



Dissertação de Mestrado

Mailson Santos de Queiroz

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DOS PROCESSAMENTOS TÉRMICO E
MECÂNICO NA FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS E SEU
EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENO-FERRÍTICO**

Julho de 2013



MAILSON SANTOS DE QUEIROZ

Análise da influência dos processamentos térmico e mecânico na formação de fases intermetálicas e seu efeito nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço inoxidável austeno-ferrítico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Seleção, Processamento e Caracterização

Orientador: Profa. Dra. Elaine Carballo Siqueira Corrêa

Co-orientador: Prof. Dr. Wellington Lopes

Belo Horizonte, julho de 2013.

Q3a Queiroz, Mailson Santos de.
Análise da influência dos processamentos térmico e mecânico na formação de fases intermetálicas e seu efeito nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço inoxidável austeno-ferrítico / Mailson Santos de Queiroz. – 2013.
109 f. : il. ; tabs. ; grafs. –
Orientadora: Elaine Carballo Siqueira Corrêa.
Co-orientador: Wellington Lopes.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2013.
Bibliografia.
1. Aço inoxidável duplex. 2. Metais – propriedades mecânicas. 3. Corrosão. 4. Compostos intermetálicos. I. Corrêa, Elaine Carballo. II. Lopes, Wellington. III. Título.

CDD: 620.17



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Análise da Influência dos Processamentos Térmico e Mecânico na Formação de Fases Intermetálicas e seu Efeito nas Propriedades Mecânicas e na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Austeno-Ferrítico.”

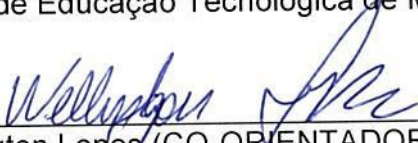
Autor: Mailson Santos de Queiroz

Orientadora: Profª. Drª. Elaine Carballo Siqueira Corrêa

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Profª. Drª. Elaine Carballo Siqueira Corrêa (ORIENTADORA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof. Dr. Wellington Lopes (CO-ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG



Profª. Drª. Maria Celeste Monteiro de Souza Costa
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG



Profª. Drª. Maria Teresa Paulino Aguiar
Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

Belo Horizonte, 29 de Julho de 2013.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Jesus dos Santos, por ter sido a primeira pessoa a acreditar em mim e querer, acima de tudo, que meus sonhos acadêmicos se realizassem. A ela, minha admiração, respeito, amor e eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao CEFET pelo incentivo aos estudos e fomento para realização do trabalho.

À minha orientadora, Profa. Dra. Elaine Carballo S. Corrêa, pelos ensinamentos e correções tão coerentes; pela atenção, dedicação e paciência e, acima de tudo, pela amizade e cumplicidade em todas as etapas do projeto.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Wellington Lopes, pelo comprometimento, boa vontade e prazer em transmitir seu conhecimento em me auxiliar e pela amizade.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG , em especial ao Prof. Msc. Joel Romano Brandão pela presteza e auxílio no decorrer de todo esse trabalho, ao Prof. Dr. Ezequiel Souza Costa Júnior, pela presteza e auxílio na utilização dos laboratórios e ao Prof. Dr. Leonardo Roberto da Silva, pelas instruções e pela cordialidade.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, em especial ao Bruno Cordeiro Silva, à Ivete Maria e à Daniele Monteiro e às estagiárias Marina e Karina.

Aos colegas do Laboratório de Metalografia Roberto Elias, Breno Marçal, Marcelo Fonseca, Daniela Freitas e Alice Gameiro pela parceria e ajuda prestada durante o trabalho.

À Profa. Dra. Maria Teresa Aguilar e ao Prof. Dr. Haroldo Béria Campos, ambos da Universidade Federal de Minas Gerais pela utilização dos laboratórios.

À Maria Aparecida (Cida) pelos serviços prestados no trabalho.

À *Aperam South America* pela doação do material.

Aos colegas e parceiros de mestrado, em especial à Luciana de Oliveira Marcelino pela amizade e apoio, tão necessários; ao Hugo Vilaça pela parceria e pelos momentos de diversão, à Claudilene Regina pelo incentivo aos estudos e ao Valmir Sales pela colaboração e auxílio no trabalho.

Aos meus amigos e companheiros, que entenderam minha ausência e continuaram presentes em minha vida, dando força e auxílio nos momentos mais difíceis e dividindo alegrias nas conquistas.

À minha família, em especial à minha mãe, guerreira e perseverante, pessoa na qual me espelho e encontro força para tudo superar.

A DEUS, pelos desafios, dúvidas e ensinamentos, por ser meu guia, meu tudo.

“O pior naufrágio é não partir.”

Amyr Klink

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A composição química dos diferentes tipos de aço	25
Figura 2 - Microestruturas de aços ferríticos: (a) aço AISI 409 e (b) aço AISI 430.....	26
Figura 3 - Microestrutura do aço AISI 304. (a) Aço recozido. (b) Aço laminado.	28
Figura 4 - Microestrutura do aço inoxidável martensítico temperado e revenido. (a) Temperado e revenido. (b) Temperado e revenido com contornos de grãos de precipitados finos.....	29
Figura 5 - Microestrutura de aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação. (a) PH 13-8Mo, endurecível por precipitação à base de Cu, (b) Aço-Nb, endurecível por precipitação com uso de Nb.....	30
Figura 6 - Microestrutura do aço duplex (a) no plano de laminação (b) na seção longitudinal.	31
Figura 7 - Fotomicrografias de aços inoxidáveis austeno-ferríticos: (a) aço UNS S 32205 solubilizado e (b) aço UNS 32750 solubilizado e resfriado em água.....	33
Figura 8 - Representação esquemática de curvas tempo – temperatura – transformação dos possíveis precipitados.	34
Figura 9 - Micrografias (MEV) de aços apresentando fases intermetálicas chi (χ) e sigma (σ): (a) As duas fases, (b) Formação de sigma em detrimento à chi.....	36
Figura 10 - Representação esquemática da nucleação da fase sigma na interface ferrita/austenita.	36
Figura 11 - Reação eletroquímica durante a corrosão de zinco em meio ácido.....	38
Figura 12 - Formas de ataque eletroquímico (a) Ataque Uniforme, (b) Corrosão por pites.....	40
Figura 13 - Ilustração de partículas de carbeto de cromo que se precipitaram ao longo dos contornos de grão no aço inoxidável e as respectivas zonas exauridas de cromo.	41

Figura 14 - Corrosão eletrolítica em tubos de aço provocada por corrente de fuga.....	44
Figura 15 - Fluxograma do trabalho experimental associado à análise dos efeitos dos parâmetros de tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço UNS31803.	47
Figura 16 - Fluxograma do trabalho experimental associado à análise dos efeitos da realização de processamento mecânico e térmico na microestrutura do aço inoxidável UNS31803.	48
Figura 17 - Fluxograma do trabalho experimental associado à análise dos efeitos da realização de processamento mecânico e térmico na resistência à corrosão do aço inoxidável UNS31803.....	49
Figura 18 - Forno elétrico marca <i>Magnus</i> empregado nos tratamentos térmicos.....	49
Figura 19 - Corpo de prova para ensaio de dobramento: (a) Representação esquemática, (b) Imagem.	50
Figura 20 - Prensa Hidráulica: (a) Vista geral, (b) Detalhe da operação.....	51
Figura 21 - Punção de 4 mm de raio e suporte usados no dobramento das amostras.	51
Figura 22 - Representação esquemática do processamento cíclico: $\frac{1}{4}$ de ciclo, $\frac{1}{2}$ ciclo, $\frac{3}{4}$ de ciclo e 1 ciclo de dobramento.....	52
Figura 23 – Caracterização microestrutural: (a) Microscópio óptico acoplado ao computador; (b) Corpos de prova embutidos.....	53
Figura 24 - Microscópio Eletrônico de Varredura <i>Shimadzu</i> SSX-550.....	54
Figura 25 – Difratorômetro <i>Shimadzu</i> – modelo XRD-7000: (a) Visão geral, (b) Vista interna, destacando o porta-amostras.	55
Figura 26 - Espectro de difração de raios-X para o aço UNS31803, envelhecido isotermicamente a 870°C, por 20 minutos.	55
Figura 27 – Microdurômetro Vickers <i>Shimadzu</i> : (a) Vista geral, (b) Detalhe da lente e penetrador.....	56
Figura 28 - Eletroerosão a fio.	57

Figura 29 - Corpo de prova do aço inoxidável UNS31803: (a) Representação esquemática, (b) Imagem real.	57
Figura 30 – Máquina universal de ensaios <i>Instron</i> : (a) Vista geral, (b) Detalhe.	58
Figura 31 - Balança analítica <i>BEL Mark</i>	59
Figura 32 - Câmara de névoa salina (<i>Salt Spray</i>).	60
Figura 33 - Micrografias do aço UNS31803 como recebido (MO): (a) 200X e (b) 400X.	62
Figura 34 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 650°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.	63
Figura 35 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 700°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.	64
Figura 36 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 750°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.	65
Figura 37 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 800°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.	66
Figura 38 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 850°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.	67
Figura 39 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 900°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.	68
Figura 40 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 950°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.	69

Figura 41 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente (MEV), durante 60 minutos: (a) e (b) 650°C; (c) e (d) 750°C; (e) e (f) 850°C; (g) e (h) 950°C.....	70
Figura 42 - Micrografias (MEV) de aços duplex evidenciando o desenvolvimento da fase sigma: (a) aço UNS31803 tratado a 750°C, por 60 minutos e resfriado em água; (b) aço ASTM 890 GR1C SDSS, resfriado a partir do estado líquido.	71
Figura 43 - Micrografias (MEV) do aço UNS31803, tratado termicamente a 950°C por 60 minutos: (a) e (c) técnica utilizando elétrons secundários; (b) e (d) técnica utilizando elétrons retroespalhados.	71
Figura 44 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 650°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.....	73
Figura 45 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 700°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.....	74
Figura 46 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 750°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.....	75
Figura 47 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 800°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.....	76
Figura 48 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 850°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.....	77
Figura 49 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 900°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.....	78
Figura 50 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 950°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.....	79
Figura 51 - Porcentagens das fases no aço UNS31803 tratado termicamente em diferentes tempos de encharque: (a) 60 minutos - α, γ e σ; (b) 40 minutos - α, γ e σ; (c) 20 minutos - α, γ e σ; (d) todos os tempos - σ.	80

Figura 52 - Dureza Vickers (HV) do aço UNS31803 tratado termicamente em diferentes temperaturas - tempo de encharque: (a) 60 minutos, (b) 40 minutos, (c) 20 minutos e (d) todos os tempos.....	82
Figura 53 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803: tratado termicamente a 650°C (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.....	84
Figura 54 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 700°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.....	85
Figura 55 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 750°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.....	86
Figura 56 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 800°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.....	87
Figura 57 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 850°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.....	88
Figura 58 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 900°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.....	89
Figura 59 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 950°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.....	90
Figura 60 - Limite de Escoamento (MPa) do aço UNS31803 tratado termicamente em diferentes temperaturas - tempo de encharque: (a) 60 minutos, (b) 40 minutos, (c) 20 minutos e (d) todos os tempos.	91

Figura 61 - Limite de Resistência (MPa) do aço UNS31803 tratado termicamente em diferentes temperaturas - tempo de encharque: (a) 20 minutos, (b) 40 minutos, (c) 60 minutos e (d) todos os tempos.	92
Figura 62 - Alongamento Uniforme (%) do aço UNS31803 tratado termicamente em diferentes temperaturas - tempo de encharque: (a) 20 minutos, (b) 40 minutos, (c) 60 minutos e (d) todos os tempos.	93
Figura 63 - Difrátogramas do aço UNS31803: (a) tratado termicamente 650°C; processado mecanicamente (dobrado) e tratado termicamente 650°C: (b) 0,5 ciclo; (c) 1 ciclo; (d) 2 ciclos.	95
Figura 64 - Difrátogramas do aço UNS31803: (a) tratado termicamente a 750°C; processado mecanicamente (dobrado) e tratado termicamente 750°C: (b) 0,5 ciclo; (c) 1 ciclo; (d) 2 ciclos.	96
Figura 65 - Difrátogramas do aço UNS31803: (a) tratado termicamente 850°C; processado mecanicamente (dobrado) e tratado termicamente 850°C: (b) 0,5 ciclo; (c) 1 ciclo; (d) 2 ciclos.	97
Figura 66 - Difrátogramas do aço UNS31803: (a) tratado termicamente a 950°C; processado mecanicamente (dobrado) e tratado termicamente 950°C: (b) 0,5 ciclo; (c) 1 ciclo; (d) 2 ciclos.	98
Figura 67 - Porcentagens das fases desenvolvidas no aço inoxidável UNS31803 dobrado e tratado termicamente a 60 minutos: (a) 0,5 ciclo – α, γ e σ; (b) 1 ciclo – α, γ e σ; (c) 2 ciclos – α, γ e σ; (d) todos os ciclos de dobramento – σ.	99
Figura 68 - Amostras nas diversas condições imersas em FeCl_3: (a) no início do ensaio; (b) no fim do ensaio.	100
Figura 69 - Análise da porcentagem da perda de massa das amostras tratadas termicamente.	101
Figura 70 - Análise da porcentagem da perda de massa das amostras deformadas e tratadas termicamente.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação técnica química dos aços inoxidáveis ferríticos.	27
Tabela 2 - Especificação técnica dos principais aços austeníticos.	28
Tabela 3- Especificação técnica de alguns aços martensíticos.	28
Tabela 4 - Especificação técnica dos principais aços inoxidáveis duplex.	32
Tabela 5 – Principais fases intermetálicas observadas nos aços inoxidáveis.	35
Tabela 6 - Composição química do aço inoxidável UNS31803.	46
Tabela 7 – Especificação técnica do aço inoxidável UNS31803.	46
Tabela 8 - Condições de tratamento térmico nas etapas do trabalho experimental.	50
Tabela 9 - Condições de processamento mecânico na 2ª e 3ª etapas do trabalho experimental.	52
Tabela 10 - Condições das amostras para os testes de corrosão por perda de massa.	59
Tabela 11 - Condições das amostras para o ensaio de Salt Spray.	60
Tabela 12 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 650°C.	73
Tabela 13 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 700°C.	74
Tabela 14 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 750°C.	75
Tabela 15 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 800°C.	76
Tabela 16 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 850°C.	77
Tabela 17 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 900°C.	78
Tabela 18 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 950°C.	79
Tabela 19 - Valores de dureza Vickers do aço inoxidável UNS31803 nas diversas condições de trabalho e como recebido.	81

Tabela 20 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente (650°C) em tempos de encharque distintos.	84
Tabela 21 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 como recebido e tratado termicamente (700°C) em tempos de encharque distintos.....	85
Tabela 22 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente (750°C) em tempos de encharque distintos.	86
Tabela 23 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 como recebido e tratado termicamente (800°C) em tempos de encharque distintos.....	87
Tabela 24 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente (850°C) em tempos de encharque distintos.	88
Tabela 25 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente (900°C) em tempos de encharque distintos.	89
Tabela 26 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 como recebido e tratado termicamente (950°C) em tempos de encharque distintos.....	90
Tabela 27 - Porcentagem das fases do aço UNS31803 processado mecanicamente e tratamento termicamente a 650°C.....	95
Tabela 28 - Porcentagem das fases do aço UNS31803 processado mecanicamente e tratamento termicamente a 750°C.....	96
Tabela 29 - Porcentagem das fases do aço UNS31803 processado mecanicamente e tratamento termicamente a 850°C.....	97
Tabela 30 - Porcentagem das fases do aço UNS31803 processado mecanicamente e tratamento termicamente a 950°C.....	98
Tabela 31 - Perda de massa (%) das amostras tratadas termicamente.....	101
Tabela 32 - Perda de massa (%) das amostras deformadas e tratadas termicamente...	102
Tabela 33 - Perda de massa das amostras sem passivação.	103
Tabela 34 - Perda de massa das amostras passivadas.	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

DRX = Difração de raios-X

EDTA = Ácido etilenodiamino tetra-acético

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

MO = Microscopia óptica

PREN = Pitting Resistance Equivalent Number (Número de equivalência à resistência por pites)

α = Fase ferrita

γ = Fase austenita

η = Fase laves

σ = Fase sigma

χ = Fase chi

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex, ligas caracterizadas pela ocorrência de microestrutura bifásica composta de quantidades aproximadamente iguais de austenita e ferrita, apresentam, de maneira geral, um arranjo de propriedades mecânicas e resistência à corrosão considerado bastante interessante, especialmente para aplicações nas indústrias química e petroquímica. No entanto, mediante algumas situações envolvendo processamentos térmicos e/ou termomecânicos, o desenvolvimento de determinadas fases intermetálicas, como a fase sigma, principal fase intermetálica estudada no trabalho, leva a um comportamento insatisfatório do material considerado, especialmente em termos de tenacidade e resistência à corrosão. Dentro deste contexto, neste trabalho os efeitos dos parâmetros de tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades de chapas de um aço inoxidável austeno-ferrítico foram investigados em temperaturas distintas e em diferentes tempos de encharque. A análise da influência do processamento mecânico por dobramento cíclico foi realizada nas amostras tratadas termicamente e apenas como recebidas. Para a avaliação sobre corrosão, foram tomadas diversas condições de tratamento térmico e processamento mecânico para avaliar a susceptibilidade à corrosão nessas condições. Para a avaliação microestrutural foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, enquanto as propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios de tração e de microdureza. A análise de corrosão foi realizada em um meio contendo FeCl_3 e em atmosfera salina (salt spray). Verificou-se a relação entre os tratamentos térmicos e processamentos mecânicos na formação de fase sigma, acarretando em alterações nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

PALAVRAS-CHAVE: Aço inoxidável austeno-ferrítico. Propriedades mecânicas. Resistência à corrosão. Fase sigma.

ABSTRACT

The duplex stainless steels are alloys characterized by the occurrence of two-phase microstructure consisting of amounts approximately similar of austenite and ferrite, generally displaying an arrangement of mechanical properties and corrosion resistance considered very interesting, especially for applications in the chemical and petrochemical industries. However, under some processing conditions involving heat treatments, the development of certain intermetallic phases, such as sigma phase, main intermetallic phase studied in the work, leads to an unsatisfactory behavior of the material, especially in terms of toughness and corrosion resistance. Thus, in this study the effects of the parameters of heat treatment on the microstructure and properties of an austenitic-ferritic stainless were investigated, considering many temperatures and different soaking times. The analysis of the influence of mechanical processing through cyclic bending was performed on samples heat treated and just as received. For the evaluation of corrosion resistance, several heat treatments and mechanical processing conditions were carried out in order to evaluate the susceptibility to corrosion under these circumstances. For microstructural evaluation, optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction tests were conducted, while the mechanical properties were evaluated by tensile and microhardness tests. A corrosion analysis was performed in a medium containing FeCl_3 and saline atmosphere (salt spray). It was observed the relationship between the heat treatments and the mechanical processing in sigma phase formation, resulting in changes in the mechanical properties and corrosion resistance.

KEYWORDS: Austenitic-ferritic stainless steel. Mechanical properties. Corrosion resistance. Sigma phase.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 Objetivo Geral	23
2.2 Objetivos Específicos	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 Aços inoxidáveis	24
3.1.1 Características gerais dos aços inoxidáveis	24
3.1.2 Aços inoxidáveis austeno-ferríticos ou duplex	30
3.1.3 Desenvolvimento de fases intermetálicas no aço inoxidável duplex	34
3.2 Corrosão	37
3.2.1 Características gerais da corrosão eletroquímica	40
3.2.2. Tipos de corrosão	42
4 MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1 Material	46
4.2 Descrição geral do trabalho a ser desenvolvido	46
4.3 Tratamentos térmicos	49
4.4 Processamento Mecânico	50
4.5 Caracterização Microestrutural	53
4.5.1 Microscopia Óptica	53
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	53
4.5.3 Difração de Raios-X	54

4.6 Caracterização Mecânica	56
4.6.1 Ensaio de microdureza	56
4.6.2 Ensaio de tração.....	56
4.7 Ensaio de corrosão	58
4.7.1 Perda de massa em ambientes agressivos	58
4.7.2 Ensaio de névoa salina (Salt spray).....	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1 Análise dos efeitos dos parâmetros de tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço UNS31803.....	61
5.1.1 Avaliação microestrutural do aço inoxidável após o tratamento térmico.	61
5.1.2 Caracterização mecânica do aço inoxidável tratado termicamente	80
5.2 Efeito da deformação por dobramento no desenvolvimento das fases intermetálicas após tratamento térmico	93
5.3 - Análise de corrosão	99
5.3.1 - Análise de corrosão no aço inoxidável 2205 em solução de $FeCl_3$	99
5.3.2 - Análise de corrosão no aço inoxidável 2205 em atmosfera salina	103
6. CONCLUSÕES	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

1 INTRODUÇÃO

As descobertas de petróleo na camada pré-sal criaram fronteiras para a indústria de petróleo e, conseqüentemente, para indústrias que contribuem com pesquisas em áreas ligadas à petroquímica. As indústrias siderúrgica e química enfrentam o desafio de oferecer aços cada vez mais resistentes às condições adversas encontradas em ambientes marítimos e subaquáticos. Dessa maneira, o estudo da corrosão nos materiais possibilita a criação de mecanismos de impedimento ou diminuição das taxas de corrosão nesses ambientes. Pesquisas atuais demonstram que os aços inoxidáveis martensítico, super martensítico, duplex, super duplex e austenítico com alto teor de manganês são os mais recomendados para uso em meios e ambientes corrosivos, devido à combinação de suas propriedades, boa resistência mecânica e alta resistência à corrosão (MARIANO et al., 2006).

Um dos maiores desafios relacionado à corrosão envolvendo aços está na promissora e crescente indústria petrolífera. Nos últimos anos, houve um desenvolvimento mundial na produção de petróleo e gás, em reservas marítimas. O Brasil, particularmente, é um dos grandes destaques na exploração de petróleo, uma vez que busca a liderança mundial na exploração em águas profundas e ultraprofundas. Com isso, torna-se necessário um estudo e pesquisas apuradas para a utilização de um aço com menor poder corrosivo, ou melhor, com alta resistência à corrosão (MARIANO et al, 2006).

Os aços inoxidáveis duplex caracterizam-se por apresentarem elevada resistência à corrosão e combinações de propriedades mecânicas interessantes. Essas características são atribuídas à microestrutura, composta de austenita e ferrita. Por outro lado, a adição de elementos de liga otimiza essas propriedades, sendo que os principais elementos de liga nesses materiais são o cromo, molibdênio e nitrogênio. Dessa forma, os aços inoxidáveis duplex apresentam, além de propriedades mecânicas desejáveis para a utilização em indústrias petrolíferas, resistência à corrosão, fenômeno que aparece, usualmente, como um problema decorrente de altos teores de cloreto e substâncias que favorecem a corrosão, como o gás sulfídrico (MARTINS; CASTELETTI, 2008).

Apesar da estrutura bifásica, a presença de determinados elementos de liga pode levar à precipitação de compostos intermetálicos nos aços inoxidáveis duplex, como fases secundárias e carbonetos. Essa precipitação pode acontecer durante tratamentos térmicos ou termomecânicos, abaixo da temperatura de solubilização ou sob altas temperaturas durante

processos de resfriamento após solidificação. A fase sigma é a fase de maior relevância, o que se justifica pela alta cinética de precipitação, tornando a ferrita e a austenita pobres em relação aos seus elementos estabilizantes, como o cromo e níquel, respectivamente. A presença da fase sigma, em teores superiores a 3% causa fragilidade no aço, devido à diminuição de ferrita em detrimento à sua formação, comprometendo as principais propriedades requeridas, como tenacidade e resistência à corrosão (RALSTON; BIRBILIS; DAVIES, 2010; TAVARES, et al., 2010; KRAUSS, 1990; MARTINS; CASTELETTI, 2008).

Dentro desse contexto, no presente trabalho foi desenvolvido um estudo da microestrutura e de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em um aço inoxidável duplex, submetido a tratamentos térmicos e a processamento mecânico seguido de tratamentos térmicos, com a finalidade de avaliar o efeito de tais processamentos na formação de fase sigma.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o comportamento mecânico, microestrutural e o fenômeno de corrosão em um aço inoxidável austeno-ferrítico submetido a diversas condições de tratamento térmico e processamentos mecânico.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar os efeitos dos parâmetros de tratamento térmico na microestrutura formada e no comportamento mecânico do aço inoxidável investigado.
- Analisar os efeitos da realização de processamento mecânico seguido de tratamento térmico na microestrutura do metal.
- Avaliar a influência da realização de tratamentos térmicos e processamento mecânico na resistência à corrosão do material.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis representam um grupo de ligas metálicas especiais cuja importância como materiais de engenharia se dá não somente em função de sua resistência à corrosão, característica pela qual foram inicialmente desenvolvidos, mas também à ampla gama de propriedades que podem ser apresentadas, como dureza, resistência mecânica, tenacidade, ductilidade, resistência ao desgaste, resistência à fluência, conformabilidade, dentre outras. A adição de cromo (12%), níquel e molibdênio colabora para o aumento da resistência à oxidação e à corrosão dos aços inoxidáveis, embora não seja o único fator para que isso ocorra. Devem ser observados os tratamentos térmicos e mecânicos aos quais o aço é submetido (COLPAERT, 2008).

3.1.1 Características gerais dos aços inoxidáveis

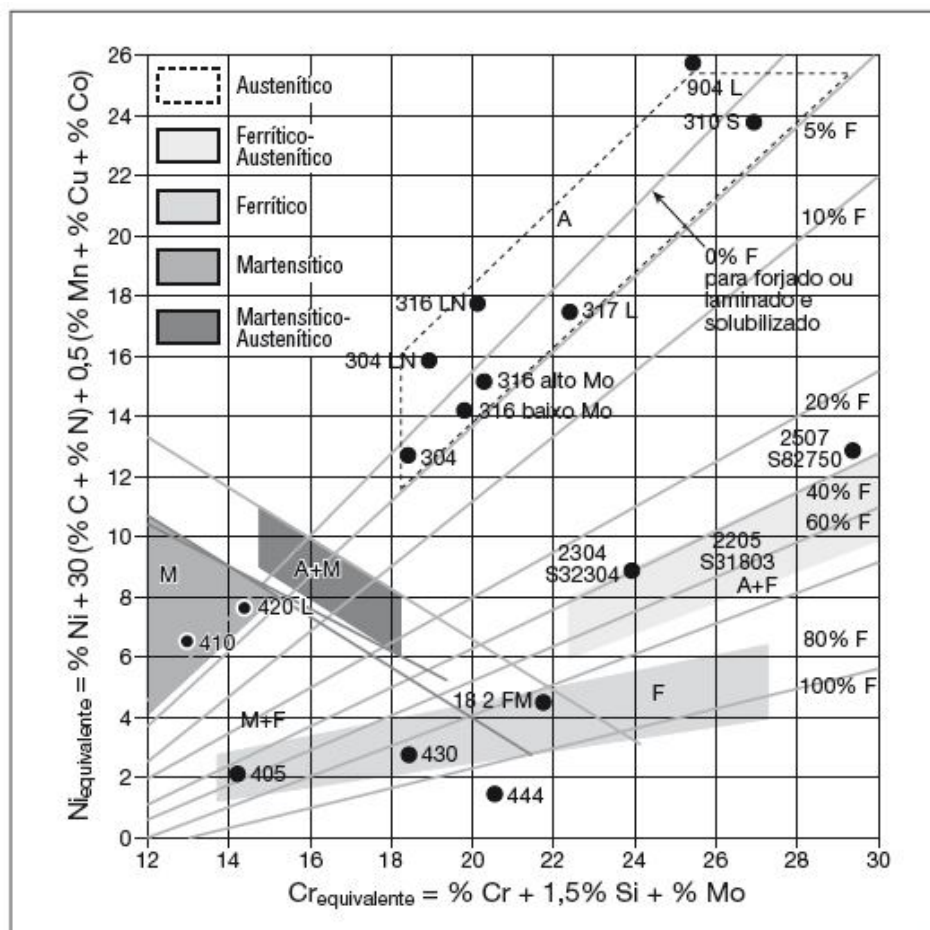
A resistência dos aços inoxidáveis à corrosão é devida à formação de um filme fino superficial, denominado camada passiva. Essa camada atua protegendo o metal de ataque químico em uma grande variedade de meios. Ela é composta de óxidos dos principais metais constituintes do aço, especialmente o óxido de cromo, formado espontaneamente pela exposição da superfície metálica ao ar (VILLAMIL et al., 2002).

A classificação mais utilizada dos aços inoxidáveis é baseada na microestrutura que os mesmos apresentam à temperatura ambiente. Tem-se, dessa maneira, três grupos principais: aços inoxidáveis martensíticos (endurecíveis por tratamentos térmicos), aços inoxidáveis ferríticos (não endurecíveis por tratamentos térmicos) e aços inoxidáveis austeníticos (também não endurecíveis por tratamentos térmicos). Os aços martensíticos e ferríticos são essencialmente ligas de ferro e cromo, enquanto os aços austeníticos se apresentam basicamente como ligas de ferro, cromo e níquel.

Na Figura 1 pode ser observado o diagrama de Schaeffler, com a composição química dos diferentes tipos de aço (COLPAERT, 2008). Além dos grupos citados como principais, outros tipos de aço – empregados em situações especiais – vem sendo estudados. É o caso dos aços

inoxidáveis endurecíveis por precipitação, aços inoxidáveis nitrônicos e aços inoxidáveis duplex ou austeno-ferríticos. Sobre cada um dos grupos, há uma breve descrição.

Figura 1 - A composição química dos diferentes tipos de aço



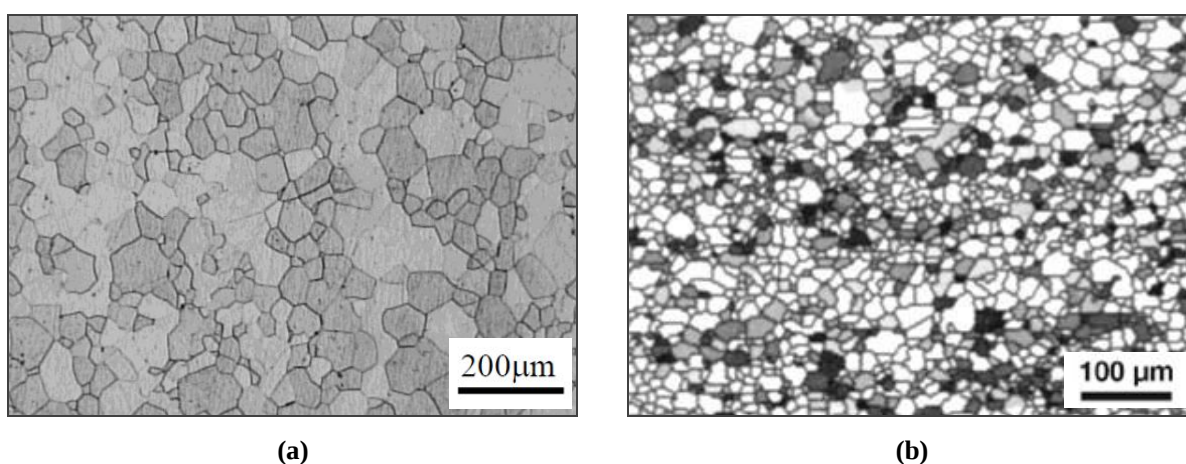
FONTE: COLPAERT, 2008.

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam em sua composição, como principal elemento de liga, o cromo em proporções elevadas, que podem ser superiores a 25%. Assim, como o teor de carbono é baixo, menor que 0,2%, esses aços não são endurecidos pela têmpera. Dentre os principais aços ferríticos, o aço AISI 430 é o mais utilizado, pois apresenta grande resistência à ação de ácidos orgânicos e de ácido nítrico (CHIAVERINI, 1996). Observa-se na Figura 2 micrografias de dois aços inoxidáveis ferríticos, o AISI 409 e o AISI 430 (LOPES, 2009; DURAND-CHARRE, 2004).

O tratamento térmico dos aços inoxidáveis ferríticos mais recomendado é o recozimento, para obtenção de uma maior ductilidade, uma vez que esses aços não são endurecíveis por processamento térmico. Ficam sujeitos à fragilidade no resfriamento em temperaturas entre

500°C e 1000°C devido à formação de fases intermetálicas (KRAUSS, 1990). Na Tabela 1 é mostrada a especificação técnica dos principais aços inoxidáveis ferríticos (CHIAVERINI, 1996). Um fenômeno indesejado que pode ocorrer nesses aços é a corrosão intergranular. Esse fenômeno se dá a partir da formação de carbonetos de cromo, o que torna a região dos precipitados pobre em termos desse elemento (BOTTON, 2008). Um meio para evitar esse problema seria a adição de titânio e nióbio, que formam carbonetos, impedindo que os átomos de cromo fiquem susceptíveis à precipitação em carbonetos.

Figura 2 - Microestruturas de aços ferríticos: (a) aço AISI 409 e (b) aço AISI 430.



FONTES: LOPES, 2009; DURAND-CHARRE, 2004.

Os aços inoxidáveis austeníticos são considerados os mais usuais dentre essas ligas metálicas (COLPAERT, 2008). Apresentam como principal característica, além do cromo, a presença de níquel, podendo exibir ainda outros elementos, como o molibdênio e nióbio. Os principais aços deste grupo são AISI 301, AISI 302, AISI 304 e AISI 316, sendo este último muito utilizado na indústria química e de papel e celulose, uma vez que apresenta melhor resistência à corrosão (CHIAVERINI, 1996).

Apesar de não serem endurecíveis por processamento térmico, os aços inoxidáveis austeníticos podem ser submetidos a alguns tratamentos, visando uma melhoria nas suas propriedades. A solubilização é o primeiro tratamento efetuado. Consiste no aquecimento do aço para completa dissolução dos carbonetos (principalmente os carbonetos de cromo), seguido de resfriamento relativamente rápido, a fim de se evitar a formação de precipitados indesejáveis. Esse resfriamento deve acontecer em temperaturas entre 850°C e 450° C. O alívio de tensões também é um tratamento térmico recomendado. Nele, os aços são submetidos a temperaturas entre 350°C e 430°C (temperaturas inferiores às temperaturas de

precipitação de carbonetos). Por meio desse processo, há um alívio nas tensões internas, oriundas de deformação plástica ou processos de fabricação como a soldagem, além de promover breve melhoria nas propriedades elásticas do material. Alguns outros mecanismos são aplicados aos aços austeníticos, como a estabilização e o tratamento termoquímico. Em suma, essas operações objetivam uma menor susceptibilidade à corrosão, evitando a sensibilização do aço, que seria a presença de condições propícias para a corrosão intergranular, comentada anteriormente para os aços inoxidáveis ferríticos. A Tabela 2 mostra a especificação técnica de algumas ligas de aços austeníticos (CHIAVERINI,1996). A Figura 3 mostra exemplos de microestruturas do aço inoxidável AISI 304 recozido e laminado (MÉSZÁROS; PROHASZKA, 2005).

Tabela 1 - Especificação técnica química dos aços inoxidáveis ferríticos.

AISI	405	409	430	434	436
%Cr	11,5 - 14,5	10,5 - 11,75	16 - 18	16 - 18	16 - 18
%Ni	-	-	-	-	-
%Mo	-	-	-	0,57 - 1,25	0,75 - 1,25
%C	0,08	0,08	0,12	0,12	0,12
%Mn	1	1	1	1	1
%Si	1	1	1	1	1
%S	0,03	0,045	0,03	0,03	0,03
%P	0,04	0,045	0,04	0,04	0,04
% Outros elementos	Al= 0,1 - 0,30	Ti= 6x %C mín.	-	-	Nb + Ta=5x %C mín.

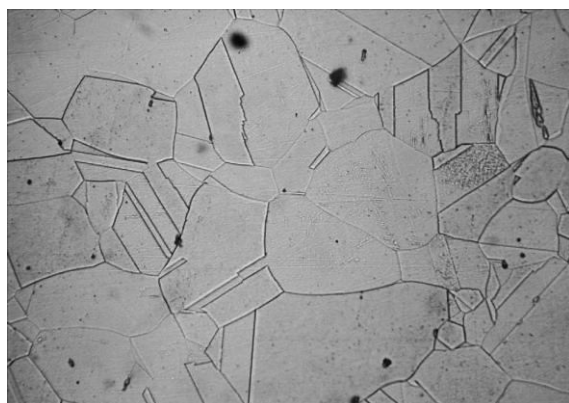
FONTE: CHIAVERINI, 1996.

Os aços inoxidáveis martensíticos são caracterizados pela presença de cromo entre 11,5% e 18,0% e endurecimento por tratamento térmico de têmpera. Apresentam estrutura austenítica em elevadas temperaturas (950°C - 1200 °C), que se transforma em estrutura martensítica, quando os aços são resfriados até temperatura ambiente de maneira correta (MARIANO et al, 2006). O tratamento térmico de têmpera aumenta a resistência à corrosão, uma vez que evita a precipitação de carbonetos. A especificação técnica de alguns desses aços é mostrada na Tabela 3 (CHIAVERINI, 1996). A Figura 4 mostra duas microestruturas do aço AISI 410, temperado e revenido (COLPAERT, 2008).

Tabela 2 - Especificação técnica dos principais aços austeníticos.

AISI	301	302	303	304	309	316	329
%Cr	16 – 18	17 - 19	17 - 19	18 20	22 - 24	16 - 18,5	25 – 30
%Ni	6 – 8	8 - 10	8 - 10	8 - 10,5	12 - 15	10,5 - 13,5	3 – 6
%Mo	-	-	-	-	-	2 - 2,5	1 – 2
%C	0,15	0,15	0,15	0,08	0,2	0,06	0,1
%Mn	2	2	2	2	2	2	2
%Si	1	1	1	1	1	1	1
%S	0,03	0,03	0,15 mín.	0,03	0,03	0,03	0,03
%P	0,045	0,045	0,2	0,045	0,045	0,045	0,04

FONTE: CHIAVERINI,1996, p.410-411

Figura 3 - Microestrutura do aço AISI 304. (a) Aço recozido. (b) Aço laminado.**(a)****(b)**

FONTE: MÉSZÁROS; PROHASZKA, 2005.

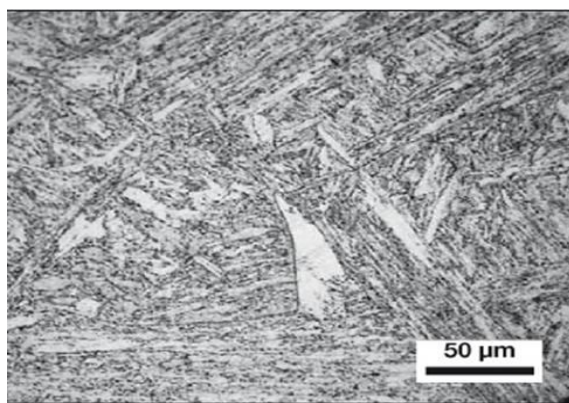
Tabela 3- Especificação técnica de alguns aços martensíticos.

AISI	420	414	431	416	440 A	440 B	440C
%Cr	12 – 14	11,5 - 13,5	15 - 17	12 - 14	16 - 18	16 - 18	16 – 18
%Ni	1	1,25 - 2,5	1,25 - 1	-	-	-	-
%Mo	-	-	-	0,6	0,75	-	-
%C	0,26 - 0,35	0,15	0,2	0,15	0,6 - 0,75	0,75 - 0,95	0,95 - 1,2
%Mn	1	1	1	1,25	1	1	1
%Si	1	0,03	1	1	1	1	1
%S	0,03	0,03	0,03	0,15 mín.	0,03	0,03	0,03
%P	0,04	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04

FONTE: CHIAVERINI, 1996, p.402

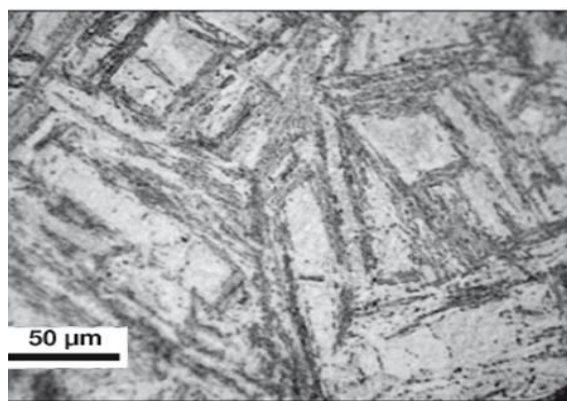
Outros elementos de liga podem ser adicionados a esses aços, como o titânio e nióbio, que diminuem a tendência de crescimento de grãos e aumentam a soldabilidade; o molibdênio, que, entre 1% e 2%, aumenta a resistência a ácidos fracos (diluídos e orgânicos); e o alumínio, que diminui o crescimento do grão a altas temperaturas.

Figura 4 - Microestrutura do aço inoxidável martensítico temperado e revenido. (a) Temperado e revenido. (b) Temperado e revenido com contornos de grãos de precipitados finos.



(a)

FONTE: COLPAERT, 2008.



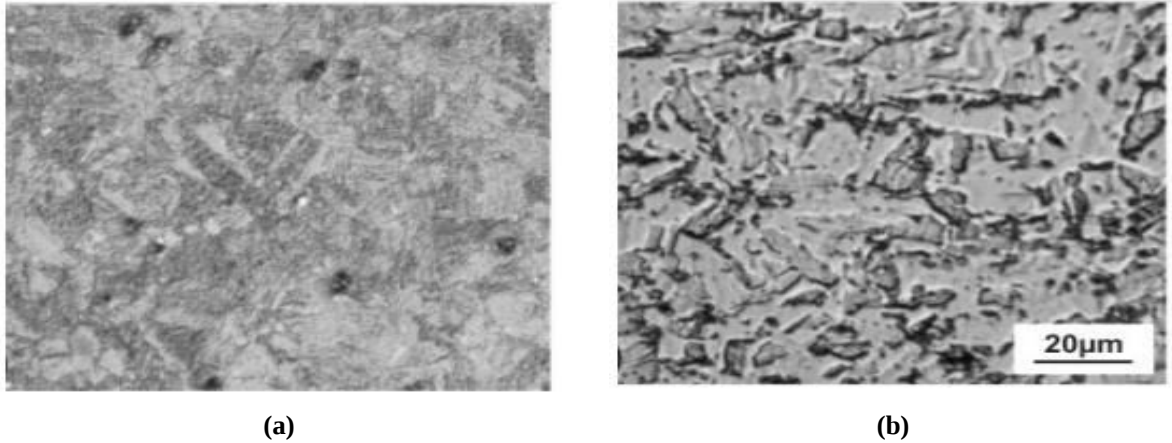
(b)

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são indicados por PH¹ e constituem uma alternativa aos aços austeníticos, no que se refere à melhoria nas propriedades mecânicas por tratamento de envelhecimento (CHIAVERINI, 1996). As propriedades requeridas e alcançadas são a melhor conformabilidade, melhor resistência à corrosão a temperaturas elevadas e boas propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas. A Figura 5 mostra exemplos de microestruturas desse tipo de aço (CASTELETTI, 2010).

Os aços endurecíveis por precipitação se dividem em três classes em função da estrutura no estado solubilizado e da estrutura adquirida após o envelhecimento. São elas: martensíticos, semi-austeníticos e austeníticos. Embora os aços endurecíveis por precipitação apresentem custos superiores aos demais aços inoxidáveis, eles têm sido amplamente empregados na indústria aeronáutica, além de serem utilizados em determinados componentes críticos, como molas especiais e aplicações similares.

¹ PH (Precipitation Hardening: Endurecimento por precipitação)

Figura 5 - Microestrutura de aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação. (a) PH 13-8Mo, endurecível por precipitação à base de Cu, (b) Aço-Nb, endurecível por precipitação com uso de Nb.



FONTE: CASTELETTI, 2010.

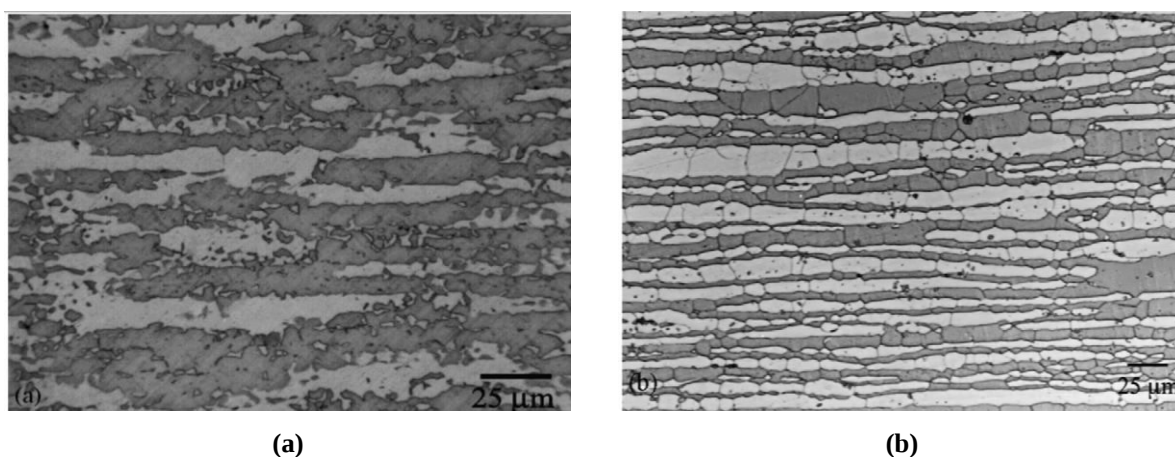
3.1.2 Aços inoxidáveis austeno-ferríticos ou duplex

Os aços inoxidáveis duplex ou austeno-ferríticos surgiram da exigência por maior resistência à corrosão, maior resistência à oxidação e tenacidade adequada. Esse tipo de aço, com teores expressivos de cromo e níquel, caracteriza-se por ter uma estrutura bifásica, ou seja, apresenta uma fase austenítica (paramagnética), em proporções entre 55% e 60 % e uma fase ferrítica (ferromagnética), em proporções entre 40% e 45% (FONTES, 2009). Analisando a microestrutura típica desenvolvida, observa-se que os aços inoxidáveis duplex apresentam melhor resistência à corrosão, quando comparados aos aços puramente ferríticos, além de oferecerem resistências mecânicas superiores às dos aços austeníticos. Essas características justificam a microestrutura bifásica e sua utilização (POHL; STRZ; GLOGOWSKI, 2007). Na Figura 6 observa-se como exemplo a microestrutura bifásica de um aço austeno-ferrítico (FARGAS; ANGLADA; MATEO, 2007).

A presença dos elementos de liga nos aços duplex se dá com a finalidade de conferir melhores propriedades em relação aos demais aços inoxidáveis. O cromo e o níquel, já mencionados, são elementos fundamentais no sentido de melhorar a resistência à corrosão. Já que molibdênio, entre 0,1 e 5%, aumenta a resistência à corrosão localizada (por pites), à corrosão generalizada e à corrosão em frestas. O cobre, em quantidades de até 4%, e o tungstênio, em teores de até 1,2%, também elevam a resistência à corrosão, sendo que o primeiro favorece ainda a ocorrência de endurecimento por precipitação. O manganês, entre 0,5 e 5%, melhora a

resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo, e o silício, entre 0,5 e 5%, além de elevar a resistência à corrosão, aumenta ainda a resistência ao calor e ao desgaste. Por fim, o carbono, em quantidades entre 0,01 e 0,5%, aumenta a resistência mecânica e ao desgaste (CHIAVERINI, 1996).

Figura 6 - Microestrutura do aço duplex (a) no plano de laminação (b) na seção longitudinal.



FONTE: FARGAS; ANGLADA; MATEO, 2007.

No início de sua utilização na década de 30, o aço inoxidável duplex possuía baixos teores de nitrogênio e era bastante susceptível à corrosão por pites, porém as ligas modernas contêm percentuais mais elevados desse elemento (0,2 a 0,32% em massa), conferindo à austenita uma resistência à corrosão por pite comparável à da ferrita. Ressalta-se que, entretanto, um aumento exagerado de nitrogênio eleva a quantidade de austenita, prejudicando a resistência mecânica (FARIAS, 2009).

A utilização dos elementos de liga simultaneamente pode levar à precipitação de várias fases, acarretando um aumento na dureza, que chega a ser positivo e, por outro lado, uma diminuição na tenacidade. Essa queda de tenacidade deve ser observada com atenção, para que não prejudique a aplicação final do aço duplex. A Tabela 4 mostra a especificação técnica de alguns aços duplex considerados mais importantes (CHIAVERINI, 1996).

Com relação ainda à composição química podem ser citados três grupos principais de aços inoxidáveis austeno-ferríticos: baixa liga, média liga e alta liga. Os aços inoxidáveis duplex de baixa liga possuem menor teor de elementos de liga, sendo materiais mais econômicos. Não possuem molibdênio em sua composição química. Os aços inoxidáveis duplex de média liga

são os mais utilizados. Exibem resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos e os aços inoxidáveis superausteníticos com 5 e 6% de molibdênio.

Tabela 4 - Especificação técnica dos principais aços inoxidáveis duplex

DESIGNAÇÃO	X2 CrNiN 23 4 (DIN)	UNS532760	UNS S31200	UNS 311260
%Cr	23	25	25	25
%Ni	4	7	6	6,5
%Mo	0,2	3,6	1,2 - 2	2,5 - 3
%N	0,1	0,25	0,14 - 0,2	0,1 - 0,3
(%) Outros	-	Cu;W0,7	Mn=2 - Si=1	Cu=(0,2-0,8) - W=(0,1-0,5)

FONTE: CHIAVERINI, 1996.

Por fim, os aços inoxidáveis duplex de alta liga, chamados superduplex, são caracterizados por uma elevada resistência à corrosão comparados aos superausteníticos com 5 e 6% de molibdênio (FARIAS, 2009). De modo geral, os aços duplex apresentam grandes vantagens em relação aos demais, o que lhes confere vasta aplicação em ramos distintos, tais como indústria de processamento químico, indústria de polpa de celulose e papel, indústria de geração de energia e a indústria de maior interesse nesse estudo, a indústria de extração de petróleo e gás. Nesse último caso, em especial, o aço duplex é sugerido, pois apresenta, a princípio, melhor desempenho quando submetido à água do mar em temperaturas baixas, não sofrendo corrosão.

Esses aços são amplamente usados em indústrias como as de óleo e combustível, petroquímicas, nucleares, produção de energia e de processamento químico e geralmente possuem um PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) maior que 40. A popularidade desses aços é atribuída a uma combinação muito atrativa de elevada resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas e também pelo seu custo relativamente baixo comparado aos outros materiais de alta performance [...](GIRONÉS et al.; TAN et al. apud FONTES, 2009, 92 f.)

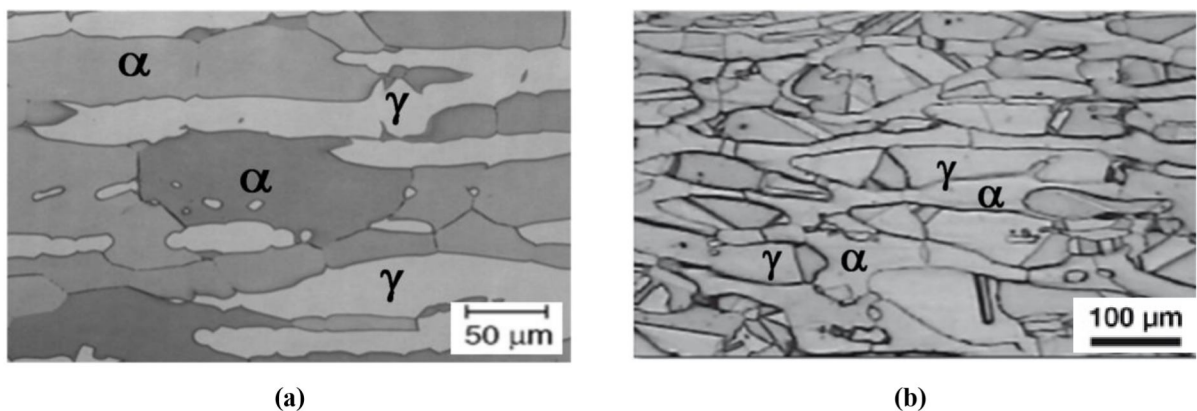
Além dos aços inoxidáveis duplex, que apresentam PREN (Número equivalente de resistência ao pite) maior que 40 (valor que lhe confere ótima resistência à corrosão) existem duas outras variações de aços duplex: os aços superduplex, com PREN maior que 42 e aços hiperduplex, com PREN maior que 49 (FONTES, 2009). O tipo superduplex, em especial, tem demonstrado excelente aplicabilidade em ambientes marinhos, já que possui boa resistência mecânica devida à sua composição mesclada de ferrita e austenita (GUSMÃO; AZAMBUJA; SANTOS, 2009; MARTINS; CASTELETTI, 2008).

Os aços inoxidáveis duplex apresentam boa resistência à corrosão, porém são exigidas também propriedades mecânicas compatíveis. O tamanho de grão reduzido nesses aços proporciona um aumento nos valores de resistência mecânica. No caso dos aços duplex com volume de ferrita e austenita na ordem de 40% e 60%, respectivamente, os valores de resistência ao impacto e limite de resistência são significativos, além de baixas temperaturas de transição dúctil-frágil (FLOREEN; HAYDEN apud MAGNABOSCO, 2001). Na Figura 7 podem ser observadas, como exemplos, microestruturas bifásicas (ferrita α , austenita γ) de dois aços austeno-ferríticos, os aços UNS S 32205 e UNS 32750 solubilizados (ASM HANDBOOK, 2004; COLPAERT, 2008).

A fração de ferrita e austenita é importante para a determinação das propriedades mecânicas. A deformação plástica se concentra na ferrita, que é a fase mais deformável (JORGE JÚNIOR et al., 2011).

Em condições térmicas e com esforços mecânicos diferenciados, as microestruturas ou as frações das fases ferrita e austenita podem ser alteradas, o que ocasiona mudanças significativas em relação às propriedades. Em adição a esse fenômeno, podem ser desenvolvidas ainda fases ou compostos intermetálicos, como as fases sigma e chi, que irão afetar de forma pronunciada e, em geral, negativa, diversas propriedades do material, tais como a tenacidade e a resistência à corrosão. Maiores detalhes relativos aos compostos mencionados são fornecidos na seção 3.1.3.

Figura 7 - Fotomicrografias de aços inoxidáveis austeno-ferríticos: (a) aço UNS S 32205 solubilizado e (b) aço UNS 32750 solubilizado e resfriado em água.

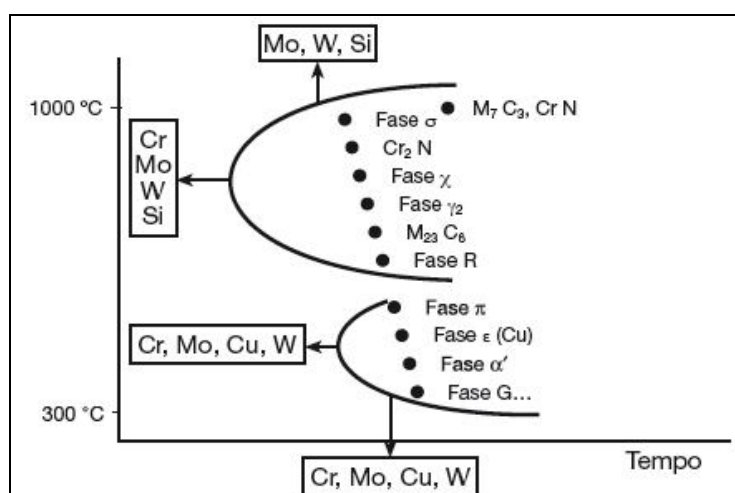


FONTE: ASM HANDBOOK, 2004; COLPAERT, 2008.

3.1.3 Desenvolvimento de fases intermetálicas no aço inoxidável duplex

A precipitação de outras fases no aço inoxidável austeno-ferrítico pode acontecer durante tratamentos térmicos e termomecânicos abaixo da temperatura de solubilização ou em consequência da exposição do material a altas temperaturas durante processos de resfriamento após solidificação (ESCRIBA et al.,2006). Nos tratamentos térmicos, as fases intermetálicas se formam em temperaturas entre 300°C e 1000°C, e tal surgimento compromete as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço (COLPAERT, 2008), (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Na figura 8, pode-se observar a transformação dos possíveis precipitados, como carbonetos e fases intermetálicas, de acordo com a temperatura (COLPAERT, 2008).

Figura 8 - Representação esquemática de curvas tempo – temperatura – transformação dos possíveis precipitados.



FONTE: COLPAERT, 2008.

O surgimento das fases intermetálicas ocorre quando há uma distribuição diferenciada dos elementos de liga nas fases ferrita e austenita, o que causa migração desses elementos para as novas fases formadas. Consequentemente, as fases austenita e ferrita se tornam pobres em relação aos elementos de liga que asseguram boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, como o cromo e molibdênio, tornando o aço mais passível de obter, em sua microestrutura, formação de pites e/ou corrosão intergranular (POHL; STRZ; GLOGOWSKI, 2007).

As principais fases intermetálicas formadas no aço inoxidável duplex são a fase chi, a fase Laves, carbonetos e, principalmente, a fase sigma, devido à alta cinética de precipitação em relação aos demais compostos. Podem ser observados na Tabela 5 as principais fases intermetálicas, suas composições e comentários adicionais (ASM HANDBOOK, 2004).

Tabela 5 – Principais fases intermetálicas observadas nos aços inoxidáveis.

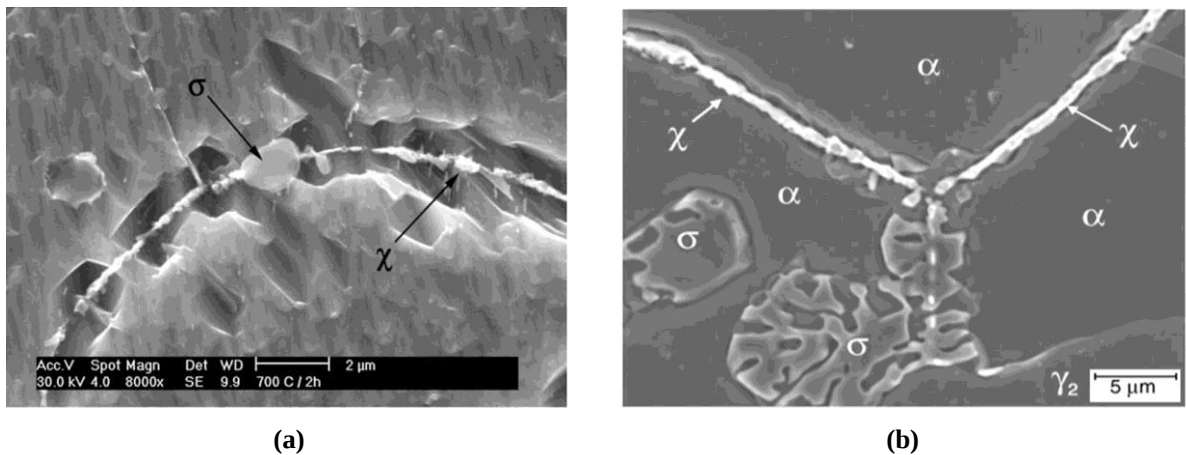
Fase	Estrutura Cristalina	Composição química	Comentários
$M_{23}C_6$	CFC	$(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$ $(Cr_{17}Fe_{4,5}Mo_{1,5})C_6$ $(Fe,Cr)_{23}C_6$	Comumente observada em carbonetos em aços inoxidáveis austeníticos. Precipita entre 500-950°C, mais rapidamente entre 650-700°C.
Sigma (σ)	Tetragonal	FeCr FeMo Fe(Cr,Mo) $(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$	Formação a partir da ferrita mais rapidamente do que a partir da austenita. Potente fragilizante abaixo de 595°C. Forma-se com longos tempos de exposição a temperaturas entre 650-900°C.
Chi (χ)	CCC	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ $(FeNi)_{36}Cr_{18}Mo_{14}$ $M_{18}C$	Observada em ligas contendo significativo teor de molibdênio. A fase Chi precipita em temperaturas entre 730-1010°C.
Laves (η)	Hexagonal	Fe_2Mo $(Ti_{21}Mo_9)$ $(Fe_{50}Cr_5Si_5)$	Forma-se em aços austeníticos com significativos teores de molibdênio, titânio ou nióbio, após longos tempos de exposição em temperaturas entre 600-1100°C.

FONTE: ASM HANDBOOK, 2004.

A fase chi (χ) é um composto dissolvido que se comporta como composto intermetálico ou como um carboneto do tipo $M_{18}C$, e apresenta composição química aproximada de 56% Fe, 17% Cr e 27% Mo (VALERIANO, 2012). Comparando a fase chi à fase sigma, observa-se que a primeira se apresenta em menor quantidade nos aços inoxidáveis, devido à sua menor cinética de precipitação e instabilidade, além de se formar em temperaturas mais baixas. Sendo uma fase metaestável, pode ser consumida em detrimento à formação de fase sigma, ou seja, partículas de fase chi começam a desaparecer ao passo que a fase sigma nucleia e cresce (ESCRIBA et al., 2006).

Na Figura 9 (a) são mostradas as fases intermetálicas chi e sigma, em um aço UNS S31803, na condição envelhecido a 700°C, durante 2 horas e na Figura 9 (b), observa-se uma micrografia, onde existe fase chi e formação de fase sigma em detrimento à chi (ESCRIBA, et al., 2009; POHL; STRZ; GLOGOWSKI, 2007).

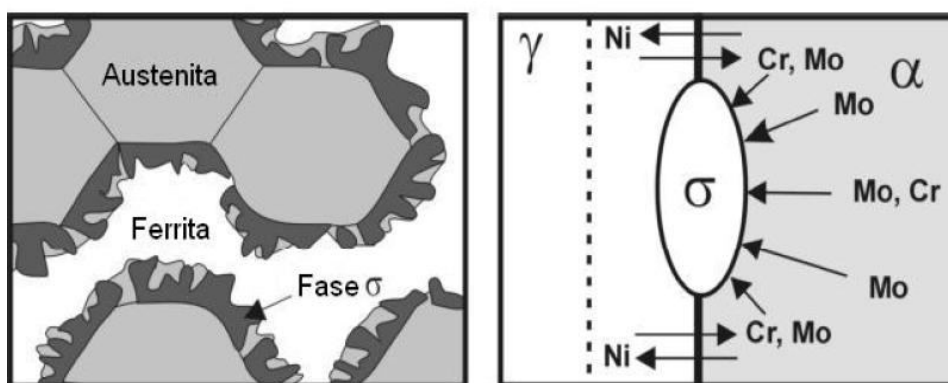
Figura 9 - Micrografias (MEV) de aços apresentando fases intermetálicas chi (χ) e sigma (σ): (a) As duas fases, (b) Formação de sigma em detrimento à chi.



FONTE: ESCRIBA, et al., 2009; POHL; STRZ; GLOGOWSKI, 2007.

A fase sigma é rica em elementos que estabilizam a ferrita, tais como: cromo, molibdênio e silício. Dessa forma, a formação da fase intermetálica sigma se dá em detrimento à ocorrência de ferrita, crescendo preferencialmente na interface das fases ferrita e austenita, embora também possa aparecer nos contornos de grãos apenas ferríticos. Na Figura 10 pode ser observada uma representação esquemática da nucleação da fase sigma (SIEURIN, H.; SANDSTROM, R, 2006).

Figura 10 - Representação esquemática da nucleação da fase sigma na interface ferrita/austenita.



FONTE: SIEURIN, H.; SANDSTROM, R, 2006.

A formação da fase sigma acontece por meio da decomposição eutetóide da ferrita, o que gera ainda mais austenita secundária. Durante a transformação da fase ferrita em austenita, ocorre um enriquecimento da ferrita em cromo e molibdênio, favorecendo a precipitação de sigma

nessa fase (LOPEZ, 1999). Como consequência da precipitação de fases contendo cromo, observa-se uma diminuição na resistência à corrosão.

A fase sigma compromete as propriedades magnéticas e causa fragilidade ao aço, uma vez que a propriedade magnética e a tenacidade dependem da ferrita, que sofre decomposição. (BRANDI; PADILHA apud MAGNABOSCO, 2001) (KRAUSS, 1990). O seu desenvolvimento é acelerado por adições de níquel, manganês e silício e aparece tão rapidamente quanto mais o aço se aproxima da temperatura do limite superior de estabilidade, cerca de 600°C. O aquecimento a uma temperatura elevada transforma a fase sigma em ferrita, o que acarreta em um desaparecimento da fragilidade, devido à solubilização. Essa fragilidade revelada em aços inoxidáveis ferríticos de alto cromo é devida à modificação do reticulado cristalino e ao rearranjo atômico, que precede a precipitação da fase sigma. Uma completa fragilização do aço acontece quando o material apresenta aproximadamente 10% de fase sigma, comprometendo o seu uso onde propriedades como tenacidade e ductilidade são requeridas (BOTTON, 2008).

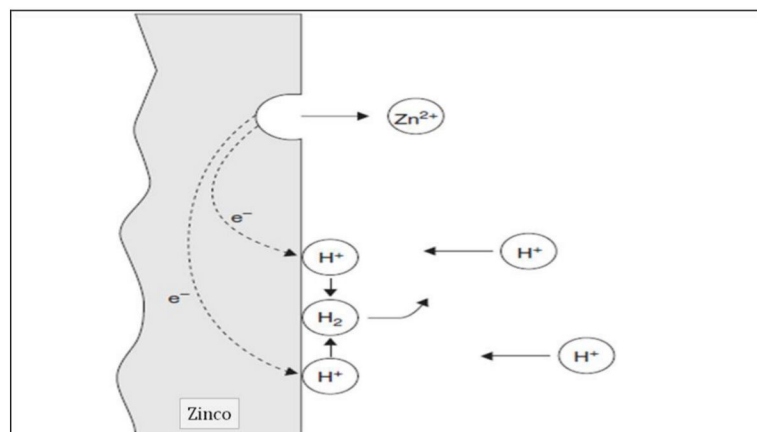
3.2 Corrosão

O fenômeno de corrosão nos aços inoxidáveis tem preocupado engenheiros, químicos e todos que atuam no processo de proteção de superfícies. Com isso, novos métodos de proteção estão sendo criados, por meio do aperfeiçoamento no tratamento térmico das ligas para melhor resistência à corrosão.

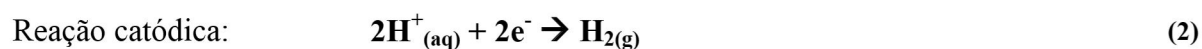
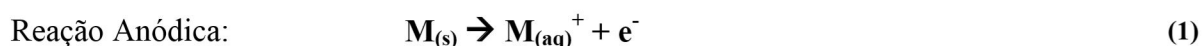
A corrosão é um ataque gradual e contínuo do metal, causado pelo ambiente no qual ele está inserido: atmosfera contaminada por poluentes e meios químicos, líquidos ou gasosos. Uma vez que a composição do meio varia e que existem elementos não-metálicos, espera-se que a composição química do metal seja alterada por meio de reações químicas, nesse caso, uma reação eletroquímica, composta por duas reações, oxidação e redução. Uma reação pode ser considerada eletroquímica quando se associa a passagem de corrente elétrica ao movimento de partículas carregadas, íons ou elétrons, como acontece nas reações em superfícies metálicas (WOLYNEC, 2000). Os metais quando suscetíveis à corrosão sofrem oxidação, enquanto os íons na solução sofrem redução. Observa-se na Figura 11 um esquema de uma reação eletroquímica similar à que sofrem os aços inoxidáveis e outros metais passíveis de

corrosão (ROBERGE, 2008). Nas Equações 1 e 2, são mostradas as reações envolvidas no processo eletroquímico.

Figura 11 - Reação eletroquímica durante a corrosão de zinco em meio ácido.



FONTE: ROBERGE, P. 2008.



A resistência à corrosão nos aços inoxidáveis se dá pela presença de uma camada (película) passiva, ou seja, um filme que se forma espontaneamente em presença de oxigênio. A passivação é a modificação do comportamento eletroquímico de um metal ativo objetivando a diminuição de sua atividade devido à formação da película passiva (SEDRICKS apud BOTTON 2008). A formação dessa película pode ocorrer por reação espontânea (passivação química natural) ou por imposição de potenciais mais nobres ao metal, fazendo-o funcionar como ânodo (passivação por polarização anódica). A película passiva é regenerativa e protege o metal do meio corrosivo, sendo que a resistência à corrosão pode ser melhorada ainda pela adição de níquel, molibdênio e nitrogênio. A camada externa da película passiva é constituída por óxidos ricos em hidróxidos e óxidos de ferro, enquanto a camada interna constitui-se por óxidos ricos em cromo (FONTES, 2009).

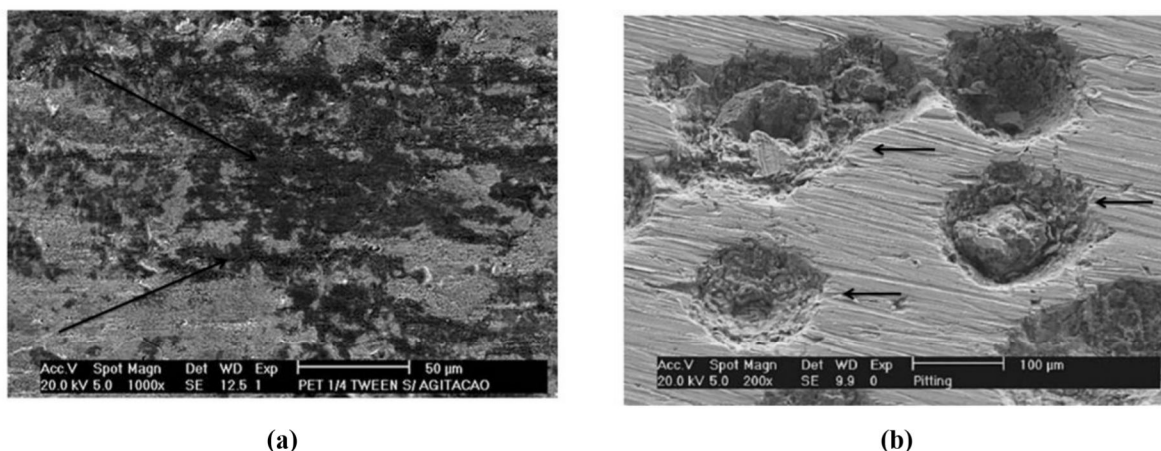
Metais passivados em meios com baixos níveis de oxigênio podem se tornar mais passíveis de corrosão localizada, uma vez que, se o filme passivo foi rompido, haverá dificuldade na formação de nova camada passivadora de Cr_2O_3 , enquanto ambientes ricos em oxigênio contribuem para facilitar a formação da camada passivadora (MARIANO et al., 2006). A

corrosão ataca destruindo o material quando em contato com determinado meio, sendo prejudicial devido a perdas de recursos, paradas de equipamentos, contaminação de produtos e alto custo de manutenção (BOTTON, 2008). Além do meio de corrosão, é necessário saber qual é o tipo de metal ou liga que sofre a ação corrosiva.

A camada passiva é caracterizada por meio da sua condutividade elétrica e seu comportamento eletroquímico. Utiliza-se a espectroscopia Auger e espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X que mostram o cromo como o elemento de liga presente no aço inoxidável responsável pela formação da película passiva nesses materiais, o que favorece um aumento de resistência à corrosão (SOURISSEAU, CHAVEAU e BAROUX, 2005). Entre a interface do material e o meio circunvizinho ocorrem reações eletroquímicas, que são estudadas por meio da relação entre um potencial aplicado externamente e a corrente gerada nas reações (anódicas e catódicas) desenvolvidas na superfície do eletrodo. Um dos métodos utilizados no estudo do comportamento eletroquímico dos materiais metálicos consiste na varredura contínua do potencial e o correspondente registro da corrente gerada origina a curva de polarização do material (FONTES, 2009).

O ataque ao material pode acontecer de diversas maneiras. As duas formas mais evidentes desse ataque eletroquímico são o ataque uniforme e a corrosão por pites. O primeiro é a forma mais comum de corrosão. Nesse ataque, a superfície do metal se torna exposta ao fenômeno de corrosão, ocorrendo aleatoriamente em toda a sua extensão (CALLISTER, 2007). Outra forma de ataque eletroquímico, a corrosão por pites, é o ataque localizado e severo, com destruição em pequenas áreas, resultando em pequenos furos que penetram o metal. Um dos causadores principais dessa forma de corrosão é a presença de íons agressivos no meio, entre eles o íon cloreto. Quando há ruptura localizada na camada passiva a partir de certo potencial, tem-se o potencial de pite, acima do qual haverá nucleação e desenvolvimento de pites. Corroboram para o aparecimento de pites altas concentrações de cloreto, baixa quantidade de oxigênio, presença de gás carbônico e sulfeto de hidrogênio, micro-organismos e concentração elevada de sais. Como os pites apresentam tamanhos mínimos, sua detecção requer maior tempo e análise, sendo requeridos ensaios e cálculos de taxas de corrosão. Na Figura 12 (a) e (b) são observadas as duas formas de ataque eletroquímico mais comumente tratadas (MACHADO, 2005) (ROBERGE, 2008).

Figura 12 - Formas de ataque eletroquímico (a) Ataque Uniforme, (b) Corrosão por pites.



FONTE: MACHADO, J. P. S. E., et al. 2005; ROBERGE, P. 2008.

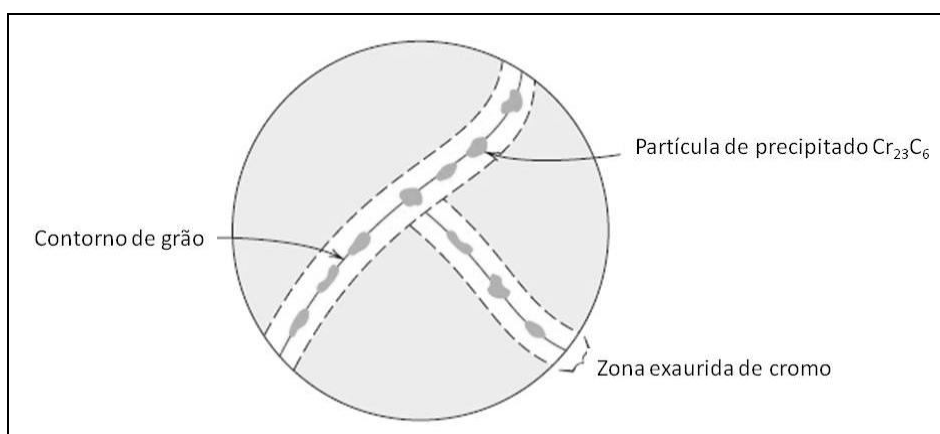
3.2.1 Características gerais da corrosão eletroquímica

A corrosão eletroquímica acontece quando há heterogeneidade no sistema material metálico – meio corrosivo, o que leva a uma diferença de potencial, com a formação de áreas anódicas e catódicas. O material metálico e o meio corrosivo são os responsáveis por este tipo de corrosão. Pode-se considerar a relação do material metálico com a corrosão eletroquímica a partir de alguns fatores principais, sendo o primeiro deles, o contorno de grão (GENTIL, 2007). Nos limites dos grãos cristalinos, onde há encontro entre eles, os átomos não estão totalmente arranjados, o que gera imperfeições nos cristais. Assim, o limite entre dois grãos acaba sendo uma região heterogênea em relação ao grão. Grande parte dos contornos de grão funciona como área anódica, enquanto o grão funciona como área catódica. Isso sugere que o fenômeno eletroquímico aconteça no contorno de grão (ataque intergranular), considerando que em relação ao tamanho do grão, os grãos mais finos terão mais energia interna, demonstrando uma diferença de potenciais entre os grãos. Observa-se na Figura 13, como se dá o aparecimento do precipitado de cromo na região intergranular (CALLISTER, 2007).

A sensibilização é um fenômeno no qual o material se torna passível de corrosão. No caso dos aços inoxidáveis, ela depende do teor de carbono, ou seja, teores mais baixos de carbono tornam o aço menos susceptível à corrosão, menos sensibilizado. A corrosão intergranular nos aços inoxidáveis pode ser superada por meio de tratamento térmico adequado (a fim de impedir a precipitação de carbonetos de cromo), baixos teores de carbono na sua composição

e uso de estabilizantes na composição dos aços, como nióbio, titânio ou tântalo. Apesar de o tratamento térmico contribuir para a solubilização dos carbonetos, ele não regenera a resistência à corrosão dos aços. Outro fator que contribui para a corrosão eletroquímica são os meios de corrosão (CASTRO; CADENET apud GENTIL, 2007).

Figura 13 - Ilustração de partículas de carbeto de cromo que se precipitaram ao longo dos contornos de grão no aço inoxidável e as respectivas zonas exauridas de cromo.



FONTE: CALLISTER, W. D. J. 2007,

Para a iniciação e propagação do fenômeno corrosivo, os meios ou ambientes, nos quais estão inseridos os materiais, influenciam a velocidade e podem promover aceleração ou inibição da corrosão. Cita-se como principais meios corrosivos a corrosão atmosférica, a corrosão no solo, a corrosão em água doce e a corrosão em água salgada, descritos a seguir:

Corrosão atmosférica - Constitui-se basicamente por óxidos sulfurosos gasosos, oriundos de queima de combustíveis fósseis de veículos e indústrias. Em regiões costeiras, partículas de água salgada aumentam a taxa de corrosão. No estudo de corrosão atmosférica, observou-se que a mesma acontece mais em função da composição química do material, ou seja, um pequeno acréscimo de cobre – de 0,01 para 0,04% - provoca diminuição nas taxas de corrosão. A adição de níquel e cromo também é eficiente contra a corrosão, embora o níquel seja utilizado na ausência de cobre. (GENTIL, 2007).

Corrosão no solo - É devida ao baixo pH, ação de bactérias e correntes parasitas, embora oxigênio e água contribuam para que esse fenômeno ocorra de maneira mais agressiva. É bom citar que em ambientes onde o pH está na faixa de 5 a 9, o pH deixa de ser o fator principal na determinação da velocidade de corrosão. Nesse caso, apenas a concentração de oxigênio e a

resistividade do solo seriam fundamentais. Outro aspecto que afeta a corrosão do solo é a quantidade de sais solúveis, o que contribui para um aumento da condutibilidade elétrica, consequente diminuição de resistividade. Uma medida para o controle e diminuição da corrosão no aço nesse ambiente é a aplicação de proteção catódica (CHIAVERINI, 1996).

Corrosão em água doce - Nesse meio de corrosão constam os rios, lagos, lagoas, represas, poços, etc. (poluídos ou não). Os principais fatores que afetam a corrosão em água doce é a solubilidade de gases como o oxigênio, o dióxido de enxofre e o sulfeto de hidrogênio, que são altamente reativos com a água, embora com o aumento da concentração de sais dissolvidos nesse meio, a solubilidade dos gases diminua, reduzindo a velocidade de corrosão. O método mais eficaz para prevenção da corrosão nesse meio é a galvanização, muito utilizada em tubos e tanques para água potável, com ânodos de magnésio para proteção catódica. Utilizam-se também revestimentos orgânicos e inibidores junto a fungicidas, em sistemas de circulação de água.

Corrosão em água salgada - A corrosão em águas salgadas é um fator preocupante em campos petrolíferos e dutos de sucção do óleo. A água salgada apresenta altas concentrações de cloreto de sódio e cloreto de magnésio. A dissociação desses sais possibilita um ataque eletrolítico, originando uma degradação do aço submetido a esse meio. A proteção mais eficiente utilizada nesse meio de corrosão é a proteção catódica, embora possam ser realizados tratamentos térmicos para aumentar a resistência contra a corrosão (GUSMÃO, AZAMBUJA e SANTOS, 2009).

3.2.2. Tipos de corrosão

Em relação à corrosão galvânica, a presença de dois metais com diferentes potenciais em contato e imersos em solução eletrolítica gera uma transferência de elétrons. Este processo recebe o nome de corrosão galvânica, que resulta em uma deposição de material metálico imerso no eletrólito no metal com maior caráter receptor de elétrons. Quando metais com diferentes potenciais elétricos ficam em contato, a corrosão do material metálico que se comporta como anodo é mais acentuada que a corrosão do material metálico isolado (GENTIL, 2007).

A corrosão galvânica ocorre quando se tem um metal em uma solução contendo íons, que podem ser reduzidos de um metal que seja catódico em relação ao ânodo. Um exemplo onde

esse mecanismo de corrosão acontece é descrito ao tratar da corrosão em tanques de aço carbono. Nesses tanques, a corrosão se dá pela presença de cobre. Assim, é desejável que se evite que um fluido circule por um material catódico sem antes circular em um material que seja anódico. Caso isso não seja observado na liga aço carbono, com algum tempo de uso há formação do par galvânico aço-cobre, que gera continuidade ao processo corrosivo, com formação e propagação de corrosão no tubo de aço (GENTIL, 2007).

Por fim, como alternativa ao combate a esse tipo de corrosão, tem-se a possibilidade de inversão de polaridade, que pode ser realizada com a presença de agentes complexantes como, por exemplo, o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), formação de películas sobre a superfície e com a manutenção de boas condições de temperatura. As medidas de proteção mais utilizadas e eficientes são o uso de inibidores de corrosão, isolamento térmico dos materiais com potenciais diferentes, revestimentos protetores e a proteção catódica.

A corrosão eletrolítica é um processo eletroquímico não espontâneo, ou seja, a diferença de potencial não se origina dos potenciais próprios dos materiais metálicos no processo corrosivo, sofrendo influências de corrente ocasionadas por potenciais externos, produzindo casos severos de corrosão. Essas correntes externas são chamadas de correntes de fuga, parasitas, estranhas, dentre outras, e são encontradas frequentemente em dutos enterrados e cabos telefônicos (GENTIL, 2007). Ao atingirem instalações metálicas enterradas, ocasionam corrosão na superfície onde as correntes abandonam a estrutura metálica, penetrando no solo para, por meio dele, retornarem ao ponto adequado do circuito metálico original. A Figura 14 mostra, como exemplo, a corrosão em parte de um tubo enterrado (MERÇON; GUIMARÃES; MAINIER, 2004).

A corrosão em dutos enterrados se tornou um fator negativo no desenvolvimento da indústria dutoviária, uma vez que quando não se controlam os níveis de interferências elétricas existentes, as correntes de fuga ocasionam, em pouco tempo, perdas de massa/espessura severas e localizadas, que são indícios de corrosão eletrolítica. Os métodos mais utilizados para reduzir a corrosão por eletrólise se direcionam no sentido de reduzir o valor de corrente de fuga. Uma opção para a proteção à corrosão eletrolítica é o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos, com a finalidade de combater a corrosão interna e externamente aos dutos (SBARAI, 2010). Em correntes de interferência originadas em sistemas de proteção catódica por corrente impressa, algumas medidas devem ser tomadas, visando maior proteção. Entre essas medidas, as mais relevantes são o balanceamento dos sistemas por intermédio de

interligações elétricas; a drenagem para o solo nas áreas com predominância anódica e a instalação de barreiras elétricas (blindagem) nas áreas de captação de corrente, que consistem na instalação de um leito de ânodos galvânicos ou de sucata de aço em volta das áreas de captação de corrente pela tubulação interferida, ligando-se este leito ao negativo do sistema interferente (GENTIL, 2007).

Figura 14 - Corrosão eletrolítica em tubos de aço provocada por corrente de fuga.



FONTE: MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B., 2004..

A corrosão seletiva acontece em ligas onde apenas um componente sofre deterioração, permanecendo os demais intactos. Um tipo de corrosão seletiva é a corrosão grafítica, que acontece no ferro fundido cinzento a altas temperaturas, onde a matriz do ferro fundido sofre corrosão, restando apenas a grafite sem alteração. Observa-se, dessa maneira, que sob a camada corroída, há um resíduo de aspecto preto, que é a grafite.

A corrosão grafítica não acontece em ferro fundido branco, uma vez que ele não apresenta carbono livre e o ferro fundido nodular é mais resistente a essa corrosão, sendo que apresenta em sua composição teores de silício, níquel e magnésio, que o tornam mais resistente à corrosão grafítica (GENTIL, 2007). Esse tipo de corrosão ocorre em tubulações de ferro fundido para condução de água potável e pode ser causada pela presença de bactérias, uma vez que o H_2S só ataca a ferrita no ferro fundido. A redução e remoção de H_2S são frequentemente requeridas devido a aspectos de segurança e susceptibilidade à corrosão sob tensão (MAGALHÃES e BONFIM, 2011). A proteção contra a corrosão grafítica é feita por inibidores de corrosão, revestimentos ou proteção catódica. Deve-se evitar o seu início, pois sua propagação é eminente.

A dezincificação é um processo de corrosão que acontece principalmente em latão (ligas de Cu-Zn). Essa corrosão promove a oxidação preferencial do zinco, o que deixa resíduos de cobre e produtos de corrosão. Ela é mais susceptível em condensadores, quando em contato com soluções ácidas ou alcalinas, em temperaturas elevadas, quando há formação de películas porosas ou permeáveis, embora os principais agentes causadores sejam os íons cloreto e a presença em meio ácido ($\text{pH} < 7$). As medidas de proteção contra a dezincificação são o emprego de latões ou ligas de cobre com baixos teores de zinco e a realização de tratamento térmico adequado para evitar a formação de áreas ricas em zinco (GENTIL, 2007).

A corrosão induzida por micro-organismos (microbiana ou microbiológica) atua no material metálico sob a influência de micro-organismos, quase sempre bactérias, fungos e algas. A biocorrosão se relaciona à aderência de micro-organismos na superfície dos materiais, onde participam na dissolução do metal (GALVÃO, 2008). Os casos mais interessantes para o estudo em aços inoxidáveis são em equipamentos de operações na indústria metalmeccânica, recuperação secundária e tanques de armazenamento de petróleo;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

O aço inoxidável austeno-ferrítico ou duplex, material utilizado neste trabalho foi recebido por meio de doação da empresa *Aperam South America* na forma de chapas com espessura de 1,8 mm. A composição química do aço inoxidável UNS31803 e sua respectiva especificação técnica (SILVA; MEI, 2010) são mostradas nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Composição química do aço inoxidável UNS31803.

% (em peso)	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
	0,026	1,854	0,374	22,673	5,319	3,024

FONTE: Aperam South America

Tabela 7 – Especificação técnica do aço inoxidável UNS31803.

% (em peso)	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
	0,03 máx.	---	---	21,00 – 23,00	4,50 – 6,50	2,50 – 3,50

FONTE: SILVA; MEI, 2010.

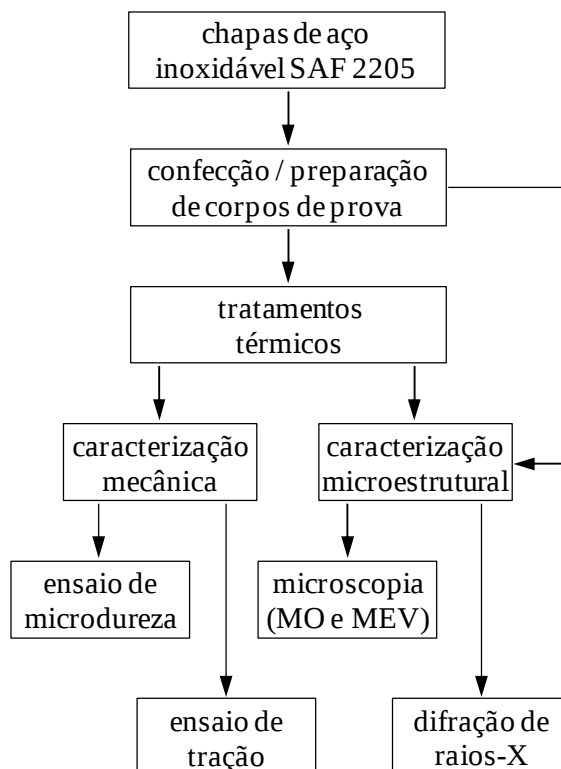
4.2 Descrição geral do trabalho a ser desenvolvido

Neste trabalho foram observados os efeitos da temperatura e do tempo de encharque adotados nos tratamentos térmicos e do processamento, mecânico de dobramento no desenvolvimento subsequente de fases intermetálicas, destacando-se a fase sigma, relacionando sua formação às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Dentro deste contexto, o trabalho foi conduzido em três etapas de experimentos, descritas a seguir.

Na primeira etapa, o material recebido foi encaminhado ao tratamento térmico em diversas condições de temperatura e tempo de encharque. Após a realização desses tratamentos térmicos, verificou-se o efeito dos mesmos na microestrutura do material. Tal análise foi realizada de maneira qualitativa por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por meio de difração de raios-X (DRX) que, por sua vez, possibilitou a avaliação semiquantitativa das fases presentes. Nas mesmas condições, analisou-se o efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas, a partir de ensaios de microdureza e de

tração. Por fim, nesta etapa, como caracterização do material no estado inicial, amostras tomadas como recebidas também foram analisadas quanto à microestrutura. Na Figura 15 pode ser observado o fluxograma desta fase do trabalho.

Figura 15 - Fluxograma do trabalho experimental associado à análise dos efeitos dos parâmetros de tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço UNS31803.



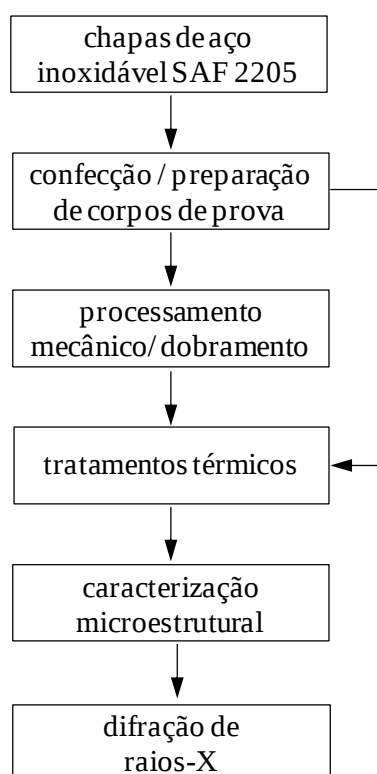
FONTE: Produzida pelo autor.

Na segunda etapa, o material recebido foi conduzido ao processamento mecânico realizado por dobramento. Em seguida, as amostras foram tratadas termicamente e então levadas à avaliação microestrutural (Figura 16). Neste caso, a análise microestrutural foi conduzida por meio de difração de raios-X, permitindo novamente a obtenção de dados semiquantitativos das fases encontradas.

Na terceira e última etapa, foi avaliada a influência tanto do processamento térmico como da associação processamento mecânico e térmico na resistência à corrosão do aço. Para isso, um primeiro grupo de amostras, apenas tratado termicamente, foi submetido a ensaios de corrosão. De maneira análoga, ensaios de corrosão foram realizados em amostras previamente submetidas ao processamento mecânico e posterior tratamento térmico. Para efeito

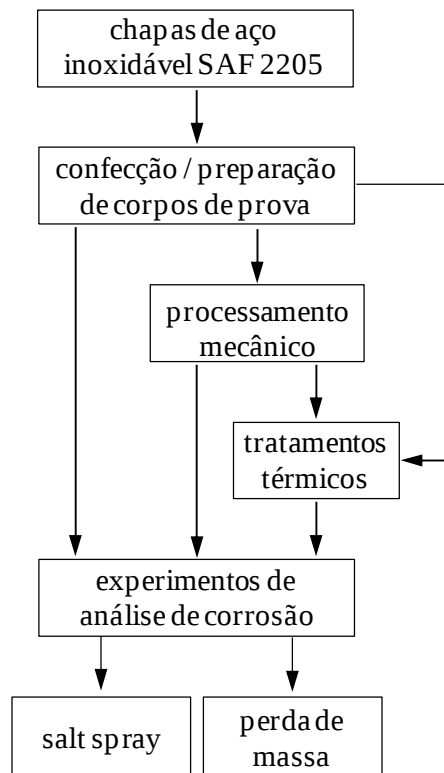
comparativo, o material como recebido foi encaminhado aos mesmos ensaios de corrosão, descritos, detalhadamente, em um item específico (Figura 17). Neste caso, os ensaios de corrosão conduzidos foram de perda de massa em ambientes agressivos e ensaios de névoa salina.

Figura 16 - Fluxograma do trabalho experimental associado à análise dos efeitos da realização de processamento mecânico e térmico na microestrutura do aço inoxidável UNS31803.



FONTE: Produzida pelo autor

Figura 17 - Fluxograma do trabalho experimental associado à análise dos efeitos da realização de processamento mecânico e térmico na resistência à corrosão do aço inoxidável UNS31803.



FONTE: Produzida pelo autor

4.3 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos das amostras foram conduzidos em um forno elétrico com controle digital de temperatura da marca *Magnus*, mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Forno elétrico marca *Magnus* empregado nos tratamentos térmicos.



FONTE: Produzida pelo autor

No forno, o material foi submetido a operações de solubilização, seguida de resfriamento em forno. Para cada uma das três etapas do trabalho experimental, descritas na seção anterior, foram selecionadas condições específicas de tratamento térmico, conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Condições de tratamento térmico nas etapas do trabalho experimental.

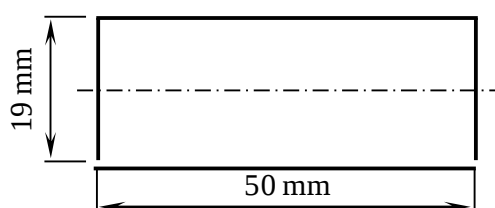
1ª etapa - Efeito da temperatura na microestrutura e propriedades do aço							
Temperatura (°C)	650	700	750	800	850	900	950
Tempo de encharque (min.)	20/ 40/ 60						
2ª etapa - Efeito do processamento mecânico e térmico na microestrutura do aço							
Temperatura (°C)	650		750		850		950
Tempo de encharque (min.)	60						
3ª etapa - Efeito do processamento mecânico e térmico na resistência à corrosão do aço							
Temperatura (°C)	650		750		850		950
Tempo de encharque (min.)	60						

FONTE: Produzida pelo autor

4.4 Processamento Mecânico

O material foi submetido a esforços mecânicos de dobramento, realizados no material sem tratamento térmico ou antes de processamento térmico subsequente. Para realização do ensaio de dobramento foram confeccionados, por corte em uma guilhotina da marca *Newton* modelo TM 10, corpos de prova com as dimensões: 50 mm x 19 mm x 1,8 mm. Confeccionou-se 3 corpos de prova para cada condição de dobramento. A figura 19 mostra uma representação esquemática e uma imagem dos corpos de prova utilizados no ensaio de dobramento.

Figura 19 - Corpo de prova para ensaio de dobramento: (a) Representação esquemática, (b) Imagem.



(a)



(b)

FONTE: Produzida pelo autor

Os corpos de prova preparados para o dobramento foram colocados em uma matriz para dobramento em V, situada na parte inferior de uma prensa e abaixo de um suporte móvel, que imprimiu a carga às amostras. Os ensaios foram realizados em uma prensa hidráulica marca *Manley* modelo P1083. Nas Figuras 20 (a) e (b) são mostradas imagens geral e em detalhes da prensa hidráulica e da matriz de dobramento em V utilizadas no ensaio. Neste caso, apesar da matriz empregada possibilitar a utilização de três ângulos distintos de dobramento (30° , 60° e 90°), foi considerado apenas o ângulo de 60° , descartando-se o de 30° por promover uma deformação menos acentuada e o de 90° , devido à dificuldade na realização do processamento cíclico. A operação foi efetuada com um punção (cutelo) com raio de dobramento igual a 4mm. A Figura 21 mostra detalhes do punção utilizado no ensaio e do dispositivo de fixação no suporte.

Figura 20 - Prensa Hidráulica: (a) Vista geral, (b) Detalhe da operação.



(a)



(b)

FONTE: SALES, 2013.

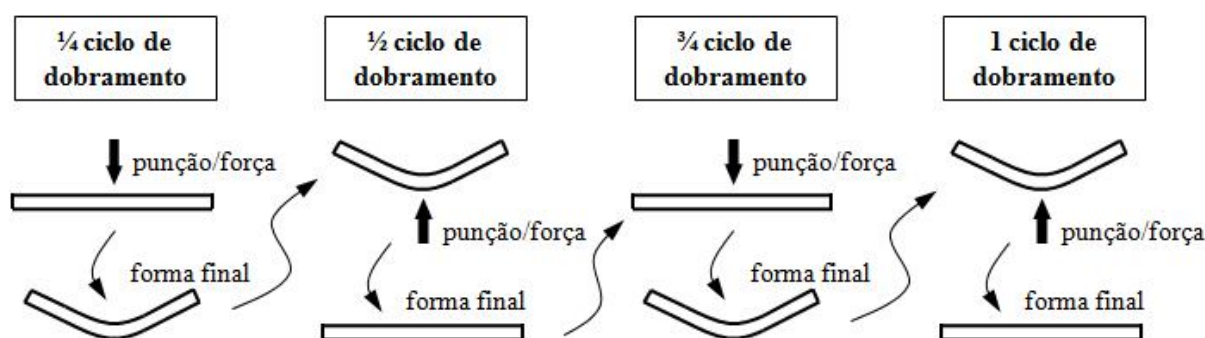
Figura 21 - Punção de 4 mm de raio e suporte usados no dobramento das amostras.



FONTE: SALES, 2013.

A operação de dobramento foi conduzida em ciclos, ou seja, as amostras foram submetidas a diferentes ciclos de dobramento. Nas amostras do primeiro grupo, houve a realização de 1/2 ciclo de dobramento. Outro grupo de amostras foi submetido a 1 ciclo de dobramento completo e, por fim, em um terceiro grupo de amostras, foram conduzidos 2 ciclos de dobramento. No trabalho o processamento mecânico foi realizado em 0,5 ciclo, 1 ciclo e 2 ciclos de dobramento. A representação esquemática do processo de dobramento cíclico (1 ciclo) é ilustrada na Figura 22. Nos demais dobramentos efetua-se o procedimento esquematizado por duas vezes (2 ciclos) ou pela metade (0,5 ciclo).

Figura 22 - Representação esquemática do processamento cíclico: $\frac{1}{4}$ de ciclo, $\frac{1}{2}$ ciclo, $\frac{3}{4}$ de ciclo e 1 ciclo de dobramento.



FONTE: Produzida pelo autor

Ressalta-se que o processamento mecânico conduzido está associado à 2ª etapa e à 3ª etapa do trabalho, mencionadas no item 5.2 e detalhadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições de processamento mecânico na 2ª e 3ª etapas do trabalho experimental.

2ª etapa - Efeito do processamento mecânico e térmico na microestrutura do aço			
Deformação cíclica	0,5 ciclo	1,0 ciclo	2,0 ciclos
Ângulo de dobramento	60°		
3ª etapa - Efeito do processamento mecânico e térmico na resistência à corrosão do aço			
Deformação cíclica	1,0 ciclo		
Ângulo de dobramento	60		

FONTE: Produzida pelo autor.

4.5 Caracterização Microestrutural

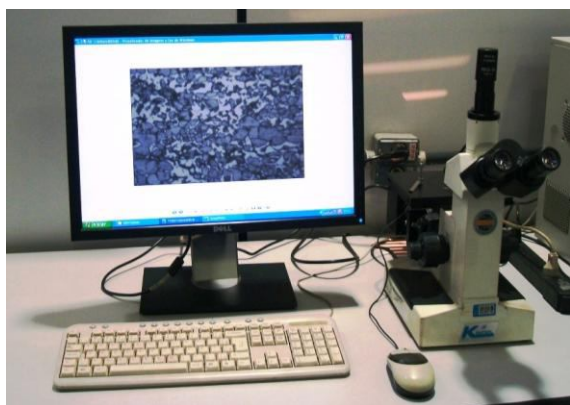
4.5.1 Microscopia Óptica

A caracterização microestrutural por microscopia óptica foi conduzida no material nos estados como recebido e tratado termicamente. Os corpos de prova foram cortados em dimensões diversas e encaminhados ao embutimento a frio com acrílico autopolimerizante. As amostras embutidas foram desbastadas por uma série de lixas, com sequência de granulometria entre #240 a #4000, em meio lubrificado com água. Em seguida, foi realizado o polimento nas amostras com pasta de diamante (granulometrias 9 μ m e 3 μ m). O ataque químico foi feito com reagente revelador Behara II por imersão (ASM HANDBOOK, 2004). Conduziram-se, então, 3 corpos de prova de cada condição à análise microestrutural por meio de microscopia óptica (MO) em um microscópio óptico de marca *Fortel*, como mostra a Figura 23 (a). Na Figura 23 (b) podem ser vistos corpos de prova embutidos.

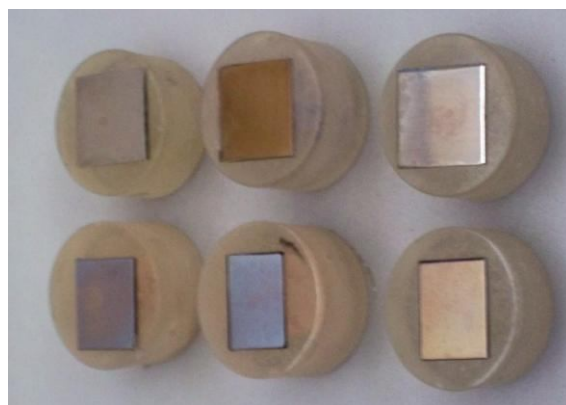
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após a análise por microscopia óptica, as amostras foram conduzidas à microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Shimadzu modelo SSX-550 para análise qualitativa da formação de fases intermetálicas. O equipamento é mostrado na figura 24.

Figura 23 – Caracterização microestrutural: (a) Microscópio óptico acoplado ao computador; (b) Corpos de prova embutidos.



(a)



(b)

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 24 - Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu SSX-550.



FONTE: Produzida pelo autor.

No aparelho, optou-se em selecionar a interação entre os elétrons e a amostra, de modo que as imagens fossem feitas utilizando-se elétrons secundários, para que se conseguisse atingir maior profundidade na visualização da microestrutura. Para algumas amostras, utilizou-se, também, elétrons retroespalhados para melhor contraste das fases intermetálicas. A análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura foi realizada em 3 amostras para cada uma das condições.

4.5.3 Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi realizada com o objetivo de identificar as fases desenvolvidas no aço inoxidável UNS31803 em decorrência dos processamentos térmico ou mecânico seguido de térmico conduzidos, bem como possibilitar, a partir desses resultados, uma análise semi-quantitativa das mesmas.

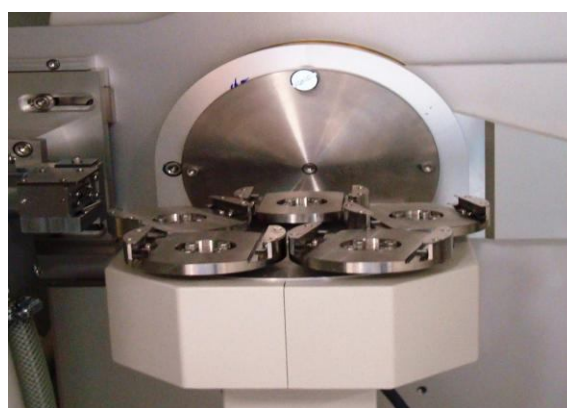
Os experimentos foram realizados em um difratômetro com alvo metálico de cobre da marca *Shimadzu* modelo XRD-7000, cujas imagens podem ser observadas na Figura 25 (a) e (b), destacando, nessa última, o porta-amostras e a visão interna do equipamento. O ângulo de varredura empregado nos testes foi de 30° a 100° e o passo foi de $0,02s^{-1}$. A preparação das amostras de aço inoxidável UNS31803 para a difração de raios-X envolveu apenas o lixamento das peças, empregando lixas com as seguintes granulometrias: #240, #320, #400 e #600.

Após o processamento dos dados / elaboração dos difratogramas e identificação das fases, conforme exemplo da Figura 26, usado como referência, a análise semi-quantitativa das fases desenvolvidas no material foi conduzida por meio da técnica das intensidades integradas, com o auxílio do programa Microcal Origin 5.0. Foram levadas à difração 3 corpos de prova para cada condição e, com o resultado de cada uma das amostras, foi realizada a análise semiquantitativa em triplicata.

Figura 25 – Difratômetro Shimadzu – modelo XRD-7000: (a) Visão geral, (b) Vista interna, destacando o porta-amostras.



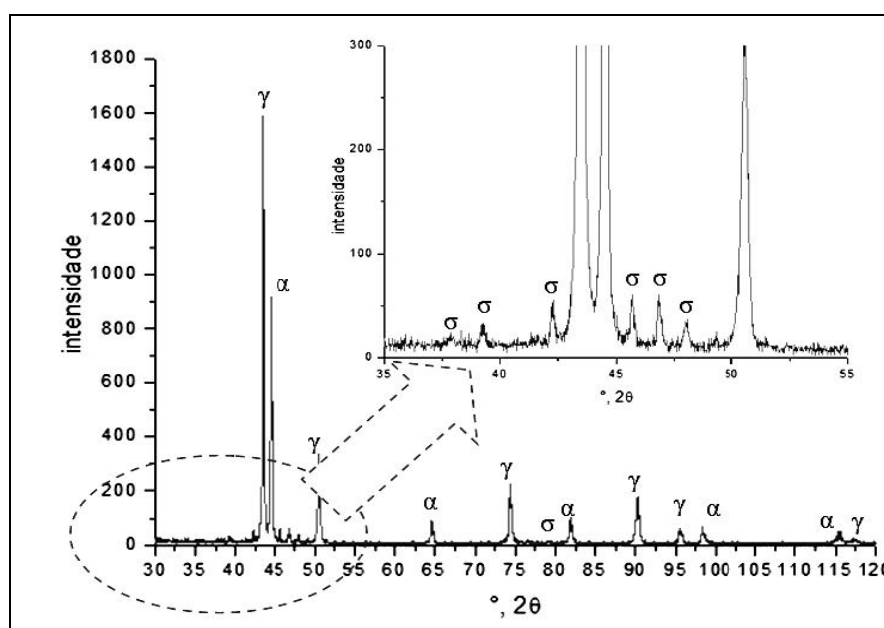
(a)



(b)

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 26 - Espectro de difração de raios-X para o aço UNS31803, envelhecido isotermicamente a 870°C, por 20 minutos.



FONTE: ZEMPULSKI, 2011.

4.6 Caracterização Mecânica

4.6.1 Ensaio de microdureza

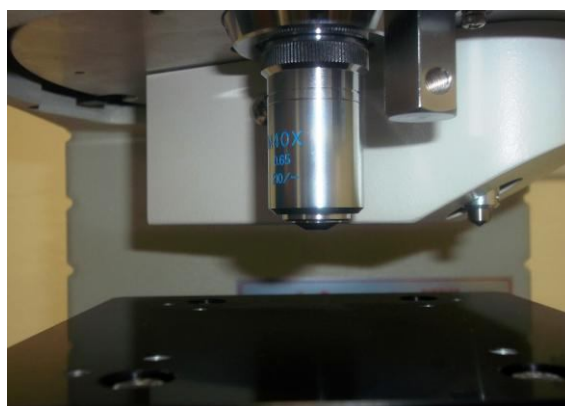
Os ensaios de dureza Vickers (HV) foram realizados em um microdurômetro HMV *Shimadzu* modelo 2T, com penetrador Vickers, com carga de 0,3kgf (300gf), e tempo de aplicação de 15 segundos. A preparação das amostras para esses testes foi similar à preparação metalográfica para a caracterização microestrutural por microscopia óptica, não necessitando, apenas, de ataque químico para revelação das fases. Na Figura 27 podem ser observadas imagens do equipamento. Para a realização dos ensaios, as 21 condições de tratamento térmico, relativas à primeira etapa do trabalho, foram avaliadas, a fim de verificar a influência da operação e consequente formação de fase sigma nas medidas de microdureza encontradas. Foram empregadas 2 amostras para cada condição e, em cada uma, foram realizados 7 testes.

Figura 27 – Microdurômetro Vickers *Shimadzu*: (a) Vista geral, (b) Detalhe da lente e penetrador.



(a)

FONTE: Produzida pelo autor.



(b)

4.6.2 Ensaio de tração

O ensaio de tração teve como objetivo, nesse trabalho, avaliar a influência dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas do material, como a resistência mecânica e a ductilidade, por meio do limite de resistência, do limite de escoamento e do alongamento percentual, respectivamente. Os corpos de prova para tração foram confeccionados pela técnica de eletroerosão a fio no equipamento de marca *Charmilles* modelo Rodofil 290. Tal

processo baseia-se na destruição de partículas metálicas por meio de descargas elétricas. A Figura 28 mostra o equipamento utilizado para a confecção dos corpos de prova para tração.

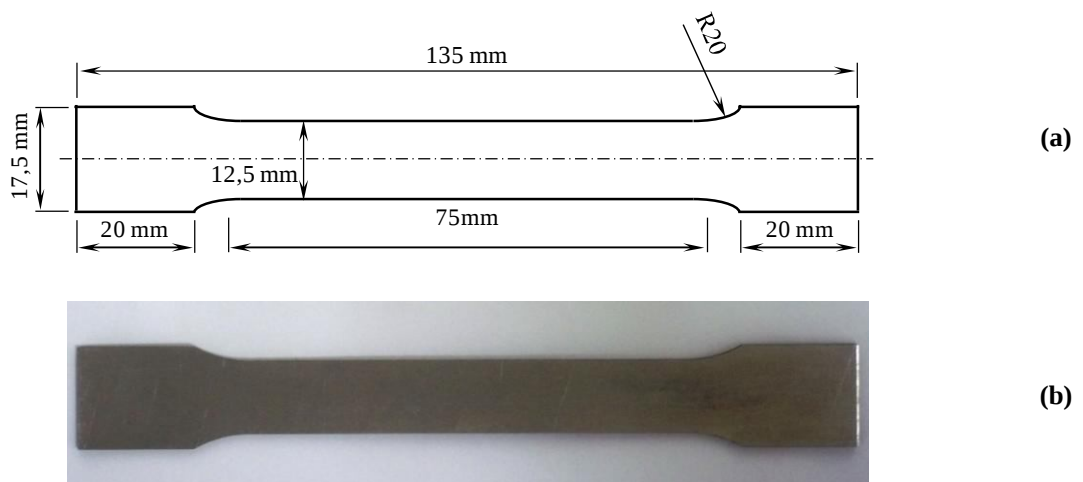
Figura 28 - Eletroerosão a fio.



FONTE: Produzida pelo autor.

Na Figura 29 são observadas uma representação esquemática e a imagem de um corpo de prova preparado para o ensaio, que foi executado em uma máquina universal *Instron* modelo 5582, com sistema de controle e aquisição de dados *Blue Hill* e extensômetro eletrônico *Instron* modelo 2630-100, como pode ser visto na Figura 30. A velocidade de movimentação da garra foi de 4,5 mm/min. Para cada condição foram realizados dois testes para determinação mais coerente do valor das propriedades.

Figura 29 - Corpo de prova do aço inoxidável UNS31803: (a) Representação esquemática, (b) Imagem real.



FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 30 – Máquina universal de ensaios *Instron*: (a) Vista geral, (b) Detalhe.



(a)

FONTE: Produzida pelo autor.



(b)

4.7 Ensaio de corrosão

O objetivo dos ensaios de corrosão foi avaliar a influência do tratamento térmico e do processamento mecânico seguido de tratamento térmico na propriedade de resistência à corrosão no aço. Dentro desse contexto, dois tipos de análises foram conduzidos: perda de massa em ambientes agressivos e ensaio de névoa salina.

4.7.1 Perda de massa em ambientes agressivos

O ensaio de perda de massa foi conduzido para avaliar o fenômeno de corrosão, empregando a norma ASTM G48-11(2011), que descreve o ensaio em um meio de FeCl_3 (cloreto férrico). Esse ambiente relaciona-se ao meio marinho em alguns aspectos, tais como: baixo pH, alta concentração de íons cloreto e ambiente oxidante, justificando o meio escolhido para avaliação do aço nas condições estudadas nesse trabalho. As amostras foram pesadas em uma balança analítica *BEL Mark* modelo M254-AI antes do teste de imersão. Uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi preparada, mantendo a concentração de FeCl_3 em 6% m/v. As amostras foram imersas na solução e mantidas na temperatura ambiente (25°C) por um período de 72 horas de imersão. Após esse período, as amostras foram retiradas e lavadas em água abundante para retirar todo o resíduo de incrustações e produtos de corrosão. Em seguida, foram limpas com

álcool etílico, secas ao ar e pesadas. A balança analítica usada na pesagem é mostrada na Figura 31.

Figura 31 - Balança analítica *BEL Mark*.



FONTE: Produzida pelo autor.

Na Tabela 10 são descritas as condições de processamento escolhidas para os testes de corrosão por perda de massa. Os dados de perda de massa das amostras serão direcionados à análise do efeito da perda de massa na taxa de corrosão das diversas condições testadas. Para cada condição, foram testadas 06 amostras.

Tabela 10 - Condições das amostras para os testes de corrosão por perda de massa.

Condições de tratamento térmico				
Temperatura (°C)	650	750	850	950
Tempo de encharque (min.)	60			
Condições de processamento mecânico e tratamento térmico				
Temperatura (°C)	650	750	850	950
Deformadas	01 ciclo de deformação			
Tempo de encharque (min.)	60			

FONTE: Produzida pelo autor.

4.7.2 Ensaio de névoa salina (*Salt spray*)

O ensaio de névoa salina (*Salt spray*), descrito na norma B117 (NBR 8094), sugere que os corpos de prova fiquem expostos à solução de NaCl a 5%, em meio com pH = 6,5 – 7,2 e

temperatura de 35°C. Essa exposição simula um ambiente atmosférico contendo íons Cl^- , que são um dos responsáveis pela perda ou diminuição da camada passivadora nos aços inoxidáveis. O ensaio foi realizado em uma câmara de névoa salina da marca *Bass* modelo USC. Para a condução do ensaio, foram selecionadas diferentes condições de amostras, que são exibidas na Tabela 11. Cada grupo de amostras era constituído por 02 corpos de prova para cada uma das condições de tratamentos térmicos. Para a passivação das amostras, foi conduzida a imersão em HNO_3 concentrado (30% em volume) das mesmas, durante 60 minutos, sob temperatura de 55°C. Em seguida, após a medição das massas, as amostras passivadas foram encaminhadas à câmara de ensaio, juntamente com as amostras sem passivação, cujo tempo de permanência foi de 300 horas. Após a realização do ensaio, os corpos de prova foram retirados da câmara e secos com ar quente, para a realização da pesagem das amostras. A câmara para o ensaio de névoa salina (*Salt Spray*) é mostrada na Figura 32.

Tabela 11 - Condições das amostras para o ensaio de Salt Spray.

Amostras sem passivação				
Temperatura (°C)	650	750	850	950
Passivação	-			
Tempo de encharque (min.)	60			
Amostras com passivação				
Temperatura (°C)	650	750	850	950
Passivação	HNO ₃ – 30% (v/v) / Temperatura: 55°C / Tempo: 60 minutos			
Tempo de encharque (min.)	60			

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 32 - Câmara de névoa salina (*Salt Spray*).



FONTE: Produzida pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise dos efeitos dos parâmetros de tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço UNS31803.

O efeito da dos tratamentos térmicos no aço inoxidável UNS31803 é discutido a seguir, tomando-se como referência sua influência na microestrutura e nas propriedades mecânicas do material.

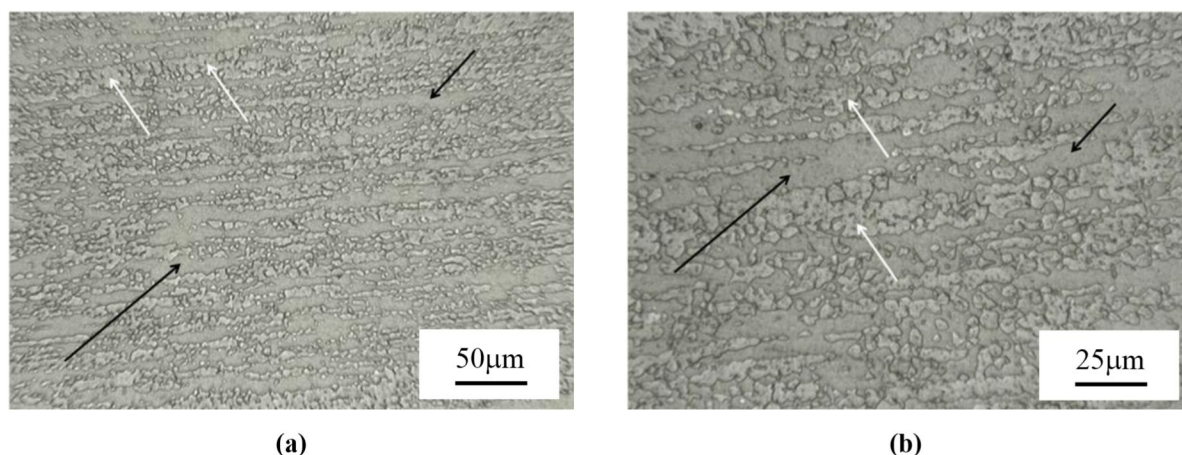
5.1.1 Avaliação microestrutural do aço inoxidável após o tratamento térmico.

A caracterização microestrutural foi realizada no aço inoxidável UNS31803 nas condições como recebido e após tratamento térmico, por meio de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Na Figura 33 podem ser observadas imagens (MO) com diferentes ampliações do material no estado como recebido, por meio das quais é identificada a microestrutura bifásica típica da liga, consistindo em ferrita, fase mais escura, exemplificada por setas negras, e austenita, representada de forma mais clara nas micrografias, exemplificada com setas brancas. Nota-se que, qualitativamente, de acordo com a literatura, as proporções de ferrita e austenita podem aparecer em valores similares como podem ser caracterizadas por uma quantidade um pouco superior de uma ou outra fase (FARGAS; ANGLADA; MATEO, 2009; TAVARES et al., 2010).

Nas Figuras 37 a 43 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia óptica do aço UNS31803 submetido às condições de processamento térmico citadas na Tabela 8, relativas à primeira etapa do trabalho. Neste caso, os resultados referentes aos três tempos de encharque considerados são agrupados em uma mesma figura, de acordo com a temperatura empregada. Nota-se que, para o material tratado termicamente a 650°C (Figura 34) e a 700°C (Figura 35) não é possível perceber de forma clara alterações na proporção das fases ferrita e austenita bem como o desenvolvimento da fase sigma, com exceção de algumas pequenas regiões no aço UNS31803 tratado a 700°C por 40 minutos e por 60 minutos, conforme indicado nas imagens. Por outro lado, a partir de 750°C (Figura 36), é possível perceber a presença da fase sigma bem como alterações aparentes nas proporções das fases originais. Neste caso observa-se que a quantidade de fase sigma parece aumentar com o tempo de encharque e ainda com a

temperatura (Figuras 36 a 40). Com o surgimento da fase intermetálica mencionada, nota-se também, aparentemente, uma redução na proporção de ferrita. Esses resultados estão de acordo com trabalhos apresentados na revisão bibliográfica, nos quais é relatado tanto o surgimento da fase sigma como o fato de que a mesma seria desenvolvida em detrimento à ferrita no material (SIEURIN; SANDSTROM, 2006; ESCRIBA, et al., 2009; POHL; STRZ; GLOGOWSKI, 2007). Além da instabilidade ou decomposição da ferrita, trabalhos da literatura mencionam ainda que a precipitação da fase sigma, assim como outras fases secundárias, ocorreria nos contornos de grão, contornos de macla e locais de maior densidade de discordâncias (MICHALSKA; SOZANSKA, 2006).

Figura 33 - Micrografias do aço UNS31803 como recebido (MO): (a) 200X e (b) 400X.

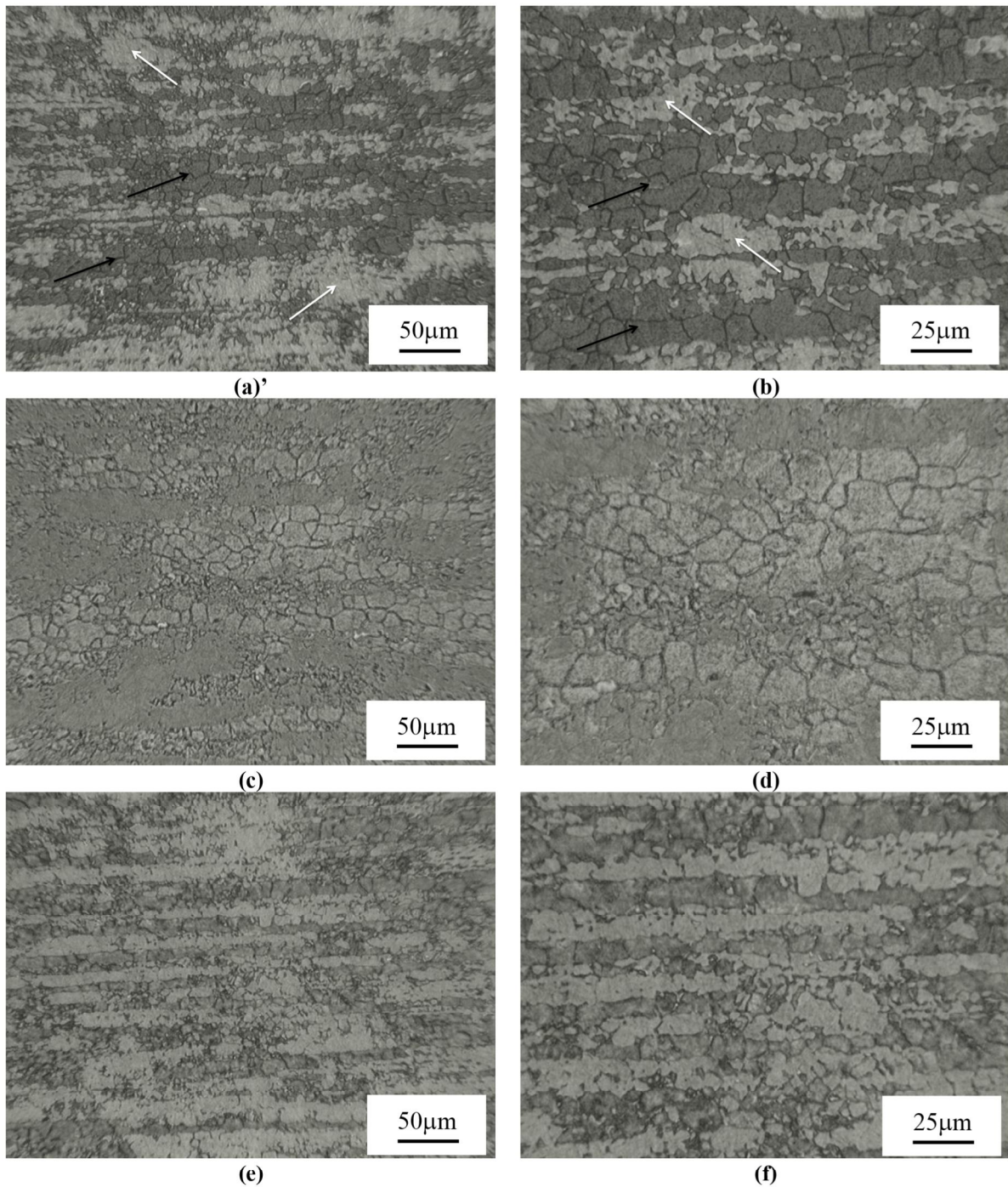


FONTE: Produzida pelo autor.

Na Figura 41 são exibidas micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente nas temperaturas de 650°C, 750°C, 850°C e 950°C com tempo de encharque de 60 minutos, situações abordadas no trabalho. Neste caso, em contraste com a análise realizada por microscopia óptica, na qual a diferença na tonalidade de cinza indicaria as fases presentes (ferrita escura, austenita clara e fase sigma ainda mais clara, quase branca), a identificação das imagens de microscopia eletrônica de varredura se deu por meio da avaliação da morfologia. Observa-se que, confirmando a análise das imagens obtidas por microscopia óptica descritas anteriormente, a fase sigma não foi desenvolvida no tempo de encharque de 650°C, aparecendo nas demais condições mostradas. Na Figura 42 podem ser verificados exemplos de imagens de aço inoxidável duplex da literatura (ESCRIBA et al., 2009; MARTINS; RODRIGUES; FORTI, 2008) que auxiliaram na identificação das micrografias da Figura 41, seguida da Figura 43, na qual são apresentadas outras fotomicrografias, com maiores ampliações, do aço inoxidável

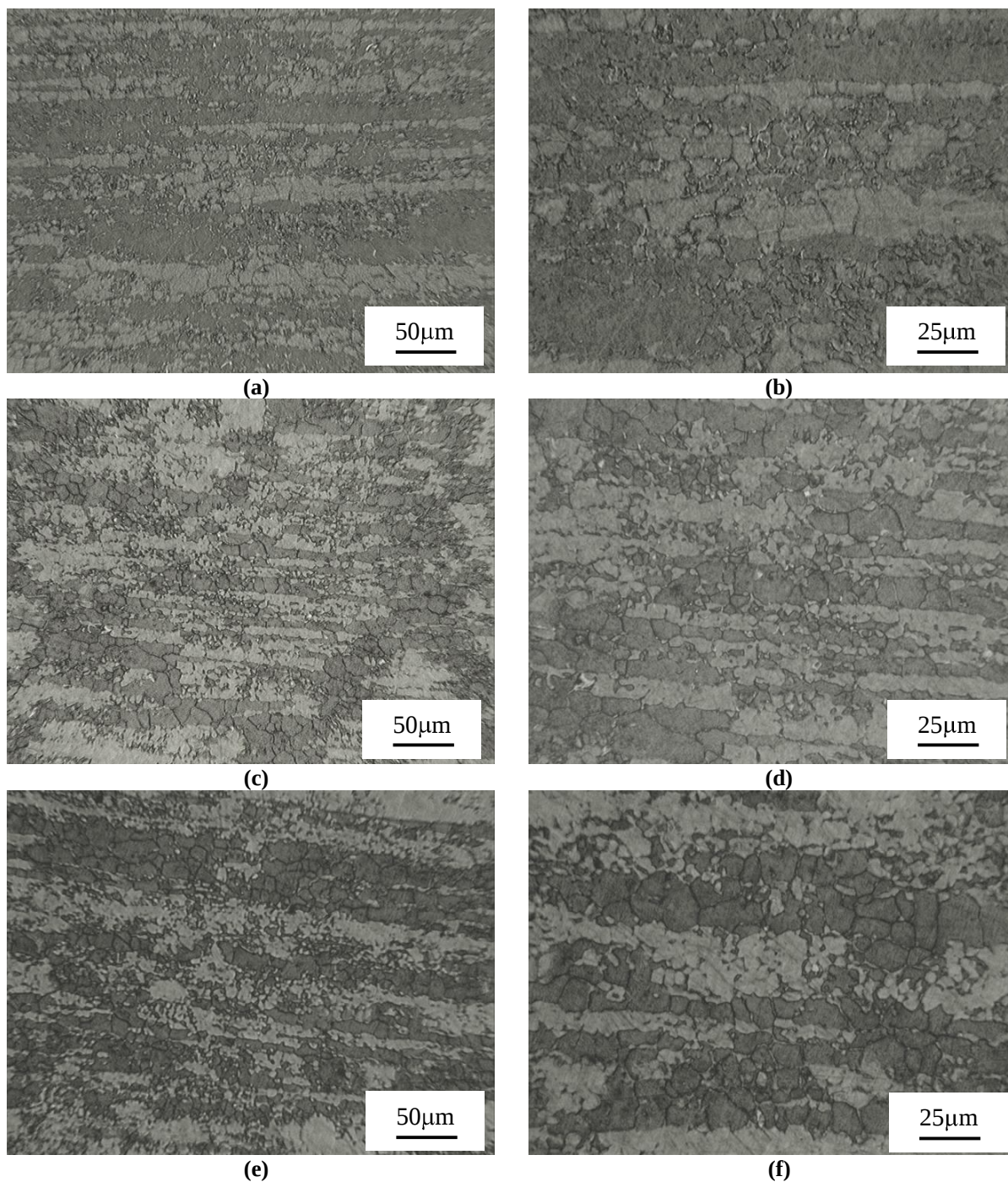
UNS31803 empregado no trabalho tratado termicamente a 950°C por 60 minutos, obtidas empregando elétrons secundários e retroespalhados, na qual a presença de fase sigma foi evidente.

Figura 34 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 650°C: (a) 20 min. - 200X; (b) 20 min. - 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. - 200X; (f) 60 min. - 400X.



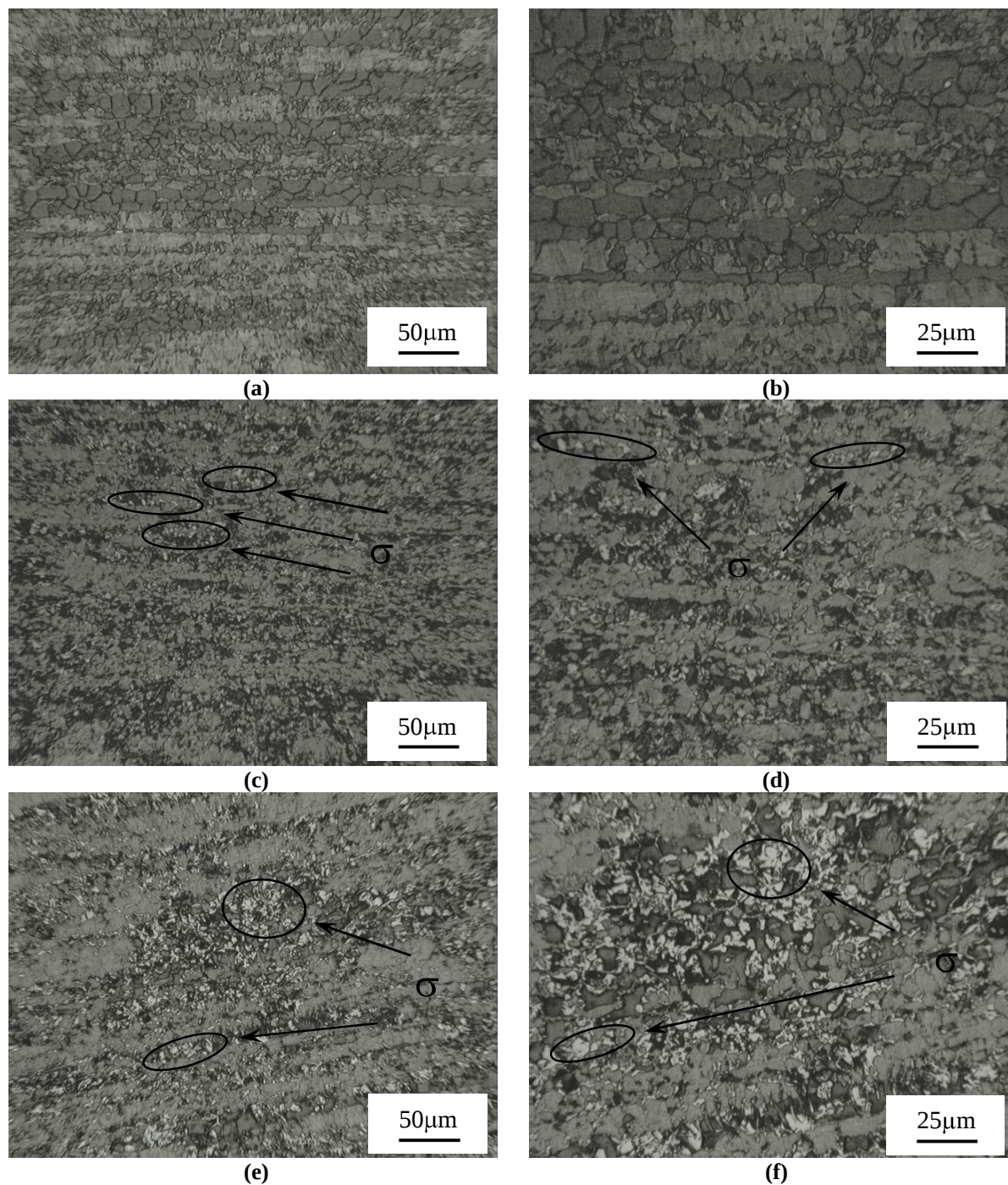
FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 35 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 700°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. – 200X; (d) 40 min. – 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.



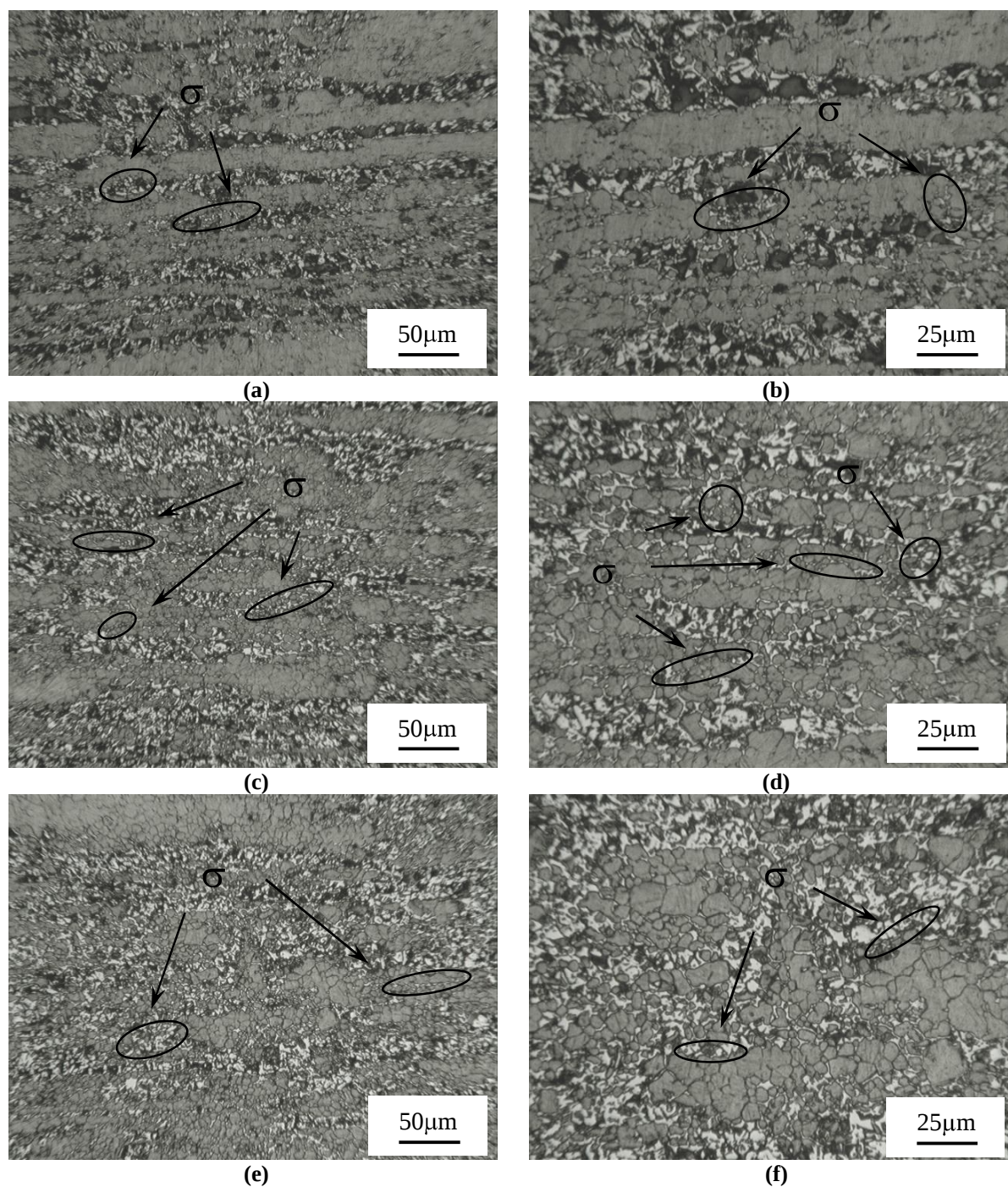
FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 36 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 750°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.



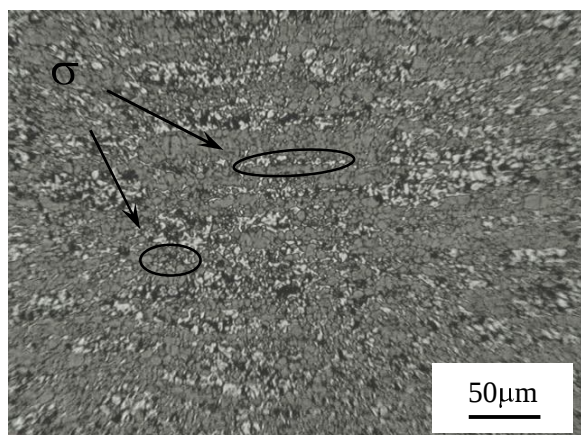
FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 37 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 800°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.

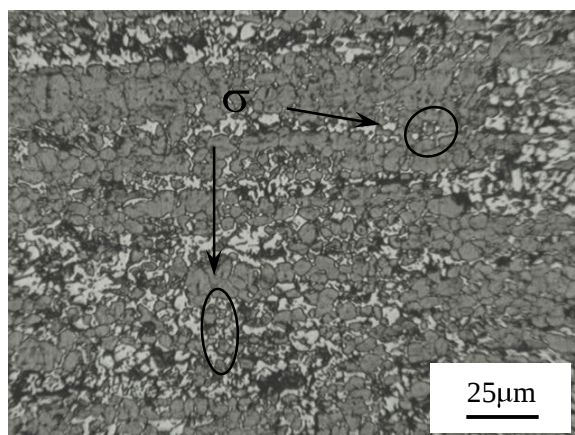


FONTE: Produzida pelo autor.

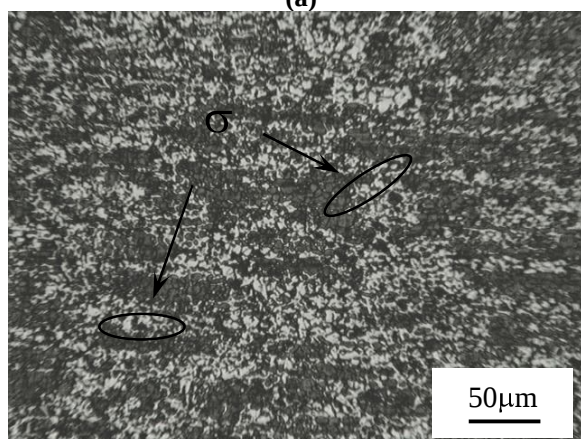
Figura 38 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 850°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.



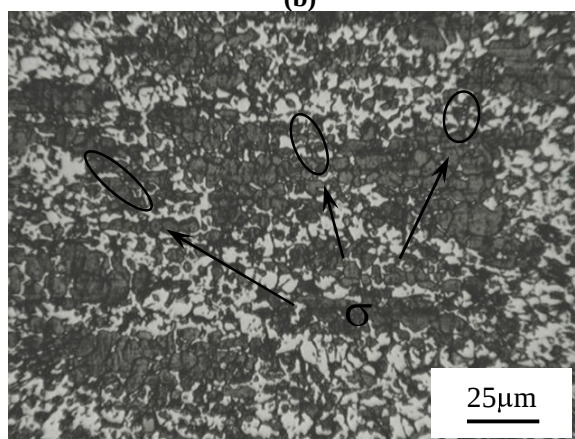
(a)



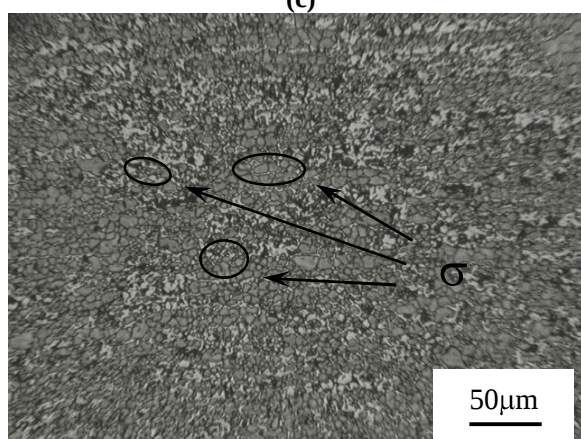
(b)



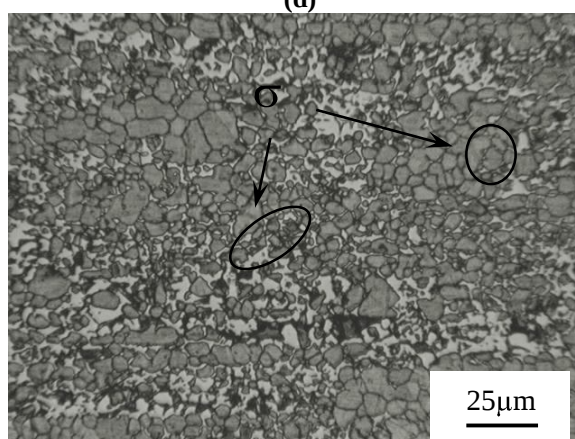
(c)



(d)



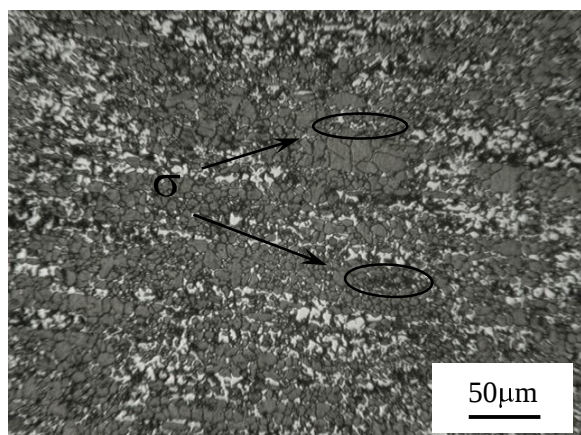
(e)



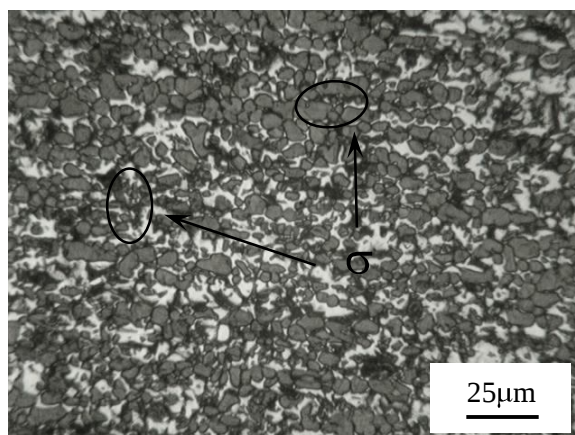
(f)

FONTE: Produzida pelo autor.

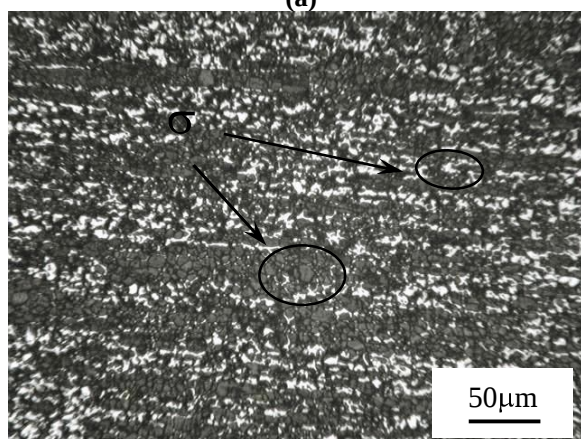
Figura 39 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 900°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.



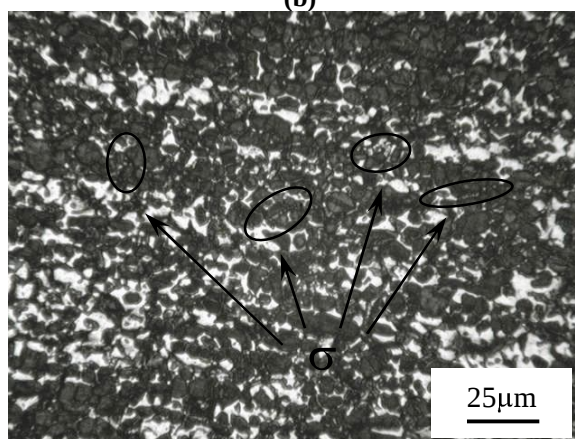
(a)



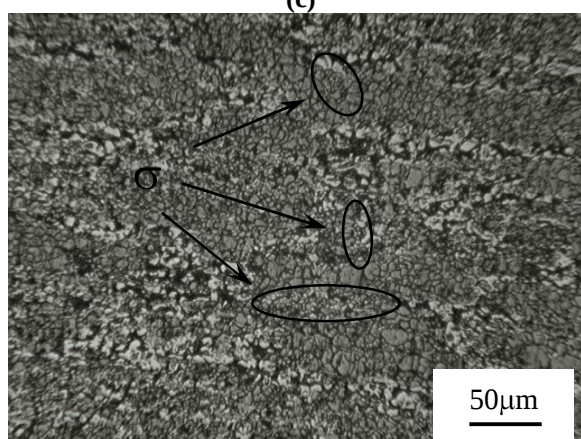
(b)



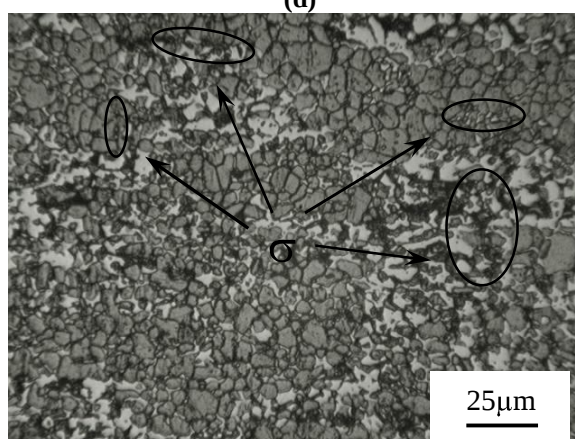
(c)



(d)



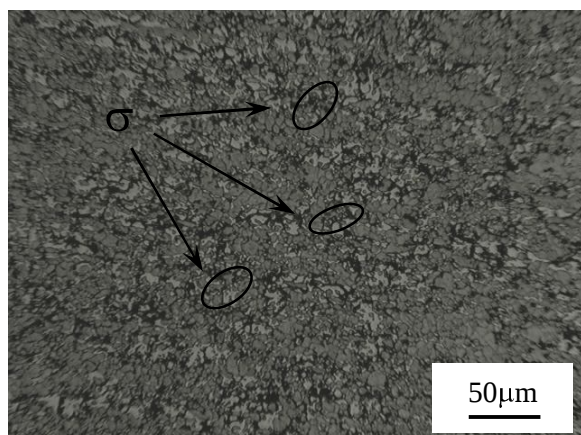
(e)



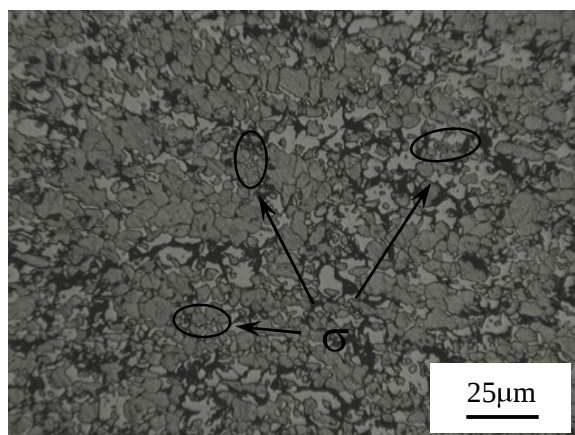
(f)

FONTE: Produzida pelo autor.

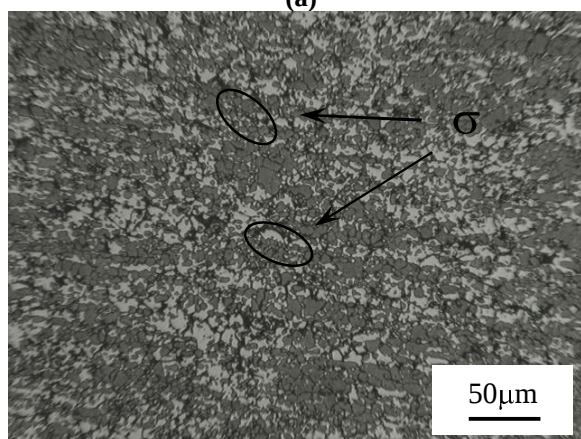
Figura 40 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente a 950°C: (a) 20 min. – 200X; (b) 20 min. – 400X; (c) 40 min. - 200X; (d) 40 min. - 400X; (e) 60 min. – 200X; (f) 60 min. – 400X.



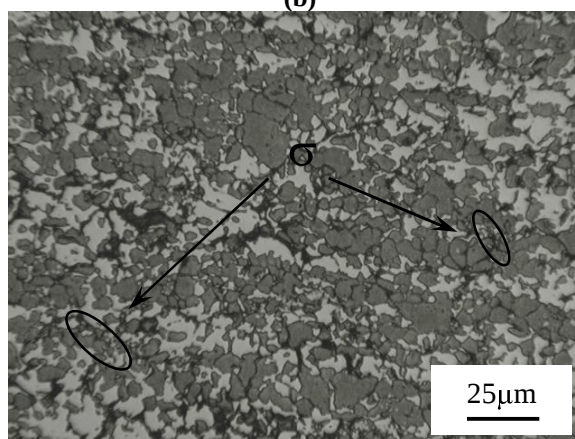
(a)



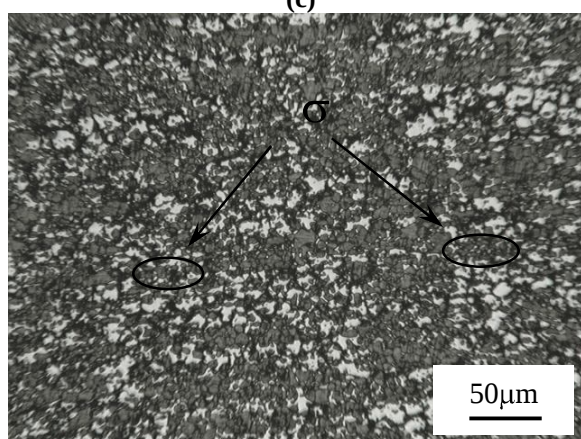
(b)



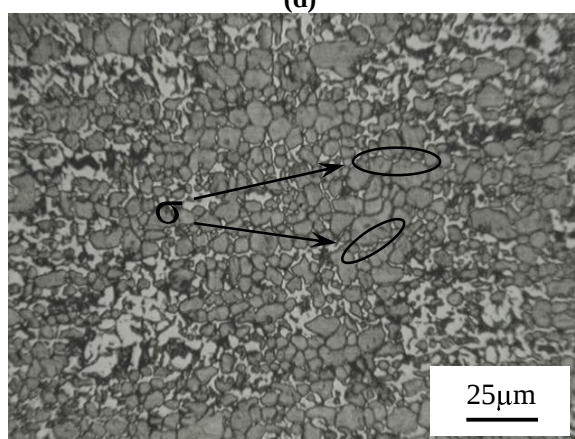
(c)



(d)



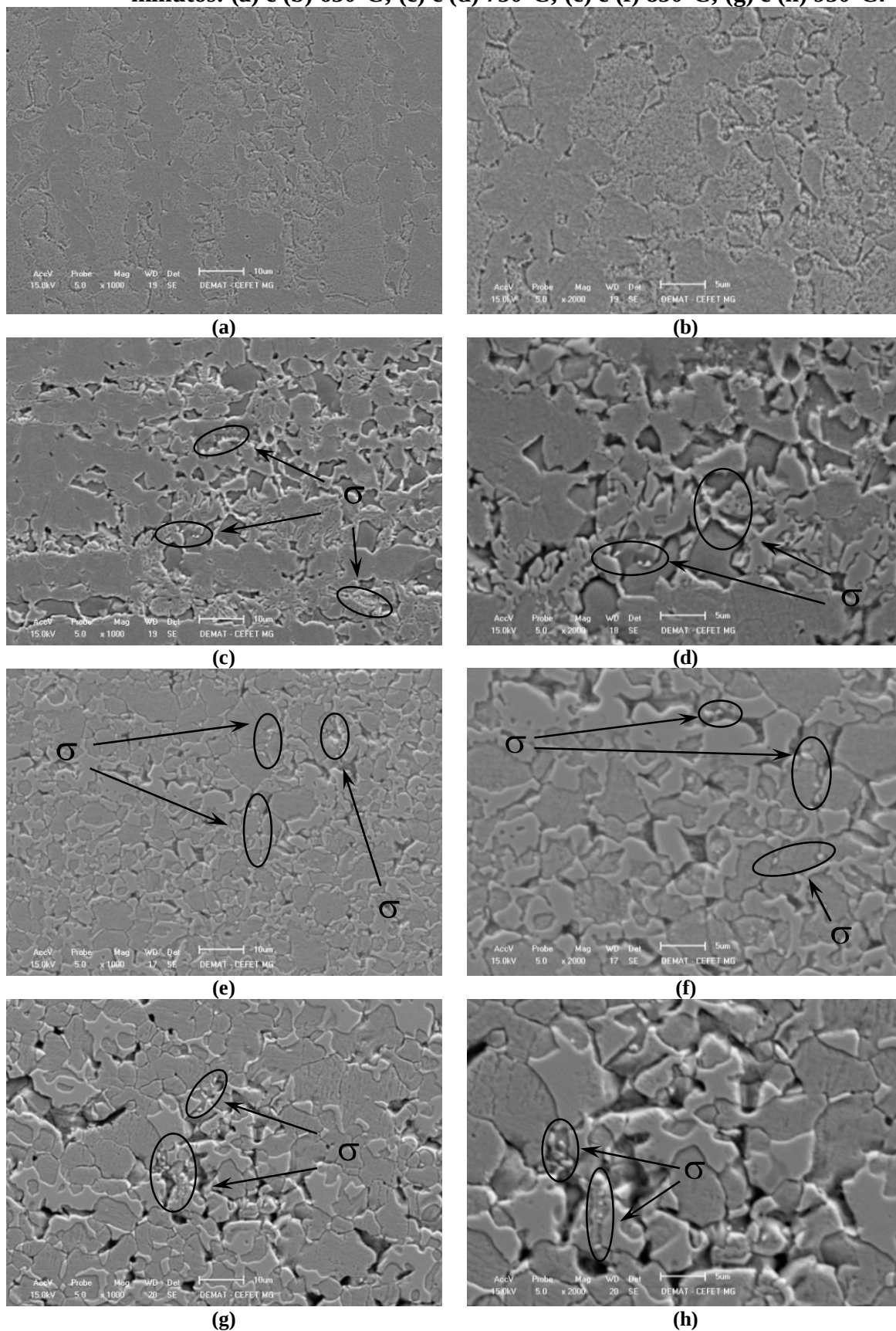
(e)



(f)

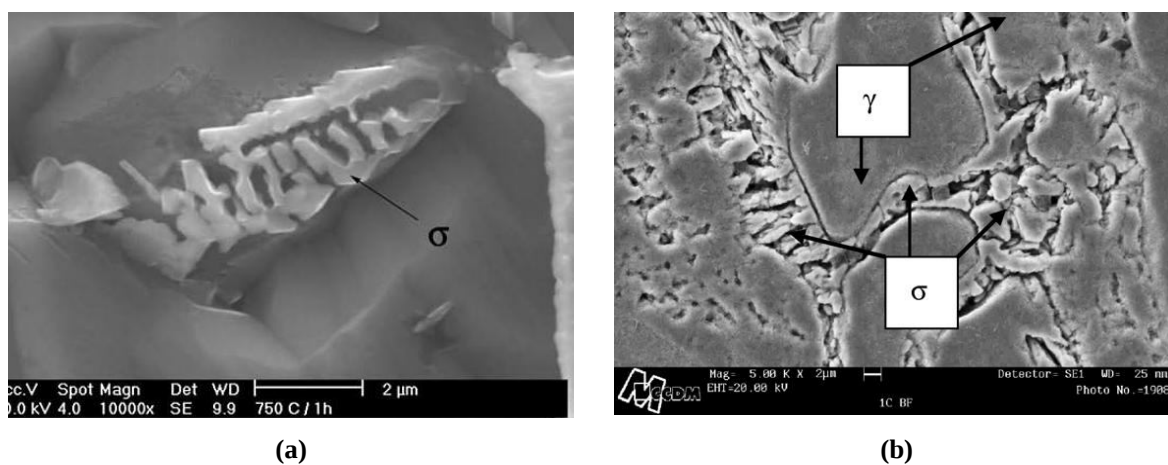
FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 41 - Micrografias do aço UNS31803 tratado termicamente (MEV), durante 60 minutos: (a) e (b) 650°C; (c) e (d) 750°C; (e) e (f) 850°C; (g) e (h) 950°C.



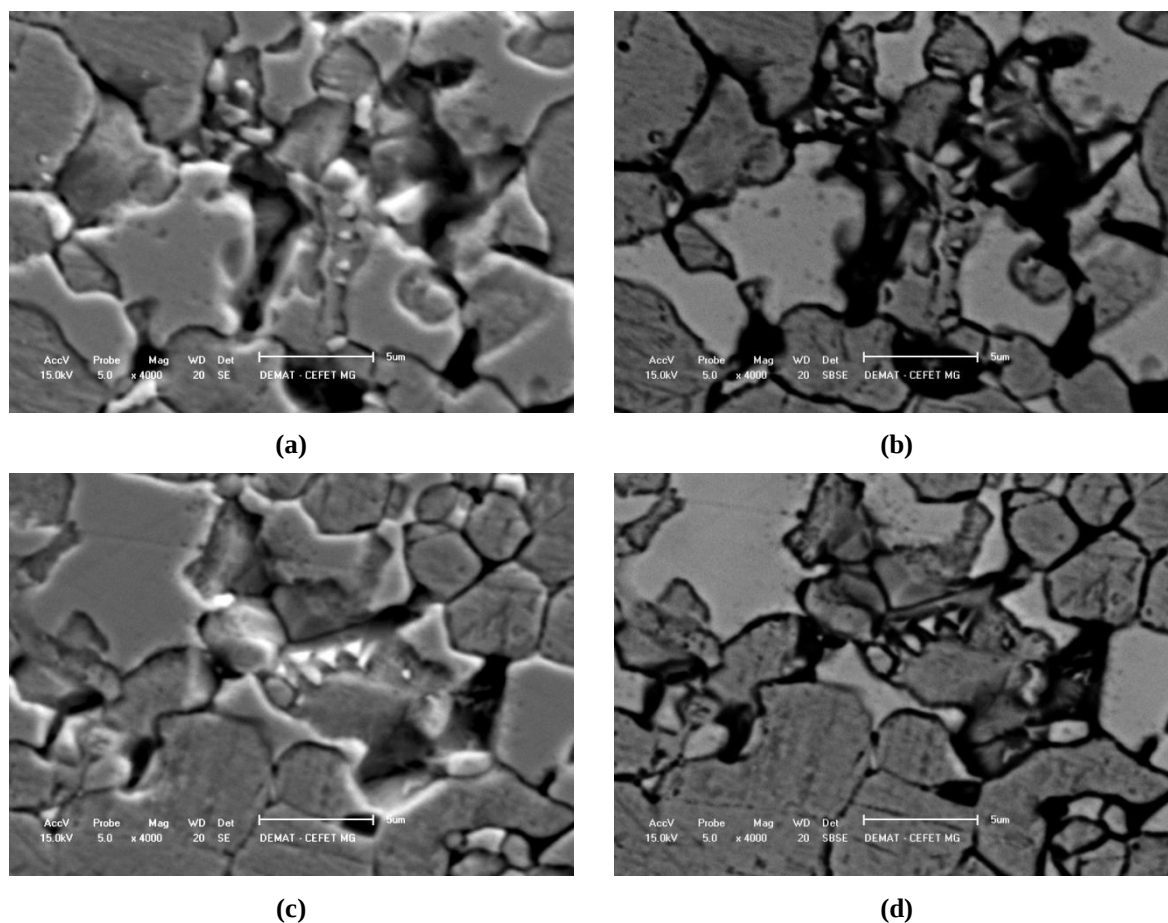
FONTE: Produzida pelo autor

Figura 42 - Micrografias (MEV) de aços duplex evidenciando o desenvolvimento da fase sigma: (a) aço UNS31803 tratado a 750°C, por 60 minutos e resfriado em água; (b) aço ASTM 890 GR1C SDSS, resfriado a partir do estado líquido.



FONTE: ESCRIBA et al., 2009; MARTINS; RODRIGUES; FORTI, 2008.

Figura 43 - Micrografias (MEV) do aço UNS31803, tratado termicamente a 950°C por 60 minutos: (a) e (c) técnica utilizando elétrons secundários; (b) e (d) técnica utilizando elétrons retroespalhados.



FONTE: Produzida pelo autor.

Os resultados exibidos e comentados anteriormente permitem a observação apenas qualitativa da microestrutura do material. A princípio, as imagens obtidas por microscopia óptica possibilitariam uma posterior avaliação das fases presentes por meio de metalografia quantitativa. No entanto, a ausência de contraste ou mesmo limitações dos microscópios empregados dificultaram tanto a identificação dos constituintes nas imagens como a utilização da técnica mencionada. Dessa forma, foi conduzida a análise das amostras por difração de raios-X que, posteriormente, possibilitou a realização de uma análise semiquantitativa das fases presentes no aço.

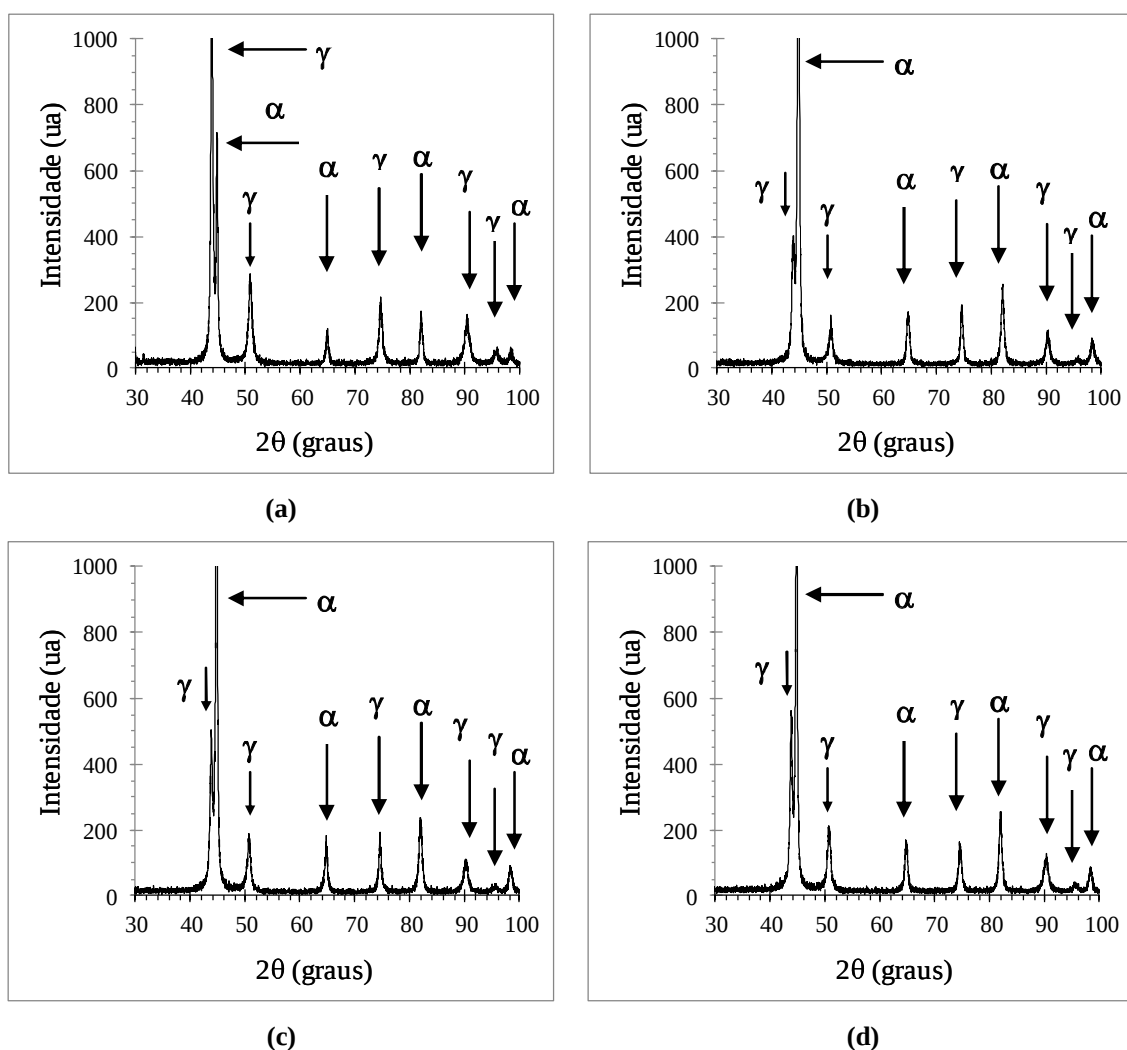
Nas Figuras 44 a 50 são apresentados os difratogramas para as amostras tratadas termicamente em todas as condições, novamente agrupados de acordo com a temperatura e acompanhados dos resultados relativos ao material como recebido. Os resultados das análises semiquantitativas para cada uma das situações podem ser observados nas Tabelas 12 a 18.

Confirmando o que foi verificado nas micrografias ópticas e eletrônicas de varredura, não foram observados picos de intensidade em função do ângulo de difração referentes à fase sigma para o aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente com temperatura de 650°C. Para a temperatura de 700°C, a fase sigma aparece de forma muito discreta, como “traços”, para os tempos de encharque de 40 minutos e 60 minutos. A partir de 750°C, o desenvolvimento da fase sigma é claro.

A análise semiquantitativa dos resultados obtidos nos difratogramas envolvendo todas as condições de tratamento térmico é exibida na Figura 51. Nota-se que, para um tempo de encharque de 60 minutos, o desenvolvimento real da fase sigma se dá após a temperatura de 700°C. A partir de 750°C até a temperatura de 950°C, não foram observadas alterações significativas na quantidade da fase secundária mencionada. Acompanhando o aparecimento da fase sigma, observou-se o decréscimo na quantidade de ferrita. Para os demais tempos de encharque o comportamento geral foi similar. No entanto, para o tempo de 40 minutos, apesar do desenvolvimento da fase sigma ocorrer também após a temperatura de 700°C, somente a partir de 800°C os resultados se tornam mais próximos entre si. Para o tempo de 20 minutos, a ocorrência da fase sigma foi observada após a temperatura de 750°C. Dessa forma, verificou-se que o surgimento das fases intermetálicas, especialmente a fase sigma, esteve condicionado à relação entre temperatura de tratamento térmico e tempo de encharque.

De maneira geral, os resultados obtidos estão coerentes com resultados da literatura, que tratam da formação de sigma a partir de ferrita e sua relação com a temperatura (MARTINS; FORTI, 2008; FARGAS ANGLADA; MATEO, 2009).

Figura 44 - Difratogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 650°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.



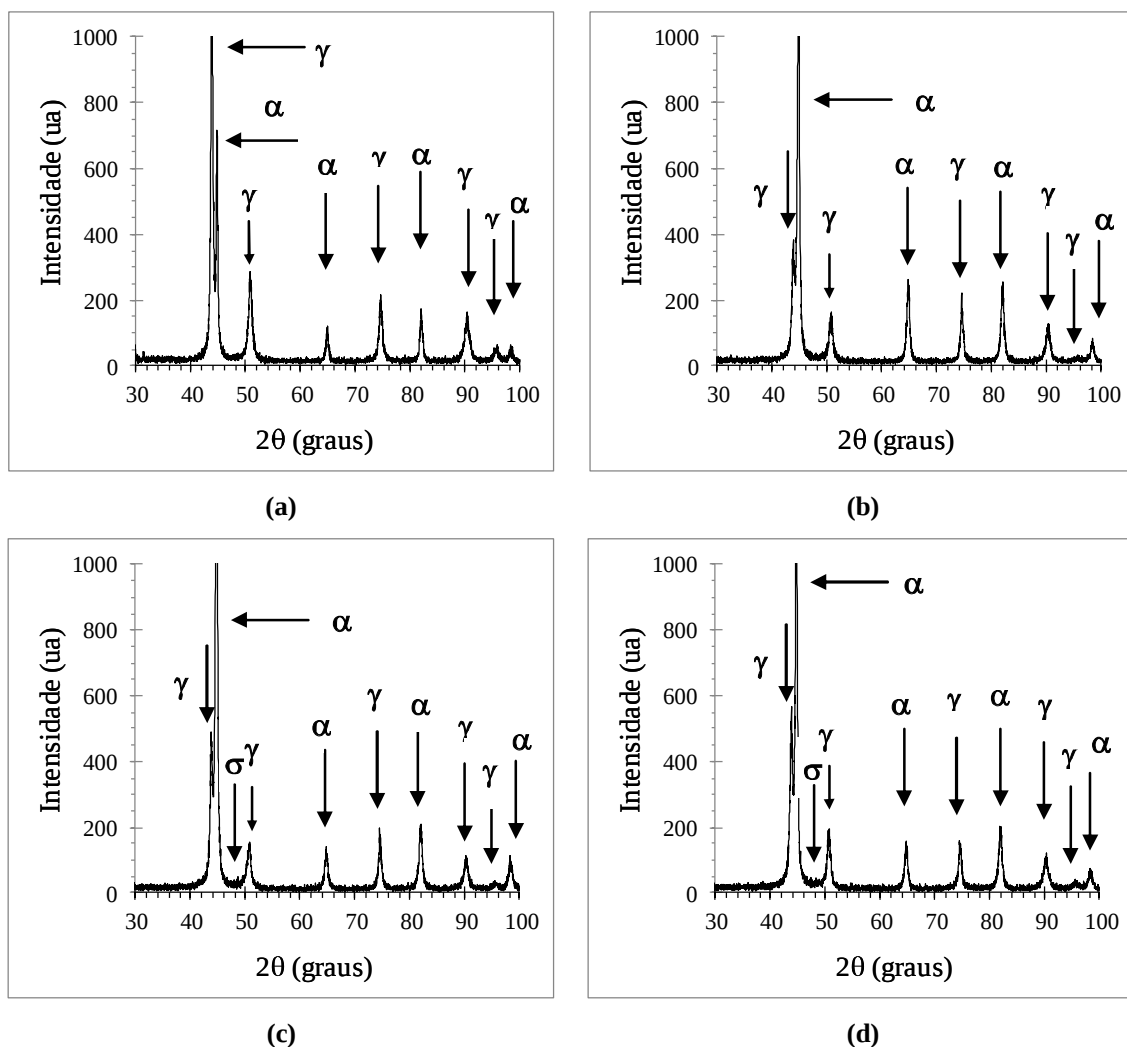
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 12 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 650°C.

TEMPO DE ENCHARQUE	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
20 minutos	30,95%	69,05%	0%
40 minutos	37,74%	62,26%	0%
60 minutos	43,68%	56,32%	0%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 45 - Difrátogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 700°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.



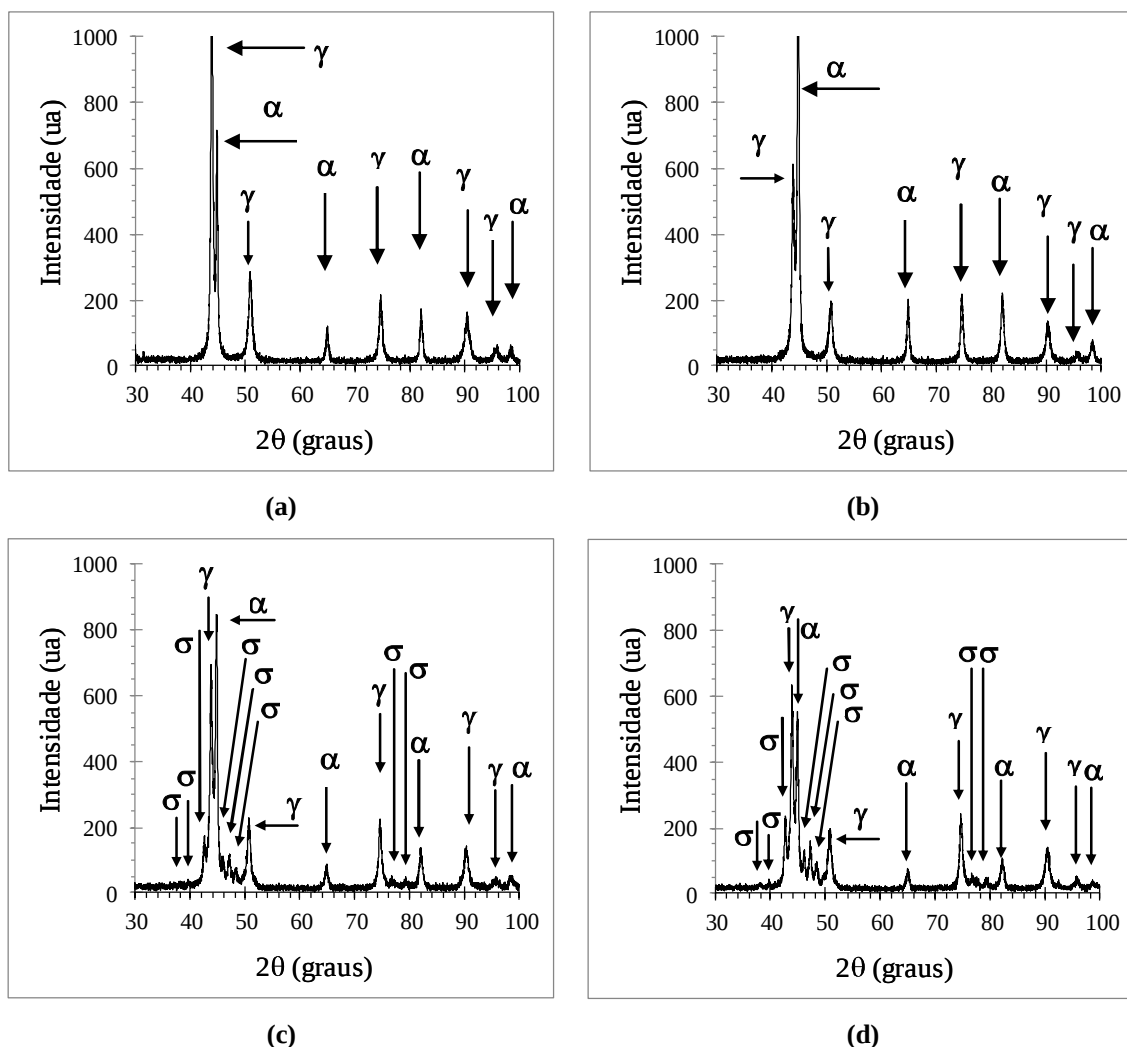
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 13 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 700°C.

TEMPO DE ENCHARQUE	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
20 minutos	34,97%	65,03%	0%
40 minutos	31,08%	68,54%	0,38%
60 minutos	41,99%	57,74%	0,27%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 46 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 750°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.



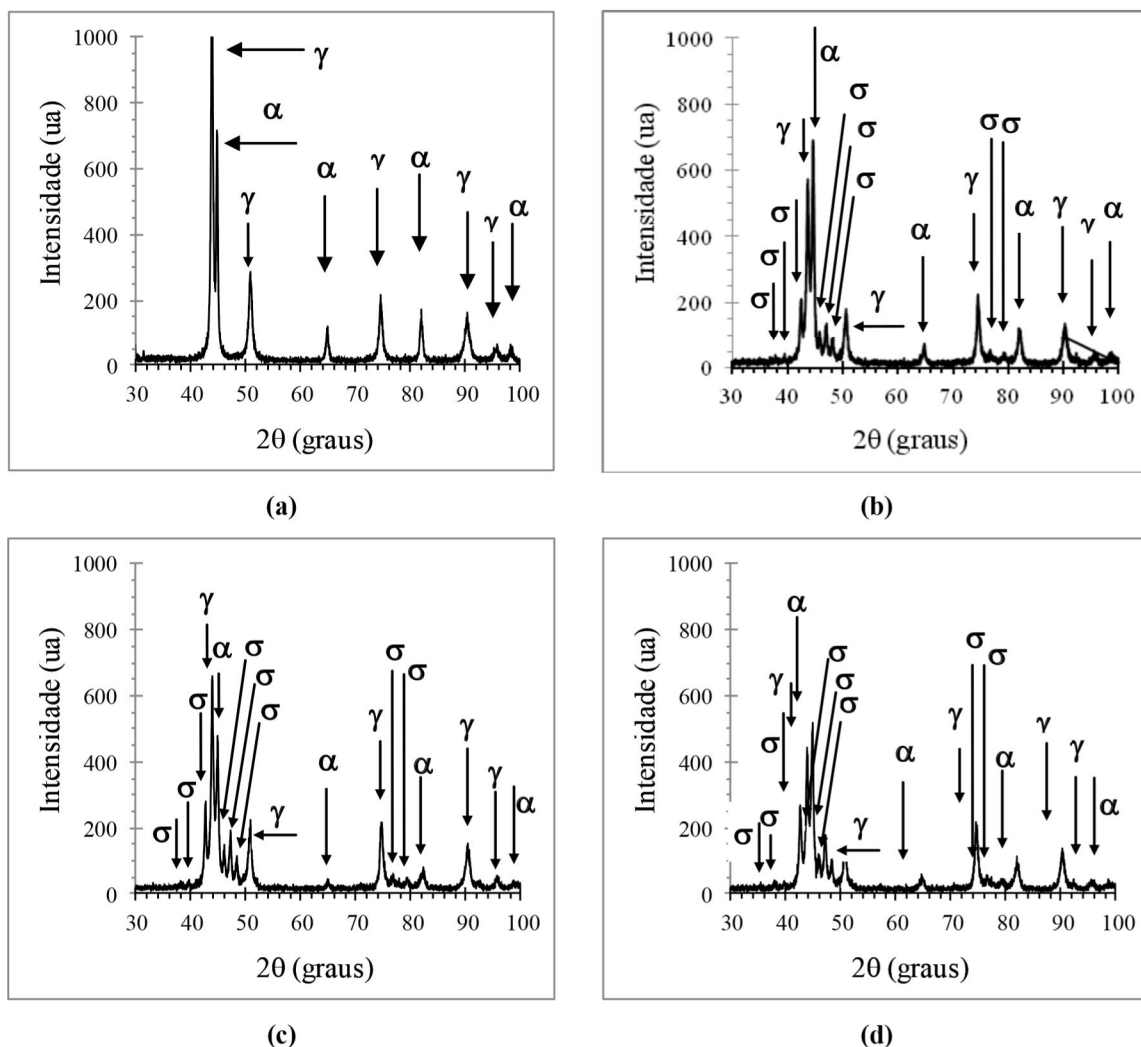
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 14 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 750°C.

TEMPO DE ENCHARQUE	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
20 minutos	55,30%	44,56%	0,14%
40 minutos	53,36%	34,51%	12,13%
60 minutos	55,39%	24,42%	20,19%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 47 - Difrátogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 800°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.



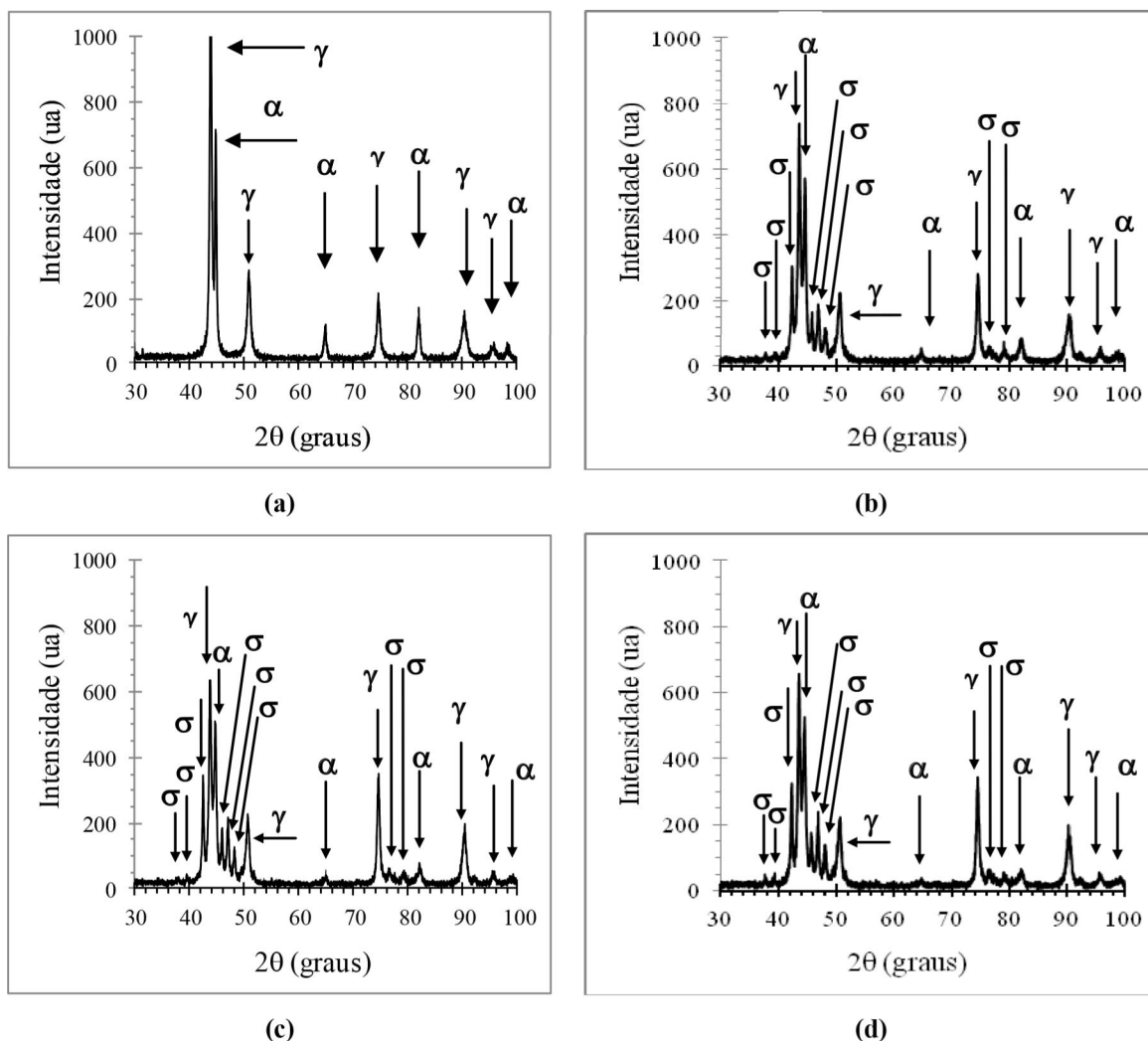
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 15 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 800°C.

TEMPO DE ENCHARQUE	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
20 minutos	50,02%	33,24%	16,74%
40 minutos	56,37%	21,38%	22,25%
60 minutos	57,06%	21,37%	21,57%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 48 - Difrátogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 850°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.



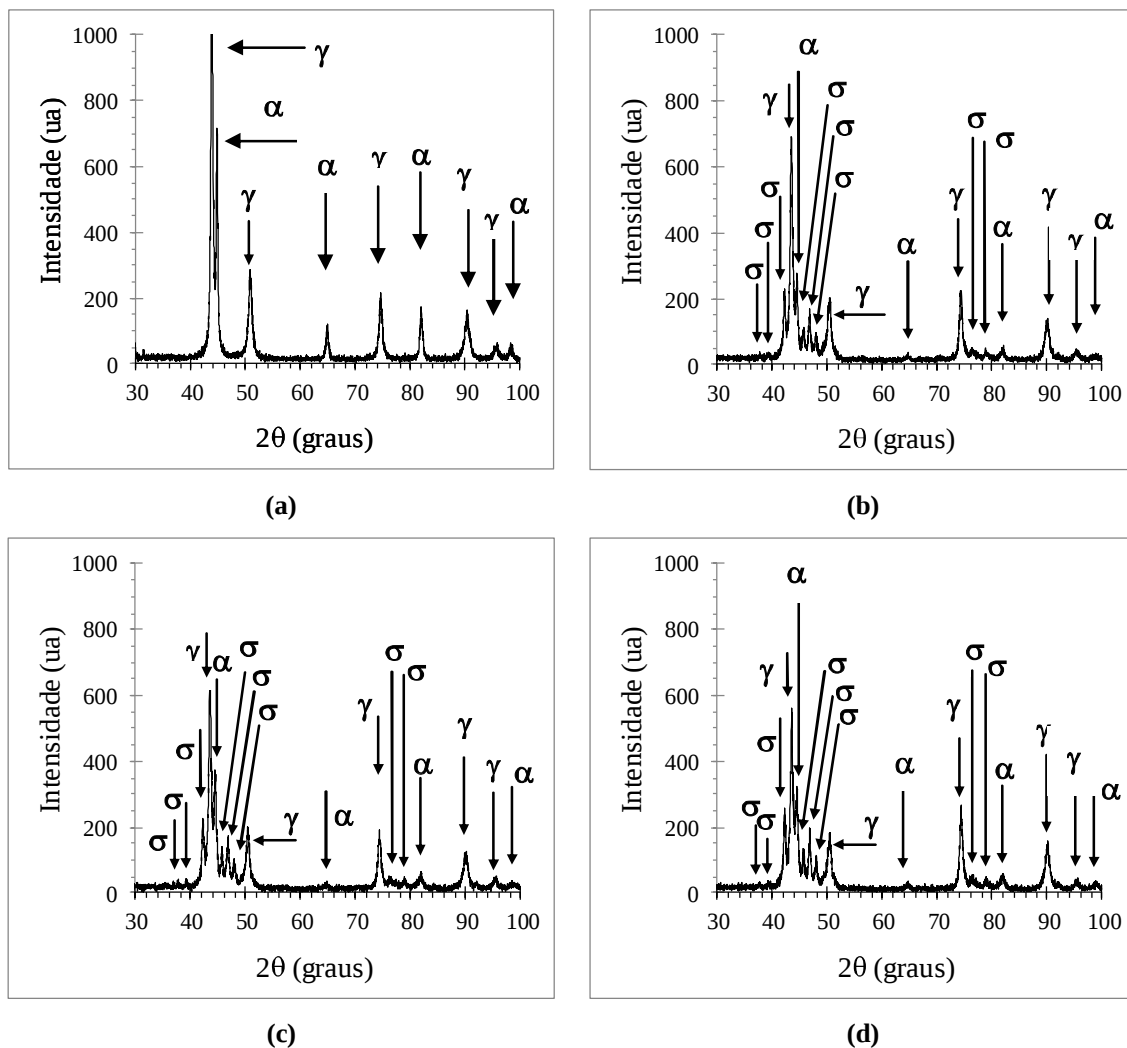
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 16 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 850°C.

TEMPO DE ENCHARQUE	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
20 minutos	56,22%	24,13%	19,65%
40 minutos	54,01%	23,50%	22,49%
60 minutos	52,30%	26,08%	21,62%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 49 - Difrátogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 900°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.



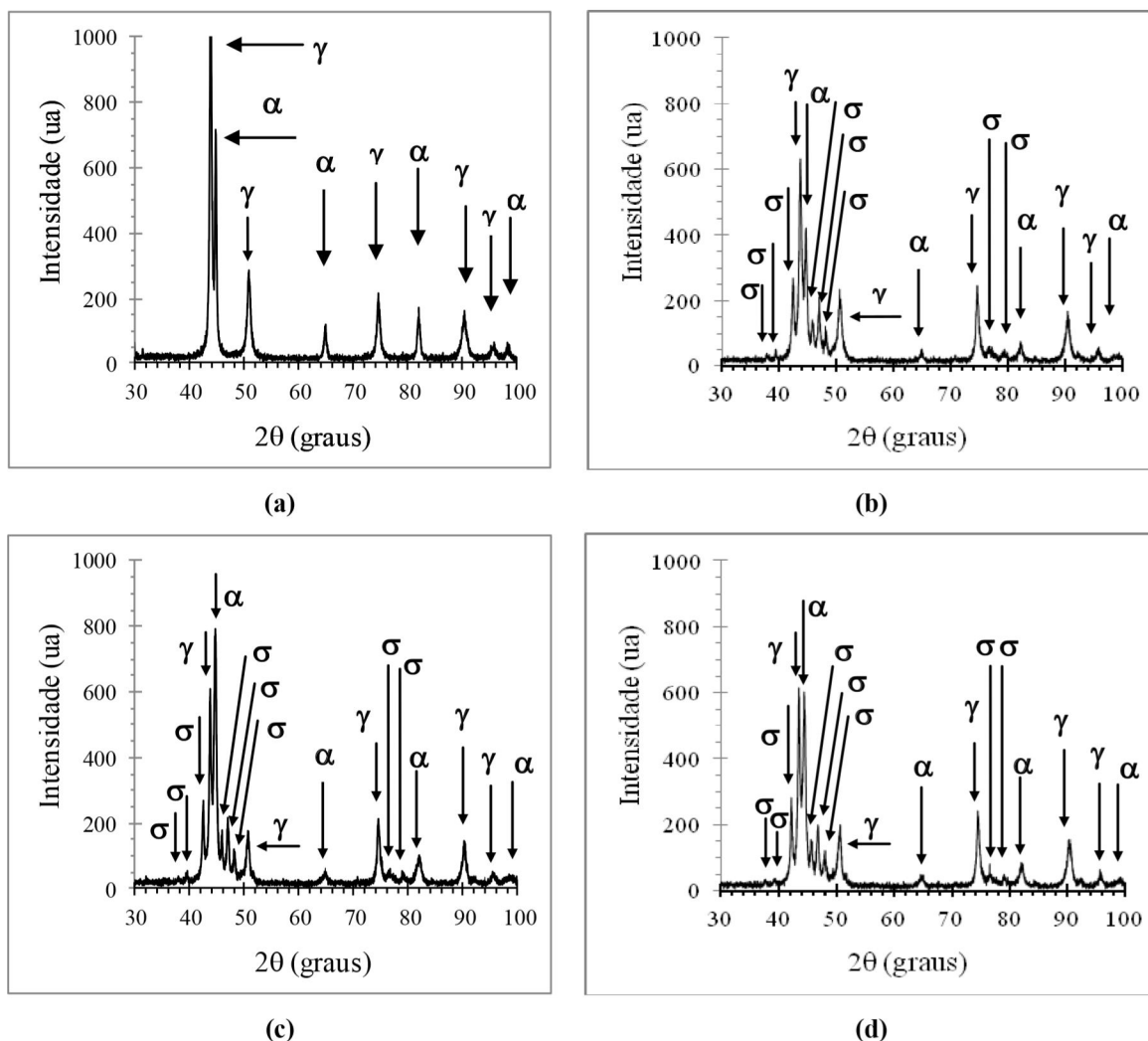
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 17 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 900°C.

TEMPO DE ENCHARQUE	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
20 minutos	67,46%	13,99%	18,55%
40 minutos	60,30%	20,80%	18,90%
60 minutos	58,79%	18,40%	22,81%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 50 - Difrátogramas do aço UNS31803: (a) Como recebido; tratado termicamente 950°C: (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) 60 minutos.



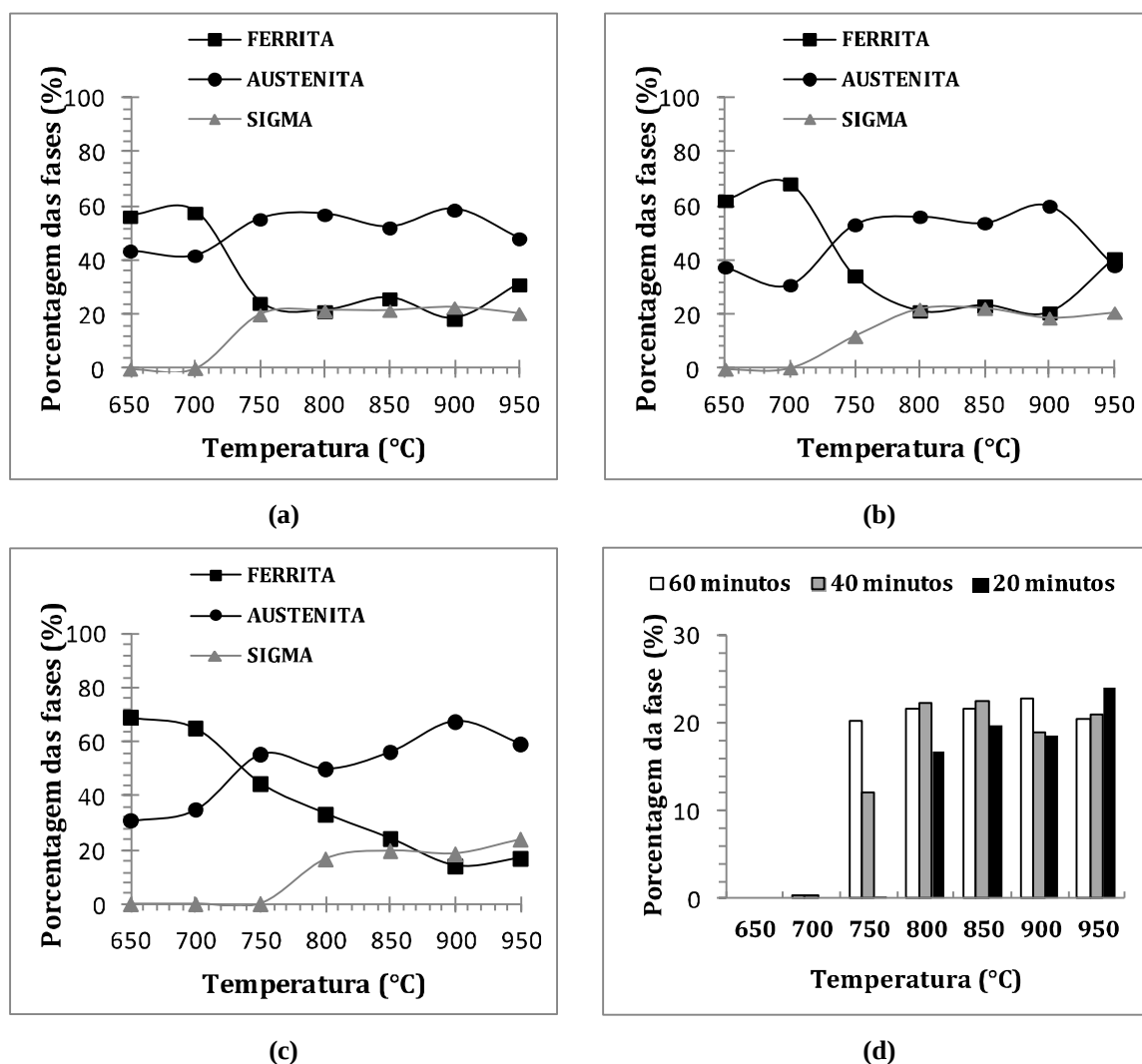
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 18 - Evolução da porcentagem das fases no tratamento térmico de 950°C.

TEMPO DE ENCHARQUE	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
20 minutos	59,10%	16,97%	23,93%
40 minutos	38,19%	40,88%	20,93%
60 minutos	48,29%	31,18%	20,53%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 51 - Porcentagens das fases no aço UNS31803 tratado termicamente em diferentes tempos de encharque: (a) 60 minutos - α , γ e σ ; (b) 40 minutos - α , γ e σ ; (c) 20 minutos - α , γ e σ ; (d) todos os tempos - σ .



FONTE: Produzida pelo autor.

5.1.2 Caracterização mecânica do aço inoxidável tratado termicamente

A caracterização mecânica do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente se realizou por meio de ensaios de dureza Vickers e de tração. Os ensaios de dureza Vickers foram realizados nas amostras submetidas aos tratamentos térmicos de 650°C a 950°C, com intervalos de 50°C, nos tempos de encharque de 20, 40 e 60 minutos, totalizando as 21 condições. Os resultados apresentados na Tabela 19 representam a média dos valores encontrados nos ensaios.

Tabela 19 - Valores de dureza Vickers do aço inoxidável UNS31803 nas diversas condições de trabalho e como recebido.

Dureza Vickers (HV)			
	60 minutos	40 minutos	20 minutos
650°C	290,4	316,8	310,2
700°C	288,4	311,8	318
750°C	341,9	356,6	304
800°C	407,8	404,6	362
850°C	396,7	431,4	428,8
900°C	391,4	410,6	417,4
950°C	387,5	431,6	433,8
Como recebido	337,18		

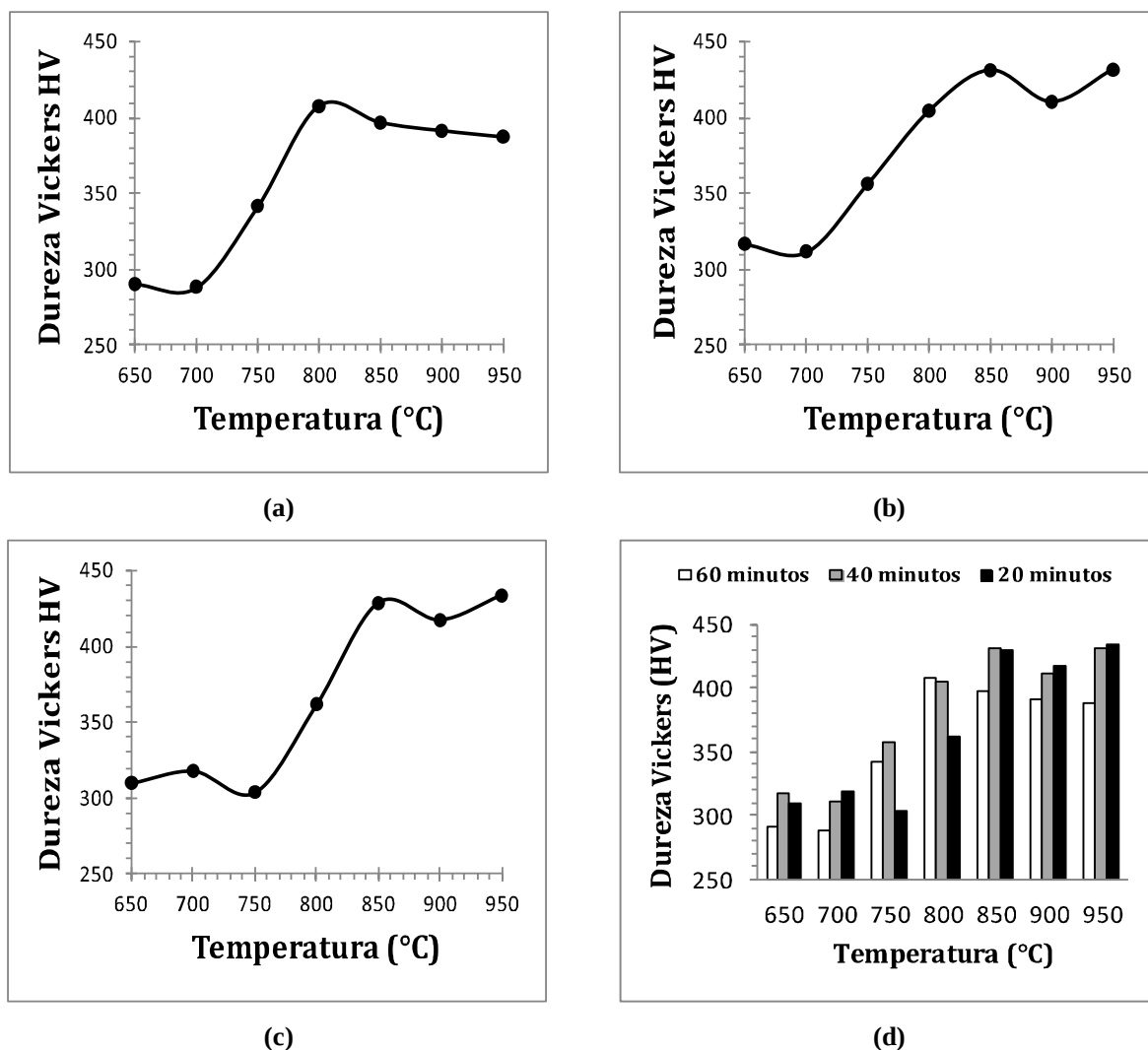
FONTE: Produzida pelo autor.

A partir dos resultados apresentados, a análise do efeito da temperatura e do tempo do tratamento térmico na propriedade mecânica dureza é mostrada na Figura 52. Nota-se que, de maneira geral, ocorreu um aumento nos valores de resistência mecânica após a temperatura de 700°C ou 750°C, de acordo com o tempo de encharque. Para o tempo de 60 minutos (Figura 52a), observou-se um aumento máximo de dureza na amostra tratada termicamente a 800°C, com tendência à diminuição gradativa nas temperaturas seguintes. Para os tempos de 40 minutos e de 20 minutos (Figura 52a e b), o valor de dureza foi elevado até a temperatura de tratamento térmico de 850°C, decresceu e depois voltou a aumentar. Relacionando-se a temperatura de tratamento térmico e o tempo de encharque aos valores de dureza, podem ser verificadas na Figura 52.d as condições de maior e menor dureza do material estudado.

O ensaio de tração foi realizado nas amostras para analisar a influência do tratamento térmico nas propriedades resistência mecânica e na ductilidade do aço UNS31803, representadas pela tensão limite de escoamento, tensão limite de resistência e alongamento uniforme, respectivamente. Nas Figuras 53 a 59 são mostradas as curvas de tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente, até o início da estricção das amostras, organizadas de acordo com a temperatura, acompanhados ainda dos resultados obtidos para o material no estado inicial. Ressalta-se que, apesar de cada gráfico exibir apenas uma curva, conforme mencionado anteriormente ao menos dois ensaios para cada condição foram conduzidos. Os valores médios determinados para o limite de escoamento, para o limite de resistência e para o alongamento uniforme (%) são apresentados

nas Tabelas 20 a 26. Nas Figuras 63 a 65 são exibidos os resultados relativos às propriedades mecânicas envolvendo todas as condições de tratamento térmico.

Figura 52 - Dureza Vickers (HV) do aço UNS31803 tratado termicamente em diferentes temperaturas - tempo de encharque: (a) 60 minutos, (b) 40 minutos, (c) 20 minutos e (d) todos os tempos.



FONTE: Produzida pelo autor.

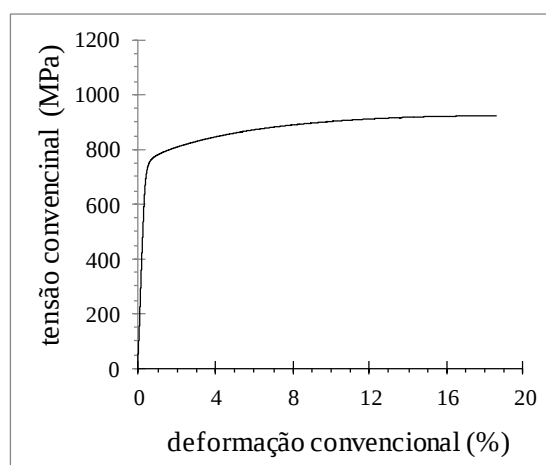
Em relação à tensão limite de escoamento (Figura 60), de maneira geral, observou-se uma tendência à queda inicial nos resultados, seguida de um aumento até um valor máximo e diminuição subsequente. Ressalta-se que, neste caso, para os três tempos de encharque abordados no trabalho, a temperatura na qual os resultados mais elevados foram observados foi de 900 °C. Observa-se ainda que, para o tempo de 60 minutos, diferenças menores entre os valores de limite de escoamento foram verificadas.

Similarmente aos resultados de limite de escoamento, a análise do efeito do tratamento térmico no valor da tensão limite de resistência (Figura 61) à tração mostrou uma queda inicial nos valores seguida de uma tendência de aumento até uma temperatura na qual se observou um resultado máximo. Para os tempos de encharque de 60 minutos, 40 minutos e 20 minutos, esses valores máximos ocorreram a uma temperatura de 800°C, 900°C e 850°C, respectivamente. Mais uma vez, o tempo de encharque de 60 minutos levou a uma variação menos acentuada nos resultados.

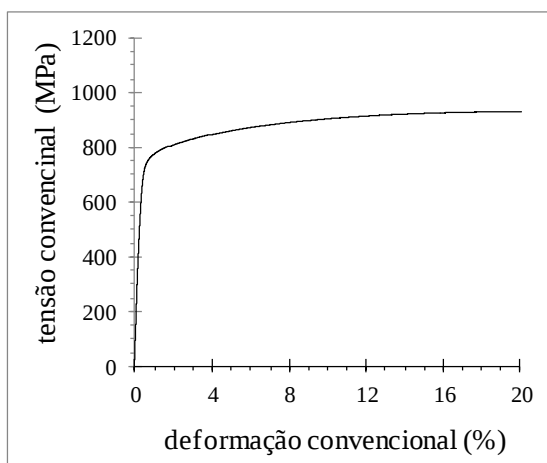
Considerando os resultados observados para os limites de escoamento e de resistência, notou-se que, em geral, o aumento nos valores, após a queda inicial, se deu a partir de temperaturas nas quais seria iniciada a formação da fase sigma de forma mais pronunciada, comparando a Figura 51 com a Figura 61. Assim, pode-se afirmar que a presença de fase sigma alterou a resistência mecânica do material. Verifica-se ainda que para o tempo de 60 minutos, diferenças menos acentuadas foram obtidas em termos de resistência mecânica com mudanças na temperatura de tratamento térmico. Esse tempo de encharque foi aquele que, aparentemente, levou a uma maior estabilidade na proporção das fases com alterações na temperatura, a partir de um determinado valor (750°C).

Por fim, a análise do alongamento uniforme realizada por meio do ensaio de tração mostrou que a formação de fase sigma colaborou para uma diminuição significativa deste parâmetro. Na Figura 62 observa-se a relação entre o alongamento uniforme e o tratamento térmico. Notou-se uma queda acentuada nos valores a partir de 700°C, para o tempo de 60 minutos e 750°C, para os tempos de 40 e 20 minutos. Tal queda reflete o decréscimo de ductilidade no material tratado termicamente nas condições estabelecidas, fenômeno que também está associado ao desenvolvimento da fase intermetálica sigma. Após a redução significativa no alongamento uniforme, notou-se que alterações nos valores ocorreram, porém de maneira menos significativa, assim como a alteração microestrutural não só em relação à quantidade de fase sigma como em relação às demais fases.

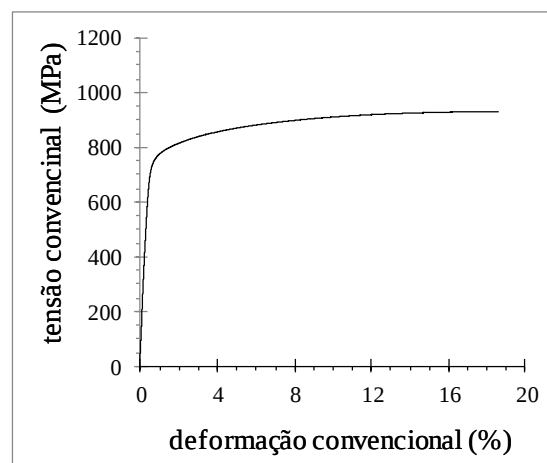
Figura 53 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803: tratado termicamente a 650°C (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.



(a)



(b)



(c)

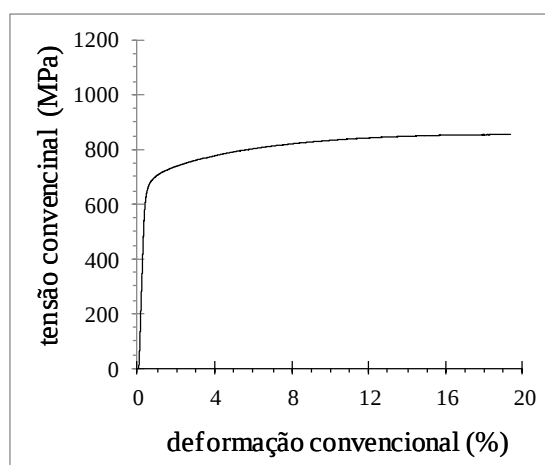
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 20 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente (650°C) em tempos de encharque distintos.

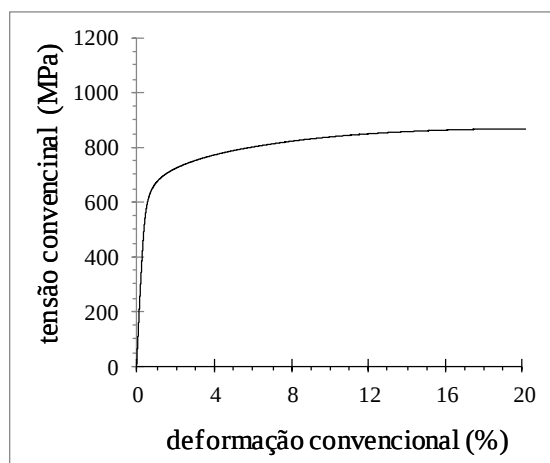
Tratamento térmico	Limite de escoamento (MPa)	Limite resistência (MPa)	Alongamento Uniforme (%)
20 minutos	747,5	923,72	18,60
40 minutos	740	926,90	18,70
60 minutos	745	930,54	18,55

FONTE: Produzida pelo autor.

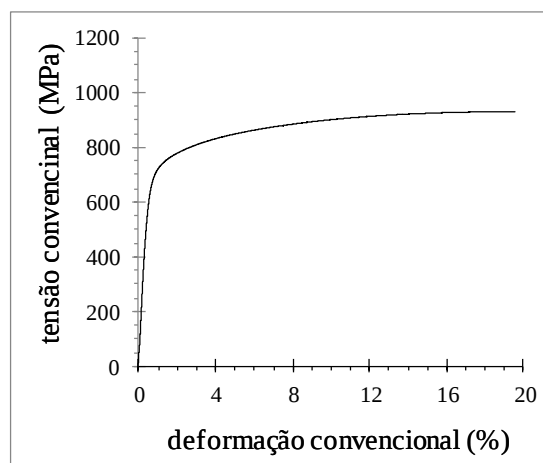
Figura 54 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 700°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.



(a)



(b)



(c)

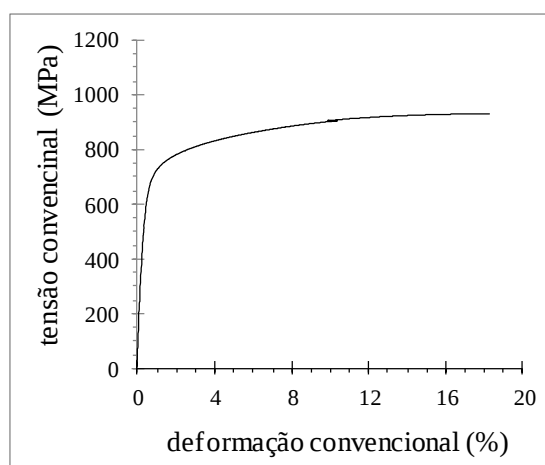
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 21 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 como recebido e tratado termicamente (700°C) em tempos de encharque distintos.

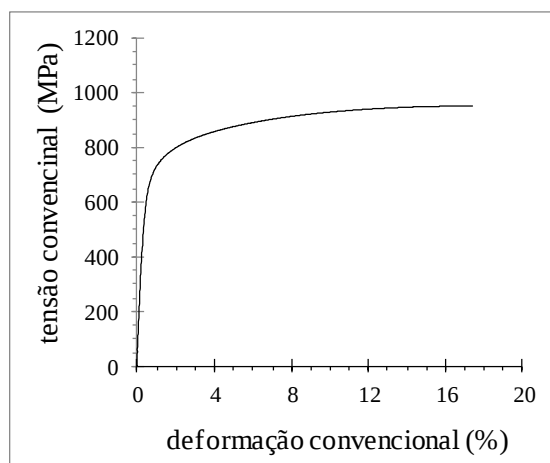
Tratamento térmico	Limite de escoamento (MPa)	Limite resistência (MPa)	Alongamento Uniforme (%)
20 minutos	670	864,58	17,55
40 minutos	632,50	871,22	17,55
60 minutos	675	927,52	19,05

FONTE: Produzida pelo autor.

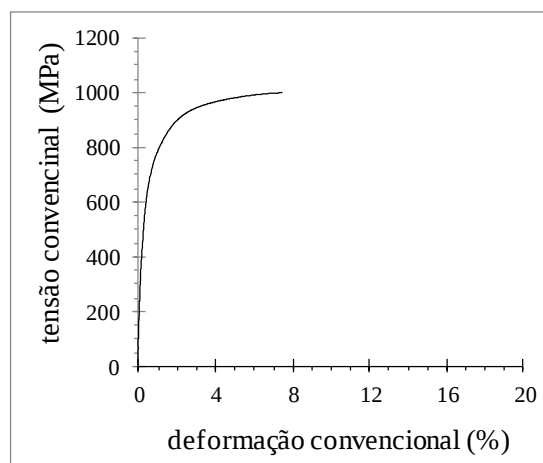
Figura 55 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 750°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.



(a)



(b)



(c)

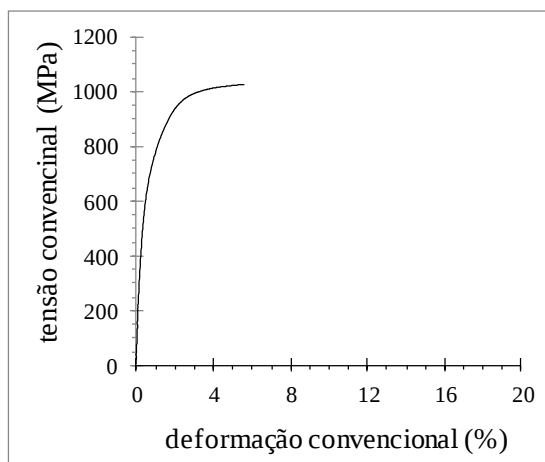
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 22 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente (750°C) em tempos de encharque distintos.

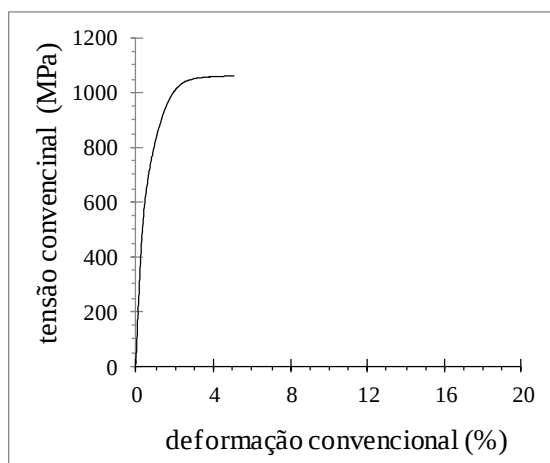
Tratamento térmico	Limite de escoamento (MPa)	Limite resistência (MPa)	Alongamento Uniforme (%)
20 minutos	650	932,08	17,85
40 minutos	700	946,14	17,4
60 minutos	717,5	998,23	6,5

FONTE: Produzida pelo autor.

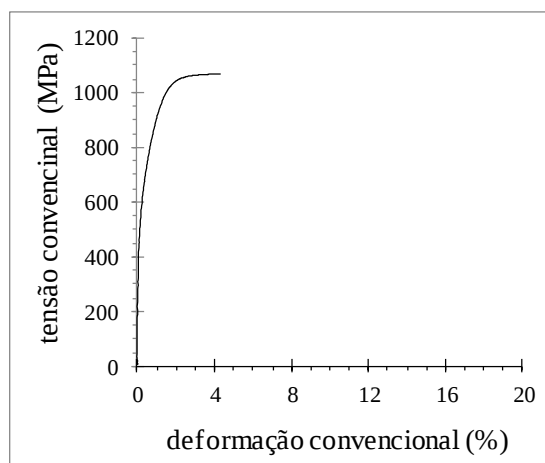
Figura 56 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 800°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.



(a)



(b)



(c)

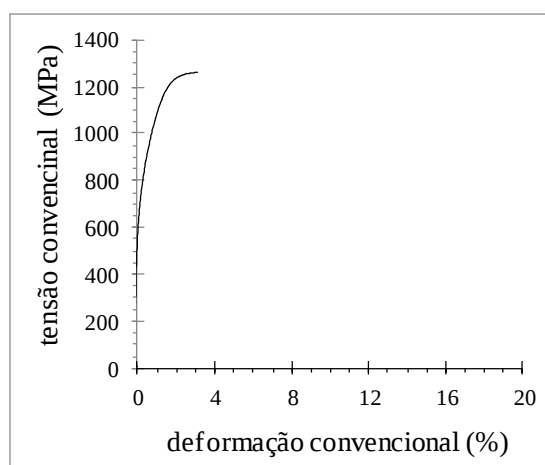
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 23 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 como recebido e tratado termicamente (800°C) em tempos de encharque distintos.

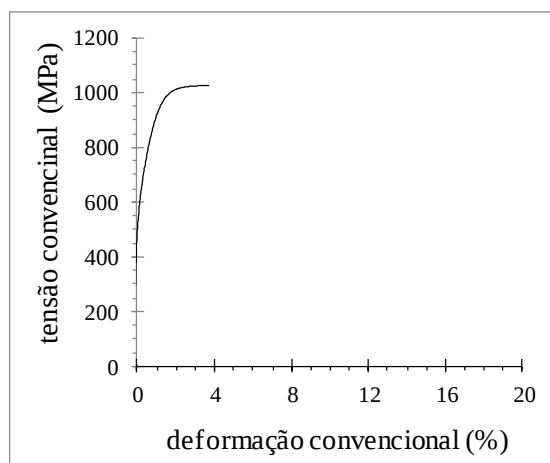
Tratamento térmico	Limite de escoamento (MPa)	Limite resistência (MPa)	Alongamento Uniforme (%)
20 minutos	1026,04	700	2,6
40 minutos	1062,85	690	4,2
60 minutos	1065,54	600	3,8

FONTE: Produzida pelo autor.

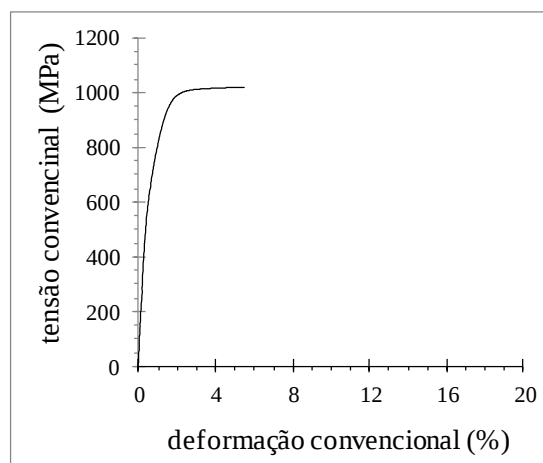
Figura 57 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 850°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.



(a)



(b)



(c)

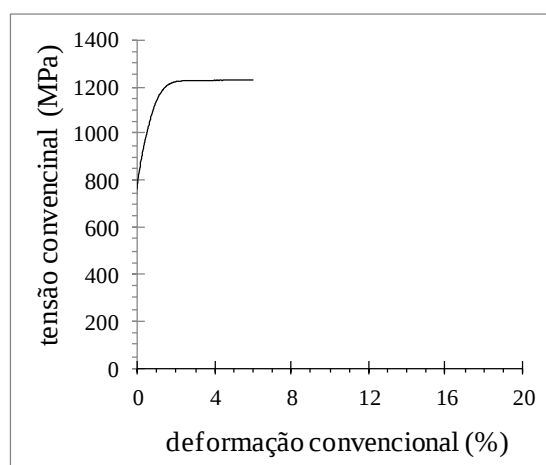
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 24 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente (850°C) em tempos de encharque distintos.

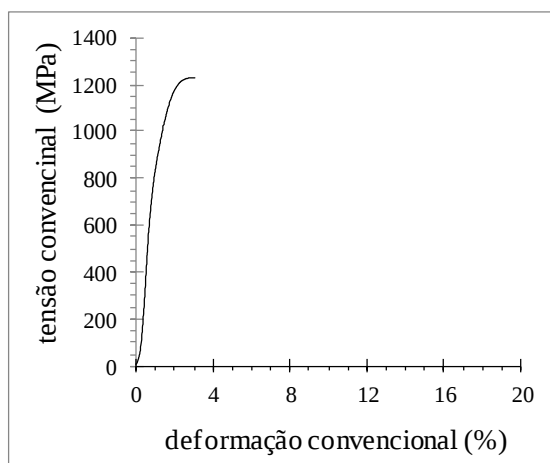
Tratamento térmico	Limite de escoamento (MPa)	Limite resistência (MPa)	Alongamento Uniforme (%)
20 minutos	800	1259,03	1,7
40 minutos	680	1022,81	2,7
60 minutos	770	1021,35	4,6

FONTE: Produzida pelo autor.

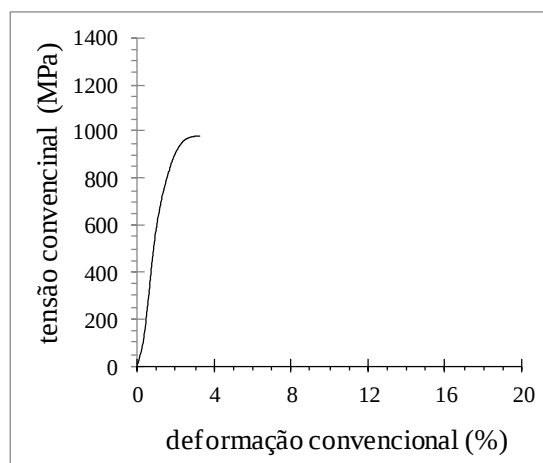
Figura 58 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 900°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.



(a)



(b)



(c)

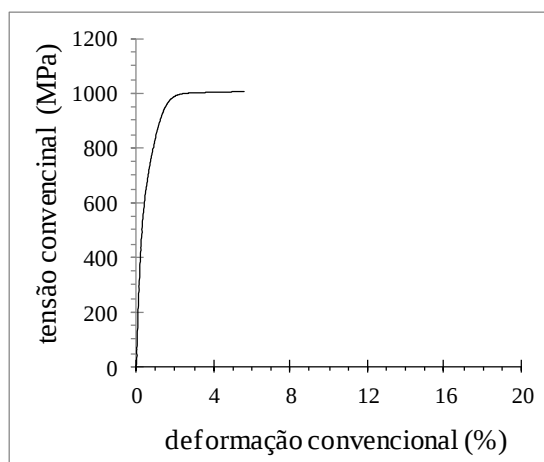
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 25 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente (900°C) em tempos de encharque distintos.

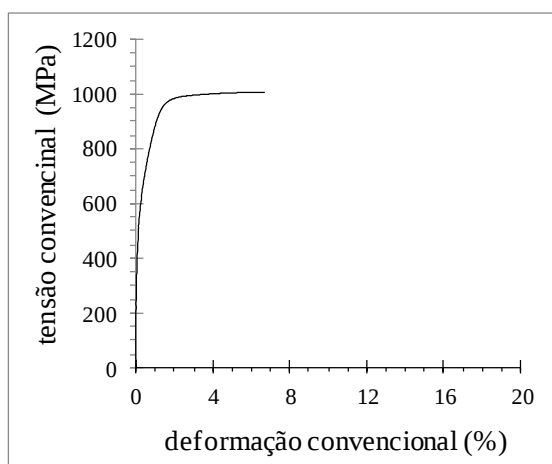
Tratamento térmico	Limite de escoamento (MPa)	Limite resistência (MPa)	Alongamento Uniforme (%)
20 minutos	1000	1232,29	4,2
40 minutos	890	1225,26	2,1
60 minutos	790	977,86	1,9

FONTE: Produzida pelo autor.

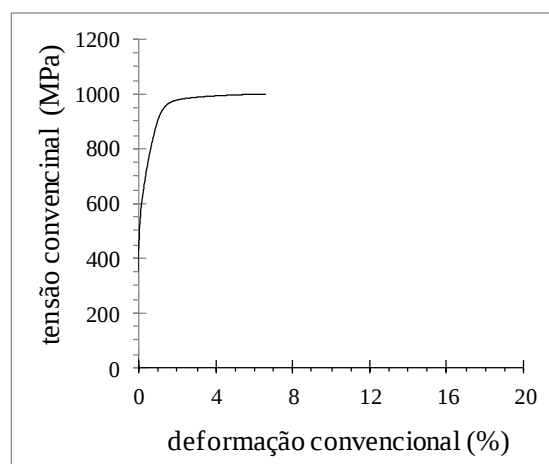
Figura 59 - Curvas tensão convencional (MPa) – deformação convencional do aço inoxidável UNS31803 tratado termicamente a 950°C: (a) 20 minutos; (b) 40 minutos; (c) 60 minutos.



(a)



(b)



(c)

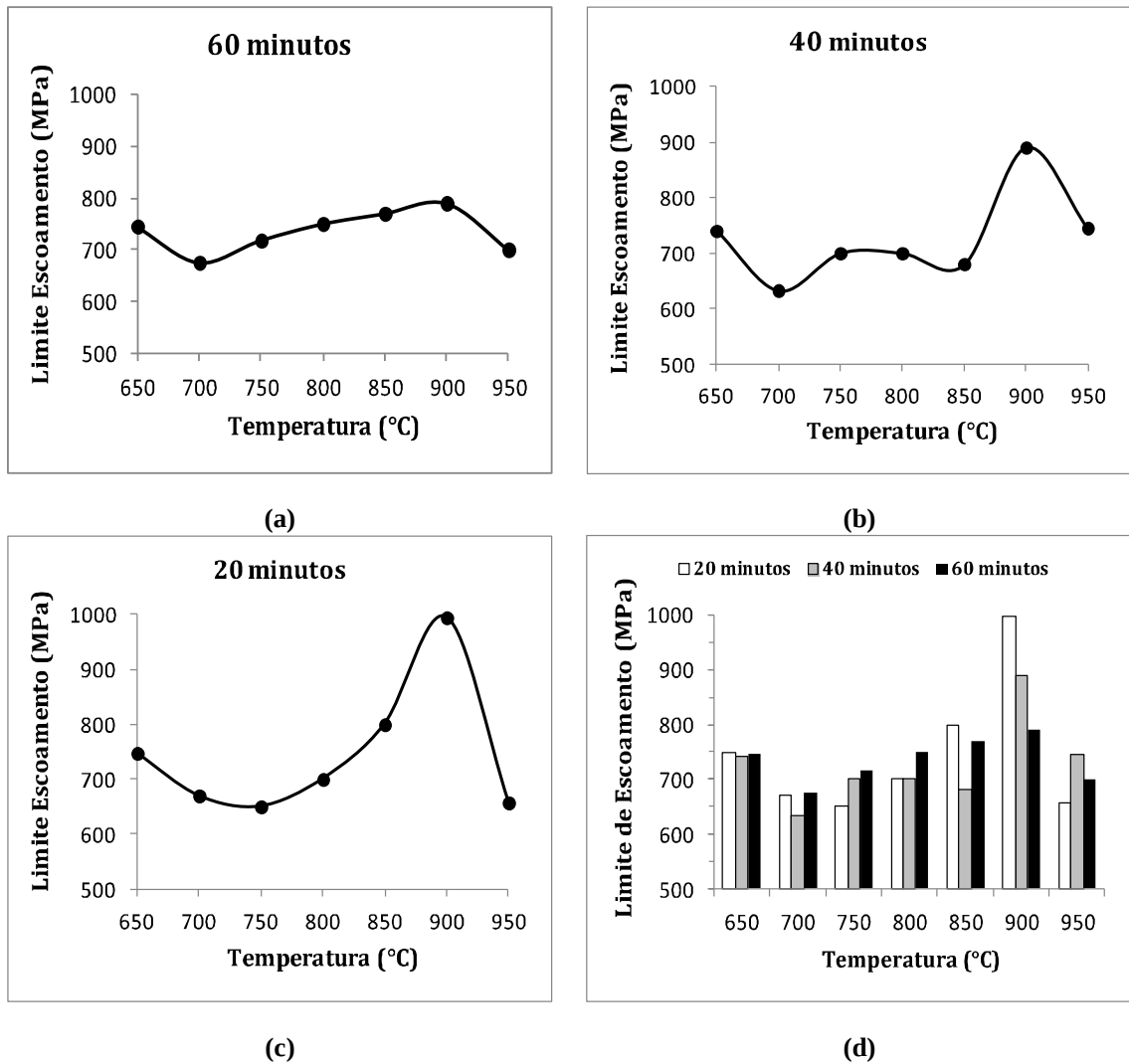
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 26 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável UNS31803 como recebido e tratado termicamente (950°C) em tempos de encharque distintos.

Tratamento térmico	Limite de escoamento (MPa)	Limite resistência (MPa)	Alongamento Uniforme (%)
20 minutos	657,50	1013,35	4,9
40 minutos	745	1005,29	6,05
60 minutos	700	994,18	6,05

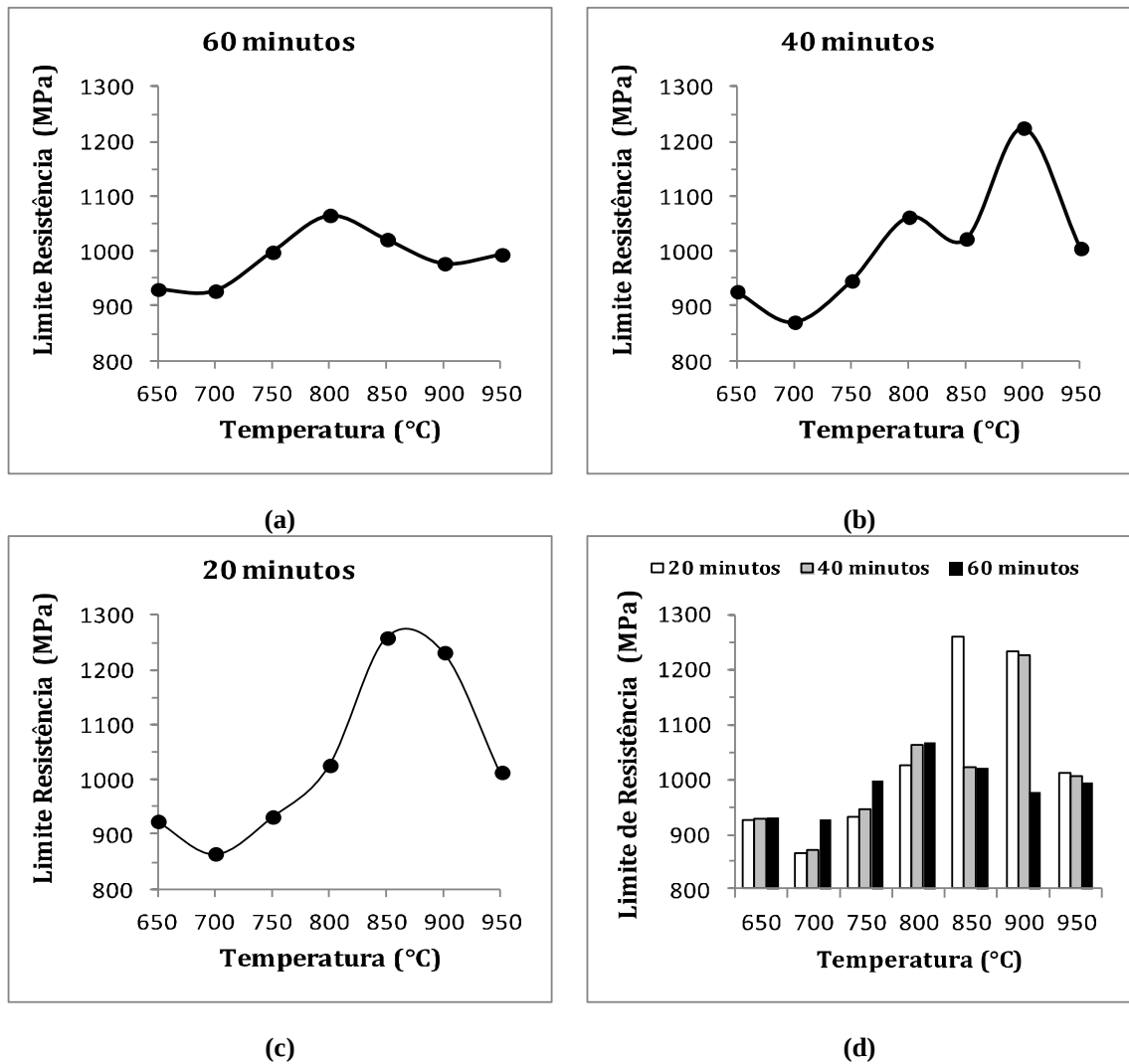
FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 60 - Limite de Escoamento (MPa) do aço UNS31803 tratado termicamente em diferentes temperaturas - tempo de encharque: (a) 60 minutos, (b) 40 minutos, (c) 20 minutos e (d) todos os tempos.



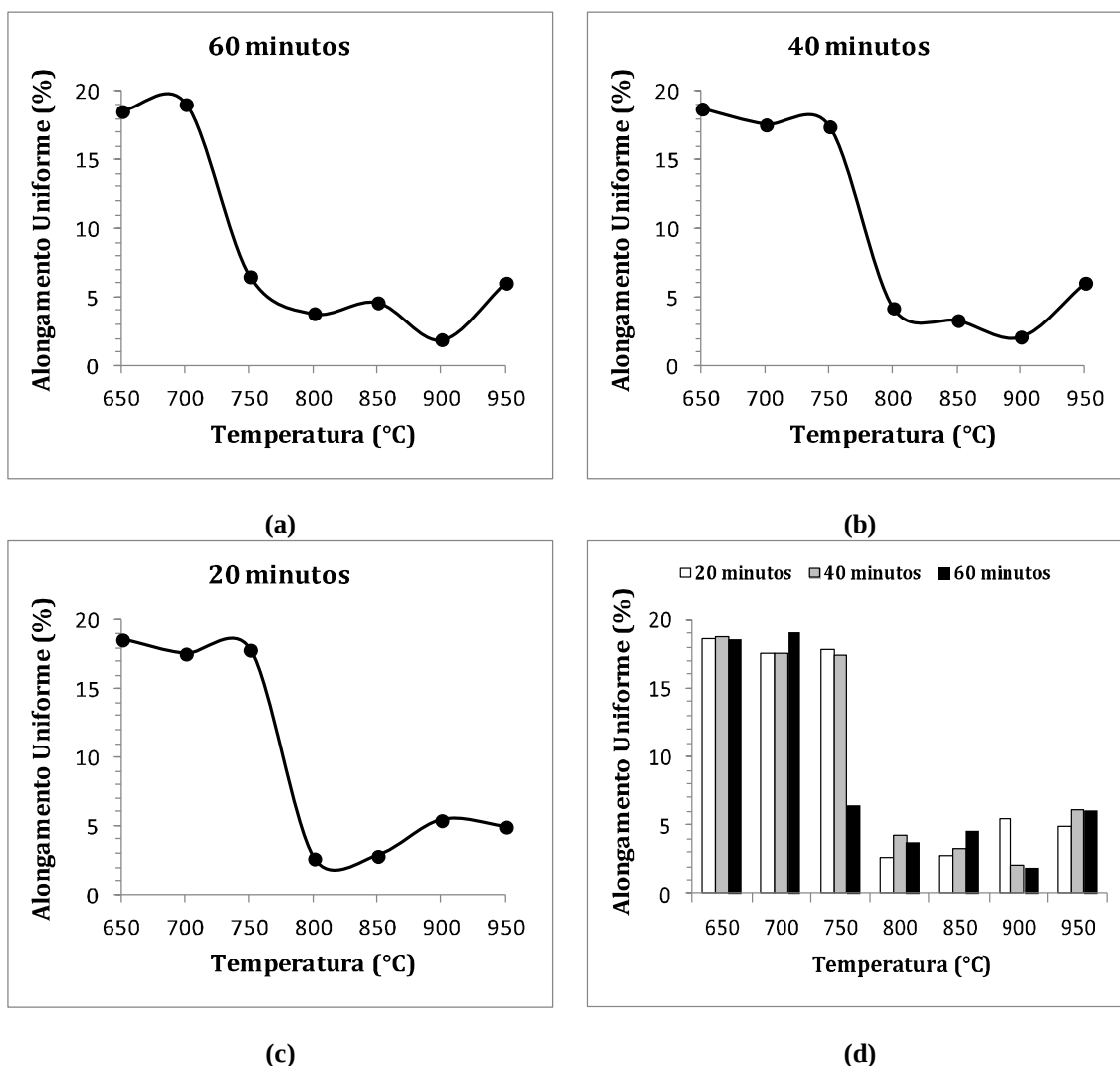
FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 61 - Limite de Resistência (MPa) do aço UNS31803 tratado termicamente em diferentes temperaturas - tempo de encharque: (a) 20 minutos, (b) 40 minutos, (c) 60 minutos e (d) todos os tempos.



FONTA: Produzida pelo autor.

Figura 62 - Alongamento Uniforme (%) do aço UNS31803 tratado termicamente em diferentes temperaturas - tempo de encharque: (a) 20 minutos, (b) 40 minutos, (c) 60 minutos e (d) todos os tempos.



FONTE: Produzida pelo autor.

5.2 Efeito da deformação por dobramento no desenvolvimento das fases intermetálicas após tratamento térmico

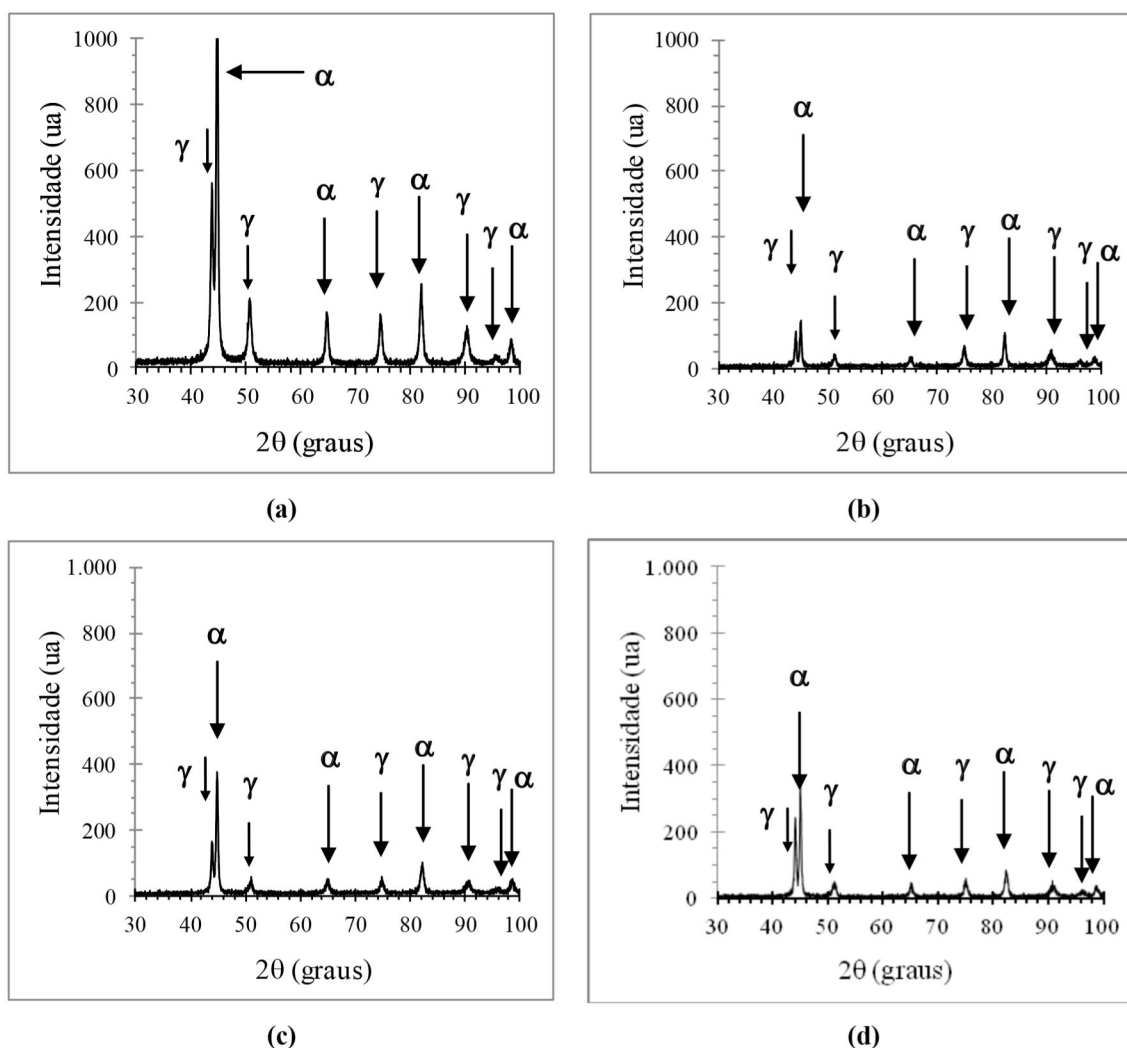
As amostras deformadas por dobramento cíclico, descritas no item 5.4, na Tabela 9, foram tratadas termicamente e encaminhadas à análise por difração de raios-X para avaliação semiquantitativa das fases existentes no aço inoxidável duplex UNS31803. Nas Figuras 63 a 66 são exibidos os difratogramas das amostras do material dobradas (0,5; 1 e 2 ciclos) e tratadas termicamente (650°C, 750°C, 850°C e 950°C – 60 minutos). Em cada uma das

figuras é observado também um difratograma para a condição do material apenas tratado termicamente.

Nas Tabelas 27 a 30 são exibidas as análises semiquantitativas das fases presentes no aço nas diversas condições estudadas. A partir dos dados obtidos, observou-se que, para a condição na qual o tratamento térmico não levaria ao desenvolvimento de fase sigma (temperatura de 650°C), não foram verificadas alterações quanto a esse fenômeno (Figura 63 e Tabela 27), porém com modificações na proporção das fases ferrita e austenita. Por outro lado, para as temperaturas de 750°, 850° e 950° (Figuras 64, 65 e 66 e Tabelas 28, 29 e 30), aparentemente, houve uma diminuição do teor de fase sigma nas amostras previamente deformadas e levadas ao tratamento térmico subsequente, em comparação com o material apenas tratado termicamente nas mesmas condições. A análise da variação dos resultados pode ser vista na Figura 67, onde são relacionados os percentuais das fases do aço com o respectivo tratamento térmico e processamento mecânico. Na Figura 67d é mostrada a variação da fase sigma em relação à quantidade de ciclos de dobramento e à temperatura de tratamento térmico.

De maneira similar ao que se observa no material apenas tratado termicamente, verificou-se o desenvolvimento de fase sigma com o aumento da temperatura, acompanhado da redução da proporção de fase ferrita. Especificamente em relação ao desenvolvimento da fase sigma, notou-se que para a temperatura de 750°C o aumento da magnitude de deformação levou à diminuição da porcentagem de fase sigma. Por outro lado, para as temperaturas de 850°C e 950°C ocorre uma elevação na proporção de fase sigma ao passar de 0,5 para 1 ciclo e depois uma queda nos resultados. Considerando o efeito da temperatura e do número de ciclos, nota-se que para 750°C, independente da magnitude de deformação, a quantidade de fase sigma formada foi inferior àquela vista para as temperaturas de 850°C e 950°C, que por sua vez, apresentaram resultados similares. Comparando o comportamento do material deformado e tratado termicamente (750°C, 850°C e 950°C) com aquele observado para o material apenas tratado termicamente, observou-se que a realização da operação de dobramento de 0,5 ciclo é aquela condição, independente da temperatura, na qual foi verificada uma queda mais acentuada na queda de fase sigma. A diminuição da fase sigma observada nos resultados pode estar associada à ocorrência de redução de ferrita na deformação plástica anterior ao tratamento térmico, uma vez que a fase sigma se forma em detrimento à essa fase. Ressalta-se que a fase sigma desenvolve-se preferencialmente na interface das fases ferrita e austenita, embora também possa aparecer nos contornos de grãos ferríticos (SIEURIN, H.; SANDSTROM, R, 2006).

Figura 63 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) tratado termicamente 650°C; processado mecanicamente (dobrado) e tratado termicamente 650°C: (b) 0,5 ciclo; (c) 1 ciclo; (d) 2 ciclos.



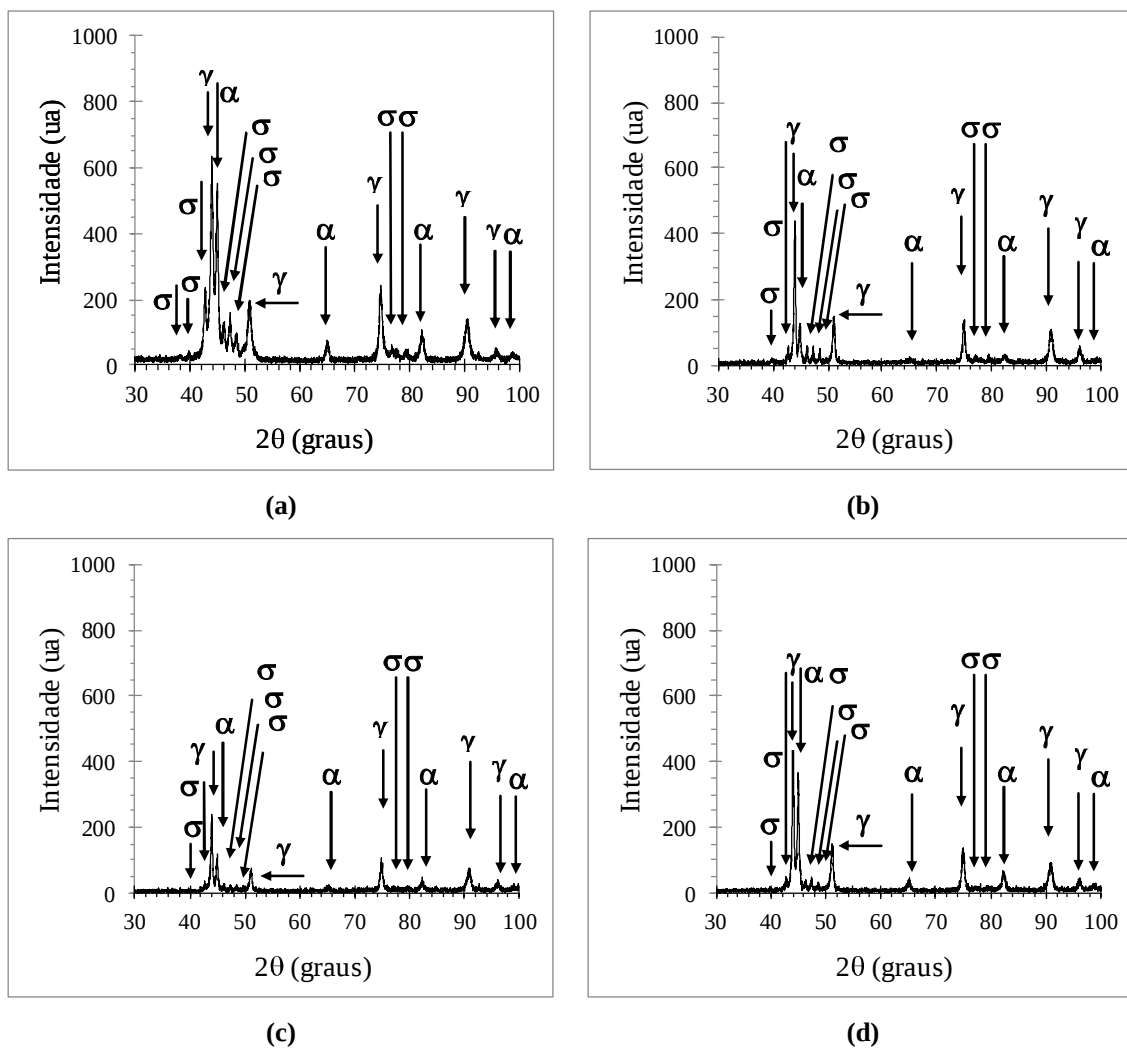
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 27 - Porcentagem das fases do aço UNS31803 processado mecanicamente e tratamento termicamente a 650°C.

CICLOS DE DOBRAMENTO	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
0,5 ciclo	51,72%	48,28%	0,0%
1 ciclo	38,13%	61,87%	0,0%
2 ciclos	49,03%	50,97%	0,0%
Apenas tratado termicamente	46,68%	56,32%	0,0%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 64 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) tratado termicamente a 750°C; processado mecanicamente (dobrado) e tratado termicamente 750°C: (b) 0,5 ciclo; (c) 1 ciclo; (d) 2 ciclos.



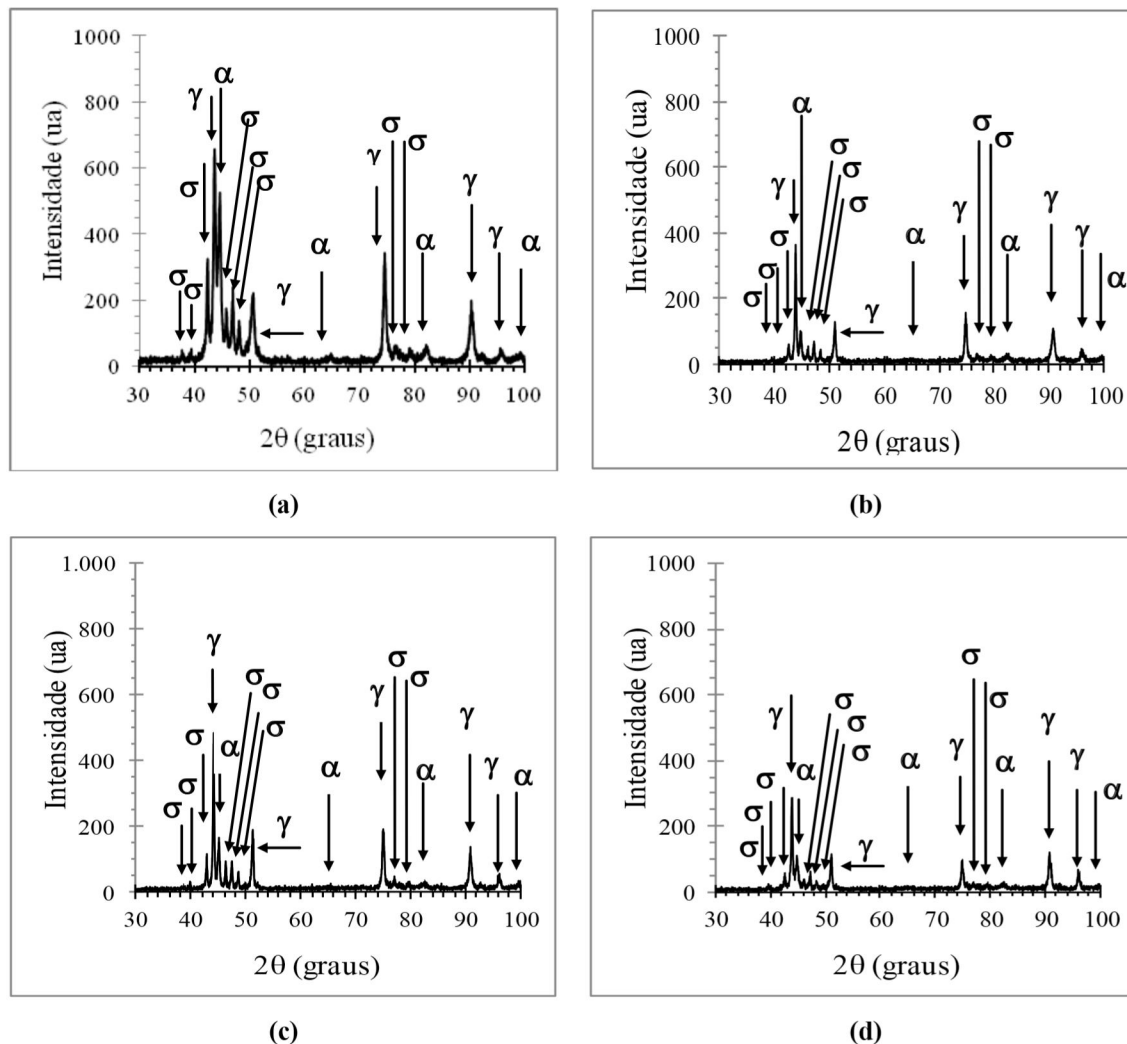
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 28 - Porcentagem das fases do aço UNS31803 processado mecanicamente e tratamento termicamente a 750°C.

CICLOS DE DOBRAMENTO	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
0,5 ciclo	61,52%	25,76%	12,72%
1 ciclo	54,49%	30,34%	15,16%
2 ciclos	61,74%	20,49%	17,77%
Apenas tratado termicamente	55,40%	24,42%	20,19%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 65 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) tratado termicamente 850°C; processado mecanicamente (dobrado) e tratado termicamente 850°C: (b) 0,5 ciclo; (c) 1 ciclo; (d) 2 ciclos.



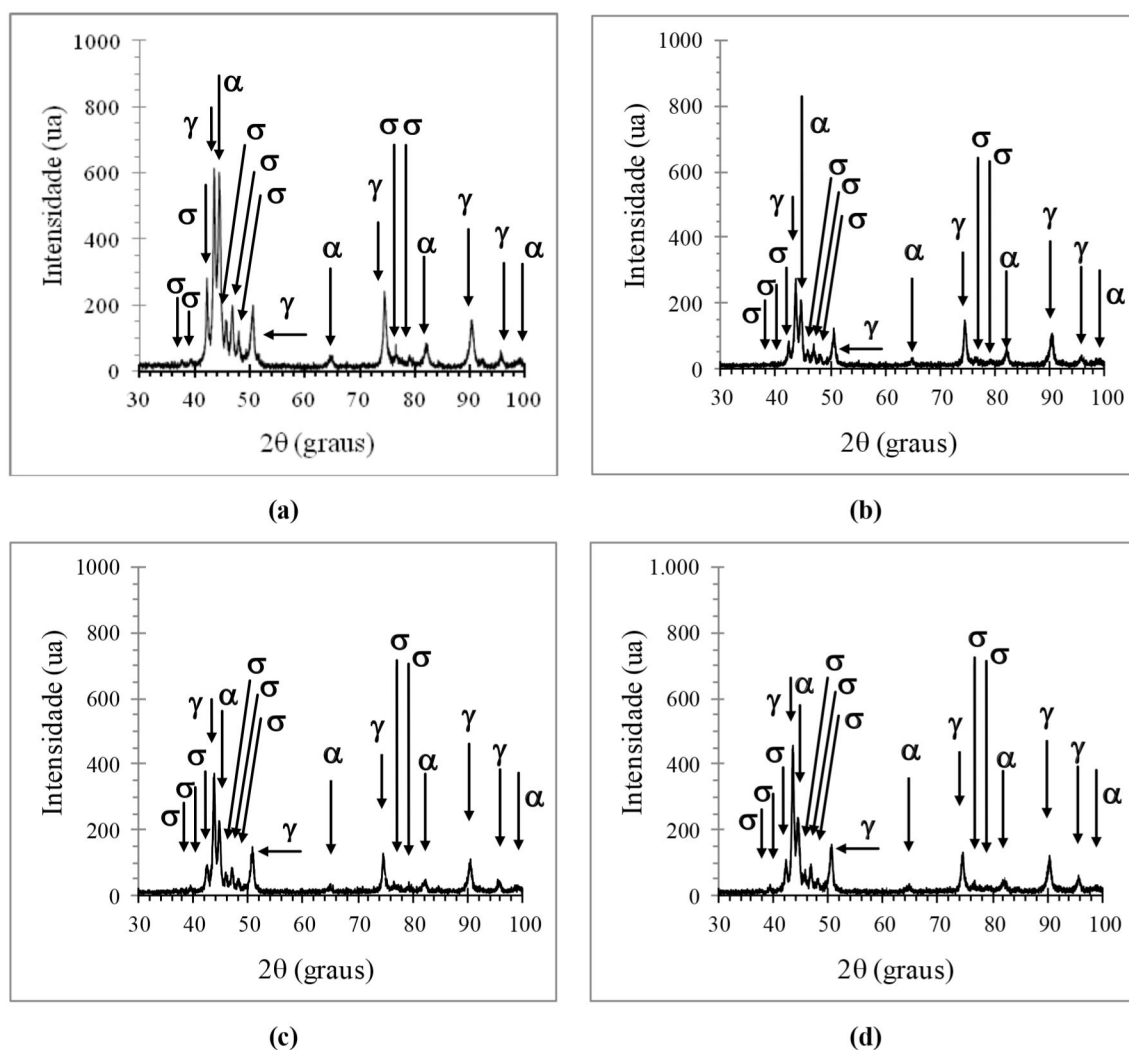
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 29 - Porcentagem das fases do aço UNS31803 processado mecanicamente e tratamento termicamente a 850°C.

CICLOS DE DOBRAMENTO	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
0,5 ciclo	71,49%	13,85%	14,67%
1 ciclo	64,46%	17,19%	18,35%
2 ciclos	61,58%	22,04%	16,38%
Apenas tratado termicamente	52,30	26,08%	21,62%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 66 - Difratomogramas do aço UNS31803: (a) tratado termicamente a 950°C; processado mecanicamente (dobrado) e tratado termicamente 950°C: (b) 0,5 ciclo; (c) 1 ciclo; (d) 2 ciclos.



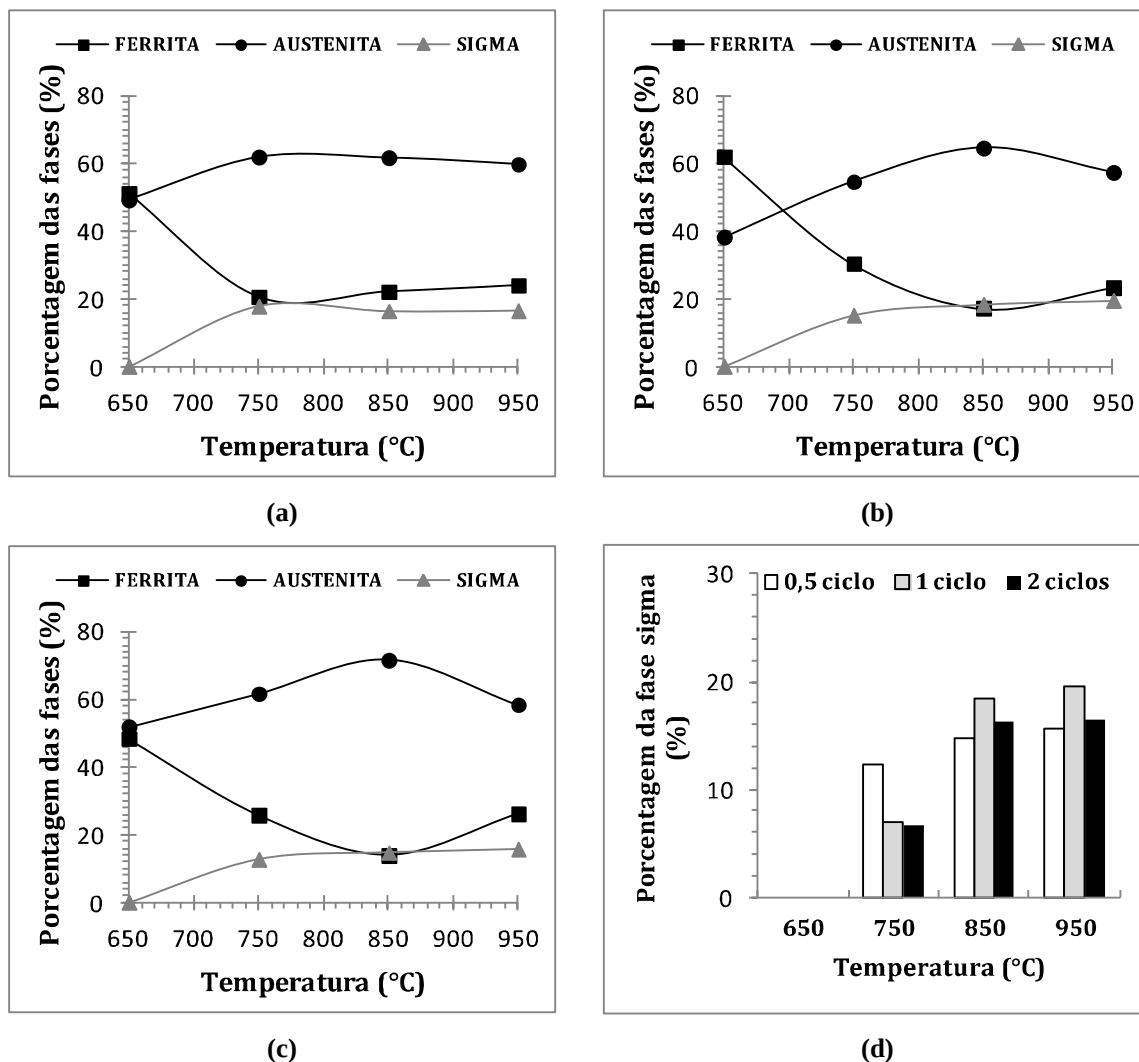
FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 30 - Porcentagem das fases do aço UNS31803 processado mecanicamente e tratamento termicamente a 950°C.

CICLOS DE DOBRAMENTO	FASES		
	Austenita	Ferrita	Fase Sigma
0,5 ciclo	58,28%	26,03%	15,69%
1 ciclo	57,25%	23,29%	19,46%
2 ciclos	59,62%	23,92%	16,46%
Apenas tratado termicamente	48,28%	31,18%	20,53%

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 67 - Porcentagens das fases desenvolvidas no aço inoxidável UNS31803 dobrado e tratado termicamente a 60 minutos: (a) 0,5 ciclo - α , γ e σ ; (b) 1 ciclo - α , γ e σ ; (c) 2 ciclos - α , γ e σ ; (d) todos os ciclos de dobramento - σ .



FONTE: Produzida pelo autor.

5.3 - Análise de corrosão.

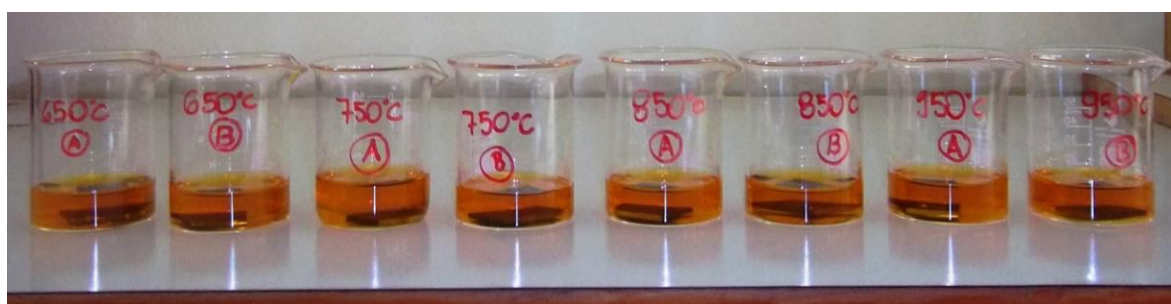
5.3.1 - Análise de corrosão no aço inoxidável UNS31803 em solução de $FeCl_3$

As amostras submetidas ao ensaio de perda de massa foram inicialmente tratadas termicamente e outro grupo de amostras foi dobrado (1 ciclo) e levado ao tratamento térmico

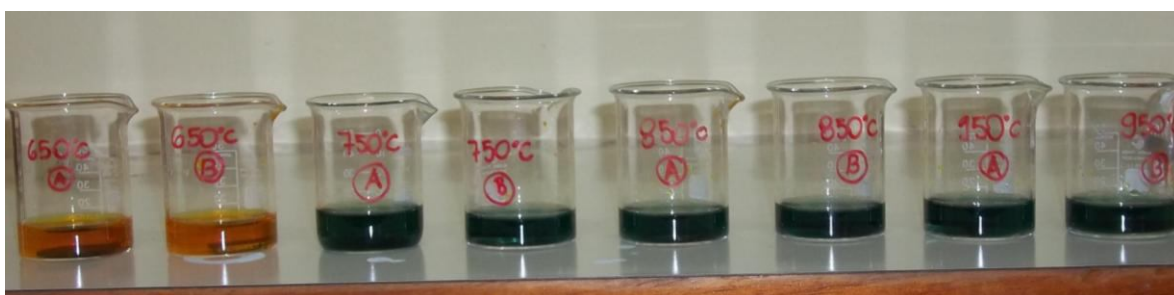
subsequente. Corpos de prova como recebido foram levados aos ensaios por perda de massa, embora não tenha apresentado perda de massa significativa para ser contabilizada.

As diversas condições nas quais as amostras foram submetidas antes de serem levadas ao ensaio podem ser vistas nas Tabelas 8 e 9, na 3ª etapa do trabalho experimental. Na Figura 68 observa-se a disposição das amostras nos béqueres, no momento em que se iniciou o teste e no fim do teste, após o tempo de 72 horas.

Figura 68 - Amostras nas diversas condições imersas em FeCl_3 : (a) no início do ensaio; (b) no fim do ensaio.



(a)



(b)

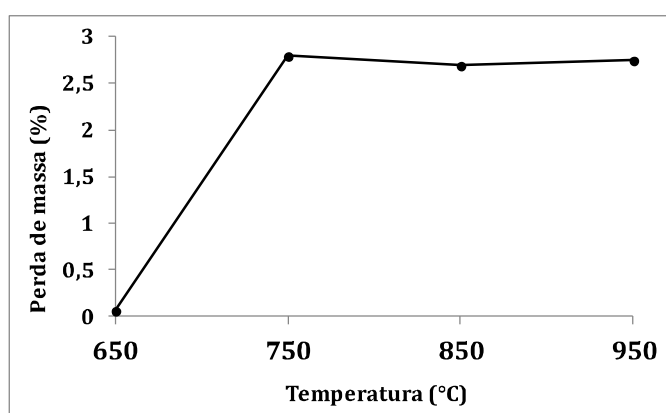
FONTE: Produzida pelo autor.

Observou-se, qualitativamente, na Figura 68 que as amostras tratadas termicamente a 750°C, 850°C e 950°C sofreram corrosão, enquanto as amostras submetidas a tratamento térmico de 650°C não apresentaram sinais visíveis de corrosão. Relacionando-se as temperaturas de tratamento térmico com a formação de fase sigma, notou-se que nas temperaturas de maior susceptibilidade à formação de fase sigma, houve também maior propensão à corrosão das amostras. Para uma análise quantitativa do fenômeno de corrosão, foi realizado o cálculo de porcentagem de perda de massa nas amostras testadas. A Tabela 31 mostra essa análise e a Figura 69 exibe um gráfico, relacionando todas as condições e suas perdas de massa.

Tabela 31 - Perda de massa (%) das amostras tratadas termicamente.

Temperatura (°C)	% Perda de massa
650	0,063
750	2,793
850	2,694
950	2,750

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 69 - Análise da porcentagem da perda de massa das amostras tratadas termicamente.

FONTE: Produzida pelo autor.

Nota-se por meio da Tabela 31 e da Figura 69 que, para a condição de tratamento térmico 650°C, tempo de 60 minutos, a perda de massa foi bem menor do que nas demais temperaturas, resultado que está de acordo com o desenvolvimento da fase sigma, ou seja, essa condição não levou à formação da fase mencionada, não implicando, portanto, em perda de resistência à corrosão. Em relação às temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, verificou-se a ocorrência de perda de massa, cuja diferença entre as condições foi pequena. Nesse caso, foi observado o desenvolvimento de fase sigma nas seguintes proporções: 20,19%, 21,62% e 20,63%, para 750°C, 850°C e 950°C, respectivamente, conforme as Tabelas 14, 15 e 16, ou seja, a quantidade de fase sigma formada foi similar, o que está de acordo com o comportamento descrito na Figura 69.

Para as amostras deformadas e tratadas termicamente, nota-se que em todas as temperaturas houve maior perda de massa em relação ao material não deformado, conforme é mostrado na Tabela 32. A Figura 70 exibe um gráfico com as perdas de massa, onde pode ser observado um resultado diferente do esperado, relacionando-se a fase sigma formada após a deformação e tratamento térmico e a corrosão. Nas análises anteriores, verificou-se que a deformação

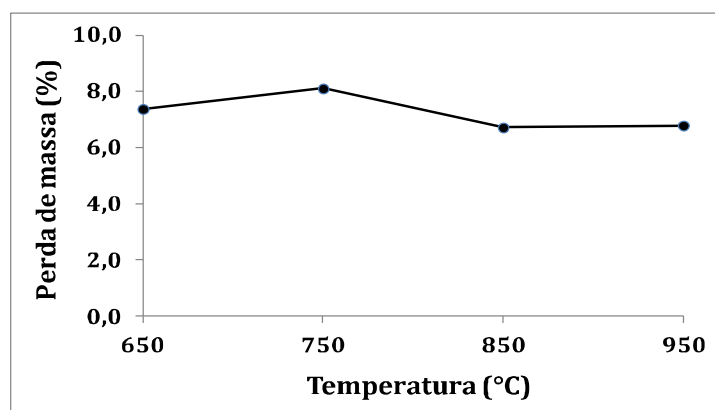
contribuiria para uma diminuição da fase sigma nas condições estudadas, o que, a princípio, levaria à uma diminuição das taxas de corrosão.

Tabela 32 - Perda de massa (%) das amostras deformadas e tratadas termicamente.

Temperatura (°C)	% Perda de massa
650	7,3632
750	8,0906
850	6,7070
950	6,7802

FONTE: Produzida pelo autor.

Figura 70 - Análise da porcentagem da perda de massa das amostras deformadas e tratadas termicamente.



FONTE: Produzida pelo autor.

Entretanto, verificou-se que, para todas as situações, a realização da deformação plástica por dobramento em 1 ciclo anterior ao tratamento térmico implicou em uma diminuição da resistência à corrosão. Em adição a esse fenômeno, observou-se ainda que na temperatura de 650°C, os resultados de perda de massa foram similares àqueles das demais temperaturas, o que, aparentemente, é um resultado incoerente. Considerando o desenvolvimento de fase sigma como um fator fundamental em termos de resistência à corrosão, o aço inoxidável UNS31803 deformado e tratado termicamente a 650°C não deveria apresentar valores de perda de massa significantes e análogos aos resultados apresentados pelo material nas demais temperaturas. Dessa forma, os resultados sugerem que há outros fatores envolvidos na resistência à corrosão da liga e que a deformação influenciaria no fenômeno.

5.3.2 - Análise de corrosão no aço inoxidável UNS31803 em atmosfera salina

Nas amostras passivadas e sem passivação, observou-se uma resistência à corrosão de forma tal que a perda de massa foi considerada quase nula para comparações entre as condições estudadas. Nas Tabelas 33 e 34 são exibidos os dados feitos a partir de médias da perda de massa do aço nas condições de tratamento.

Tabela 33 - Perda de massa das amostras sem passivação.

Temperatura (°C)	% perda de massa
650	0,03203
750	0,01066
850	0,00971
950	0,00905

FONTE: Produzida pelo autor.

Tabela 34 - Perda de massa das amostras passivadas.

Temperatura (°C)	% perda de massa
650	0,01421
750	0,00912
850	0,00469
950	0,00316

FONTE: Produzida pelo autor.

Dessa forma, a atmosfera salina a que foram submetidas as amostras, mesmo sendo um ambiente severo e de corrosão iminente, para o tempo considerado, não promoveu o fenômeno da corrosão no material nas diversas condições testadas de maneira pronunciada.

6. CONCLUSÕES

A microestrutura do aço inoxidável UNS31803 foi alterada de acordo com a temperatura e o tempo de encharque no tratamento térmico. Especificamente em relação ao desenvolvimento de fase sigma, frações significativas foram observadas a partir da temperatura de 750°C, situações nas quais foi verificada redução na proporção de ferrita. Em relação aos tempos de encharque analisados, foi observado que tempos maiores favoreceram o início da precipitação de fase sigma em temperaturas menores.

Foi observada a influência dos parâmetros de tratamento térmico nas propriedades resistência mecânica, representada pelo limite de escoamento e limite de resistência, ductilidade, representada pelo alongamento uniforme percentual, e dureza do material. De maneira geral, as condições que propiciaram o desenvolvimento e mesmo uma elevação da quantidade de fase sigma implicaram no aumento da resistência mecânica e da dureza e na diminuição da ductilidade.

O efeito do processamento mecânico por dobramento seguido de tratamento térmico na microestrutura do material evidenciou uma queda na fração da fase intermetálica sigma em comparação com o aço apenas tratado termicamente, associando-se essa redução à diminuição da fase ferrita.

Os parâmetros de tratamento térmico afetaram o comportamento do material quanto à resistência à corrosão, avaliada por meio de perda de massa em solução de FeCl_3 . Nas temperaturas nas quais se observou a formação de fase sigma, notou-se também uma maior susceptibilidade à corrosão, enquanto que na temperatura desfavorável ao desenvolvimento de fase sigma não foi constatada perda ou diminuição na resistência à corrosão.

Ainda em relação ao comportamento do material quanto à resistência à corrosão, avaliada por meio de perda de massa em solução de FeCl_3 , a realização de processamento mecânico por dobramento anterior ao tratamento térmico levou a um aumento na perda de massa, cuja magnitude foi similar para todas condições testadas, sugerindo que outros fatores, além da presença de fases secundárias intermetálicas influenciariam a resistência à corrosão do aço.

Não foi observada perda de massa significativa para as amostras de aço inoxidável UNS31803 em todas as condições de tratamentos térmicos investigadas para os testes em névoa salina (salt spray).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G48-11: Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. West Conshohocken, 2011.

ARMAS, I. A. Duplex stainless steels: Brief history and some recent alloys. **Recent patents on mechanical engineering**, Rosario, p. 51-57, 2008.

ASM HANDBOOK. **Metallography and Microstructures**. American Society for Metals – ASM International, v. 9, 2004, 2733 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências – elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8094: Ensaio de névoa salina (Salt Spray).

ATANAZIO FILHO, N. N. **Estudo da influência do meio corrosivo na resistência à fadiga do aço estrutural SAE 8620**. 2006. 118 f. Dissertação (Mestrado em ciências das radiações, minerais e materiais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

BACZMANSKI, A. et al. Examination of mechanical behavior of aged duplex steel using X-ray and neutron diffraction methods. **Archives of metallurgy and materials**, v.53, p.89-96, 2008.

BARTALI, A. E. et al. Strain heterogeneities between phases in a duplex stainless steel. Comparison between measures and simulation. **Procedia Engineering**, n. 2, p. 2229-2237, 2010.

BOTTON, T. **Estudo comparativo da resistência à corrosão em meio ácido e em meio contendo cloreto dos aços inoxidáveis UNS S 44400, UNS S 30403 e UNS S 31603, obtidos por laminação a quente**. 2008. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007, 705 p.

CASTELETTI, L. C. et al. Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação nitretados. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63(1), p. 123-127, jan. mar. 2010.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos**. 7 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1996. 599 p.

COLPAERT, Hubertus. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2008

DURAND-CHARRE, M. **Microstructure of steels and cast irons**. Berlin: Springer, 2004. 417p.

DUTRA, A. C. Corrosão em oleodutos e sua prevenção. In: SEMINÁRIO TÉCNICO DO INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 5, 1968, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 1968, p.159 – 175.

ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials characterization**, n.60, p. 1214-1219, 2009.

ESCRIBA, D. M. et al. Efeito do molibdênio na composição química da fase sigma em três tipos de aços inoxidáveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2006, p. 5068 – 5079.

FARGAS G.; ANGLADA M.; MATEO A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel. **Journal of materials processing technology**. Barcelona, v.209, p.1770-1782, 2009

FARIAS, F. A. **Processamento de aço inoxidável duplex por extrusão em canal angular**. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.

FONTES, T. F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GALVÃO, M. M. **Efeito do potencial de proteção catódica na corrosão microbiologicamente induzida**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GALVÃO, M. M. **Efeito do potencial de proteção catódica na corrosão microbiologicamente induzida**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183 p.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007, 353 p.

GRAVALOS, M. T. et. Al. Influência da rugosidade na resistência à corrosão por pite em peças torneadas de aço inoxidável superaustenítico. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63(1), p.77-82, jan.mar. 2010.

GUBENKO, S. et.al, Some peculiarities of corrosion of Wheel steel. **Journal transport problems**. Dnepropetrovsk, v.4, p.5-14, 2009.

GUSMÃO, E. F.; AZAMBUJA, V. M.; SANTOS, D. S. Avaliação da resistência à corrosão do aço super duplex ASTM A789 em ambientes agressivos. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO DO IFES, 2., 2009, Vitória. **Anais...** Vitória: 2009. p. 92-93.

HONG, C. et al. A new economical sigma-free duplex stainless steel 19Cr-6Mn-1. 0Mo-0. 5Ni-0. 5W-0. 5Cu-0. 2N. **Journal of iron and steel research**, p. 52-57, 2011.

JORGE JÚNIOR, A. M. et al. Influence of the microstructure on the plastic behavior of duplex stainless steels. **Materials science and engineering A**, n. 528, p.2259-2264, 2011.

KRAUSS, G. **Steels: heat treatment and processing principles**. 2 ed. Ohio: ASM International, 1990. 497p.

LEE, K. M.; CHO, H. S.; CHOI, D. C. Effect of isothermal treatment of SAE 2205 duplex stainless steel on migration of ferrite/austenite boundary and growth of austenite. **Journal of alloys and compounds**. Coréia do Sul, v.285, p.156-161, 1999.

LIMA, L.I. L. **Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de ao inoxidável ferrítico AISI 439 soldado**. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

LOPES, W. **Estudo do encruamento dos aços AISI 304 e AISI 409 com uso da técnica de cisalhamento planar simples**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. 186p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M. Influence of sigma phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels. **Corrosion science**, v.41, p. 1615-1631, 1999.

MACHADO, J. P. S. E., et al. Avaliação da Corrosão Microbiológica no Aço Inoxidável AISI 444 por Micro-organismos Presentes em Amostras de Petróleo. **Revista Matéria**, v. 10, n. 2, p.258-264, 2005.

MAGALHÃES, A. A. O; BONFIM, A. L. C. Pré-qualificação de sequestrantes de H₂S para injeção em poços de petróleo. **Revista Corrosão e Proteção**, Rio de Janeiro, v. 36, p.28-32, mar. abr. 2011.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARIANO, N. A. et. al. Influência da taxa de resfriamento na corrosão em ao inoxidável fundido. **Revista Matéria**, v.13, n. 2, p.322-328, 2008.

MARIANO, N. et al. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 59, p. 135-139, jan. mar. 2006.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting. **Materials characterization**, n.60, p.150-155, Dec. 2008

MARTINS, M.; FORTI, L. R. N. Effect of aging properties of ASTM A890 Grade 1C super duplex stainless steel. **Materials characterization**, n.59, p. 162-166, 2008.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão eletrolítica em tubos de aço-carbono provocada por correntes de fuga. **Revista Química nova na escola**, Rio de Janeiro, v. 19, p. 11-14, abr. 2004.

MÉSZÁROS, I; PROHÁSZKA, J. Magnetic investigation of the effect of α' -martensite on the properties of austenitic stainless steel. **Journal of materials processing technology**. Budapeste, v. 161, p. 162-168, 2005.

MICHALSKA, J.; SOZANSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of sigma and chi phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials characterization**, n.56, p.355-362, 2006.

MONLEVADE, E. F. **Relações de orientação resultantes da precipitação de austenita em ferrita em aço inoxidável duplex**. 2002. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

OLSSON, J.; SNIS, M. Duplex – a new generation of stainless steels for desalination plants. **Desalination**, n. 205, p.104-113, 2007.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials characterization**, n.58, p. 65-71, 2007.

RALSTON, K, D; BIRBILIS, N.; DAVIES, C. H. J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. **Scripta MATERIALIA**, n.63, p.1201 - 1204, Aug. 2010.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1978, 344 p.

ROBERGE, Pierre R. **Corrosion Engineering: Principles and Practice**. New York: McGraw-Hill Professional, 2008, 754 p.

SALES, V. **Análise do comportamento dos aços inoxidáveis AISI 304 e SAF 2205 em diferentes condições de dobramento**. 2013.108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SBARAI, C. Corrosão em dutos ganha destaque. **Revista Corrosão e Proteção**, Rio de Janeiro, v. 33, p. 8-10, jul. ago. 2010.

SERNA-GIRALDO, C. A. **Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006, 197 p.

SIEURIN, H.; SANDSTROM, R. Austenite reformation in heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering**, v.A444, p.271-276, 2006.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2010. 648p.

SOKEI, C. R. et al. Análise das partículas de segunda fase no aço inoxidável austenítico de alto teor nitrogênio ISSO 5832-9. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL, 7., 2004, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2004.

SOURISSEAU, T., CHAVEAU, E., BAROUX, B. Mechanism of copper action on pitting phenomena observed on stainless steels in chloride media. **Corrosion science**, v.47, n.5, p. 1097 – 1197, 2005.

SOUTO, Sérgio. et al. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. **ENGEVISTA**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 2, p.77-82, set. 2006.

TAVARES, S. S. M., et al. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n.322, p.129 -133, 2010.

VALERIANO, L. C. **Influência da Precipitação de Fases Secundárias na Resistência à Corrosão de Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32520**. 2012. 82 f. Dissertação (Mestrado em ciências em materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.

VILLAMIL, R. F. V. et al. Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão. **Revista Brasileira de Ortopedia**, São Paulo, v. 37, p.471-476, nov.dez. 2002.

WILMS, M. E. et. al. The effect of sigma phase precipitation at 800°C on the corrosion resistance in sea water of a high allowed duplex stainless steel. **Corrosion science**, v.36, p.871-881, 1994.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000, 149 p.

ZEMPULSKI, P. R. S. **Correlação de propriedades eletroquímicas da fase sigma com propriedades mecânicas e metalográficas em aços inoxidáveis duplex SAF 2205**. 2011. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

ZIMER, A. M. **Estudo da corrosão do aço carbono em meio sulfeto**. 2009. 241 f. Tese (Doutorado em ciências) – Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2009.