



**Fabiana da Silva Santos**

**Caracterização por EBSD da  
Orientação Cristalográfica Ferrita-  
Austenita em Aços UNS S32205,  
UNS S32750, UNS S33207 e sua  
Influência na Corrosão por Pites**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor 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<sup>a</sup>. Ivani de Souza Bott

Rio de Janeiro

setembro de 2022



**Fabiana da Silva Santos**

**Caracterização por EBSD da  
Orientação Cristalográfica Ferrita-  
Austenita em Aços UNS S32205,  
UNS S32750, UNS S33207 e sua  
Influência na Corrosão por Pites**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

**Prof<sup>a</sup>. 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. Matheus Campolina Mendes**

Departamento de Engenharia Mecânica – CEFET-RJ

**Prof. André Linhares Rossi**

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF

Rio de Janeiro, 29 de setembro de 2022

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

## **Fabiana da Silva Santos**

Formada em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal Fluminense (UFF) em 2014. Mestrado em Ciência dos Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia (IME) em 2017.

### Ficha Catalográfica

Santos, Fabiana da Silva

Caracterização por EBSD da orientação cristalográfica ferrita-austenita em aços UNS S32205, UNS S32750, UNS S33207 e sua influência na corrosão por pites / Fabiana da Silva Santos; orientadora: Ivani de Souza Bott. – 2023.

154 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2023.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Aços inoxidáveis duplex, superduplex, hiperduplex. 3. Relações de orientação. 4. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD). 5. Resistência à corrosão por pites. I. Bott, Ivani de Souza. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

## Agradecimentos

À Deus pela oportunidade dessa caminhada, apesar das grandes dificuldades.

Aos meus pais, José Bonifácio e Maria José por todo apoio, carinho, compreensão e motivação.

À minha irmã, Fabiola por toda atenção, carinho e suporte.

Ao Renan, durante esses 6 anos juntos, por todo suporte e ajuda.

À minha orientadora Ivani Bott, por toda a ajuda, aprendizado, paciência e compreensão durante esses anos.

Aos meus amigos Maria Clara e Thiago Mesquita por todo apoio durante essa caminhada.

À Raissa Monteiro por todo apoio e ajuda durante a pesquisa.

Ao técnico de laboratório da PUC-RIO, Yuri por todo suporte.

Ao Prof. André Rossi pelo suporte de poder utilizar o laboratório do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas).

A Isabel Ramos e a Eliana pelo suporte na aquisição das imagens de EBSD

Ao Julio Spadotto pelo suporte remoto no processamento das imagens de EBSD.

À PUC-Rio, ao Departamento de Engenharia de Materiais.

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

## Resumo

Santos, Fabiana da Silva; Bott, Ivani de Souza (orientadora). **Caracterização por EBSD da Orientação Cristalográfica Ferrita-Austenita em Aços UNS S32205, UNS S32750, UNS S33207 e sua Influência na Corrosão por Pites.** Rio de Janeiro, 2022. 154p. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, de Materiais e Processos Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Atualmente, pesquisas envolvendo metais e suas ligas têm como um de seus objetivos o controle microestrutural, como forma de aprimorar as propriedades de interesse, para as aplicações desejadas. Um fator importante que possui influência nas propriedades dos materiais policristalinos são os tipos, e distribuições de contornos de grãos e/ou de fase. A aplicação de processos que envolvam altas temperaturas, como tratamentos térmicos ou processos de soldagem, podem levar a transformações de fase, as quais modificam a cristalografia, composição química, distribuição e tamanho dos grãos. Os aços inoxidáveis duplex são ligas bifásicas constituídas de proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita pertencentes ao sistema Fe-Cr-Ni. Essa estrutura bifásica combina elevada resistência, boa tenacidade e excelente resistência à corrosão. Devido à essas excelentes propriedades são utilizadas em vários setores industriais como: indústrias químicas, petroquímicas, de petróleo e gás, e de construção naval. Incrementos na concentração de Cr e Ni nestes aços levam a formação de duas novas classes, os aços super e hiper duplex, cujas propriedades são semelhantes aos aços duplex, porém superiores. Neste caso, devido ao aumento no teor dos elementos de liga os processos de soldagem podem levar a formação de fases intermetálicas e/ou precipitados, as quais são deletérias as propriedades dos aços, facilitando o processo de corrosão. Muitas das transformações no estado sólido que ocorrem nos aços, seguem determinadas relações de orientação cristalográfica. Essas relações descrevem as interfaces de baixa energia que determinam os processos de nucleação e crescimento de novas fases. Portanto a determinação das relações de orientação presente nos aços duplex, super-duplex e hiper-duplex, a partir de transformações de fase obtidas em condições de equilíbrio e paraequilíbrio foram estudadas com a intenção de correlacionar com a susceptibilidade à corrosão por pites. Foram estudados os aços UNS S32205, UNS S32750 e UNS S33207,

respectivamente pertencendo as classes duplex, super e hiperduplex. A determinação das relações de orientação e fração de fases foi obtida por difração de elétrons retroespalhados (*Electron Backscattering Diffraction* - *EBSD*). A composição química das fases foi obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva (*Energy Dispersion Spectroscopy* - *EDS*). Estes dados foram correlacionados com os resultados obtidos após testes de corrosão ASTM G-48. Para todos os aços se observa a tendência do aumento da relação de orientação KS após submissão aos ciclos térmicos. No entanto, para as condições estudadas não foi encontrada uma correlação clara entre a presença da orientação KS com a formação de pites na ferrita.

## **Palavras-chave**

Aços inoxidáveis duplex, superduplex e hiperduplex; Relações de Orientação; Difração de elétrons retroespalhados (EBSD); Resistência à corrosão por pites.

## Abstract

Santos, Fabiana da Silva; Bott, Ivani de Souza (advisor). **EBSD Characterization of Ferrite-Austenite Crystallographic Orientation in UNS S32205, UNS S32750, UNS S33207 Steels and Its Influence on Pitting Corrosion.** Rio de Janeiro, 2022. 154p. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, de Materiais e Processos Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Currently, research involving metals and their alloys has microstructural control as one of its objectives, to improve the properties of interest, for the desired applications. An important factor that influences the properties of polycrystalline materials are the types and distributions of grain and/or phase boundaries. The application of processes involving high temperatures, such as heat treatments or welding processes, can lead to phase transformations, which modify the crystallography, chemical composition, distribution and size of the grains. Duplex stainless steels are biphasic alloys made up of approximately equal proportions of ferrite and austenite belonging to the Fe-Cr-Ni system. This two-phase structure combines high strength, good toughness and excellent corrosion resistance. Due to these excellent properties, they are used in various industrial sectors such as: chemical, petrochemical, oil and gas, and shipbuilding industries. Increases in the concentration of Cr and Ni in these steels lead to the formation of two new classes, super and hyper duplex steels, whose properties are like duplex steels, but superior. In this case, due to the increase in the content of alloying elements, the welding processes can lead to the formation of intermetallic phases and/or precipitates, which are deleterious to the properties of the steels, facilitating the corrosion process. Many of the solid-state transformations that occur in steels follow certain crystallographic orientation relationships. These relationships describe the low-energy interfaces that determine the processes of nucleation and growth of new phases. Therefore, the determination of orientation relationships presents in duplex, super-duplex and hyper-duplex steels, from phase transformations obtained under equilibrium and paraequilibrium conditions, were studied with the intention of correlating with the susceptibility to pitting corrosion. The UNS S32205, UNS S32750 and UNS S33207 steels were studied, respectively belonging to the duplex, super and hyperduplex classes. of the phases was obtained by Energy Dispersion

Spectroscopy (EDS). These data were correlated with the results obtained after ASTM G-48 corrosion tests. For all steels, there is a trend towards an increase in the KS orientation ratio after submission to thermal cycles, however no clear correlation between the presence of the KS orientation and the formation of pits in the ferrite was found.

## **Key Words**

Duplex, super and hyper duplex stainless steels; Orientation relationship; Electron Backscattered Diffraction (EBSD); Pitting corrosion resistance.

## Sumário

RESUMO	5
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	19
1 INTRODUÇÃO	22
2 OBJETIVO	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 Aço Inoxidável Duplex	26
3.2 Aço Inoxidável Superduplex	27
3.3 Aço Inoxidável Hiperduplex	28
3.4 Classificação dos Aços Duplex, Superduplex e Hiperduplex	28
3.5 Correlação da Microestrutura com a Corrosão	29
3.6 Transformação de Fase nos Aços Duplex	31
3.7 Tratamentos Térmicos	34
3.7.1 Efeito de Tratamentos Térmicos no Regime de Equilíbrio	35
3.7.2 Efeito de Tratamentos Térmicos no Regime de Paraequilíbrio	42
3.8 Resistência a Corrosão	52
3.8.1 Corrosão por Pites	53
3.9 Relação entre a corrosão por pites e a orientação cristalográfica	54
3.9.1 Sobre as relações de Orientação	54
3.9.2 Correlação da microestrutura com a corrosão	56
3.10 EBSD – Electron Backscatter Diffraction (Difração de elétrons retroespalhados)	58
4 MATERIAIS E MÉTODOS	62

4.1	MATERIAL	62
4.1.1	Composição química	62
4.1.2	Descrição dos aços na condição de como recebido	63
4.1.3	Amostragem	64
4.2	CICLOS TÉRMICOS	65
4.2.1	Aço Duplex UNS S32205	65
4.2.2	Aço Super Duplex UNS S32750	67
4.2.3	Aço Hiper Duplex UNS S33207	69
4.3	ENSAIO DE CORROSÃO	70
4.3.1	Aço Super Duplex UNS S32750	70
4.3.2	Aço Hiper Duplex UNS S33207	71
4.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	72
4.4.1	Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)	72
4.4.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	73
5	RESULTADOS	76
5.1	Caracterização Microestrutural por EBSD	76
5.1.1	Aço Duplex UNS S32205 na condição de como recebido (STT)	76
5.1.2	Aço Superduplex UNS S32750 na Condição de Como Recebido (STT)	77
5.1.3	Aço Hiperduplex UNS S33207 na Condição de Como Recebido (STT)	78
5.1.4	Mapeamento de EBSD na Condição de Tratamento Térmico de Paraequilíbrio correspondente à Simulação Térmica	80
5.1.5	Mapeamento de EBSD na Condição de Tratamento Térmico de Equilíbrio	87
5.1.6	Determinação do PREN , Fração de Fases e Relação de Orientação	91
5.2	Análise EBSD da Localização do Pite após Ensaio de Corrosão	95
5.2.1	Aço Superduplex UNS S32750	95
5.2.2	Aço Hiperduplex UNS S33207	98
6	DISCUSSÃO	101
6.1	Composição Química	101

6.2	Correlação entre as Relações de Orientação K-S e N-W com os Efeitos do Tratamento Térmico, Simulações e pós ensaio de Corrosão	123
6.2.1	Correlação das Relações de Orientação K-S e N-W em Condições de Paraequilíbrio	123
6.2.2	Correlação das Relações de Orientação K-S e N-W em Condições de Equilíbrio	129
6.3	Análise Microestrutural por EBSD Pós Ensaio der Corrosão do UNS S32750 e UNS S33207	131
7	CONCLUSÃO	139
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141

## Lista de Figuras

- Figura 3.1 - Correlação entre o PREN e a CPT nos aços duplex, super duplex e hiper duplex. Adaptado de (9). 30
- Figura 3.2 - Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni, contendo 70% de Fe mostrando a obtenção da microestrutura duplex. Adaptado de (14). 32
- Figura 3.3 – Diagrama TTT esquemático mostrando a precipitação de segundas fases nos aços duplex. Adaptado de (38). 33
- Figura 3.4 - Comportamento da temperatura de tratamento térmico correlacionada com a CPT no aço superduplex 2507 (42). 35
- Figura 3.5 - Comportamento da temperatura de recozimento correlacionando com a CPT e o PREN no aço superduplex 2507(42). 37
- Figura 3.6 - Morfologia do aço super duplex UNS S32750 mostrando o local de nucleação dos pites após diferentes tempos de tratamento térmico: a) 1050°C por 2 horas; b) 1080°C por 2 horas; c) 1100°C por 2 horas; d) 1200°C por 2 horas (42) 38
- Figura 3.7 - Comportamento da temperatura de recozimento correlacionando com a CPT e o PREN no duplex 2205 (43) 39
- Figura 3.8 - Morfologia do aço duplex UNS S32205 mostrando o local de nucleação dos pites após tratamento térmico: a) 1050°C; b) 1100°C; c) 1150°C; d) 1200°C (43) 40
- Figura 3.9 - Morfologia do aço hiper duplex UNS S32707 mostrando o local de nucleação dos pites após tratamento térmico: a) 1080°C; b) 1100°C; c) 1150°C; d) pite metaestável (44). 42
- Figura 3.10 - Microestrutura do metal de solda do aço inoxidável duplex 2205 soldado. Adaptado de (16). 43
- Figura 3.11 - Diagrama esquemático das mudanças microestruturais em cada região de uma junta soldada. Adaptado de (15). 44

Figura 3.12 - Imagem de microscopia ótica mostrando a microestrutura dos aços duplex e superduplex. (a) região da raiz de solda e (b) superfície exposta do cordão de solda. Adaptado de (45). 46

Figura 3.13 - Imagem de microscopia ótica mostrando a variação da microestrutura na superfície exposta do cordão de solda em função do aporte de calor para os aços duplex e superduplex. (a) elevado aporte térmico e (b) baixo aporte térmico. Adaptado de (45). 46

Figura 3.14 - Imagem obtida por EBSD do aço duplex 2205 mostrando os grãos equiaxiais de austenita. As regiões cinza escuro e claro são austenita e ferrita, respectivamente. Adaptado de (46). 51

Figura 3.15 – Microestrutura do aço duplex 2205 obtida por EBSD mostrando os grãos de austenita de Widmanstatten que são representados pelos grãos cinza escuro. Adaptado de (46). 52

Figura 3.16 - Esquema do processo de formação da corrosão por pites. Adaptado de (29). 53

Figura 3.17 – Representação do triângulo estereográfico mostrando a tendência de formação de pites no policristal de Fe CCC em água destilada. Adaptado de (30). 56

Figura 3.18 - Mapas de EBSD mostrando a microestrutura presente no aço duplex 2205 após tratamento térmico a 750°C por 5h: (a) ferrita ( $\delta$ ), austenita ( $\gamma$ ), chi ( $\chi$ ) e sigma ( $\sigma$ ); (b), (c) e (d) regiões de (a) mostrando detalhadamente a presença de nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ). Adaptado de (10). 57

Figura 3.19 - Desenho esquemático mostrando a interação do feixe de elétrons na superfície de uma amostra e a formação dos elétrons retroespalhados. Adaptado de (48). 58

Figura 3.20 - Desenho esquemático da geometria utilizada na técnica de EBSD. 59

Figura 3.21 - Diagrama esquemático mostrando a formação de um par de linhas de Kikuchi. Adaptado de (49). 60

Figura 3.22 - Diagrama esquemático mostrando a difração de um cristal com estrutura CFC. Adaptado de (50). 60

Figura 3.23 - Exemplo da aplicação da técnica de EBSD. (a) Mapa de fase do aço superduplex UNS S32750 na condição sem tratamento térmico; (b,c) Figura de polo inversa das fases ferrita e austenita, respectivamente. Adaptado de (51). 61

Figura 4.1 - Geometria dos corpos de prova simulados na Gleeble. (a) 10 mm de *free span* (b) 20 mm de *free span*. 64

Figura 4.2 - Geometria dos corpos de prova simulados na Gleeble. 65

Figura 4.3 - Exemplo de Mapas de EBSD. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fase. C – IPF. D – Mapa de Relações de Orientação. 73

Figura 4.4 - Imagem da tela do software AZtec® aplicando a técnica de EDS através da área selecionada para a identificação da composição nas fases ferrita e austenita. 74

Figura 4.5 - Mapa de fases do aço hiper duplex UNS S33207 na condição sem tratamento térmico mostrando as áreas selecionadas das fases ferrita e austenita para obtenção da composição química através da técnica de EDS. 75

Figura 5.1 - Mapas de EBSD da amostra como recebida (STT) do aço duplex UNS S32205. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 77

Figura 5.2 - Mapas de EBSD da amostra como recebida do aço super duplex UNS S32750. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 78

Figura 5.3 - Mapas de EBSD da amostra como recebida do aço hiper duplex UNS S33207. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de orientação dos grãos. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 79

Figura 5.4 - Mapas de EBSD da amostra do aço duplex UNS S32205 simulada com resfriamento até 250°C com aporte térmico de 1,0 kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 81

Figura 5.5 - Mapas de EBSD da amostra do aço duplex UNS S32205 simulada até 250°C com aporte térmico de 3,0 kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 82

Figura 5.6 - Mapas de EBSD da amostra do aço duplex UNS S32205 simulada e resfriada até 500°C com aporte térmico de 1,5 kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 83

Figura 5.7 - Mapas de EBSD da amostra do aço duplex UNS S32205 simulada até 500°C com aporte térmico de 3,0 kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 84

Figura 5.8 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 simuladas termicamente com aporte de 1,0kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 85

Figura 5.9 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 simuladas termicamente com aporte de 3,0kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 86

Figura 5.10 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 tratado termicamente a 1100°C por 72 horas. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF 88

Figura 5.11 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 tratado termicamente a 1100°C por 700 horas. A – Contraste de Banda. B – Mapa

de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 89

Figura 5.12 - Mapas de EBSD do aço hiper duplex UNS S33207 tratado termicamente a 1380°C por 30 minutos. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 90

Figura 5.13 - Mapas de EBSD da amostra como recebida do aço superduplex UNS S32750, após ensaio de corrosão. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. 96

Figura 5.14 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 tratado termicamente a 1100°C por 72 horas, após ensaio de corrosão. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. 97

Figura 5.15 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 tratado termicamente a 1100°C por 700 horas, após ensaio de corrosão. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 98

Figura 5.16 - Mapas de EBSD da amostra como recebida do aço hiperduplex UNS S33207, após ensaio de corrosão. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 99

Figura 5.17 - Mapas de EBSD do aço hiperduplex UNS S33207 tratado termicamente a 1380°C por 30 minutos, após ensaio de corrosão. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W. 100

Figura 6.1 - Representação gráfica do comportamento do PREN para as diferentes condições de para equilíbrio no UNSS32205. 105

Figura 6.2 - Representação gráfica do comportamento do PREN para as diferentes condições no aço superduplex UNS S32750. 107

Figura 6.3 - Região simulada equivalente a uma ZTA com aporte de calor de 1,0 kJ/mm e tempera a 250°C no aço duplex UNS S32205. Superfície atacada eletroliticamente com solução de HNO<sub>3</sub>. (53) 110

Figura 6.4 - Região simulada equivalente a ZTA aporte de calor de 1,0 kJ/mm aço inoxidável super duplex UNS S32750 com ataque Ataque Beraha Modificado II (54). 110

Figura 6.5 - Correlação entre a diferença dos valores de PREN de cada fase e diferença de % de fases para o aço superduplex UNS S32205. 111

Figura 6.6 - Correlação entre a diferença dos valores de PREN de cada fase e diferença de % de fases para o aço superduplex UNS S32750. 112

Figura 6.7 - Aço superduplex UNS S32750, após tratamento térmico de 72 e 700 horas. Aumento de 200X. Ataque por solução NaOH 40% (79). 113

Figura 6.8 - Aço Hiperduplex S33207, após tratamento termico a 1380°C por 30 min, seguido de tempera em água, apresentando presença de nitretos. Ataque eletroquímico com HNO<sub>3</sub> (55). 114

Figura 6.9 - Correlação dos valores do PREN para as diferentes condições estudadas no aço superduplex UNS S32750. 115

Figura 6.10 - Correlação dos valores do PREN para as diferentes condições estudadas no aço hiperduplex UNS S33207, considerando a equação do PREN para a austenita e do PREN para a ferrita. 116

Figura 6.11 - Representação gráfica do perfil de comportamento do PREN para as diferentes condições no aço hiperduplex UNS S33207, considerando somente a equação do PREN para a austenita. 118

Figura 6.12 - Correlação entre a diferença dos valores de PREN de cada fase e diferença de % de fases para o aço superduplex UNS S32750. 120

Figura 6.13 - Correlação entre a diferença dos valores de PREN de cada fase e diferença de % de fases para o aço hiperduplex UNS S33207. 121

- Figura 6.14 - Correlação entre as frações de fase e as RO KS e NW para o aço UNSS32205 tratado em condição de para equilíbrio. 125
- Figura 6.15 - Correlação entre as taxas de resfriamento e as RO KS e NW para o aço UNSS32205 tratado em condição de para equilíbrio. 127
- Figura 6.16 - Correlação entre as frações de fase e as RO K-S e N-W para o aço UNS S32750 tratado em condição de para equilíbrio. 128
- Figura 6.17 - Correlação entre as taxas de resfriamento e as RO K-S e N-W para o aço UNSS32750 tratado em condição de para equilíbrio. 129
- Figura 6.18 - Correlação entre as frações de fase e as RO K-S e N-W para o aço UNSS32750 tratado em condição de equilíbrio. 130
- Figura 6.19 - Correlação entre as frações de fase e as RO K-S e N-W para o aço hiperduplex UNS S33207 tratado em condição de equilíbrio. 131
- Figura 6.20 - Aço superduplex UNS S32750 na condição de como recebido (STT) , onde (a) Mapa de fases e (b)Mapa de IPF (Figura de Polo Inversa). 134
- Figura 6.21 - Análise microestrutural por EBSD do aço superduplex UNS S32750 na condição tratado termicamente a 1100°C por 72h. (a) Mapa de fases e (b) mapa de IPF (Figura de Polo Inversa). 135
- Figura 6.22 - Aço superduplex UNSS32750 na condição de tratado termicamente a 1100°C por 700 h (a) mapa de fases e (b) mapa de IPF (Figura de Polo Inversa). 136
- Figura 6.23 - Aço hiperduplex UNSS33207na condição de como recebido STT. 137
- Figura 6.24 - Aço hiperduplex UNSS33207 na condição de tratado termicamente a 1380C por 30 min. 138

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Composição química e valores de PRE <sub>N</sub> dos aços duplex (AID), superduplex (AISD) e hiperduplex (AIHD). Adaptado de (29).	29
Tabela 3.2 - Relação entre a temperatura de tratamento térmico e o PREN da fase no aço superduplex 2507. Adaptado de (42)	36
Tabela 3.3 - Relação entre a temperatura de Recozimento e o PREN do aço duplex 2205 (43).	40
Tabela 3.4 - Relação entre a temperatura de Recozimento, CPT e o PREN do aço hiperduplex 2707. Adaptado de (44).	41
Tabela 3.5 - Composição química e PREN dos aços inoxidáveis duplex e superduplex Adaptado de (45).	44
Tabela 3.6 - Parâmetros de soldagem utilizados no aço duplex e superduplex. Adaptado de (45).	45
Tabela 3.7 - Valores do teste de corrosão realizado no aço duplex UNS S31801 (2205) em função da classificação do PREN e do aporte térmico. Adaptado de (45).	47
Tabela 3.8 - Valores do teste de corrosão realizado no aço superduplex UNS S32750 em função da classificação do PREN e do aporte térmico. Adaptado de (45).	48
Tabela 3.9 - Valores do teste de corrosão realizado no aço duplex UNS S31801 (2205) em função do gás de proteção / gás de purga e temperatura entre passes. Adaptado de (45).	49
Tabela 3.10 - Valores do teste de corrosão realizado no aço superduplex UNS S32750 em função do gás de proteção / gás de purga e temperatura entre passes. Adaptado de (45).	49
Tabela 3.11 - Valores do PREN e da composição química de cada fase. Adaptado de (45).	50
Tabela 3.12 - Relações de orientação encontradas nos aços duplex. Adaptado de (19).	55

Tabela 4.1 - Composição química dos aços estudados.	62
Tabela 4.2 - Tratamento térmico dos tubos S32205 durante o processo de fabricação de acordo com a norma ASTM A790. Adaptado de (53).	63
Tabela 4.3 - Identificação dos corpos de prova submetidos ao regime de paraequilíbrio (53).	67
Tabela 4.4 - Taxa de resfriamento dos corpos de prova submetidos ao regime de paraequilíbrio (53).	67
Tabela 4.5 - Identificação dos corpos de prova submetidos ao regime de equilíbrio (54) .	68
Tabela 4.6 – Taxa de resfriamento (54).	68
Tabela 4.7 – Taxa de resfriamento dos corpos de prova submetidos ao regime de paraequilíbrio (54).	69
Tabela 4.8 – Identificação dos corpos de provas submetidos ao regime de paraequilíbrio (54).	69
Tabela 4.9 - Tratamento térmico realizado (55).	70
Tabela 4.10 - Identificação do corpo de prova submetido ao regime de equilíbrio (55).	70
Tabela 4.11 - Identificação dos corpos de prova submetidos ao ensaio de corrosão (54).	71
Tabela 4.12 - Identificação dos corpos de prova submetidos ao ensaio de corrosão (55).	71
Tabela 5.1 - Composição química e PREN das fases em acordo com cada condição estudada para o duplex UNS S32205.	92
Tabela 5.2 - Porcentagem de fases e relação de orientação em acordo com cada condição estudada para o duplex UNS S32205.	92
Tabela 5.3 - Composição química e PREN das fases em acordo com cada condição estudada para o duplex UNS S32750.	93
Tabela 5.4 - Porcentagem de fases em acordo com cada condição estudada para o superduplex UNS S32750.	93

Tabela 5.5 – Composição química e PREN das fases em acordo com cada condição estudada para o duplex UNS S33207.	94
Tabela 5.6 - Porcentagem de fases em acordo com cada condição estudada para o super duplex UNSS33207.	94
Tabela 6.1 - Comparação da composição química dos aços inoxidáveis UNS S32205, UNS S32750 e UNS S33207 na condição como recebido com a norma ASTM A789/ A798M-17 <sup>a</sup> (52).	102
Tabela 6.2 - Valores do PREN nominal e calculado para cada aço estudado.	103
Tabela 6.3 - PREN das fases $\alpha$ e $\gamma$ para o aço duplex UNS S32205.	106
Tabela 6.4 - PREN das fases $\alpha$ e $\gamma$ para o aço superduplex UNS S32750.	106
Tabela 6.5 - Correlação da porcentagem de fases com o tempo de residência.	108
Tabela 6.6 - Correlação dos valores de PREN, diferença percentual e o local de nucleação do pite.	115
Tabela 6.7 - Correlação dos valores de PREN, diferença percentual e o local de nucleação do pite.	117
Tabela 6.8 - Correlação dos valores de PREN de ambas as fases calculados como PREN $\gamma$ , diferença percentual e o local de nucleação do pite.	118
Tabela 6.9 - Correlação entre os valores de PREN e a % de fases com local de nucleação do pite.	122
Tabela 6.10 - Correlação entre local de nucleação e RO dominante.	133

## 1 INTRODUÇÃO

Estudos recentes sugerem que a diferença entre os modelos preditivos e as taxas de corrosão observadas no campo, está na heterogeneidade do material e os processos em nanoescala (1,2).

Há muito é reconhecido que a corrosão é um processo estocástico, isto é, pode ocorrer ou não independente das condições de contorno ser semelhante. A vias da corrosão em nanoescala, como identificada por Hayden (1), pode ter um impacto profundo no comportamento de degradação em macroescala, onde é proposto que interfaces eletroquimicamente ativas em função da microestrutura do aço pode dar origem a mecanismos de corrosão acelerada que se propagam para o volume do material metálico dando início a condições corrosivas muito mais cedo do que o previsto por modelos de corrosão.

A observação da orientação cristalográfica aliada a outras técnicas que são principalmente sensíveis à topologia (por exemplo, microscopia eletrônica de varredura) localizando a ocorrência da corrosão localizada como, por exemplo pites, pode ajudar a compreender por exemplo se existe uma correlação entre relação de orientação e composição química de fases para a formação de pites.

Os aços inoxidáveis duplex são utilizados em muitos setores industriais como construção naval, offshore, indústrias químicas, de papel e celulose, petroquímicas, usinas de dessalinização e petróleo e gás. As classes mais utilizadas são: duplex, super duplex e o hiper duplex. A microestrutura bifásica formada em quantidades aproximadamente iguais das fases ferrita e austenita destes aços permite um equilíbrio entre as propriedades mecânicas e a resistência a corrosão (3–6).

Estes aços podem ser classificados de acordo com a resistência a corrosão por pite, a qual pode ser determinada pela composição química do aço utilizando a equação do PREN (Pitting Resistance Equivalent Number).

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + (3.3 \times \% \text{Mo}) + (16 \times \% \text{N}) \quad (3)$$

Para valores de PREN até 40, os inox são classificados como duplex, acima de 40-super duplex e a partir de 50 hiper duplex (7).

Os aços super duplex foram fabricados visando obter maior resistência mecânica e uma resistência superior à corrosão por pites em comparação aos aços duplex.

Apesar de suas inúmeras aplicações, existem áreas como por exemplo, reservatórios em águas profundas contendo íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) onde a resistência à corrosão destas ligas é insuficiente para aplicações de longo termo. Os aços inoxidáveis hiper duplex foram desenvolvidos (8), para se atingir melhores propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão quando comparado ao super duplex.

Considerando que a característica inoxidável está associada a distribuição de fases, qualquer variação na distribuição original destas fases pode acarretar a perda da propriedade inoxidável. Estas variações poderão ocorrer por exemplo, devido à influência de ciclos térmicos.

Na sequência de transformação, com base no diagrama de fases Fe-Cr-Ni, esses aços se solidificam em ferrita delta ( $\delta$ ), que se transforma parcialmente em austenita ( $\gamma$ ) durante o resfriamento até a temperatura ambiente. A microestrutura consiste em duas fases distintas com diferentes estruturas cristalinas. Sendo a ferrita delta ( $\delta$ ) uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e a austenita ( $\gamma$ ) estrutura cúbica de face centrada (CFC).

A morfologia das fases é muito importante para definir as propriedades físicas e químicas e está relacionada com as características das interfaces formadas durante a transformação de fase. A austenita nucleia a partir dos contornos de grão e no interior dos grãos da ferrita em elevadas temperaturas. Portanto, a austenita forma com a matriz de ferrita relações de orientação, que buscam diminuir o excesso de energia livre do núcleo crítico, no início da transformação. Consequentemente, existem três tipos de contornos interfásicos nos aços bifásicos: ferrita-ferrita, ferrita-austenita e austenita-austenita. As relações cristalográficas ou relações de orientação entre as fases afetam as propriedades como por exemplo a de corrosão (9).

Existem cinco tipos de relação de orientação (Bain, Pitsh, Kurdjumov-Sachs, Nishiyama-Wassermann e Grenninger-Troiano), nas transformações de fases envolvendo estruturas cristalinas CCC e CFC. No caso dos aços duplex as relações mais observadas são Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann. Essas relações de orientação entre as fases são de extrema importância, pois ajudam a prever a microestrutura final, influenciando principalmente nas propriedades de corrosão (1).

Uma das formas mais apropriadas de observação destas relações de orientação é a técnica de EBSD. Esta técnica permite o mapeamento preciso e com alta resolução espacial de até 10 nanômetros (nm) da microestrutura. É possível identificar a textura cristalográfica com identificação quantitativa (orientação) das fases e identificação de gradientes de desorientação com informações sobre a tensão plástica local (10).

O uso da técnica de EBSD associada a análises de imagens obtida por microscopia ótica e eletrônica de varredura viabiliza a realização do estudo sobre a influência das relações cristalográficas na interface ferrita-austenita obtidas através das transformações microestruturais ocorridas durante o resfriamento após tratamentos térmicos e/ou simulações térmicas.

## 2 OBJETIVO

Determinar se há correlação entre a incidência das relações de orientação cristalográficas determinadas por meio do uso da técnica de EBSD com a susceptibilidade à corrosão por pites, considerando a composição química das fases

Avaliar as características morfológicas e cristalográficas das fases ferrita e austenita obtidas após submissão à tratamento térmico no regime de equilíbrio na faixa de temperatura 1100°C a 1380°C para os aços super duplex UNSS32750 e hiper duplex UNSS33207, respectivamente. Assim como a simulação térmica (de soldagem) no regime de para equilíbrio utilizando os aportes térmicos de 1,0, 1,5 e 3 kJ/mm, para os aços duplex UNSS32205 e super duplex UNSS32750.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aço Inoxidável Duplex

São ligas do sistema Fe-Cr-Ni cuja microestrutura é composta por uma fração volumétrica aproximadamente igual de ferrita, fase matriz, de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e austenita de estrutura cúbica de face centrada (CFC) (11–13).

Essa combinação microestrutural de ferrita – austenita faz com que aços duplex apresentem excelente tenacidade, ductilidade, resistência diferentes tipos de corrosão como por exemplo a sob tensão, intergranular e por pites (11,13–15). Permitindo que sejam amplamente empregados na indústria do petróleo e gás, petroquímica, de papel e celulose, e trocadores de calor em processamentos de água do mar (14).

Estes aços, ao sofrer reaquecimento durante os processos de tratamento térmico ou soldagem durante o resfriamento subsequente podem formar fases indesejáveis, isto é, fases intermetálicas frágeis. Como por exemplo, fases Sigma( $\sigma$ ), Chi( $\chi$ ) e nitretos (CrN e Cr<sub>2</sub>N) (9,14). Os aços duplex podem perder a resistência a corrosão quando submetidos a tratamentos térmicos quando o tempo de aquecimento é inadequado (16). Isso ocorre porque, caso a temperatura não seja favorável a partição de elementos como o nitrogênio (N), porém ainda seja elevada o suficiente para que haja a transformação de ferrita em austenita, essa austenita formada terá baixa concentração de nitrogênio, e por isso susceptível a corrosão por pites. Além disso, outra possível causa é a formação da fase  $\sigma$ , a qual possui uma elevada concentração de cromo e molibdênio e, portanto, susceptível a corrosão (17).

Os aços duplex são frequentemente utilizados em atmosferas agressivas contendo elevada presença de cloretos. Em condições muito severas, como por exemplo na extração de petróleo do pré-sal, os aços duplex podem não ser os mais apropriados, pois além da presença de

cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), há a presença de  $\text{CO}_2$  e sulfetos ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Nesses casos, aços com maior teor de liga são necessários, como por exemplo os aços super duplex ou hiper duplex (7).

### 3.2 Aço Inoxidável Superduplex

Os aços super duplex foram criados a partir de uma modificação na composição química da classe padrão dos aços duplex 22Cr – 5Ni, cuja composição é similar, porém com maior teor de cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo) e nitrogênio (N) levando a formação de uma camada passiva mais estável, em comparação com os aços duplex (18,19). Observa-se que o teor de níquel (Ni) mais alto, melhora as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão (19).

Os aços super duplex são utilizados em ambientes marinhos e em meios ácidos que contenham cloretos e sulfetos. Alguns exemplos dessa aplicação estão em plantas petroquímicas, como instalações em plataformas de petróleo e equipamentos de processo offshore, vasos de pressão, separadores e trocadores de calor (20). Em função destas aplicações o estudo da tendência a formação de pites se torna muito importante.

Como mencionado anteriormente, os aços super duplex possuem maiores teores de Cr, Ni, Mo e N quando comparados aos aços duplex. Por isso, eles se tornam mais propensos à precipitação de fases indesejáveis como fases secundárias e deletérias, induzindo efeitos negativos na resistência à corrosão e na tenacidade. Apresentando, portanto, uma elevada tendência à fragilização quando expostos por longos períodos de tempo na faixa de temperatura entre 200 – 500°C, limitando sua aplicação abaixo de 300°C (18).

### 3.3 Aço Inoxidável Hiperduplex

Os aços inoxidáveis duplex e superduplex são amplamente empregados na indústria de petróleo e gás e em aplicações offshore devido à excelente combinação atribuída a elevada resistência mecânica e excelente resistência à corrosão. Porém, com o passar do tempo, a indústria de petróleo passou a ter necessidade de abranger essa exploração em águas cada vez mais profundas e sob circunstâncias de ambiente mais agressivo quanto à corrosão. Então para atender novas demandas do mercado foram desenvolvidas outras classes de inoxidáveis como os aços hiperduplex: o UNS S32707 e o UNS S33207 com o objetivo de possuir maior resistência mecânica e resistência à corrosão e melhor soldabilidade que o aço superduplex (21,22)

Estas classes encontram aplicação em ambientes como águas do mar tropicais (quentes), contendo elevada concentração de CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>S (23) (24), (25)

Porém, quando submetidos a ciclos térmicos como tratamento térmico e soldagem (26), devido a elevada concentração dos elementos de liga, os aços hiper duplex são mais sensíveis à formação de fases secundárias indesejáveis.

### 3.4 Classificação dos Aços Duplex, Superduplex e Hiperduplex

Os aços duplex são classificados seguindo o índice de resistência à corrosão por pites ou PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*). Este índice é obtido a partir de uma equação empírica, (Eq. 1), que relaciona o teor dos elementos de liga (cromo, molibdênio e nitrogênio) com a resistência à corrosão por pites (27). A International Molybdenum Association (28) apresenta uma sugestão de classificação (Tabela 3.1).

Eq. 1

$$PREN = \%Cr + (3,3 \times \%Mo) + (16 \times \%N) \quad (12)$$

Tabela 3.1 – Composição química e valores de PRE<sub>N</sub> dos aços duplex (AID), superduplex (AISD) e hiperduplex (AIHD). Adaptado de (29).

Composição % em peso	Aços (especificação)		
	UNS S32205 AID – 2205	UNS S32750 AISD – 2507	UNS S33207 AIHD - 3207
C	0,03	0,03	0,03
Cr	22,0 - 23,0	24,0 – 26,0	29,0 – 33,0
Ni	4,5 – 6,5	6,0 – 8,0	6,0 – 9,0
Mo	3,0 – 3,5	3,0 – 5,0	3,0 – 5,0
N	0,14 – 0,20	0,24 - 0,32	0,40 – 0,60
Mn	2,00	1,20	1,50
Cu	-	0,50	1,0
PRE <sub>N</sub>	35 – 36	40 – 45	>48

### 3.5 Correlação da Microestrutura com a Corrosão

A adição de elementos de liga nos aços duplex tem como objetivo controlar os elementos estabilizadores das fases ferrita e austenita. Porém de acordo às condições a qual o aço duplex é submetido, seja um tratamento no regime de equilíbrio ou de para equilíbrio, ocorre um desbalanceamento da proporção das fases ferrita e austenita ficando assim, propenso a formação de fases secundárias comprometendo a resistência à corrosão e resistência mecânica (30)

Quando o aço é submetido à condição de regime de equilíbrio, como por exemplo um tratamento térmico de recozimento para solubilização pode provocar um desbalanceamento das fases quando sujeito a diferentes taxas de aquecimento e resfriamento sem o controle adequado levando a formação de fases deletérias (31) O mesmo ocorre para a condição de para equilíbrio, quando o material é soldado. Neste processo, em função dos

ciclos térmicos originados por diferentes aportes de calor e das diferentes taxas de resfriamento, haverá preferência à formação da austenita, para baixas taxas ou formação da ferrita para altas taxas de resfriamento. Essas mudanças ocorrem na zona termicamente afetada (ZTA) levando ao desbalanceamento entre as fases e a formação das fases deletérias (5). A formação dessas fases deletérias tem como local preferencial a matriz ferrítica porque apresenta uma taxa de difusão na ordem de 100 vezes maior que na austenita, e nos contornos de grãos (interfaces  $\alpha/\gamma$  e  $\alpha/\alpha$ ), que são regiões de alta energia (32,33)

A Figura 3.1 reproduzida de Chail e Kangas (7), apresenta um gráfico que correlaciona a temperatura crítica de pit (CPT) e o valor do PREN, observa-se também que nos aços com maior teor de elementos de liga como Cr, Ni e Mo, as temperaturas CPT são mais altas. É interessante observar que o crescimento é razoavelmente “linear”, de forma que estes valores podem ser estimados com base na composição do aço.

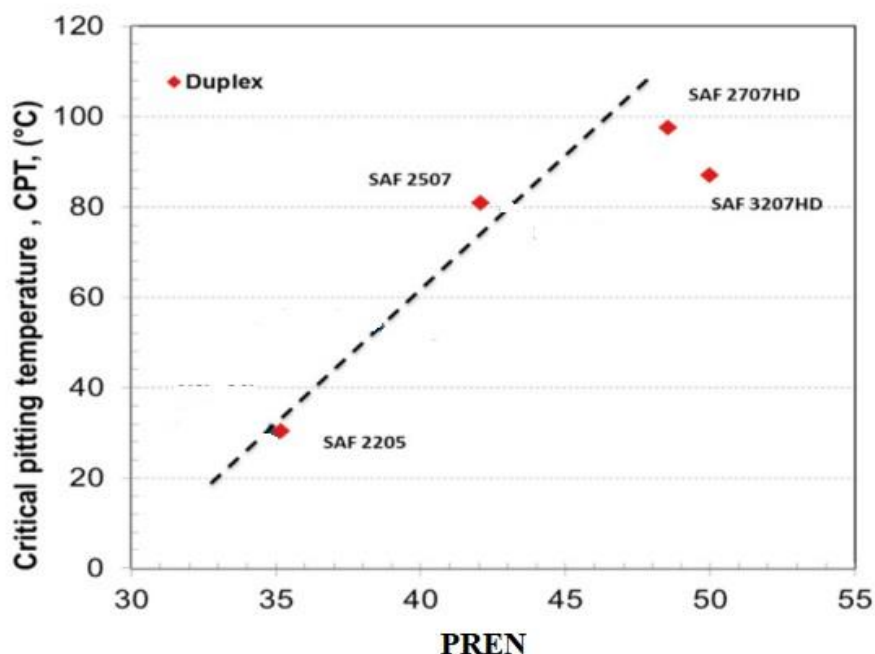


Figura 3.1 - Correlação entre o PREN e a CPT nos aços duplex, super duplex e hiper duplex. Adaptado de (9).

### 3.6 Transformação de Fase nos Aços Duplex

Conforme mencionado anteriormente, os aços inoxidáveis duplex pertencem ao sistema Fe-Cr-Ni. A partir do metal líquido a solidificação se inicia na ferrita delta ( $\delta$ ) na faixa de temperatura de 1470°C -1430, e à medida que o resfriamento avança ( $\sim 1300^\circ\text{C}$ ), parte da ferrita se transforma em austenita ( $\gamma$ ) por nucleação e crescimento, cujo processo é controlado por difusão. Inicialmente a austenita nucleia nos contornos de grãos da ferrita e posteriormente cresce no interior desses grãos (14). Deste modo, à temperatura ambiente, obtém-se a estrutura bifásica ferrita / austenita (15). A região em destaque no diagrama (Figura 3.2) é a região de obtenção dos aços duplex.

A formação da austenita depende do tipo de resfriamento. Para um resfriamento rápido a morfologia encontrada é de austenita Widmanstätten, e quando o resfriamento é lento ocorre a morfologia de grãos equiaxiais. A microestrutura final após o recozimento para solubilização contém frações aproximadamente iguais de austenita e ferrita. A fim de alcançar o equilíbrio entre as fases, é importante que os aços inoxidáveis duplex sejam tratados termicamente na faixa de temperatura de 950–1120°C (34).

A microestrutura dos aços duplex normalmente cresce na forma lamelar devido a energia da interface ferrita-austenita ser menor do que a energia do contorno de grão ferrita-ferrita ou austenita-austenita (15).

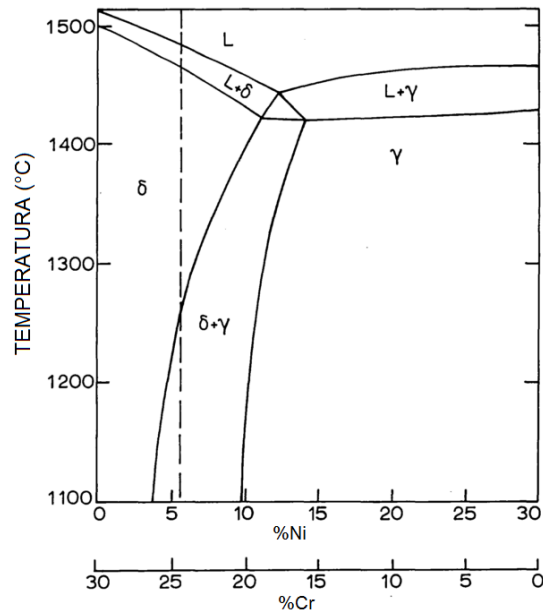


Figura 3.2 - Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni, contendo 70% de Fe mostrando a obtenção da microestrutura duplex. Adaptado de (14).

Além da ferrita e da austenita, outras fases também podem precipitar nos aços duplex, ocorrendo em faixas de temperaturas que variam entre  $600 \pm 90^{\circ}\text{C}$ , a  $950 \pm 100^{\circ}\text{C}$ . (29,35–37).

Estas transformações, incluindo a formação de intermetálicos podem ser descritas pelo diagrama TTT (Tempo-Temperatura-Transformação). A Figura 3.3. apresenta o diagrama TTT que descreve as possíveis fases e intermetálicos que precipitam nos aços duplex quando o material é submetido a determinadas condições de tempo e temperatura (38).

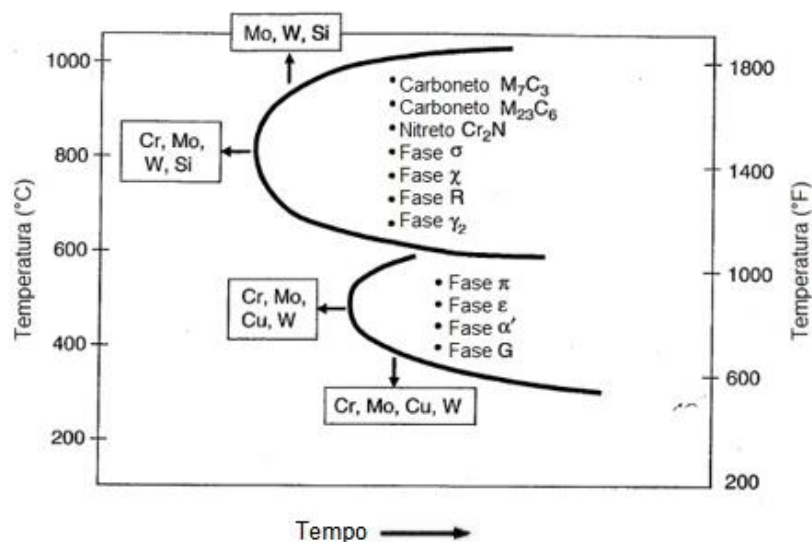


Figura 3.3 – Diagrama TTT esquemático mostrando a precipitação de segundas fases nos aços duplex. Adaptado de (38).

Entre os principais produtos de transformação de fase nos aços duplex podemos destacar:

**Fase Sigma ( $\sigma$ )** é descrita como um intermetálico com elevada concentração em cromo e molibdênio. Pode ser formada na faixa de 600 – 1000°C, dependendo da composição química do aço. É considerada como sendo a fase mais prejudicial aos aços duplex, pois aumenta a dureza, reduz a tenacidade e a resistência à corrosão (20,39,40). Os locais preferenciais para a nucleação são os contornos ferrita-austenita ( $\delta/\gamma$ ), contornos de subgrãos austenitizados ( $\delta/\delta$ ) e contornos de alta energia, ferrita-ferrita ( $\delta/\delta$ ) (39).

**Fase Chi ( $\chi$ )** é um intermetálico com alto teor de molibdênio, e se forma entre 700 e 900°C. Promove efeito similar à fase sigma, ou seja, reduz a tenacidade e a resistência à corrosão. O local preferencial de nucleação é na interface ferrita-austenita ( $\delta/\gamma$ ), crescendo no interior do grão de ferrita (39). Na cronologia de transformação as fases Chi ( $\chi$ ) e Sigma ( $\sigma$ ) estão próximas tornando seus efeitos individuais nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (39,40) difícil de ser separado.

**Austenita Secundária ( $\gamma_2$ )**, possui diferentes mecanismos de formação dependendo da temperatura. Abaixo de 650°C a transformação ocorre sem difusão, com características semelhantes à transformação martensítica (39). Acima de 650°C, a formação da austenita envolve o fenômeno de difusão promovendo o enriquecimento de Níquel, comparativamente ao teor de Ni na matriz de ferrita. Quanto a morfologia, a austenita se forma nos contornos ferrita-ferrita ( $\delta/\delta$ ), devido a uma elevada taxa difusional à alta temperatura (20,39,41). Uma das características dessa fase é o empobrecimento de Nitrogênio quando comparada à austenita previamente formada durante o tratamento térmico, ocasionando uma redução na resistência à corrosão (41).

**Nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$ )** tem a sua formação associada com o aumento da fração volumétrica de ferrita e supersaturação de Nitrogênio. A formação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$  ocorre durante o resfriamento rápido, regime de para equilíbrio. Durante um tratamento térmico entre 700 – 900°C, estes precipitados intergranulares são formados nos contornos ferrita-ferrita ( $\delta/\delta$ ) e ferrita-austenita ( $\delta/\gamma$ ) (10).

Ambos nitretos são tipicamente enriquecidos em cromo (Cr), nitrogênio (N) e molibdênio (Mo), porém o  $\text{Cr}_2\text{N}$  possui um maior teor de cromo (Cr) do que o  $\text{CrN}$ , enquanto o nitrogênio (N) se apresenta em menor teor no  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Como o nitreto  $\text{Cr}_2\text{N}$  é mais enriquecido em cromo (Cr) do que o  $\text{CrN}$ , a área em seu entorno está empobrecida em Cr. Como resultado, há um aumento na atividade eletroquímica e redução na resistência à corrosão (10).

### 3.7 Tratamentos Térmicos

Aços de um modo geral, durante sua vida em serviço podem ser submetidos a ciclos térmicos seja por submissão a tratamentos térmicos ou durante processos de soldagem. Os produtos de transformação de fase estão associados a composição química do aço, temperatura, tempo

de exposição e taxa de resfriamento, onde pequenas diferenças nestes parâmetros podem significar susceptibilidade a corrosão.

### 3.7.1 Efeito de Tratamentos Térmicos no Regime de Equilíbrio

#### 3.7.1.1 Sobre o *PREN*

##### Aço superduplex UNS S32750 (2507)

A resistência à corrosão por pites do aço superduplex 2507 foi observada após tratamento térmico de recozimento para solubilização nas temperaturas de 1030°C, a 1200°C por 2 horas seguido têmpera em água. O teste de corrosão utilizou a solução de 1mol/L de NaCl, aquecida e medido simultaneamente a densidade de corrente. Assim foi possível determinar o momento de formação dos pites pelo aumento da densidade de corrente conforme observado na Figura 3.4 (42).

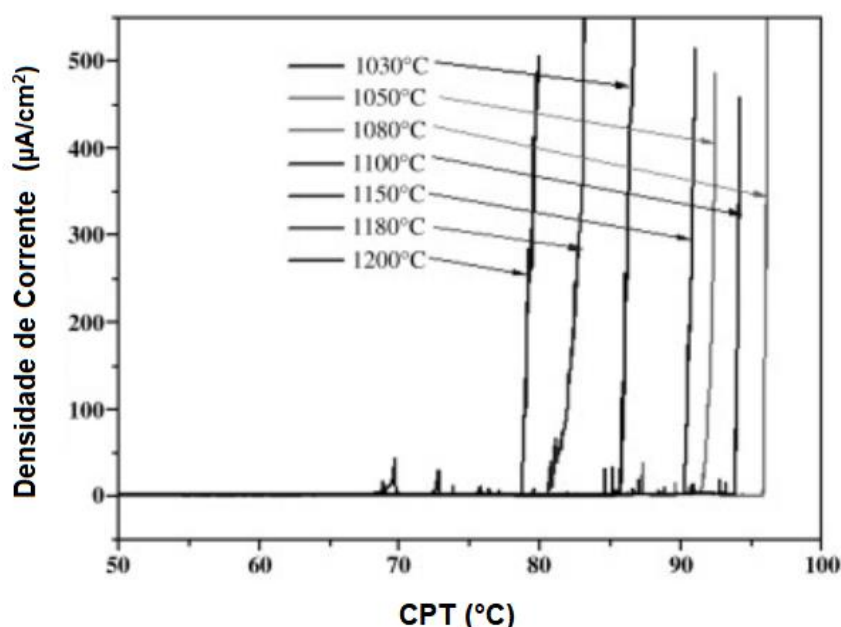


Figura 3.4 - Comportamento da temperatura de tratamento térmico correlacionada com a CPT no aço superduplex 2507 (42).

Foi observado que para um aumento de 50°C (de 1030°C para 1080°C) a CPT (*Critical Pitting Temperature*) sofre um incremento de 10°C

(de 86°C para 96°C), no entanto para temperaturas mais altas a CPT diminuiu, indicando que a melhor resistência à corrosão por pite ocorre para 1080°C. Do ponto de vista do PREN das fases, para temperaturas inferiores a 1080°C o PREN da austenita foi menor, ocasionando a nucleação de pites, inversamente para temperaturas acima de 1080°C o PREN da ferrita foi menor, resultando como local preferencial para a nucleação de pites, conforme Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Relação entre a temperatura de tratamento térmico e o PREN da fase no aço superduplex 2507. Adaptado de (42)

Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Fase	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	PREN
1030	Ferrita	27,03	4,96	4,79	0,05	43,64
	Austenita	23,08	7,98	2,65	0,44	38,87
1050	Ferrita	26,98	5,04	4,63	0,05	43,06
	Austenita	23,11	7,86	2,69	0,47	39,51
1080	Ferrita	26,82	5,13	4,43	0,05	42,24
	Austenita	40,35	7,79	2,84	0,49	40,35
1100	Ferrita	26,63	5,19	4,28	0,05	41,55
	Austenita	23,15	7,70	2,85	0,51	40,72
1150	Ferrita	26,19	5,31	4,19	0,05	40,82
	Austenita	23,21	7,61	2,81	0,54	41,12
1180	Ferrita	26,17	5,39	4,18	0,05	40,76
	Austenita	23,25	7,49	2,79	0,56	41,42
1200	Ferrita	26,01	5,42	4,08	0,05	40,27
	Austenita	23,26	7,45	2,89	0,62	42,72

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico o teor de Cr e Mo na ferrita diminuiu ocasionando a queda do PREN e a consequente nucleação de pites, uma vez que Cr e Mo são estabilizadores da fase ferrita (42). Para amostras tratadas a 1080°C, que apresentaram melhor resistência à corrosão (Figura 3.5), como mencionado anteriormente, o local preferencial de nucleação de pites foi no contorno austenita/ferrita, o qual é um local que possui alta energia.

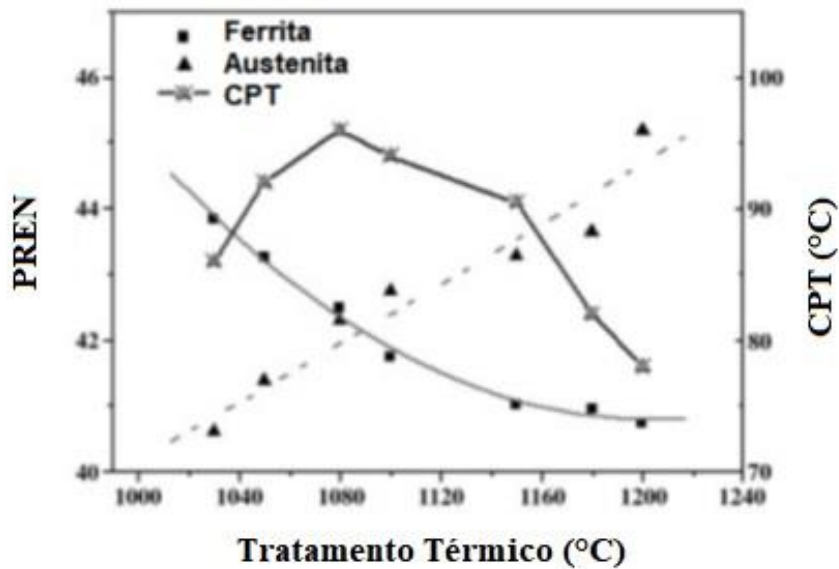


Figura 3.5 - Comportamento da temperatura de recozimento correlacionando com a CPT e o PREN no aço superduplex 2507(42).

Como forma de ilustrar o local preferencial de nucleação de pites, é possível observar na Figura 3.6 a morfologia da microestrutura do aço super duplex UNS S32750 e o local preferencial da nucleação. Foi possível observar que para as amostras que passaram pelo tratamento térmico com temperaturas abaixo de 1080°C o local preferencial de nucleação dos pites foi na fase austenita, conforme Figura 3.6a; para as amostras que passaram pelo tratamento térmico a 1080°C, a nucleação dos pites ocorreu no contorno ferrita/austenita, conforme Figura 3.6b e para as amostras que passaram pelo tratamento térmico acima de 1080°C o local preferencial foi principalmente da fase ferrita, conforme Figura 3.6c e Figura 3.6d (42).

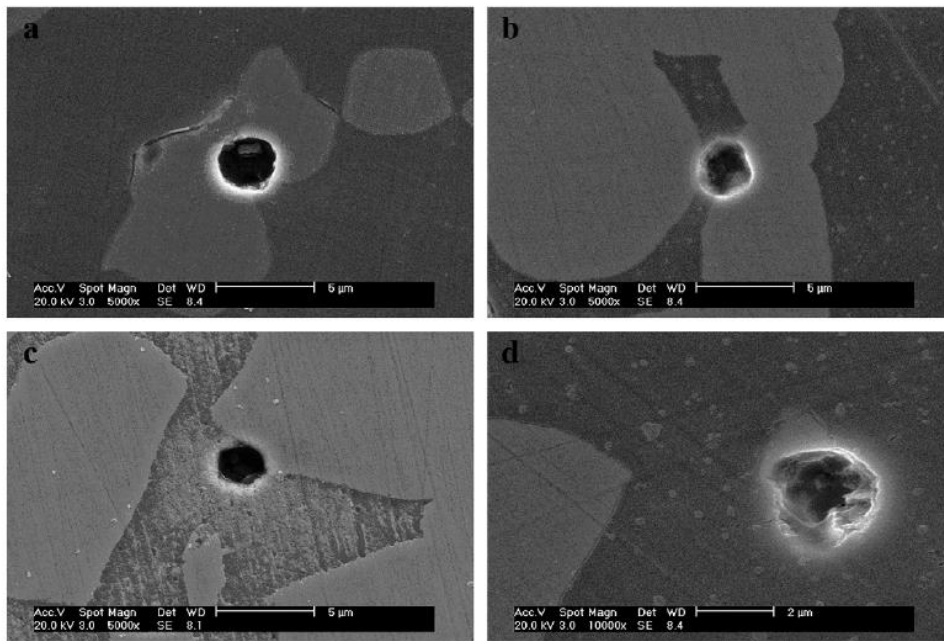


Figura 3.6 - Morfologia do aço super duplex UNS S32750 mostrando o local de nucleação dos pites após diferentes tempos de tratamento térmico: a) 1050°C por 2 horas; b) 1080°C por 2 horas; c) 1100°C por 2 horas; d) 1200°C por 2 horas (42)

#### *Aço duplex UNS S32205 (2205)*

Para aços duplex 2205 a resistência a corrosão por pites foi correlacionada com a temperatura de tratamento térmico (43), como mostrado na Figura 3.7. A faixa de temperatura utilizada foi de 1030°C a 1200°C, por 24 horas seguido de têmpera em água. No teste de corrosão para a determinação do CPT (*Critical Pitting Corrosion*), as amostras foram imersas em 1 mol/L de NaCl. O aumento da temperatura de tratamento térmico correspondeu a um aumento do CTP. Foi observado, Figura 3.7, que a variação de temperatura de 100°C (1050°C a 1150°C) correspondeu a um aumento de 14°C da CTP (de 61°C para 75°C). No entanto para temperaturas mais altas (1200°C) o que corresponde a um aumento de 50°C na temperatura que apresentou o maior CTP, corresponde a uma redução de 9°C (66°C.). Elegendo, portanto, o tratamento termico a 1150°C como aquele que apresenta a melhor resistência à corrosão por pite.

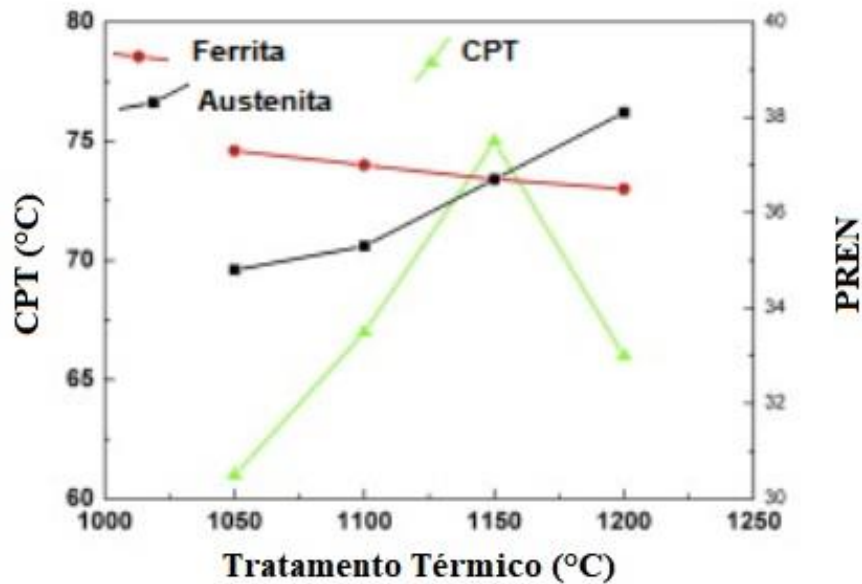


Figura 3.7 - Comportamento da temperatura de recozimento correlacionando com a CPT e o PREN no duplex 2205 (43)

Observa-se que o local de iniciação dos pites varia em acordo com a temperatura. Para temperaturas abaixo de 1150°C a nucleação de pites se iniciou na fase austenita e em inclusões conforme Figura 3.8a e Figura 3.8b; para a temperatura igual a 1200°C ou acima, a nucleação iniciou na fase ferrita, conforme Figura 3.8d e para a temperatura de 1150°C a nucleação se deu no contorno ferrita/austenita, conforme Figura 3.8c. Observa-se que a 1150°C o PREN da austenita e da ferrita são praticamente iguais, como mostrado na Tabela 3.3(43).

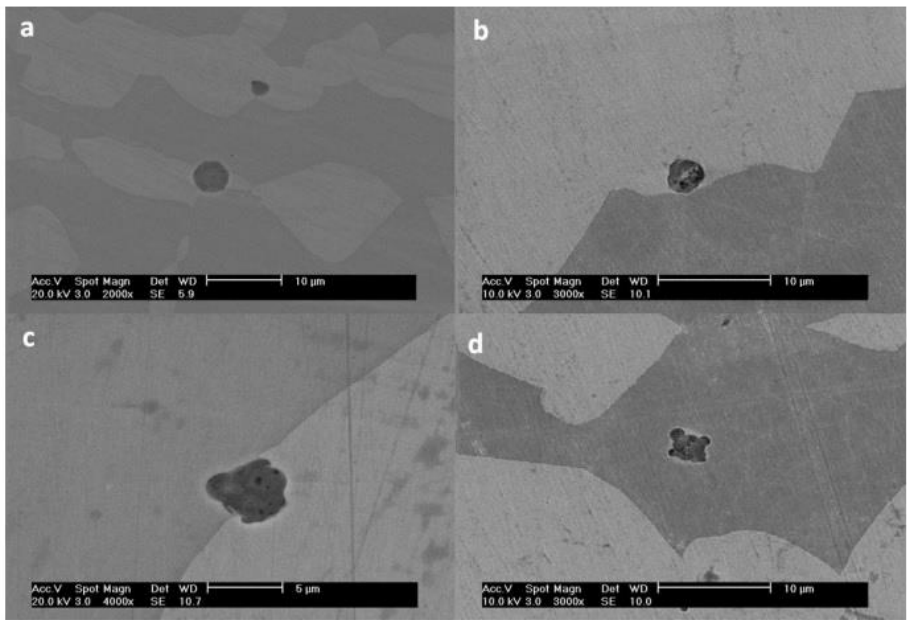


Figura 3.8 - Morfologia do aço duplex UNS S32205 mostrando o local de nucleação dos pites após tratamento térmico: a) 1050°C; b) 1100°C; c) 1150°C; d) 1200°C (43)

Tabela 3.3 - Relação entre a temperatura de Recozimento e o PREN do aço duplex 2205 (43).

Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Fase	Cr (%)	Mo (%)	N (%)	PREN
1050	Ferrita	23,70	3,90	0,05	37,37
	Austenita	20,34	2,48	0,375	34,52
1100	Ferrita	23,68	3,78	0,05	36,95
	Austenita	20,46	2,51	0,392	35,02
1150	Ferrita	23,57	3,71	0,05	36,61
	Austenita	20,97	2,69	0,421	36,58
1200	Ferrita	23,49	3,70	0,05	36,50
	Austenita	21,05	2,61	0,498	37,63

*Aço hiperduplex UNS S32707 (2707)*

No caso do aço hiperduplex 2707 tratado a temperaturas variando entre 1020°C a 1200°C seguido de tempera em água (44). Os testes de resistência à corrosão por pites utilizaram imersão na solução 1mol/L de NaBr.

Um aumento de 80°C da temperatura de tratamento térmico de 1020°C para 1100°C, a CTP aumentou 15,6°C (51,5°C para 67,1°C). Seguindo a tendencia já observada anteriormente, um aumento de 100°C

na temperatura de tratamento térmico para 1200°C corresponde a um decréscimo de 15°C (52,1°C).

Observando a Tabela 3.4, a temperatura de 1100°C apresenta a melhor resistência à corrosão por pites. De acordo com o PREN das fases, para a temperatura de 1080°C, a nucleação de pites ocorreu na fase austenita, conforme Figura 3.9a, em 1100°C, a nucleação ocorreu na fase ferrita, conforme Figura 3.9b. Para a temperatura de 1100°C, o PREN de ambas as fases resultou em valores próximos e com isso, a nucleação de pites costuma ser no contorno ferrita/austenita, conforme Figura 3.9c. A Figura 3.9d mostra um pite mestaestável formado (44).

Tabela 3.4 - Relação entre a temperatura de Recozimento, CPT e o PREN do aço hiperduplex 2707. Adaptado de (44).

Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	CPT (°C)	PREN	
<b>1020</b>	51,5	44,70	Austenita
		47,20	Ferrita
<b>1050</b>	57,0	44,73	Austenita
		46,50	Ferrita
<b>1080</b>	64,1	45,20	Austenita
		45,75	Ferrita
<b>1100</b>	67,1	45,25	Austenita
		45,65	Ferrita
<b>1150</b>	63,1	47,25	Austenita
		44,20	Ferrita
<b>1200</b>	52,1	48,40	Austenita
		44,00	Ferrita

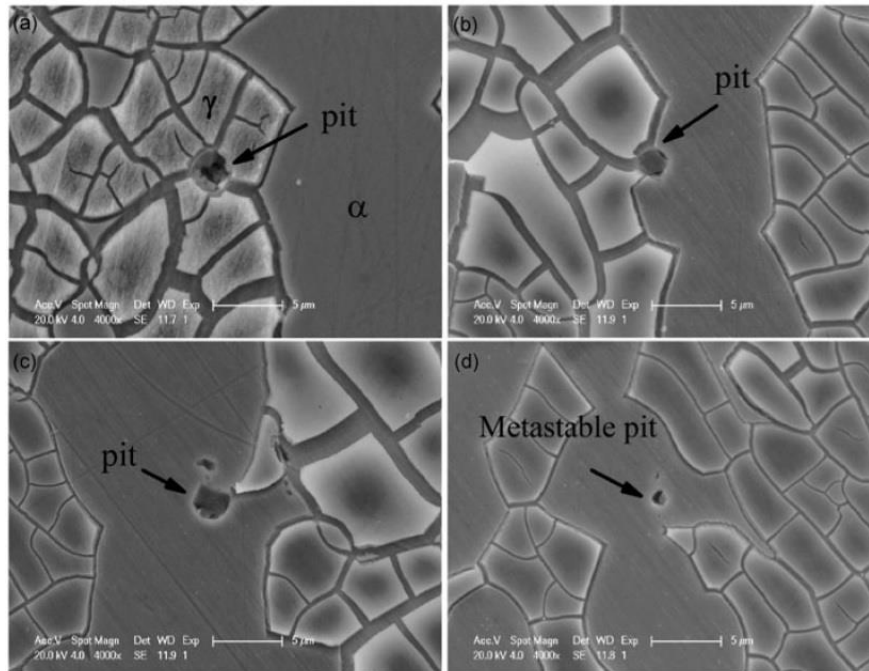


Figura 3.9 - Morfologia do aço hiper duplex UNS S32707 mostrando o local de nucleação dos pites após tratamento térmico: a) 1080°C; b) 1100°C; c) 1150°C; d) pite metaestável (44).

Foi observado também que quando a temperatura de recozimento para solubilização estava abaixo de 1050°C, precipitados como  $\text{Cr}_2\text{N}$  e fase sigma ( $\sigma$ ) foram detectados, tornando-se locais preferenciais para nucleação de pites. Outro fator importante é o tamanho de grão e a fração volumétrica da ferrita e da austenita que mudam de acordo com a mudança da temperatura de de tratamento térmico resultando na baixa resistência à corrosão por pites (44).

### 3.7.2 Efeito de Tratamentos Térmicos no Regime de Paraequilíbrio

O ciclo de soldagem promove mudanças microestruturais, onde a zona termicamente afetada (ZTA), metal de solda e metal de base apresentam diferentes microestruturas. Enquanto a ZTA apresenta regiões que são submetidas a um gradiente de temperatura, na região do metal de solda, durante a solidificação a partir do metal líquido, este se transforma totalmente em ferrita delta ( $\delta$ ) e durante o resfriamento se transforma em austenita. O metal de solda pode apresentar diferentes morfologias da

austenita, ou seja: Austenita alotriomórfica, Austenita de Widmanstatten e Austenita intragranular, conforme Figura 3.10.



Figura 3.10 - Microestrutura do metal de solda do aço inoxidável duplex 2205 soldado. Adaptado de (16).

No caso da Austenita Alotriomórfica ou de contorno de grão, a nucleação ocorre na faixa de temperatura de 1350 – 800°C. A austenita de Widmanstatten, se forma a partir da austenita alotriomórfica, no formato de placas, é enriquecida em Ni e apresenta menor teor de Cr, Mo e N quando comparada à austenita alotriomórfica. A austenita intragranular precipita a temperaturas mais baixas (5).

Deve-se observar que as mudanças microestruturais na ZTA são fundamentalmente dependentes do aporte de calor aplicado (Figura 3.11).

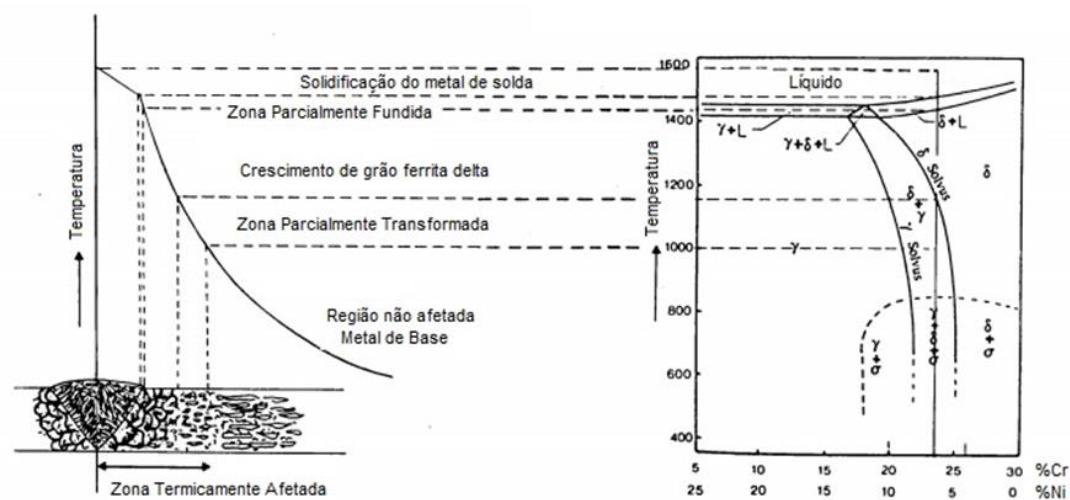


Figura 3.11 - Diagrama esquemático das mudanças microestruturais em cada região de um junta soldada. Adaptado de (15).

Um dos principais desafios na soldagem de aços duplex, são alcançar um equilíbrio entre a fração volumétrica das fases ferrítica e austenítica evitando a formação de fases deletérias, como: carbeto, nitretos, chi e sigma.

Garg e Paulraj (45) investigaram os efeitos dos parâmetros da soldagem TIG (Tungstênio Gás Inerte) ou GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) no comportamento da corrosão entre tubos de aços duplex UNS S31803 (2205) e superduplex UNS S32750 (2507) soldados. A Tabela 3.5 apresenta a composição química dos aços estudados.

Tabela 3.5 - Composição química e PREN dos aços inoxidáveis duplex e superduplex  
Adaptado de (45).

Aço	Composição Química					PREN	Classificação quanto ao valor do PREN
	Cr	Mo	Ni	N	C		
UNS S31803	22,9	3,03	7,92	0,15	0,017	35,15	Baixo PREN
	22,9	3,04	7,63	0,17	0,019	36,30	Alto PREN
UNS S32750	25,1	3,75	8,86	0,21	0,028	41,40	Alto PREN
	25,1	3,71	8,9	0,2	0,016	40,36	Baixo PREN

Esse trabalho foi dividido em duas partes. A primeira parte foi a realização da soldagem variando o aporte de calor (0,75 – 1,25 kJ/mm), o gás de proteção / gás de purga (mistura de argônio e nitrogênio) e a temperatura entre passes (100 – 140°C). A segunda parte foi observar o efeito do gás de proteção e da temperatura entre passes nas propriedades de corrosão dos aços envolvidos. A Tabela 3.6 apresenta os parâmetros de soldagem utilizados.

Tabela 3.6 - Parâmetros de soldagem utilizados no aço duplex e superduplex. Adaptado de (45).

<b>AÇO DUPLEX 2205</b>			
<b>Condição</b>	<b>Gás de Proteção</b>	<b>Gás de purga</b>	<b>Temperatura entre passes (°C)</b>
1	Ar + 2% N	Ar + 2% N	120
2	Ar + 5% N	Ar + 2% N	120
3	Ar + 2% N	Ar + 5% N	120
4	Ar + 2% N	Ar + 2% N	160
<b>AÇO SUPERDUPLEX 2507</b>			
<b>Condição</b>	<b>Gás de Proteção</b>	<b>Gás de purga</b>	<b>Temperatura entre passes (°C)</b>
1	Ar + 2% N	Ar + 2% N	120
2	Ar + 5% N	Ar + 2% N	120
3	Ar + 2% N	Ar + 5% N	120
4	Ar + 2% N	Ar + 2% N	160

A Figura 3.12 mostra a microestrutura da superfície exposta do cordão de solda e da raiz da solda. As regiões de raiz de solda forma submetidas a reaquecimentos durante passes de solda. Com isso, se obteve a formação da austenita intragranular e austenita secundária acicular. Esse reaquecimento da região da raiz de solda foi o que motivou a formação da austenita secundária. Na superfície exposta do cordão de solda teve a formação de austenita de contorno de grão e austenita de Widmanstatten na matriz de ferrita.

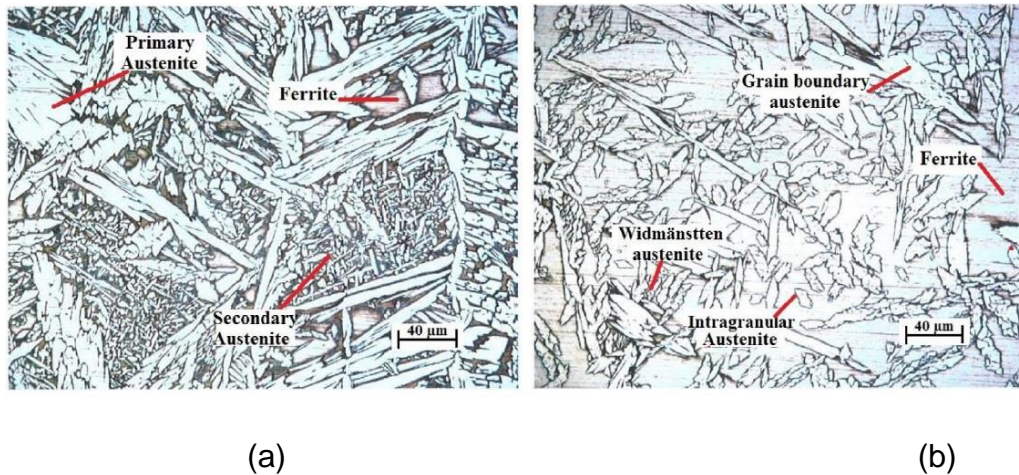


Figura 3.12 - Imagem de microscopia ótica mostrando a microestrutura dos aços duplex e superduplex. (a) região da raiz de solda e (b) superfície exposta do cordão de solda. Adaptado de (45).

Quando a soldagem foi realizada com maior aporte térmico ( $\geq 1,15\text{kJ/mm}$ ) ou seja, taxa de resfriamento mais lenta, maior foi quantidade de austenita formada e o seu tamanho de grão. Para um menor aporte térmico ( $\leq 1,15\text{kJ/mm}$ ), taxa de resfriamento mais rápida, menor a quantidade de austenita e grãos mais finos. É possível observar essa microestrutura para ambos os aços na Figura 3.13.

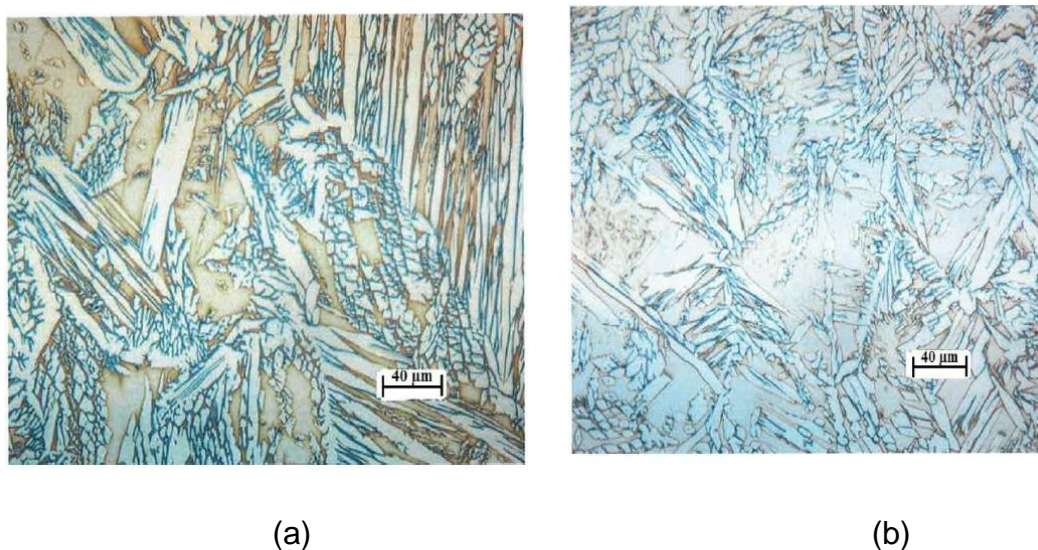


Figura 3.13 - Imagem de microscopia ótica mostrando a variação da microestrutura na superfície exposta do cordão de solda em função do aporte de calor para os aços duplex e superduplex. (a) elevado aporte térmico e (b) baixo aporte térmico. Adaptado de (45).

Na região da ZTA (zona termicamente afetada) a microestrutura dos aços duplex e superduplex mostra um aumento no tamanho de grão da ferrita devido a recristalização e houve a formação de austenita intra e intergranular. A fração volumétrica de ferrita é maior na ZTA do que na região da solda.

Amostras desses aços duplex e superduplex foram submetidas também a teste de corrosão, o teste ASTM G48 para verificar a suscetibilidade dessas ligas ao ataque de corrosão por pites. As amostras dos aços duplex e superduplex foram divididas em dois grupos: para o aço duplex ela foi dividida em amostras que passaram pelo teste por um período de 24 horas a uma temperatura constante de  $(22\pm1)^{\circ}\text{C}$  e a  $(28\pm1)^{\circ}\text{C}$ . Para o aço superduplex a temperatura foi de  $(35\pm1)^{\circ}\text{C}$  e  $(40\pm1)^{\circ}$  também por 24 horas. Após essas 24 horas as amostras passaram pelo processo de limpeza e foi observada quanto à presença de pites. A Tabela 3.7 e a Tabela 3.8 apresentam os resultados do teste de corrosão para ambos os aços em função do valor do PREN e do aporte térmico.

Tabela 3.7 - Valores do teste de corrosão realizado no aço duplex UNS S31801 (2205) em função da classificação do PREN e do aporte térmico. Adaptado de (45).

Aço	Classificação quanto ao valor do PREN	Taxa de corrosão à 22°C	Taxa de corrosão à 28°C	Aporte térmico
		(g/m <sup>2</sup> . dia)	(g/m <sup>2</sup> . dia)	(kJ/mm)
UNS S31803	Baixo PREN	0,25	2,65	1,05
		0,311	3,95	1,1
		0,40	6,11	1,15
		0,591	7,63	1,2
	Alto PREN	0,099	1,96	1
		0,103	2,39	1,05
		0,111	3,45	1,1
		0,559	4,65	1,15

Tabela 3.8 - Valores do teste de corrosão realizado no aço superduplex UNS S32750 em função da classificação do PREN e do aporte térmico. Adaptado de (45).

Aço	Classificação quanto ao valor do PREN	Taxa de corrosão à 35°C	Taxa de corrosão à 40°C	Aporte térmico
		(g/m <sup>2</sup> . dia)	(g/m <sup>2</sup> . dia)	(kJ/mm)
UNS S32750	Baixo PREN	0,127	1,148	0,95
		0,139	2,046	1,05
		0,198	2,731	1,15
		0,246	4,842	1,25
	Alto PREN	0,091	1,391	0,75
		0,103	1,928	1
		0,178	2,364	1,1
		0,236	3,687	1,2

De acordo com as tabelas apresentadas acima é possível observar que a taxa de corrosão aumenta com o aumento do aporte de calor, pois a região da solda atinge uma temperatura que se torna propensa a formação de intermetálicos e com isso causando a quebra desse filme passivo levando a formação de pites. A incidência dos pites ocorreu na temperatura de 28°C para o aço duplex e a 40°C para o aço super duplex. Isso se deu devido a perda de peso de acordo com o teste ASTM G48. Se a perda for superior a 1g/m<sup>2</sup>. dia, o pite iniciado torna-se estável (45).

A Tabela 3.9 e a Tabela 3.10 apresentam os resultados do teste de corrosão para ambos os aços em função do gás de proteção / gás de purga e a temperatura entre passes de solda.

Tabela 3.9 - Valores do teste de corrosão realizado no aço duplex UNS S31801 (2205) em função do gás de proteção / gás de purga e temperatura entre passes. Adaptado de (45).

Aço	condição	Gás de proteção	Gás de purga	Aporte Térmico	Temperatura entre passes	Taxa de corrosão à 22°C	Taxa de corrosão à 28°C
				(kJ/mm)	(°C)	(g/m². dia)	(g/m². dia)
UNS S31803	1	Ar + 2% N	Ar + 2% N	1,05	120	0,25	2,65
	2	Ar + 5% N	Ar + 2% N	1,05	120	0,124	1,64
	3	Ar + 2% N	Ar + 5% N	1,05	120	0,179	1,68
	4	Ar + 2% N	Ar + 2% N	1,05	160	0,768	4,49

Tabela 3.10 - Valores do teste de corrosão realizado no aço superduplex UNS S32750 em função do gás de proteção / gás de purga e temperatura entre passes. Adaptado de (45).

Aço	Condição	Gás de proteção	Gás de purga	Aporte Térmico	Temperatura entre passes	Taxa de corrosão à 35°C	Taxa de corrosão à 40°C
				(kJ/mm)	(°C)	(g/m². dia)	(g/m². dia)
UNS S32750	1	Ar + 2% N	Ar + 2% N	0,95	120	0,127	1,148
	2	Ar + 5% N	Ar + 2% N	0,95	120	0,0968	0,945
	3	Ar + 2% N	Ar + 5% N	0,95	120	0,0984	0,958
	4	Ar + 2% N	Ar + 2% N	0,95	160	0,678	5,92

Quanto ao efeito do gás de proteção e a temperatura entre passes na resistência à corrosão, foi possível observar que a adição de uma maior quantidade de nitrogênio na mistura do gás resultou em melhores efeitos na resistência à corrosão devido ao balanço das fases ferrita e austenita. O aumento da temperatura entre os passes, aumentou a taxa de corrosão por pites. Foi também possível observar que a resistência à corrosão individual das fases foi melhorada devido à um melhor particionamento dos elementos em cada fase. E com o aumento da temperatura entre passes, houve um aumento na taxa de corrosão por pites. A Tabela 3.11 apresenta todas essas observações citadas.

Tabela 3.11 - Valores do PREN e da composição química de cada fase. Adaptado de (45).

Aço	Fase	Cr	Mo	Ni	N	PREN
<b>UNS S31803</b>	$\alpha$	22,30	3,32	7,87	0,05	34,05
<b>Maior taxa de corrosão</b>	$\gamma$	21,93	2,81	7,96	0,22	34,72
	$\gamma_2$	11,52	0,90	8,10	0,20	17,69
<b>Menor taxa de corrosão</b>	$\alpha$	24,12	3,24	7,35	0,05	35,61
	$\gamma$	21,70	2,74	7,81	0,27	35,06
	$\gamma_2$	12,86	0,96	8,12	0,23	19,70
<b>UNS S32750</b>						
<b>Maior taxa de corrosão</b>	$\alpha$	25,24	3,82	8,52	0,05	38,64
	$\gamma$	23,12	3,52	8,82	0,39	40,97
	$\gamma_2$	14,08	1,11	8,76	0,32	22,86
<b>Menor taxa de corrosão</b>	$\alpha$	25,15	3,92	8,52	0,05	38,88
	$\gamma$	23,46	3,64	8,72	0,35	41,07
	$\gamma_2$	14,24	1,23	8,74	0,31	23,25

A partir desses dados apresentados foi possível observar que a região da raiz de solda apresentou uma maior suscetibilidade aos pites quando comparada com a superfície externa do cordão de solda. Isso se deve à precipitação da austenita secundária e fases intermetálicas devidos aos múltiplos ciclos de aquecimento repetitivos. O aumento do teor de nitrogênio, numa faixa de 2%, no gás de proteção, proporciona uma microestrutura balanceada resultando numa melhor resistência à corrosão (45).

Para se obter melhores propriedades de corrosão para ambos os aços o aporte de calor utilizando deve ser entre (0,75 – 1,1kJ/mm), o gás de proteção deve conter (Ar + 2%N) e uma temperatura entre passes de 120°C (45).

Haghdadi e associados (46) utilizando aço duplex 2205, tratou termicamente a 1370 °C por 40 minutos em forno mufla, utilizando atmosfera de argônio. a 1370 °C por 40 minutos. Estes parâmetros

permitiram obter a ferritização completa (ferrita delta). Posteriormente, o material foi resfriado dentro do forno por 48 horas a uma taxa de resfriamento de aproximadamente  $0,002^{\circ}\text{C/s}$ , até a temperatura de  $970^{\circ}\text{C}$ . Em seguida foi aplicado um resfriamento rápido, em água, com o objetivo de evitar a precipitação de fases deletérias como sigma ( $\sigma$ ), Chi ( $\chi$ ) e nitreto de cromo ( $\text{CrN}$ ), porque essas fases precipitam abaixo de  $950^{\circ}\text{C}$ . Figura 3.14 apresenta a imagem por EBSD da microestrutura de austenita equiaxial numa matriz de ferrita delta (46). Para o tratamento a  $1370^{\circ}\text{C}$  e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente, (Figura 3.15), imagem por EBSD da microestrutura obtida, mostra a presença de austenita de Widmanstatten numa matriz de ferrita delta.

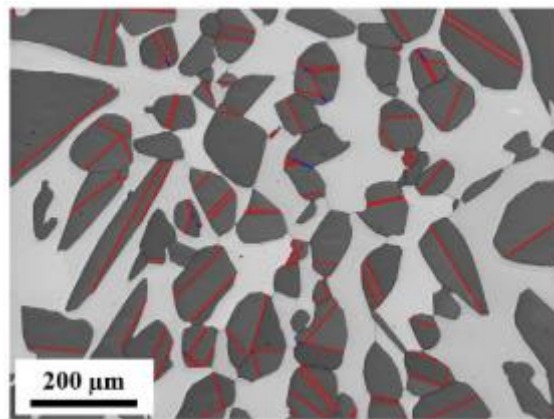


Figura 3.14 - Imagem obtida por EBSD do aço duplex 2205 mostrando os grãos equiaxiais de austenita. As regiões cinza escuro e claro são austenita e ferrita, respectivamente. Adaptado de (46).

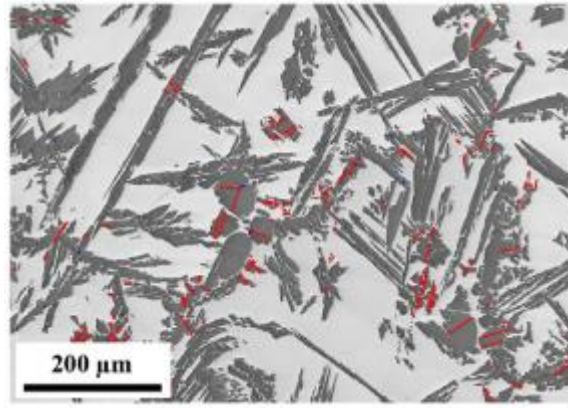


Figura 3.15 – Microestrutura do aço duplex 2205 obtida por EBSD mostrando os grãos de austenita de Widmanstätten que são representados pelos grãos cinza escuro.

Adaptado de (46).

A rota de transformação de fase é influenciada pela taxa de resfriamento a qual afeta significativamente a morfologia da microestrutura obtida durante a transformação de ferrita para austenita. Para um resfriamento lento, a morfologia dos grãos de austenita são equiaxiais. Isso ocorre porque há tempo para ocorrer recristalização da austenita. No caso do resfriamento rápido não há tempo para recristalização dos grãos de austenita os quais apresentam uma morfologia alongada, sendo denominada austenita de Widmanstätten (46).

### 3.8 Resistência a Corrosão

A ferrita e austenita contribuem de forma diferenciada na resistência à corrosão. A presença dos elementos cromo e molibdênio torna a fase ferrita mais resistente a corrosão em relação a austenita. Mas a medida que o teor de níquel aumenta na austenita, é possível aumentar a resistência à corrosão da austenita proporcionando um balanço entre as duas fases, fazendo com que os aços duplex tenham excelentes propriedades de resistência à corrosão (7).

Essa resistência é determinada pela formação de uma camada passiva como já anteriormente mencionado, essa camada passiva é formada a partir da reação do cromo, elemento presente na liga com o oxigênio do

ar, formando um filme fino e aderente que protege a superfície do aço do ataque corrosivo do meio.

### 3.8.1 Corrosão por Pites

É caracterizada por um ataque na forma de pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, formando cavidades (18). Pode ser iniciada através de ambientes que contenham elevada concentração de cloretos, baixa concentração de oxigênio e em termos microestruturais a precipitação de segunda fase pode contribuir.

Dentre os mais diversos mecanismos para iniciar uma corrosão por pites, um deles é em um meio onde contém uma elevada quantidade de íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ). Esses íons são adsorvidos na superfície metálica ocasionando uma elevada concentração levando a quebra de ligações da camada passiva formando assim, uma região anódica localizada enquanto uma área no interior do material torna-se catódica (28).

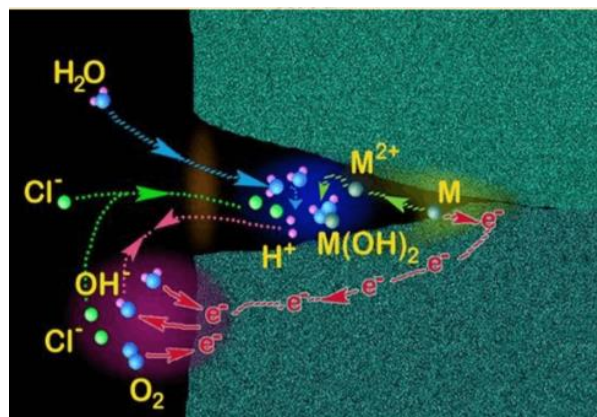


Figura 3.16 - Esquema do processo de formação da corrosão por pites. Adaptado de (29).

### 3.9 Relação entre a corrosão por pites e a orientação cristalográfica

#### 3.9.1 Sobre as relações de Orientação

O estudo das transformações de fase no estado sólido e os fatores que as influenciam são extremamente importantes para o controle das propriedades de uma liga. Dentre esses fatores pode-se destacar as relações de orientação entre as fases.

Quando ocorrem transformações de fases, a energia interfacial possui um peso significativo na cinética de transformação, de forma que algumas combinações de orientação são mais energeticamente favoráveis. Avaliando a equação 2 que descreve a nucleação heterogênea, pode-se identificar a contribuição da interface no processo. Essas interfaces mostram como podem influenciar na nucleação de novas fases.

$$\Delta G_{het} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta Gd$$

Onde:

$\Delta G_{het}$  = energia livre necessária para a nucleação heterogênea

$V$  = volume criado

$\Delta G_v$  = energia livre de volume

$\Delta G_s$  = desajuste por energia de deformação (energia livre)

$A$  = área criada

$\gamma$  = energia interfacial

$\Delta Gd$  = energia livre do defeito

Durante o tratamento térmico a nucleação ocorre preferencialmente em interfaces que possuem baixa energia. Os grãos que nucleiam primeiro crescem e formam a textura final a qual apresentará uma relação de orientação entre as fases ferrita e austenita nos aços inoxidáveis duplex.

A relação de orientação pode ser definida como sendo a relação entre planos e direções específicas de dois cristais. As relações de orientação mais frequentes em aços duplex são: Kurdjumov-Sachs (K-S), Nishiyama-Wassermann (N-W) e Bain (B).

Na Tabela 3.12 é apresentada as relações de orientação com seus respectivos planos e direções e par eixo-ângulo.

Tabela 3.12 - Relações de orientação encontradas nos aços duplex. Adaptado de (19).

RELAÇÃO DE ORIENTAÇÃO	PLANOS E DIREÇÕES	PAR EIXO-ÂNGULO
Kurdjumov-Sachs (K-S)	$\{111\}_{\text{CFC}} // \{110\}_{\text{CCC}}$ $\langle 110 \rangle_{\text{CFC}} // \langle 111 \rangle_{\text{CCC}}$	$\langle 0,968 \ 0,178$ $0,178 \rangle$ $42,85^\circ$
Nishiyama-Wasserman (N-W)	$\{111\}_{\text{CFC}} // \{110\}_{\text{CCC}}$ $\langle 112 \rangle_{\text{CFC}} // \langle 110 \rangle_{\text{CCC}}$	$\langle 0,976 \ 0,083$ $0,201 \rangle$ $45,98^\circ$
Bain (B)	$\{100\}_{\text{CFC}} // \{100\}_{\text{CCC}}$ $\langle 100 \rangle_{\text{CFC}} // \langle 110 \rangle_{\text{CCC}}$	$\langle 1 \ 0 \ 0 \rangle$ $45^\circ$

Kruger em 1959 foi um dos pioneiros a observar relação entre a formação de pites com a orientação cristalográfica no Fe CCC. Monocristais de Fe foram submergidos em água destilada e observada a densidade de pites, a qual se reduzia segundo uma determinada ordem cristalográfica das famílias de planos descrita por  $\{110\} > \{100\} > \{111\}$ . Essa relação também é válida para materiais policristalinos. A Figura 3.17 (30), mostra de modo esquemático a relação entre os pites e a orientação cristalográfica representada pelo triângulo estereográfico.

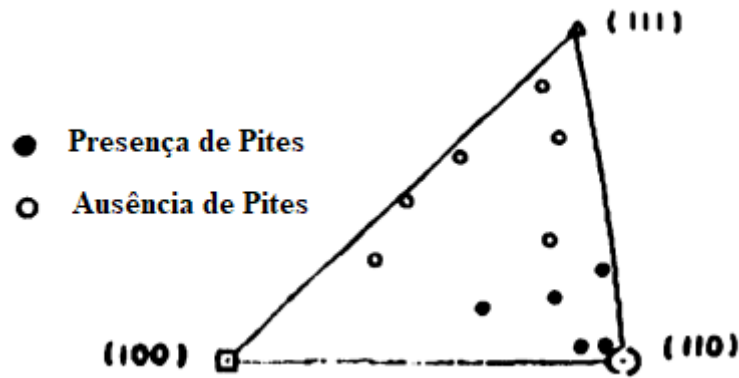


Figura 3.17 – Representação do triângulo estereográfico mostrando a tendência de formação de pites no policristal de Fe CCC em água destilada. Adaptado de (30).

### 3.9.2 Correlação da microestrutura com a corrosão

Foi observado (20) que na condição de como recebido, o aço duplex indica uma possível atividade microgalvânica entre a ferrita e a austenita. Onde a ferrita se comporta como o anodo e a austenita como o catodo. Isso ocorre devido a ferrita ser eletroquimicamente mais ativa que a austenita.

Após tratamento térmico, onde pode ocorrer a formação de fases secundárias com a seguinte cronologia, sigma ( $\sigma$ ), Chi ( $\chi$ ), nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ). A formação da fase sigma ocorreu entre 600-1000°C a partir da reação eutetóide:  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ , a qual resulta da segregação de Cr e Mo na interface ferrita/austenita.

A região adjacente à fase sigma, a matriz de ferrita, é empobrecida de Cr e Mo resultando na formação da austenita secundária ( $\gamma_2$ ), que por sua vez, influencia na precipitação da fase Chi ( $\chi$ ). Essa fase também é enriquecida em Cr e Mo (20).

No resfriamento ocorre a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  e/ou  $\text{CrN}$  originado a partir da ferrita supersaturada em N. Esta precipitação pode ocorrer também durante tratamento isotérmico na faixa de temperatura entre 700-900°C, onde os precipitados se formam nos contornos de grão ferrita/ferrita e na interface ferrita/austenita. Ambos os nitretos de Cr são enriquecidos em Cr, N, Fe e Mo, porém o  $\text{Cr}_2\text{N}$  mais enriquecido em Cr.

Portanto, as regiões adjacentes a fase sigma ( $\sigma$ ), fase Chi ( $\chi$ ), nitretos e austenita secundária tornam-se empobrecida em Cr e Mo resultando em regiões propensas ao surgimento de uma atividade eletroquímica ocasionando a redução da resistência à corrosão, ou seja, essas regiões teriam o comportamento anódico e as fases secundárias comportamento catódico (20).

A partir de um tratamento térmico de envelhecimento a 750°C por 5 horas seguido de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente, foi possível observar a precipitação de fases secundárias no aço 2205 (9). Foi observada uma fração considerável da presença de fases como sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ), nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ), como mostrado na Figura 3.18 (10).

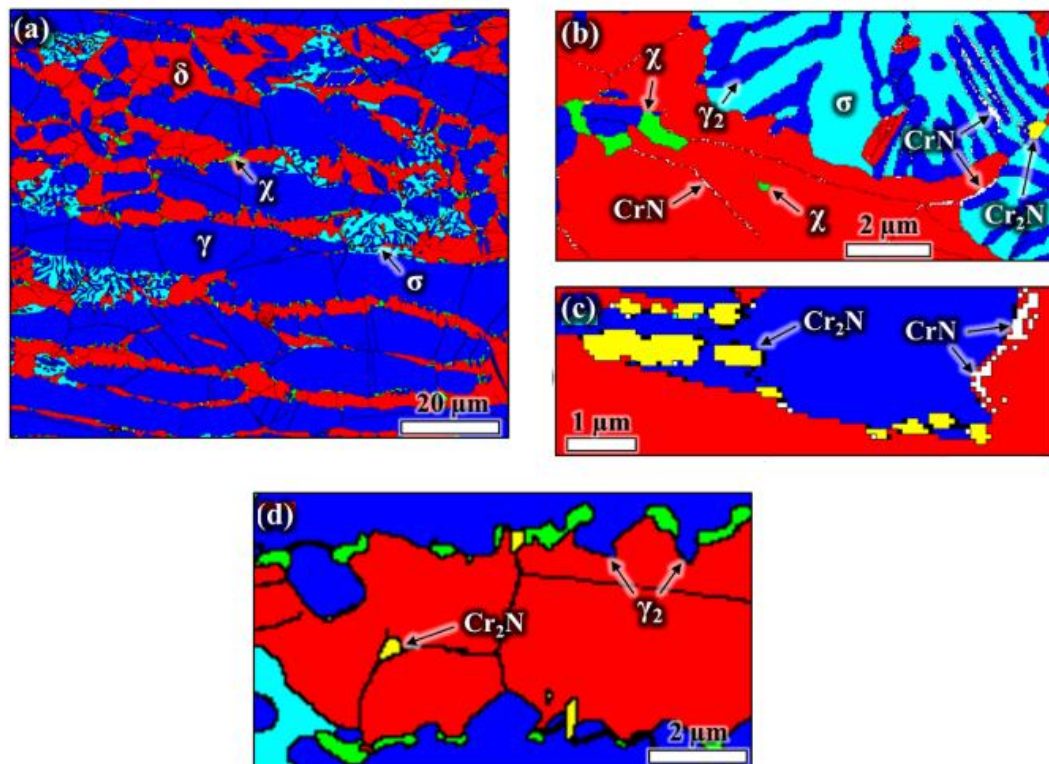


Figura 3.18 - Mapas de EBSD mostrando a microestrutura presente no aço duplex 2205 após tratamento térmico a 750°C por 5h: (a) ferrita ( $\delta$ ), austenita ( $\gamma$ ), chi ( $\chi$ ) e sigma ( $\sigma$ ); (b), (c) e (d) regiões de (a) mostrando detalhadamente a presença de nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ). Adaptado de (10).

### 3.10 EBSD – Electron Backscatter Diffraction (Difração de elétrons retroespalhados)

Técnica que permite identificar a orientação cristalográfica em um determinado ponto ou em uma determinada área da microestrutura. Também é possível obter informações de tamanho de grão, textura, identificação e distribuição de fase através de mapas (31).

O princípio da análise por EBSD está embasada na emissão de um feixe de elétrons incidente na superfície da amostra em estudo, conforme podemos observar na Figura 3.19.

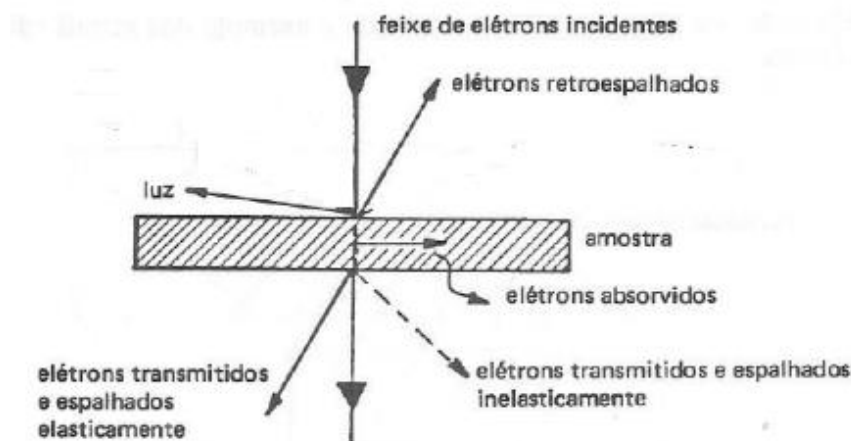


Figura 3.19 - Desenho esquemático mostrando a interação do feixe de elétrons na superfície de uma amostra e a formação dos elétrons retroespalhados. Adaptado de (48).

Os elétrons retroespalhados possuem praticamente a mesma energia dos elétrons de feixe incidente, são provenientes de maior profundidade e são os únicos que possuem energia suficiente para causar luminescência numa tela de fósforo e contribuir para a formação da imagem de difração. A sua emissão depende de três fatores: número atômico, a preparação da amostra, ângulo entre a normal à amostra e o feixe incidente e da energia (48).

A superfície da amostra deve estar plana, polida e posicionada com uma inclinação de  $70^\circ$  em relação ao feixe incidente. O feixe interage com os átomos da superfície promovendo assim, a difração.

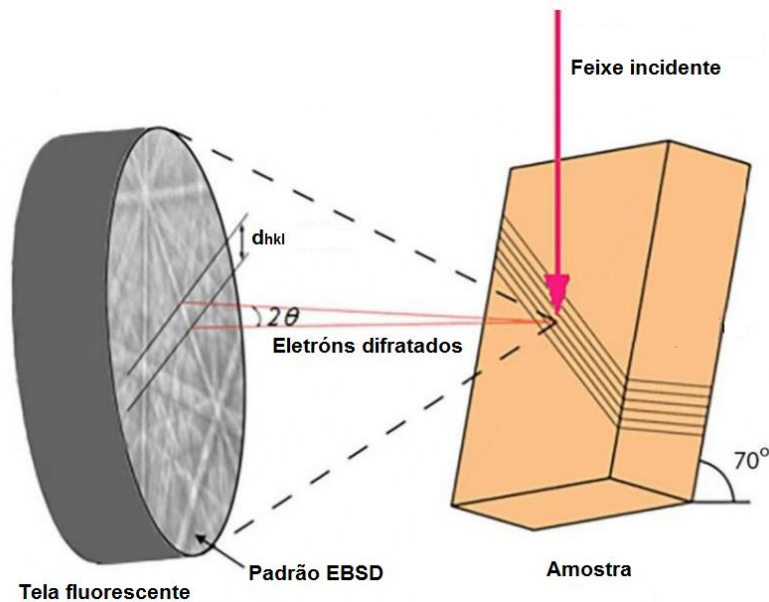


Figura 3.20 - Desenho esquemático da geometria utilizada na técnica de EBSD.

Os elétrons retroespalhados que satisfazem a Lei de Bragg dão origem a dois cones de difração: um proveniente do lado superior do plano e o outro proveniente do lado inferior. A abertura deste cone está relacionada com o ângulo de Bragg, se o ângulo de Bragg é pequeno, o ângulo de abertura do cone é grande (47).

A interseção do cone com um plano de projeção resulta em uma série de linhas paralelas, as linhas de Kikuchi. Cada banda ou cada par de linhas paralelas representa um plano cristalográfico em particular. O padrão é capturado através de uma tela fluorescente e uma câmera e posteriormente indexado com base na espessura e ângulo entre as bandas resultando na figura de difração. (31,32,33,34, 49) ( Figura 3.21).

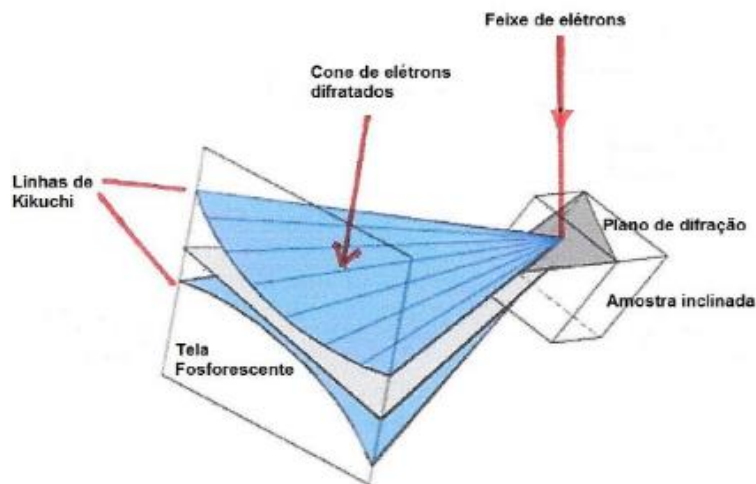


Figura 3.21 - Diagrama esquemático mostrando a formação de um par de linhas de Kikuchi. Adaptado de (49).

A distância entre cada par de linhas formado, é inversamente proporcional ao espaçamento interplanar da respectiva família de planos. Em alguns pontos é possível observar que vários pares de linhas se interceptam, conforme

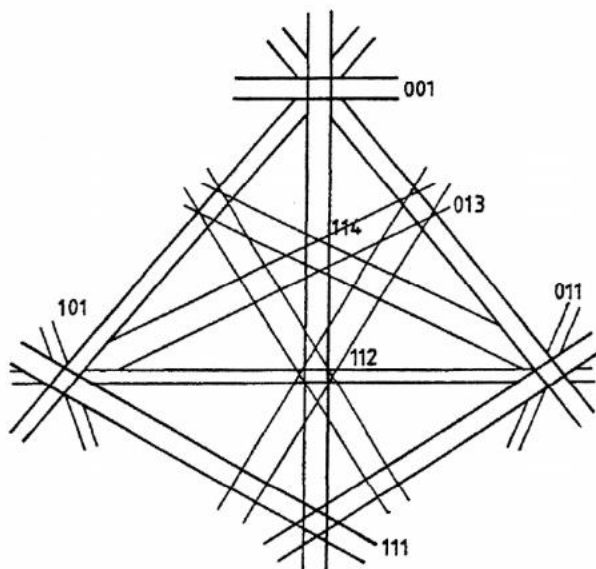


Figura 3.22 - Diagrama esquemático mostrando a difração de um cristal com estrutura CFC. Adaptado de (50).

As principais análises utilizadas pela técnica de EBSD são: orientação de grãos, identificação de fases, orientação cristalográfica. A Figura 3.23 apresenta um exemplo da aplicação da técnica de EBSD.

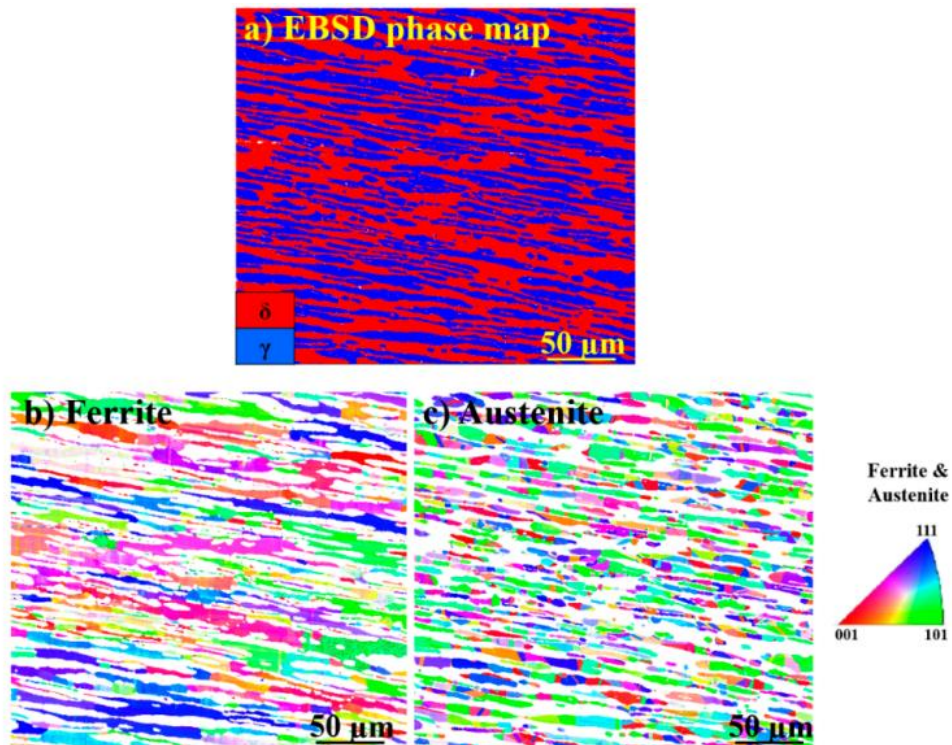


Figura 3.23 - Exemplo da aplicação da técnica de EBSD. (a) Mapa de fase do aço superduplex UNS S32750 na condição sem tratamento térmico; (b,c) Figura de polo inversa das fases ferrita e austenita, respectivamente. Adaptado de (51).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

**Observação:** os tratamentos térmicos, as simulações e os ensaios de corrosão foram realizados por trabalhos anteriores, pertencente ao mesmo Grupo de Pesquisa, conforme as referências mencionadas. O objetivo desta tese foi avaliar a influência destes ciclos térmicos nas relações de orientação e correlacionar com a corrosão localizada, utilizando as mesmas amostras antes analisadas.

### 4.1 MATERIAL

#### 4.1.1 Composição química

Este trabalho de tese aborda o efeito dos ciclos térmicos, em equilíbrio e em paraequilíbrio em aços inoxidáveis. A Tabela 4.1 mostra a composição química dos aços estudados.

Tabela 4.1 - Composição química dos aços estudados.

	Especificação UNS		
Aço	S32205	S32750	S33207
Elemento	Composição Química (%)		
C	≤0,030	0,026	0,021
Cr	22	25,60	29,82
Ni	5	6,40	7,31
Mo	3,2	3,54	3,45
N	0,18	0,22	0,33
Mn	≤2,0	0,86	0,71
Si	≤1,0	0,30	0,322
P	≤0,030	-	0,013

Cu	-	-	0,151
S	≤0,015	-	0,0052

#### 4.1.2 Descrição dos aços na condição de como recebido

O aço **UNS S32205**, duplex foi fornecido na forma de tubo sem costura fabricado de acordo com a norma ASTM A790 (52) com 8mm de espessura e 8 polegadas de diâmetro externo. A norma estabelece que os tubos deverão ser fornecidos na condição de tratado termicamente, em conformidade com a tabela a seguir (53):

Tabela 4.2 - Tratamento térmico dos tubos S32205 durante o processo de fabricação de acordo com a norma ASTM A790. Adaptado de (53).

Designação UNS	Temperatura (°C)	Têmpera
S32205	1020-1100	Resfriamento rápido em ar ou água

Como alternativa ao tratamento térmico final, para o tubo sem costura, um forno contínuo ou de carga (batch-type) foi utilizado, seguido por deformação a quente. A temperatura não deve ser menor do que a temperatura mínima do tratamento de solubilização. Os tubos podem ser temperados individualmente em água ou resfriados rapidamente por outros meios (53). Conforme informação do fabricante estes tubos foram recozidos e temperados, porém as temperaturas exatas não foram fornecidas.

O aço **UNS S32750**, super duplex, foi fornecido na forma de chapa, e conforme informação do fabricante essas chapas foram recozidas e temperadas, porém as temperaturas exatas não foram fornecidas. E, o aço comercial **UNS S33207**, hiper duplex foi fornecido na forma de tubo.

#### 4.1.3 Amostragem

Será descrito como as amostras foram obtidas para cada um dos aços submetidos aos ciclos térmicos em regime de equilíbrio e para equilíbrio.

- Aço Duplex UNS S32205

Os corpos de prova foram usinados de acordo com as dimensões indicadas na Figura 4.1 e seus valores estão dados em milímetros (mm). Foram usados corpos de prova com 10mm e com 20mm de *free span*. Os corpos de prova com 10mm de *free span*, foram usados somente nas simulações de 1kJ/mm. Para um baixo aporte de calor, a execução de alta velocidade de resfriamento necessita utilizar corpos de prova com menor massa, ou seja, mais curtos. Já os corpos de prova com 20mm de *free span* foram utilizados nas simulações de 1,5 e 3,0 kJ/mm (53).

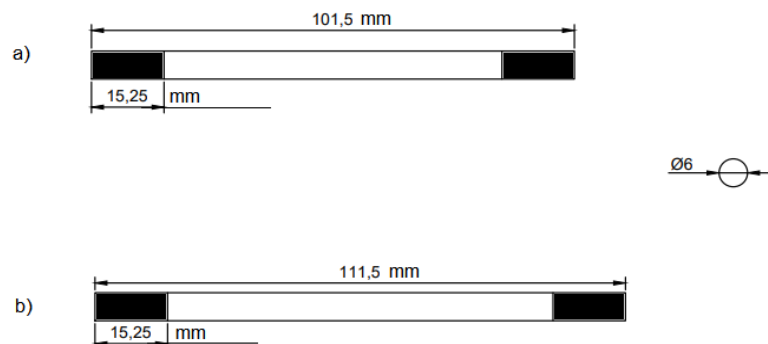


Figura 4.1 - Geometria dos corpos de prova simulados na Gleeble. (a) 10 mm de *free span* (b) 20 mm de *free span*.

- Aço Super Duplex UNS S2750

Para este aço foram confeccionadas amostras com dimensões 1,5x1,5x1,0 cm, as quais foram encapsuladas em tubos de quartzo contendo atmosfera inerte de Argônio. As amostras encapsuladas foram submetidas a tratamento térmico em forno de mufla.

Corpos de prova cilíndricos foram usinados para os ensaios de simulação térmica. Foram utilizados corpos de prova com 10mm de *free span* conforme Figura 4.2, onde as dimensões estão em milímetros (mm).

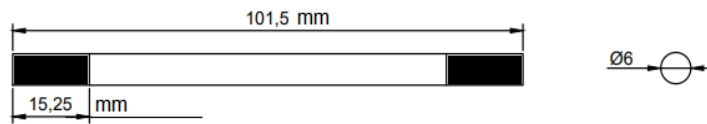


Figura 4.2 - Geometria dos corpos de prova simulados na Gleeble.

- Aço Hiper Duplex UNS S33207

O tratamento térmico foi realizado em forno tubular em amostras com dimensão de 1cm<sup>3</sup>, obtidas por meio de cortes por eletroerosão. Todas as amostras tratadas foram previamente encapsuladas em tubos de quartzo com atmosfera inerte de Argônio.

## 4.2 CICLOS TÉRMICOS

Nesta seção serão descritos os tipos de ciclo térmico que foram aplicados a cada um dos aços estudados.

### 4.2.1 Aço Duplex UNS S32205

#### 4.2.1.1 Simulação da Zona Termicamente Afetada (ZTA) ou Regime de Paraequilíbrio

As simulações da ZTA foram obtidas por meio do simulador térmico Gleeble, utilizando a configuração de curva do tipo Rykalin-2D. Os parâmetros necessários para obter a simulação da ZTA incluem as propriedades do material, como por exemplo:

**Densidade ( $\rho$ ) = 7,8 g/cm<sup>3</sup>**

**Calor específico (c) = 0,68 J / (g °C)**

**Condutibilidade térmica ( $\lambda$ ) = 0,22 W / (m °C)**

O termopar utilizado foi do tipo *k* (níquel-cromo e alumínio-cromo) e trabalha na faixa de temperatura de -200 a 1372°C, com sensibilidade de 41  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . Os ciclos térmicos foram programados usando uma taxa de aquecimento de 350°C/s desde a temperatura ambiente (25°C) até a temperatura de pico 1350°C (temperatura obtida experimentalmente na qual se buscava a ferritização completa do aço seguindo os resultados calculados obtidos pelo *Thermo-Calc Software*). O tempo de permanência foi de 2 segundos (53)

As taxas de resfriamento segundo o modelo Rykalin-2D foram programadas para dois grupos de corpos de prova. O primeiro grupo foi resfriado até 500°C. Nesta temperatura foi considerado o processo de formação da austenita, seguido de uma têmpera em água até a temperatura ambiente. Para esse grupo foram simuladas as ZTAs com aportes de calor 1,5 e 3,0 kJ/mm (53).

O segundo grupo de corpos de prova foi resfriado segundo o modelo Rykalin-2D até 250°C (considera-se que nesta temperatura os processos de transformações de fases estão finalizados), seguido de têmpera até a temperatura ambiente (25°C). Para esse grupo as ZTAs foram simuladas com aportes de calor 1,0 e 3,0 kJ/mm (53).

A Tabela 4.3 mostra a identificação dos corpos de prova dos dois grupos de resfriamento. A amostra Sem Tratamento Térmico, recebeu a sigla com a identificação STT, correspondendo a condição de como recebido (53).

Tabela 4.3 - Identificação dos corpos de prova submetidos ao regime de paraequilíbrio (53).

Grupo	Aporte (kJ/mm)
500°C	1,5
	3,0
250°C	1,0
	3,0

As taxas de resfriamento foram obtidas das curvas simuladas para os dois grupos (500°C e 250°C), com seus respectivos aportes assim como o tempo de permanência na faixa de temperatura de 1200 – 800°C ( $\Delta t_{12/8}$ ) e na faixa de temperatura de 800 – 500°C ( $\Delta t_{8/5}$ ). Elas estão apresentadas na Tabela 4.4 (53).

Tabela 4.4 - Taxa de resfriamento dos corpos de prova submetidos ao regime de paraequilíbrio (53).

Grupo 1 - 500°C		
Aporte (kJ/mm)	$\Delta t_{12/8}$ (s)	Taxa de Resfriamento (°C/s)
1,5	15	13,8
3,0	60,2	3,5
Grupo 2 - 250°C		
Aporte (kJ/mm)	$\Delta t_{8/5}$ (s)	Taxa de Resfriamento (°C/s)
1,0	18,9	8,3
3,0	170,5	0,9

#### 4.2.2 Aço Super Duplex UNS S32750

##### 4.2.2.1 Tratamento Térmico ou Regime de Equilíbrio

O tratamento térmico foi realizado em forno do tipo mufla utilizando a temperatura 1100°C, por 72 e 700 horas, seguido de têmpera em água à temperatura ambiente (25°C). A identificação dos corpos de prova de acordo com cada condição está apresentada na Tabela 4.5. A amostra Sem

Tratamento Térmico, sigla com a identificação STT, corresponde a condição de como recebido (54).

Tabela 4.5 - Identificação dos corpos de prova submetidos ao regime de equilíbrio (54) .

Tratamento Térmico (°C)	Tempo (h)
1100	72
	700

A taxa de resfriamento para o tratamento térmico foi obtida calculando-se o tempo de permanência na faixa de temperatura de 1100-800°C ( $\Delta t_{11/8}$ ) como apresentado na Tabela 4.6 (54).

Tabela 4.6 – Taxa de resfriamento (54).

Temperatura (°C)	$\Delta t_{(11/8)}$ (s)	Taxa de Resfriamento (°C/s)
1100	4,94	61

#### 4.2.2.2 Simulação da Zona Termicamente Afetada (ZTA) ou Regime de Paraequilíbrio

As simulações da ZTA foram obtidas por meio do simulador térmico Gleeble 3800, utilizando a configuração de curva do tipo Rykalin-2D (21). Os parâmetros necessários para obter a simulação da ZTA incluem as propriedades do material, como por exemplo:

**Densidade ( $\rho$ ) = 7,86 g/cm<sup>3</sup>**

**Calor específico (c) = 0,68 J / (g °C)**

**Condutibilidade Térmica ( $\lambda$ ) = 0,22 W / (m °C)**

A taxa de aquecimento utilizada foi de 350°C/s até a temperatura de pico de 1250°C, e o tempo de permanência nesta temperatura foi de 2 segundos, e então, resfriado ao ar. Os aportes de calor utilizados foram de 1,0 e 3,0 kJ/mm. A espessura da chapa utilizada para a programação foi

de 10mm. O termopar utilizado foi do tipo K (níquel-cromo e alumínio-cromo).

As taxas de resfriamento das curvas simuladas foram obtidas para os dois aportes, assim como o tempo de permanência na faixa de temperatura de 1200 – 800°C ( $\Delta t_{12/8}$ ). Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 4.7 e a identificação das amostras estão na Tabela 4.8 (54)

Tabela 4.7 – Taxa de resfriamento dos corpos de prova submetidos ao regime de paraequilíbrio (54).

<b>Aporte (kJ/mm)</b>	<b><math>\Delta t_{12/8}</math> (s)</b>	<b>Taxa de Resfriamento (°C/s)</b>
1,0	6,9	58
3,0	64,0	6

Tabela 4.8 – Identificação dos corpos de provas submetidos ao regime de paraequilíbrio (54).

<b>Aporte (kJ/mm)</b>
1,0
3,0

#### 4.2.3 Aço Hiper Duplex UNS S33207

##### 4.2.3.1 Tratamento Térmico ou Regime de Equilíbrio

O tratamento térmico para este aço foi realizado em forno tubular a temperatura de 1380°C, em cápsula de quartzo com atmosfera inerte de argônio. O processo de resfriamento foi realizado imediatamente após a retirada do forno, onde a cápsula foi quebrada e os corpos de prova resfriados em salmoura a temperatura ambiente (25°C). A Tabela 4.9 resume os dados apresentados.

Tabela 4.9 - Resume os dados apresentados (55).

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

Tabela 4.9 - Tratamento térmico realizado (55).

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

A identificação destes corpos de prova está listada na Tabela 4.10. A amostra Sem Tratamento Térmico, sigla com a identificação STT, corresponde a condição de como recebido (55).

Tabela 4.10 - Identificação do corpo de prova submetido ao regime de equilíbrio (55).

Temperatura (°C)	Atmosfera
1380	Argônio

### 4.3 ENSAIO DE CORROSÃO

#### 4.3.1 Aço Super Duplex UNS S32750

Os ensaios de corrosão foram realizados de acordo com norma ASTM G48-A (56), com a finalidade de determinar a resistência à pites (56).

A solução utilizada para o ensaio foi 900 ml de  $\text{FeCl}_3$  + 100 ml de água destilada, constituindo a solução de 6%  $\text{FeCl}_3$  (54).

A temperatura para o ensaio de corrosão foi definida de forma empírica, a partir de testes preliminares. Estes testes foram realizados com o objetivo de observar a presença de pites. Para o aço super duplex o surgimento de pites se inicia entre 50 e 60°C (54).

Os corpos de prova foram introduzidos em um béquer com a solução de 6%  $\text{FeCl}_3$  e estabilizado na temperatura de 60°C, permanecendo por 24

horas. Após este período, os corpos de prova foram retirados da solução e lavados com água e com banho ultrassônico (54).

A identificação dos corpos de prova está apresentada na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Identificação dos corpos de prova submetidos ao ensaio de corrosão (54).

Tratamento Térmico (°C)	Tempo (h)
1100	72
	700

#### 4.3.2 Aço Hiper Duplex UNS S33207

Foi realizado o ensaio de corrosão de acordo com a norma ASTM G48-A com a finalidade de determinar a resistência à pites de modo similar aquele descrito no item 4.3.1. (56). Neste caso a temperatura do ensaio foi de 85°C, de acordo com a literatura (7,57), a temperatura crítica de pites para o aço UNS S33207 se encontram na faixa de 85°C – 93°C na condição de sem tratamento térmico (55).

Neste caso a temperatura de ensaio foi mantida em um banho contendo água e glicerina a 85°C. os corpos de prova foram mantidos em solução por 72h e após este período foram lavados em banho de ultrassônico (55)

A identificação dos corpos de prova está apresentada na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Identificação dos corpos de prova submetidos ao ensaio de corrosão (55).

Temperatura (°C)	Atmosfera
1380	Argônio

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 4.4.1 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)

Para caracterização pela técnica de EBSD, as amostras foram lixadas e polidas até 0,25  $\mu\text{m}$  e finalizado com polimento vibratório em uma VibroMet®2 em solução de sílica coloidal 0,02  $\mu\text{m}$  10% em água.

Mapas de EBSD foram coletados em um MEV FEG Tescan Clara, equipado com uma câmera de EBSD com tecnologia CMOS da Oxford Instruments™, além de um sistema de EDS MAX80, do mesmo fabricante. A integração dos dois sensores permite que a coleta de mapas de EBSD ocorra simultaneamente a obtenção de mapas de EDS.

Os mapas foram coletados usando tensão de aceleram de 20 KeV, e corrente de 10 $\mu\text{A}$ . Os tempos de coleta variaram entre 1 e 4 horas, dependendo da qualidade da superfície da amostra, do step size e do tamanho da área analisada.

Os dados foram coletados usando o software Aztec, e posteriormente processados no Aztec Crystal®. Mapas de Contraste de Banda foram utilizados para analisar a qualidade da superfície polida, bem como observar contornos de grão e de fase. Mapas de fase foram utilizados para diferenciar ferrita de austenita usando sua diferença de cristalografia. Mapas de IPF foram usados para observar a orientação dos grãos. Relações de orientação foram obtidas considerando um desvio de até 2,5 graus da orientação teórica. A Figura 4.3 apresenta um exemplo dos mapas de EBSD utilizados neste documento.

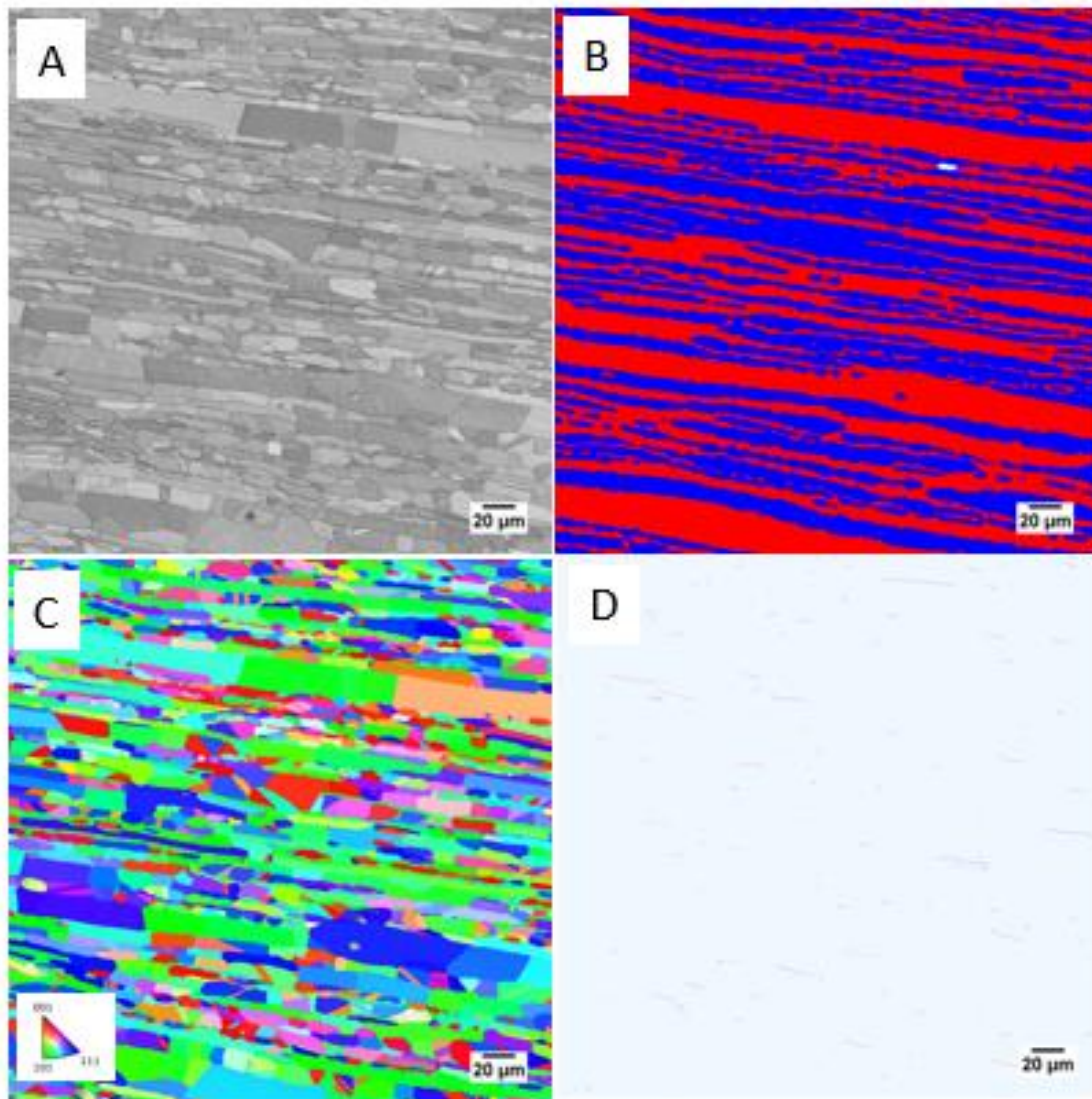


Figura 4.3 - Exemplo de Mapas de EBSD. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fase. C – IPF. D – Mapa de Relações de Orientação.

#### 4.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Foi utilizada a técnica de EDS através da área selecionada para a identificação da composição química nas fases ferrita e austenita. Para cada fase foi selecionado dez áreas. O software utilizado foi o AZtec® conforme podemos observar na Figura 4.4. Cada elemento químico identificado nas fases, foi realizado uma média. E a partir dessa média foi

obtido o percentual de cada elemento químico para a realização do cálculo do PREN de cada fase.

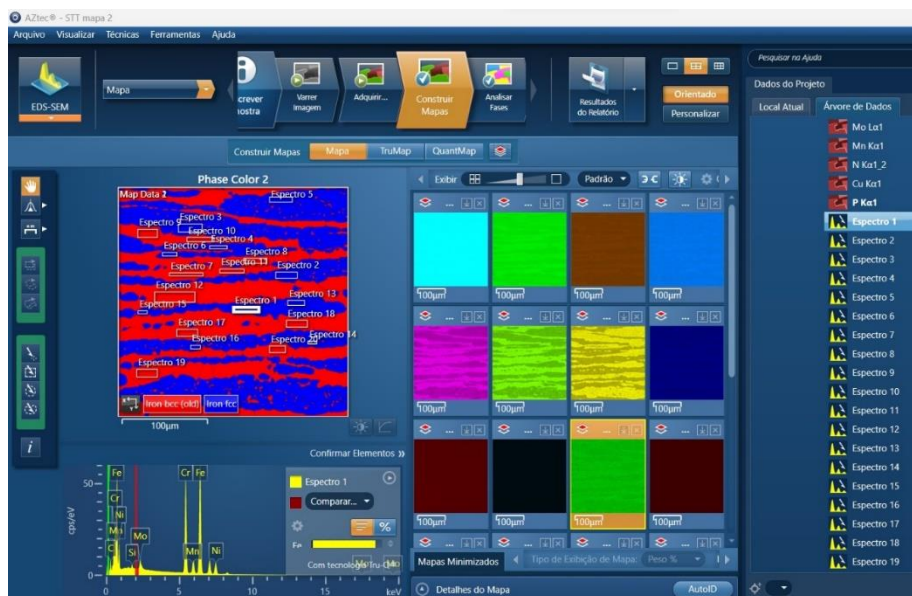


Figura 4.4 - Imagem da tela do software AZtec® aplicando a técnica de EDS através da área selecionada para a identificação da composição nas fases ferrita e austenita.

Para um melhor entendimento de como foi realizado, é possível observar na Figura 4.5 o exemplo de um mapa de fases e as áreas selecionadas das fases ferrita e austenita.

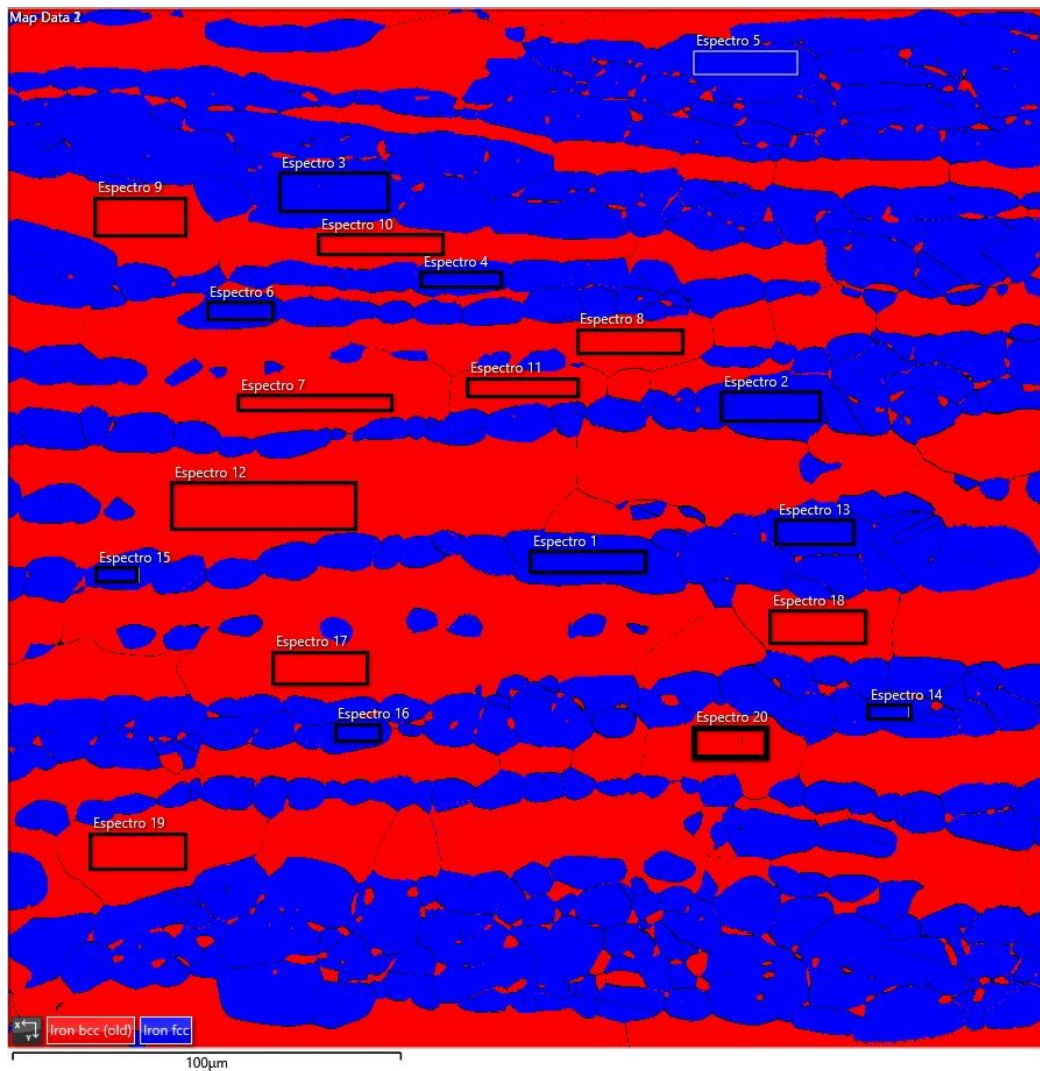


Figura 4.5 - Mapa de fases do aço hiper duplex UNS S33207 na condição sem tratamento térmico mostrando as áreas selecionadas das fases ferrita e austenita para obtenção da composição química através da técnica de EDS.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Caracterização Microestrutural por EBSD

A técnica de difração de elétrons retroespalhados foi utilizada para a obtenção de informações acerca de cristalografia, relações de orientação e mapas de fases. Para cada condição estudada, foram adquiridos entre 2 -3 mapas por análise realizada, sendo o tempo de aquisição de cada mapa de 4 a 5 horas.

As amostras como recebidas (STT) do aço duplex UNS S32205 ficou no polimento vibracional por 24 horas com uma amplitude de vibração de 50%. Foi necessário um tempo adicional de mais 6 horas de modo a se obter a superfície adequada para análise. O mesmo aconteceu com as amostras do aço superduplex UNS S32750 que passaram pelo ensaio de corrosão. Porém, neste caso, foi necessária atenção especial para que o polimento não “arrancasse” os pites. Essas amostras ficaram no polimento vibracional por 24 horas necessitando de mais 6 horas com uma amplitude de vibração de 50%.

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes aos mapeamentos de EBSD na condição de como recebido, tratamento térmico em condição de para equilíbrio e de equilíbrio, para cada condição estudada.

#### 5.1.1 Aço Duplex UNS S32205 na condição de como recebido (STT)

A Figura 5.1 mostra os mapas de EBSD para o aço duplex UNS S32205, onde a Figura 5.1A apresenta o mapa de Contraste de Banda; a Figura 5.1B apresenta o mapa de fases mostrando a morfologia típica de grãos alongados de austenita. Essa morfologia é devido ao processo de laminação que o aço foi submetido durante o seu processo de fabricação. Os grãos nas cores vermelha e azul representam as fases ferrita e austenita, respectivamente.

A Figura 5.1C apresenta o mapa de IPF (Inverse Pole Figure) e a Figura 5.1D apresenta o mapa de relação de orientação. A relação K-S é representada pela cor vermelha e a relação N-W pela cor azul.

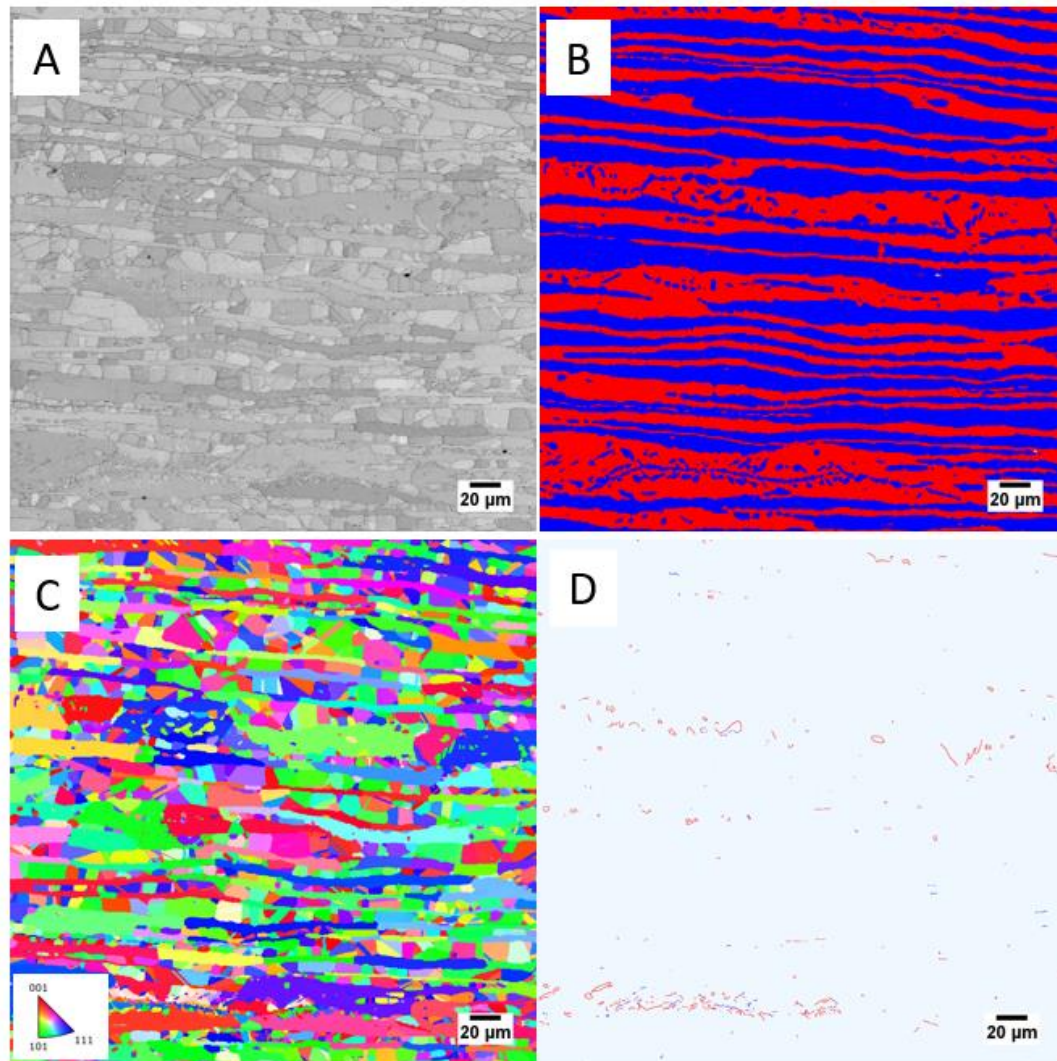


Figura 5.1 - Mapas de EBSD da amostra como recebida (STT) do aço duplex UNS S32205. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

#### 5.1.2 Aço Superduplex UNS S32750 na Condição de Como Recebido (STT)

Podemos observar na Figura 5.2A o mapa de band contrast; Figura 5.2B apresenta a microestrutura em grãos alongados de austenita. A fases

ferrita e austenita estão representadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente; a Figura 5.2C apresenta o mapa de orientação e a Figura 5.2D apresenta o mapa de relação de orientação K-S e N-W sendo representadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente.

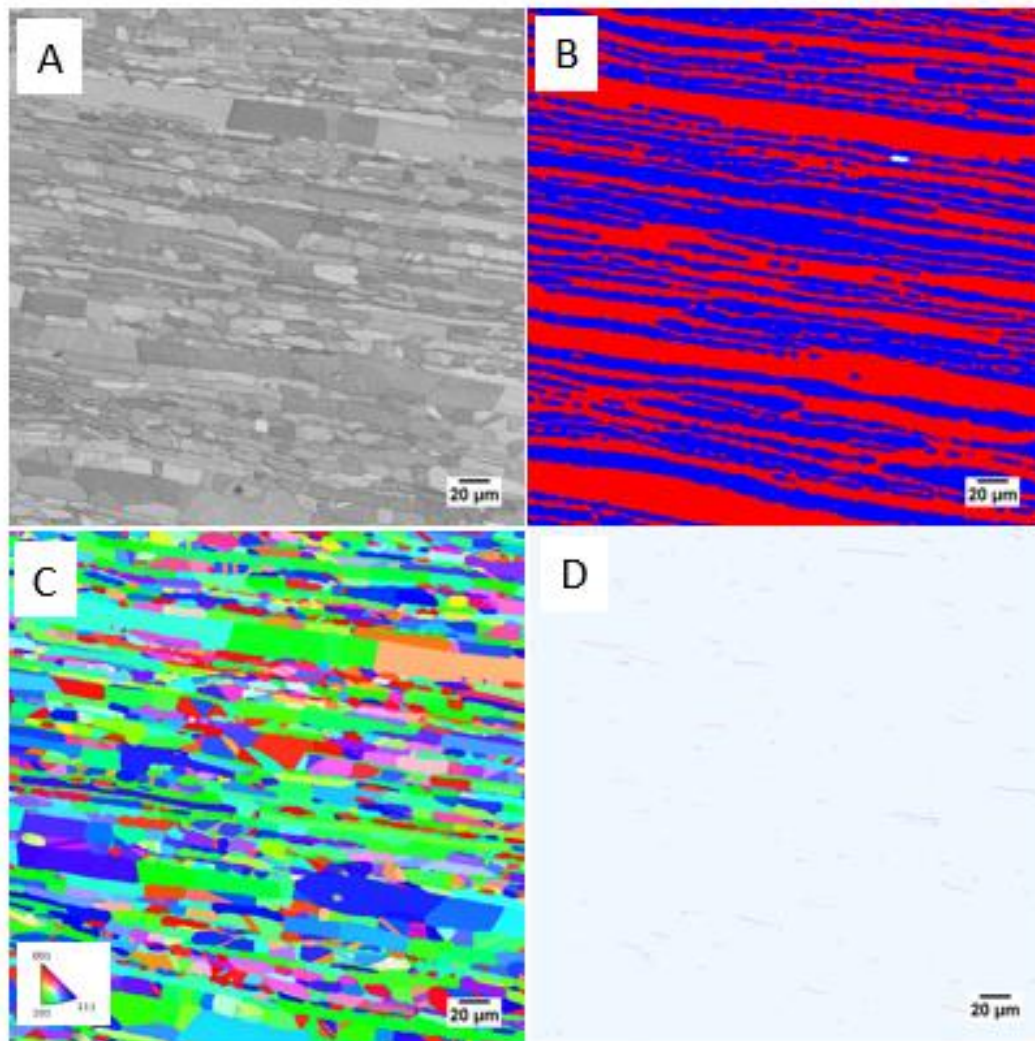


Figura 5.2 - Mapas de EBSD da amostra como recebida do aço super duplex UNS S32750. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

### 5.1.3 Aço Hiperduplex UNS S33207 na Condição de Como Recebido (STT)

A Figura 5.3A apresenta o mapa de band contrast; a Figura 5.3B apresenta o mapa de fases e a microestrutura consiste em grãos

alongados de austenita. As fases ferrita e austenita estão representadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente. A Figura 5.3C apresenta o mapa de orientação dos grãos e a Figura 5.3D apresenta o mapa de relação de orientação K-S e N-W representadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente.

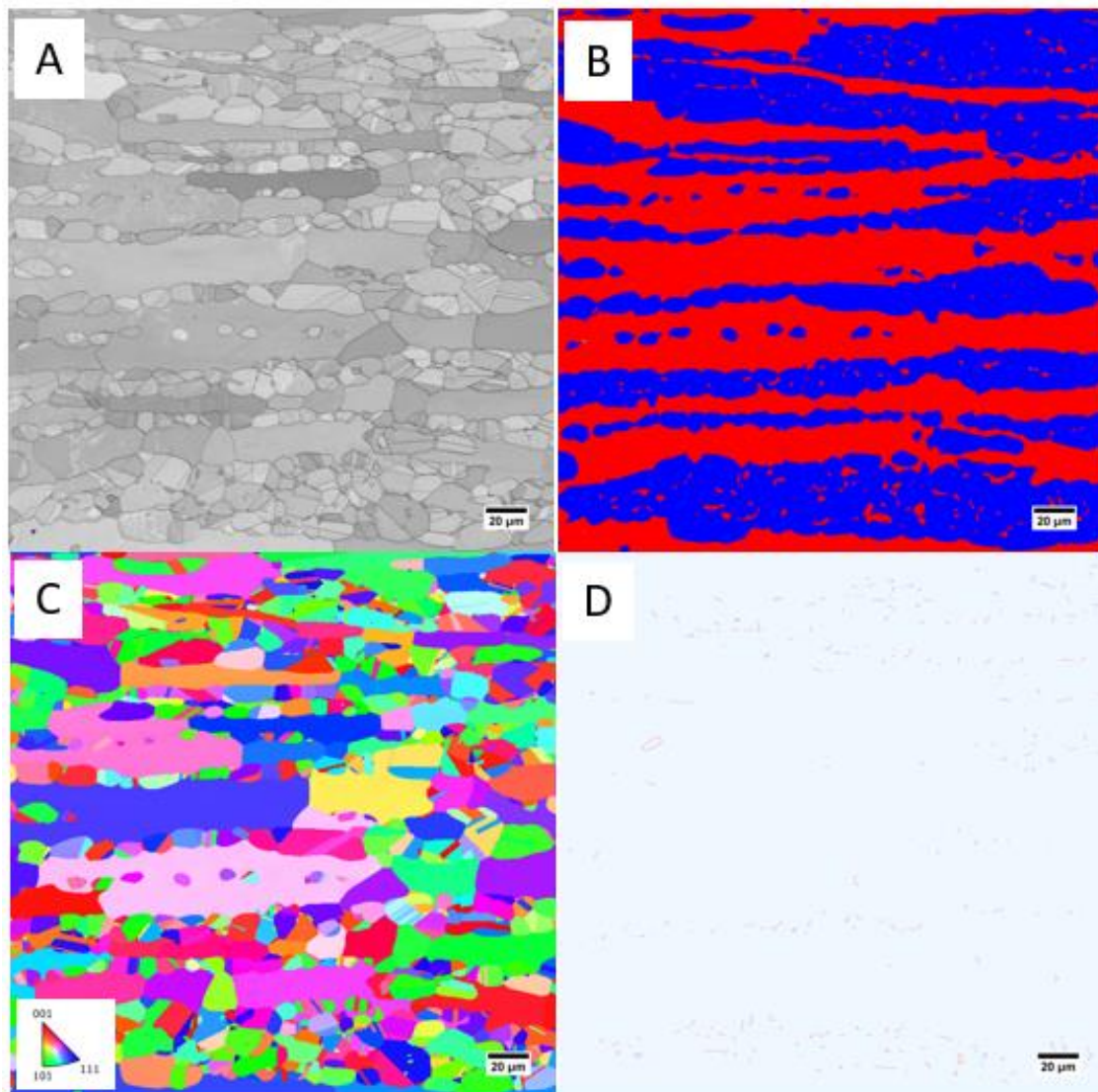


Figura 5.3 - Mapas de EBSD da amostra como recebida do aço hiper duplex UNS S33207. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de orientação dos grãos. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

Observa-se que todos os aços na condição de como recebidos apresentam a estrutura típica de grãos alongados originados do processo de laminação.

#### 5.1.4 Mapeamento de EBSD na Condição de Tratamento Térmico de Paraequilíbrio correspondente à Simulação Térmica

##### 5.1.4.1 Aço Duplex UNS S32205

Estas amostras foram submetidas a ciclos térmicos de 1,0, 3,0 e 1,5 kJ/mm que equivalem a uma condição de transformação de fase em paraequilíbrio.

Estas simulações envolveram duas condições de resfriamento até as temperaturas (250°C e 500°C) para os aportes térmicos de 1,0 kJ/mm, 1,5 kJ/mm e 3,0 kJ/mm.

Para a condição de resfriamento até 250°C com aporte térmico de 1,0 kJ/mm, a Figura 5.4A apresenta o mapa de Contraste de Banda.; a Figura 5.4B apresenta o mapa de fases mostrando a morfologia de austenita de Widmanstätten e austenita intragranular na matriz de ferrita; a Figura 5.4C apresenta o mapa de IPF (inverse Pole figure) e a Figura 5.4D apresenta o mapa de relação de orientação. A relação K-S é representada pela cor vermelha e a relação N-W pela cor azul.

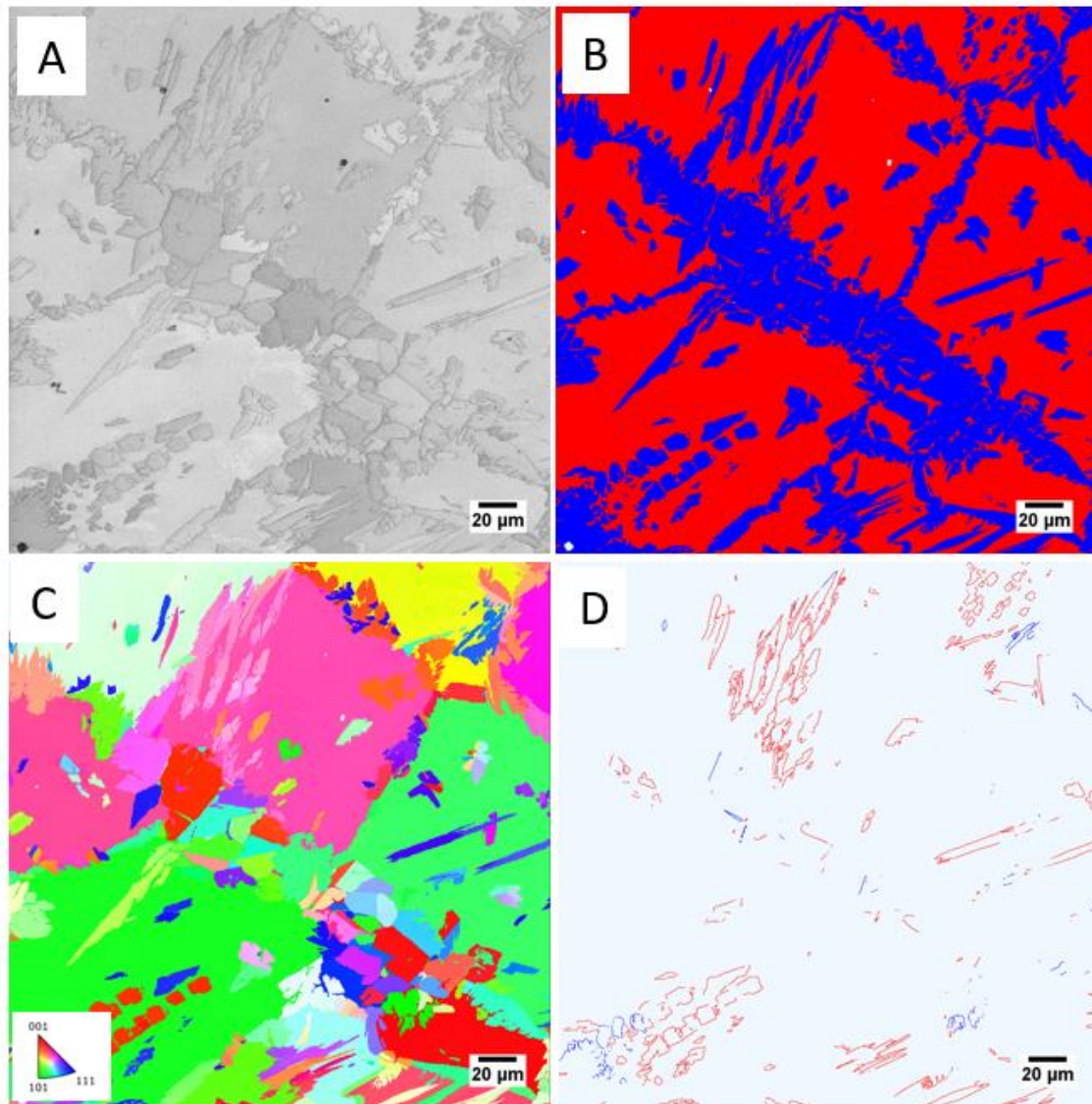


Figura 5.4 - Mapas de EBSD da amostra do aço duplex UNS S32205 simulada com resfriamento até 250°C com aporte térmico de 1,0 kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

Para a condição de resfriamento até 250°C com aporte térmico de 3,0 kJ/mm, a Figura 5.5A apresenta o mapa de Contraste de Banda; a Figura 5.5B apresenta o mapa de fases, é possível observar uma morfologia lamelar na austenita; a Figura 5.5C apresenta o mapa de orientação, já a Figura 5.5D mostra o mapa de relações de orientação K-S e N-W, cor vermelha representa a relação K-S e a cor azul relação N-W.

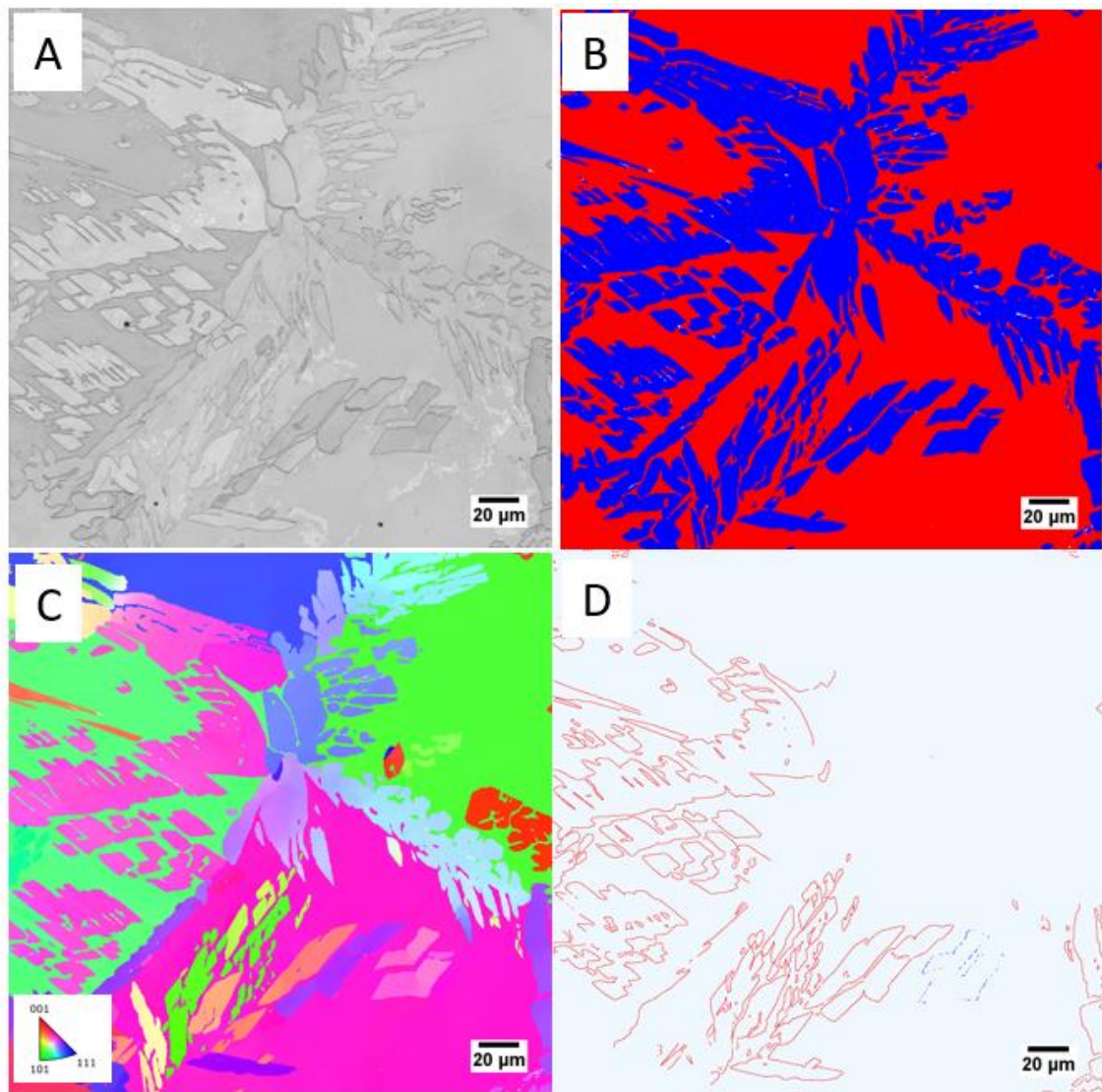


Figura 5.5 - Mapas de EBSD da amostra do aço duplex UNS S32205 simulada até 250°C com aporte térmico de 3,0 kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

Para a condição de resfriamento até 500°C com aporte térmico de 1,5kJ/mm, a Figura 5.6A apresenta o mapa de contraste de banda; Figura 5.6B apresenta o mapa de fases em que é possível observar a morfologia da austenita de Widmanstätten e austenita intragranular; a Figura 5.6C apresenta o mapa de orientação e a Figura 5.6D apresenta o mapa de

relação de orientação K-S e N-W , representados pelas cores vermelha e azul, respectivamente.

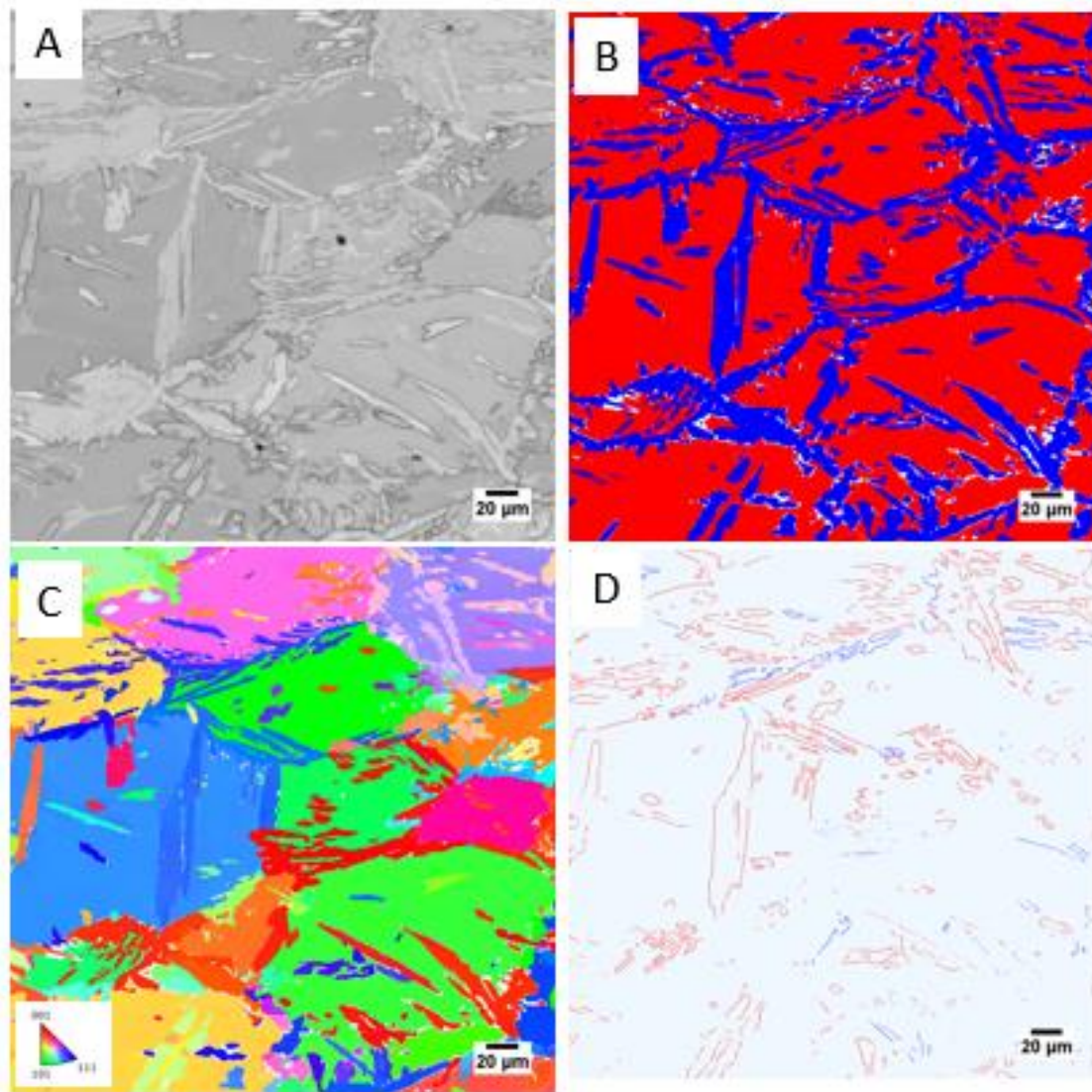


Figura 5.6 - Mapas de EBSD da amostra do aço duplex UNS S32205 simulada e resfriada até 500°C com aporte térmico de 1,5 kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

Para a condição com resfriamento até 500°C com aporte térmico de 3,0 kJ/mm, a Figura 5.7A apresenta o mapa de band contrast; a Figura 5.7B apresenta o mapa de fases com a morfologia da austenita em lamelas; a Figura 5.7C apresenta o mapa de orientação e a Figura 5.7D apresenta o

mapa de relação de orientação K-S e N-W sendo representadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente.

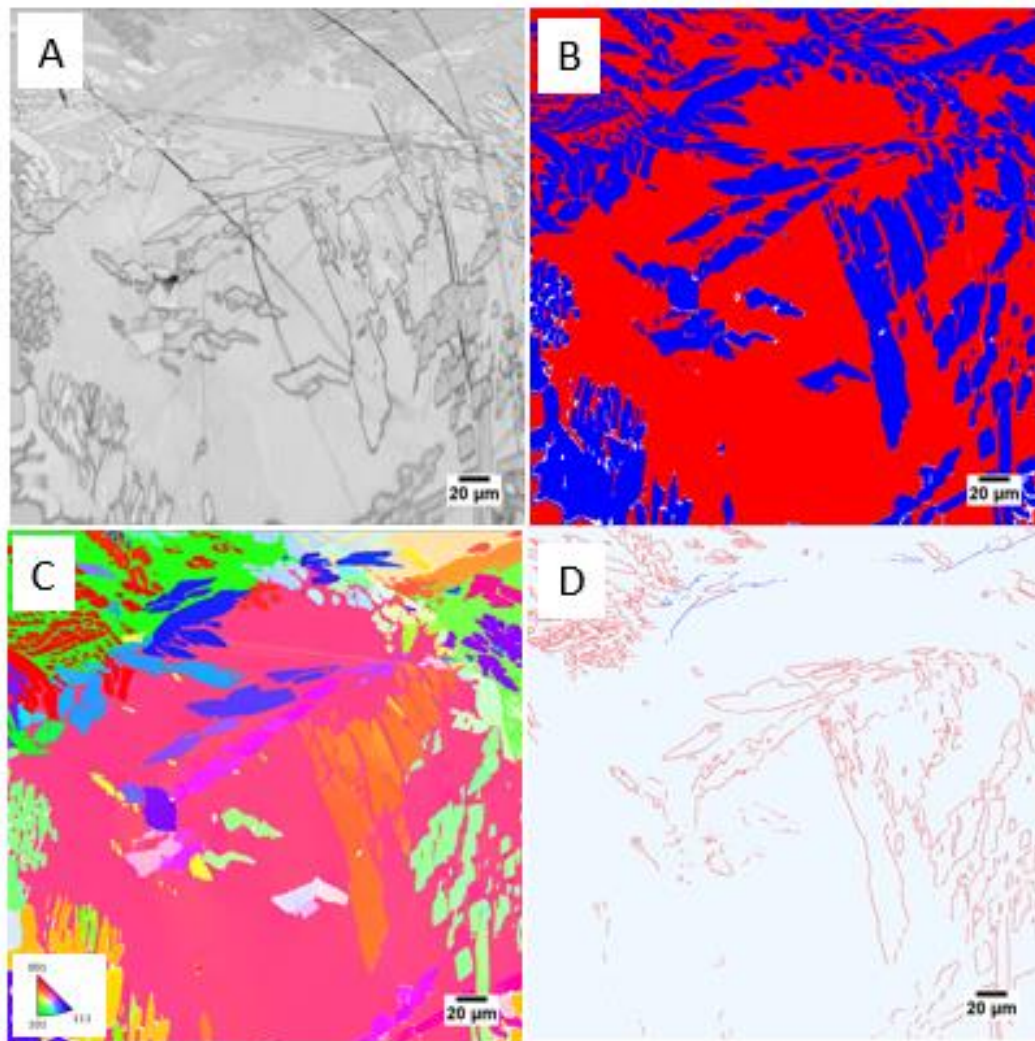


Figura 5.7 - Mapas de EBSD da amostra do aço duplex UNS S32205 simulada até 500°C com aporte térmico de 3,0 kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

#### 5.1.4.2 Aço Superduplex UNS S32750

Estas simulações envolveram os aportes de calor de 1,0 kJ/mm e 3,0 kJ/mm. Para o aporte de 1,0 kJ/mm, a Figura 5.8A apresenta o mapa de band contrast; a Figura 5.8B apresenta o mapa de fases; a Figura 5.8C apresenta o mapa de orientação dos grãos e a Figura 5.8D apresenta o

mapa de relação de orientação K-S e N-W representados pela cor vermelha e azul, respectivamente.

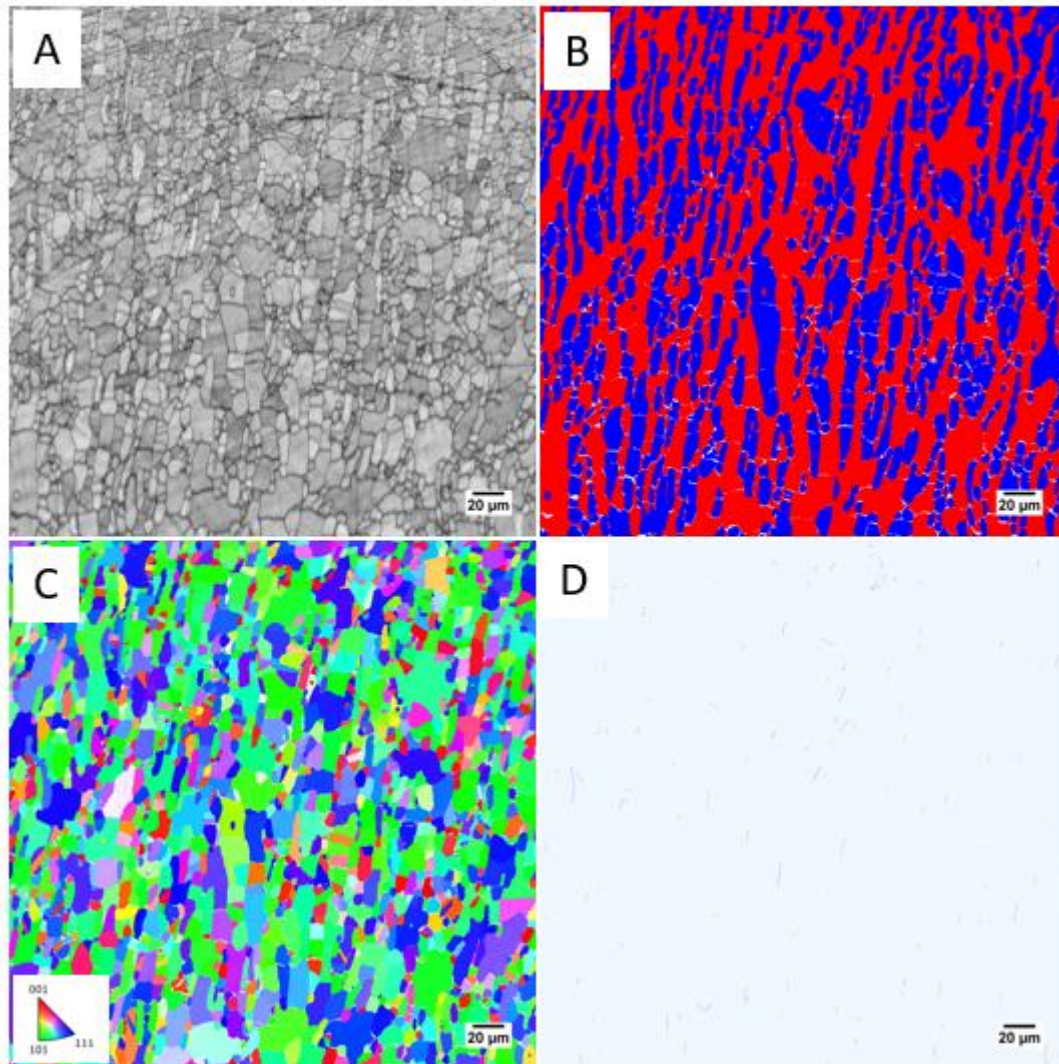


Figura 5.8 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 simuladas termicamente com aporte de 1,0kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

Para o aporte de 3,0 kJ/mm, a Figura 5.9A apresenta o mapa de band contrast; a Figura 5.9B apresenta o mapa de fases; a Figura 5.9C apresenta o mapa de orientação dos grãos e a Figura 5.9D apresenta o mapa de relação de orientação K-S e N-W representadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente.

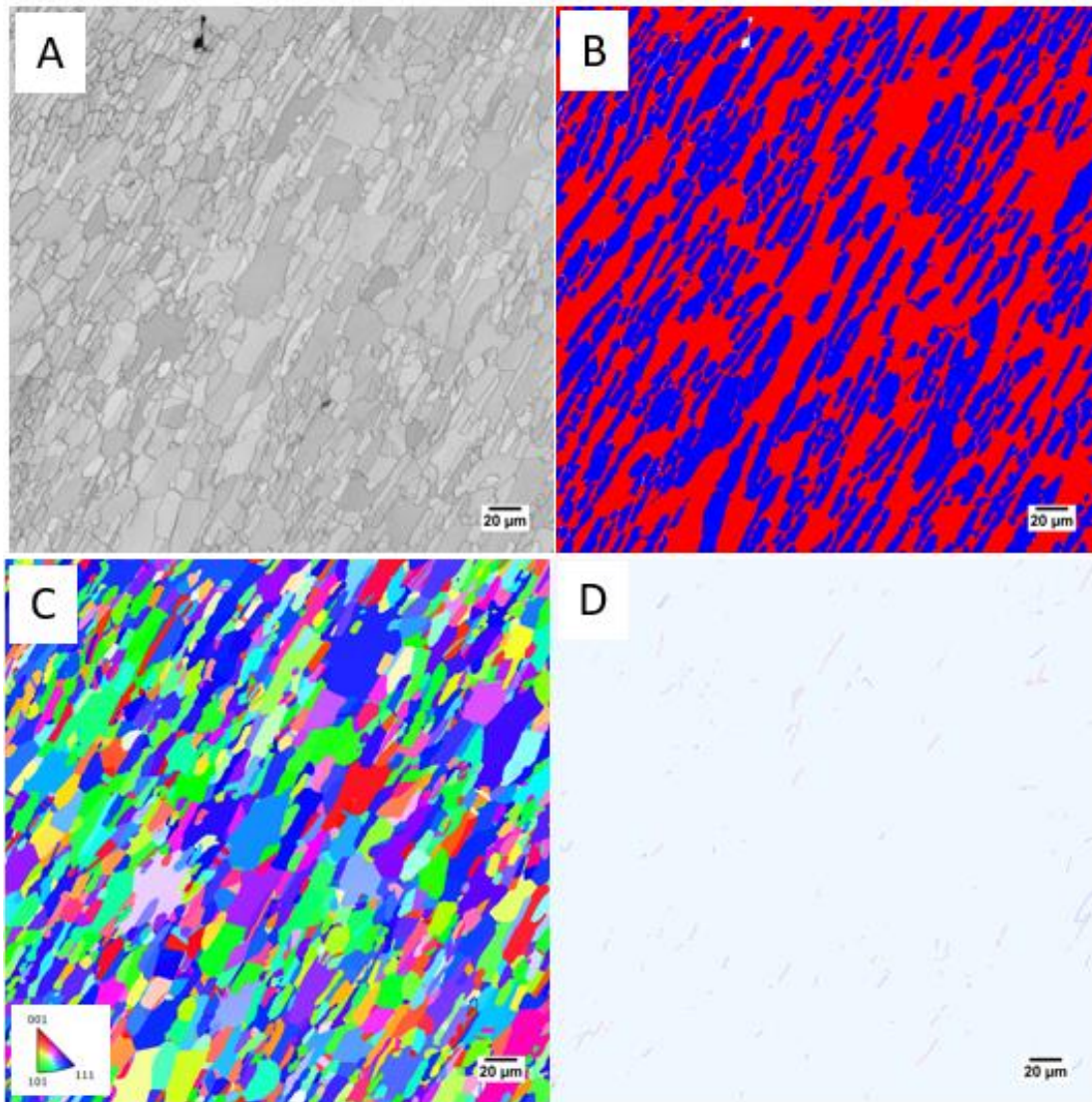


Figura 5.9 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 simuladas termicamente com aporte de 3,0kJ/mm. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

Para as condições de simulação, condição de paraequilíbrio, observa-se que para o duplex UNS S32205, as figuras Figura 5.4B, 5.5B, 5.6B e 5.7B apresentam microestruturas típicas de uma ZTA, com presença de austenita widmasntatten. No entanto o superduplex UNSS32750 Figuras 5.8B e 5.9B mostram a presença de morfologia lamelar indicando que a simulação não atingiu a temperatura de ferritização.

### 5.1.5 Mapeamento de EBSD na Condição de Tratamento Térmico de Equilíbrio

#### 5.1.5.1 Superduplex UNS S32750 - Tratado Termicamente a 1100°C

A seguir, será apresentada análises das amostras que passaram pelo tratamento térmico a 1100°C nas condições de 72 horas e 700 horas.

Para a amostra tratada termicamente a 1100°C por 72 horas, a Figura 5.10A apresenta o mapa de band contrast; a Figura 5.10B apresenta o mapa de fases com a morfologia lamelar dos grãos de austenita e a Figura 5.10C apresenta o mapa de orientação dos grãos.

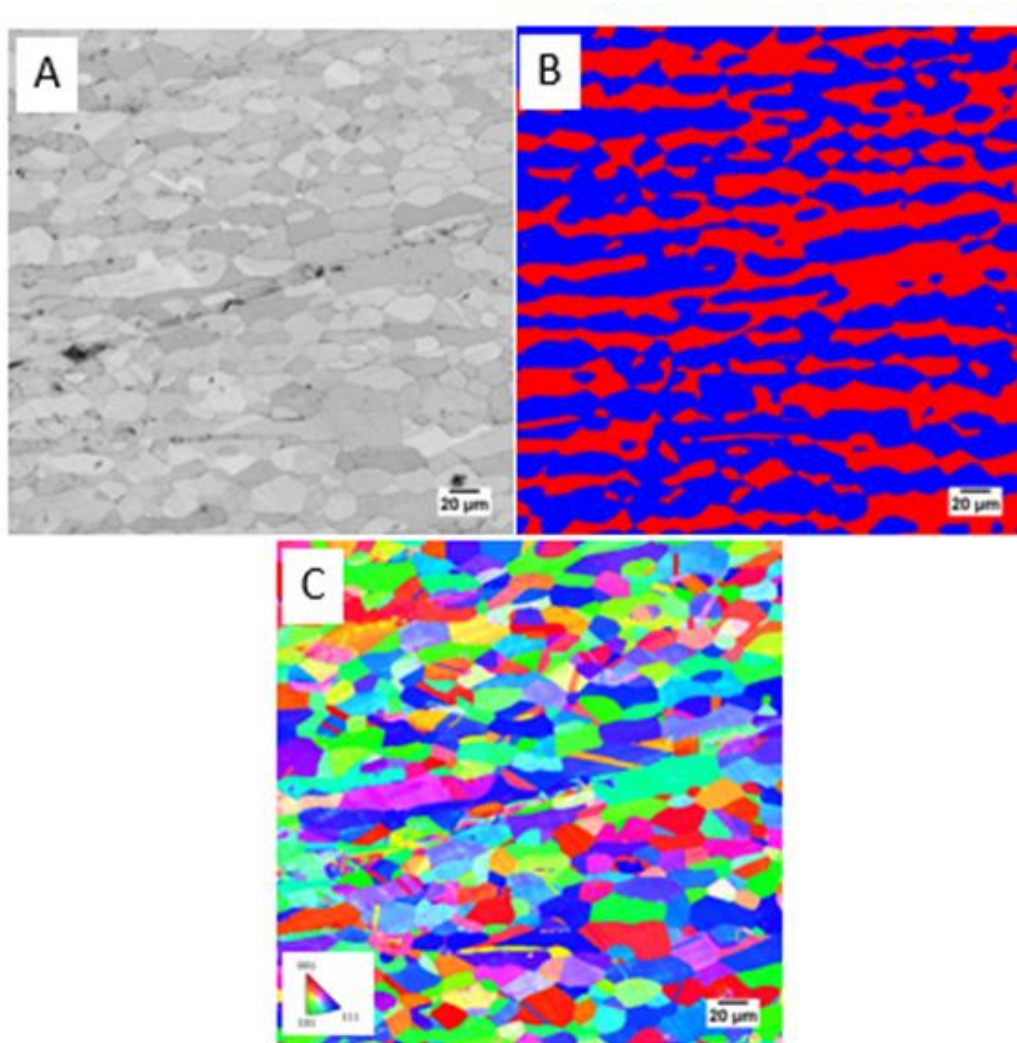


Figura 5.10 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 tratado termicamente a 1100°C por 72 horas. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF

Para a amostra tratada termicamente a 1100°C por 700 horas, a Figura 5.11A apresenta o mapa de band contrast; Figura 5.11B apresenta o mapa de fases; Figura 5.11C apresenta o mapa de orientação dos grãos e a Figura 5.11D o mapa de relação de orientação K-S e N-W pelas cores vermelha e azul, respectivamente.

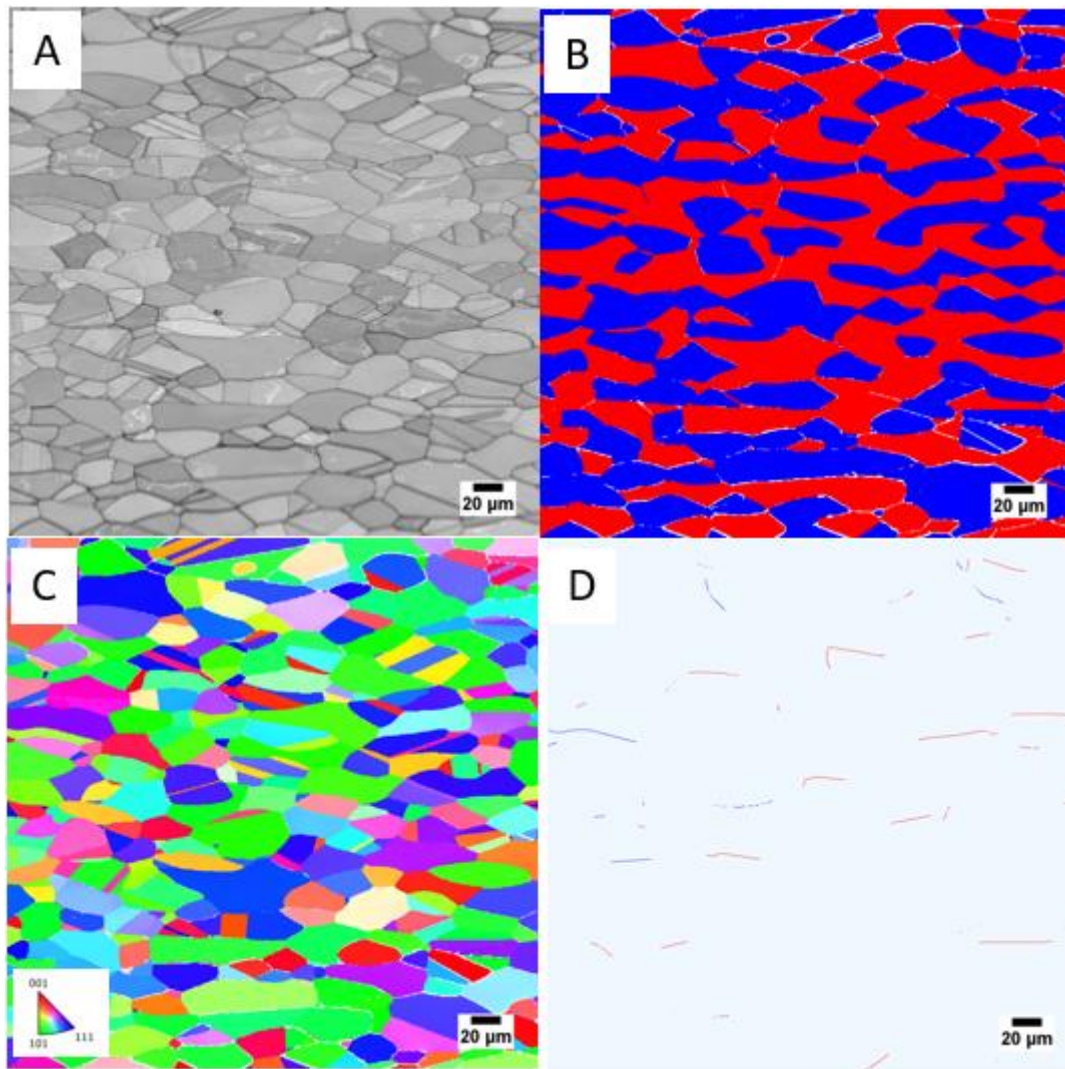


Figura 5.11 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 tratado termicamente a 1100°C por 700 horas. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

#### 5.1.5.2 Hiperduplex UNS S33207 - Tratado Termicamente a 1380°C

As análises realizadas no aço na condição de tratado termicamente a 1380°C por 30 minutos. A Figura 5.12A apresenta o mapa de band contrast; a Figura 5.12B apresenta o mapa de fases, onde é possível observar as diferentes morfologias da austenita: austenita não dissolvida devido ao resfriamento rápido após tratamento térmico representada por grãos maiores e austenita intragranular. A Figura 5.12C apresenta o mapa

de orientação dos grãos e a Figura 5.12D o mapa de relação de orientação K-S e N-W representadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente.

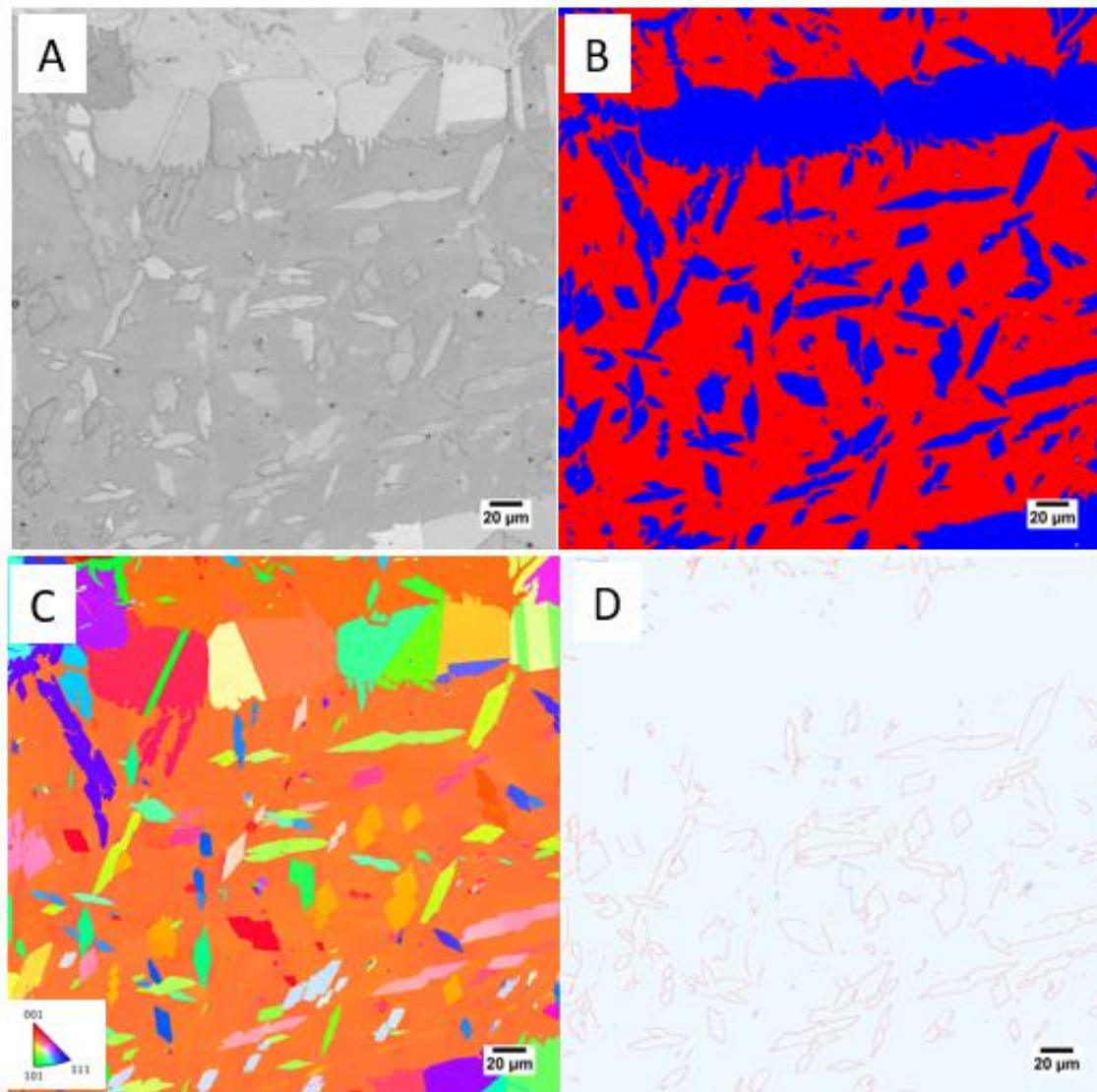


Figura 5.12 - Mapas de EBSD do aço hiper duplex UNS S33207 tratado termicamente a 1380°C por 30 minutos. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

As figuras 5.10B e 5.11B para o superduplex UNSS32750 mostram o efeito do tempo de exposição a 1100°C, como crescimento dos grãos austeníticos e ferríticos. A figura 5.12B para hiperduplex UNS S33207

apresenta, austenita não dissolvida devido ao resfriamento rápido após tratamento térmico assim como austenita intragranular.

#### 5.1.6 Determinação do PREN , Fração de Fases e Relação de Orientação

Nesta seção serão descritas as composições de cada fase por condição de tratamento térmico, para cada aço estudado, assim como as equações utilizadas para o cálculo do PREN. A equação (2) foi utilizada para o cálculo do PREN da austenita, e a equação (3) foi utilizada para o cálculo do PREN da ferrita (58).

$$\text{PREN}_\gamma = [\text{Cr}] + 3.3[\text{Mo}] + 16 [\text{N}] \quad (2)$$

$$\text{PREN}_\alpha = [\text{Cr}] + 3.3[\text{Mo}] \quad (3)$$

##### 5.1.6.1 Duplex UNS S32205

A Tabela 5.1 apresenta a composição química e o PREN. A Tabela 5.2 apresenta as frações de fases e as relações de orientação observadas no aço UNS S32205 na condição como recebido. É possível observar que a fração entra as fases ferrita e austenita são aproximadamente iguais; o PREN da fase ferrita é maior que o da fase austenita e a relação de orientação predominante é K-S.

Tabela 5.1 - Composição química e PREN das fases em acordo com cada condição estudada para o duplex UNS S32205.

Temperatura	Fase	Cr	Mn	Ni	Mo	N	PREN $\alpha$	PREN $\gamma$ -16
<b>STT</b>	<b><math>\alpha</math></b>	24,28	0,81	3,99	3,75	0,18	36,66	
	<b><math>\gamma</math></b>	21,78	1,02	6,11	2,53	0,18		31,99
<b>250°C 1,0 kJ/mm</b>	<b><math>\alpha</math></b>	22,99	0,94	4,81	3,47	0,18	34,44	
	<b><math>\gamma</math></b>	21,77	0,92	6,13	2,38	0,18		31,58
<b>250°C 3,0 kJ/mm</b>	<b><math>\alpha</math></b>	23,53	0,97	4,95	3,49	0,18	35,05	
	<b><math>\gamma</math></b>	23,10	0,91	5,68	2,83	0,18		34,41
<b>500°C 1,5 kJ/mm</b>	<b><math>\alpha</math></b>	22,80	0,89	4,91	3,32	0,18	33,76	
	<b><math>\gamma</math></b>	22,39	0,94	5,39	3,07	0,18		34,46
<b>500°C 3,0 kJ/mm</b>	<b><math>\alpha</math></b>	17,40	0,76	6,33	2,37	0,18	25,22	
	<b><math>\gamma</math></b>	15,06	0,52	7,77	1,61	0,18		22,73

Tabela 5.2 - Porcentagem de fases e relação de orientação em acordo com cada condição estudada para o duplex UNS S32205.

<b>Aço</b>	<b>Condição</b>	<b>Relação de Orientação (%)</b>		<b>%Fases</b>	
		<b>K-S</b>	<b>N-W</b>		
<b>UNS S32205</b>	<b>STT</b>	4,11	0,95	<b><math>\alpha</math></b>	48,55 $\pm$ 3,00
				<b><math>\gamma</math></b>	50,53 $\pm$ 3,00
	<b>250°C - 1,0 kJ/mm</b>	36,14	0,95	<b><math>\alpha</math></b>	68,55 $\pm$ 7,00
				<b><math>\gamma</math></b>	31,30 $\pm$ 7,00
	<b>250°C - 3,0 kJ/mm</b>	58,50	2,96	<b><math>\alpha</math></b>	63,30 $\pm$ 3,00
				<b><math>\gamma</math></b>	27,70 $\pm$ 0,25
	<b>500°C - 1,5 kJ/mm</b>	45,05	11,46	<b><math>\alpha</math></b>	67,85 $\pm$ 0,25
				<b><math>\gamma</math></b>	27,70 $\pm$ 0,25
	<b>500°C - 3,0 kJ/mm</b>	59,93	2,26	<b><math>\alpha</math></b>	62,40 $\pm$ 2,00
				<b><math>\gamma</math></b>	33,05 $\pm$ 2,00

## 5.1.6.2 Superduplex UNS S32750

Tabela 5.3 - Composição química e PREN das fases em acordo com cada condição estudada para o duplex UNS S32750.

Temperatura	Fase	Cr	Mn	Ni	Mo	N	PREN $\alpha$	PREN $\gamma$ -16
<b>STT</b>	<b><math>\alpha</math></b>	26,65	0,97	4,9	4,58	0,22	41,76	
	<b><math>\gamma</math></b>	23,64	1,10	7,44	2,92	0,22		35,70
<b>1,0kJ/mm</b>	<b><math>\alpha</math></b>	25,63	0,89	5,3	4,16	0,22	31,88	
	<b><math>\gamma</math></b>	23,33	1,16	7,40	2,59	0,22		34,24
<b>3,0kJ/mm</b>	<b><math>\alpha</math></b>	25,85	0,91	5,12	4,12	0,22	39,45	
	<b><math>\gamma</math></b>	23,77	1,02	7,17	2,71	0,22		35,21
<b>1100°C / 72h</b>	<b><math>\alpha</math></b>	27,17	0,72	4,28	4,83	0,22	43,11	
	<b><math>\gamma</math></b>	23,12	0,94	7,44	2,92	0,22		35,34
<b>1100°C / 700h</b>	<b><math>\alpha</math></b>	27,05	0,88	4,53	4,65	0,22	42,40	
	<b><math>\gamma</math></b>	23,13	1,02	7,53	2,84	0,22		31,77

Tabela 5.4 - Porcentagem de fases em acordo com cada condição estudada para o superduplex UNS S32750.

<b>Aço</b>	<b>Condição</b>	<b>Relação de Orientação (%)</b>		<b>%Fases</b>	
		<b>K-S</b>	<b>N-W</b>		
<b>UNS S32750</b>	<b>STT</b>	2,54	1,45	<b><math>\alpha</math></b>	48,97 $\pm$ 1,00
				<b><math>\gamma</math></b>	50,57 $\pm$ 1,00
	<b>1,0 kJ/mm</b>	2,48	1,45	<b><math>\alpha</math></b>	57,80 $\pm$ 2,9
				<b><math>\gamma</math></b>	42,30 $\pm$ 2,9
	<b>3,0 kJ/mm</b>	2,72	1,14	<b><math>\alpha</math></b>	56,50 $\pm$ 1,8
				<b><math>\gamma</math></b>	43,47 $\pm$ 1,8
	<b>1100°C /72 h</b>	3,22	0,98	<b><math>\alpha</math></b>	49,00 $\pm$ 0,4
				<b><math>\gamma</math></b>	51,00 $\pm$ 0,4
	<b>1100°C /700 h</b>	12,04	2,90	<b><math>\alpha</math></b>	45,00 $\pm$ 2,0
				<b><math>\gamma</math></b>	55,00 $\pm$ 2,0

## 5.1.6.3 Hiperduplex UNS S33207

Tabela 5.5 – Composição química e PREN das fases em acordo com cada condição estudada para o duplex UNS S33207.

Temperatura	Fase	Cr	Mn	Ni	Mo	N	PREN $\alpha$	PREN $\gamma$ -16
STT	$\alpha$	33,15	0,83	5,68	4,3	0,33	47,34	
	$\gamma$	32,31	0,85	8,29	2,81	0,33		46,01
1380°C 30 min	$\alpha$	31,65	0,79	6,72	3,54	0,33	43,33	
	$\gamma$	31,92	0,85	7,09	3,15	0,33		46,75

Tabela 5.6 - Porcentagem de fases em acordo com cada condição estudada para o super duplex UNSS33207.

Aço	Condição	Relação de Orientação (%)		%Fases	
		K-S	N-W		
UNS S33207	STT	8,02	2,88	$\alpha$	48,25 $\pm$ 0,15
				$\gamma$	51,50 $\pm$ 0,15
	1380°C / 30 minutos	23,40	3,74	$\alpha$	64,04 $\pm$ 7,00
				$\gamma$	35,78 $\pm$ 7,00

## 5.2 Análise EBSD da Localização do Pite após Ensaio de Corrosão

Para a análise de EBSD, as amostras na condição pós ensaio de corrosão foi necessário estabelecer um procedimento especial, descrito no capítulo métodos durante o polimento de modo a evitar o desbaste total do pite.

### 5.2.1 Aço Superduplex UNS S32750

#### 5.2.1.1 *Amostra como recebida*

Na Figura 5.13A é apresentado o mapa de band contrast, a Figura 5.13B apresenta o mapa de fases e nele mostrando que o pite nucleou na austenita e a Figura 5.13C mostrando o mapa de IPF.

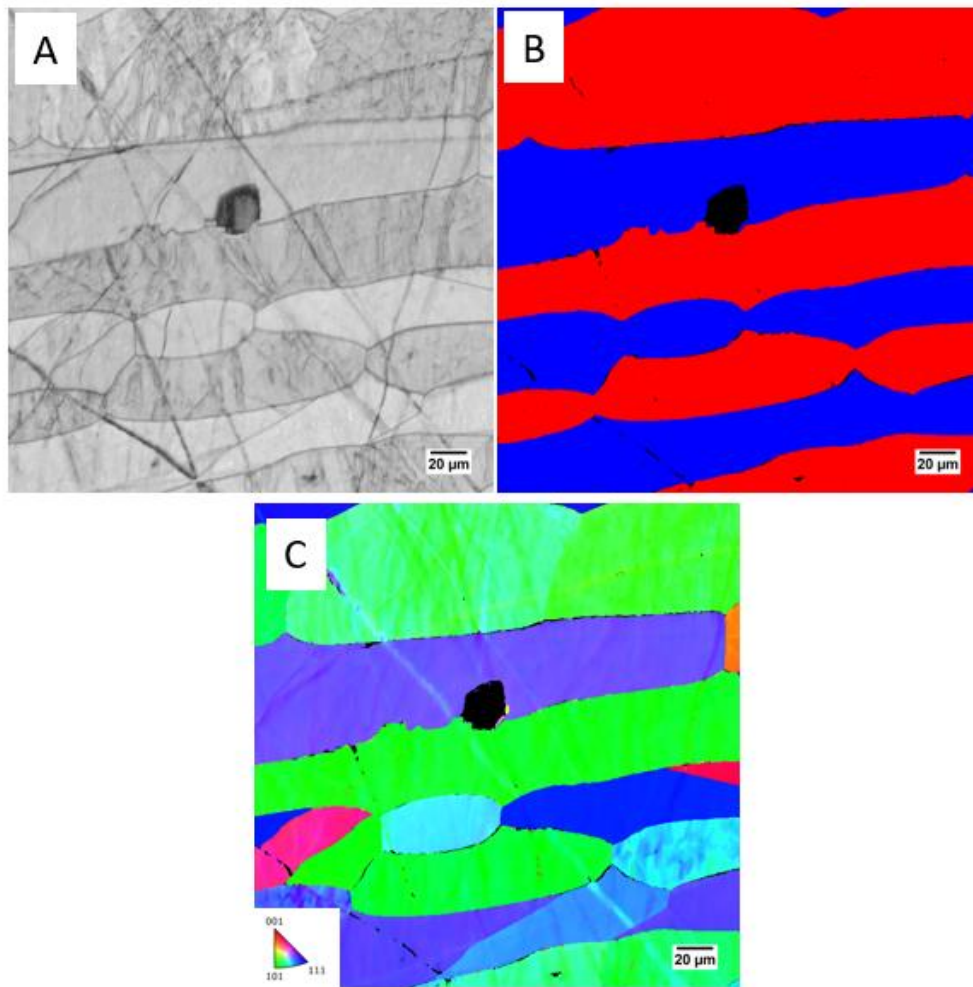


Figura 5.13 - Mapas de EBSD da amostra como recebida do aço superduplex UNS S32750, após ensaio de corrosão. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF.

#### 5.2.1.2 Amostras Tratadas Termicamente a 1100°C por 72 horas e 700 horas

Para a amostra tratada termicamente a 1100°C por 72 horas, a Figura 5.14A apresenta o mapa de band contrast, a Figura 5.14B apresenta o mapa de fases mostrando local onde o pite nucleou e a Figura 5.14C o mapa de IPF.

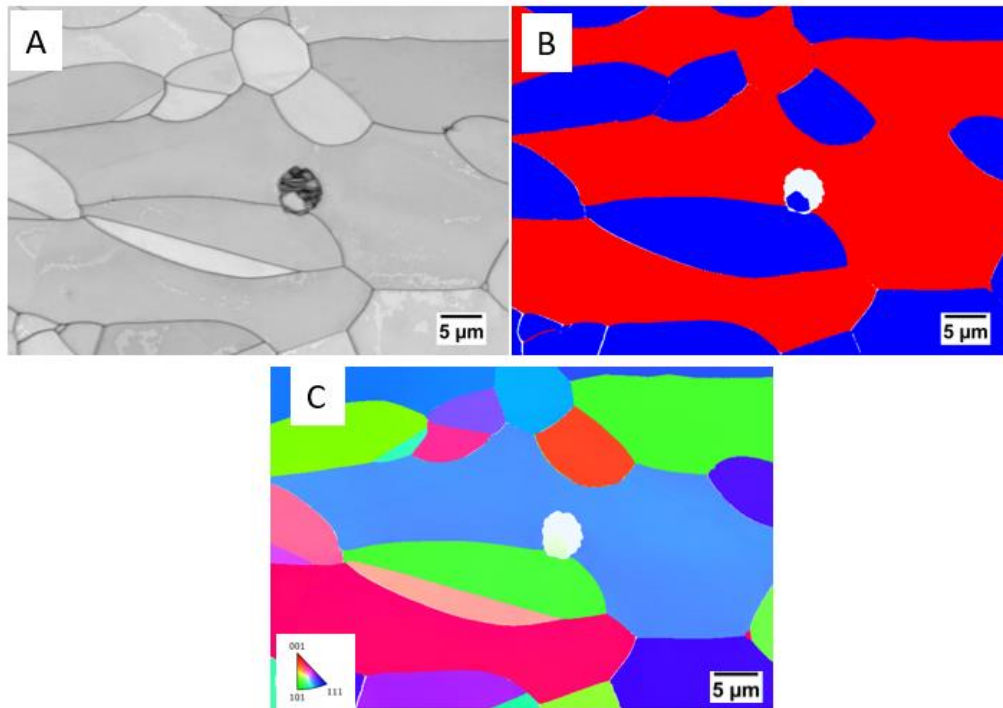


Figura 5.14 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 tratado termicamente a 1100°C por 72 horas, após ensaio de corrosão. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF.

Para a amostra tratada termicamente a 1100°C por 700 horas, a Figura 5.15A apresenta o mapa de band contrast, a Figura 5.15B apresenta o mapa de fases mostrando o local onde o pite nucleou, a Figura 5.15C o mapa de IPF e a Figura 5.15D apresenta o mapa de relação de orientação K-S e N-W, representadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente.

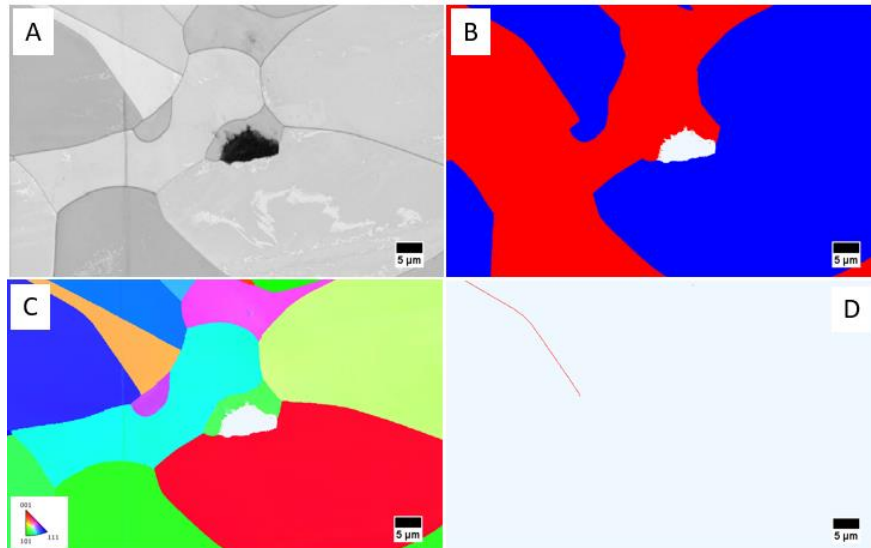


Figura 5.15 - Mapas de EBSD do aço super duplex UNS S32750 tratado termicamente a 1100°C por 700 horas, após ensaio de corrosão. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

## 5.2.2 Aço Hiperduplex UNS S33207

### 5.2.2.1 Amostra como recebida

A Figura 5.16A apresenta o mapa de band contrast, a Figura 5.16B apresenta o mapa de fases mostrando o local em que o pite nucleou, a Figura 5.16C apresenta o mapa de IPF e a Figura 5.16D apresenta o mapa de relação de orientação K-S e N-W representados pelas cores vermelha e azul, respectivamente.

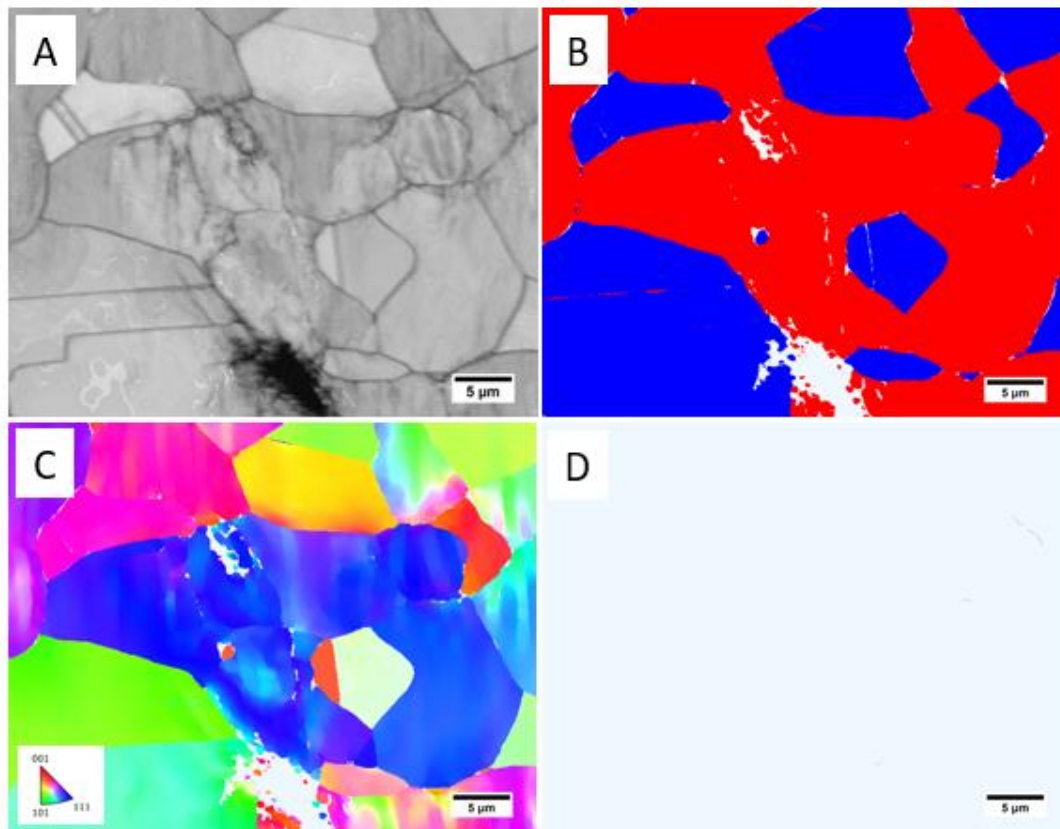


Figura 5.16 - Mapas de EBSD da amostra como recebida do aço hiperduplex UNS S33207, após ensaio de corrosão. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

#### 5.2.2.2 Amostra Tratada Termicamente a 1380°C – 30 min

A Figura 5.17A apresenta o mapa de band contrast, Figura 5.17B apresenta o mapa de fases mostrando o local onde o pite nucleou, a Figura 5.17C apresenta o mapa de IPF e a Figura 5.17D apresenta o mapa de relação de orientação K-S e N-W sendo representadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente.

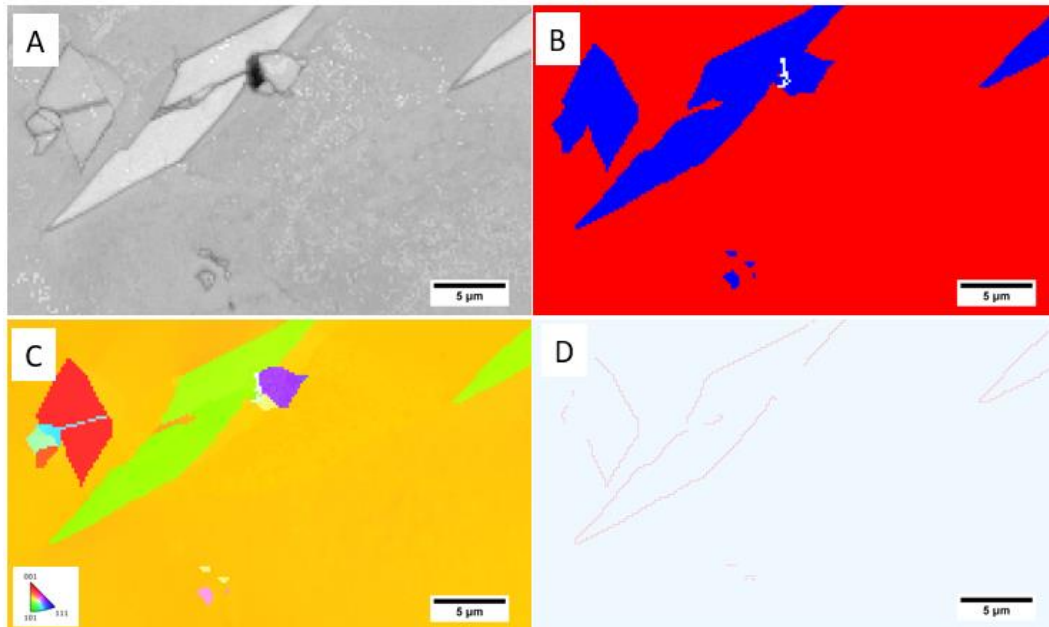


Figura 5.17 - Mapas de EBSD do aço hiperduplex UNS S33207 tratado termicamente a 1380°C por 30 minutos, após ensaio de corrosão. A – Contraste de Banda. B – Mapa de fases, azul austenita e vermelho ferrita. C – Mapa de IPF. D - Mapa de Relação de Orientação, vermelho K-S e azul N-W.

## 6 DISCUSSÃO

### 6.1 Composição Química

Dentro da ampla gama existente de AIDs, nesta tese os graus avaliados, foram o duplex padrão UNS S32205, com 22,48% de Cr, o superduplex UNS S32750 com 25,6% Cr, e hiperduplex UNS S32707 com 29,82 % Cr.

A Tabela 6.1 apresenta de forma comparativa a composição química dos aços UNS S32205, UNS S32750 e UNS S33207 na condição como recebido em acordo com as especificações do fabricante e da norma ASTM A789/A789M-17a (52).

A composição química determinada por espectroscopia de emissão ótica está em acordo com a norma ASTM A789/A789M-17<sup>a</sup>, porém para os aços UNS S32750 e UNS S33207 o valor do teor de nitrogênio (N) diverge quando comparado com a norma, estando aparentemente fora de especificação. Comparados aos valores mínimos, determinado em norma, os aços UNS S32750 e UNS S33207 apresentam teor de N com uma diferença a mais de 8,33% para o aço UNS S32750 e 17,5% para o aço UNS S33207. Devido a técnica de obtenção dos resultados, estes serão usados como base comparativa de tendência já que os teores de N embora não estejam na faixa prevista pela norma, aumentam do UNS S32750 para UNS S33207.

A função do nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex é estabilizar a fase austenita, melhorando as propriedades mecânicas e de corrosão (28,34). Valores abaixo do especificado em norma, poderiam induzir a redução da resistência à corrosão, além de influenciar na formação da austenita.

O teor de nitrogênio influencia no cálculo do valor do PREN como mostrado no item 3.4 da seção 3, mas de acordo com o apresentado na Tabela 6.2 a diferença obtida não afetou significativamente o PREN dos aços UNS S32750 e UNS S33207. Deste modo pode ser considerado que

os referidos aços estão dentro da especificação dos aços inoxidáveis duplex, no que se refere a sua classificação, o qual é um critério qualitativo.

O processo de transformação de fase dos aços duplex é controlado por difusão e baixo teor de nitrogênio pode causar instabilidade na fase austenita. Sendo o nitrogênio um elemento intersticial este desempenha um papel importante na formação de fases intermetálicas durante os ciclos térmicos como por exemplo a fase sigma ( $\sigma$ ) e a formação de nitretos, como apresentado no diagrama TTT Figura 3.1.

Tabela 6.1 - Comparação da composição química dos aços inoxidáveis UNS S32205, UNS S32750 e UNS S33207 na condição como recebido com a norma ASTM A789/A798M-17<sup>a</sup> (52).

Composição Química (%)						
Elementos	UNS S32205	ASTM A789/A798M-17a	UNS S32750	ASTM A789/A798M-17a	UNS S33207	ASTM A789/A798M-17a
		UNS S32205		UNS S32750		UNS S33207
C	0,025	0,030	0,026	0,030	0,021	0,030
Mn	0,82	2,00	0,86	1,20	0,71	1,50
Cr	22,48	22,0 - 23,0	25,60	24,0 - 26,0	29,82	29,0 - 33,0
Ni	5,21	4,5 - 6,5	6,40	6,0 - 8,0	7,31	6,0 - 9,0
Mo	3,25	3,0 - 3,5	3,54	3,0 - 5,0	3,45	3,0 - 5,0
<b>N</b>	0,18	0,14 - 0,20	<b>0,22</b>	<b>0,24 - 0,32</b>	<b>0,33</b>	<b>0,40 - 0,60</b>
Cu	...	Não especificado	...	0,50	0,151	1,0
P	0,027	0,030	...	0,035	0,013	0,035
Si	0,498	1,00	0,30	0,80	0,322	0,80
S	0,0041	0,020	...	0,020	0,0052	0,010
W	0,043	Não especificado	...	Não especificado	0,046	Não especificado
V	0,083	Não especificado	...	Não especificado	0,059	Não especificado

Tabela 6.2 - Valores do PREN nominal e calculado para cada aço estudado.

PREN	UNS		
	S32205	S32750	S33207
Faixa Teórica	35 - 40	40 - 45	> 45
Valor Calculado	35,40	40,80	46,50

Para os ciclos térmicos estudados, não foram observadas, com as técnicas utilizadas a ocorrência de precipitação da fase intermetálica (sigma) rica em Cr, assim como os carbeto de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). Esses carbeto podem se formar durante o aquecimento na faixa de temperatura de 550-750°C, no entanto em aços comerciais o C é mantido em teores menores que 0,03% em peso o que torna a possibilidade de ocorrência muito pequena. O teor de C para todos os aços estudados foi menor do que 0,03% em peso (59), o que limita a ocorrência de fases prejudiciais. Muito embora esta precipitação ocorra na faixa de temperatura 700–950°C (60,61) a fase sigma é preferencialmente nucleada no contorno da ferrita-austenita e ferrita-ferrita. Para todos os ciclos térmicos utilizados foram realizados resfriamentos rápidos a partir da temperatura de ferritização, não favorecendo, portanto, a formação da fase sigma.

De um modo geral a resistência a corrosão por pites em ambientes contendo cloro depende principalmente de seus teores de Cr, Mo e N. A resistência a corrosão foi definida pela equação do PREN. No entanto, esta equação não considera os elementos Mn, S e P que possuem efeito deletério na resistência ao pite. Entre os aços estudados somente o Superduplex UNS32750 não foi detectado a presença de P e S em sua composição. O Mn está em teor aproximadamente igual nos três aços. Como efeito do resfriamento, o particionamento de Cr e Mo na fase ferrítica e de Ni e N na fase austenítica pode afetar os valores PREN de ambas as fases (62).

### 6.1.2 Ciclos Térmicos na Condição de Paraequilíbrio

Na interface, a teoria do paraequilíbrio estabelece que ocorre o mesmo teor de elementos de liga em ambas as fases, o mesmo potencial químico do carbono e da média ponderada de todos os elementos de liga e do Fe, definindo um equilíbrio local (63).

O PREN individual para cada fase, em geral é obtido como descrito no item 5.1.6. No entanto, foi observado (58) que devido a diferença da natureza cristalográfica das fases, a solubilidade e difusividade dos elementos é diferente. Deste modo, neste trabalho o PREN foi calculado separadamente para cada fase conforme as equações (4) para a austenita, e (5) para a ferrita.

$$\text{PREN}_\gamma = [\text{Cr}] + 3.3[\text{Mo}] + 16 [\text{N}] \quad (4)$$

$$\text{PREN}_\alpha = [\text{Cr}] + 3.3[\text{Mo}] \quad (5)$$

É importante destacar que embora a obtenção dos teores dos elementos de liga para cada fase tenha sido obtida por EDS, considerado um dado semiquantitativo, esta prática tem sido adotada na literatura (64-73), muito embora existam questionamentos.

Para todas as simulações térmicas realizadas, no aço duplex UNS S32205 onde a taxa de resfriamento é rápida, pode ser observada variação dos valores do PREN individual da ferrita e da austenita. Comparando a condição de como recebida (STT), Figura 6.1, é possível observar que a combinação do aporte de calor e têmpera a 250 e 500°C, dá origem a diferentes valores de PREN. A têmpera em temperaturas mais altas (500°C) e maior aporte (3kJ) levou a maior redução do PREN individual, comparativamente as outras condições estudadas. Isto ocorreu porque a taxa de resfriamento é menor para altos aportes e processos difusivos podem ocorrer, modificando o teor dos elementos presentes nas fases.

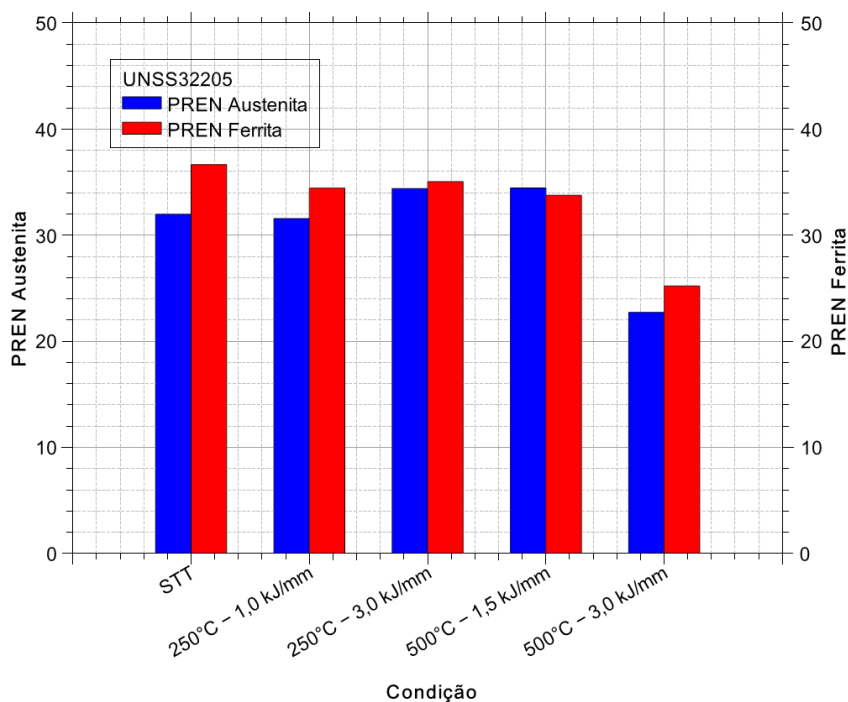


Figura 6.1 - Representação gráfica do comportamento do PREN para as diferentes condições de para equilíbrio no UNS32205.

Sugere-se que a iniciação dos pites seja uma consequência do PREN de cada fase. Pode-se observar, conforme as Tabelas 6.3 e 6.4 que, quando o  $\Delta\text{PREN}$  (%) está em torno de 2%, a probabilidade de localização do pite é de ocorrer no contorno de fase ferrítica/austenítica. Resultados semelhantes foram obtidos utilizando este mesmo critério (74) para aços sem adição de N e com teor de Mo entre 0,3 a 1,5% em peso. O tratamento térmico foi a 1200°C por 2h seguido de resfriamento até 1040°C por 40min. Observa-se que utilizaram a equação de PREN para a austenita e os teores dos elementos presente nas fases foi obtido pela técnica de EDS.

Tabela 6.3 - PREN das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  para o aço duplex UNS S32205.

UNS S32205				
Condição	PREN $\alpha$	PREN $\gamma$ -16	$\Delta$ PREN (%)	Local de Nucleação do pite
STT	36,66	31,99	14,59	$\gamma$
250°C 1,0 kJ/mm	34,44	31,58	9,05	$\gamma$
250°C 3,0 kJ/mm	35,05	34,41	1,85	$\alpha / \gamma$
500°C 1,5 kJ/mm	33,76	34,46	2,07	$\alpha / \gamma$
500°C 3,0 kJ/mm	25,22	22,73	10,95	$\gamma$

No aço superduplex UNSS32750 (Figura 6.2), o efeito do ciclo térmico de para-equilíbrio levou a valores de PREN similares e ligeiramente menores do que aquele obtido para a condição STT. Embora os valores sejam similares, estes correspondem a diferentes ciclos térmicos. O menor aporte de calor (1,0kJ/mm) sugere que o local preferencial de nucleação do pite seja na ferrita (Tabela 6.4).

Tabela 6.4 - PREN das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  para o aço superduplex UNS S32750.

UNS S32750				
Condição	PREN $\alpha$	PREN $\gamma$ -16	$\Delta$ PREN (%)	Local de Nucleação do pite
STT	41.76	35.70	16.9	$\gamma$
1,0kJ/mm	31.88	34.24	7.04	$\alpha$
3,0kJ/mm	39.45	35.21	12.04	$\gamma$

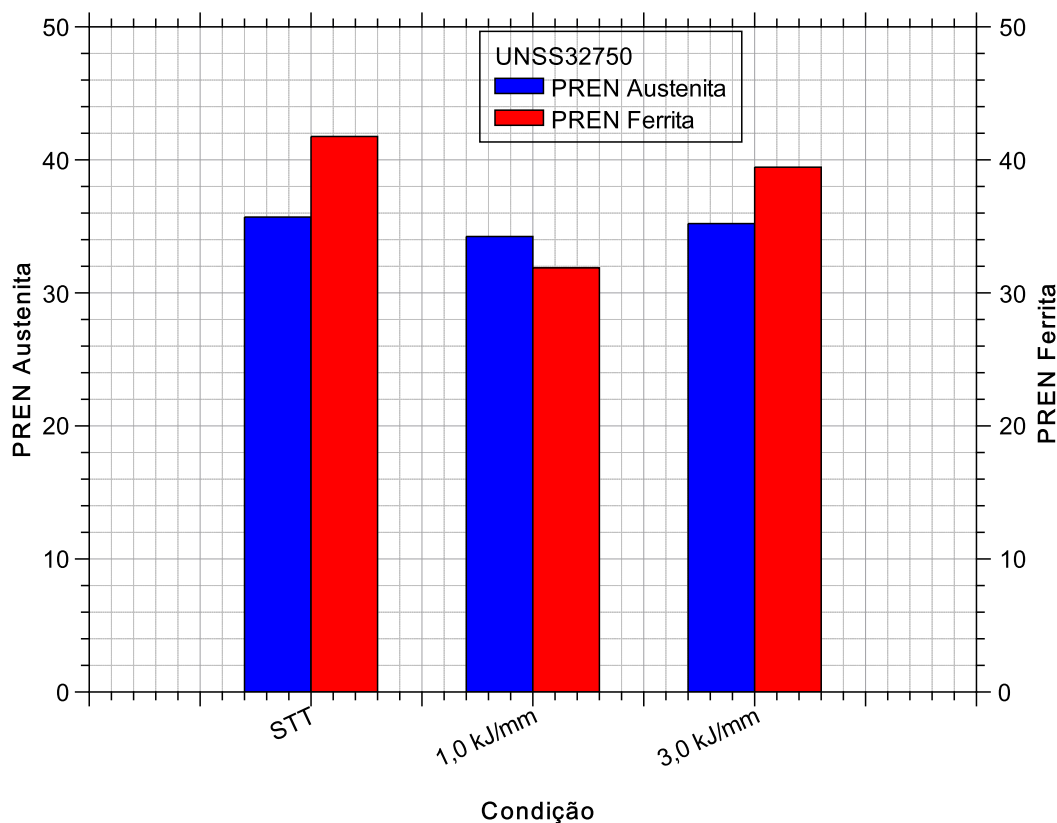


Figura 6.2 - Representação gráfica do comportamento do PREN para as diferentes condições no aço superduplex UNS S32750.

Nesta tese, os ciclos aplicados que correspondem as simulações térmicas a partir de diferentes aportes, é o de paraequilíbrio. Nesta condição o objetivo foi observar as transformações que ocorrem a partir da temperatura de ferritização para cada classe de aço, eliminando durante o resfriamento as possíveis transformações que pudessem porventura ocorrer. O resfriamento a partir da ferrita favorece a precipitação de CrN e Cr<sub>2</sub>N. No caso do aço duplex UNS S32205 os aportes de calor e os tempos de residência foram calculados entre 1200°C e 800°C ( $\Delta t_{12/8}$  (s)) e 800°C e 500°C ( $\Delta t_{8/5}$  (s)) para os ciclos térmicos programados durante a simulação física na Gleeble (53).

A Tabela 6.5 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** ilustra a importância destes ciclos os quais determinam as mudanças que levam a

ocorrência da formação do pite ou não. Um alto aporte de calor produz um gradiente menor do que um baixo aporte de calor, as taxas de resfriamento influenciam o tempo de permanência nas faixas de temperatura entre 1200°C-500°C. Quando consideramos um mesmo aporte de calor, por exemplo 3,0 kJ/mm para o aço duplex UNS S32205, o tempo de permanência foi de  $\Delta t_{12/8} = 60,21\text{s}$  e  $\Delta t_{8/5} = 170,5\text{ s}$  respectivamente, e o resfriamento foi interrompido por meio de têmpera a 250°C e a 500°C. Essa interrupção não se reflete na porcentagem de fases (Tabela 6.5) porém há uma diferença no valor do PREN entre fases (Tabela 6.3), indicando que a têmpera a 500°C mudou composição entre fases e como consequência localização de ocorrência do pite, conforme indicado. É possível observar que para um aumento do aporte de calor, considerando uma mesma temperatura de têmpera, o fator dominante para as transformações é o tempo de residência induzido pela taxa de resfriamento a qual por sua vez é dependente do aporte de calor.

Tabela 6.5 - Correlação da porcentagem de fases com o tempo de residência.

Aço	Condição	%Fases		Diferença (%)	Local de nucleação do pite	Tempo de Residência	
		$\alpha$	$\gamma$			$\Delta t_{12/8}$ (s)	$\Delta t_{8/5}$ (s)
UNS S32205	STT	48,55 ± 3,00	50,53 ± 3,00	4,08 ± 3,00	$\gamma$	---	---
	250°C - 1,0 kJ/mm	68,55 ± 7,00	31,30 ± 7,00	119,0 ± 7,00	$\gamma$	6,7	18,9
	250°C - 3,0 kJ/mm	63,30 ± 3,00	36,57 ± 3,00	73,1 ± 3,00	$\alpha / \gamma$	60,21	170,5
	500°C - 1,5 kJ/mm	67,85 ± 0,25	27,70 ± 0,25	145 ± 0,25	$\alpha / \gamma$	15	42,6
	500°C - 3,0 kJ/mm	62,40 ± 2,00	33,05 ± 2,00	88,8 ± 2,00	$\gamma$	60,21	170,5
UNS S32750	STT	48,97 ± 1,00	50,57 ± 1,00	3,27 ± 1,00	$\gamma$	---	---
	1,0 kJ/mm	57,80 ± 2,9	42,30 ± 2,9	36,6 ± 2,9	$\alpha$	6,9	---
	3,0 kJ/mm	56,50 ± 1,8	43,47 ± 1,8	30,0 ± 1,8	$\gamma$	64	---

Durante o resfriamento a austenita precipita nos contornos de grãos ferríticos devido a alta energia nesta região. É sugerido (75) que o aumento da razão entre (Cr/Ni) Eq leva a uma expansão da região ferrítica no diagrama pseudo binário tornando esta fase mais estável durante o resfriamento.

Em se considerando o método da equivalência é aceito que a contribuição individual de cada elemento é independente da presença de outros. Também é assumido que em um sistema complexo as transformações são determinadas pela soma ponderada das contribuições de todos os elementos de liga na matriz de Fe (76).

No caso dos aços aqui estudados, a razão (Cr/Ni) Eq foi igual a 4.2 para o duplex UNS S32205 e 3.89 para o superduplex UNS S32750. Portanto indicando que a expansão da fase ferrita é idêntica, considerando este parâmetro de equivalência para ambos os aços.

Existe consenso que a iniciação dos pites pode ocorrer seja no entorno de precipitados seja na matriz ferrítica ou na austenita secundária. Isto está associado ao teor de Cr nesta fase, o qual pode ser menor (75) do que aquele da fase ferrita sugerindo que a corrosão se inicia ao longo do contorno  $\alpha/\gamma$ , sendo a austenita secundária a fase de início da corrosão. Além disso a presença de  $\text{Cr}_2\text{N}$  promove um empobrecimento de Cr em seu entorno que leva a formação de austenita secundária (77).

Nos aços aqui estudados, tanto para o duplex UNS S32205 (Figura 6.3) como para o superduplex o UNS S32750 (Figura 6.4) ocorreu precipitação de CrN/  $\text{Cr}_2\text{N}$  durante o resfriamento.



Figura 6.3 - Região simulada equivalente a uma ZTA com aporte de calor de 1,0 kJ/mm e têmpera a 250°C no aço duplex UNS S32205. Superfície atacada eletroliticamente com solução de HNO<sub>3</sub>. (53)

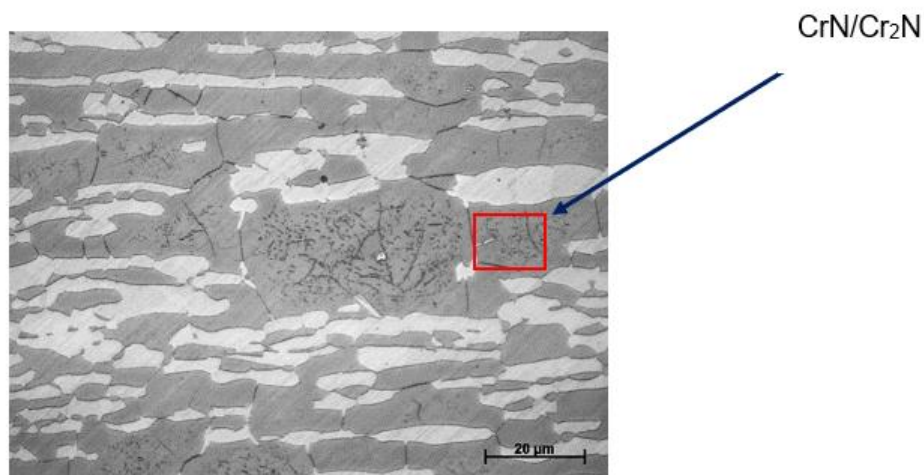


Figura 6.4 - Região simulada equivalente a ZTA aporte de calor de 1,0 kJ/mm aço inoxidável super duplex UNS S32750 com ataque Ataque Beraha Modificado II (54).

As tabelas 6.3 e 6.4 mostram que há uma tendência referente a diferença de valores do PREN e a localização do pite. Quando a diferença entre o PREN de cada uma das fases é ~ 2% o pite ocorre na interface  $\alpha/\gamma$ , indicando que estas fases possuem PREN similares e a ocorrência do pite não depende simplesmente da diferença de composição química.

O aço superduplex UNS S32750, não apresentou a mesma tendência que o UNS S32205 quando em um regime de paraequilíbrio o qual simula a microestrutura obtida para uma ZTA em soldagem. Para o aço superduplex, os resultados obtidos sugerem que a presença de pites, podem ocorrer tanto na fase austenita na condição de como recebido (STT), como na ferrita para um baixo aporte de calor (1,0 kJ/mm) e na austenita para um aporte de (3,0 kJ/mm).

Considerando os valores da diferença percentual de fases e diferença percentual dos valores de PREN de cada fase, observa-se uma relação inversa. Tanto para o aço duplex UNS S32205 (Figura 6.5) quanto para o aço superduplex UNS S32750 (Figura 6.6) a tendência se resume em: quanto maior a diferença de porcentagem de fases menor a diferença em PREN.

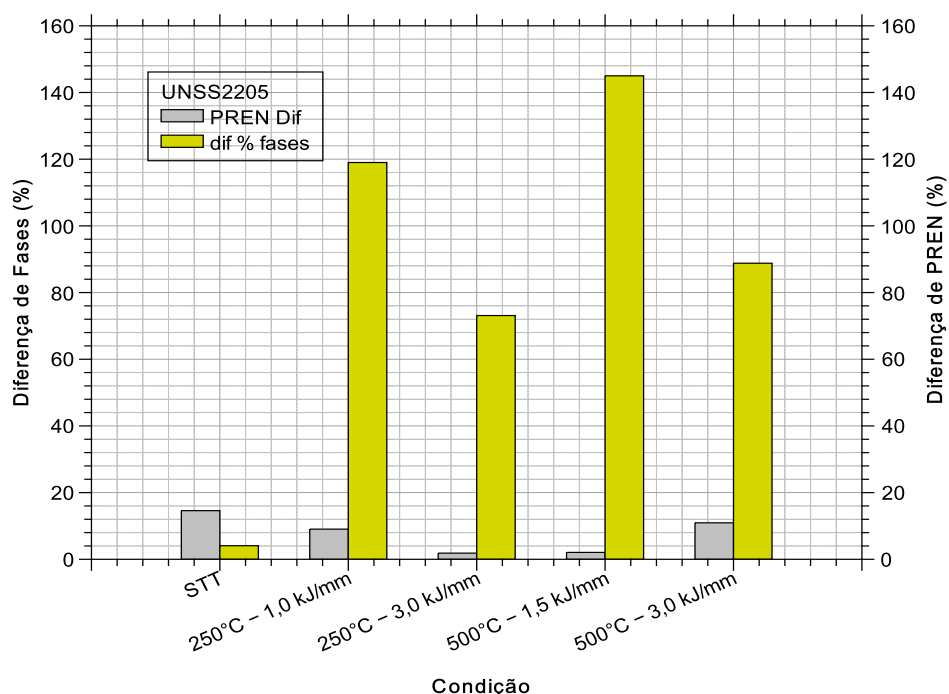


Figura 6.5 - Correlação entre a diferença dos valores de PREN de cada fase e diferença de % de fases para o aço superduplex UNSS32205.

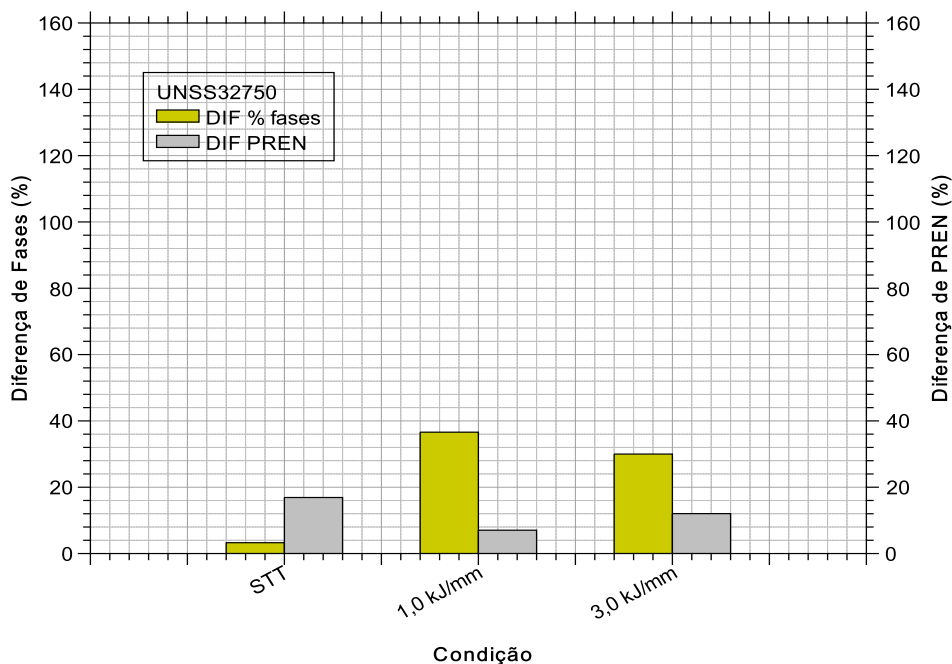


Figura 6.6 - Correlação entre a diferença dos valores de PREN de cada fase e diferença de % de fases para o aço superduplex UNSS32750.

O paraequilíbrio se refere as condições na interface em movimento, redistribuindo os elementos em torno dela. (63) A transformação de fase da ferrita para austenita na ZTA é creditada a condição de paraequilíbrio em aços duplex contendo N. Então, supondo que a transformação é ativada pela difusão de N e que a composição da ferrita e austenita são as mesmas, em acordo com o conceito de paraequilíbrio, os estágios iniciais das transformações de fases, envolvem elementos de difusão rápida. Em estágios posteriores da reação, quando as condições de equilíbrio são envolvidas, a difusão de elementos substitucionais irá ocorrer com taxas de transformação mais baixas. Foi reportado (78) que para o aço superduplex UNSS 32750 o coeficiente de difusão do N foi reduzido em fator de 3 em relação ao duplex UNS S32205. Este mecanismo difusional pode explicar porque no caso do aço duplex UNS S32205 ocorre uma diferença em porcentagens de fase maior, maior crescimento devido a difusão do N (conforme mostrado na figura 6.5) e uma menor diferença do valor do PREN no caso do aço superduplex UNSS 32750. Embora ocorra difusão

de N (Figura 6.6) esta ocorre mais lentamente, retardando as transformações subsequentes que por sua vez são dependentes da taxa de resfriamento.

### 6.1.2) Ciclos Térmicos na Condição de Equilíbrio

A partir da utilização da simulação termodinâmica computacional e dos diagramas de fase obtidos para o aço superduplex UNS S32750 (fig 5-2) e hiperduplex UNS S33207 (fig 5-3), foram determinadas as temperaturas de tratamento térmico. Essas temperaturas foram escolhidas, de modo que no resfriamento por têmpera em água fosse possível evitar a precipitação de fases deletérias.

O aço superduplex UNS S32750 foi tratado termicamente a 1100°C, por 72 e 700h em atmosfera de Ar e submetido à têmpera em água à temperatura ambiente (25°C). O efeito do tempo de tratamento se traduziu pelo aumento do tamanho dos grãos. Como esperado, ocorreu crescimento significativo dos grãos com o aumento do tempo de tratamento térmico (Figura 6.7). Porém, não foram identificadas fases deletérias em fração volumétrica detectável, indicando apenas a presença das fases ferrita e austenita.

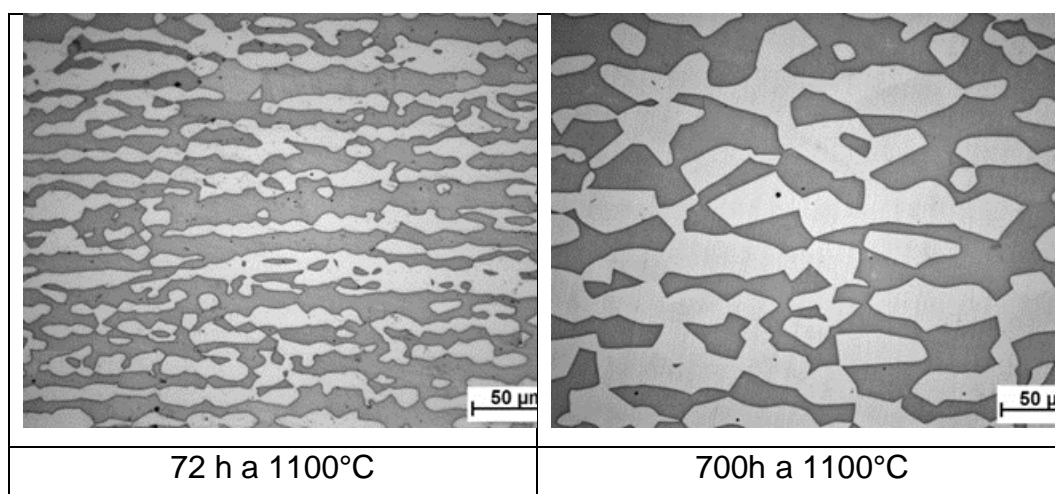


Figura 6.7 - Aço superduplex UNS S32750, após tratamento térmico de 72 e 700 horas. Aumento de 200X. Ataque por solução NaOH 40% (79).

O aço hiperduplex UNS S33207, tratado a 1380°C por 30 minutos em atmosfera de Ar e temperado em água a temperatura ambiente apresentou a presença de nitretos Figura 6.8.

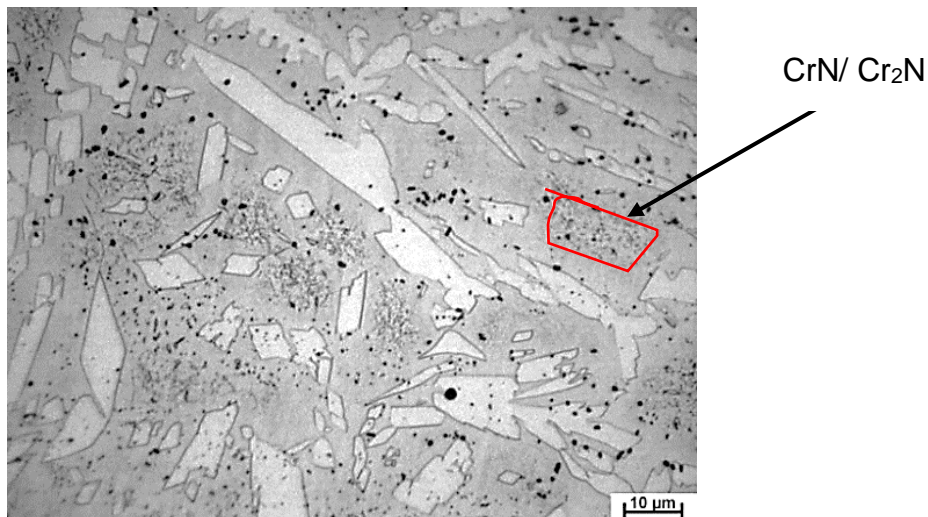


Figura 6.8 - Aço Hiperduplex S33207, após tratamento termico a 1380°C por 30 min, seguido de tempera em água, apresentando presença de nitretos. Ataque eletroquímico com HNO<sub>3</sub> (55).

O aço superduplex UNS S32750, mostrou que mesmo quando submetido a um tratamento térmico de 720h a 1100°C não apresentou uma variação significativa no PREN da Ferrita e apenas uma pequena redução no PREN da austenita (Figura 6.9). Em acordo com estes dados (Tabela 6.6) a austenita possui a maior probabilidade de ocorrência de pites.

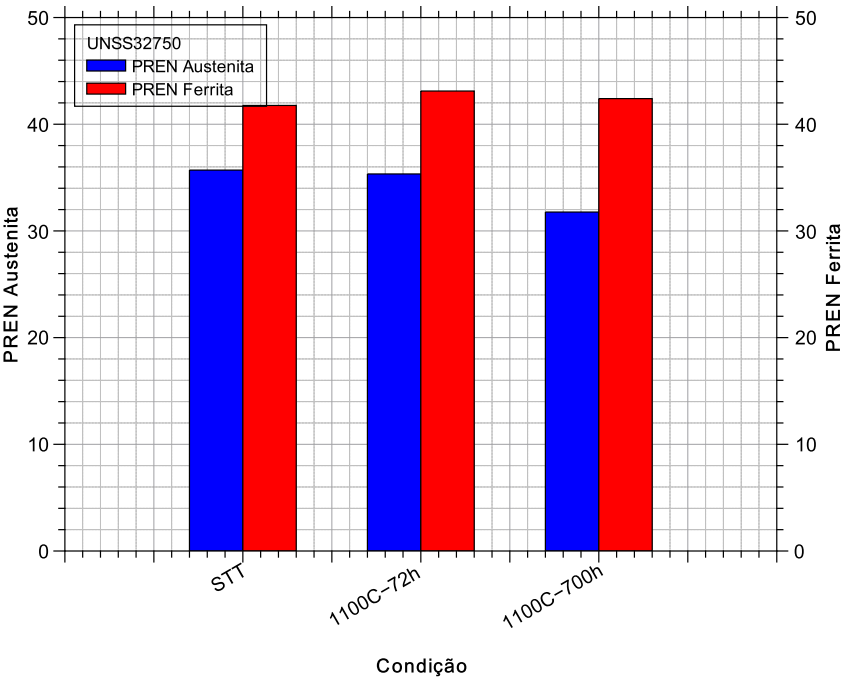


Figura 6.9 - Correlação dos valores do PREN para as diferentes condições estudadas no aço superduplex UNS S32750.

Tabela 6.6 - Correlação dos valores de PREN, diferença percentual e o local de nucleação do pite.

UNS S32750				
Condição	PREN		Diferença(%)	Local de nucleação do pite
	α	γ		
STT	41,76	35,7	16,9	γ
1100°C - 72h	42,64	35,03	21,72	γ
1100°C - 700h	42,08	32,90	27,90	γ

No caso do aço hiperduplex UNS S33207, ocorre uma pequena redução do PREN da ferrita (Figura 6.10), após tratamento térmico a

1380°C por 30min e resfriamento em água e a probabilidade de localização de ocorrência do pite mudou do contorno austenita /ferrita para a ferrita.

É considerado (80) que devido as diferentes solubilidades e difusibilidade de elementos de liga na austenita e ferrita se justifica a utilização de diferentes equações de PREN para cada uma das fases.

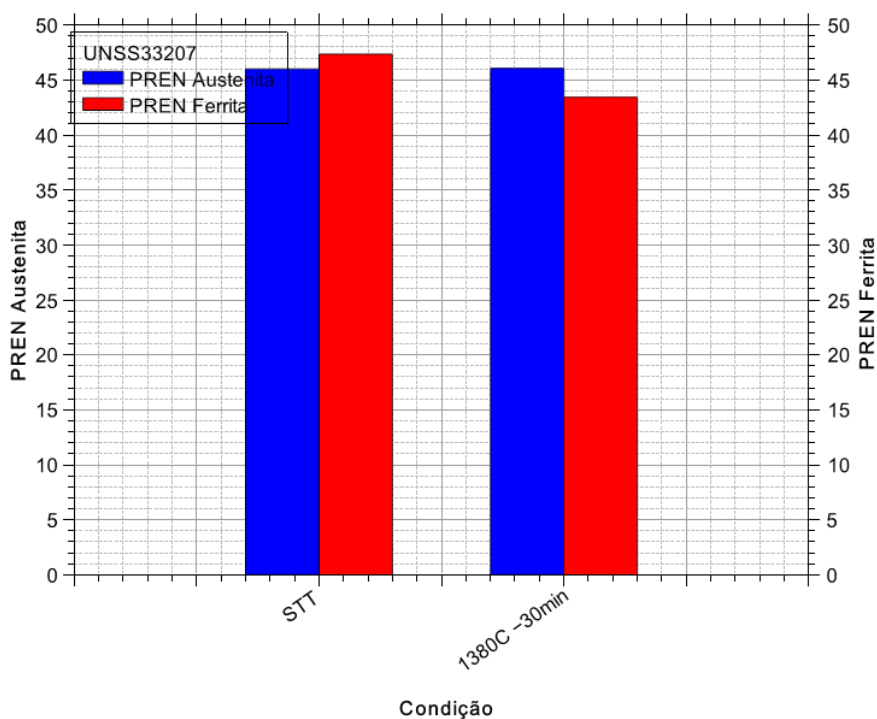


Figura 6.10 - Correlação dos valores do PREN para as diferentes condições estudadas no aço hiperduplex UNS S33207, considerando a equação do PREN para a austenita e do PREN para a ferrita.

Tabela 6.7 - Correlação dos valores de PREN, diferença percentual e o local de nucleação do pite.

UNS S33207				
Condição	PREN		Diferença (%)	Local de nucleação do pite
	$\alpha$	$\gamma$		
STT	47,34	46,01	2,89	$\alpha/\gamma$
1380°C - 30 min	43,43	46,05	6,03	$\alpha$

Como exemplificação é interessante observar que a estimativa do PREN das fases (Figura 6.11) quando realizada utilizando apenas a mesma equação de PREN $\gamma$  para as duas fases tende a superestimar o valor do PREN da ferrita, (Tabela 6.8). Nessa avaliação a previsão do local de ocorrência do pite após o tratamento térmico muda da ferrita para o contorno de fases.

A avaliação da resistência à corrosão por pite determinada pelos valores do PREN de cada fase possui uma relação com o tempo e a temperatura de tratamento térmico. Foi reportado (81) que em aços super duplex comerciais (UNS S32750) o aumento da temperatura de tratamento térmico entre 1030 –1200°C encontra um ponto de melhor resistência a corrosão por pites em 1080°C. Sugere-se que estas correlações entre tempo e temperatura estejam relacionadas com a difusão de elementos de liga como Cr e Mo na ferrita e Ni e Mn na austenita que irão contribuir para os valores de PREN obtidos. Deste modo, se torna importante considerar o PREN específico de cada fase.

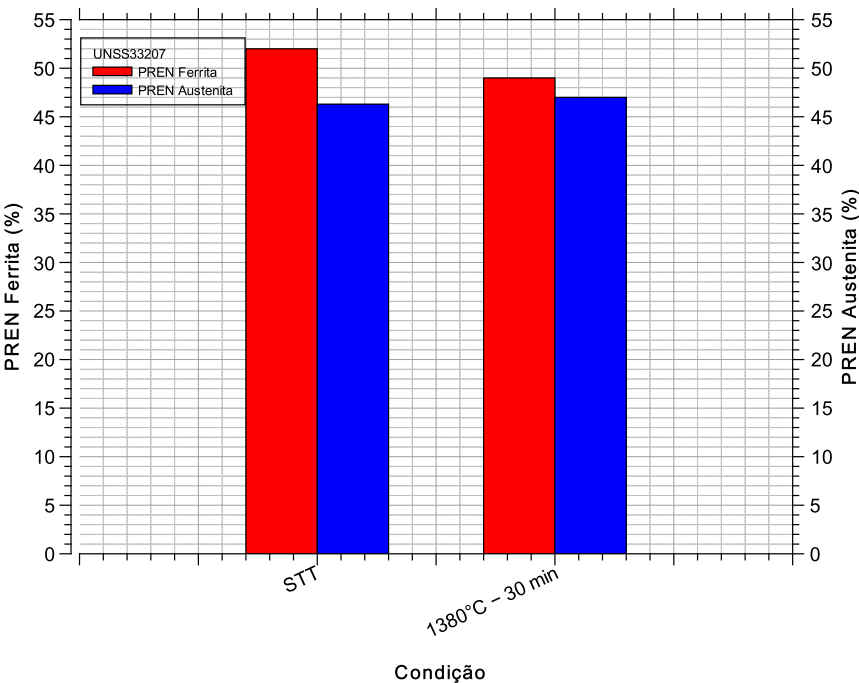


Figura 6.11 - Representação gráfica do perfil de comportamento do PREN para as diferentes condições no aço hiperduplex UNS S33207, considerando somente a equação do PREN para a austenita.

Tabela 6.8 - Correlação dos valores de PREN de ambas as fases calculados como PREN<sub>γ</sub>, diferença percentual e o local de nucleação do pite.

UNS S33207				
Condição	PREN		Diferença (%)	Local de nucleação do pite
	α	γ		
STT	52,0	46,30	12,31	γ
1380°C - 30 min	49,0	47,0	4,3	α/γ

As taxas de difusão para elementos intersticiais na ferrita são inversamente proporcionais a solubilidade em uma ordem de 100 vezes. Esses elementos intersticiais possuem taxas de difusão na ferrita

aproximadamente 100 vezes maiores e solubilidades 100 vezes menores do que aquelas encontradas na austenita.

Portanto, o crescimento das fases é função da solubilidade dos elementos e as taxas de resfriamento aplicadas. As solubilidades de elementos intersticiais como carbono e nitrogênio em aços duplex são limitadas e tornam-se mais baixas com a redução da temperatura. Tratamentos longos tendem a favorecer a formação de fases dependentes de mecanismos difusionais.

Enquanto a austenita permite uma maior concentração de C e N em função de possuir 1 sítio tetraédrico e 2 sítios octaédricos, a solubilidade na ferrita é menor por possuir apenas 1 sítio tetraédrico e 1 sítio octaédrico. Isto favorece a formação de nitretos, como observado na Figura 6.8 , assim como no contorno  $\alpha/\gamma$  (82). Este tipo de precipitação favorece a redução da resistência a corrosão (83).

No entanto, fatores cristalográficos (natureza cristalina da fase) e termodinâmicos (ciclos térmicos) são determinantes e podem exercer sinergia entre si colaborando para uma transformação específica. O carbono se dissolve intersticialmente tanto na ferrita quanto na austenita, e a solubilidade diminui com a redução da temperatura. Comparativamente ao C o átomo de N possui um diâmetro menor o que permite uma maior solubilidade tanto na austenita quanto na ferrita. Em aços duplex o aumento do teor de Cr aumenta a solubilidade do N, reforçando simultaneamente tendência para a formação de nitreto de cromo reduzindo a resistência a corrosão (83, 84) .

O contorno de fase é o limite entre a ferrita rica em cromo e a austenita rica em carbono sendo, portanto, sítios de alta energia ideais para a precipitação de carbonetos. No entanto, é sugerido que contornos de fase coerentes altamente ordenados e livres de defeitos que possuem uma orientação Kurdjumov-Sachs (KS) não favorecem a precipitação de carbonetos, porém estes podem ocorrer em discordâncias no interior do grão. (83) .

Avaliação de superduplex comercial (UNS S32750) tratado termicamente na faixa de 1030-1200°C, observou que as curvas PREN de ferrita e austenita se interceptam em 1080°C exibindo a melhor resistência à corrosão por pites (81). Assim, a alteração na fração de fase provoca a alteração da resistência à corrosão por pite de cada fase individualmente, determinada pelo enriquecimento e/ou diluição dos elementos de liga estabilizadores (86). Evidências experimentais (85, 86, 87) suportam que a maior resistência à corrosão por pites foi obtida para menor diferença nos valores PREN entre  $\gamma$  e  $\alpha$ .

Comparando os aços estudados neste trabalho e tratados termicamente através das Figura 6.12 e Figura 6.13 em um ciclo térmico em equilíbrio, se observa que quando ocorre a menor diferença nos valores PREN entre  $\gamma$  e  $\alpha$ , a localização do pite é sugerida ocorrer no contorno de fase, conforme mostrado na Tabela 6.9.

No caso do aço superduplex UNSS32750 o aumento do número de horas a 1100°C não foi suficiente para reduzir a diferença de PREN a valores em torno de ~2%.

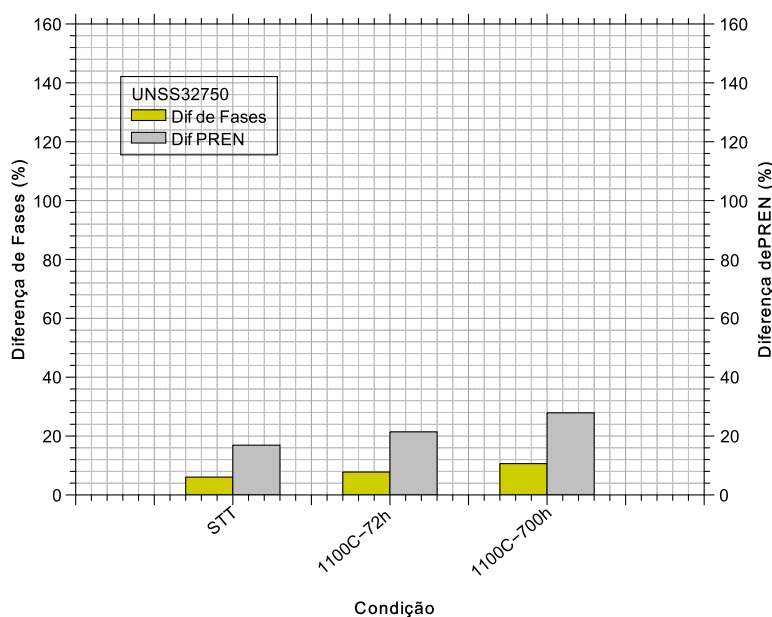


Figura 6.12 - Correlação entre a diferença dos valores de PREN de cada fase e diferença de % de fases para o aço superduplex UNS S32750.

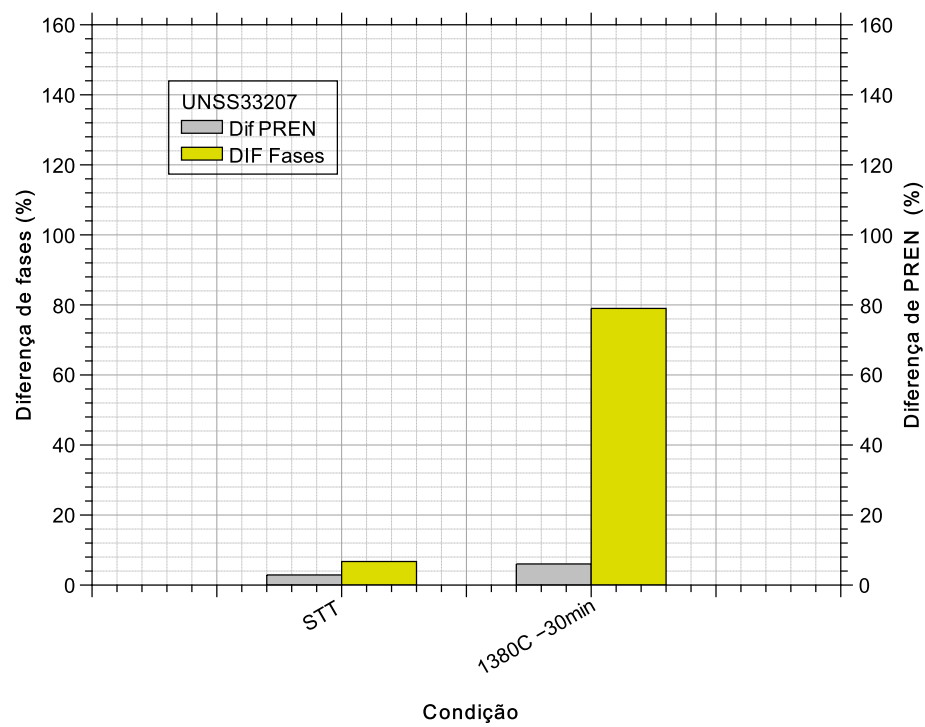


Figura 6.13 - Correlação entre a diferença dos valores de PREN de cada fase e diferença de % de fases para o aço hiperduplex UNS S33207.

Tabela 6.9 - Correlação entre os valores de PREN e a % de fases com local de nucleação do pite.

Aço	Condição	%Fases		Diferença (%)	Local de nucleação do pite	Tempo de Residência
		$\alpha$	$\gamma$			$\Delta t_{12/8}$ (s)
UNS S32750	STT	48,97 $\pm$ 1,00	50,57 $\pm$ 1,00	3,27 $\pm$ 1,00	$\gamma$	---
	1100°C - 72h	49,00 $\pm$ 0,4	51,00 $\pm$ 0,4	4,08 $\pm$ 0,4	$\gamma$	4,94
	1100°C - 700h	45,00 $\pm$ 2,00	55,00 $\pm$ 2,00	22,2 $\pm$ 2,00	$\gamma$	4,94
UNS S33207	STT	48,25 $\pm$ 0,15	51,50 $\pm$ 2,88	6,73 $\pm$ 0,15	$\alpha$	---
	1380°C - 30 min	64,04 $\pm$ 7,00	35,78 $\pm$ 7,00	79,0 $\pm$ 7,00	$\alpha/\gamma$	---

Estudos específicos (71) em aços superduplex UNS S32750, tratados a 1100°C por 35 min mostraram que a resistência à corrosão por pites no UNS S32750 se deve à combinação do valor de PREN, fração de fase e fração de área de contorno de grão. Enquanto em outro trabalho (87) para a mesma classe de aço UNS S32750 tratado entre 1050-1260°C por 1 hora seguido por têmpera em água, a resistência a corrosão por pite estava intimamente relacionada com a corrosão galvânica considerando as porcentagens de fase em detrimento dos valores de PREN. Considerando que a maior resistência a pites ocorre para a faixa de 42-67 vol% de fase  $\alpha$ , onde a fase  $\alpha$  está enriquecida em Cr e Mo e a fase  $\gamma$  em Ni, Mn e N.

Embora os aços acima referidos (71,87), possuam composições químicas muito similares, os tempos de tratamento térmico são diferentes sendo muito mais curtos do que aqueles utilizados nesta tese. É de conhecimento geral, que pequenas diferenças em teores de elementos de liga irão interferir na atividade destes elementos matriz. Estas interações resultam em diferentes reações de precipitação. São estas características inerentes a natureza do processo, que permitem apenas uma comparação de tendências possíveis.

No caso do aço hiperduplex UNSS33207, o qual possui alto teor de elementos de liga comparativamente ao superduplex UNS S32750, se observa que o tratamento térmico a 1380°C por 30 min promove uma diferença de PREN ligeiramente acima de 2%, e a localização do pite fica no limite entre se considerar entre uma das fases e o contorno das fases. Optou-se por considerar a probabilidade de ocorrência de pites na ferrita.

## **6.2 Correlação entre as Relações de Orientação K-S e N-W com os Efeitos do Tratamento Térmico, Simulações e pós ensaio de Corrosão**

### **6.2.1 Correlação das Relações de Orientação K-S e N-W em Condições de Paraequilíbrio**

A corrosão por pite pode ser tratada com a teoria estocástica, essa abordagem se justifica devido à falta de homogeneidade dos componentes, temperatura de tratamento térmico, estado da superfície metálica, temperatura, pH e ambiente corrosivo (88).

Devido a esta natureza estocástica e probabilística que requer conceitos interdisciplinares que incorporam ciência de superfície, metalurgia, ciência dos materiais, hidrodinâmica e química, a previsão da possibilidade da ocorrência do processo de corrosão por pites é por muitas vezes incerto, havendo apenas uma indicação de tal probabilidade ocorrer (89).

Estudos recentes (90, 89), sugerem que processos que ocorrem em nanoescala em sítios heterogêneos de uma determinada liga metálica, seriam a razão da ocorrência do desvio entre os modelos preditivos e as taxas de corrosão observadas em serviço.

De acordo com a descrição das relações entre corrosão por pite e orientação cristalográfica do substrato metálico (91), estas podem ser divididas em duas categorias. Sendo uma delas a que considera a nucleação (relações entre a susceptibilidade ao pite e orientação cristalográfica) e outra que considera a propagação (relações entre a morfologia do poço e orientação cristalográfica).

Para monocristais CCC de Fe em água destilada, foi demonstrado que a densidade de pite decresceu na seguinte ordem  $\{110\} > \{100\} > \{111\}$ , sendo esta relação preservada para policristais. Enquanto, para monocristais CFC de Ni seguiam a ordem decrescente  $\{001\} > \{011\} > \{111\}$ .

A compreensão dos mecanismos pelos quais a corrosão se inicia e progride nesses tipos de interfaces em aço serão fundamentais para reduzir as perdas relacionadas à corrosão.

As características das interfaces em aços inoxidáveis duplex controlam uma ampla gama de propriedades, entre elas a precipitação associada a transformação de fases.

Para um duplex UNS S32205, (92), submetido a dois tratamentos térmicos, sendo: (i) aquecimento a 1370°C por 40 minutos seguido de têmpera e (ii) resfriado lentamente no forno de 1370°C a 970 °C durante um período de 48 horas a uma taxa média 0,002°C/s, foi observado para o primeiro tratamento que a ferrita exibiu qualitativamente uma textura cristalográfica semelhante àquela da condição de como recebida, com a orientação (001) paralela a direção normal de laminação. Para o segundo tratamento, o qual apresentou austenita equiaxial, também se observou uma textura muito semelhante a condição inicial.

Um dos objetivos desta tese é tentar determinar se existe uma correlação entre os tratamentos térmicos aplicados a uma determinada relação de orientação (RO). Considerando a condição de paraequilíbrio para o aço UNSS 32205 (Figura 6.14) utilizada nesta tese, se observa o aumento da RO K-S em todas as condições estudadas.

Foi observado (93) que a austenita de Widmanstätten, comumente nucleia no contorno de grão alotríomórfico da austenita com a ferrita, apresentando uma relação de orientação (RO) próxima a Kurdjumov–Sachs (K-S) ou Nishiyama–Wassermann (N-W). Essas RO têm sido consideradas também para austenita intragranular obtida após resfriamento rápido.

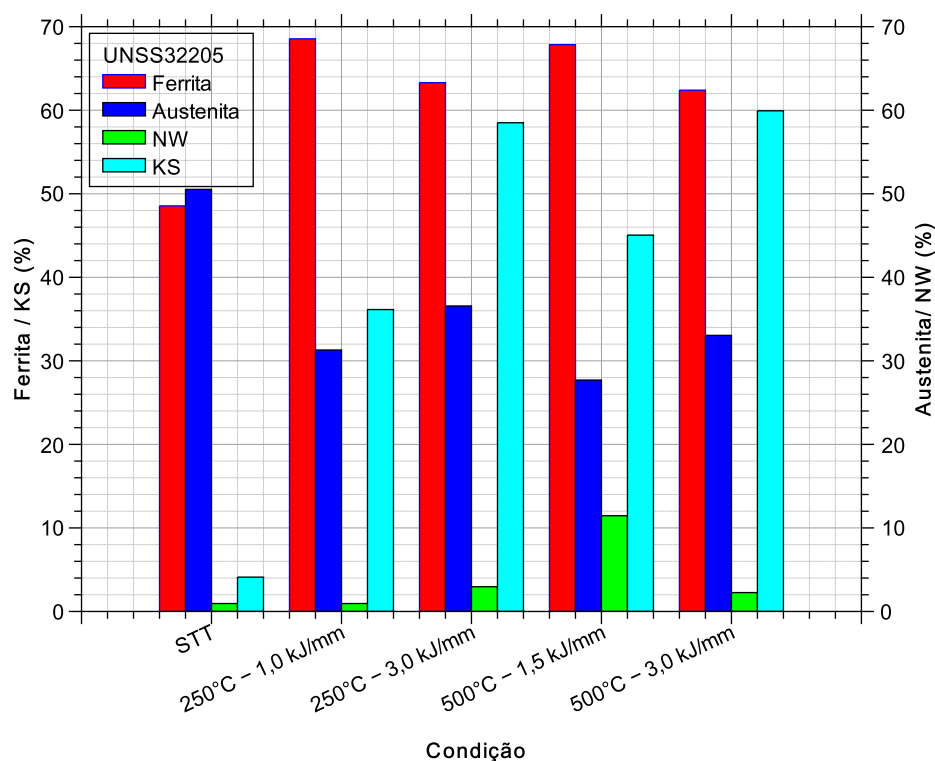


Figura 6.14 - Correlação entre as frações de fase e as RO KS e NW para o aço UNSS32205 tratado em condição de para equilíbrio.

As microestruturas obtidas na condição de paraequilíbrio estão associadas as taxas de resfriamento correspondentes ao aporte de calor. As transformações de fase relevantes ocorrem para o tempo que o aço fica exposto entre 1200°C e 800°C ( $\Delta t_{12-8}$ ). Comparando os tempos de residência  $\Delta t_{12-8}$  para as condições estudadas (Figura 6.15) não se observa uma relação direta com a porcentagem de RO KS. Por outro lado, o tempo de residência ( $\Delta t_{12-8}$ ) está relacionado com o aporte empregado, e é inversamente proporcional a taxa de resfriamento (94). Isto é, quanto maior o aporte térmico menor será a taxa de resfriamento. Embora a RO K-S aumente com o aumento do aporte de calor, a RO não segue a mesma tendência do tempo de residência. Durante a simulação o aço atingiu a temperatura de pico de 1350°C por 2 segundos (53) influenciando a nucleação das fases durante o resfriamento.

Trabalhos similares em aço UNSS32205 (92), consideram que a semelhança das relações de orientação pode se dar devido a solubilização incompleta da austenita, mantendo a orientação durante o resfriamento, ou devido ao efeito memória quando a austenita transformada em ferrita mantém a relação de orientação cristalográfica particular durante o reaquecimento.

Também foi observado (92), que entre as diferentes interfaces do aço inoxidável duplex tratado termicamente, a maior fração/população de interface pertence às interfaces ferrita/austenita (ou seja, ~71,8%). Estas interfaces são formadas principalmente através da transformação de ferrita em austenita durante ao resfriamento a partir de 1370°C. Estas tendências são similares as encontradas nesta tese.

Durante a transformação reversa da estrutura a partir da ferrita, a mesma cristalografia da austenita seria preferida durante o resfriamento, resultando em uma textura geral semelhante a inicial. Desta forma, pode-se considerar a taxa de resfriamento como o fator que diferenciou as transformações difusionais, promovendo o enriquecimento e/ou particionamento dos elementos na microestrutura final.

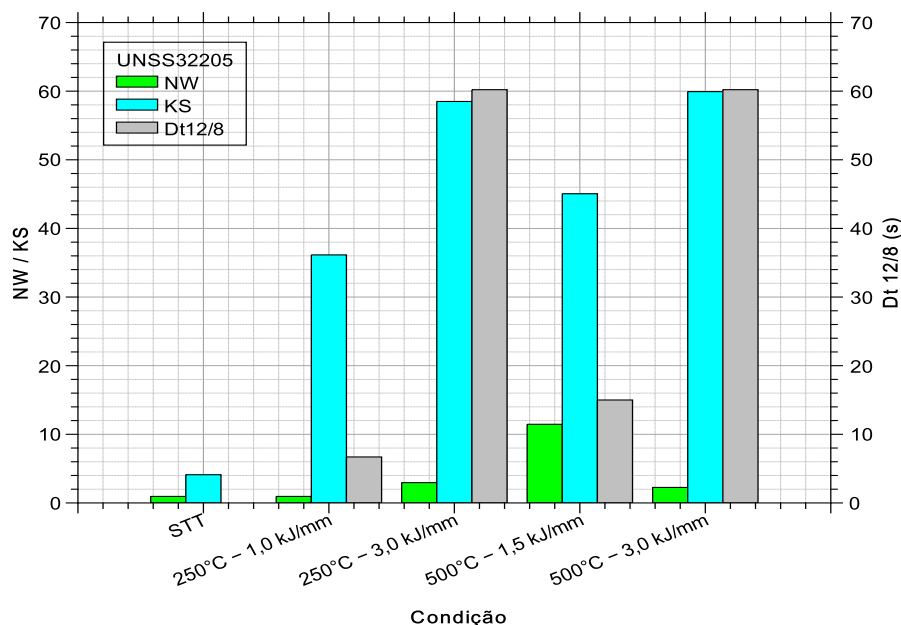


Figura 6.15 - Correlação entre as taxas de resfriamento e as RO KS e NW para o aço UNS32205 tratado em condição de para equilíbrio.

Em altas temperaturas a diferença entre as barreiras de energia para a nucleação da austenita com RO KS/NW, ou outra interface de orientação, não é tão grande quanto a baixa temperatura, e ambos os processos são competitivos. Enquanto ambos os processos estão ocorrendo, nem todas as interfaces ferrita-austenita poderão atender totalmente aos requisitos da orientação KS/NW.

Os dois fatores mais importantes que controlam a transformação de fase são energias interfaciais e de deformação que acompanham a transformação (95)

Durante à transformação de ferrita em austenita a RO entre os núcleos de ferrita e austenita original dependem fortemente do tipo de contorno de grão austenita-austenita, com limites de baixa energia, promovendo RO racionais. A relação de orientação em aços inoxidáveis duplex, é preferencialmente KS sobre a NW em função da distribuição de planos de interface (92).

A relação de orientação KS é considerada estar relacionada a criação de uma interface ferrita/austenita coerente e de baixa energia em aços inoxidáveis duplex (96, 97, 98).

Para o aço superduplex UNS3270, não ocorreu a mesma tendência como mostrado na Figura 6.16 e na Figura 6.17, demonstrando estabilidade termodinâmica para as simulações aplicadas com temperatura de pico de 1250 °C, sendo o tempo de permanência na temperatura de pico de 2 segundos, e então resfriados ao ar, para os aportes de calor de 1,0 e 3,0 KJ/mm (54). Desta forma, existe a possibilidade da simulação não ter atingido a temperatura de ferritização, sem alteração significativa com relação a modificação microestrutural.

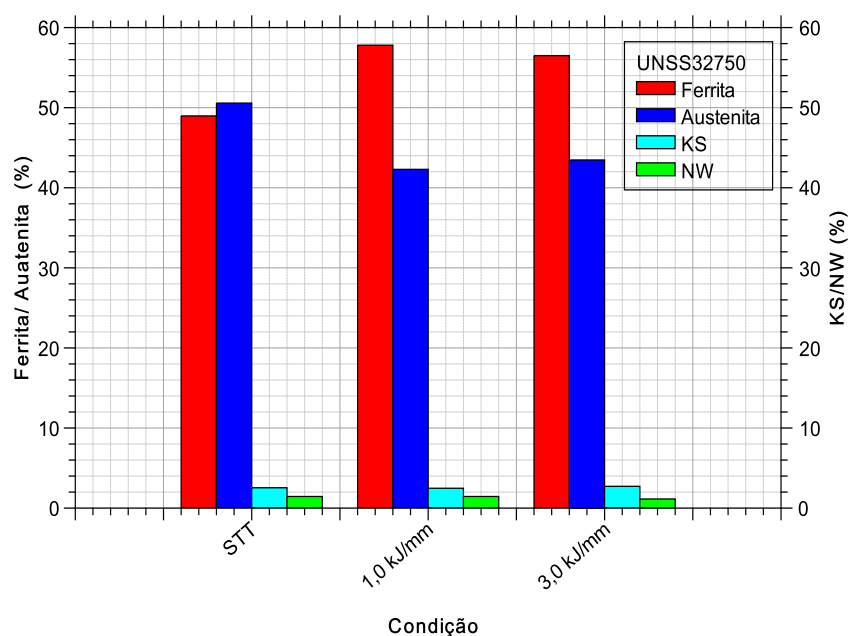


Figura 6.16 - Correlação entre as frações de fase e as RO K-S e N-W para o aço UNS S32750 tratado em condição de para equilíbrio.

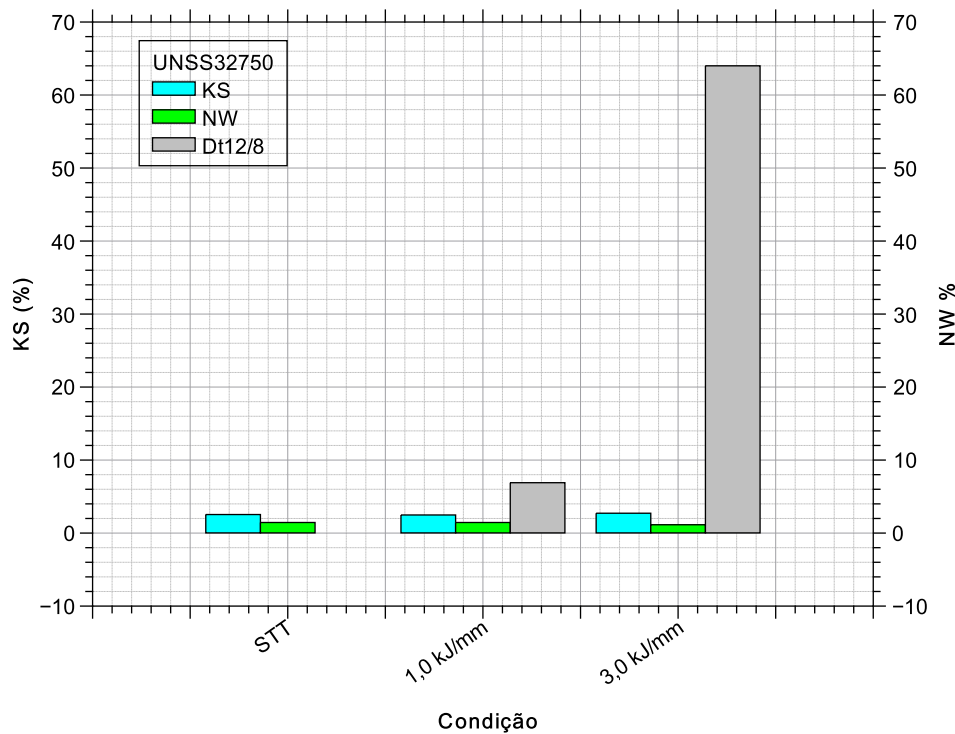


Figura 6.17 - Correlação entre as taxas de resfriamento e as RO K-S e N-W para o aço UNS32750 tratado em condição de para equilíbrio.

### 6.2.2 Correlação das Relações de Orientação K-S e N-W em Condições de Equilíbrio

Para a condição de equilíbrio, o aço superduplex apresenta um aumento da fração de fase austenita e da RO KS após 700h a 1100 °C, (Figura 6.18) sugerindo que a austenita neste caso seguiu a RO KS nucleando a partir da ferrita no estágio inicial de transformação para minimizar a energia de ativação da nucleação (99). A austenita nucleada nos contornos de grão ferrita/ferrita mantém a orientação durante o estágio de crescimento. Deste modo, a orientação é determinada pela nucleação e permanece inalterada enquanto a austenita cresce a partir do grão de ferrita. No caso do aço hiperduplex, o tratamento térmico a 1380 °C por 30min favoreceu ao crescimento da fase ferrita e da RO K-S, Figura 6.19. Nos aços inoxidáveis hiperduplex devido ao alto teor de elementos de liga a cinética de precipitação tende a ser mais rápida (100).

Neste trabalho, a temperatura de tratamento térmico a 1380°C teve o objetivo de ferritizar a microestrutura, e o resfriamento em água, o objetivo de impedir a precipitação de fases deletérias. De um modo geral, para esta classe e aço o  $\text{Cr}_2\text{N}$  se precipita na ferrita ou no contorno  $\gamma/\alpha$  na faixa de temperatura de 600-1000°C. Apesar da têmpera em água, houve precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , como mostrado na Figura 6.8.

O plano interfásico pode mudar localmente durante o crescimento da fase, uma vez que depende da partição difusional dos elementos de liga. Portanto, os planos da interface podem se tornar irracionais e desviar dos planos cristalográficos ideais (111)  $\gamma//$  (110)  $\alpha$ . (99).

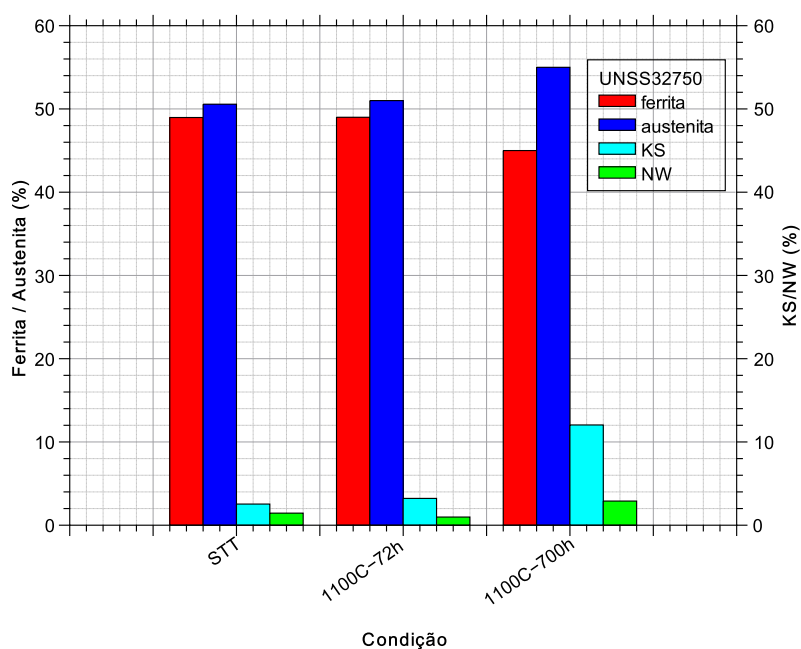


Figura 6.18 - Correlação entre as frações de fase e as RO K-S e N-W para o aço UNS32750 tratado em condição de equilíbrio.

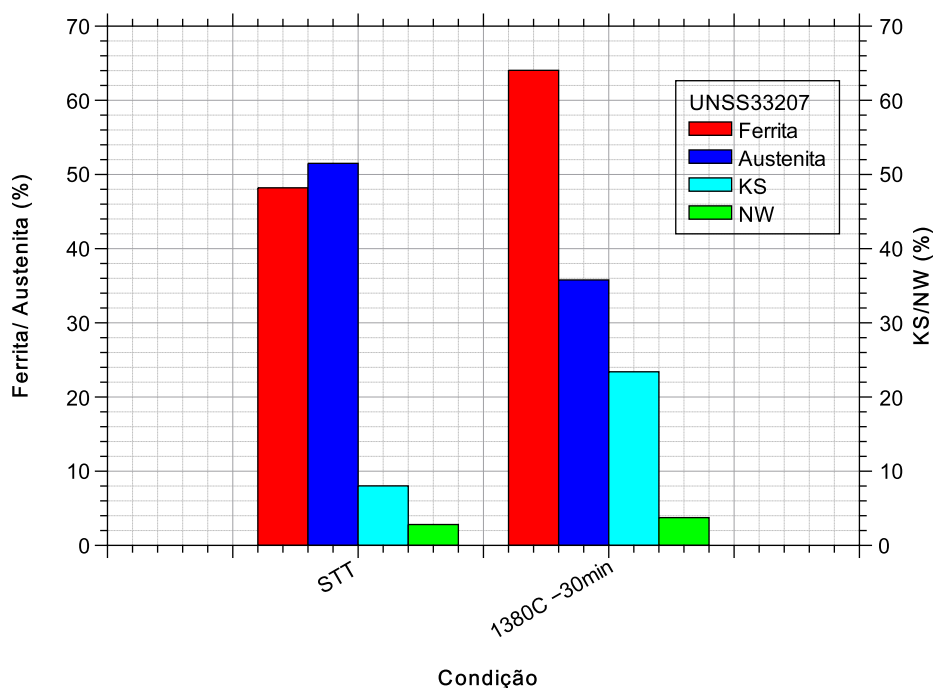


Figura 6.19 - Correlação entre as frações de fase e as RO K-S e N-W para o aço hiperduplex UNS S33207 tratado em condição de equilíbrio.

### 6.3 Análise Microestrutural por EBSD Pós Ensaio der Corrosão do UNS S32750 e UNS S33207

A susceptibilidade a formação de pite foi testada apenas para os aços UNS S32750 e UNS S33207 por meio do ensaio de corrosão segundo a norma ASTM G48-A. Após o teste de corrosão buscou-se identificar se haveria uma correlação entre a orientação dominante e o local de ocorrência dos pites. Para todas as condições estudadas, tanto em para-equilíbrio como em equilíbrio, a orientação dominante foi KS, Tabela 6.10, não havendo, portanto, uma influência clara da RO.

A austenita nucleada nos contornos de grão ferrita/ferrita mantém a orientação durante o estágio de crescimento à semelhança das relações de orientação. A incidência desta orientação pode se dar devido a

solubilização incompleta da austenita, mantendo a orientação durante o resfriamento, conforme comentado no item 6.2.1.

No caso da condição em para-equilíbrio, estes resultados estão relacionados aos dois parâmetros de simulação que são o aporte de calor e temperatura de pico, os quais dependendo da combinação obtida podem modificar a distribuição do teor de elementos presente na ferrita e austenita.

Em acordo com o PREN das fases, no superduplex UNS S32750 para a maior parte das condições estudadas, a previsão é de que o pite ocorreria na fase austenita, uma vez que ferritização não foi completa como indicado pelas porcentagens de fases e PREN (Tabela 6.4) pouco alterados e discutidos nos itens anteriores. A única exceção se deu para a condição de simulação a 1,0 kJ/mm, que sugere a ocorrência na ferrita.

Tabela 6.10 - Correlação entre local de nucleação e RO dominante.

<b>Aço</b>	<b>Condição</b>	<b>Local de nucleação do pite</b>	<b>RO Dominante</b>
<b>UNS S32205</b>	STT	$\gamma$	KS
	250°C - 1,0 kJ/mm	$\gamma$	KS
	250°C - 3,0 kJ/mm	$\alpha/\gamma$	KS
	500°C - 1,5 kJ/mm	$\alpha/\gamma$	KS
	500°C - 3,0 kJ/mm	$\gamma$	KS
<b>UNS S32750</b>	STT	$\gamma$	KS
	1,0 kJ/mm	$\alpha$	KS
	3,0 kJ/mm	$\gamma$	KS
<b>UNS S32750</b>	STT	$\gamma$	KS
	1100°C - 72h	$\gamma$	KS
	1100°C - 700h	$\gamma$	KS
<b>UNS S33207</b>	STT	$\alpha$	KS
	1380°C - 30 min	$\alpha/\gamma$	KS

No caso do duplex US S32205, para a os aportes de calor de 1,0 e 3,0 kJ/mm, o local de previsto pelos valores de PREN sugerem a ocorrência do pite no contorno  $\gamma/\alpha$ .

A Figura 6.20, Figura 6.21 e Figura 6.22 mostra que para o superduplex UNS S32750, apresenta o pite nucleado na fase austenita na condição como recebido STT (Figura 6.20).

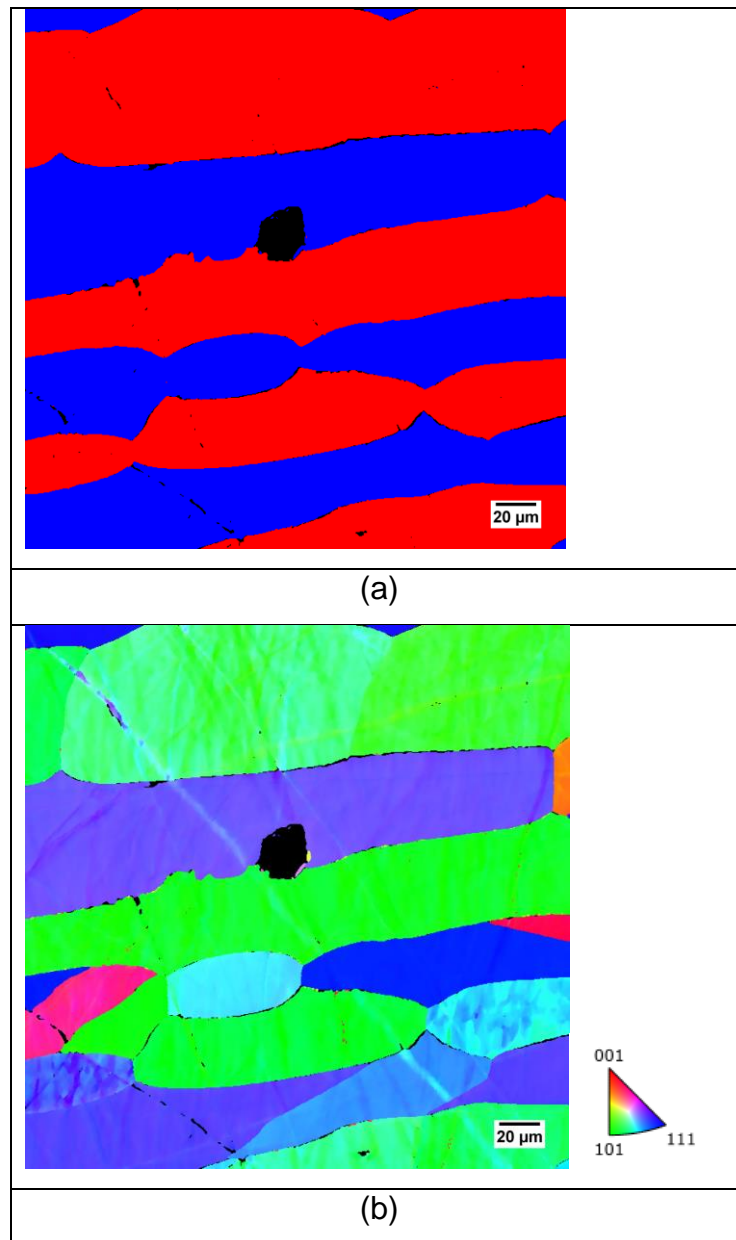


Figura 6.20 - Aço superduplex UNS S32750 na condição de como recebido (STT) , onde (a) Mapa de fases e (b) Mapa de IPF (Figura de Polo Inversa).

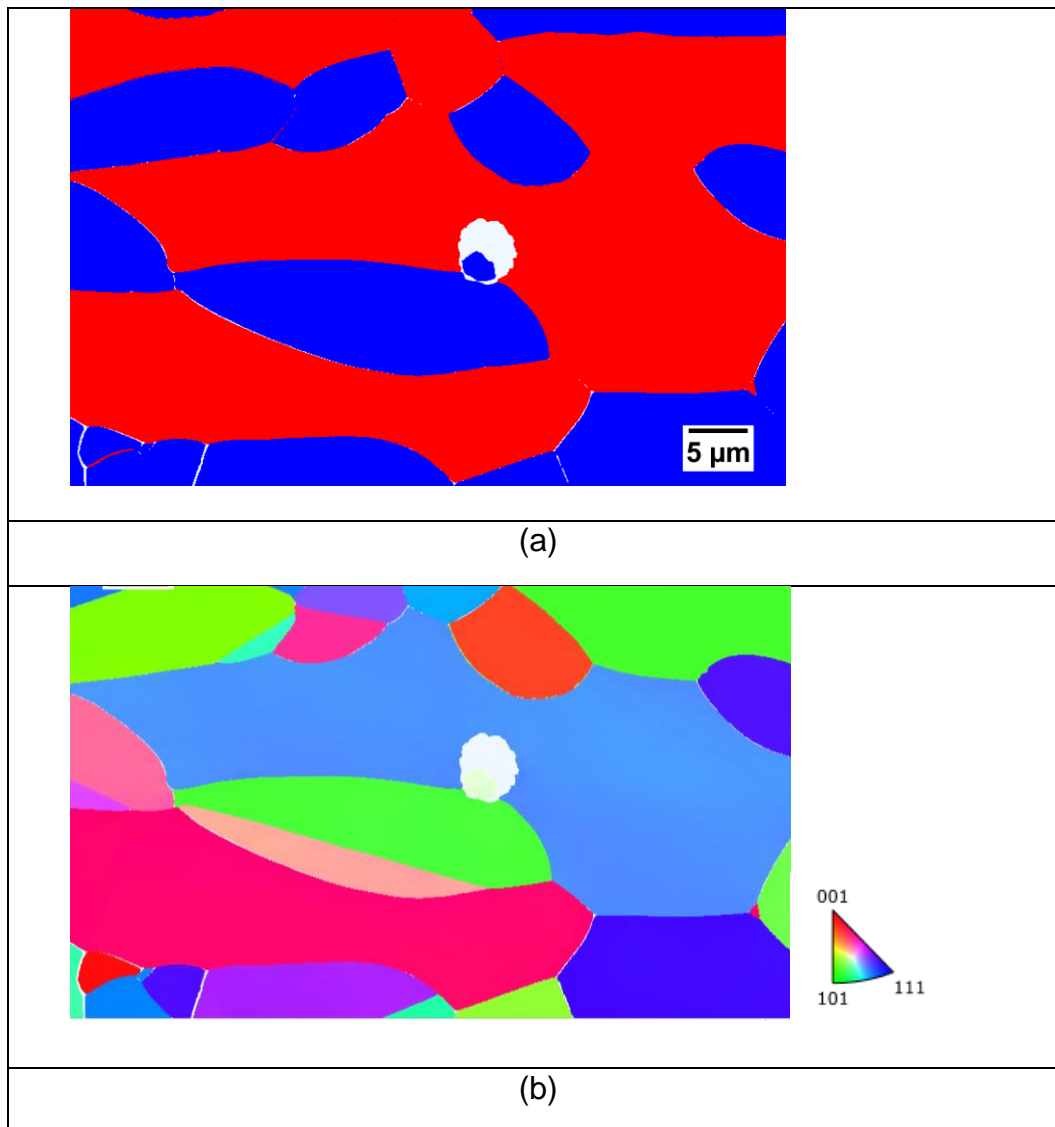


Figura 6.21 - Análise microestrutural por EBSD do aço superduplex UNS S32750 na condição tratado termicamente a 1100°C por 72h. (a) Mapa de fases e (b) mapa de IPF (Figura de Polo Inversa).

-

A 1100 °C por 72h, é possível observar na Figura 6.21 que o pite nucleou na austenita, mas se estendeu na ferrita. Conforme observado na tabela do PREN entre as fases, o PREN da austenita se apresentou menor. Ocorrendo o mesmo para a 1100 °C por 700 h (Figura 6.22).

No caso do aço hiperduplex UNSS 32750, este também seguiu a previsão do PREN, onde para a condição STT o pite nucleia na interface austenita/ferrita (Figura 6.23) e na condição de tratado termicamente a

1380 °C por 30 min ocorre na interface  $\gamma/\alpha$ , onde austenita está nucleada na ferrita e provavelmente a partir de uma partícula  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

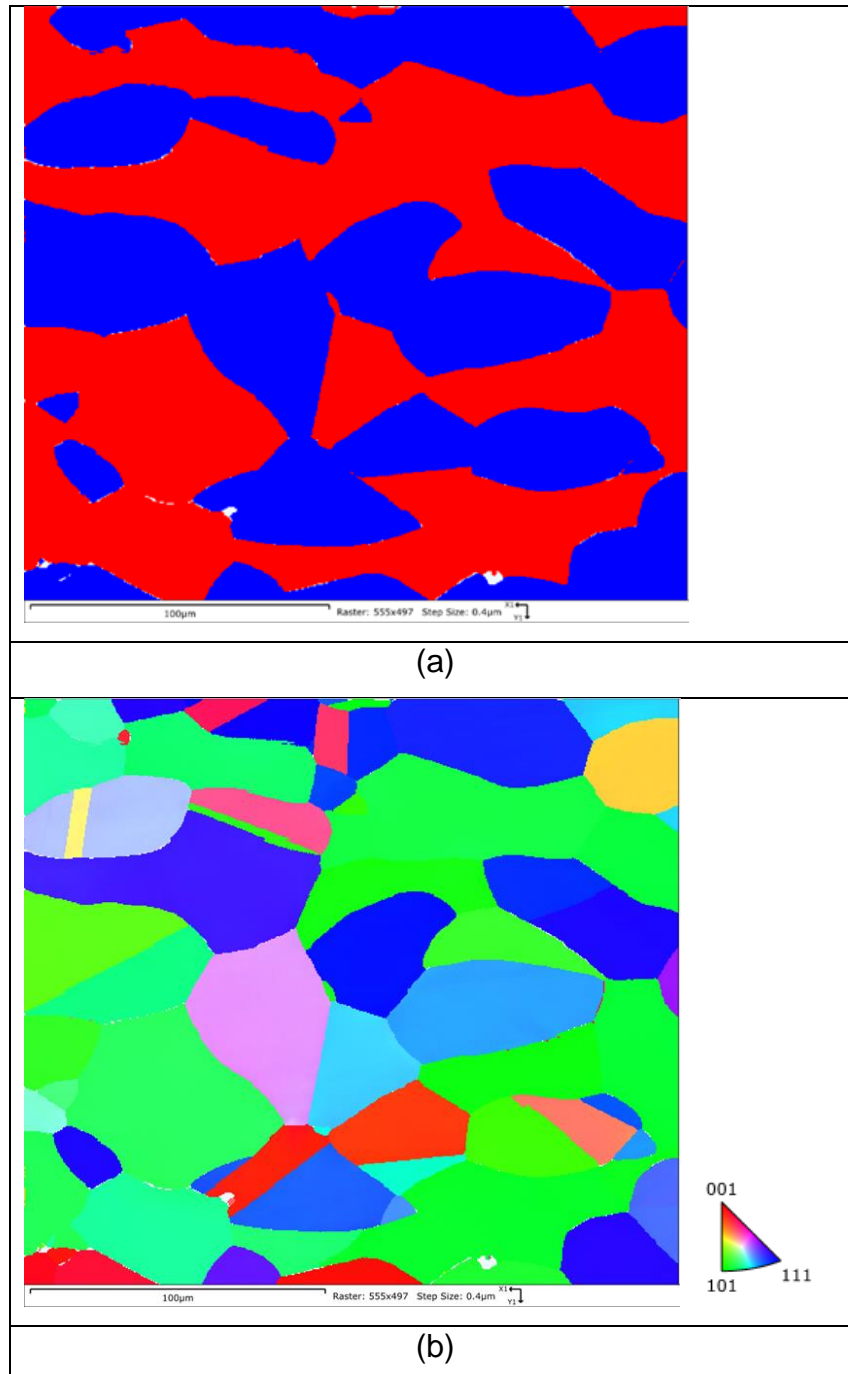


Figura 6.22 - Aço superduplex UNS32750 na condição de tratado termicamente a 1100°C por 700 h (a) mapa de fases e (b) mapa de IPF (Figura de Polo Inversa).

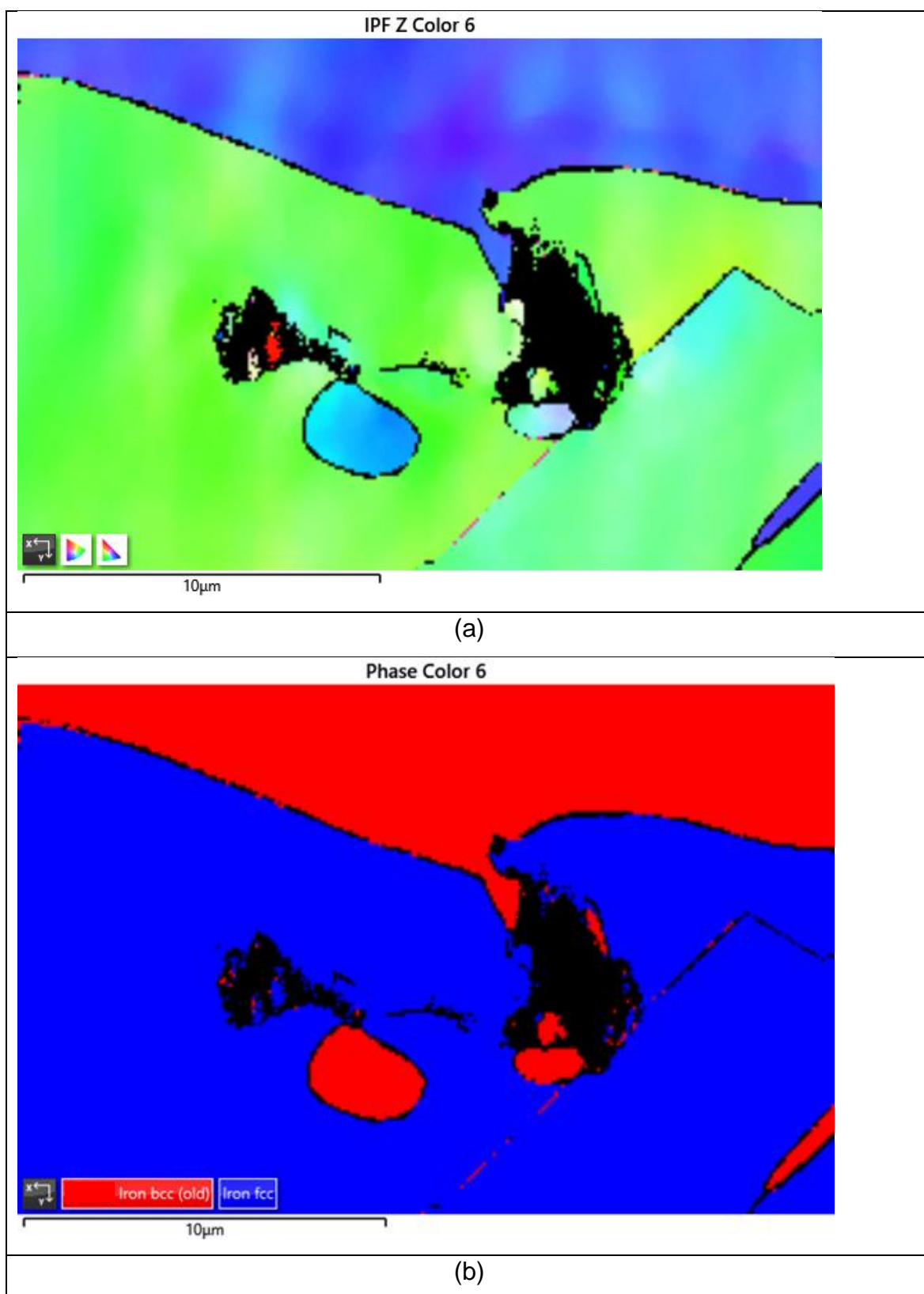


Figura 6.23 - Aço hiperdúlex UNS33207 na condição de como recebido STT.

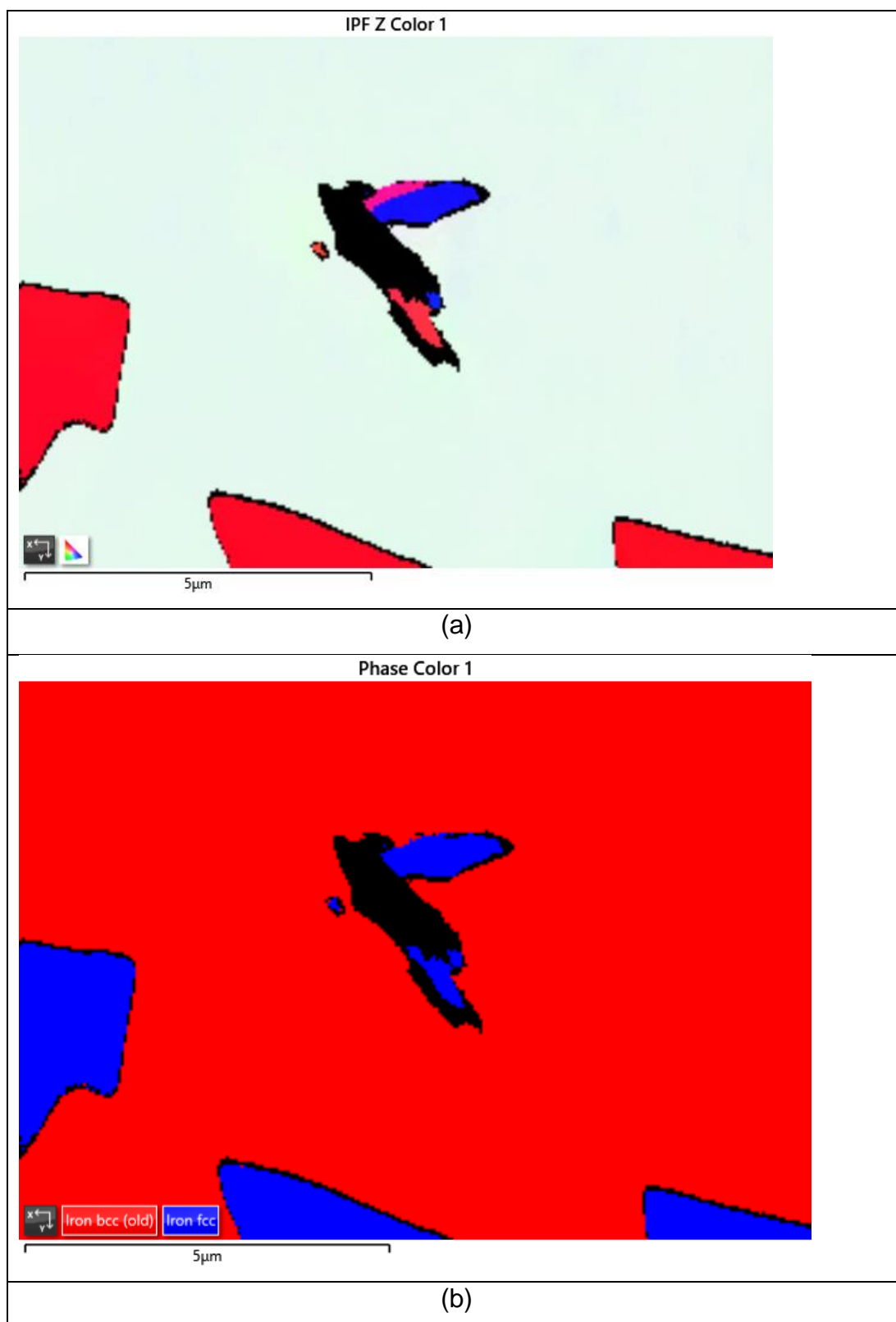


Figura 6.24 - Aço hiperduple UNSS33207 na condição de tratado termicamente a 1380C por 30 min.

## 7 CONCLUSÃO

1. Os aços inoxidáveis comerciais duplex padrão UNS S32205, com 22,48% de Cr, o superduplex UNS S32750 com 25,6% Cr, e o hiperduplex UNS S32707 com 29,82 % Cr, apresentaram divergência quanto ao teor de N, provavelmente devido a técnica de determinação da composição química. No entanto, nas avaliações do valor do PREN, a qual possui natureza qualitativa não há divergência quanto a classificação dos mesmos.
2. Para os ciclos térmicos na condição de paraequilíbrio foi possível observar para o aço duplex padrão UNS S32205, que a combinação do aporte de calor e temperatura a 250 e 500°C, dá origem a diferentes valores de PREN das fases. A temperatura em temperaturas mais altas (500°C) e maior aporte (3,0kJ/mm) levou a maior redução do PREN individual, comparativamente as outras condições estudadas. Isto ocorreu porque a taxa de resfriamento é menor para altos aportes e processos difusivos podem ocorrer, modificando o teor dos elementos presentes nas fases.
3. No aço superduplex UNS S32750, o efeito do ciclo térmico de paraequilíbrio levou a valores de PREN das fases similares e ligeiramente menores do que aquele obtido para a condição STT. Embora os valores sejam similares, estes correspondem a diferentes ciclos térmicos. O menor aporte de calor (1,0kJ/mm) sugere que o local preferencial de nucleação do pite seja na ferrita.
4. Considerando os valores da diferença percentual de fases e diferença percentual dos valores de PREN de cada fase, observa-se uma relação inversa. Tanto para o aço duplex UNS

S32205 quanto para o aço superduplex UNS S32750. A tendência se resume em: quanto maior a diferença de porcentagem de fases menor a diferença em PREN.

5. Em um ciclo térmico em equilíbrio, se observa que quando ocorre a menor diferença nos valores PREN entre  $\gamma$  e  $\alpha$ , a localização do pite é sugerida ocorrer no contorno de fase. Tanto no caso do aço superduplex UNS S32750, como no caso do aço hiperduplex UNS S33207, o tratamento térmico aplicado não promove uma diferença de PREN em torno de ~2%.
6. As microestruturas obtidas na condição de paraequilíbrio estão associadas as taxas de resfriamento correspondentes ao aporte de calor, mas não se observa uma relação direta com a porcentagem de RO K-S. Porém, a RO K-S aumenta com o aumento do aporte de calor para o duplex UNS S32205. No caso do superduplex UNS S32750, não ocorreu variação da porcentagem de RO K-S demonstrando estabilidade termodinâmica para as simulações aplicadas.
7. Para todos os ciclos térmicos aplicados, independente da natureza de equilíbrio ou paraequilíbrio, a RO predominante foi K-S em todas as classes de aço estudadas, duplex UNS S32205, o superduplex UNS S32750 e hiperduplex UNS S32707.
8. Para os aços duplex UNS S32205, o superduplex UNS S32750 e hiperduplex UNS S32707, e condições de ciclos térmicos aplicados, não foi encontrada uma relação entre a RO presente e a localização do pite na microestrutura, sendo neste caso, o PREN uma avaliação qualitativa indicativa do local de nucleação do pite.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 HAYDEN, S. C.; CHISHOLM, C.; GRUDT, R. O. *et al.* Localized corrosion of low-carbon steel at the nanoscale. ***npj Materials Degradation*** 3,17 (2019).<https://doi.org/10.1038/s41529-019-0078-1>

2 BHANDARI, J.; KHAN, F.; ABBASSI, R.; GARANIYA, V.; OJEDA, R. Modelling of pitting corrosion in Marine and Offshore Steel Structures – A technical review. ***Journal of Loss Prevention Process Industries***, v. 37, p. 39–62, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.06.008>

3 GARCÍA-JUNCEDA, A.; DÍAZ-RIVERA C.; GÓMEZ-TORRALBA, V. *et al.* Analysis of the Interface and Mechanical Properties of Field-Assisted Sintered Duplex Stainless Steels. ***Materials Science and Engineering A***, v. 740–741, p. 410–419, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.111>

4 TASAKA M.F.; LEBRÃO, G.M.S. Comportamento Mecânico e Estudo Metalográfico do Aço Inoxidável Hiper Duplex SAF3207HD Tratado Termicamente. **13º Congresso Nacional de Iniciação Científica - CONIC SEMESP** Faculdade Anhanguera de Campinas, v. 1, p. 1–8, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2016.06.001><http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.055><https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.02.006><https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04.024><https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127252><http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127252>

5 VERMA, J.; TAIWADE, R.V. Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments—A review. ***Journal of Manufacturing Process***, v. 25, p.134–152, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.11.003>

6 PETTERSSON, N.; WESSMAN S.; HERTZMAN, S.; STUDER, A. High-Temperature Phase Equilibria of Duplex Stainless Steels Assessed with a Novel In-Situ Neutron Scattering Approach. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [s.l.], v. 48, n. 4, p.1562–1571, 20 jan. 2017. Springer Science and business Media LLC.

7 CHAIL, G.; KANGAS, P. Super and Hyper Duplex Stainless Steels: Structures, Properties and Applications. **Procedia Structural Integrity**, [s.l.], v. 2, p. 1755–1762, 2016. Elsevier BV.

8 KANGAS, P.; CHAI, G. Sandvik: Hyper-Duplex Stainless Steels. Available from: [http://smt.sandvik.com/contentassets/2fb9a78a95e54cfba303361e04151a68/sav0049\\_whitepaper\\_hyperduplex\\_150606.pdf](http://smt.sandvik.com/contentassets/2fb9a78a95e54cfba303361e04151a68/sav0049_whitepaper_hyperduplex_150606.pdf)

9 HAGHDADI, N.; CIZEK, P.; HODGSON, P.D.; TARI, V.; ROHRER, GS, BELADI, H. Five-parameter crystallographic characteristics of the interfaces formed during ferrite to austenite transformation in a duplex stainless steel. **Philosophical Magazine**, p.1-23, 2018. <https://doi.org/10.1080/14786435.2018.1434321>

10 ÖRNEK, C.; ENGELBERG, D.L. Correlative EBSD and SKPFM characterisation of microstructure development to assist determination of corrosion propensity in grade 2205 duplex stainless steel. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 51, n.4, p. 1931-1948, 28 out.2015. Springer science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-015-9501-3>.

11 MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA, M. Qualitative and Quantitative Analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  Phases in 2205 Duplex Stainless Steel. **Materials Characterization**, v. 56, p. 355-362, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.11.003>

12 KARLSSON, L. Welding of stainless steels. Duplex and superduplex steels. **Welding International**, v. 14, p. 5–11, 2000. <https://doi.org/10.1080/09507110009549131>

- 13 JUNG, W. OP Amp Applications. Analog Devices. 2002 p. Cap. H. 1, 2. <http://www.e-agps.info/angelus/cap2/coordena.htm>
- 14 PADILHA, A. F.; RIOS, P.R. Chapter 12: **Stainless Steel Heat Treatment**. Em: Steel Heat Treatment : Metallurgy and Technologies. 2007. p. 695–735.
- 15 MAMPUYA, M.B; UMBA, M.C.; MUTOMBO, K.; OLUBAMBI, P.A. Effect of Heat Treatment on the Microstructure of Duplex Stainless Steel 2205. Materials Today: Proceedings, v. 38, p.1107–1112, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.196>
- 16 MCGUIRE, M. F. Duplex Stainless Steel. Em: Stainless Steels for Design Engineers . 2008. p. 91–107.
17. ASM International. Chapter 7: Duplex Stainless Steels. **Stainless Steels for Design Engineers**, p. 91–107, 2008. <http://www.google.com/patents/US3306736>.
- 18 COJOCARU, E.M.; RADUCANU, D.; VINTILA, A.N. *et al.* Influence of Ageing Treatment on Microstructural and Mechanical Properties of a Solution Treated UNS S32750/EN 1.4410/F53 Super Duplex Stainless Steel (SDSS) Alloy. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p.8592–8605, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.127>
- 19 OTÁROLA, T.; HOLLNER, S.; BONNEFOIS, B. *et al.* Embrittlement of a Superduplex Stainless Steel in the range of 550-700 °C. **Engineering Failure Analysis**, v.12, p. 930–941, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2004.12.022>
- 20 PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M.; FONSECA, M.C. *et al.* Influence of the Grain Size on Deleterious Phase Precipitation in Superduplex Stainless Steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, p.165–172, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2008.08.007>

- 21 CHAIL, G.; KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels: Structure, properties and applications. **Procedia Struct. Integr.** 2016, 2, 1755-1762.
- 22 CHAI, G.; KIVISÄKK, U.; TOKARUK, J.; EIDHAGEN, J. Hyper duplex stainless steel for deep subsea applications. **Stainless Steel World**, [s.i.], p.27-33, mar.2009.
- 23 SALVIO, F.; SILVA, B.R.S.; SANTOS, D.S. Hydrogen Induced Stress Cracking Susceptibility of Hyper Duplex UNS S33207 Stainless Steel Tube. **International Hydrogen Conference (IHC 2012)**, p.255–264,2014. <https://doi.org/10.1115/1.860298>.
- 24 SOUZA, A.; PEREA, E.; SIGNORELLI, R. Saf 2707 HD® (UNS S32707) – Um Aço Inoxidável Hiper-Duplex para Ambientes Severos contendo Cloretos. **INTERCORR 2008. 28° Congresso Brasileiro de Corrosão.** p. 1–9, 2008. [https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2008/INTERCORR2008\\_277.pdf](https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2008/INTERCORR2008_277.pdf)
- 25 ZHANG, B.; JIANG, Z.; LI, H. *et al.* Precipitation Behavior and Phase Transformation of Hyper Duplex Stainless Steel UNS S32707 at Nose Temperature. **Materials Characterization**, v.129, p.31-39, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.04.018>
- 26 ZHANG, B.; LI, H.; ZHANG, S. *et al.* Effect of nitrogen on precipitation behavior of hyper duplex stainless steel S32707. **Materials Characterization**, v. 175, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111096>
27. IMO. Orientações práticas para processamento dos aços inoxidáveis Duplex. **International Molybdenum Association**, 2012. <http://www.imoa.info/molybdenum-media-centre/downloads/molybdenum-use-by-material/duplex-stainless-steel/duplex-stainless-steel.php>
28. IMO. PRACTICAL GUIDELINES FOR THE FABRICATION OF DUPLEX STAINLESS STEELS. 2009.

- 29 KARLSSON, L. Welding duplex stainless steels - A review of current recommendations. **Welding in the World**, v. 56, p. 65-76, 2012. <https://doi.org/10.1007/BF03321351>
- 30 DELFINO, G.M.; PORFÍRIO, B.R. Corrosão de aços inoxidáveis duplex em ambiente marinho: uma revisão duplex stainless steel corrosion in marine environment: a review corrosión de aceros inoxidables dúplex en ambiente marino: una revisión. **Rev Bras de Iniciação Científica (RBIC)**, v. 3, p.34–45, 2019.
- 31 TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, T.; XU, J.; LI, J. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, p.1049-1054, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.009>
- 32 DE SOUZA, J. B.; ARIAS, A. G.; PARDAL J.M. *et al.* Análise da Resistência à Corrosão por Pite em Soldas de Reparo pelo Processo TIG em Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750 (Analysis of Pitting Corrosion Resistance in Welding Repair by GTAW Procedure in a Superduplex Stainless Steel UNS S32750). **Revista soldagem & inspeção on line**), p.104–113, 2011.
- 33 DE SOUZA, G. C.; PARDAL J.M.; TAVARES S.S.M. *et al.* Avaliação da Proporção de Fases em Juntas Soldadas de Tubulações de Aço Inoxidável Duplex Mediante Aplicação de Ensaios Não Destrutivos (Evaluation of Phases Proportions in Welded Joints of Duplex Stainless Steel by Non-Destructive Testing). **Soldagem Inspeção São Paulo**, v.18, p.158–68, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0104-92242013000200009>
- 34 Outokumpu. Handbook of Stainless Steel. p. 1–89, 2013. <http://www.outokumpu.com/sitecollectiondocuments/outokumpu-stainless-steel-handbook.pdf>
- 35 PÉREZ, A.F.M.; BREDÁ, M.; CALLIARI, I. *et al.* Detrimental Cr-rich Phases Precipitation on SAF 2205 Duplex Stainless Steels Welds

After Heat Treatment. **Soldagem & Inspeção**, v.21, p.165–171, 2016. <https://doi.org/10.1590/0104-9224/SI2102.06>

36 SOUZA Jr., C.M.; ABREU, H.F.G.; TAVARES, S.S.M.; REBELLO, J.M.A. The  $\sigma$  phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: Texture aspects. *Materials Characterization*, v. 59, p. 1301-1306, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.11.005>

37 DI COCCO, V.; FRANZESE, E.; IACOVIELLO, F.; NATALI, S. 22 Cr 5 Ni duplex and 25 Cr 7 Ni superduplex stainless steel : Hydrogen influence on fatigue crack propagation resistance. **Engineering fracture Mechanics**, v. 75, p. 705-714, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2007.01.008>

38 LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. New jersey: Wiley-Interscience, 2005. 186 p.

39 GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and applications**. Cambridge: Abington Publishing, 1997.

40 LLORCA-ISERN, N.; LÓPEZ-LUQUE, H.; LÓPEZ-JIMÉNEZ, I. BIEZMA, M.V. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v.112, p. 20-29, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.004>

41 PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M; FONSECA, M. P.C. *et al.* Deleterious Phases Precipitation on Superduplex Stainless Steel UNS S32750: characterization by light optical and scanning electron microscopy. **Materials Research**, v.13, p.401–7, 2010. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300020>

42 TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, T. *et al.* Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, p.1049–54, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.009>

43 JIANG, Y.; SUN, T.; LI, J.; XU, J. Evaluation of Pitting Behavior on Solution Treated Duplex Stainless Steel UNS S31803. **Journal**

**Materials Science and Technology**, v. 30, p.179–183, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.12.018>

44 SUN, L.; SUN, Y.; LIU, Y.; DAI, N. *et al.* Effect of annealing temperature on pitting behavior and microstructure evolution of hyper-duplex stainless steel 2707. **Materials and Corrosion**, v. 70, p. 1-11, 2019. <https://doi.org/10.1002/maco.201910801>

45 PAULRAJ, P.; GARG, R. Effect of welding parameters on pitting behavior of GTAW of DSS and super DSS weldments. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 19, p.1076-1083, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.iestch.2016.01.013>

46 HAGHDADI, N.; CIZEK, P.; HODGSON, P.D. *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, p. 196–209, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.057>

47 DINGLEY, D. J.; MEADEN, G.; DINGLEY, D. J.; DAY, A. P. A review of EBSD: from rudimentary online orientation measurements to high resolution elastic strain measurements over the past 30 years. **Materials Science and Engineering**, v. 375, 2018. [10.1088/1757-899X/375/1/012003](https://doi.org/10.1088/1757-899X/375/1/012003)

48 GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C. *et al.* **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. (Chapter 3: Electron-beam-specimen interactions, pag. 53-122). Plenum Press, New York, 1981. (ISBN 0-306-40768-X).

49 SCHWARTZ, A. J.; KUMAR, M. ; ADAMS, B. L. and D. P. Field: Electron backscatter diffraction in materials science. New York: **Springer**, 2009. (ISBN-13:978-1489993342).

50 DINGLEY, D.J.; BABA-KISHI, K.Z.; RANDLE, V. **Atlas of backscattering Kikuchi diffraction patterns**. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995 (ISBN 0-7503-0212- 7).

51. HOSSEINI, V. A.; KARLSSON, L.; WESSMAN, S.; FUERTES, N. Effect of Sigma Phase Morphology on the Degradation of Properties in a Super Duplex Stainless Steel. **Materials**, p.1-20, 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11060933>
52. ASTM. Standard Specification for Seamless and Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe. 2016.
53. LUENGAS, L. O. **Simulação Física e Caracterização Microestrutural e Mecânica da Zona Termicamente Afetada (ZTA) em Aços Inoxidáveis Duplex**. 2017. 119f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
54. PEREIRA, G. B. H. **Correlação entre Porcentagem de Fases, Taxa de Resfriamento e Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex**. 2019.132f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.
55. BRAGANÇA, C. S. M. **Efeito de Diferentes Atmosferas na Transformação Austenítica e Resistência à Corrosão em Aço Hiper Duplex UNS S33207**. 2020. 125f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.
56. 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
- 57 CHAI, G.; KIVISAEKK, U.; NOVAK, P.; FINZETTO, L.; TOKARUK, J. A hyper duplex stainless steel developed for oil and gas industry. Sandvik, 2008.

58. HA, H-Y.; JANG, M-H.; LEE, T-H.; MOON, J. Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting corrosion resistance of commercial 2205 duplex stainless steel, **Corrosion Science**, v. 89, p. 154-162, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.08.021>
59. CHAN, K.W.; TJONG, S. C. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels, **Materials**, p. 5268-5304, 2014. <https://doi.org/10.3390/ma7075268>
60. LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M. Influence of phase precipitation on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 41, p.1615–1631, 199. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00009-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00009-8)
61. CHEN, T.H.; YANG, J.R. Effects of solution treatment and continuous cooling on  $\sigma$ - phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science Engineering: A**, v. 311, p.28–40, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)00911-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)00911-X)
62. EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; MOAYED, M.H.; DAVOODI, A. Correlation between critical pitting temperature and degree of sensitization on alloy 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 53, p.637–644, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.009>
63. HILLERT, M.; AGREN, J. On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium, **Scripta Materialia** **50** , p. 697–699, 2004.
64. AN, L.; CAO, J.; WU, L.; MAO, H. *et al.* Effects of Mo and Mn on Pitting Behavior of Duplex Stainless Steel, **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 23, p.1333-1311, 2016. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(16\)30196-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(16)30196-0)
65. 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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.033>

- 66 HUANG, T.; TSAI, W.; PAN, S.; CHANG, K. Pitting corrosion behaviour of 2101 duplex stainless steel in chloride solutions, **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 53, p.9-15, 2018. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1394020>
- 67 JEON, Soon-Hyeok; KIM, Soon-Tae; KIM, Se-Young. *et al.* Effects of Solution-Annealing Temperature on the Precipitation of Secondary Phases and the Associated Pitting Corrosion Resistance in Hyper Duplex Stainless Steel, **Materials Transactions**, v. 54, p. 1473-1479, 2013. [DOI: 10.2320/matertrans.M2012402](https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012402)
- 68 AGUIAR, I. V.; ESCOBAR, D. P.; SANTOS, D.B.; MODENESI, P. J. Microstructure characterization of a duplex stainless steel weld by electron backscattering diffraction and orientation imaging microscopy techniques, **Revista Matéria**, v.20, p. 212 – 226, 2015. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620150001.0022>
- 69 KUIMALEE, S.; PEARCE, J. T.H.; CHAIRUANGSRI, T. Isothermal Phase Transformation Sequence in Fe-22wt%Cr-3.2wt%Mo-6.2wt%Ni-0.037wt%C Cast Duplex Stainless Steel, **Chiang Mai Journal of Science**, v. 38 p.47-55, 2011.
- 70 DAINÉZI, I.; BORGES, S. H.; Lucíola Lucena DE SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. Temperature and time effect of thermal aging treatment on microstructure and corrosion resistance of UNS S31803 duplex stainless steel, **Research, Society and Development**, v. 10, p.1 -17, 2021. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17369>
- 71 LIU, S.; YUE, C.; CHEN, X. Qihua ZHU, Q.; TU, Y. Pitting Corrosion Resistance on Annealing Treated Super Duplex Stainless Steel S32750, **Crystals**, v. 10, p. 1-15, 2020. <https://doi.org/10.3390/cryst10040294>
72. HA, Heon-Young; JANG, Min-Ho; LEE, Tae-Ho; MOON, J. Understanding the relation between phase fraction and pitting corrosion, resistance of UNS 32750 stainless steel, **Materials**

**Characterization**, v. 106, p. 338-345, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.06.019>

73 TEHOVNIK, F.; ARZENEK, B.; ARH, B. *et al.* Microstructure evolution in SAF 2507 super duplex stainless steel. *Materials and technology*, v. 45, p.339-345, 2011.

74 AN, Li-cong; CAO, J.; WU, L.; MAO, Hong-huan; YANG, Yi - tao Effects of Mo and Mn on Pitting Behavior of Duplex Stainless Steel, **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 23, p.1333-1311. 2016. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(16\)30196-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(16)30196-0)

75 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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.033>

76 ZHANG, S.; WANG, Q.; YANG, R.; DONG, C. Composition equivalents of stainless steels understood via gamma stabilizing efficiency, **Scientific Reports**, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84917-z>

77 RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S.D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steel, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, p.1575–1597, 2003. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0304-9>

78 HERTZMAN, S.; BROLUND, B.; FERREIRA, P.J. An Experimental and Theoretical Study of Heat-Affected Zone Austenite Reformation in Three Duplex Stainless Steels, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, p. 277-285,1997. <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0130-6>

79. DA COSTA, R. M. P. **Corrosão por Cloretos em Aços Inoxidáveis Duplex**. 2021. 67f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

- 80 HA, H.; KWON, H., Effects of Cr<sub>2</sub>N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels, **Electrochimica Acta**, v. 52, p.2175–2180, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.08.034>
- 81 TAN, H.; JIANG, Y.M.; DENG, B.; SUN, T. *et al.* Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, p.1049–1054, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.009>
- 82 SOUTHWICK, P.D.; HONEYCOMBE, R.W.K. Precipitation of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> at austenite/ferrite interfaces in duplex stainless steel. **Metal Science**, v. 16, p. 475–481, 1982. [10.1179/msc.1982.16.10.475](https://doi.org/10.1179/msc.1982.16.10.475)
- 83 KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides. **Metallography, Microstructure and Analysis**, v. 2, p. 343–351, 2013. <https://doi.org/10.1007/s13632-013-0088-2>
- 84 TUMA, H.; VYKLIČKY, M.; LOBL, K. Carbon activity and solubility in austenitic stainless steels with 18% Cr. **Arch. Eisenhüttenwesen** v. 41, p.983–988 , 1970.
- 85 HA, H.-Y.; LEE, T.-H.; LEE, C.G.; YOON, H. Understanding the relation between pitting corrosion resistance and phase fraction of S32101 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 149, p.226–235, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.001>
86. HA, H.-Y.; JANG, M.-H.; LEE, T.-H.; MOON, J. Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting corrosion resistance of commercial 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 89, p.154–162. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.08.021>
- 87 HA, H.-Y.; JANG, M.-H.; LEE, T.-H.; MOON, J. Understanding the relation between phase fraction and pitting corrosion resistance of UNS S32750 stainless steel. **Materials Characterization**, v.106, p.338–345, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.06.019>
- 88 YOU, Y.H.; WANG, B. R.; HU, H.Y. The stochastic model of pitting corrosion of metals. **Materials Science and Engineering**, v. 283, p. 1-7, 2012. [DOI 10.1088/1757-899X/283/1/012012](https://doi.org/10.1088/1757-899X/283/1/012012)

- 89 BHANDARI, J.; KHAN, F.; ABBASSI, R. *et al.* Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures—A technical review. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 37, p.39–62, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.06.008>
- 90 HAYDEN, S. C.; CHISHOLM, C.; GRUDT, R. O. *et al.* Localized corrosion of low-carbon steel at the nanoscale. **npj Materials Degradation** 3,17 (2019).<https://doi.org/10.1038/s41529-019-0078-1>
- 91 LILLARD, R. S. Relationships Between Pitting Corrosion and Crystallographic Orientation, an Historical Perspective. **Corrosion Science A Retrospective and Current Status** in Honor of Robert P Frankenthal, p.334–343 ,2002.
- 92 HAGHDADI, N.; CIZEK, P.; HODGSON, P.D. *et al.* Five-parameter crystallographic characteristics of the interfaces formed during ferrite to austenite transformation in a duplex stainless steel, **Philosophical Magazine**, p-1-24, 2018. <https://doi.org/10.1080/14786435.2018.1434321>
- 93 KARLSSON, L.; BORJESSON, J. Orientation relationships of intragranular austenite in duplex stainless steel weld metals, **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 19, p.318-323, 2014. <https://doi.org/10.1179/1362171813Y.0000000192>
- 94 ZHANG, Y.; XIAO, J.; LIU, W.; ZHAO, A. Effect of Welding Peak Temperature on Microstructure and Impact Toughness of Heat-Affected Zone of Q690 High Strength Bridge Steel. **Materials**, v. 14, p. 1-14, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14112981>
- 95 KIM, D.W. **Variant selection of Allotriomorphic Ferrite in Steels**, PhD thesis, Pohang University of Science and Technology, Korea, 2011.
- 96 SATO, Y. S.; KOKAWA, H. Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal, **Scripta Materialia**, v. 40, p.659–663, 1999. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00483-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00483-7)

- 97 SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. Single-Phase Ferritic Solidification Mode in Austenitic-Ferritic Stainless Steel Welds. **Metallurgical Transactions A**, v. 10, p. 1183-1190, 1979. <https://doi.org/10.1007/BF02811664>
- 98 MATSUNAGA, H.; SATO, Y. S.; KOKAWA, H.; KUWANA, T. Effect of Nitrogen on corrosion of Duplex Stainless steel Weld Metal. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 3, p. 225-232, 1998. <http://dx.doi.org/10.1179/stw.1998.3.5.225>
- 99 HAGHDADI, N.; ABOU-RAS, D.; CIZEK, P.; HODGSON, P.D. *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. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.090>
- 100 BINBIN, Z.; ZHOUHUA, J.; HUABING L. *et al.* Precipitation behavior and phase transformation of hyper duplex stainless steel UNS S32707 at nose temperature, **Materials Characterization**, v. 129, p. 31-39, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.04.018>