apresentam a RO N-W, e 9,12% de RO K-S (contornos com a coloração branca).

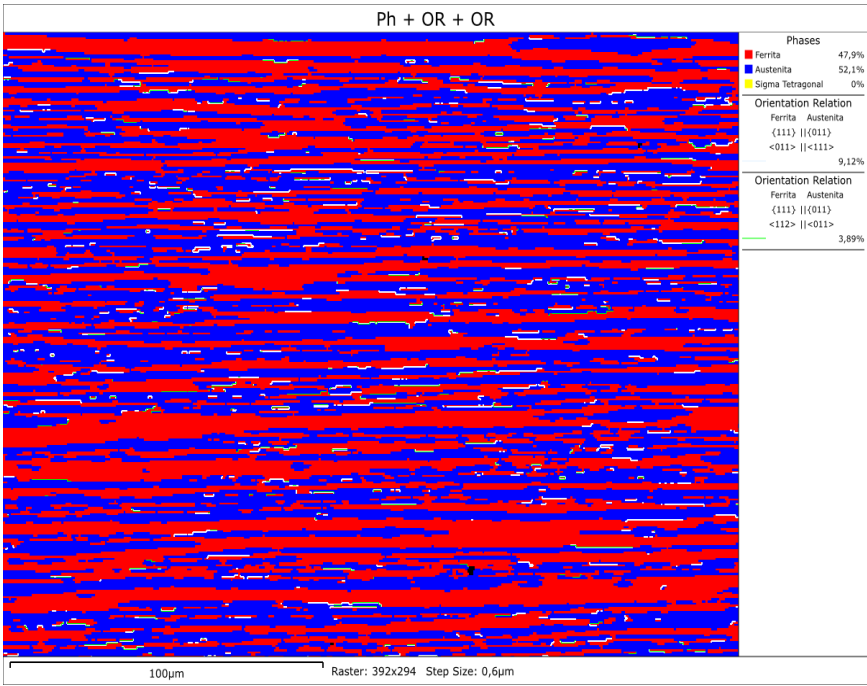


Figura 52: Mapa de Fase e RO N-W do material UNS S32750 CR.

Para o aço UNS S32304 após tratamento térmico por 24h a 1000 °C **Figura 53**, as RO K-S em vermelho apresentam o valor de 19,1% e RO N-W em azul 10,4%.

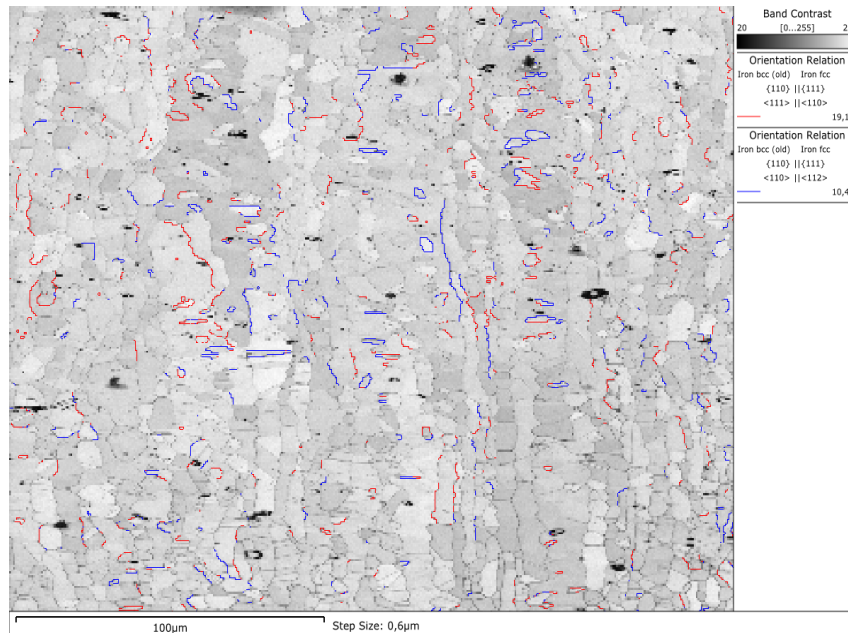


Figura 53: Mapa de Contraste de banda do UNS S32304 submetido a tratamento térmico de 1000 °C à 24h, RO K-S vermelho e RO N-W em azul.

A **Figura 54** mostra o mapa de contraste de banda do UNS S32750 submetido a tratamento térmico de 1000 °C por 24h, com a proporção de contornos de fase de RO K-S 5,44% e N-W 2,78%. Neste caso, existe a particularidade da redução da porcentagem da fase ferrítica δ (**Figura 46**). O mapa de contraste de banda é importante para análise de pós processamento de imagem afim de mostrar a qualidade da imagem obtida contrastando as fases presente.

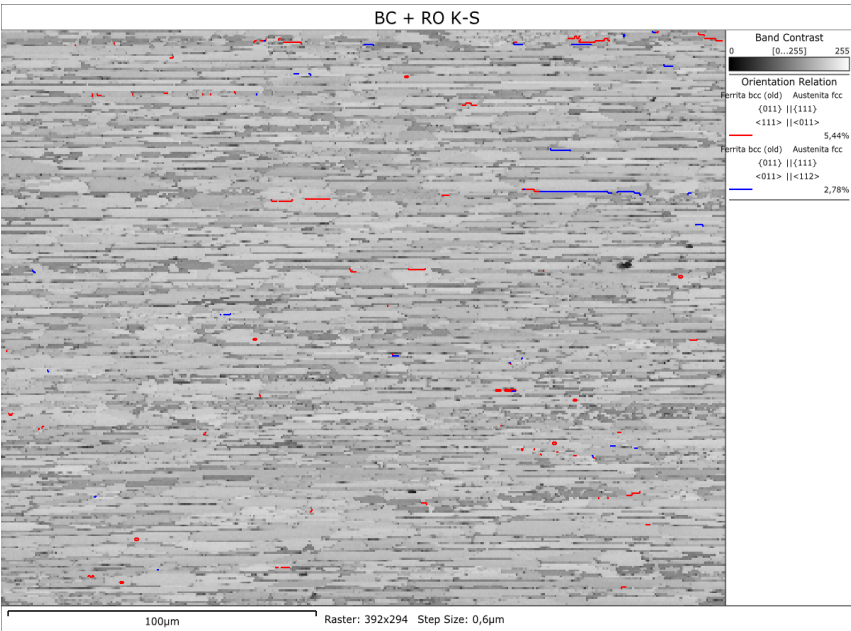


Figura 54: Mapa de Contraste de banda do UNS S32750 submetido a tratamento térmico de 1000 °C à 24h, RO K-S vermelho e RO N-W em azul.

E possível ver no mapa de fase para o UNS S32304 a 1100 °C por 24h (**Figura 55**) apresentam RO N-W com valores de 6,73% dos contornos de fase, e 12% das RO K-S.

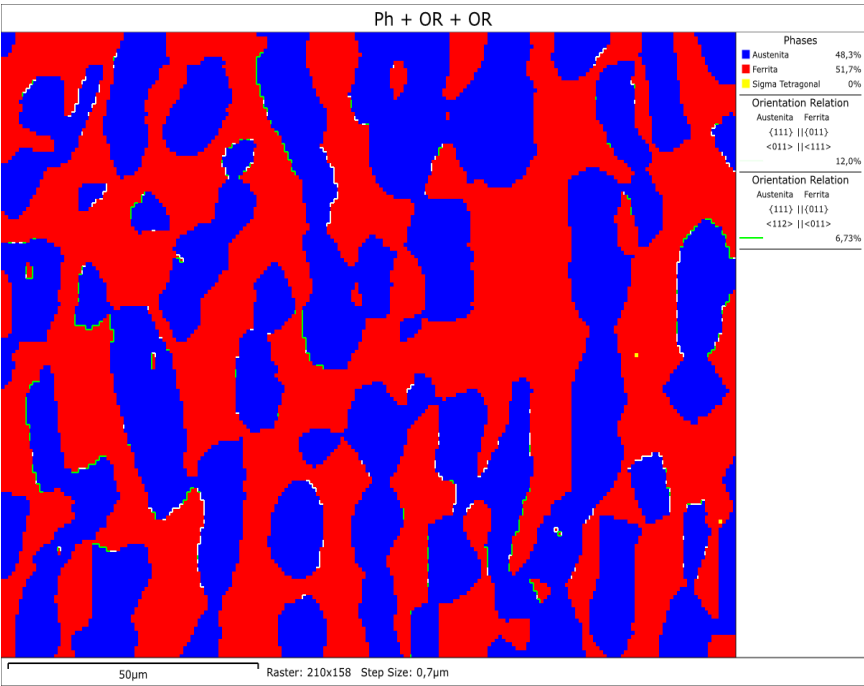


Figura 55: Mapa de fase do UNS S32304 após tratamento térmico a 1100 °C por 24h com as RO N-W destacado em branco, ampliação de 500x.

Para o UNS S32750 tratado termicamente por 24h a 1100 °C, a **Figura 56** mostra o mapa de fase com as respectivas RO K-S (12%) e N-W (6,88%).

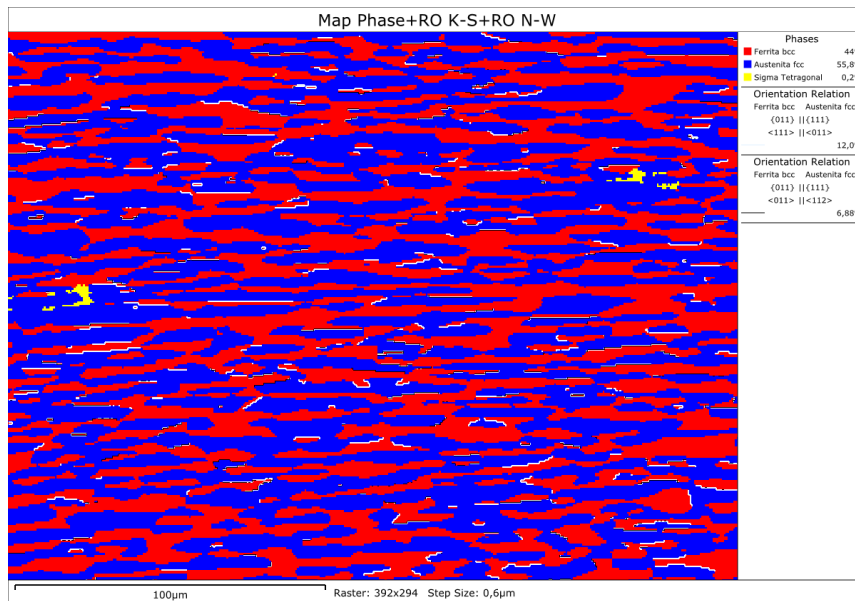


Figura 56: Mapa de fase do UNS S32750 após tratamento térmico a 1100 °C por 24h com as RO N-W e K-S respectivamente.

Correlacionando as relações de orientação em função do tratamento térmico (**Figura 57**), se pode observar a predominância das RO K-S quando comparadas as RO N-W para as condições estudadas. Para o aço UNS S32304 tratado termicamente por 24h a 1000 °C ocorre um aumento de cerca de 119% em relação a condição de como recebida (CR) para RO K-S. No entanto para um acréscimo de temperatura de 100 °C para o mesmo período de tempo ocorre uma redução de 38% para RO K-S quando comparado a CR.

É identificado no aço UNS S32304 após tratamento térmico a 1000 °C um acréscimo de ~100% da RO N-W quando comparado a condição CR. Entretanto para a temperatura de 1100 °C ocorrem um decréscimo de (~34%) para os contornos de fase que possuem as RO N-W.

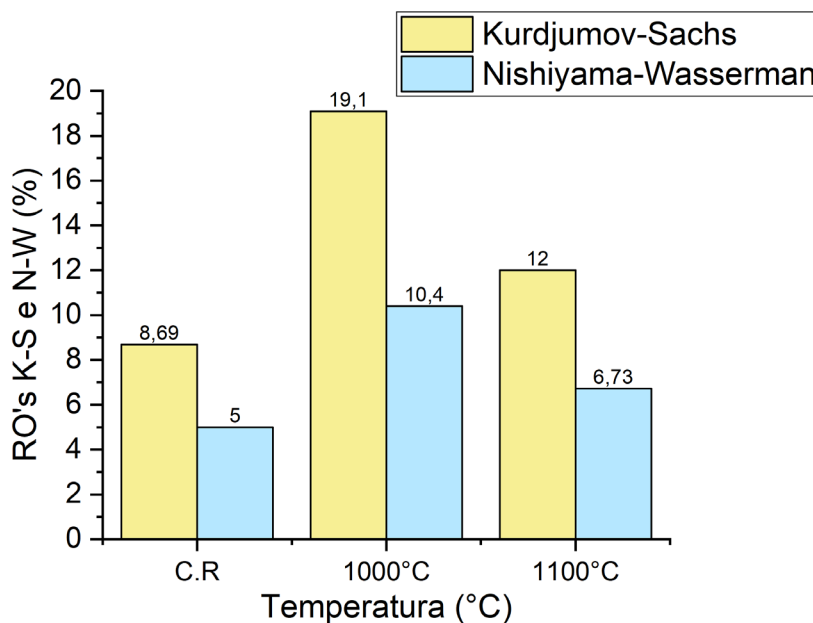


Figura 57: Representação gráfica da análise semi-quantitativa das RO K-S e N-W do UNS S32304 tratado por 24h em temperaturas diversas, dados obtidos da **Tabela 17**.

A **Figura 58** mostra a evolução das RO K-S e N-W para o UNS S32750 em função do tratamento térmico por 24h. Se observa que a fração de RO K-S é sempre maior que a fração de RO N-W para todas as condições estudadas. Para o tratamento térmico a 1100 °C ocorre um aumento da RO K-S de 30,45% para a e RO N-W de 57,57% em relação a condição CR.

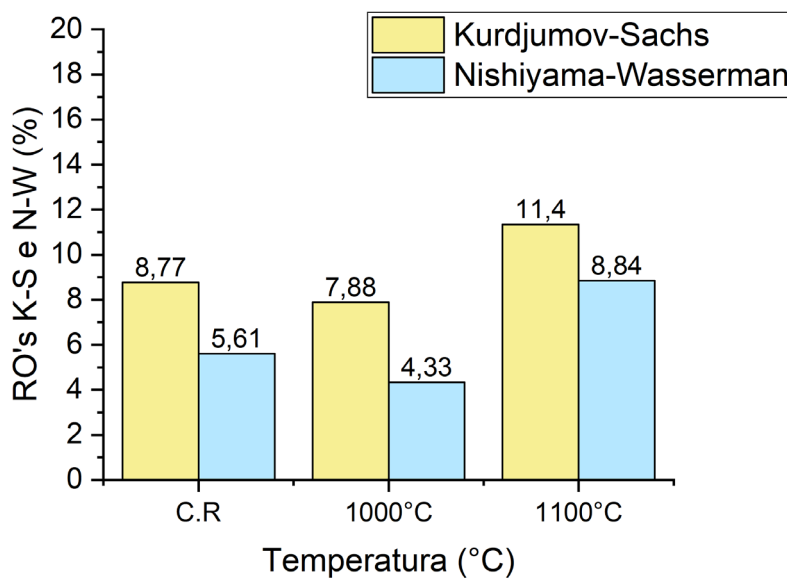


Figura 58: Representação gráfica da análise semi-quantitativa das RO K-S e N-W do UNS S32750 tratado por 24h em temperaturas diversas, dados obtidos da **Tabela 17**.

4.2.5.3 Análise Cristalográfica por EBSD pós Ensaio de Corrosão

Vale a pena destacar que a preparação de amostras para análise por EBSD, na condição de pós ensaio de corrosão, requer atenção especial. Considerando que o aço foi submetido ao ensaio de corrosão, os cuidados durante o polimento são de essencial importância de modo a evitar o desgaste do pite.

Algumas metodologias de preparação de amostra foram utilizadas para que o polimento fosse eficiente. Todavia o polimento vibracional (**Figura 27**) com os parâmetros descritos na **Tabela 13**, se mostrou o mais eficiente para que uma superfície com pites possa ser observada por EBSD. Na **Tabela 18** é mostrado a indicação das amostras que passaram pelo ensaio de corrosão segundo ASTM G48-A.

Tabela 18: Tabela com a identificação das amostras que passaram pelo ensaio de corrosão.

Amostras pós ensaio de corrosão (ASTM G48-A)		
UNS	Tratamento Térmico (°C)	Tempo em horas (h)
		24
S32304	CR (Sem tratamento)	400C
	1000	440C
	1100	441C
S32750	CR (Sem tratamento)	700C
	1000	740C
	1100	741C

A título de esclarecimento, o Software AZtec Crystal ® versão 2.1 utilizado sofreu uma atualização entre a realização das análises nas condições de CR e tratado termicamente e as análises das amostras que foram submetidas a ensaio de corrosão. Assim sendo a forma de análise e apresentação será diferente da anteriormente apresentada.

A intenção desta análise foi buscar uma correlação entre as microestruturas obtidas pós tratamento térmico e o local onde ocorreram

os pites. É ressaltado que em algumas análises a corrosão por pites tornou o seu diâmetro para uma dimensão alveolar impossibilitando a distinção entre os dois tipos de corrosão (pites e alveolar). Um exemplo da microestrutura onde o pite se iniciou é mostrada na **Figura 59** para o aço UNS S32304.

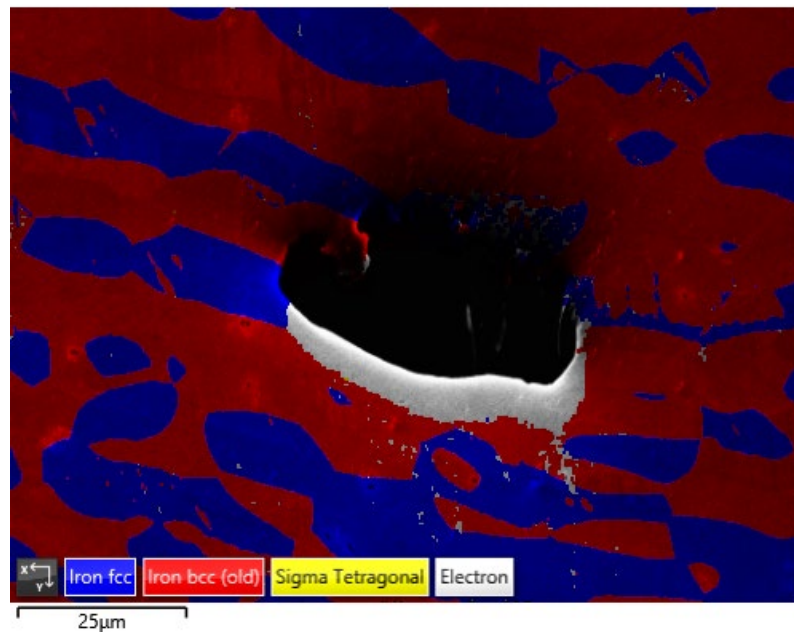


Figura 59: Mapa de Fase obtido por EBSD do UNS S32304 tratado termicamente por 24h à 1100 °C pós ensaio de corrosão.

Para o aço UNS S32750 (**Figura 60**) pós ensaio de corrosão na condição de como recebido, ou seja sem tratamento térmico, foi identificado uma porcentagem de contornos com a RO K-S 9,27% e N-W de 0%.

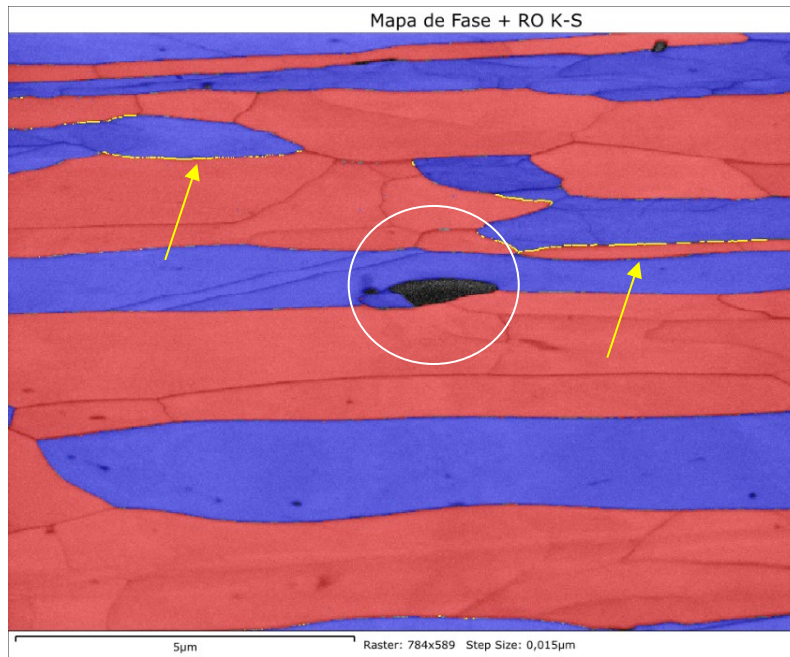


Figura 60: Mapa de Fase UNS S32304 na condição como recebido pós-ensaio de corrosão, RO K-S em cor amarela 9,27% e N-W 0%. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e os contornos com a cor amarela (RO K-S).

Para o UNS S32750 na condição como recebido (**Figura 61**), mostra a presença do pite de maior diâmetro na região do contorno de grão.

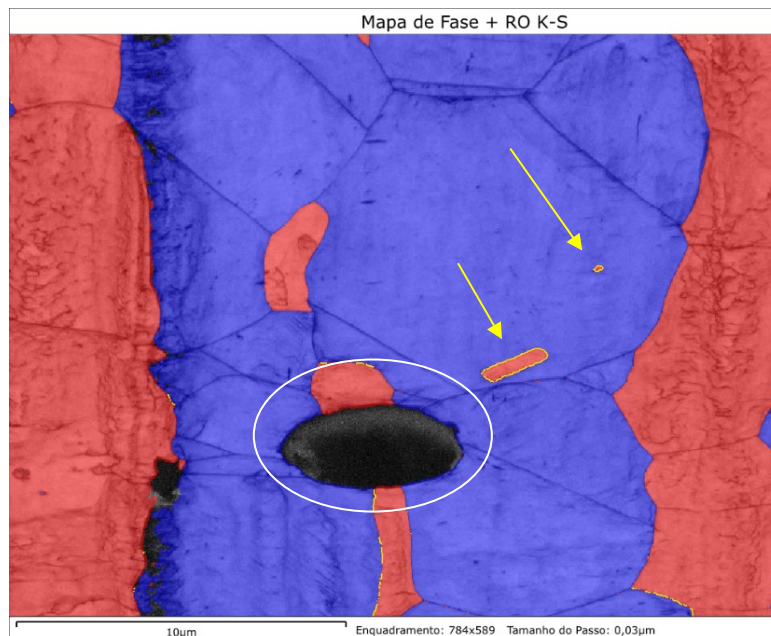


Figura 61: Mapa de Fase UNS S32750 na condição como recebido pós-ensaio de corrosão, RO K-S em cor amarela. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e os contornos com a cor amarela (RO K-S).

O mapa de fase para o aço UNS S32304 (**Figura 62**) mostra o pite se iniciando na fase austenítica, é mostrado a morfologia intragranular da δ e os contornos da mesma que atendem a RO K-S (indicado com setas amarelas).

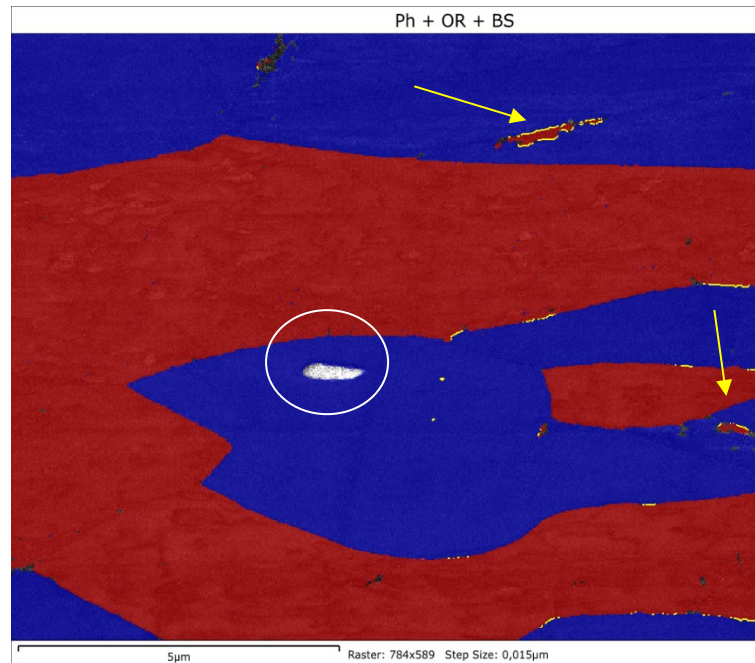


Figura 62: Mapa de Fase UNS S32304 tratado termicamente a 1000 °C às 24h pós-ensaio de corrosão, RO K-S em cor amarela 11,4% e N-W 0%. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e os contornos com a cor amarela (RO K-S).

No caso do aço UNS S32750 tratado termicamente (**Figura 63**) a 1000 °C por 24h, onde ocorreu austenitização quase completa após ensaio de corrosão se observa que o pite se iniciou na interface da γ_2 (azul) com a fase intermetálica σ (amarela).

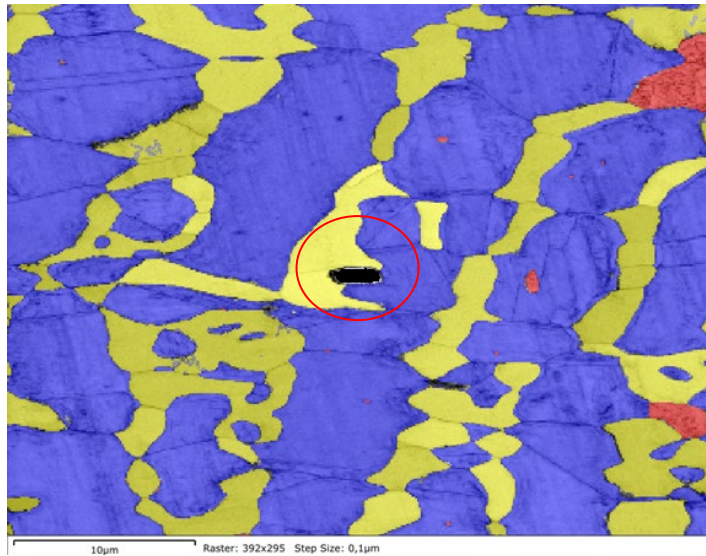


Figura 63: Mapa de fase UNS S32750 tratado termicamente a 1000 °C por 24h pós ensaio de corrosão. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e amarelo (σ).

Para o aço UNS S32304, (**Figura 64**) tratado termicamente à 1100 °C por 24h, é mostrado o pite se iniciando próximo ao contorno de fase. Entretanto na borda do pite são observadas pequenas partículas não coincidentes com a característica morfológica do material. É sugerido que essas orientações foram ocasionadas possivelmente por uma deformação resultante do processo de polimento vibracional para preparação de amostras.

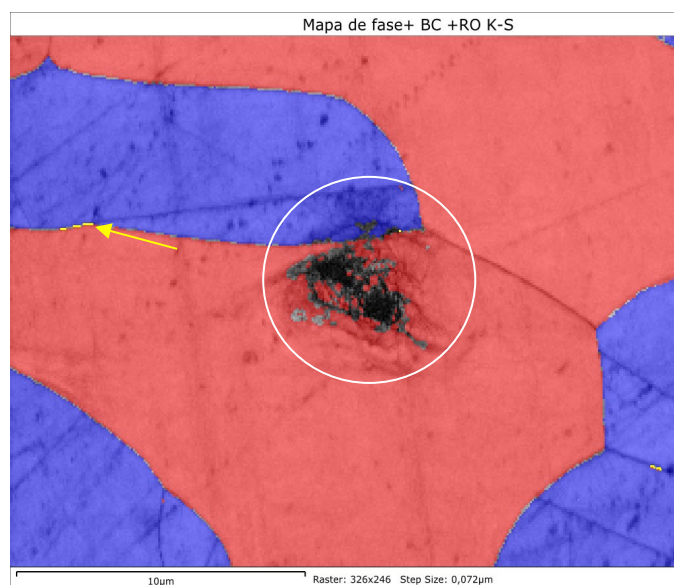


Figura 64: Mapa de Fase UNS S32304 tratado termicamente a 1100 °C às 24h pós-ensaio de corrosão, RO K-S em cor amarela 4,94%. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e os contornos com a cor amarela (RO K-S).

Para o aço UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C por 24h (**Figura 65** e **Figura 67**) observa-se que a localização do pite se encontra próximo a interface γ/δ e no contorno de grão com junção tripla (**Figura 66**). É possível observar também na (**Figura 66**) a deformação local na borda do pite proveniente da metodologia de preparação de amostras.

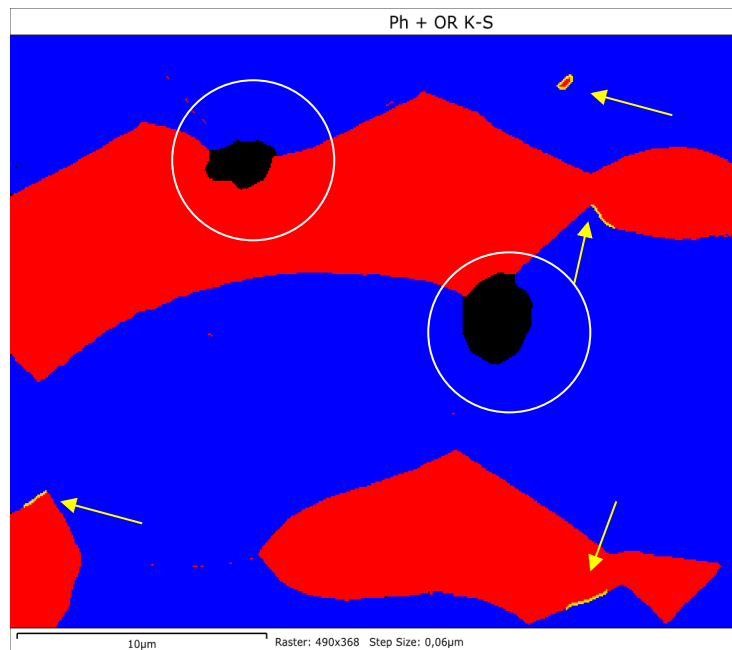


Figura 65: Mapa de fase com a RO K-S 5,07% do UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C por 24h pós corrosão. É utilizado para representação das cores vermelho (δ), azul (γ) e os contornos com a cor amarela (RO K-S).

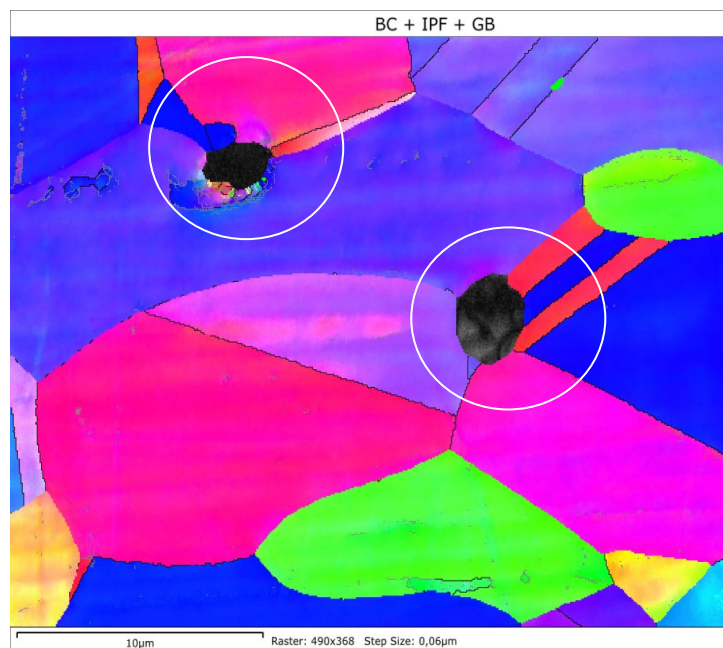


Figura 66: Mapa de IOF UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C por 24h pós-ensaio de corrosão, possível analisar o encruamento da borda do pite.

A composição química é um fator que pode iniciar a formação do pite. Mapas composicionais por meio da técnica de EDS podem fornecer de modo qualitativo a influência composicional na fase de modo a correlacionar com a iniciação da corrosão.

O mapa composicional do aço UNS S32750 após 24h em 1100 °C, após ensaio de corrosão **Figura 68** mostra a presença de Si na região do pite. No entanto é sugerido que a presença de Si é resultante da sílica coloidal a qual é utilizada no processo de preparação de amostras para EBSD. Como esperado, observa-se a presença de elementos austenitizantes e ferritizantes, como por exemplo o Ni na fase austenítica e o Cr para a fase ferrítica.

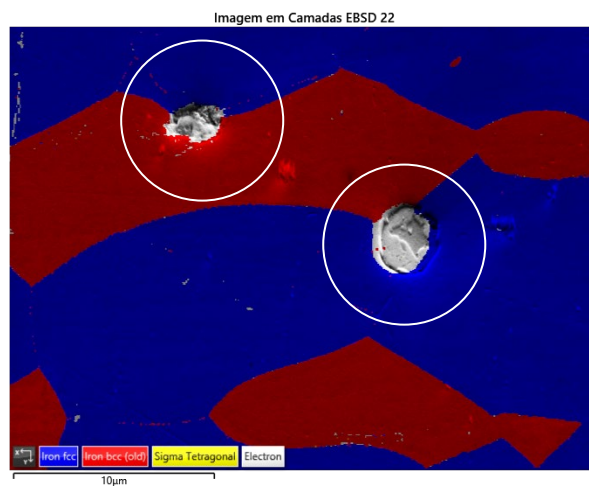


Figura 67: Mapa de fase com a RO K-S 5,07% do UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C por 24h pós corrosão.

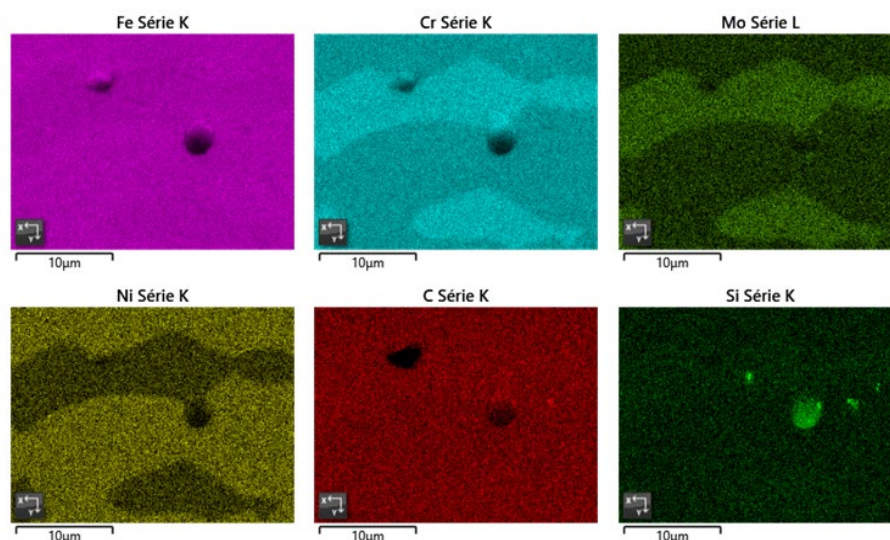


Figura 68: Mapa composicional do material UNS S32750 tratado por 24h em 1100 °C, após ensaio de corrosão.

5 Discussão

5.1 Composição Química

Na **Tabela 19** é mostrado a comparação dos aços UNS S32304 e UNS S32750 na condição como recebido com a composição nominal de acordo com a norma ASTM A240/A [132].

Foi verificado que grande parte da composição química se manteve de acordo com a norma. Entretanto para o UNS S32750 o N possui o valor divergente da sua concentração quando comparado com a norma. Essa divergência apresenta uma diferença de 8,33 % quando comparado com o valor mínimo especificado.

Tabela 19: Comparação da composição química dos AID UNS S32304 e UNS 32750 na condição como recebido com a norma ASTM A240/A [129].

Composição Química em peso (%)					
Elementos		UNS S32304	ASTM A240/A (UNS S32304)	UNS S32750	ASTM A240/A (UNS S32750)
Carbono	C	0,027	<0,030	0,026	<0,030
Cobre	Cu	0,433	0,05-0,6	***	<0,500
Cromo	Cr	23,09	21,5-24,5	25,6	24-26
Ferro	Fe	69,4	Não especificado	63,053	Não especificado
Fósforo	P	0,026	<0,040	***	<0,035
Manganês	Mn	1,38	<2,500	0,86	<1,200
Molibdênio	Mo	0,182	0,05-0,6	3,54	03/mai
Nióbio	Nb	0,036	Não especificado	***	Não especificado
Níquel	Ni	4,96	3-5,5	6,4	06/ago
Nitrogênio	N	0,12	0,05-0,2	0,22	0,24-0,32
Silício	Si	0,338	<1,000	0,3	<0,800
Tungstênio	W	0,013	Não especificado	***	Não especificado
Vanádio	V	0,036	Não especificado	***	Não especificado

Foi identificado a influência do N para o valor do PREN [3, 28] para os dois aços estudados (**Tabela 20**), do ponto de vista prático a diferença no teor do N não afetou o PREN do UNS S32750. Portanto os aços estudados estão dentro da especificação da classificação geral dos AID.

Tabela 20: Valores de PREN nominal e calculado para os aços estudados na presente dissertação.

PREN	UNS	
	S32304	S32750
Faixa teórica ³	0-30	40-45
Valor Calculado	25,61	40,8

É bem conhecido na literatura a influência de elevados teores de N na microestrutura, e estabilização da fase austenítica. A transformação de δ para γ , é lenta uma vez que a transformação será controlada lentamente por difusão, pois a γ é formada essencialmente na fase sólida [133]. Baixo teor de N pode causar a instabilidade fase austenítica.

O N é um elemento intersticial que também desempenha um papel importante na cinética de precipitação de fases intermetálicas, dentre elas a fase σ . Adições de nitrogênio influenciam na curva TTT para precipitação de fases intermetálicas para tempos mais longos [130, 134].

Desse modo a ausência do teor mínimo exigido pela norma ASTM A240/A pode exercer uma influência na cinética de formação das fases intermetálicas para um em tempo de tratamento térmico mais curto que o esperado [49, 09].

5.2 Morfologia das Fases

O aço UNS S32304 após tratamento térmico, apresentou as fases; γ primária, γ intragranular, δ e δ intragranular (**Figura 69**). No caso do UNS S32750 as fases precipitadas foram δ , γ globular, e γ secundária (**Figura 70**) e σ (**Figura 71**).

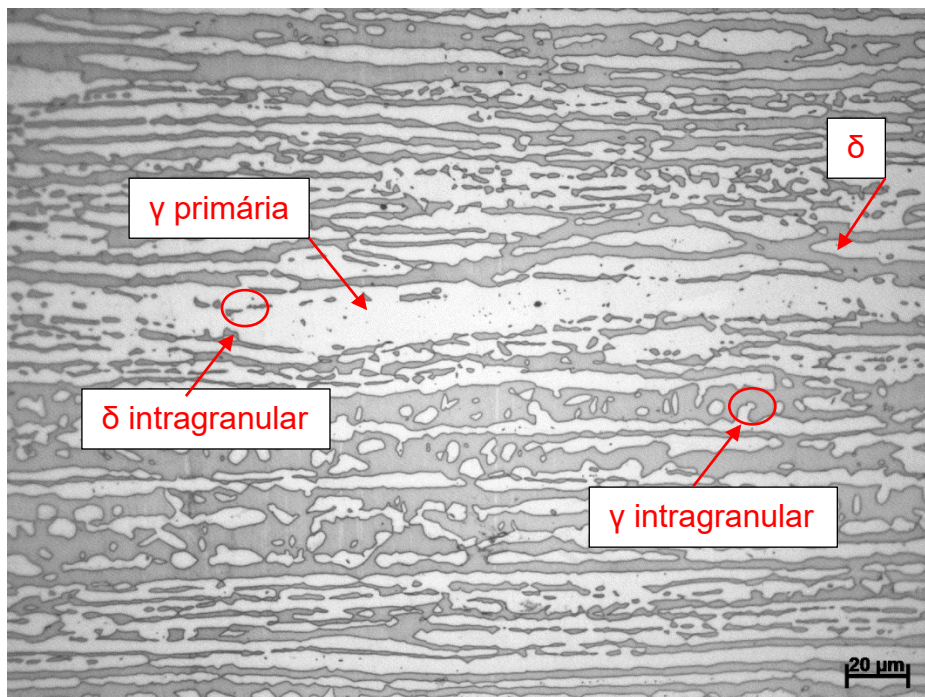


Figura 69: UNS S32304 pós tratamento térmico de 1000°C por 24h, onde é mostrado as diferentes morfologias resultantes do tratamento térmico. Ataque eletroquímico Beraha modificado onde a γ possui a coloração mais clara e a δ mais escura.

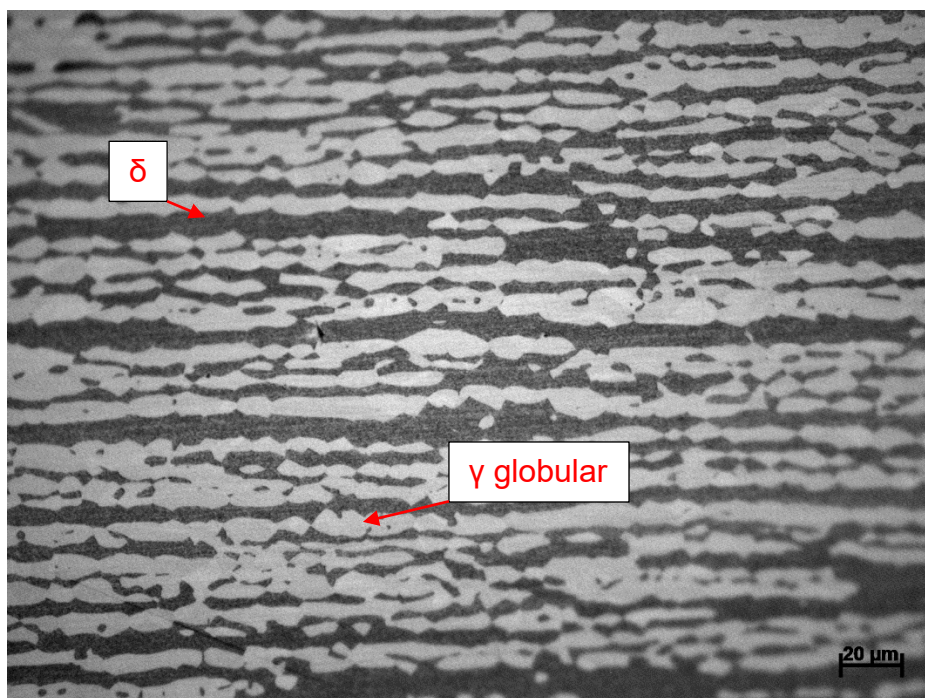


Figura 70: UNS S32750 pós tratamento térmico de 1100°C por 24h, onde é mostrado as diferentes morfologias resultantes do tratamento térmico. Ataque eletroquímico Beraha modificado onde a γ possui a coloração mais clara e a δ mais escura.

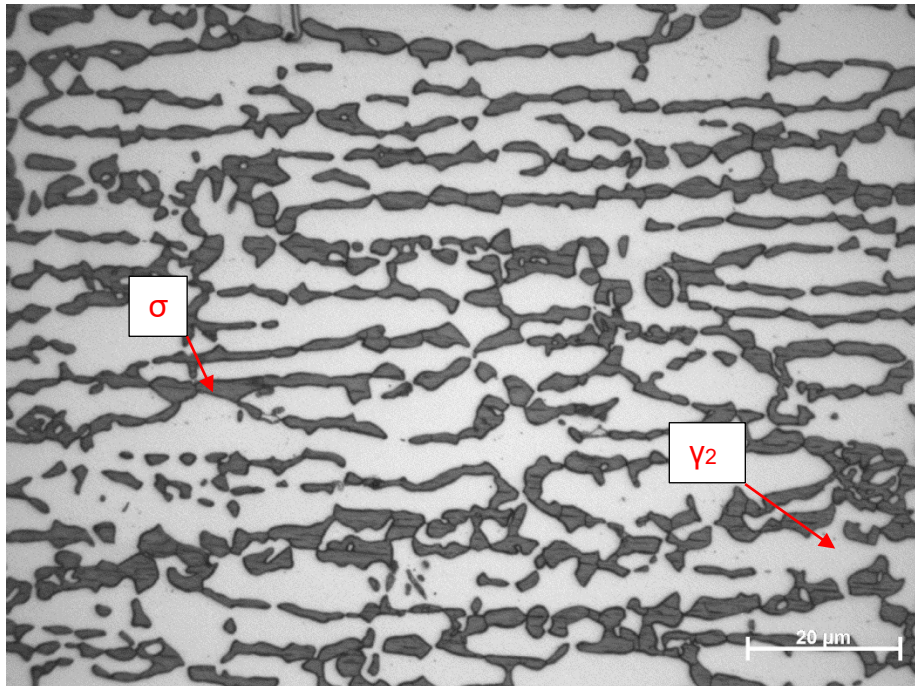


Figura 71: UNS S32750 pós tratamento térmico de 1000°C por 24h, onde é mostrado as diferentes morfologias resultantes do tratamento térmico. Ataque Eletrolítico KOH modificado onde a γ possui a coloração mais clara e a σ a coloração mais escura.

Para ambos os aços estudados (**Figura 72**) a δ com morfologia intragranular possui contornos com a RO K-S, o que está em acordo com trabalhos anteriores [135, 62, 142, 136] onde a morfologia intragranular está relacionada com as interfaces que possuem RO K-S.

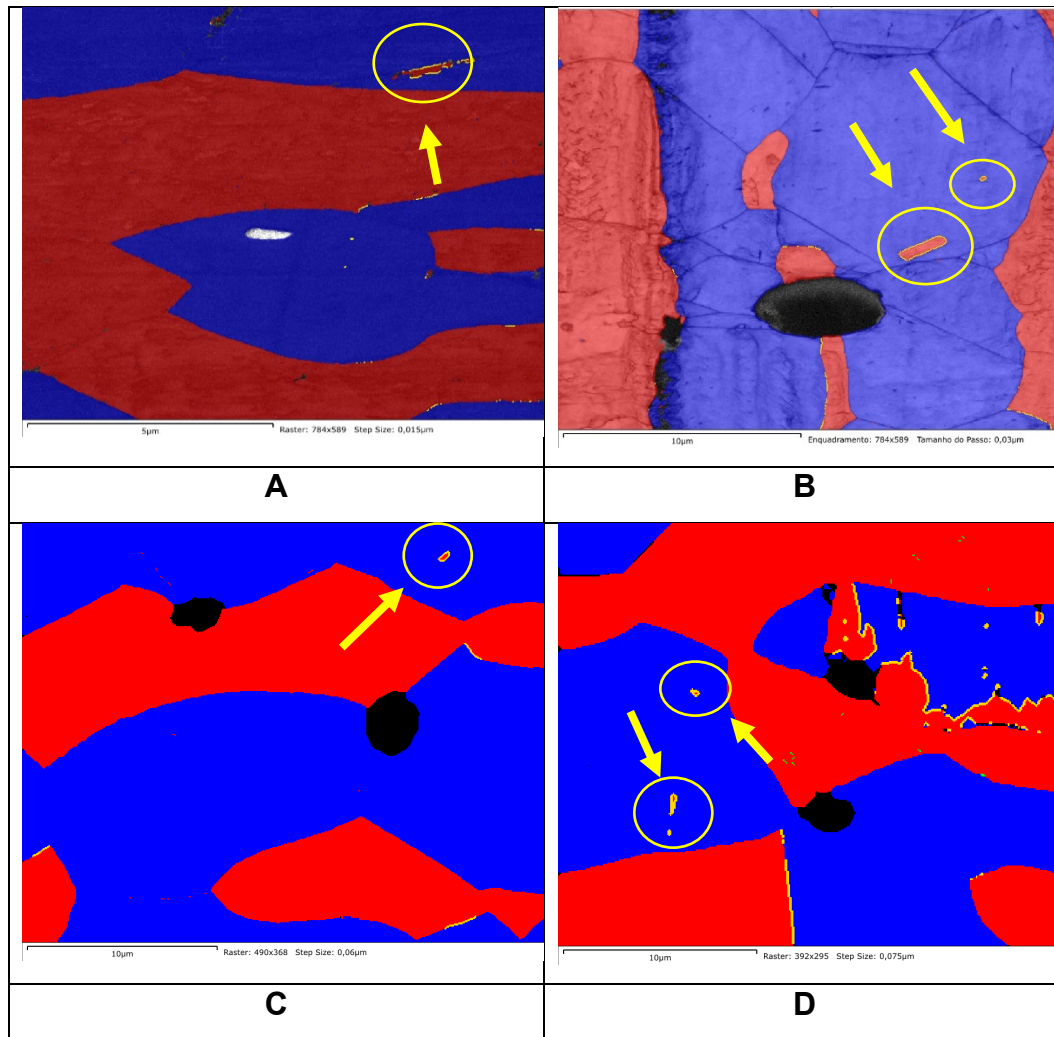


Figura 72: Morfologias da δ intragranular com os contornos próximos a RO K-S. Análise por EBSD das amostras pós ensaio de corrosão (A) UNS S32304 tratado termicamente a 1000 °C, (B) UNS S32750 na condição como recebido, (C) UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C e (D) UNS S32304 tratado termicamente a 1100 °C.

Esse resultado está de acordo com a literatura [92, 132, 36, 87] sobre a morfologia intragranular a qual possui um maior número de contornos com a RO K-S e N-W quando comparado com a morfologia alotriomórfica.

No processo de nucleação e crescimento as interfaces incoerentes terão maior mobilidade atômica até o ponto em que atendam a uma semicoerência. Consequentemente as RO K-S e N-W servirão como ancoragem para o crescimento de uma dada partícula, favorecendo assim a estabilidade da mesma na matriz ferrítica ou austenítica.

5.2.1 Evolução Microestrutural nos AID

Para ambos os aços na condição de como recebido (**Figura 74 A e Figura 74 B**) em acordo com a morfologia característica da microestrutura dos aços duplex são observadas as lamelas de γ e δ intercaladas e paralelas a direção de laminação [1, 3, 2].

Após submissão do aço UNS S32304, ao tratamento térmico de 1000 °C por 24h mostrado na **Figura 74 C** observa-se um aumento da espessura lamelar de γ e δ , com ilhas austeníticas em uma matriz ferrítica. Assim como, uma maior fração da morfologia intragranular de δ e γ na microestrutura.

No caso do UNS S32750 tratado termicamente por 24h à 1000 °C, mostrado na **Figura 74 D** ainda apresenta uma espessura lamelar de γ e δ , porém de menor espessura para a δ . A tonalidade mais escura observada é resultante do ataque eletrolítico é associada a precipitação da fase σ , muito embora a simulação termodinâmica computacional não forneça a previsão em fração volumétrica desta fase. Esta característica morfológica está de acordo com a literatura [17, 52]. A precipitação celular mostra que a fase σ e a γ_2 ($\sigma + \gamma_2$) são originadas da decomposição eutetóide de $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. Quando a decomposição eutetóide é concluída, a fase σ está enriquecida em Cr, Mo e Si originada da δ . Sendo a interface em junções triplas e múltiplas uma região de alta energia a mesma se torna um local preferencial da precipitação de elementos supersaturados na matriz ferrítica, dentre eles o Cr, Si e Mo.

Sugere-se na **Figura 74 D** utilizando o ataque eletrolítico de KOH, a fase com tonalidade mais clara a fase γ_2 . Isto está em acordo com trabalhos [60, 137] que utilizaram a técnica EBSD atrelada a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o UNS S32304 e UNS S32750, os quais conseguiram identificar nessa fase a iniciação do pite na interface γ_2/σ após tratamento térmico.

Na temperatura de tratamento térmico de 1100 °C por 24h (**Figura 74 E**), ocorre um aumento da largura das lamelas de γ e δ . O que está de acordo com a literatura [138, 139] a qual mostra para um aço UNS S32304, submetido a tratamento térmico ~ 1050 °C, onde a diferença entre a largura

lamelar γ e δ em relação a condição inicial mostra um crescimento de até 7%.

Para o tratamento térmico do UNS S32750 por 24h à 1100 °C (**Figura 74 F**) a mudança morfológica é considerável quando comparado com as condições iniciais onde a morfologia lamelar da γ e δ evoluiu para uma morfologia próxima a globular.

Essa característica morfológica está de acordo com a literatura (**Figura 73**) [134, 140]. É sugerido que a mudança da morfologia lamelar parece ser devido à interpenetração das duas fases nas junções de ponto triplo ou a interpenetração da δ/γ controladas pela ativação térmica.

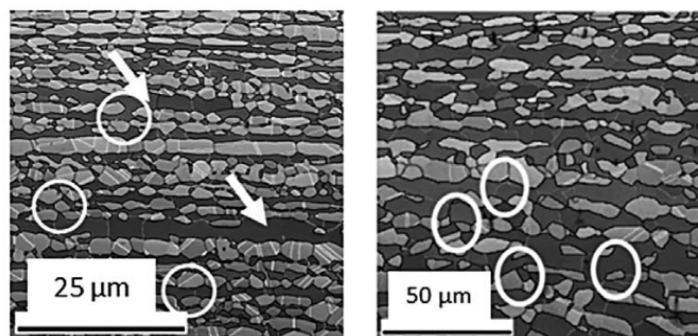


Figura 73: Evolução microestrutural do AID pós tratamento térmico da morfologia tipo bambu para morfologia globular ~1100 °C, setas indicando morfologia globular adaptado de [139].

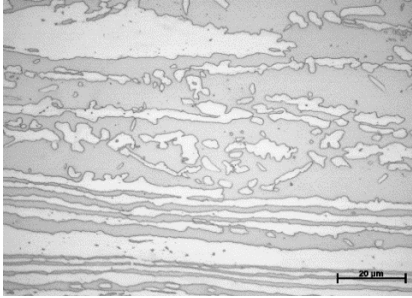
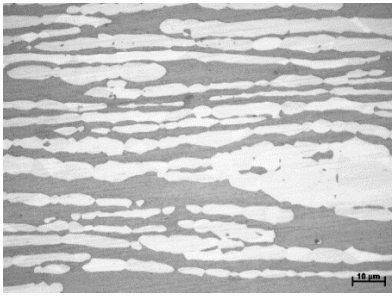
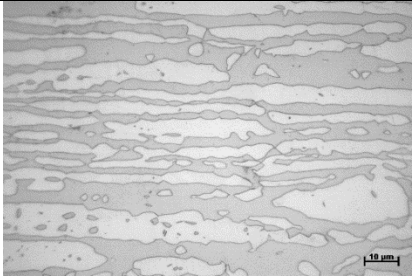
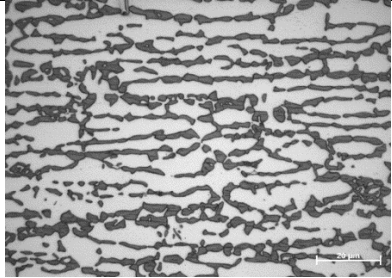
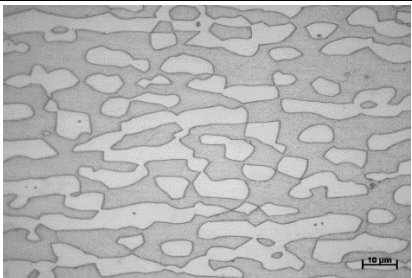
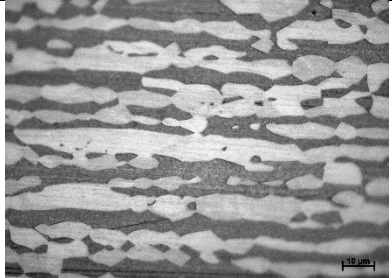
Tratamento térmico	UNS S32304	UNS S32750
CR		
	A	B
1000°C		
	C	D
1100°C		
	E	F

Figura 74: Evolução microestrutural dos AID em função da temperatura. (A) UNS S32304 na condição CR, (B) UNS S32750 na condição CR, (C) UNS S32304 na condição de tratamento térmico de 1000 °C por 24h, (D) UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 1000 °C por 24h, (E) UNS 32304 na condição de tratamento térmico de 1100°C por 24h, (F) UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 1100 °C por 24h. Ataque Beraha Modificado.

5.3 Simulação Termodinâmica Computacional

Observa-se que para o UNS S32304, **Figura 30**, as frações de fases em função da temperatura, obtidas por meio de medidas quantitativas, realizadas por meio da técnica de EBSD foram coerentes com a simulação termodinâmica computacional. De um modo geral o balanço está de acordo com a literatura variando de 45 a 60 % dependendo do fabricante e bem próximo do diagrama de equilíbrio obtido. Observa-se que para o UNS S32304 não ocorre precipitação de fases deletérias, conforme resultado obtido na simulação termodinâmica computacional.

O diagrama de equilíbrio para o aço UNS S32750 (**Figura 31**) obtido na simulação está em acordo com o referencial teórico [16, 116, 141, 142]. Entretanto o efeito do tratamento térmico imposto resultou em mudanças microestruturais significativas quando comparado com a simulação obtida. Para o tratamento térmico de 1000 °C por 24h ocorreu austenitização parcial, onde grande parte da δ fora consumida. Apresentando grande fração volumétrica da fase σ , mostrou uma divergência de porcentagem de quase 500% quando comparado o esperado pela simulação e o obtido.

A formação da fase deletéria σ no UNS S32750, foi identificada para a condição de tratamento térmico a 1100 °C por 24h. Este resultado está em acordo com trabalho [16] realizado em aço da mesma especificação, (UNS S32750) utilizando a técnica de EBSD o qual identificou a formação da fase intermetálica σ para esta mesma temperatura.

5.4 Identificação da Fase Deletéria σ

Para identificação da fase intermetálica σ foram utilizadas diferentes metodologias de caracterização microestrutural dentre elas; Microscopia óptica, MEV, EDS e EBSD. Na **Figura 75** está mostrada as diferentes microestruturas obtidas pelas técnicas realizadas na detecção da fase σ .

Comparando a análise por microscopia óptica para o UNS S32750 na condição de como recebido **Figura 75 A**, com aquela obtida após tratamento térmico de 1000 °C por 24h na **Figura 75 B** é observada a formação da fase intermetálica σ com característica alotriomórfica nos

contornos de grãos da γ . A micrografia por MEV (**Figura 75 C**) revela que a amostra foi super atacada, apresentando pequenas trincas na fase σ o que não é característico dessa fase. Esse super ataque pode ter sido resultante de um tempo de imersão em KOH excessivo ou uma tensão acima do ideal.

O mapeamento, **Figura 75 D** obtido pela técnica de EBSD, destaca a presença da fase σ . A análise por EDS, **Figura 75 E, F, G e H**, com base no mapa apresentado pelo EBSD mostra os mapas composicionais. Esta região é enriquecida de Cr e Mo que são elementos que estabilizadores da fase σ , com exceção do Cu e Ni.

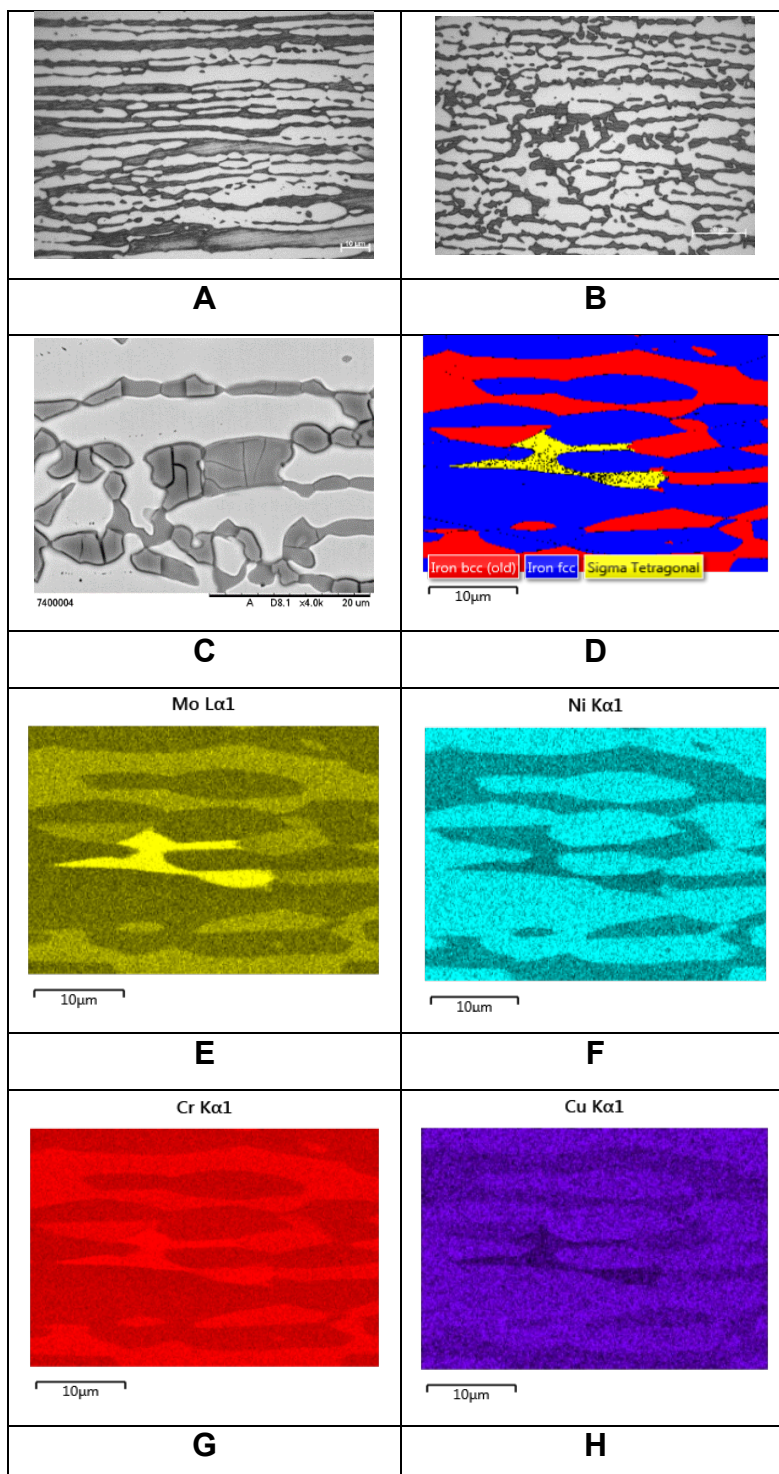


Figura 75: Diversas técnicas de caracterização microestrutural da fase σ . **(A)** Microscopia óptica do UNS S32750 na condição de como recebido ataque eletrolítico de KOH, **(B)** Microscopia óptica do UNS S32750 tratado termicamente a 1000 °C, **(C)** MEV do UNS S32750 tratado termicamente a 1000 °C, **(D)** Mapa de fase obtido por meio EBSD do UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C, **(E)** Mapa composicional (Mo) obtido por EDS do UNS S32750, **(F)** Mapa composicional (Ni) obtido por EDS do UNS S32750, **(G)** Mapa composicional (Cr) obtido por EDS do UNS S32750, **(H)** Mapa composicional (Cu) obtido por EDS do UNS S32750.

5.5 Frações de fases

Os tratamentos térmicos promoveram variações das frações de fases **Figuras 76, 77 e 78** para ambos AID. O superduplex UNS S32750 e UNS S32304 mostra que o aço superduplex UNS S32750 foi o mais afetado pelo tratamento térmico do que o aço lean duplex.

Para o UNS S32304 (**Figura 76**), a fase ferrítica mantém um balanço microestrutural com uma média geral de ~56 %, e na fase austenítica (**Figura 77**) manteve uma média geral de ~43% estando dentro do esperado pela simulação termodinâmica computacional e referencial teórico.

Entretanto o UNS S32750 apresenta um decréscimo acentuado da fase ferrítica para o tratamento térmico à temperatura de 1000 °C, isso é devido à grande fração volumétrica da γ onde grande parte da δ foi consumida, por meio da decomposição eutetóide da $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ apresentando uma fração de fase σ de 15,9 %, conforme relatos [44, 45, 46, 47, 51, 52, 55, 143, 144, 145, 86].

Entretanto, a cinética de precipitação dessa fase é extremamente rápida em temperaturas ~950 °C, o que faz dela uma das mais indesejadas no aço.

Elementos como Cr e Mo possuem maior difusividade na matriz ferrítica e migram para a região alta energia (contorno de grão), com isso os contornos antes de γ/δ se tornam locais preferenciais para a precipitação dessa fase deletéria. A partir desse processo, a δ irá possuir em sua microestrutura regiões empobrecidas de Cr e Mo fazendo com a fase σ cresça preferencialmente consumindo toda matriz ferrítica. Embora a termodinâmica, através da simulação, forneça uma previsibilidade de formação, a cinética de crescimento irá efetivamente dizer qual fração da mesma irá precipitar.

É sugerido que a desproporção desse balanço bifásico é resultante da composição química do UNS S32750. Tendo em vista que baixos teores de N aumentam a cinética de formação da fase σ (**Figura 78**), o que corrobora com a análise química realizada para o UNS S32750 onde o teor de N está abaixo do que é especificado na norma [130, 132, 133].

Para a condição de tratamento térmico de 1100 °C por 24h é confirmado a formação da fase σ em pequenas frações. Esse resultado também não condiz com a previsibilidade fornecida pela simulação termodinâmica computacional. Apesar da temperatura de 1100 °C não ser preferencial para a cinética de formação dessa fase, em altas temperaturas a taxa de difusividade é maior. O que propícia a determinados elementos dentre eles o Cr, Mo e Si maior difusividade da matriz ferrítica para a formação da fase σ [3, 2, 4].

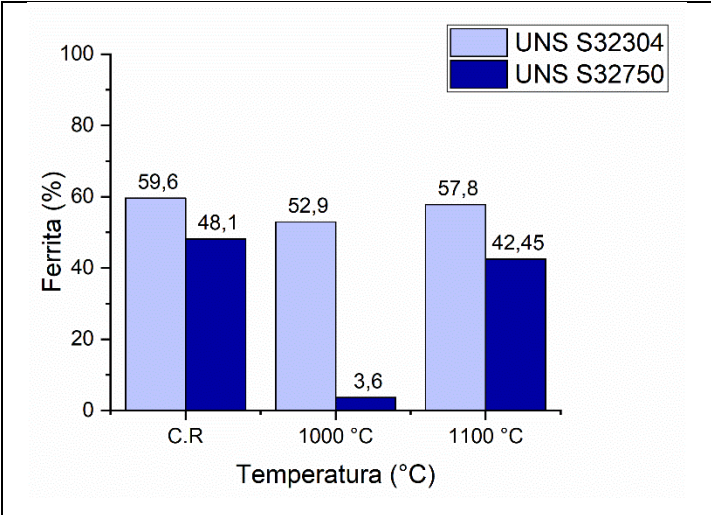


Figura 76: Evolução microestrutural da δ após 24h de tratamento térmico.

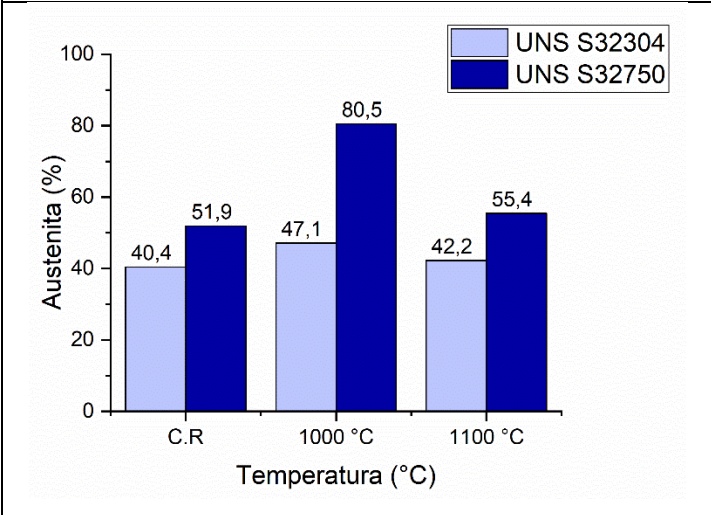


Figura 77: Evolução microestrutural da γ após 24h de tratamento térmico.

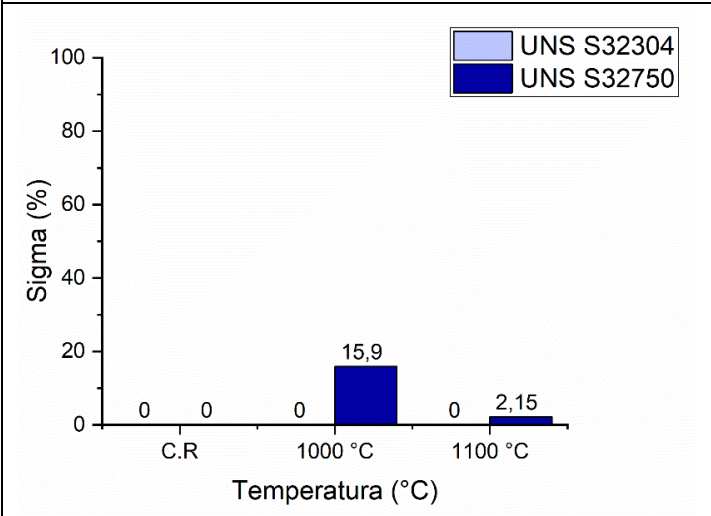


Figura 78: Evolução microestrutural da fase deletéria σ após 24h de tratamento térmico.

5.6 Composição Química das Fases

Foi realizada a análise química pontual por EDS para verificação da evolução composicional das fases presentes no material estudado de acordo com a **Tabela 14** e **Tabela 15**. Na **Figura 79** e **Figura 80** é abordado a análise composicional da γ e δ do UNS S32750 e UNS S32304 na condição de como recebido.

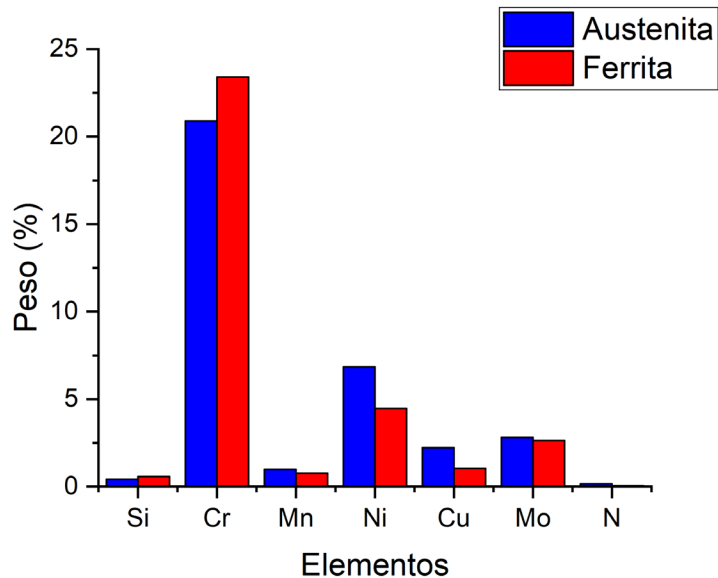


Figura 79: Representação gráfica composicional da γ e δ do UNS S32750 na condição como recebido.

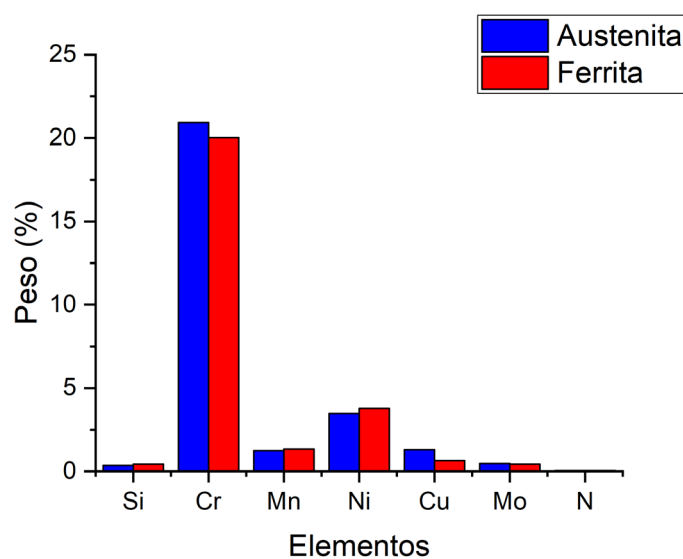


Figura 80: Representação gráfica composicional da γ e δ do UNS S32304 na condição como recebido.

Para a condição de como recebido em ambos os aços, uma conformidade aproximada com a análise química realizada e a norma ASTM A240/A [129], cujo o PREN é 25,6 para o UNS S32304 e 40,8 para o UNS S32750.

A evolução composicional da γ e δ para condição de tratamento térmico de 1000°C para ambos os aços é mostrada na **Figura 81** e **Figura 82**.

A evolução composicional pós tratamento térmico de 1000 °C por 24h no UNS S32750 é mostrado na **Figura 81**, cujo o PREN microestrutural é (PREN γ 31,6 e PREN δ 36,9).

A análise por EDS da fase identificada na **Figura 38** e sugerida como sendo a fase σ , corroboram a sugestão, uma vez que a porcentagem em peso dos elementos presentes nesta fase, Molibdênio e Silício, são os elementos estabilizadores da fase Sigma σ (**Figura 81**).

Importante ser ressaltado que nessa condição estudada houve a decomposição eutetóide da δ para a formação da fase σ . Com isso é verificado para essa fase deletéria o enriquecimento de seus elementos estabilizadores, dentre eles; Cr, Mo e Si [44, 45, 46, 47, 51, 52, 55].

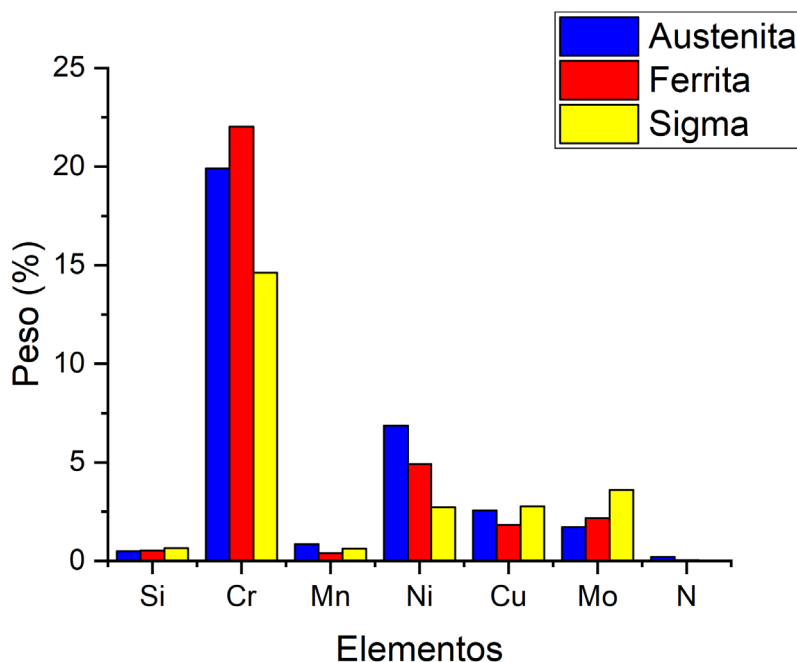


Figura 81: Representação gráfica composicional do UNS S32750 tratado termicamente a 1000 °C por 24h.

Para o UNS S32304 pós tratamento térmico de 1000 °C por 24h (**Figura 82**) é verificado a proporção do balanço bifásico. Quando comparados a evolução composicional do aço pós tratamento térmico de 1000 °C com a condição de como recebido é visto uma mudança considerável de determinados elementos na microestrutura do material.

Alguns elementos tiveram uma variação da composição química entre γ e δ considerável quando comparado a condição de como recebido. Percebe-se que o Cr, Ni, Cu e Mo tiveram uma variação maior de composição. Isso se dá pelo efeito do tratamento térmico que promove a difusão de elementos austenitizante e ferritizantes para suas devidas microestruturas, fazendo assim que haja uma variação mais considerável da composição das fases [2, 3, 8]. O seu PREN microestrutural é PREN γ 31,6 e PREN δ 36,9.

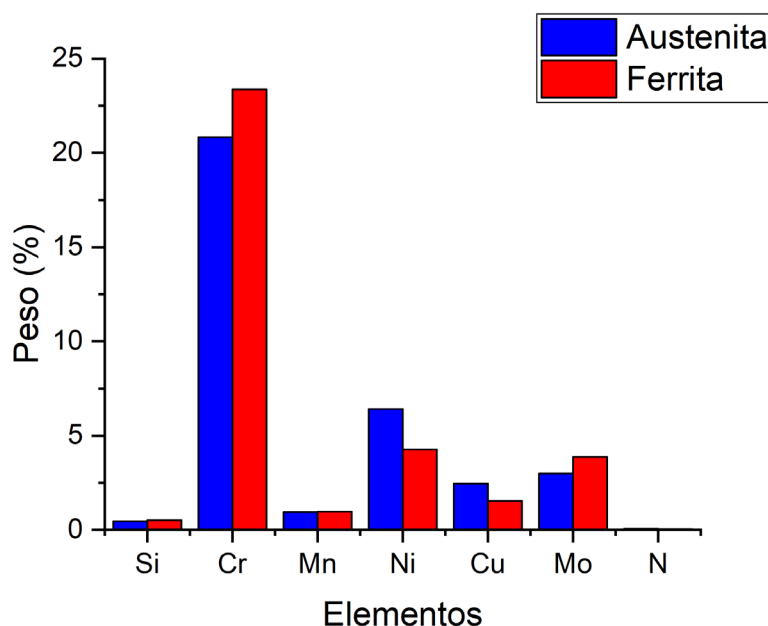


Figura 82: Representação gráfica composicional do UNS S32304 tratado termicamente a 1000 °C por 24h.

A evolução composicional da γ e δ para condição de tratamento térmico de 1100°C por 24h para ambos os aços é mostrada na **Figura 83** e **Figura 84**. Cujo o PREN microestrutural é; PREN γ 22,85 e PREN δ 25,4 para o UNS S32304 e PREN γ 23,4 e PREN δ 23,7 para o UNS S32750.

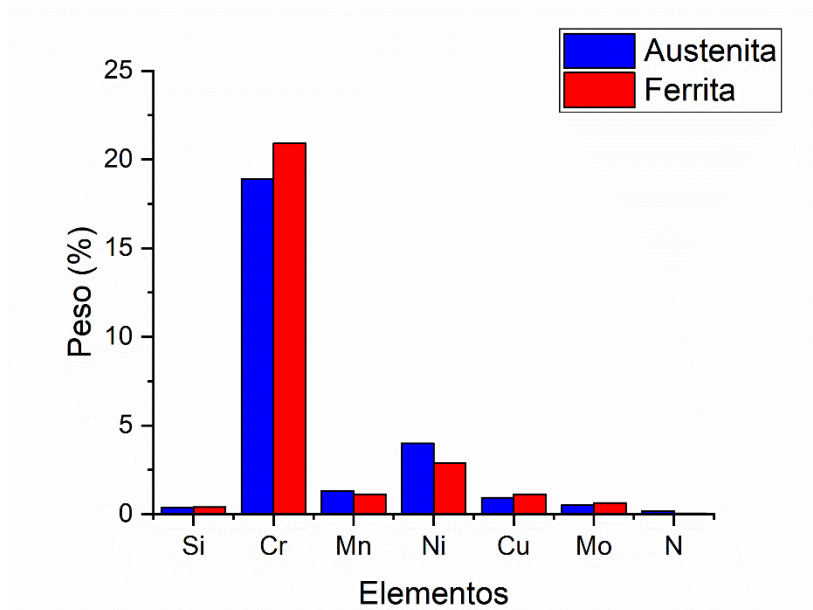


Figura 83: Representação gráfica composicional do UNS S32750 tratado termicamente a 1100 °C por 24h.

É mostrado na **Figura 84** a evolução composicional do UNS S32304 tratado termicamente a 1100 °C por 24h. É possível observar para essa condição estudada quando comparada com as anteriores elevado teor de Cr na matriz ferrítica e elevado teor de Ni na fase austenítica. Para os demais elementos o efeito da temperatura não exerceu influência significativa.

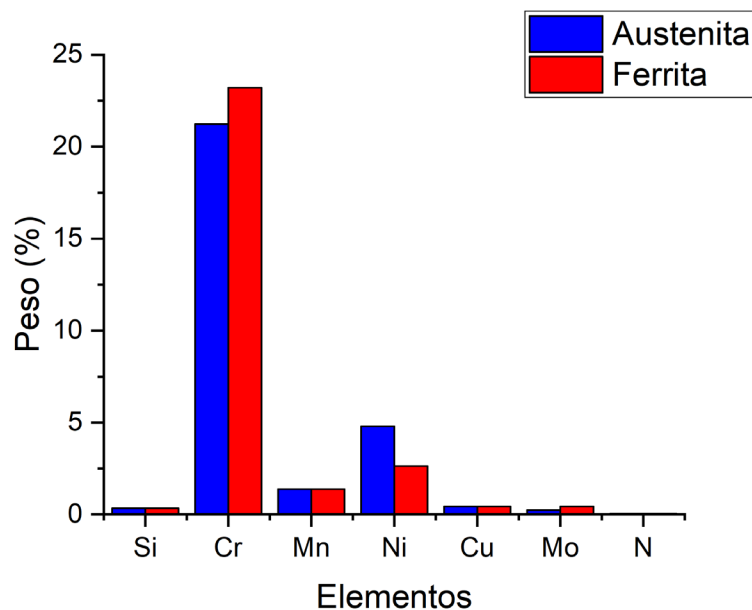


Figura 84: Representação gráfica composicional do UNS S32304 tratado termicamente a 1100 °C por 24h.

5.7 Correlação entre RO K-S e N-W com os Efeitos do Tratamento Térmico

Na **Figura 85** é mostrado as RO K-S e N-W em função do tratamento térmico do UNS S32304, é observado que para todas as condições estudadas a predominância da RO K-S. Esse dado se mostra coerente tendo em vista que a RO N-W é uma relação de segunda ordem, onde o seu desvio angular é $\sim 5,26^\circ$ em relação a K-S para os AID (**Figura 13**).

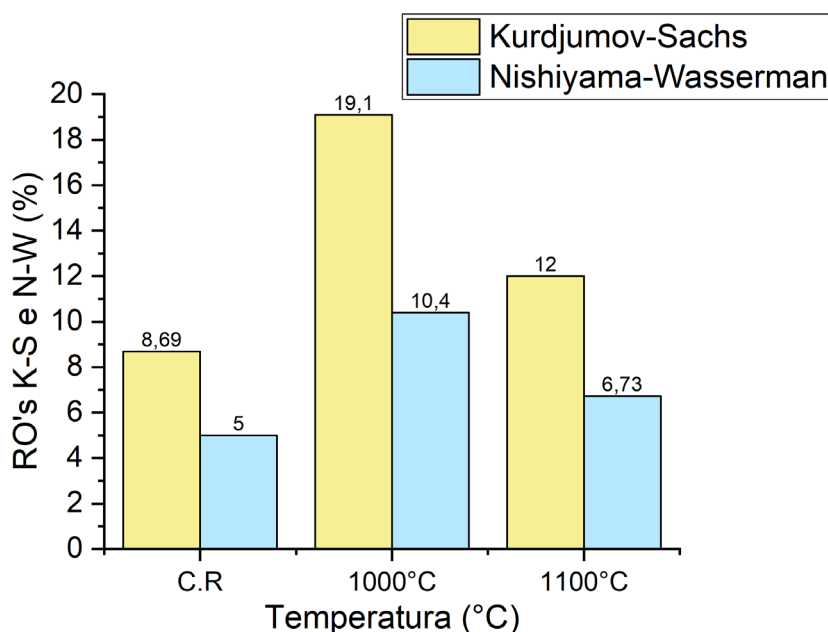


Figura 85: Representação gráfica da análise semi-quantitativa das RO K-S e N-W do UNS S32304 tratado por 24h.

Outro ponto a ser ressaltado é para a condição de 1000 °C apresentando maior porcentagem de RO K-S e N-W quando comparado com as demais. É verificado nessa condição maior fração de fases que possuem morfologias intragranular de γ e δ , como pode ser visto na **Figura 86 A e B**.

Esse dado condiz com trabalhos [132, 142, 97, 146] em que a morfologia intragranular possui uma tendência a formar interfaces com RO K-S e N-W. No processo de nucleação heterogênea de uma determinada partícula interfaces incoerentes terão maior mobilidade atômica promovendo assim o crescimento da mesma até o ponto em que atendam a uma semicoerência, com as RO K-S e N-W. As mesmas irão servir como

ancoragem para o crescimento dessa morfologia intragranular, favorecendo assim a estabilidade da mesma na matriz ferrítica ou austenítica.

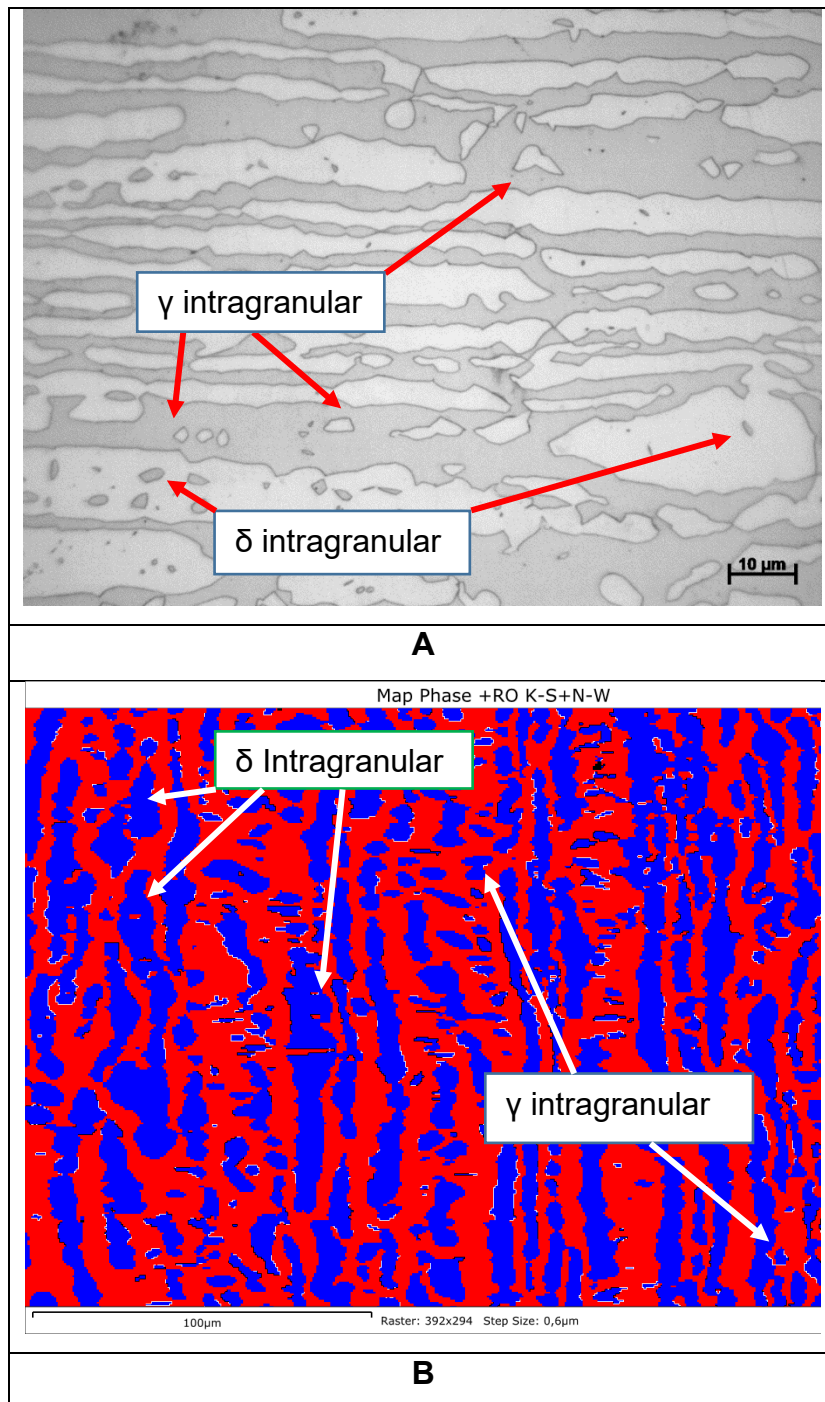


Figura 86: Microestrutura do UNS S32304 **(A)** Imagem de microscopia óptica do UNS S32304 tratado termicamente por 24h a 1000 °C, **(B)** Imagem de EBSD do UNS S32304 tratado termicamente por 24h a 1000 °C.

Quando analisada as RO K-S e N-W para o UNS S32750 em função do tratamento térmico é verificado uma predominância nas RO K-S em relação a N-W. Esse dado se mostra coerente tendo em vista que a RO N-W é uma relação de segunda ordem, onde o seu desvio angular é $\sim 5,26^\circ$ em relação a K-S.

Os AID quando submetidos a tratamento térmico a temperaturas $\sim 1100^\circ\text{C}$ resultam em mudanças na RO K-S e N-W. Quando analisada a **Figura 87** é verificado que a medida que a temperatura aumenta as interfaces se tornam mais móveis, essa mobilidade é resultante de um processo de minimização de energia no sistema fazendo com que haja a morfologia globular na γ e conseqüentemente maior fração de RO K-S e N-W servindo assim como ancoragem dessa interfaces [147, 12].

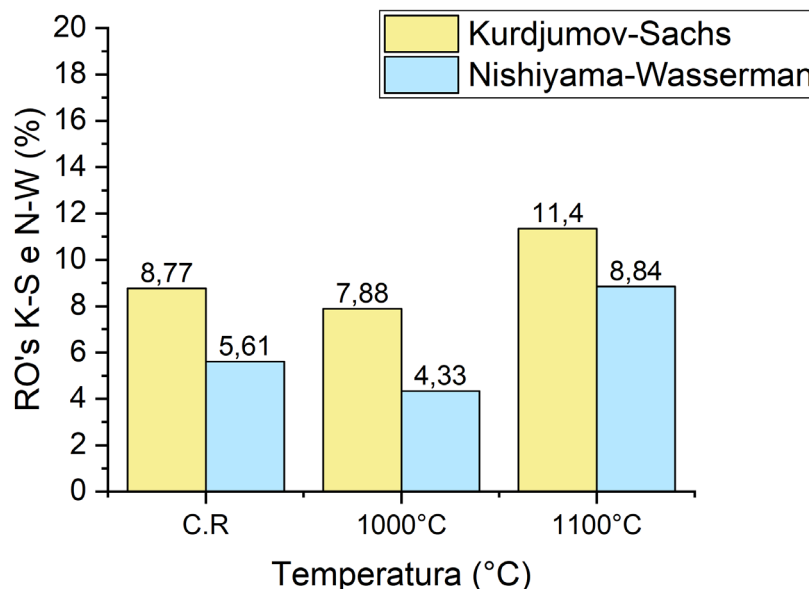


Figura 87: Representação gráfica da análise semi-quantitativa das RO K-S e N-W do UNS S32750 tratado por 24h.

5.8 Correlação Entre Ensaio de Corrosão e Tratamentos Térmicos

É aceito que a resistência geral à corrosão por pite nos AID é determinada pela fase com menor resistência à corrosão por pite entre as duas constituintes γ e δ . É relatado que a maior resistência à corrosão por pite nos AID poderia ser alcançada quando as duas fases constituintes

exibirem níveis coerentes e equivalentes de PREN [05, 29, 116, 129, 130, 148, 149].

Desse modo foi utilizado o PREN correspondente a γ e δ para ambos os aços na condição de como recebido e tratados termicamente (**Tabela 21**). É abordado que o valor de PREN mais elevado para a fase constituinte, representa maior resistência à corrosão por pites. Foi utilizado a **eq. (1)** para cálculo do PREN na γ e δ . Os parâmetros da análise composicional realizada por EDS para cada fase em cada condição estudada estão de acordo com a **Tabela 14** e **Tabela 15**.

Tabela 21: PREN das fases δ e γ .

PREN Microestrutural	UNS S32304					
	CR		1000 °C		1100 °C	
	δ	γ	δ	γ	δ	γ
	22,23	23,27	36,94	31,65	25,46	22,85
	UNS S32750					
	CR		1000 °C		1100 °C	
	δ	γ	δ	γ	δ	γ
	32,92	32,87	29,99	28,94	23,77	23,46

Na **Figura 88** é mostrado os valores do PREN da γ e δ para o aço UNS S32304 em cada uma das condições estudadas. Verifica-se que os valores do PREN da fase ferrítica se mostrou superior ao da γ , com exceção da condição como recebido.

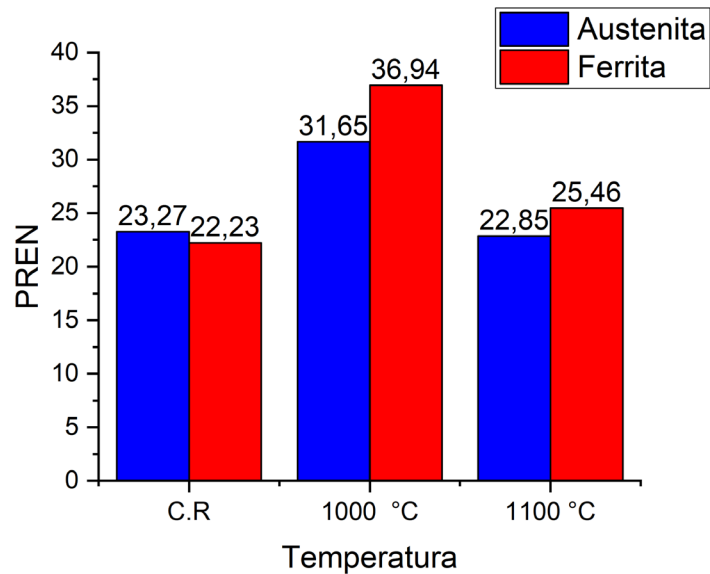


Figura 88: Representação gráfica do PREN da γ e δ para as condições de como recebido e tratamento térmico de 1000 e 1100 °C do UNS S32304.

Para as amostras que foram tratadas termicamente por 1000 °C os valores do PREN da γ e δ apresentaram uma maior variação entre si em relação as demais condições. Indicando assim uma menor resistência à corrosão por pites de forma intragranular.

A **Figura 89** mostra os valores de PREN para a γ e δ do UNS S32750 na condição de como recebido e pós tratamento térmico. Verifica-se que os valores de PREN para γ e δ dentre todas as condições estudadas mantiveram-se bem próximos.

É evidenciado para o UNS S32750 o efeito do tratamento térmico sobre a resistência a corrosão por pites γ e δ . Esse dado condiz os resultados antes obtidos e com referencial teórico¹⁵⁰ em que a precipitação da fase σ de forma alotríomórfica empobrece a δ e γ de Cr e Mo. A fase σ consome o Cr e Mo não apenas da δ , mas também da γ primária, causando áreas empobrecidas de Cr e Mo ao redor da fase impactando na formação da γ_2 e na redução da resistência à corrosão por pites.

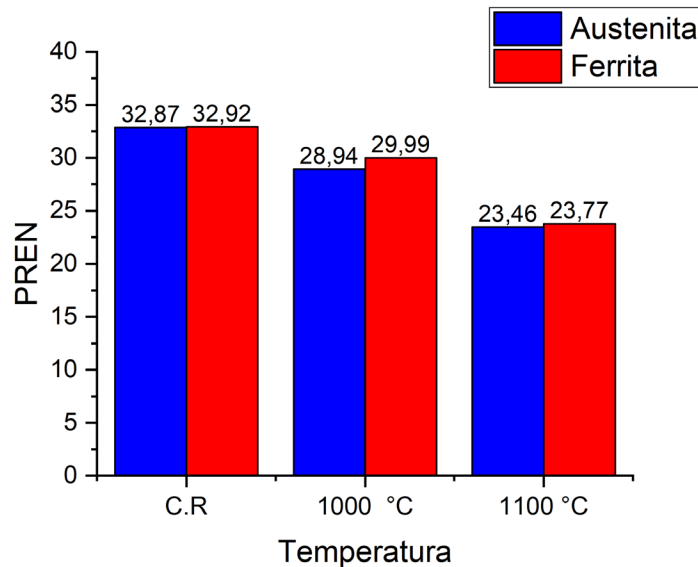


Figura 89: Representação gráfica do PREN da γ e δ para as condições de como recebido e tratamento térmico de 1000 e 1100 °C do UNS S32750.

5.8.1 Avaliação Microestrutural por EBSD pós ensaio de corrosão

Foi verificada a suscetibilidade de iniciação do pite para o UNS S32750 e UNS S32304 pós ensaio de corrosão segundo a norma ASTM G48-A. É abordado na literatura e por diversos trabalhos sobre os mecanismos para elucidação do fenômeno estocástico da corrosão por pites. A influência do pH do meio, orientação cristalográfica, tamanho de grão, acabamento superficial, balanço microestrutural, influência de fases intermetálicas, corrosão galvânica entre outros são mecanismos abordados para propiciação da corrosão [1, 2, 4, 82, 83, 100, 29].

O teste de corrosão segundo a norma ASTM G-48A é um ensaio destrutivo, o que impossibilita o software em saber com exatidão e acurácia a localização exata ou fator determinante para a iniciação do pite. Entretanto através da técnica de EBSD com um polimento fino pode se sugerir alguns fatores que influenciaram para a iniciação da corrosão por pites. Utilizando uma análise microestrutural por meio da técnica de EBSD foi analisado alguns fatores influenciadores para a iniciação da corrosão nos AID UNS S32750 e UNS S32304. Importante ressaltar que para as

análises dos mapas de fase as fases; γ (cor azul), δ (cor vermelha) e σ (cor amarela).

5.8.1.1 Análise Microestrutural do UNS S32750

Para o UNS S32750, **Figura 90** pós ensaio corrosão na condição de como recebido, é observável para essa condição que o pite se inicia próximo a interface γ/δ (**Figura 90 C e D**). Esta observação está coerente com trabalhos nos quais as fases constituintes com PREN próximos se mostram mais resistentes a corrosão intragranular favorecendo a corrosão no contorno de grão. Trabalhos [1, 78, 151] abordam acerca da influência da corrosão galvânica entre γ/δ . Diferentes fases dentro de uma microestrutura possuirão potenciais de corrosão distintos, promovendo assim a regiões anódicas e catódicas resultando na quebra dissoluta do filme passivo naquela região.

Para a condição de como recebido o AID UNS S32750 é mostrado nas (**Figura 90 A e B**) através do mapa de figura de polo inversa que o pite iniciou-se em uma junção tripla e/ou múltiplas do contorno de grão.

Esta observação está em acordo com a literatura [152, 153, 104] que aborda do ponto de vista prático sobre o conceito da junção tripla ou múltipla ser uma região muito mais propensa a corrosão. É proposto por diversos autores os fatores que influenciam nessa região a corrosão, dentre eles; região de alta energia com elevados teores de impurezas [154], aspectos geométricos onde o ataque na superfície do metal poderia abrir um caminho unidimensional o qual poderia favorecer a corrosão por pites [155] e consequentemente uma reação autocatalítica e região empobrecida de elementos fundamentais para formação e estabilização do filme passivo [156].

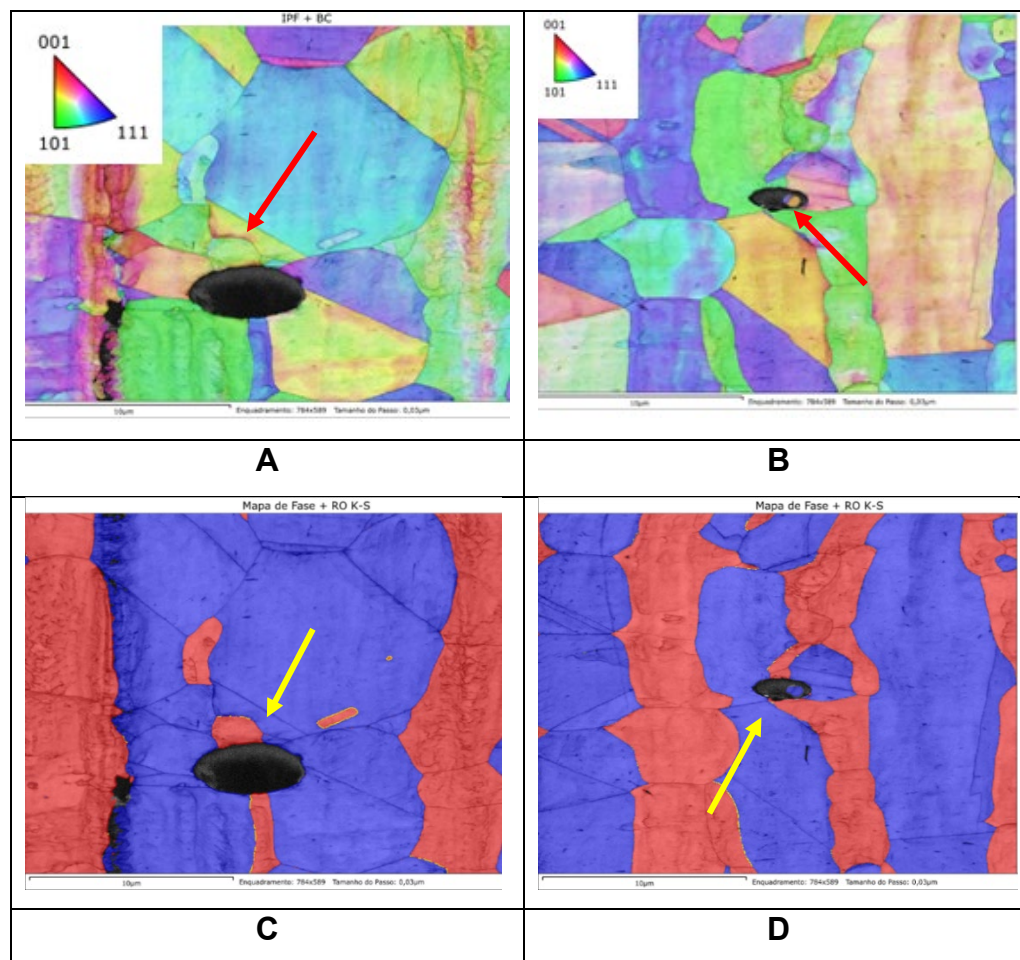


Figura 90: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32750 na condição como recebido pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa), (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD.

O UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 1000 °C por 24h pós ensaio de corrosão é mostrado na **Figura 91**, através do mapa de fase e mapa de figura de polo inversa. Para essa condição ocorreu a decomposição eutetóide para a formação da γ_2 favorecendo assim a formação em grande fração de fase da σ .

É verificado através do mapa de IPF na **Figura 91 A e B**, que a formação do pite se deu na maioria dos contornos de grão e em junções triplas. Entretanto como pode ser analisado no mapa de fase na **Figura 91 C e D** a fase σ influencia na suscetibilidade de formação de pite, esse dado é coerente com diversos trabalhos onde abordam sobre a interface da fase σ com outras fases formando assim interface incoerentes. Como a fase σ é enriquecida de Cr e Mo que difunde da matriz ferrítica para mesma, isso

acarreta em toda uma região ao seu redor empobrecida em Cr. Como o Cr é um elemento essencial para formação do filme passivo no material (Cr_2O_3), essa região fica mais suscetível a corrosão por pites. Com isso é sugerido para essa condição estudada a influência da precipitação da fase σ para empobrecimento locais de Cr na microestrutura favorecendo a suscetibilidade do pite na interface σ e γ_2 .

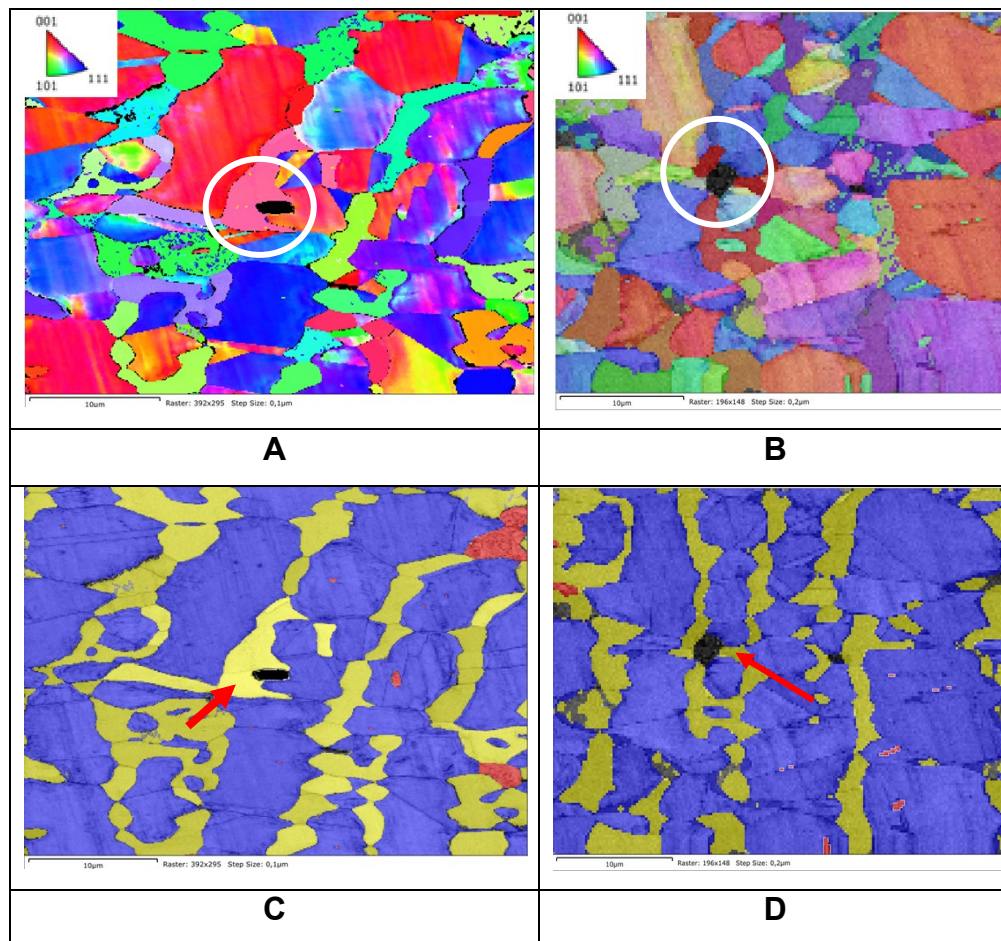


Figura 91: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 1000 °C por 24h pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa) obtidos por EBSD, (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD.

O UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 1100 °C por 24h pós ensaio de corrosão é mostrado na **Figura 92**. No mapa de IPF mostrado na **Figura 92 A e B** a iniciação do pite se deu preferencialmente em junções triplas de contorno de grão. As junções triplas ou múltiplas de contorno de grão são regiões de alta energia em que a estrutura geométrica

favorece o caminho unidirecional da formação do pite que possui o diâmetro menor que a profundidade.

Quando analisado o mapa de fase na **Figura 92 C e D** é evidenciado a formação do pite na interface γ/δ , o que é corroborado por trabalho que γ e δ com PREN próximos tendem a iniciar a corrosão por pites na interface [157].

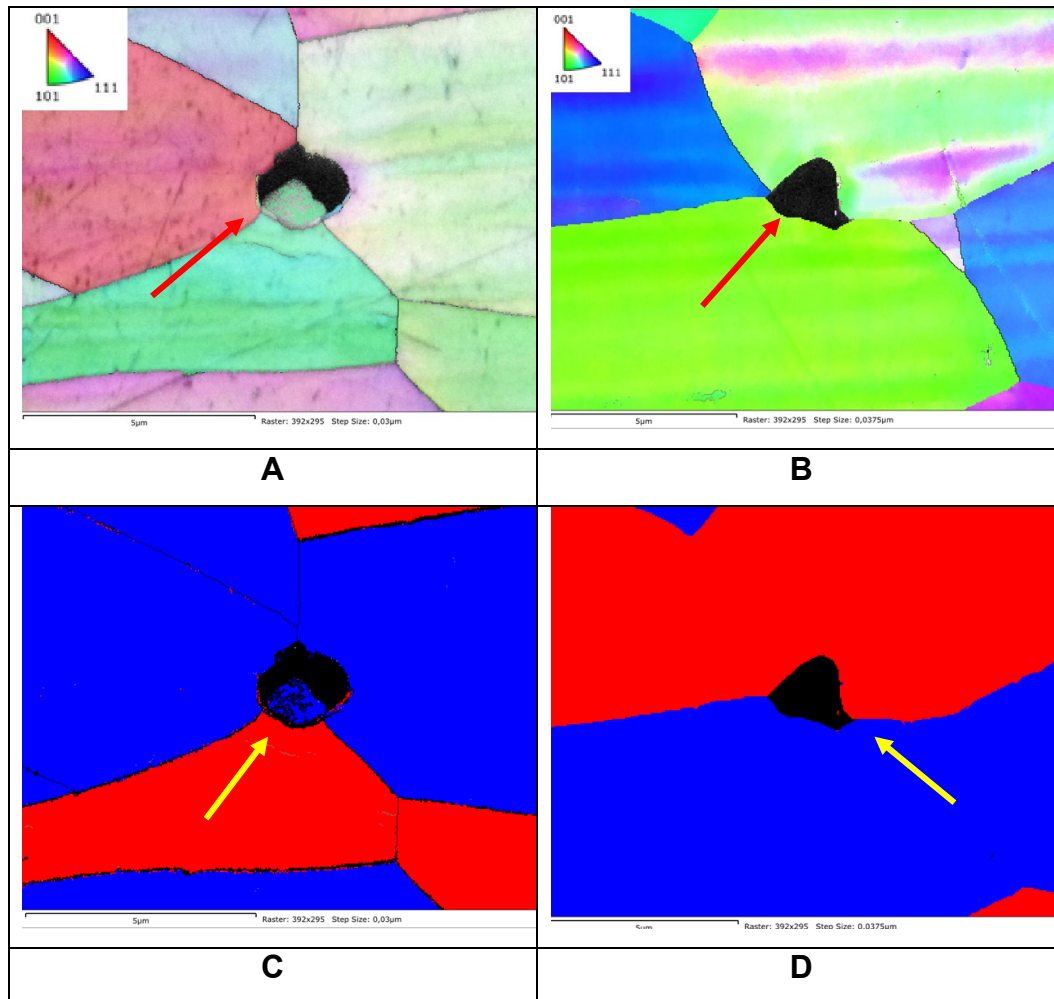


Figura 92: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32750 na condição de tratamento térmico de 1100 °C por 24h pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa) obtidos por EBSD, (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD.

Para todas as condições estudadas do UNS S32750 pós ensaio de corrosão onde o pite se iniciou em uma interface γ/δ , foi verificado uma tendência do pite se formar longe da RO K-S. Para a metodologia de

análise foram considerados os pites que iniciaram na interface com RO K-S e N-W ou próximos a uma distância máxima de 2 μm [83, 99].

Entretanto o ensaio de corrosão sendo um ensaio destrutivo, é possível que tenha impactando na possibilidade de o software identificar e determinar qual RO tinha na microestrutura próximo da região onde o pite foi formado.

Com base no referencial teórico [83, 99, 100] sabemos que os pites formados têm como local preferencial de iniciação os planos com menor densidade atômica planar. A energia interfacial é inversamente proporcional a densidade atômica, desse modo os planos com elevada energia interfacial são planos com menor densidade atômica planar. A orientação cristalográfica possui uma relação direta com a função trabalho, que denota a energia necessária para retirar um elétron da superfície do metal.

Desse modo é sugerido a influência para iniciação do pite no UNS S32750 dentro das condições estudadas foram as interfaces que possuam planos com baixa densidade atômica planar, consequentemente longe das RO K-S.

5.8.1.2 Análise Microestrutural do UNS S32304

É mostrado na **Figura 93** o UNS S32304 na condição como recebido. O pite iniciou se na interface γ/δ (**Figura 93 C e D**), esse resultado é esperado tendo em vista que as fases constituintes possuem PREN próximos, favorecendo a corrosão por pite no contorno de grão.

Observando o mapa de IPF (**Figura 93 A e B**) é possível analisar que os um dos pites se iniciou em junção tripla de contorno de grão (**Figura 93 B**). Entretanto um outro pite se iniciou no contorno de grão (**Figura 93 A**) e na interface entre γ/δ .

Já foi abordado sobre o efeito da propensão a corrosão em junções triplas e múltiplas. Haja visto que o contorno de grão é uma região de alta energia, junções triplas e múltiplas tendem a ser locais empobrecidos de determinados elementos essenciais para estabilização e formação do filme passivo [104, 151, 152, 153, 154, 155].

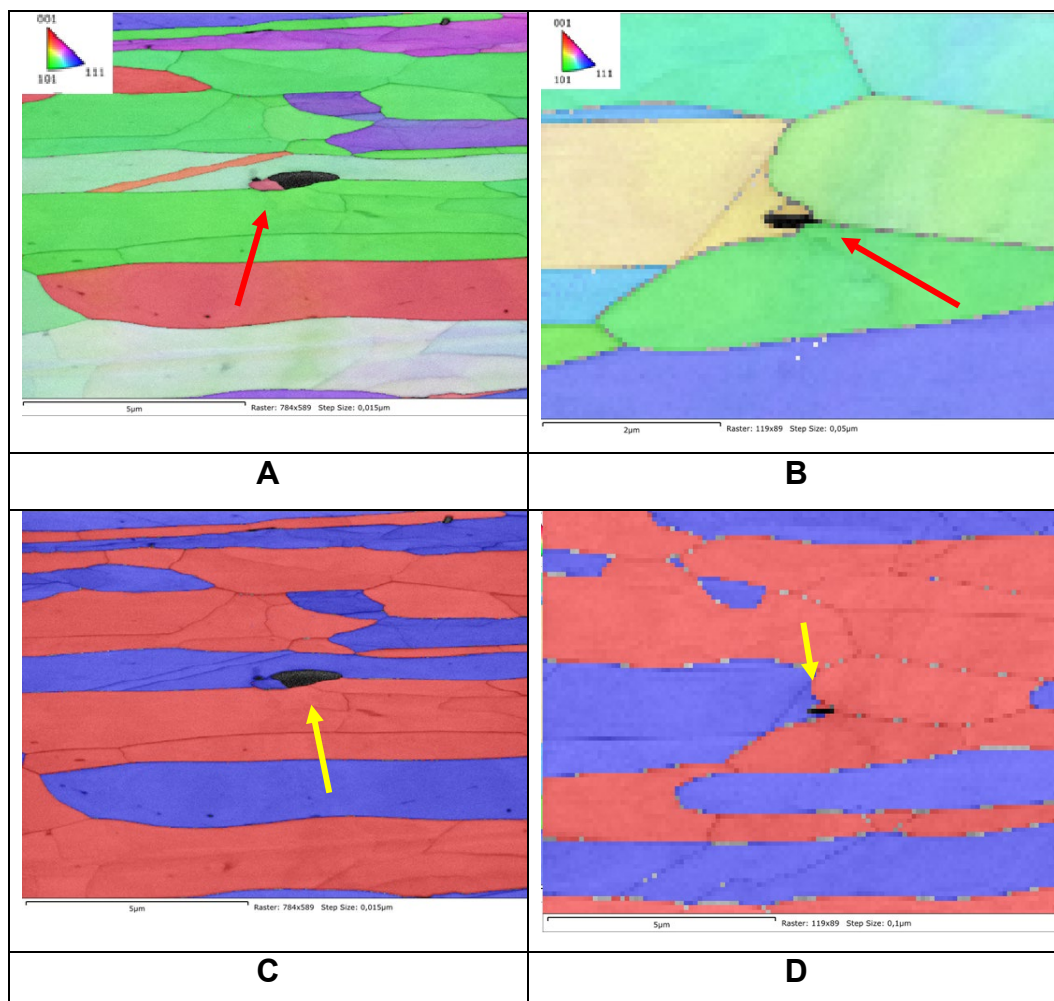


Figura 93: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32304 na condição como recebido pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa) obtidos por EBSD, (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD.

Na **Figura 94** é visto o UNS S32304 na condição de tratamento térmico de 1000 °C por 24h. É importante ser ressaltado que nessa condição foi obtido valores de PREN microestrutural para γ/δ mais divergentes entre si.

A **Figura 94 A e B** mostra o mapa de figura de polo inversa, é verificado que em um dos mapas (**Figura 94 B e D**) o pite se inicia no contorno de grão em uma junção tripla. Todavia um dos pites se iniciaram no interior do grão da γ (**Figura 94 C**), esse dado ratifica o que fora

abordado sobre o valor do PREN muito divergente em diferentes microestruturas neste caso o pite tende a se formar na fase com menor PREN. É abordado também nessa condição que o PREN da fase austenítica é bem menor que o da δ , o que torna essa fase menos resistente a corrosão por pites.

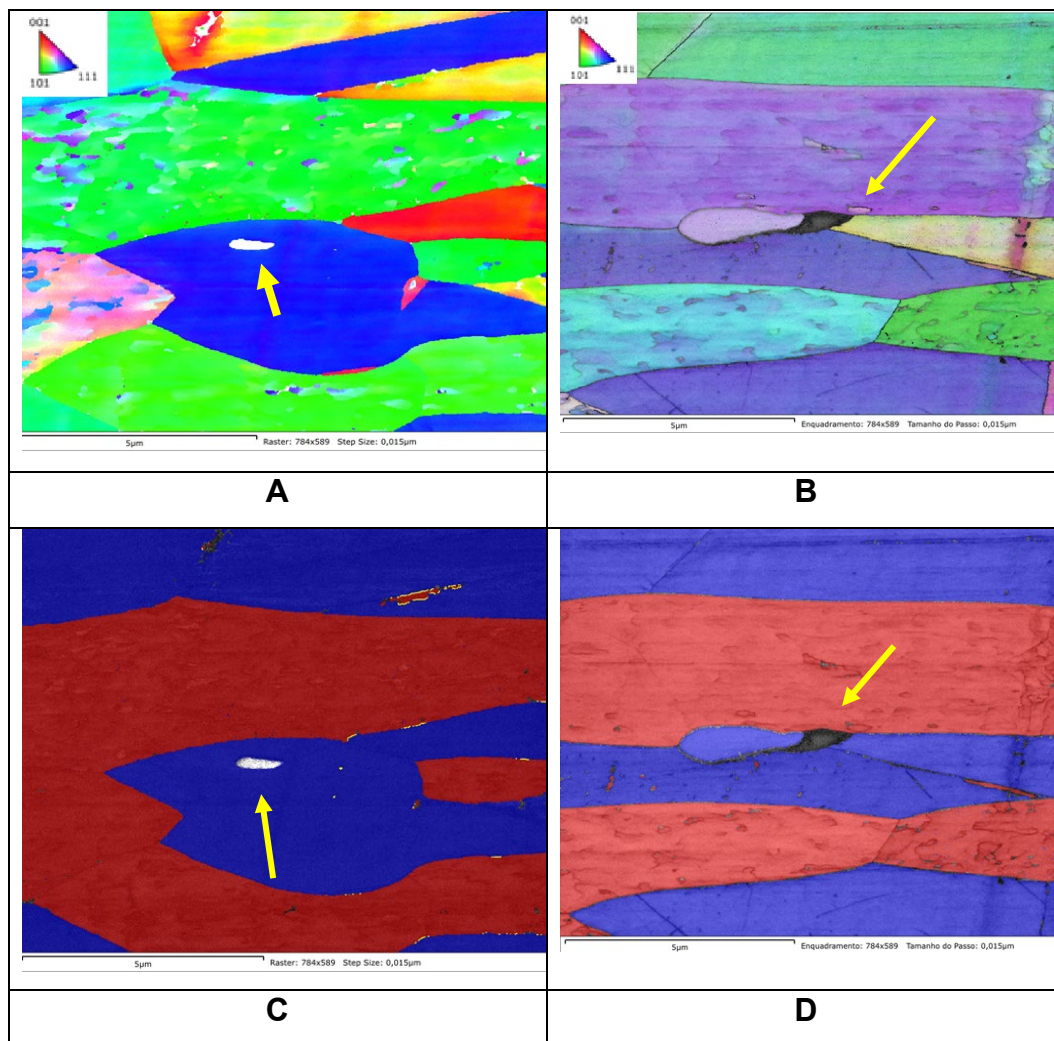


Figura 94: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32304 na condição na condição de tratamento térmico de 1000 °C por 24h pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa) obtidos por EBSD, (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD.

Na **Figura 95** é mostrado o aço UNS S32304 pós ensaio de corrosão submetido a tratamento térmico de 1100 °C por 24h. Observa-se que em um dos mapas o pite se iniciou na interface γ/δ (**Figura 95 C**), entretanto na **Figura 95 D** também é verificado que o pite se inicia na fase austenítica.

Para a condição de tratamento térmico 1100 °C por 24h é confirmado o valor de PREN na fase austenítica menor que na δ , isso ratifica a análise microestrutural na **Figura 95 D** onde o pite se iniciou na γ .

Quando analisado o mapa de figura de polo Inversa na **Figura 95 A** verifica-se que o pite teve como região preferencial o contorno de grão com junção tripla, o que mostra uma coerência com os resultados anteriores em que junções múltiplas favorecem a corrosão por pites.

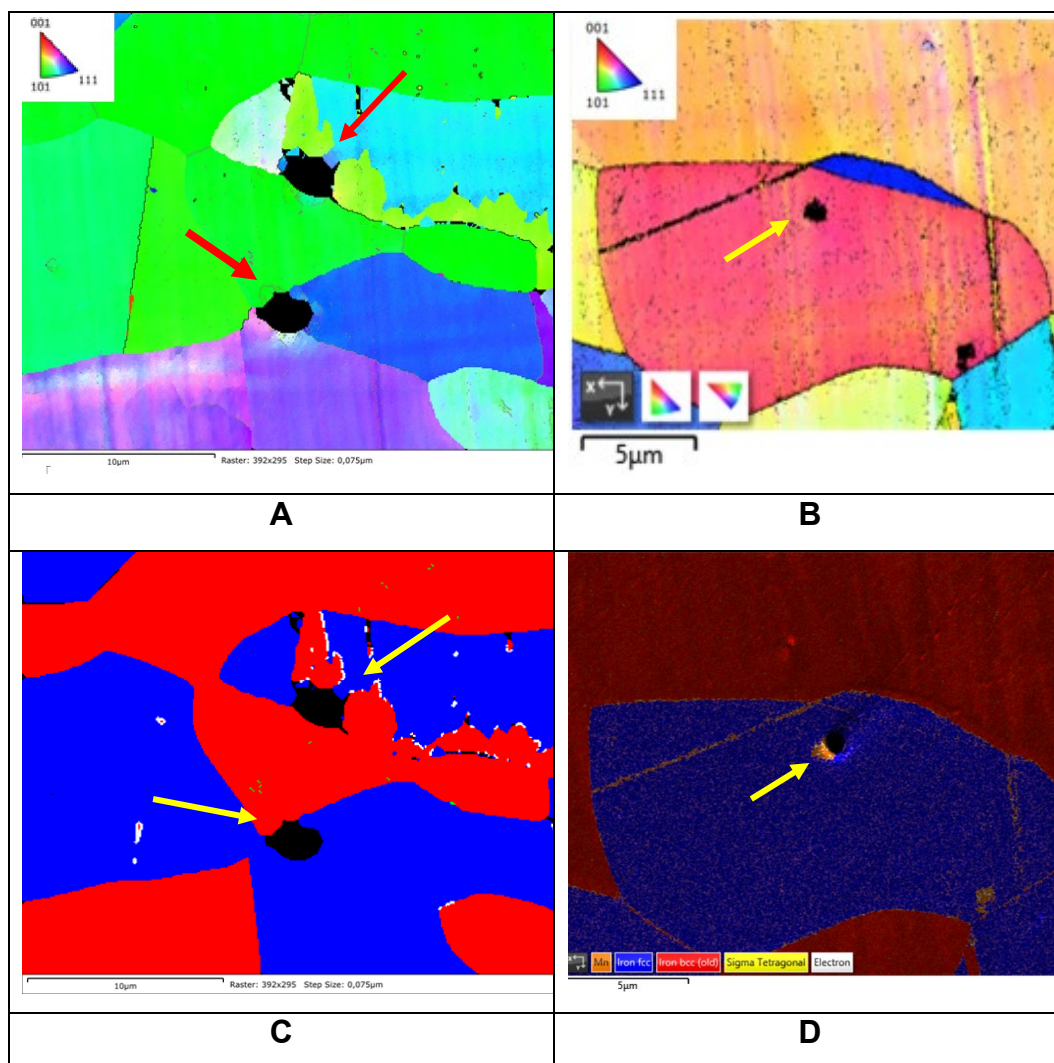


Figura 95: Análise microestrutural por EBSD do UNS S32304 na condição na condição de tratamento térmico de 1100 °C por 24h pós ensaio de corrosão. (A) e (B) Mapas de IPF (Figura de polo Inversa) obtidos por EBSD, (B) e (C) Mapas de fase obtidos por EBSD.

Quando analisado a correlação entre RO e ensaio de corrosão, é verificado que a maioria dos pites se iniciaram longe da RO K-S. Entretanto

o ensaio de corrosão acaba impactando na análise microestrutural da fase, impossibilitando o software em aferir as RO K-S onde o pite foi formado. Desse modo é sugerido a influência para iniciação do pite no UNS S32304 dentro das condições estudadas foi em interfaces que possuem planos com baixa densidade atômica planar, conseqüentemente longe das RO K-S.

6 Conclusão

O objetivo da presente dissertação foi realizar a caracterização microestrutural do UNS S32304 e UNS S32750 antes e pós tratamento térmico por meio das técnicas de MO, MEV, EDS e EBSD. Foi realizada a correlação das microestruturas obtidas com ensaio de corrosão, afim de determinar como as transformações afetam a resistência a corrosão por pites. Para as condições estudadas pode se concluir que:

A variação da temperatura de tratamento térmico de 1000 e 1100 °C para o tempo de exposição de 24h não promoveu mudanças significativas na fração volumétrica da δ e γ para o UNS S32304.

A temperatura de tratamento térmico de 1000 °C é desfavorável para o UNS S32750 em condições práticas de aplicação. Foi verificado que o balanço microestrutural do aço foi totalmente modificado, ocorrendo uma austenitização parcial com grandes frações volumétricas da fase σ .

O efeito do tratamento térmico no UNS S32750 e UNS S32304 favoreceu uma predominância das RO K-S em comparação com a N-W. É evidenciado o impacto do tratamento térmico nas morfologias obtidas na microestrutura resultando em diferentes frações de interfaces com RO K-S e N-W.

O UNS S32304 tratado termicamente a 1000 °C por 24h apresenta maior fração de RO K-S e N-W resultante da morfologia intragranular da γ e δ . O UNS S32750 apresenta maior fração de RO K-S e N-W a temperatura de 1100 °C resultante a morfologia globular.

A variação da temperatura de tratamento térmico de 1000 e 1100 °C para o UNS S32750 promoveu decréscimo nos valores de PREN microestruturais da γ/δ quando comparado com a condição de como recebido.

Para o UNS S32304 e UNS S32750 em todas as condições estudadas o pite tem como local preferencial de iniciação a interface dos grãos em junções triplas ou múltiplas do contorno de grão.

Foi identificado no UNS S32304 na condição de tratamento térmico de 1000 °C uma maior variação no valor de PREN entre γ/δ . Quando analisada a microestrutura do UNS S32304 submetido a tratamento térmico pós ensaio de corrosão é constatado que a maioria dos pites se iniciaram na interface γ/δ . Todavia para os pites que se iniciaram no interior do grão tiveram como fase preferencial a γ , fase essa que possui menor valor de PREN.

Foi verificado que o efeito do tratamento térmico para o UNS S32304 dentro das condições estudadas não promoveu a formação de fases intermetálicas. Todavia quando analisado por MO, MEV e EBSD para o UNS S32750 submetido a tratamento térmico de 1000 °C e 1100 °C foi identificado a precipitação da fase σ . Quando analisada a microestrutura pós ensaio de corrosão foi identificado que o pite tem como local preferencial de iniciação a interface da fase σ .

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Com o objetivo realizar uma análise mais profunda acerca da microestrutura obtida dos AID UNS S32304 e UNS S32750 tratados termicamente pós ensaio de corrosão. Fica como sugestão para trabalhos futuros com o objetivo de trazer uma investigação e validação da metodologia abordada nessa dissertação os seguintes tópicos:

- Utilização de outros softwares de pós processamento de imagem afim de obter uma correlação entre resultados e desenvolvimento de modelos matemáticos que possam descrever o processo de nucleação e propagação de pites.
- Realizar uma variação do tempo e temperatura de tratamento térmico com o objetivo de avaliar a cinética de precipitação de fases deletérias e correlacionar as microestruturas obtidas.
- Variação metodológica de preparação de amostra para EBSD com o polimento vibracional antes do ensaio de corrosão segundo a norma ASTM G48-A.

8 Referências Bibliográficas

[1] HAYDEN, S. C. et al. Localized corrosion of low-carbon steel at the nanoscale. **Nature (npj) Materials Degradation**, v. 3, n. 1, p. 1–9, 2019.

[2] ALLEN, C. M.; BOARDMAN, B. ASM Handbook Vol 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**, v. 1, p. 1618, 1993.

[3] ASTM. Standard Practice for Numbering Metals and Alloys (UNS). v. 83, n. Reapproved, p. 1–7, 2003.

[4] Society of automotive engineers (SAE). Unified numbering system. In: SAE (Ed.). **Metals and alloys in the Unifield Numbering System**. 13. ed. [s.l.] Publication of SAE International and ASTM International, 2017. p. 687.

[5] ROBERT N. GUNN: Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications, **Woodhead Publishing**, 1997.

[6] C. LIPPOLD, John; KOTECKI, Damian. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, by John C. Lippold, Damian J. Kotecki, pp. 376. ISBN 0-471-47379-0. **Wiley-VCH**, March 2005., v. 1, 2005.

[7] KANG, D. W.; LEE, H. W. Study of pitting resistance of duplex stainless steel weldment depending on the Si content. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 11, p. 5864–5876, 2014.

[8] OLAYA LUENGAS, Lilia. **Simulação física e caracterização microestrutural e mecânica da Zona Termicamente Afetada (ZTA) em aços inoxidáveis duplex**. Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Rio de Janeiro, 2017. 176 p.

[9] WALKER, R. A. Duplex and high alloy stainless steels - Corrosion resistance and weldability. **Materials Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 78–84, 1988.

[10] EGHLIMI, A.; SHAMANIAN, M.; RAEISSI, K. Dilution and ferrite number prediction in pulsed current cladding of super-duplex stainless steel using RSM. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 12, p. 3657–3664, 2013.

[11] PAULRAJ, P.; GARG, R. Effect of Intermetallic Phases on Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Duplex Stainless Steel and Super-Duplex Stainless Steel. **Advances in Science and Technology Research Journal**, v. 9, n. 27, p. 87–105, 2015.

[12] NILSSON, J. O., CHAI, G. AND KIVISÄKK, U. Recent development of stainless steels, Proceedings of the Sixth European Stainless Steel Conference. **Methods**, p. 585–590, 2008.

[13] MUTHUPANDI, V. et al. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering A**, v. 358, n. 1–2, p. 9–16, 2003.

[14] ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL., S. (ed.). Duplex Stainless Steel. Hoboken: **John Wiley & Sons**, 2009. 447 p.

[15] YU, C. et al. Some Applications of Electron Back Scattering Diffraction (EBSD) in Materials Research. **Intech Scanning Electron Microscopy**, v. i, n. 1, p. 13, 2012.

-
- [16] JEON, S. H. et al. Effects of copper addition on the passivity and corrosion behavior of 27Cr-7Ni hyper duplex stainless steels in sulfuric acid solution. **Materials Transactions**, v. 56, n. 1, p. 78–84, 2014.
- [17] SEO, M. et al. The influence of minor alloying elements (Nb, Ti and Cu) on the corrosion resistivity of ferritic stainless steel in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**, v. 26, n. 11, p. 949–960, 1986.
- [18] MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 321–327, 2009.
- [19] HSIEH, C.-C.; WU, W. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels. **ISRN Metallurgy**, v. 2012, n. 4, p. 1–16, 2012.
- [20] ALONSO, CAROLA CASERO, D. C. **Solid-Solid Phase Transformations in a Metastable Stainless Steel: Microstructural Control and Mechanical Properties**. [s.l.] UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, 2016.
- [21] CUNAT, P. Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium-Containing Alloys. **Chromium Development Association**, p. 1–24, 2004.
- [22] KOBAYASHI, Y. et al. Solubility of nitrogen in Fe-Cr-Ni-Mo stainless steel under a 1 atm N₂ gas atmosphere. **ISIJ International**, v. 52, n. 9, p. 1601–1606, 2012.
- [23] DE REZENDE, S. C. et al. Influence of molybdenum on microstructure and pitting corrosion behavior of solution-treated duplex stainless steel in a lithium chloride solution. **Materials Research**, v. 22, n. 1, p. 1–11, 2019.

[24] 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.**

[25] OGAWA, K. et al. Effects of tungsten on precipitation behaviour of intermetallic compounds in the HAZ of duplex stainless steel: Study of weldability of high-tungsten duplex stainless steel. **Welding International**, v. 11, n. 1, p. 14–22, 1997.

[26] YOON, H. et al. Effects of carbon substitution for nitrogen on the pitting corrosion resistance of type UNS S32205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, n. October, p. 108308, 2019.

[27] CHAIL, G.; KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels: Structures, properties and applications. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 1755–1762, 2016.

[28] MATIAS, J. V. S. et al. Embrittlement and corrosion decay of a cast duplex stainless steel. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 279–283, 2017.

[29] NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.

[30] BRYTAN, Z.; NIAGAJ, J. Corrosion resistance and mechanical properties of TIG and A-TIG welded joints of lean duplex stainless steel S82441 / 1.4662. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 61, n. 2A, p. 771–784, 2016.

[31] GARFIAS-MESIAS, L. F. Understanding why PREN alone cannot be used to select duplex stainless steels. **NACE - International Corrosion Conference Series**. Anais, Houston: 2016, 2015.

[32] LEVKOV, L. et al. New generation of super duplex steels for equipment gas and oil production. **E3S Web of Conferences**. Anais, 2019.

[33] GULLBERG, D. ET AL. New Duplex Stainless Steel Optimized for the Urea Process. **NACE - International Corrosion Conference Series. Anais**. Sandviken: 2018.

[34] **IMO**. Practical Guideline for the Fabrication of Duplex Stainless Steel 2009.

[35] CHARLES, J. Duplex families and applications: a review Part 3: The lean duplex grades. **Stainless Steel World**, v. 3, n. September, p. 1–4, 2015.

[36] BALDO, S., BRUNELLI, K., CALLIARI, I., DABALÀ, M., NODARI, L., & ZANELATO, M. Characterization of a lean duplex stainless steel. **Stainless Steel World** 2009.

[37] SANTOS, A. P. DA R.; ROCHA, A. DA C.; PEREIRA, G. R. Caracterização De Um Aço Lean Duplex Por Técnicas Analíticas. **70o Congress annual ABM. Anais ABM**, 2017.

[38] MAGALHÃES, C. H. X. M. et al. Characterization of the Austenite reformation mechanisms as a function of the initial ferritic state in a UNS SS32304 duplex stainless steel. **Materials Research**, v. 20, n. 6, p. 1470–1479, 2017.

[39] RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S. D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 34 A, n. 8, p. 1575–1597, 2003.

[40] DABALÀ, M.; CALLIARI, I.; VARIOLA, A. Corrosion Behavior of a Superduplex Stainless Steel in Chloride Aqueous Solution. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 13, n. 2, p. 237–240, 2004.

[41] DOBRANSZKY, J. et al. Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 10–11, p. 1781–1788, 2004.

[42] CALVALCANTE CORDEIRO, R. **Nitretação iônica por plasma pulsado em aços inoxidáveis duplex**. [S.I.] UFRJ, 2010.

[43] SHIN, B. H. et al. Effect of cooling rate after heat treatment on pitting corrosion of super duplex stainless steel UNS S 32750. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 65, n. 5, p. 492–498, 2018.

[44] PETTERSSON, N.; PETTERSSON, R. F. A.; WESSMAN, S. Precipitation of Chromium Nitrides in the Super Duplex Stainless Steel 2507. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 46, n. 3, p. 1062–1072, 2015.

[45] PARDAL, J. M., TAVARES, S. S. M., FONSECA, M. C., DE SOUZA, J. A., CÔRTE, R. R. A., & DE ABREU, H. F. G. (2009). Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS SS32750. **Materials Characterization**, 60 (3), 165–172.

[46] PARDALA, J. M., TAVARESB, S. S. M., DA PENHA CINDRA FONSECAA, M., DE SOUZAA, J. A., VIEIRAB, L. M., & DE ABREUC, H. F. G. (2010). Deleterious phases precipitation on superduplex stainless steel UNS SS32750: Characterization by light optical and scanning electron microscopy. **Materials Research**, 13 (3), 401–407.

[47] PASCHOAL, M. B., ROMANA, R., & MAGNABOSCO, R. (2015). Quantificação De Fases Intermetálicas Em Aço Inoxidável Superduplex por Estereologia Quantitativa Efeito De Diferentes Fontes De Imagens. **Tecnologia Em Metalurgia Materiais e Mineração**, 12(4), 310–317.

[48] DA FONSECA, G. S. et al. Sigma phase in superduplex stainless steel: Formation, kinetics and microstructural path. **MaterialsResearch**, v. 20, n. 1, p. 249–255, 2017.

[49] RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S. D. The Relationship Between Chromium Nitride and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34 A, n. 8, p. 1575–1597, 2003.

[50] POHL, M.; STORZ, O. Sigma-phase in duplex-stainless steels. **Materials Research and Advanced Techniques**, v. 95, n. 7, p. 631–638, 2004.

[51] FARGAS, G.; ANGLADA, M.; MATEO, A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 4, p. 1770–1782, 2009.

[52] HAGHDADI, N. et al. Austenite-ferrite interface crystallography dependence of sigma phase precipitation using the five-parameter characterization approach. **Materials Letters**, v. 196, p. 264–268, 2017.

[53] MALIK, A. et al. Phase-Field Modeling of Sigma-Phase Precipitation in 25Cr7Ni4Mo Duplex Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 48, n. 10, p. 4914–4928, 2017.

[54] SATO, Y. S., & KOKAWA, H. (1999). Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal. **Scripta Materialia**, 40 (6), 659–663.

[55] WANG, M. et al. Evolution Of Grain Interfaces In Annealed Duplex Stainless Steel After Parallel Cross Rolling And Direct Rolling. **Materials**, v. 11, n. 5, p. 1–11, 2018.

[56] S. TOPOLSKA, J. L. B. Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 36, n. October 2009, p. 142–149, 2009.

[57] CALLIARI, I. et al. Effect Of Continuous Cooling On Secondary Phase Precipitation In The Super Duplex Stainless Steel ZERON-100. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 12, p. 3860–3866, 2013.

[58] KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 2, n. 2, p. 113–121, 2013.

[59] DE FARIAS AZEVEDO, C. R. et al. An overview of the recurrent failures of duplex stainless steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 97, n. October 2018, p. 161–188, 2019.

[60] SOUTHWICK, P. D.; HONEYCOMBE, R. W. K. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. **Metal Science**, v. 14, n. 7, p. 253–261, 1980.

[61] MUTHUPANDI, V. et al. Effect of nickel and nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals. **Materials Letters**, v. 59, n. 18, p. 2305–2309, 2005.

[62] GARZÓN, C. M.; RAMIREZ, A. J. Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS SS32304 duplex stainless steel. **Acta Materialia**, v. 54, n. 12, p. 3321–3331, 2006.

[63] DA FONSECA, G. S. et al. Microstructural, mechanical, and electrochemical analysis of duplex and superduplex stainless steels welded with the autogenous TIG process using different Heat Input. **Metals**, v. 7, n. 12, p. 2–21, 2017.

[64] KARLSSON, L.; BÖRJESSON, J. Orientation relationships of intragranular austenite in duplex stainless steel weld metals. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 19, n. 4, p. 318–323, 2014.

[65] NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J. O. Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal. **Materials Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 276–283, 1995.

[66] GOMES, ANA PAULA. **Efeito da Adição de N₂ no Gás de Proteção para Soldagem Autógena de Aços Inoxidáveis Duplex e Com Metal de Adição Contendo Ni**. Dissertação de Mestrado- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Rio de Janeiro, 2018. 125 p.

[67] KNYAZEVA, Marina; POHL, Michael. Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 2, n. 5, p. 343–351, 2013.

[68] HOLLÄNDER PETTERSSON, N. et al. Formation of Chromium Nitride and Intragranular Austenite in a Super Duplex Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 50, n. 12, p. 5594–5601, 2019.

[69] DAVIS, J. R. **Surface Engineering For Corrosion And Wear Resistance**. 1. ed. Chagrin Falls, Ohio: [s.n.].

[70] ZHENG, Z. J.; GAO, Y.; GUI, Y.; *et al.* Studying the fine microstructure of the passive film on nanocrystalline 304 stainless steel by EIS, XPS, and AFM. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 8, p. 2201–2210, 2014.

[71] OLSSON, C. O.A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth. **ElectrochimicaActa**, v. 48, n. 9 SPEC., p. 1093–1104, 2003.

[72] **What is Stainless Steel? - Safe Food Factory**. Disponível em: <<https://www.safefoodfactory.com/en/editorials/33-what-stainless-steel/>>. Acesso em: 25 jan. 2020 às 13:46.

[73] FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. Third Edit ed. [s.l.] McGraw-Hill cBook Company, 1986.

[74] CALLISTER, W. D. J. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 4^a. ed. Salt Lake City, Utah: John Wiley & Sons, Incorporated, 1996

[75] ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 1. ed. New York San Francisco Washington, D.C.: Library of Congress, 1999.

[76] BRASILEIRA, A.; ABRACO, DE C. **Corrosão – Uma Abordagem Geral**, 2001.

[77] FRANKEL, G. S. Pitting corrosion of metals: A review of the critical factors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 2186–2198, 1998.

[78] HEIDERSBACH, R. **Metallurgy And Corrosion Control In Oil And Gas Production**. 2 edi ed. Hoboken, New Jersey: Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011.

[79] FRANKEL, G. S.; SRIDHAR, N. Understanding localized corrosion. **Materials Today**, v. 11, n. 10, p. 38–44, 2008.

[80] RECCAGNI, P. et al. Reduction of austenite-ferrite galvanic activity in the heat-affected zone of a Gleeble-simulated grade 2205 duplex stainless steel weld. **Corrosion Science**, v. 161, n. September, p. 1–6, 2019.

[81] HA, H. Y. et al. Understanding the relation between phase fraction and pitting corrosion resistance of UNS S32750 stainless steel. **Materials Characterization**, v. 106, p. 338–345, 2015.

[82] ZHANG, L. N. et al. Dependence of Crystallographic Orientation on Pitting Corrosion Behavior of Ni-Fe-Cr Alloy 028. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 49, n. 3, p. 919–925, 2018.

[83] ARDILA, M. A. N.; LABIAPARI, W. S.; DE MELLO, J. D. B. The Influence of Crystallographic Texture and Niobium Stabilisation on the Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steel. **Materials Research**, v. 20, n. 3, p. 576–583, 2017.

[84] SHAHRYARI, A.; SZPUNAR, J. A.; OMANOVIC, S. The influence of crystallographic orientation distribution on 316LVM stainless steel pitting behavior. **Corrosion Science**, v. 51, n. 3, p. 677–682, 2009.

[85] LILLARD, R. S. Relationships Between Pitting Corrosion and Crystallographic Orientation, An Historical Perspective. **Electrochemical Society Proceedings Volume 2002-13**, v. 2002, n. 5, p. 334–343, 2002.

[86] KRUGER, Jerome. Influence of Crystallographic Orientation on the Pitting of Iron in Distilled Water. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 106, n. 8, p. 736, 1959.

[87] MONLEVADE, E. F. **Relações De Orientação Resultantes Da Precipitação De Austenita Em Ferrita Em Aço Inoxidável Dúplex**. [S.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.

[88] BERECH, T.; SZABÓ, P. J. Examination of the orientation relationships between the main phases of duplex stainless steel by EBSD. **Materials Science Forum**, v. 537–538, n. April 2014, p. 297–302, 2007.

[89] PORTER, D. A.; KENNETH E. EASTERLING, AND M. Y. S. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. Third Edit ed. Broken Sound Parkway NW: CRC Press, 2013. v. 53.

[90] ZHAO, L. **Texture Development and Anisotropic Behaviour in a Ti-45Ni-5Cu (at. %) Shape Memory Alloy**. [S.l.] University Twente, 1997.

[91] NOLZE, G. Improved Determination Of Fcc/Bcc Orientation Relationships By Use Of High-Indexed Pole Figures. **Crystal Research and Technology**, v. 41, n. 1, p. 72–77, 2006.

[92] RAY, R. K.; JONAS, J. J. Transformation textures in steels. **International Materials Reviews**, v. 35, n. 1, p. 1–36, 1990.

[93] HAGHDADI, N. et al. New insights into the interface characteristics of a duplex stainless steel subjected to accelerated ferrite-to-austenite transformation. **Journal Materials Science**, v. 1, p. 1–18, 2020.

[94] HAGHDADI, N. et al. Effect of ferrite-to-austenite phase transformation path on the interface crystallographic character distributions in a duplex stainless steel. **Acta Materialia**, v. 145, n. 1, p. 196–209, 2018.

[95] GOURGUES-LORENZON, A. F. Application of electron backscatter diffraction to the study of phase transformations. **International Materials Reviews**, v. 52, n. 2, p. 65–128, 2007.

[96] LEE, D. N.; HAN, H. N. Orientation Relationships between Precipitates and Their Parent Phases in Steels at Low Transformation Temperatures. **Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering**, v. 6, n. 5, p. 323–338, 2012.

[97] INOUE, H. et al. Solidification and transformation behaviour of Cr-Ni stainless steel weld metals with ferritic single-phase solidification mode: Study of solidification and transformation of Cr-Ni stainless steel weld metals (4th report). **Welding International**, v. 12, n. 4, p. 282–296, 1998.

[98] INOUE, H. et al. Formation mechanism of vermicular and lacy ferrite in austenitic stainless steel weld metals. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 5, n. 6, p. 385–396, 2000.

[99] MONLEVADE, E. F.; FALLEIROS, I. G. S. Orientation relationships associated with austenite formation from ferrite in a coarse-grained duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 13, p. 939–949, 2006.

[100] BÈS, R. et al. Influence of crystallographic orientation on the early stages of oxidation of polycrystalline titanium nitride. **Journal of Nuclear Materials**, v. 427, n. 1–3, p. 415–417, 2012.

[101] LOPEZ-SESENE, R. et al. Effect of Crystallographic Orientation on the Corrosion Behavior of Mo₃Si Single Crystals in NaCl Solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 5, p. 4827–4840, 2018.

[102] ZHANG, L. N.; OJO, O. A. Crystallographic Orientation Dependence of Corrosion Behavior of a Single Crystal Nickel-Based Alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 49, n. 1, p. 295–304, 2018.

[103] ZAIMA, S. et al. Atomic chemical composition and reactivity of the TiC (111) surface. **Surface Science**, v. 157, n. 2–3, p. 380–392, 1985.

[104] GAILLARD, N. et al. Characterization of electrical and crystallographic properties of metal layers at deca-nanometer scale using Kelvin probe force microscope. **Microelectronic Engineering**, v. 83, n. 11–12, p. 2169–2174, 2006.

[105] HERRERA, Clara; PONGE, Dirk; RAABE, Dierk. Characterization of the Microstructure, Crystallographic Texture and Segregation of an As-cast Duplex Stainless Steel Slab. **Steel Research International**, v. 79, n. 6, p. 482–488, 2008.

[106] WATANABE, Tadao. Grain boundary engineering: Historical perspective and future prospects. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 12, p. 4095–4115, 2011.

[107] BHADESHIA, H. K. D. H. **Geometry Of Crystals, Polycrystals, and Phase Transformations**. First Edit ed. Broken Sound Parkway NW: CRC Press, 2017.

[108] PICCOLI, R.; NASCIMENTO, G. C. **A Importância Da Utilização Da Difração De Raios X Na Caracterização De Argilas** Criciúma (SC), [s.d.].

[109] NAPOLIÃO, M. E. F. **Efeito Da Austenita Com Morfologia Do Tipo Widmanstätten No Comportamento Plástico De Aços Inoxidáveis Dúplex Deformados Por Torção A Quente**. [S.I.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2005.

[110] DAY, A.; TRIMBY, P. **HKL Technology: Channel 4**. First Edit ed. Hobro, Denmark.: [s.n.].

[111] RANDLE, V; ENGLER E. **Introduction to texture**. 2nd ed. ed. Broken Sound Parkway NW: [s.n.]. v. 2

[112] **EBSO Oxford Instruments - Home**. Disponível em: <http://www.ebsd.com/> Acesso no dia 1 fev de 2020 às 16:42 min.

[113] **EBSO Oxford Instruments** Disponível em: <http://www.ebsd.com/10-ebsd-explained> acessado no dia 01 de abril de 2021 às 12h00 min.

[114] ADAM J. SCHWARTZ · MUKUL KUMAR · BRENT L. ADAMS · DAVID P. FIELD. **Electron Backscatter Diffraction in Materials Science**. Second Edi ed. Livermore CA: Springer US, 2000.

[115] NOLZE, G. **Euler angles and crystal symmetry Crystal Research and Technology**. Berlin, Germany: [s.n.].

[116] CAMUS, P.; PH, D. **Crystal Orientation Mapping: Orientation Coloring Scheme**. WI, USA: [s.n.].

[117] 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.

[118] A751-11: **Test Methods, Practices and Terminology for Chemical Analysis of Steel Products** 2011.

[119] SOFTWARE, T. C. **TCFE8, TCS Steels/Fe-Alloys Database, version 8.0**, 2015.

[120] ASTM A923–14. **Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels**. ASTM Internacional. West Conshohocken. 2014.

[121] PARK, C. J.; KWON, H. S.; LOHRENGEL, M. M. Micro-electrochemical polarization study on 25% Cr duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 372, n. 1–2, p. 180–185, 2004.

[122] DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M. A.; NEWMAN, R. C. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in alkaline solution. **Corrosion Science**, v. 48, n. 9, p. 2560–2576, 2006.

[123] ASTM E3-95. **Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens**. ASTM Internacional. West Conshohocken. 2016.

[124] ASTM E2627-13. **Standard Practice for Determining Average Grain Size Using Electron Backscatter Diffraction (EBSD) in Fully Recrystallized Polycrystalline Materials**. ASTM Internacional. West Conshohocken. 2019.

[125] KIM, D.-I.; KIM, B.-K.; KIM, J.-H. Technical Overview on the Electron Backscattered Diffraction Sample Preparation. **Applied Microscopy**, v. 45, n. 4, p. 218–224, 2015.

[126] VARGA, K. et al. Electrolytic pickling of stainless steel studied by electrochemical polarisation and DC resistance measurements combined with surface analysis. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3859–3866, 2001.

[127] TruMap gives EDS elemental maps that truly represent the actual composition of the sample, while AutoLayer makes everything quick. Disponível em <http://www.oxinst.com/AZtec>. Acessado no dia 4 de setembro de 2020 às 10h30min.

[128] HE, H. et al. Effect of alternating voltage passivation on the corrosion resistance of duplex stainless steel. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 5, p. 737–745, 2009.

[129] SOUZA, E. C.; FORTULAN, C. A.; ROLLO, J. M. D. A. Microstructure by thermal attack under vacuum of a superduplex stainless steels and electrochemical behavior in H₂S/CO₂-Saturated synthetic seawater. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 9, p. 1803–1810, 2018.

[130] SANTOS, H.; LEAL, J.; SÁ, C. Nitrogen effect in microstructural parameters of a cast duplex stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 514–516, n. Part 1, p. 524–528, 2006.

[131] BRAGANÇA, C. DOS S. M. **Efeito de Diferentes Atmosferas na Transformação Austenítica e Resistência à Corrosão em Aço Hiper Duplex UNS S33207**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2020.

[132] ASTM A240-15. **Standard Specification for Chromium and Chromium- Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. ASTM International. West Conshohocken. 2015.

[133] HERTZMAN, S.; CHARLES, J. On the effect of nitrogen on duplex stainless steels. **Revue de Metallurgie. Cahiers D'Informations Techniques**, v. 108, n. 7–8, p. 413–425, 2011.

[134] DU TOIT, M; PISTORIUS, P C. Nitrogen Control During the Autogenous ARC Welding of Stainless Steel. **Welding in the World**, v. 47, n. 9, p. 30–43, 2003.

[135] AGUIAR, I. V. et al. Microstructure characterization of a duplex stainless steel weld by electron backscattering diffraction and orientation imaging microscopy techniques. **Revista Materia**, v. 20, n. 1, p. 212–226, 2015.

[136] CHEN, T. H.; YANG, J. R. Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 338, n. 1–2, p. 166–181, 2002.

[137] CHAN, K. W.; TJONG, S. C. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. **Materials**, v. 7, n. 7, p. 5268–5304, 2014.

[138] MONDAL, R. et al. Solution Annealing of Super Duplex Stainless Steel: Correlating Corrosion Performance with Grain Size and Phase-Specific Chemistry. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 51, p. 2480–2494, 2020.

[139] MALTA, P. O. et al. Effect of Annealing Temperature on Mechanical Behavior, Pitting Resistance and Grain Boundary Character of a 2304 Lean Duplex Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 50, n. 6, p. 2665–2677, 2019.

[140] AHMED, M. Z.; BHATTACHARJEE, P. P. Microstructure, Texture, and Tensile Properties of a Severely Warm-Rolled and Annealed Duplex Stainless Steel. **Steel Research International**, v. 87, n. 4, p. 472–483, 2016.

[141] RODRIGO MAGNABOSCO; PACCA, R. L. DA S. **SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FASE SIGMA DURANTE ENVELHECIMENTO ISOTÉRMICO A 950oC DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX**. 68° abm international annual congress. **Anais**.2013

[142] CALLIARI, I. et al. The phase stability in Cr-Ni and Cr-Mn duplex stainless steels. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 21, p. 6916–6924, 2011.

[143] MUTHUPANDI, V. et al. Effect of nitrogen addition on formation of secondary austenite in duplex stainless steel weld metals and resultant properties. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 9, n. 1, p. 47–52, 2004.

[144] VILLALOBOS-VERA, D. I.; MENDOZA-BRAVO, I. Microstructural transformation in a root pass of superduplex stainless steel multipass welding. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 303–307, 2017.

[145] BERECH, T.; MÉSZÁROS, I.; SZABÓ, P. J. Decomposition of the ferritic phase in isothermally aged SAF 2507 duplex stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 589, n. April 2014, p. 185–190, 2008.

[146] DE MONLEVADE, E. F.; GOLDENSTEIN, H.; FALLEIROS, I. G. S. Intragranular formation of austenite during delta ferrite decomposition in a duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 18, p. 5089–5093, 2010.

[147] ZHANG, X. et al. Orientation of austenite reverted from martensite in Fe-2Mn-1.5Si-0.3C alloy. **Acta Materialia**, v. 144, p. 601–612, 2018.

[148] ZHANG, Z. et al. Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 297–314, 2017.

[149] KANG, D. H.; LEE, H. W. Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**, v. 74, p. 396–407, 2013.

[150] DENG, B. et al. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super-duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 461–464, 2010.

[151] TSAI, W. T.; CHEN, J. R. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, n. 9, p. 3659–3668, 2007.

[152] JIANG, Y. et al. Enhanced erosion-corrosion resistance of tungsten by carburizing using spark plasma sintering technique. **Materials**, v. 13, n. 12, 2020.

[153] ÖRNEK, C. et al. Time-dependent in situ measurement of atmospheric corrosion rates of duplex stainless steel wires. **npj Materials Degradation**, v. 2, n. 1, 2018.

[154] SABATINI, M. **Corrosion of electrodeposited nanocrystalline nickel-iron (Ni-Fe) alloys in neutral and alkaline sulphate environments**. [s.l.] University of Toronto, 2018.

[155] BEDROSSIAN, P. J. et al. Observation of localized corrosion of Ni-based alloys using coupled orientation imaging microscopy and atomic force microscopy. **Materials Research Society Symposium - Proceedings**, v. 586, p. 81–86, 2000.

[156] YU, J. K. et al. Corrosion behaviors of nanocrystalline and conventional polycrystalline copper. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 4, p. 1019–1022, 2005.

[157] TAN, H. et al. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, n. 9, p. 1049–1054, 2009.