



Dissertação de Mestrado

CÁSSIA BARBOSA GOMES

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ROTA DE PROCESSAMENTO NA RESISTÊNCIA
MECÂNICA E À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803**

Belo Horizonte

2020

CÁSSIA BARBOSA GOMES

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ROTA DE PROCESSAMENTO NA RESISTÊNCIA
MECÂNICA E À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na linha de pesquisa de de pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Wellington Lopes

Coorientadora: Prof^a. Dra. Elaine Carballo Siqueira Corrêa

BeloHorizonte

2020

G633a Gomes, Cássia Barbosa.
Análise da influência da rota de processamento na resistência mecânica e à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 / Cássia Barbosa Gomes. - 2020.
146 f. : il. , fotos, grafs. , tabs.

Orientador: Wellington Lopes.
Coorientadora: Elaine Carballo Siqueira Corrêa.
Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2020.
Bibliografia.

1. Aço inoxidável duplex. 2. Aço – metalurgia. 3. Resistência de materiais. 4. Corrosão. I. Lopes, Wellington. II. Corrêa, Elaine Carballo Siqueira. III. Título.

CDD: 620.112



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 DA ROTA DE
PROCESSAMENTO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA E À
CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803”

Autora: Cássia Barbosa Gomes

Orientador: Prof. Dr. Wellington Lopes

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Wellington Lopes (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Elaine Carballo Siqueira Corrêa (COORIENTADORA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Vanessa de Freitas Cunha Lins
Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte, 20 de Fevereiro de 2020.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Ismael e Cida, que sempre acreditaram em mim e me deram forças para sempre continuar lutando pelos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo prazer de viver na família maravilhosa que tenho e por me dar forças e esperança, sendo meu alicerce, em todos os momentos que passei.

Ao meu anjinho que me deu as 10 semanas mais maravilhosas desse ano, obrigada por cuidar da mamãe e não deixar que ela desista da vida.

Aos meus pais e minhas irmãs, Carol e Nicololy, por todo apoio na minha caminhada e por sempre estarem dispostos a me consolar, escutar e ajudar.

À minha vó Nicolina por ser um anjo na minha vida e por permanecer em meus pensamentos. Você faz tanta falta Vó!

Ao meu namorado Fernando por todo o apoio, carinho e suporte em todos os dias desses 11 anos juntos.

Ao meu orientador Prof. Dr Wellington Lopes pela orientação, pelo seu comprometimento, amizade, por ser tão paciente, compreensivo e prestativo. Obrigada Prof. por ter acreditado que conseguiria entregar meu trabalho e confiado em mim!

À minha co-orientadora Prof^a Dra. Elaine Carballo, por ser um exemplo íntegro de professora em que me espelho todos os dias e por ser tão amorosa, amiga e atenciosa.

Agradeço a Prof. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins, Dra. Renata Braga Soares, ao mestre Ricardo Adriano Dorledo e a mestra Jorgimara Braga pela disponibilidade em ajudar na execução dos ensaios de corrosão.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcello Dumont por toda ajuda, suporte e disponibilidade em ajudar ao longo desses 2 anos.

A todos do DEMAT e POSMAT, principalmente aos amigos do laboratório de metalografia, em especial a Bárbara Pena e Eduardo, também as secretárias, amigas da limpeza, funcionários da mecânica e da manutenção, em especial ao Carlinhos, Geraldinho, Rogério e Marineti, que me auxiliaram neste trabalho e que também fizeram as tardes serem mais divertidas.

De tudo ficaram três coisas...
A certeza de que estamos começando...
A certeza de que é preciso continuar...
A certeza de que podemos ser
interrompidos antes de terminar...
Façamos da interrupção um caminho novo...
Da queda, um passo de dança...
Do medo, uma escada...
Do sonho, uma ponte...
Da procura, um encontro!
Fernando Sabino

RESUMO

Os aços inoxidáveis austenoferríticos (aços duplex) possuem aplicações específicas devido à combinação de elevada resistência mecânica e boa resistência à corrosão. Porém, quando submetidos ao aquecimento, tipicamente entre 300°C a 1050°C, é possível a formação de fases secundárias que são indesejáveis, como a fase sigma (σ), que ocasiona o aumento da resistência mecânica acompanhado pela diminuição da ductilidade e da resistência à corrosão. Neste contexto, neste trabalho serão investigados os efeitos das condições do tratamento térmico de envelhecimento (adotando as temperaturas de 800°C e 900°C, por 20 e 60 minutos) e da quantidade de pré-deformação em tração (10% e 80% do valor do alongamento uniforme, AU), na resistência mecânica e à corrosão do aço inoxidável duplex do tipo UNS S31803. Para a avaliação da evolução estrutural foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, enquanto as propriedades mecânicas foram investigadas com uso dos ensaios de tração, de flexão e de microdureza Vickers. Por fim, a análise da resistência à corrosão foi feita mediante a análise das curvas de polarização potenciodinâmica e também pelo ensaio de imersão em meio aquoso durante um período de 10 meses. A precipitação da fase sigma ocorreu de modo mais intenso para tempos de encharque mais longos, assim como para valores maiores de deformação plástica, ocasionando o endurecimento do material e a diminuição da ductilidade. Verificou-se, ainda, a presença da fase chí (χ) nas amostras que foram apenas envelhecidas a 800°C por 20 minutos e também nas que sofreram pré-deformação de 10% e de 80% de AU, com posterior envelhecimento para as mesmas condições, além da presença da austenita secundária (γ_2) nas amostras pré-deformadas em tração, com exceção das amostras pré-deformadas de 10% de AU e envelhecidas a 800°C por 20 minutos e de 80% de AU para o envelhecimento realizado a 900°C durante 60 minutos. Os resultados indicaram que a quantidade e a morfologia da fase sigma foram os principais fatores que influenciaram a resistência mecânica e à corrosão do aço duplex UNS S31803.

Palavras chave: aço inoxidável duplex, fase sigma, pré-deformação, resistência mecânica, resistência à corrosão.

ABSTRACT

Austenoferritic stainless steels (duplex steels) have specific applications due to the combination of high mechanical strength and good corrosion resistance. However, when subjected to heating, typically between 300 ° C to 1050 ° C, it is possible to form secondary phases that are undesirable, such as the sigma phase (σ), which causes an increase in mechanical strength accompanied by a decrease in ductility and In this context, the effects of heat aging treatment conditions (adopting temperatures of 800° C and 900° C for 20 and 60 minutes) and the amount of pre- strain in tension (10 % and 80% of the value of uniform elongation, AU), on the mechanical resistance and corrosion of the duplex stainless steel UNS S31803. While the mechanical properties were investigated using the Vickers tensile, bending and microhardness tests. Corrosion was carried out by analyzing the potentiodynamic polarization curves and also by immersing it in an aqueous medium for a period of 10 months. The precipitation of the sigma phase occurred more intensely for longer soaking times, as well as for higher values of plastic deformation, causing the material to harden and decrease ductility. There was also the presence of the chi (χ) phase in samples that were only aged at 800 ° C for 20 minutes and also in those that underwent 10% and 80% pre-strain, with later aging for the same conditions, in addition to the presence of secondary austenite (γ_2) in the pre-deformed samples in traction, except for the pre-strained samples of 10% AU aged at 800 ° C for 20 minutes and 80% AU for aging conducted at 900 ° C for 60 minutes. The results indicated that the amount and morphology of the sigma phase were the main variables that influenced the mechanical and corrosion resistance of the UNS S31803 duplex steel.

Keywords: duplex stainless steel, sigma phase, pre-strain, mechanical resistance, corrosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de Schaeffler, indicando a composição química associada aos diferentes grupos de aços inoxidáveis.	25
Figura 2- Microestrutura de um aço duplex atacado com reagente de Behara Modificado.	28
Figura 3- Diagrama TTT para o aço inoxidável duplex UNS S31803 mostrando a precipitação de diferentes fases.	31
Figura 4- Micrografias (MEV) do aço inoxidável duplex UNSS 31803 apresentando as fases intermetálicas chi (χ) e sigma (σ).	33
Figura 5- Distribuição das discordâncias em um grão.	37
Figura 6- Vista frontal de uma gota salina sobre uma chapa de liga ferrosa ao carbono com indicação de reações de corrosão.	39
Figura 7- Forma de ataque eletroquímico mais frequente em aços inoxidáveis duplex.	43
Figura 8- Variação da temperatura crítica de pite para diferentes temperaturas de envelhecimento do aço UNS S31803 (SAF 2205) por 10 minutos, E aplicado = 750mVECS.	44
Figura 9- Representação esquemática de uma corrosão em fresta.	45
Figura 10- Precipitações de carbonetos de cromo ao longo do contorno de grão.	47
Figura 11- Fragilização pelo H ₂ em aço duplex durante um procedimento de soldagem.	49
Figura 12- Curva de polarização potenciodinâmica típica de metal ou liga que apresenta passivação.	51
Figura 13- Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32250 nas condições como recebido, solubilizado a 1150°C, solubilizado a 1150°C e envelhecido por 5 e 10 minutos.	54
Figura 14- Curva típica obtida em um ensaio de polarização cíclica obtida para um aço inoxidável duplex UNS S31803.	56
Figura 15- Curvas de polarização cíclica obtidas para a amostra como estado recebido e envelhecidas a 850°C por 5, 10 e 60 minutos.	57
Figura 16- Fluxograma apresentando a primeira etapa do trabalho.	61

Figura 17- Fluxograma da segunda etapa do trabalho.	61
Figura 18- Ilustração da quantificação da fase sigma no aço inoxidável duplex envelhecido a 900°C, por 60 minutos.	64
Figura 19- Corpo de prova utilizado no ensaio de tração.	66
Figura 20- Montagem da célula eletroquímica para realização do ensaio de polarização potenciodinâmica.	68
Figura 21- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 como recebido.	73
Figura 22- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 após solubilização a 1050°C por 5 minutos e posterior resfriamento em água com gelo.	73
Figura 23- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecidos a 800°C por 20 minutos e resfriado ao ar.	74
Figura 24- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecidos a 800°C por 60 minutos e resfriado ao ar.	75
Figura 25- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecidos a 900°C por 20 minutos e resfriado ao ar.	76
Figura 26- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecidos a 900°C por 60 minutos e resfriado ao ar.	76
Figura 27- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 tracionado, solubilizada a 1050°C por 5 minutos e resfriada em água com gelo.	80
Figura 28- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos, resfriado ao ar.	80
Figura 29- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos, resfriado ao ar.	81
Figura 30- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos, resfriado ao ar.	82
Figura 31- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos, resfriado ao ar.	82
Figura 32- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 20 minutos, resfriado ao ar.	83
Figura 33- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 60 minutos, resfriado ao ar.	84

Figura 34- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 20 minutos, resfriado ao ar e novamente tracionado.	85
Figura 35- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 60 minutos, resfriado ao ar e novamente tracionado.	85
Figura 36- Morfologia da fase sigma em decorrência da temperatura de recozimento.	87
Figura 37- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803.	88
Figura 38- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 800°C por 20 minutos.	88
Figura 39- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 800°C por 60 minutos.	89
Figura 40- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803.	90
Figura 41- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 900°C por 20 minutos.	90
Figura 42- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 900°C por 60 minutos.	91
Figura 43- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 solubilizado e tracionado de 23,78%.	91
Figura 44- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos, resfriado ao ar.	92
Figura 45- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos, resfriado ao ar.	93
Figura 46- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos, resfriado ao ar.	93
Figura 47- Espectros de EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos, resfriado ao ar nas regiões.	94

Figura 48- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos, resfriado ao ar.....	95
Figura 49- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos, resfriado ao ar.....	96
Figura 50- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 20 e 60 minutos, resfriadas ao ar.....	97
Figura 51- Espectro de EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 20 minutos, resfriado ao ar.	97
Figura 52- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 20 minutos, resfriado ao ar.....	98
Figura 53- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 60 minutos, resfriado ao ar.....	99
Figura 54- Espectro de difração de raios X para a amostra como recebido, com identificação dos picos das fases presentes.....	99
Figura 55- Espectro de difração de raios X pra a amostra solubilizada a 1050°C, com identificação dos picos das fases presentes.	100
Figura 56- Espectro de difração de raios X para a amostra envelhecida a 800°C por 20 minutos, com identificação dos picos das fases presentes.....	101
Figura 57- Espectro de difração de raios X para a amostra envelhecida a 800°C por 60 minutos, com identificação dos picos das fases presentes.....	102
Figura 58- Espectro de difração de raios X para a amostra envelhecida a 900°C por 20 minutos, com identificação dos picos das fases presentes.....	102
Figura 59- Espectro de difração de raios X para a amostra envelhecida a 900°C por 60 minutos, com identificação dos picos das fases presentes.....	103
Figura 60- Gráfico de Dureza Vickers das amostras que foram apenas envelhecidas nas temperatura de 800° e 900°C, por 20 e 60 minutos.	104

Figura 61- Comparação dos valores de Dureza Vickers das amostras que foram apenas envelhecidas a 800°C e das amostras que foram pré-deformadas e envelhecidas.....	106
Figura 62- Comparação dos valores de Dureza Vickers das amostras que foram apenas envelhecidas a 900°C e das amostras pré-deformadas e envelhecidas.	107
Figura 63- Gráfico tensão convencional versus deformação convencional das amostras envelhecidas em temperaturas e tempos distintos.....	109
Figura 64- Gráfico tensão convencional versus deformação convencional das amostras que sofreram 2,38% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas.....	111
Figura 65- Gráfico tensão convencional versus deformação convencional das amostras que sofreram 19,02% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas.....	113
Figura 66- Gráfico tensão convencional versus deformação convencional das amostras que sofreram 2,38% a 19,02% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas a 800°C por 20 e 60 minutos.	114
Figura 67- Gráfico tensão convencional versus deformação convencional das amostras que sofreram 2,38% a 19,02% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas a 900°C por 20 e 60 minutos.	115
Figura 68- Gráfico de Tensão em Flexão versus Flecha máxima (mm) obtidas no ensaio de flexão.	116
Figura 69- Curvas de polarização das amostra solubilizada e das amostras envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 e 60 minutos.	118
Figura 70- Micrografia do aço inoxidável duplex envelhecido a 900°C por 20 minutos após o ensaio de polarização potenciodinâmica.	121
Figura 71- Micrografia do aço inoxidável duplex envelhecido a 900°C por 60 minutos após o ensaio de polarização potenciodinâmica.	121
Figura 72- Curvas de polarização das amostras com 2,38% de pré-deformação em tração.	122
Figura 73- Curvas de polarização das amostras com 19,02% de pré-deformação em tração.	122
Figura 74- Evolução do potencial de pite.....	124

Figura 75- Micrografia do aço inoxidável duplex que sofreu 19,02% de pré-deformação e foi envelhecido a 800°C por 60 minutos.	126
Figura 76- Micrografia do aço inoxidável duplex que sofreu 19,02% de pré-deformação e foi envelhecido a 900°C por 20 minutos.	127
Figura 77- Microscopia óptica das amostras de aço inoxidável duplex UNS S31803 em condições distintas após o ensaio de imersão. Ampliação de 200x.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição do aço inoxidável duplex 2205 ou UNS 31803.....	30
Tabela 2- Principais fases secundárias encontradas nos aços inoxidáveis duplex.....	35
Tabela 3- Avaliação qualitativa da taxa de corrosão.....	59
Tabela 4- Condições das amostras que foram imersas em água do mar.	69
Tabela 5- Dados das amostras antes do ensaio de imersão.....	70
Tabela 6- Composição química (%) em massa do aço inoxidável duplex UNS S31803.....	71
Tabela 7- Especificação técnica do aço duplex UNS S31803.....	71
Tabela 8- Composição química da água do mar que foi utilizada no ensaio de imersão.....	72
Tabela 9- Quantificação das fases austenita a e ferrita nas amostras como recebido e solubilizada.....	78
Tabela 10- Quantificação da fase sigma presente nas amostras envelhecidas.....	78
Tabela 11- Quantificação da fase sigma presente nas amostras pré-deformadas e envelhecidas.....	79
Tabela 12- Resumo das propriedades mecânicas da amostra solubilizada e envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 e 60 minutos.....	110
Tabela 13- Resumo das propriedades mecânicas da amostra solubilizada e das amostras que sofreram 2,38% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 e 60 minutos.....	112
Tabela 14- Resumo das propriedades mecânicas da amostra solubilizada e das amostras que sofreram 19,02% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 e 60 minutos.....	114
Tabela 15- Resumo das propriedades mecânicas da amostra solubilizada e envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 e 60 minutos.....	117
Tabela 16- Parâmetros de corrosão da amostra solubilizada e das envelhecidas.....	119
Tabela 17- Parâmetros de corrosão das amostras que sofreram 2,38% e 19,02% de pré-deformação em tração.....	123
Tabela 18- Dados de perda de massa das amostras.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AU - Alongamento uniforme
- CCC - Cúbica de corpo centrado
- CFC - Cúbica de face centrada
- CTP - Temperatura crítica de pite
- DRX - Difração de raios X
- EDS - Espectroscopia de energia dispersiva
- LE - Limite de escoamento
- LRT - Limite de resistência à tração
- MO - Microscopia óptica
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- OCP - Potencial de circuito aberto
- PIB - Produto interno bruto
- TCC - Tetragonal de corpo centrado

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Ferrita

γ - Austenita

γ_2 - Austenita secundária

χ - Fase Chi

σ - Fase sigma

δ - Ferrita delta

$^{\circ}\text{C}$ - graus Celsius

% - por cento

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ - microAmperes por centímetros ao quadrado

mm - milímetros

cm/hora - centímetros por hora

mm/ano - milímetros por ano

logi - logarítmo da corrente

E - potencial

V - Volts

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
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 Tipos de aços inoxidáveis	24
3.1.2 O Aço inoxidável duplex	27
3.1.3 Precipitação de fases intermetálicas no aço inoxidável duplex	30
3.2 Deformação plástica	35
3.2.1 A deformação plástica nos aços inoxidáveis duplex	36
3.3 O fenômeno de corrosão	38
3.3.1 Heterogeneidades responsáveis pela corrosão eletroquímica	41
3.3.2 Tipos de corrosão em aços inoxidáveis	42
3.3.2 Ensaio para avaliação da resistência à corrosão	50
3.3.2.1 Polarização potenciodinâmica	50
3.3.2.3 Polarização cíclica	55
3.3.2.3 Ensaio por imersão	58
4 MATERIAL E MÉTODOS	60
4.1 Material	60
4.2 Descrição geral do trabalho a ser desenvolvido	60
4.3 Tratamento Térmico	62
4.5 Caracterização Estrutural	62
4.5.1 Microscopia óptica (MO)	62
4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63

4.5.3 Difração de raios X (DRX)	63
4.5.4 Quantificação de fases presentes nas amostras	64
4.6 Caracterização Mecânica.....	65
4.6.1 Ensaio de Microdureza Vickers (HV)	65
4.6.2 Ensaio de tração	65
4.6.3 Ensaio de flexão	66
4.7 Avaliação da resistência à corrosão.....	67
4.7.1 Ensaio de polarização anódica potenciodinâmica	67
4.7.2 Ensaio de imersão	68
5 RESULTADOS e DISCUSSÃO	71
5.1 Análise da composição química.....	71
5.2 Caracterização Estrutural.....	72
5.2.1 Microscopia Óptica	72
5.2.1.1 Microscopia óptica das amostras solubilizadas e envelhecidas	72
5.2.1.2 Microscopia óptica das amostras pré-deformadas/envelhecidas.....	79
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura	86
5.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura da amostra solubilizada e das envelhecidas.....	86
5.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura das amostras que sofreram pré-deformação/envelhecimento.....	91
5.2.3 Difração de raios X	99
5.2 Caracterização mecânica.....	103
5.2.1 Ensaio de Microdureza Vickers	104
5.2.1.1 Dureza Vickers da amostra solubilizada e envelhecida.....	104
5.2.2 Ensaio de tração	108
5.2.3 Ensaio de flexão	115
5.3 Avaliação da resistência à corrosão.....	117
5.3.1 Ensaio de polarização anódica potenciodinâmica	117

5.3.2 Ensaio de imersão	127
6 CONCLUSÕES	131
7 REFERÊNCIAS.....	134

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeno ferríticos (aços inoxidáveis duplex) são amplamente utilizados nas indústrias química, petroquímica, de energia elétrica, de óleo e gás, para a fabricação de vários instrumentos como tubos, instrumentos usados em sistemas de incêndio, plantas de dessalinização, equipamentos para controle de poluição, construção de pontes, poços, bombas, tanques de transpote e armazenamento de material corrosivo (REICK; POHL; PADILHA, 1992; CHARLES, 2008). Seu amplo emprego é associado à sua habilidade em combinar alta resistência mecânica e à corrosão, propriedades essas comumente requisitadas nesses ambientes agressivos, que demandam materiais que possuam tais características excepcionais (REICK; POHL; PADILHA, 1992; MARIANO et al., 2006). O aço inoxidável duplex mais utilizado nas indústrias química e petroquímica, onde é frequentemente utilizado em aplicações “*offshore*”, é o UNS S31803, conhecido industrialmente também como SAF 2205, assunto desse trabalho, devido à sua elevada resistência à corrosão, quando comparada aos de outros aços inoxidáveis presentes no mercado (TSAI; CHEN, 2000; EZUBER et al., 2007).

A elevada resistência à corrosão dos aços duplex somente é associada ao balanceamento das fases ferrita (α) e austenita (γ), adquirido por meio do tratamento térmico de solubilização e também pela adição de elementos de liga como o molibdênio, níquel, cromo e nitrogênio (MARTINS; CASTELETTI, 2008; CHARLES, 2008; LOUREIRO, 2010). Devido à presença destes elementos de liga na microestrutura e ao aquecimento dos aços duplex em faixas de temperaturas entre 300°C a 1050°C seja durante etapas necessárias ao processamento ou durante o uso, (SILVA, 2010), alterações microestruturais importantes podem ocorrer que comprometem as propriedades mecânicas, como o aumento da resistência mecânica e a redução da resistência à corrosão destes aços (IACOVIELLO et al., 2005; SIEURIN; SANDSTRÖN, 2007; ZHANG et al., 2018).

Tais alterações metalúrgicas estão relacionadas, principalmente, à decomposição eutetóide da ferrita (α) na fase sigma (σ) e austenita secundária (γ_2), uma vez que a fração volumétrica da ferrita diminui com o avanço do envelhecimento, mostrando o seu consumo devido à formação da fase σ ; à presença de fase chi (χ) e à precipitação de carbonitretos ou nitretos de cromo, dependendo dos percentuais de

cromo (Cr), carbono (C), nitrogênio (N), molibdênio (Mo) e tungstênio (W) da liga austeno ferrítica (MAEHARA et al., 1983; BRANDI; PADILHA, 1990; IACOVIELLO et al., 2005; ABRA-ARZOLA et al., 2018).

A fase σ é a responsável pelos maiores danos ao material, devido à fragilidade que a mesma causa quando precipitada em um aço inoxidável duplex. Teores superiores a 3% causam fragilidade no aço, devido ao consumo de ferrita para a sua formação (RALSTON; BIRBILIS; DAVIES, 2010; TAVARES, et al., 2010; KRAUSS, 1990; MARTINS; CASTELETTI, 2008). O seu aparecimento pode reduzir consideravelmente a tenacidade e o limite de escoamento, além disso, afeta a resistência à corrosão destes aços por ser rica em elementos como cromo e molibdênio, e portanto, causar empobrecimento destes elementos nas regiões vizinhas à sua formação (SOLOMON; DEVINE, 1982; BRANDI; PADILHA, 1990; NILSSON, 1992). Essa fase possui uma elevada fração volumétrica e se expande rapidamente quando comparada às outras fases também formadas como a fase χ e nitretos metálicos.

Análoga à formação da fase σ , a fase χ é rica em molibdênio e forma-se normalmente entre 700°C e 900°C. Nilsson (1992) e Wessman (2010) confirmam que essa fase ocasiona a mesma fragilidade que a fase sigma, entretanto, o estudo detalhado do efeito deletério de χ separadamente é difícil de ser realizado, uma vez que essa fase se decompõe rapidamente em fase σ .

Nitretos de cromo do tipo Cr_2N e CrN também se formam na faixa de temperatura entre 600°C e 1000°C durante o resfriamento rápido ou após o envelhecimento isotérmico (NILSSON, 1992), e assim como σ e χ , o seu surgimento pode ocasionar o empobrecimento de cromo nas regiões próximas à sua formação.

A fase sigma e as outras citadas podem ser dissolvidas a partir de aquecimento a elevadas temperaturas ou pela incorporação de alguns elementos de liga. O tempo de tratamento e a temperatura utilizada serão determinados de acordo com o material a ser tratado (SEDRIKS, 1996).

Outro fato de interesse é o efeito provocado pela deformação plástica no aço inoxidável duplex, como um possível aumento da resistência mecânica do material que experimenta essa deformação sem a perda de ductilidade (SILVEIRA et al., 2017). Isso só é possível devido ao fenômeno de encruamento sofrido pelo material durante a deformação, mas ocasiona como consequência, a diminuição da ductilidade

do material (REED-HILL, 1982). Melhorar a resistência mecânica de um material sem a perda da ductilidade é difícil, mas com as alterações corretas quanto à composição química do material e à quantidade de deformação plástica aplicada ao material é possível a junção dessas duas características tão requisitadas (CHARLES, 2007).

Dessa forma, o controle da precipitação das fases secundárias, da quantidade de deformação plástica imposta a um material e o estudo das variáveis que afetam a resistência à corrosão destes aços, permite a criação de mecanismos para aumentar a resistência mecânica e minimizar as taxas de corrosão em ambientes mais agressivos (MARIANO et al., 2006). Os eventuais efeitos causados pela deterioração do material custam cerca de 5% da receita de uma nação industrializada com a prevenção da corrosão e na manutenção ou na substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão (CALLISTER; RETHWISH, 2012).

Este trabalho foi desenvolvido a partir do estudo da influência das rotas de processamento termomecânicas na resistência mecânica e à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803, mediante a análise da evolução microestrutural, das propriedades mecânicas e da resposta quanto a resistência à corrosão com uso de curvas de polarização e ensaio por imersão total em água do mar.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a influência das condições adotadas para o tratamento térmico de envelhecimento (temperatura e tempo), do modo e da quantidade de deformação plástica na resistência mecânica e à corrosão do aço do aço inoxidável austeno ferrítico (duplex) UNS S31803 (SAF 2205).

2.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a influência da temperatura e do tempo de envelhecimento, do estado inicial das amostras do aço UNS S31803 (solubilizado e recebido) no aparecimento das fases secundárias;
- b) Investigar o efeito do modo de deformação plástica (tração e flexão) na resistência mecânica e à corrosão do aço UNS S31803;
- c) Estudar o comportamento mecânico do aço UNS S31803 após os tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento, com e sem pré-deformação em tração;
- d) Investigar o efeito da quantidade de pré-deformação em tração (deformação efetiva de 10% e 80% do valor do alongamento uniforme) na resistência mecânica e à corrosão do aço UNS S31803;
- e) Analisar o efeito do tratamento térmico de envelhecimento e da quantidade de pré-deformação em tração na resistência à corrosão do aço UNS S31803 com uso dos ensaios de corrosão (polarização potenciodinâmica e de imersão).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas metálicas compostas de ferro, carbono e mínimo de 12% de cromo, podendo ainda conter elementos como níquel, molibdênio, silício, nitrogênio, que conferem características aos aços inoxidáveis sem alterar suas microestruturas e propriedades finais (COLPAERT, 2008). O desenvolvimento desses aços possibilitou um grande avanço na fabricação de materiais com elevada resistência a corrosão, combinada com boa resistência mecânica, tenacidade, ductilidade, resistência ao desgaste, resistência à fluência e fácil conformabilidade. (COLPAERT, 2008; TOTTEN, 2007). As aplicações dos aços inoxidáveis variam amplamente, sendo utilizados desde utensílios domésticos a veículos espaciais (LO; SHEK; LAI, 2009)

A elevada resistência à corrosão só é possível devido à presença de um filme fino aderente e contínuo de óxido hidratado presente na superfície do metal, formado em poucos segundos ou minutos quando exposto ao ar ou em meio oxidante. Esse filme é composto principalmente de cromo, uma vez que este é facilmente oxidado, mas também pode ser composto por outros elementos químicos, a depender da composição química do aço inoxidável e do pH do meio no qual está exposto (OLSSON; LANDOLT, 2003)

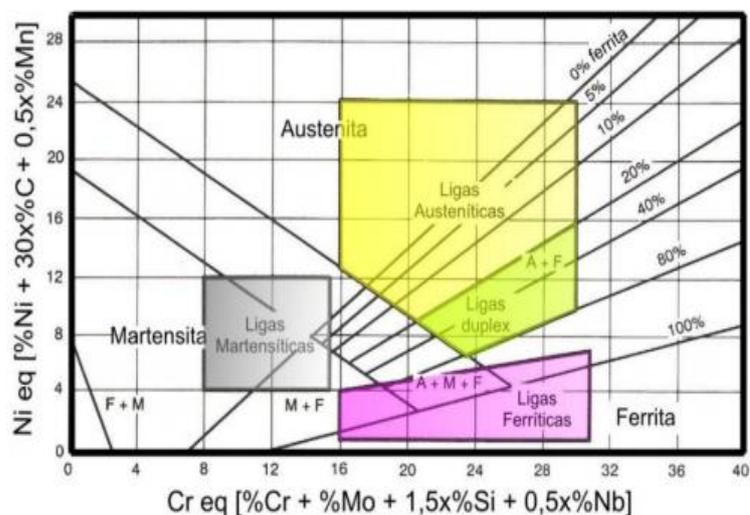
3.1.1 Tipos de aços inoxidáveis

Dentre os tipos de aços inoxidáveis existentes, a classificação é feita de acordo com a fase constituinte predominante na sua microestrutura, sendo designados como: aços inoxidáveis martensíticos, ferríticos, austeníticos, austeno ferríticos (também conhecido como aços inoxidáveis duplex) e aços inoxidáveis endurecidos por precipitação (COLPAERT, 2008), possuindo diferentes propriedades e aplicações particulares (LO et al., 2009).

As várias classes de aços inoxidáveis estão representadas na Figura 1 que apresenta o diagrama de Schaeffler. Esse diagrama é frequentemente usado para retratar o efeito de diferentes elementos de liga na microestrutura dos aços inoxidáveis. Pequenas adições dos mesmos alteram a quantidade de ferrita presente

na liga. O efeito dessa pequena adição pode ser vista de acordo com o teor de $Cr_{\text{equivalente}}$ e $Ni_{\text{equivalente}}$, que reflete nos efeitos estabilizadores de ferrita ou austenita (SHEK et. al., 1996). Pode-se também observar as fronteiras de campos das fases austenita, ferrita e martensita em termos de níquel e cromo equivalentes, à temperatura ambiente, após resfriamento brusco a partir de temperaturas na faixa de 1100°C (OCHOA, 2007).

Figura 1- Diagrama de Schaeffler, indicando a composição química associada aos diferentes grupos de aços inoxidáveis.



Fonte: OCHOA, 2007.

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas compostas basicamente de carbono e um teor de cromo entre 10,5% a 18%. O teor de carbono desses aços pode ultrapassar 1,2%, possibilitando a formação de uma estrutura martensítica após o endurecimento por têmpera, da fase austenítica. Além disso, a presença de um teor cada vez mais elevado de carbono, garante a esse aço uma elevada resistência mecânica ainda que prejudicando sua ductilidade e tenacidade (CARBÓ, 2001). Esses aços só resistem à corrosão em ambientes não muito agressivos quando adicionado pequenas quantidades de níquel à sua composição. Elementos como o nióbio, silício, tungstênio e vanádio podem ser adicionados para modificar a temperabilidade. O enxofre e o selênio podem ser adicionados para melhorar a usinabilidade (ASM Metals Handbook, 2005). Os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados principalmente em peças de motores a jato, canos de rifles, mancais, eixos e em materiais cirúrgicos (CALLISTER, 2007).

Os aços inoxidáveis ferríticos não são submetidos a tratamentos térmicos como os martensíticos, sendo assim endurecidos a frio devido ao baixo teor de carbono presente nesse aço, cerca de 0,2%. São compostos essencialmente de ferro e altos teores de cromo, que podem chegar a 30% e podem conter adição de elementos como molibdênio, silício, alumínio, titânio e nióbio que irão conferir características peculiares a esse aço inoxidável, como sua alta resistência à corrosão sob tensão em meios clorados e boa ductilidade (ASM Metals Handbook, 2005). Esses aços são frequentemente utilizados em componentes de exaustão automotivos, tanques para pulverizadores agrícolas, válvulas submetidas a altas temperaturas e câmeras de combustão (CALLISTER, 2007). Apesar de sua alta resistência à corrosão sob tensão, esses aços possuem maior susceptibilidade a corrosão intergranular devido a precipitação de carbonetos de cromo próximos as interfaces dos contornos de grão da ferrita/austenita (BOTTON, 2008).

O aço inoxidável austenítico se difere dos aços martensíticos e ferríticos por apresentarem cerca de 8% de níquel na sua composição, além de um teor mínimo de 16% de cromo e máximo de 0,15% de carbono. Esse aço recebeu o nome de austenítico por apresentar essa fase estável até em temperaturas inferiores à ambiente e assim como os aços ferríticos, são endurecidos por trabalho a frio. (CARBÓ, 2008). Esses aço representam cerca de 60% de utilização no mercado mundial, principalmente os denominados de AISI 304/304L e 316/316L (FARIA et. al., 2010) por apresentarem excelente ductilidade, capacidade de conformação e tenacidade, mesmo quando submetidos a baixas temperaturas. Elementos como molibdênio e nióbio podem ser adicionados para melhorar sua resistência a corrosão. Titânio e nióbio estabilizam o carbono, sendo assim adicionados para impedir a corrosão intergranular nos aços inoxidáveis austeníticos, tão frequente em aços ferríticos (SOUZA, 2012).

Aços endurecidos por precipitação são ligas de ferro-cromo-níquel-molibdênio que contém elementos como cobre, titânio ou alumínio que atuam como endurecedores dos compostos intermetálicos. São aços soldáveis, deformáveis, possuem alta resistência mecânica como os martensíticos e boa resistência à corrosão como os austeníticos (CARBÓ, 2001).

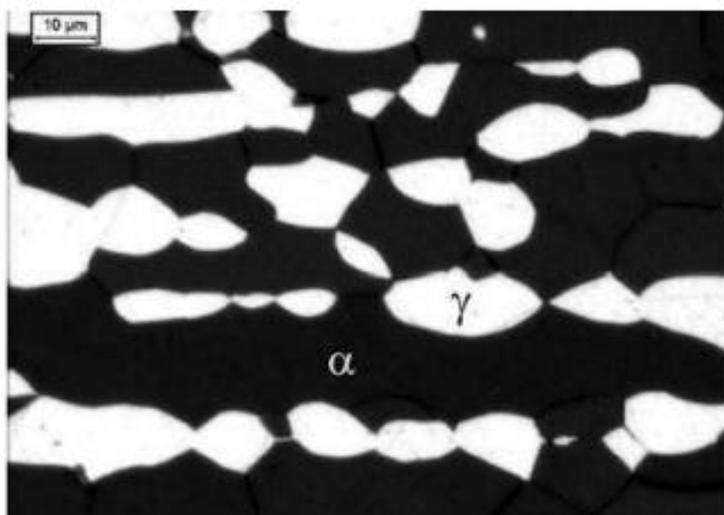
3.1.2 O Aço inoxidável duplex

Segundo Liljas et al. (2008), as primeiras aplicações utilizando os aços inoxidáveis duplex ocorreram no ano de 1930 mas apenas 30 anos depois começaram a se expandir no mercado mundial. Essa expansão ocorreu devido à escassez das minas de níquel, então incorporados nas outras classes de aços inoxidáveis para o aumento da resistência a corrosão dos mesmos, o que ocasionou a elevação de seus preços e a necessidade de um material economicamente viável com maior resistência a corrosão (ALVAREZ-ARMAS, 2008). Apesar de possuir boas características demandadas por aplicações na época, os aços duplex apresentavam desvantagens nas regiões soldadas. A solução só foi encontrada na década de 1980, com a invenção do processo de refino utilizando argônio e oxigênio, ampliando a utilização desta nova geração de aços inoxidáveis duplex com a introdução de nitrogênio como elemento de liga. A incorporação de nitrogênio tornou possível a utilização dos aços inoxidáveis duplex em tubulações de linha de gás e aplicações nas plataformas *off shore* devido à alta resistência a corrosão por cloretos, boa trabalhabilidade e alta resistência mecânica (Revista IMO, 2009).

Habitualmente aceita-se que as propriedades excepcionais dos aços duplex só podem ser atingidas devido a estrutura bifásica existentes nesses aços, em proporções bem semelhantes de austenita e ferrita (GUNN, 2003; MUTHUPANDI et al., 2003; ALVAREZ-ARMAS, 2008; CHARLES, 2008). Para formação de uma estrutura bifásica, é necessário um equilíbrio entre os componentes da liga. Esses aços são compostos basicamente por cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio. O teor de cromo varia em uma faixa de 20% até 30%, enquanto o níquel apresenta valores que vão de 5% até 10%. O carbono está presente em porcentagens abaixo de 0,3% (NOBLE, 1996; ZHANG, et al., 2012). Elementos como o cromo e o molibdênio são adicionados nos aços inoxidáveis para estabilizar a ferrita (de estrutura cristalina CCC), em contrapartida o níquel e nitrogênio estabilizam a austenita (de estrutura cristalina CFC) (MORAIS; SANTOS; MAGNABOSCO, 2012) assim sendo possível o balanço estrutural desses microconstituintes, conferindo uma elevada resistência à corrosão desses aços (ASM Metals Handbook, 2005).

A Figura 2 ilustra a microestrutura comum de um aço duplex UNS S31803 solubilizado e atacado com Behara, onde observa-se as ilhas de austenita (γ , CFC) em uma matriz de ferrita (α , CCC) (SANTOS, 2010).

Figura 2- Microestrutura de um aço duplex atacado com reagente de Behara Modificado.



Austenita (γ); Ferrita (α)
Fonte: SANTOS, 2010.

Segundo Donik et al. (2009), a elevada resistência mecânica dos aços inoxidáveis duplex não é decorrente apenas do balanço da fração ferrita/austenita, mas também do nitrogênio encontrar-se como solução sólida intersticial presente na composição química do aço. Já a alta resistência à corrosão, tanto uniforme quanto localizada, assim como resistência à formação de pite e trincas por corrosão sob tensão em meios contendo cloretos, pode ser relacionada com o alto teor de cromo e à presença de molibdênio e nitrogênio na sua composição química, embora os mesmos não sejam imunes à corrosão sob tensão.

De acordo com Lippold e Kotecki (2005), os aços inoxidáveis duplex são mais caros que os austeníticos como consequência do custo do processamento final, mas, apresentam limite de escoamento duas a três vezes maior que os aços inoxidáveis austeníticos, devido à grande quantidade de interfaces ferrita/austenita. Esse acréscimo da resistência mecânica desses aços, quando comparado com outros tipos de aços inoxidáveis, possibilita a utilização de uma seção menor, ou seja, paredes mais finas, para o mesmo valor de carregamento mecânico, ocasionando assim, a redução do peso e dos custos na fabricação de plataformas de exploração de petróleo (CHARLES, 2008; SILVA; MEI, 2010).

Os aços inoxidáveis duplex podem ser classificados em diferentes classes de acordo com sua composição química, refletindo diretamente na sua resistência à corrosão por pites, sendo elas: Lean Duplex (também conhecidos como aços de baixa liga), Duplex Convencionais e Super Duplex (alta liga). Foi ainda descoberta uma nova

subclasse com uma resistência à corrosão e uma vida em fadiga mais elevada, quando aumentou-se a incorporação de cromo e de nitrogênio nesses aços (CHAI et al., 2009), denominada de aços inoxidáveis Hiper Duplex (TAVARES et al., 2010).

Para distinguir essas diferentes classes de aços inoxidáveis duplex, utiliza-se o coeficiente que equivale à resistência do material à corrosão por pite, conhecido como PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*). Este parâmetro é calculado pela adição das porcentagens em massa dos elementos cromo, molibdênio e nitrogênio, que afetam diretamente a resistência à corrosão por pites (NILSSON, 1992; SPEIDEL, 2005; KIM et al., 2012). Assim, o parâmetro PREN pode ser obtido de acordo com a Equação (1):

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3. (\%Mo) + 16. (\%N) \quad (1)$$

Destaca-se que coeficientes de PREN abaixo de 30 são característicos do Lean Duplex, entre 30 e 40 são dos aços inoxidáveis duplex convencionais (mais utilizados pelas indústrias) e valores superiores a 40 constituem a classe dos Super Duplex (GUNN, 2003). O Hiper Duplex, os aços duplex mais recentes no mercado, possuem valores de PREN superiores a 50 (WASSERMAN et al., 2010).

O PREN é amplamente empregado nas indústrias como referência para seleção de aços inoxidáveis para diferentes aplicações. Devido ao fato dos elementos de liga não estarem distribuídos igualmente na ferrita e na austenita, o PREN de cada fase pode então variar, o que torna uma das fases menos resistente à corrosão que a outra (SPEIDEL, 2005; KIM et al., 2012; CHEN et al., 2012). Outra desvantagem do PREN é que não leva em consideração o pH, a influência da microestrutura, o acabamento superficial, a temperatura e o teor de inclusões e precipitados na microestrutura do material, condições que influenciam a resistência à corrosão por pites (SICUPIRA, 2015).

Análogo ao PREN, a temperatura limite acima da qual a nucleação e crescimento de pites estáveis é favorecido, denominada de CPT (temperatura crítica de pite), é um fator importante a ser considerado. Quanto maior a CPT, maior é a resistência à corrosão por pites do material, a qual pode ser drasticamente afetada com a formação de fases secundárias, que causam fragilidade ao material. Assim, contrário ao PREN que depende somente da composição química, a CPT está relacionada também com a microestrutura do material. Um material que apresenta a

formação de fases deletérias, irá possuir uma deficiência em teor de Cr, Mo ou N, ocasionando uma baixa CPT (NASCIMENTO et al., 2008).

Técnicas potencioestáticas e potenciodinâmicas podem ser aplicadas em aços duplex para a determinação de sua CPT. A técnica mais aplicada é padronizada pela ASTM G150, onde um potencial fixo de 0,7V é aplicado ao eletrodo de trabalho, em solução de NaCl 1M, onde faz-se o acompanhamento da densidade da corrente e controla-se a variação de temperatura em 1°C/min. Quando a densidade da corrente atinge um valor de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e permanece por no mínimo 60 segundos nesse valor, esse será então o valor da CPT. Menores valores de CPT demonstram que o aço é menos resistente à corrosão e quanto maior a CPT, maior é a resistência à corrosão por pites do material.

Uma desvantagem da utilização dos aços inoxidáveis duplex é o surgimento de fases indesejáveis após endurecimento por precipitação (envelhecimento isotérmico), que podem causar alterações nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão, apesar de um aumento na dureza. A principal fase que se forma é a fase sigma (σ), rica em cromo e molibdênio (BRANDI; PADILHA, 1990), que se forma no envelhecimento em temperaturas entre 600°C a 1000°C ((SOLOMON; DEVINE, 1982; NILSSON, 1992; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

O aço inoxidável duplex mais utilizado na indústria atualmente é o aço SAF 2205 ou UNS S31803, sua composição química pode ser observada na Tabela 1. Esse aço é responsável por cerca de 85% da produção mundial dos aços inoxidáveis duplex (FARIA et al., 2010; ALVAREZ-ARMAS, 2008).

Tabela 1- Composição do aço inoxidável duplex 2205 ou UNS 31803.

Nome comum	UNS	C Max (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)
2205	S31803	0,03	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	0,1-0,22

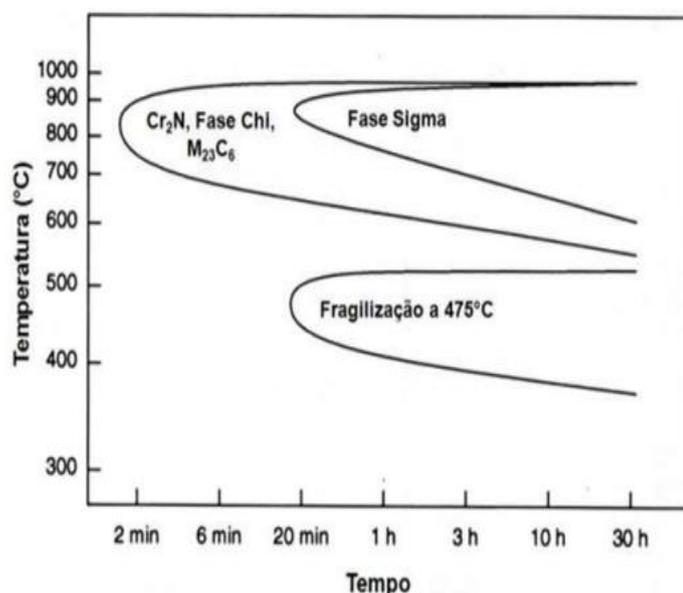
Fonte: Adaptado SILVA; MEI, 2010.

3.1.3 Precipitação de fases intermetálicas no aço inoxidável duplex

De acordo com Tavares et al. (2010), as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superiores exibidas pelos aços inoxidáveis duplex estão associadas com a presença de uma microestrutura composta exclusivamente de

ferrita e austenita em proporção semelhante e da incorporação de uma quantidade considerável de elementos de liga como cromo, molibdênio e nitrogênio. Entretanto, estas propriedades podem ser influenciadas pela ocorrência da precipitação de fases indesejáveis que surgem seja no seu processamento (na etapa de solidificação da liga), ou em tratamentos térmicos subsequentes, ou em processos em que o aço sofre deformação plástica (como laminação ou estampagem), ou nos processos de soldagem e até mesmo devido ao envelhecimento durante o uso, que causam efeitos adversos nas propriedades mecânicas e diminuem a resistência a corrosão do material e, como consequência, a vida útil deste aço. O diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) mostrado na Figura 3 indica algumas das fases susceptíveis de se formarem em um aço duplex UNS S31803 em temperaturas entre 300°C a 1000°C (SEDRIS, 1996; KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999; PADILHA e PLAUT, 2009; ESCRIBA et al., 2010).

Figura 3- Diagrama TTT para o aço inoxidável duplex UNS S31803 mostrando a precipitação de diferentes fases.



Fonte: Adaptado de PADILHA e PLAUT (2009).

Observa-se no diagrama TTT, que na faixa de temperatura entre 800°C e 900°C, após 20 minutos de exposição, pode ocorrer a precipitação da fase sigma (σ), que é resultado de uma decomposição eutetóide da ferrita (α) em fase sigma e austenita secundária (γ_2), sendo a sua ocorrência preferencialmente nas proximidades dos contornos de grão. Em aços inoxidáveis duplex ricos em molibdênio e com um

menor teor de cromo pode ocorrer ainda a precipitação de fase chi (χ) entre 600°C e 950°C. Esta fase se forma nos primeiros minutos do aquecimento e serve como sítio de nucleação para uma posterior formação da fase σ com o decorrer do tempo (CHEN; WENG; YANG, 2002; ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; ESCRIBA et. al., 2009).

A γ_2 apresenta um empobrecimento de cromo, molibdênio e nitrogênio e sua morfologia é distinta da γ original (SHEK et al. 1996). Durante a reação eutetóide da α que resultará em fase σ e γ_2 , o cromo é absorvido e o níquel é difundido para regiões adjacentes dentro da α , assim, a formação da γ_2 é possível em regiões próximas as regiões empobrecidas de cromo (enriquecidas de níquel) dentro da matriz ferrítica (LAI, WONG e LI, 1995).

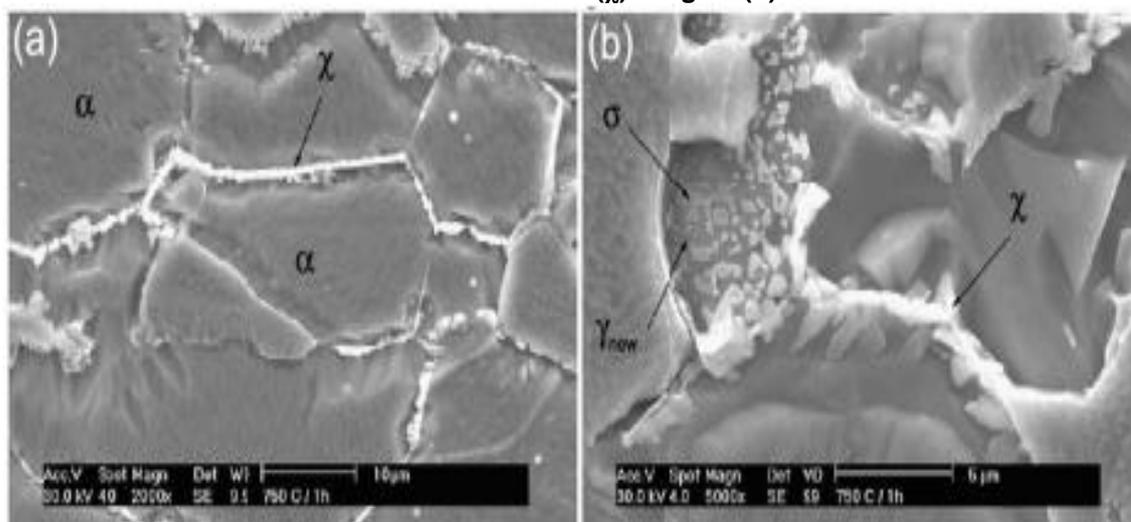
Assim, as fases σ , χ e γ_2 podem ser originadas conforme as reações de transformação ferrítica apresentadas nas Equações (2-4) (TAVARES et al., 2010).



A reação mostrada na equação 2 irá resultar em um produto com microestruturas típicas de crescimento cooperativo (por exemplo, lamelares), enquanto a equação 3 resultará uma microestrutura com morfologia de partículas isoladas. A equação 4 demonstra a transformação da fase χ em fase sigma com o decorrer do tempo (CHEN; WENG; YANG, 2002; BRANDI; PADILHA, 1990; PARDAL et al., 2010).

Na Figura 4 (a) são mostradas as fases intermetálicas χ e σ , em um aço inoxidável duplex UNS S31803, quando envelhecido a 700°C, durante 2 horas e na Figura 4 (b), apresenta-se uma micrografia, onde nota-se a fase χ e a formação da fase σ em detrimento à χ (ESCRIBA, et al., 2009).

Figura 4- Micrografias (MEV) do aço inoxidável duplex UNS 31803 apresentando as fases intermetálicas chi (χ) e sigma (σ).



(a) Ocorrência de χ no contorno de grão ferrítico; (b) Formação de σ em detrimento à χ .

Fonte: ESCRIBA, et al., 2009.

Fatores como composição química, frações volumétricas de austenita e ferrita, deformação plástica prévia e o tamanho de grão da ferrita influenciam diretamente na precipitação dessas fases secundárias (PARDAL et al., 2010). A nucleação da fase sigma é preferencialmente heterogênea, assim, quanto maior o tamanho de grão da ferrita mais demorada será o começo de formação da fase sigma a uma dada temperatura, ou seja, quanto maior o tamanho de grão, menor será a densidade volumétrica de contornos de grão para a nucleação, atrasando assim a formação de σ . Um efeito reverso é causado pela incorporação de Cr e Mo nos aço inoxidáveis. Os maiores teores desses elementos nesses aços provoca à precipitação da fase sigma em tempos inferiores, uma vez que esses elementos são formadores de fases intermetálicas e estabilizadores da ferrita, aumentando assim a fração desses elementos quando a liga é exposta a temperaturas suficientes para a sua precipitação (MACHADO; PADILHA, 1996).

Segundo Sieurin e Sandström (2007), a formação da fase σ se inicia com a difusão do molibdênio e do cromo da ferrita, desestabilizando-a e reduzindo drasticamente a tenacidade do material, a redução de área, o alongamento, o limite de escoamento, além de comprometer a resistência à corrosão por pite e a corrosão em frestas. Segundo Londoño (1997), a taxa de corrosão nos aços inoxidáveis duplex pode aumentar em até oito vezes havendo a presença de fase σ . No processo de transformação de ferrita em fase σ , enquanto a quantidade de cromo na ferrita é

diminuída aos poucos devido a precipitação dos carbetos Cr_{23}C_6 , a redução de molibdênio se dá muito mais rápido, forçando a difusão de molibdênio do interior da matriz ferrítica para o contorno de grão. Assim, o molibdênio pode ser considerado como um importante controlador da precipitação da fase σ . Outras possíveis maneiras de se minimizar a precipitação dessa fase é pela adição de elementos de liga como alumínio, zircônio, tungstênio e estanho ou pelo desenvolvimento de um resfriamento apropriado que minimize o tempo de precipitação dessa fase (YOO et al., 2010).

Também pode ocorrer precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) devido ao aumento do teor de nitrogênio da liga, acarretando em uma diminuição da resistência mecânica e tenacidade (MENEZES, 2005) e ainda diminuindo drasticamente a resistência à corrosão por pites, devido ao empobrecimento de cromo nos contornos de grão e no grão como um todo (GIRALDO, 2001). Outra precipitação deletéria que acarreta a diminuição da resistência a corrosão localizada além de fragilidade do material devido ao empobrecimento de cromo, é a de carbonetos (M_{23}C_6). Essa fase é formada em estágios muito rápidos de envelhecimento, podendo ser formada em menos de um minuto, mas pode ser evitada por um resfriamento rápido do aço (MAGALHÃES; MAGNABOSCO; 2004).

Na Tabela 2 estão resumidas as fases secundárias que podem ser precipitadas nos aços inoxidáveis duplex. Essas fases geralmente coexistem e é muito difícil separar as contribuições relativas de cada fase (NILSON, 1992). Na Tabela 2 são apresentadas a fórmula química, a estrutura cristalina, a temperatura de precipitação e composição química de tais fases.

Tabela 2- Principais fases secundárias encontradas nos aços inoxidáveis duplex.

Fase	Fórmula química	Estrutura cristalina	Temp. de precipitação (°C)	%Fe	%Cr	%Ni	%Mo	Outros
Nitreto de cromo (Cr ₂ N)	Cr ₂ N	Hexagonal	550°C a 1000°C	4,6	85,5	-	4,8	V, N
Carboneto (M ₂₃ C ₆)	-	CFC	550°C a 900°C	35	60	2	3	C
Sigma (σ)	Fe-Cr-Mo	Tetragonal	650°C a 1000°C	55	29	5	11	-
Austenita Secundária (γ ₂)	Fe-Cr-Mo	CFC	600°C a 1000°C	56,8	25,3	11,2	2,4	-
Chí (χ)	Fe ₃₆ -Cr ₁₂ -Mo ₁₀	CCC	700°C a 900°C	56	17	-	27	-

Fonte: FEDELE; BRANDI; LEBRÃO 1999.

3.2 Deformação plástica

A deformação plástica de um material causa um aumento da resistência mecânica do mesmo associado à ocorrência do fenômeno de encruamento (REED-HILL, 1982). Deste modo, conhecer a resistência mecânica de um material e saber como a mesma é influenciada por diferentes parâmetros é essencial para que sejam projetados equipamentos com potências necessárias para a conformação mecânica. Contudo, a ductilidade tem um papel importante quando o material é submetido a uma deformação a quente, sendo essa uma maneira utilizada para alcançar melhores níveis de conformabilidade. Aumentar a resistência mecânica de um material sem a perda da ductilidade é difícil, mas com as alterações corretas da composição química do material e da quantidade correta de deformação plástica é possível a junção dessas duas características tão requisitadas (CHARLES, 2007).

Inúmeras mudanças microestruturais físicas ou morfologias podem ocorrer em um material metálico policristalino que está experimentando uma deformação plástica. Tais mudanças incluem (1) alterações no formato dos grãos; (2) a orientação preferencial dos grãos, que caracteriza uma determinada textura de deformação; (3) um significativo aumento de defeitos cristalinos, principalmente discordâncias e (4) um relativo aumento da área dos contornos de grão por unidade de volume, ocasionado

pelo refino do grão (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004; PADILHA; SICILIANO, 2005).

A deformação plástica é decorrente do movimento de escorregamento das discordâncias, que são defeitos lineares que podem ser gerados naturalmente durante a solidificação dos sólidos cristalinos no interior de um material (CALLISTER, 2007). Os processos de conformação mecânica utilizados pelas indústrias, como laminação a frio e a quente, forjamento, estampagem, podem gerar tal deformação no material. Nesses processos, ocorre um aumento acentuado dos defeitos lineares (discordâncias) e também podem ser formadas novas fases, como a martensita induzida por deformação plástica (PADILHA e SICILIANO, Jr., 2005; CALLISTER, 2007). A densidade e distribuição dos defeitos gerados durante a deformação dependem de fatores característicos de cada liga como a estrutura cristalina, a natureza química, a pureza do metal e o tamanho e forma dos grãos iniciais, além das condições de deformação, ou seja, da temperatura, da quantidade e da taxa de deformação (JONAS; SELLARS; TEGART, 1969).

3.2.1 A deformação plástica nos aços inoxidáveis duplex

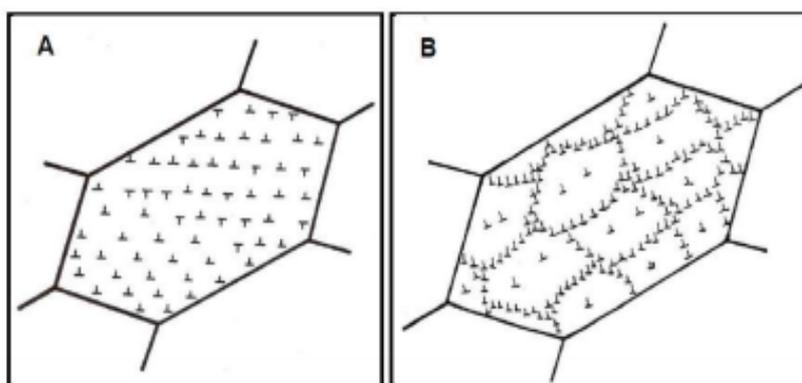
Os aços duplex se destacam por possuir elevada resistência mecânica, quando comparado com outros aços inoxidáveis, devido a estrutura bifásica presente na microestrutura desses aços. As duas fases presentes nos aços inoxidáveis duplex, ferrita e austenita, quando deformadas plasticamente apresentam comportamentos completamente diferentes separadas e existe também, uma interação entre as duas fases durante a deformação plástica (JORGE; BALANCIN, 2010; GAUSS, 2015).

A energia de falha de empilhamento (EFE) é a característica que irá mais afetar a distribuição e densidade de discordâncias. A ferrita, devido a sua estrutura cristalina CCC, possui alta energia de falha de empilhamento e uma grande quantidade de sistemas de deslizamento, apresentando assim uma distribuição de discordâncias mais heterogênea com ligações muito fortes entre elas, fazendo que tenham uma mobilidade grande, facilitando o aniquilamento de discordâncias de sinais opostos e sofrendo menor encruamento. Já a austenita, de estrutura cristalina CFC, apresenta uma maior densidade de discordâncias distribuídas de maneira mais homogênea, porém, com menor mobilidade, possuindo um número menor de sistemas de deslizamento, menor energia de falha de empilhamento, podendo ainda se transformar em martensita, com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado

(TCC). Estas diferenças de EDE e estrutura cristalina, são os principais fatores para que essas fases apresentem comportamentos diferentes durante a deformação plástica. Portanto, para que exista compatibilidade de deformação plástica nas duas fases, há um maior acúmulo de discordâncias na austenita, balanceando o efeito da deformação (REICK; POHL; PADILHA, 1996; LIMA et al., 2002; LO; SHEK; LAI, 2009)

A distribuição das discordâncias no grão ferrítico (de maneira mais heterogênea) e austenítico (de maneira mais homogênea) pode ser observada na Figura 5.

Figura 5- Distribuição das discordâncias em um grão.



(A) Austenítico, de maneira homogênea; (B) Ferrítico, formando células de discordâncias de maneira heterogênea.
Fonte: AGUIAR, 2012.

Uma vez possuindo menor energia de falha de empilhamento, após o endurecimento por deformação plástica, a austenita necessita de uma maior força motriz para a recristalização do que a ferrita. Como o processo de recristalização é difusional e a difusão no caso da ferrita é mais rápida do que na austenita devido a sua maior taxa de difusão, quase 100 vezes maior que da austenita, consequência da sua estrutura cristalina CCC, fases secundárias podem se formar a partir da decomposição da mesma, sendo a mais importante a fase σ (SOUZA, 2008).

Mendonça (2014) avaliou o comportamento mecânico do aço inoxidável duplex UNS S31803 (ou SAF 2205), sob graus de deformação convencional de 20%, 40%, 60% e 80%. Foi observado que a microestrutura se alterou com o trabalho a frio: os grãos deformados se tornaram alongados e adquiriram uma orientação cristalográfica preferencial de acordo com a direção do processo de conformação (BRESCIANI FILHO et. al., 2011).

Mendonça (2014) ainda observou por microscopia óptica após ataque com Behara, que a deformação plástica a frio gera um refinamento na microestrutura do aço laminado. Com relação ao comportamento mecânico foi observado um aumento da dureza do material com o acréscimo da quantidade de deformação mediante uso da microdureza Vickers. No entanto, deve-se salientar que, o aumento da dureza Vickers deve-se ainda ao endurecimento por encruamento, bem como pela formação de fases intermetálicas que acarretam no aumento da resistência mecânica do material (MENDONÇA, 2014).

3.3 O fenômeno de corrosão

Segundo Gentil (2007), a deterioração de um determinado material metálico devido a ação química ou eletroquímica do meio agressivo ao qual o material está exposto associada ou não à trabalhos mecânicos, pode ser definido como o fenômeno determinado de corrosão. A deterioração ocasionada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional é capaz de criar alterações deletérias no material, tanto superficialmente como internamente, como por exemplo: modificações estruturais, desgaste ou variações químicas, tornando-o impróprio para o uso. Essas alterações causam prejuízos enormes em todo o mundo, cerca de 100 bilhões de dólares por ano, tornando assim o combate à corrosão um fator de grande relevância a ser apontado na fase de projeto de grandes instalações industriais (ZHANG, 2006). Estima-se que aproximadamente 5% do Produto Interno Bruto (PIB) das nações industrializadas são gastos na prevenção, manutenção e substituição de produtos perdidos ou contaminados por reações de corrosão (CALLISTER, 2002; LIMA, 2007).

Segundo Wolyneec (2003), Gentil (2007) e Fontana (2010), o fenômeno de corrosão metálica ocorre de maneira espontânea e é decorrente da movimentação de íons pelo eletrólito, normalmente aquoso, resultando em uma reação eletroquímica. O fenômeno da corrosão dos metais pode ser classificado em quatro grupos, a depender do meio (WOLYNEC, 2003):

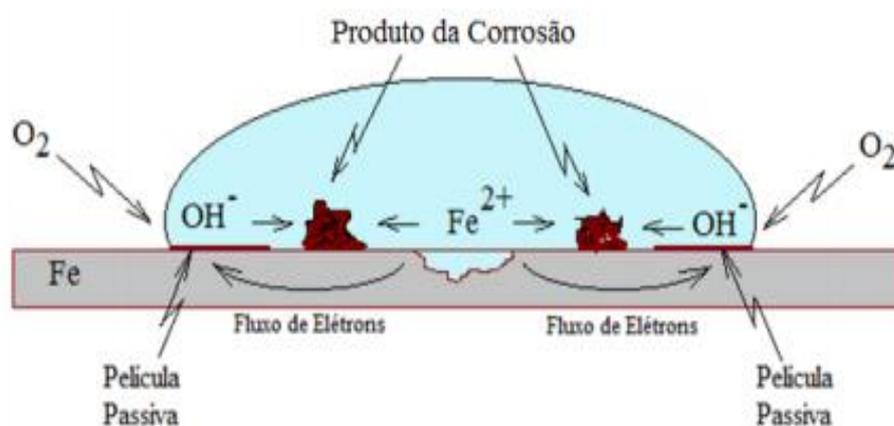
- a) Corrosão em meio aquoso;
- b) Corrosão em meio aquecido;
- c) Corrosão em meios orgânicos;
- d) Corrosão por metais líquidos.

A corrosão em meio aquoso é responsável por cerca de 90% das incidências do fenômeno, a corrosão em meio aquecido é a segunda de maior incidência, cerca de 8% e as corrosões em meios orgânicos e metais líquidos, cerca de 1% cada. O entendimento do fenômeno de corrosão em meio aquoso deve ter especial destaque neste trabalho pelo fato dos aços inoxidáveis duplex serem escolhidos para serem aplicados principalmente em ambientes que estarão expostos a alguma umidade, devido a elevada resistência à corrosão destes aços (WOLYNEC, 2003).

A umidade somada com a presença de sais e gases poluentes originam uma solução eletrolítica, ou seja, uma solução que contém íons. Esta solução carregada ionicamente é denominada de eletrólito, uma vez que é condutora de eletricidade, assim, na corrosão úmida o material metálico, denominado de eletrodo, está em contato com um eletrólito (GEMELLI,2001). Portanto, torna-se essencial a compreensão dos fundamentos da eletroquímica em meio aquoso, uma vez que as reações de oxidação e redução estão implicadas em um processo corrosivo.

Como citado por Wolyneec (2003), a partir da experiência clássica realizada por Evans, onde considera-se para efeito de análise, uma gota de água salina sobre uma superfície de uma chapa de liga ferrosa (como ilustrado na Figura 6) obtêm-se as reações correspondentes que frequentemente ocorrem em um processo corrosivo depois de um determinado tempo.

Figura 6- Vista frontal de uma gota salina sobre uma chapa de liga ferrosa ao carbono com indicação de reações de corrosão.



Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2003.

A partir da análise da figura 6 é possível observar a ocorrência de uma reação anódica, além de uma oxidação na região central da chapa, onde houve perda de material, pois há formação de íons ferrosos e a liberação de elétrons, conforme indicado na Equação (5).



A região de maior concentração de oxigênio está localizada no contorno da gota, ocasionando assim uma reação catódica, ao contrário da região central, provocando redução do material, Equação (6):

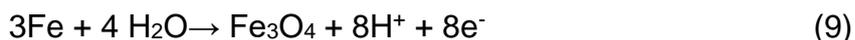


Os elétrons que irão reagir com o oxigênio e a água na Equação 6 são oriundos dos elétrons produzidos na reação anódica, cuja dispersão para a região catódica, ocorre pela chapa metálica. A partir do momento que o oxigênio vai se dissolvendo na gota, como visto na Equação 6, a mesma vai diminuindo de tamanho. Em decorrência disto, um novo oxigênio vindo da atmosfera vai se difundindo na gota e isto ocorre preferencialmente nos arredores do contorno da gota, transferindo cada vez mais a área catódica para esta região. Desta forma, com o decorrer da reação, a região central vai cada vez mais se definindo como região anódica e a região do contorno como região catódica.

Um produto final, denominado como produto da corrosão, é originado das reações anódicas e catódicas. O mesmo é constituído basicamente por FeOOH e Fe₃O₄ gerado nas Equações (7) e (8) (WOLYNEC, 2003).



No contorno da gota ainda ocorre ainda uma última reação. Nesta região, devido à produção da hidroxila, há aumento no pH possibilitando a formação de uma película de óxido (Fe₃O₄) na superfície do metal, conforme se apresenta na Equação (9).



Segundo Wolyneec (2003), apesar de não impossibilitar o fluxo de elétrons fundamentais para a reação, a película de óxido formada tem um comportamento passivo e por ser extremamente fina (de 2nm a 4nm de espessura) e aderente à superfície, inibindo fortemente a ação corrosiva nesta região.

Esse mecanismo de corrosão apresentado leva em consideração o aço carbono como o metal. Aços inoxidáveis, diferentemente dos aços carbono, apresentam geralmente alta resistência à corrosão devido à formação do filme protetor estabilizado em toda a sua superfície, que se forma espontaneamente com a presença de oxigênio. Esta camada protetora é formada principalmente pela presença de no mínimo 12% de cromo, podendo citar ainda o molibdênio, o níquel e o nitrogênio (MOURA et. al., 2008). Estes filmes protetores, denominados "filmes passivos", são responsáveis pelo fenômeno da passivação e irão diminuir a transferência de íons metálicos, da superfície do metal, para o meio agressivo (SEDRICKS, 1996).

Existe ainda a possibilidade de a película passiva ser reconstruída, possibilitando o aumento da resistência à corrosão do material, sendo que a mesma pode ser melhorada com a incorporação de níquel, molibdênio e nitrogênio. A superfície da película passiva é composta por óxidos ricos em hidróxidos e óxidos de ferro, sendo que o interior é constituído por óxidos ricos em cromo (FONTES, 2009).

Porém, nos ambientes agressivo (ambientes com presença de íons cloreto) a quebra permanente da camada passiva pode ocorrer de maneira uniforme ou localmente, ocasionando o fenômeno de corrosão na superfície exposta do aço inoxidável (PARDO et al., 2008; CIOFU et al., 2010).

3.3.1 Heterogeneidades responsáveis pela corrosão eletroquímica

Alguns aspectos devem ser levados em consideração durante a avaliação da corrosão de um material metálico, como o contorno, a orientação e o tamanho do grão, além do tratamento térmico aplicado a esse material (GENTIL, 1996).

De acordo com Gentil (1996), uma vez que os contornos de grãos funcionam como anodo, o grão funcionará como catodo, assim, o ataque eletrolítico ocorrerá preferencialmente nos contornos de grão.

Em uma mesma microestrutura podem haver grãos orientados com diferentes direções cristalográficas. Uma vez que isso ocorre, os grãos que estão orientados em diferentes direções cristalográficas, devem apresentar diferentes potenciais eletroquímicos (GENTIL, 1996).

Um metal que apresenta um pequeno tamanho de grão terá uma energia interna maior que a de um mesmo metal que possuir um maior tamanho de grão, portanto, espera-se que apresentem diferentes potenciais eletroquímicos, uma vez que para tamanhos menores de grãos há mais sítios para nucleação de fases secundárias que podem comprometer a resistência à corrosão, diminuindo assim o potencial responsável pela quebra da camada passiva (GENTIL, 1996).

Ainda de acordo com Gentil (1996), se não houve uma homogeneidade do efeito do tratamento térmico na superfície do metal, ou o metal foi aquecido em uma apenas uma região definida, como ocorre na soldagem, tem-se uma diferença de potencial entre essas regiões, uma vez que podem ter sido formadas fases secundárias nessas regiões.

3.3.2 Tipos de corrosão em aços inoxidáveis

Os principais tipos de corrosão encontrados em aços inoxidáveis empregados em meios contendo íons cloretos, de acordo com Lippold e Koteck (2005), são: corrosão por pite, corrosão em arestas ou frestas, corrosão intergranular, corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio.

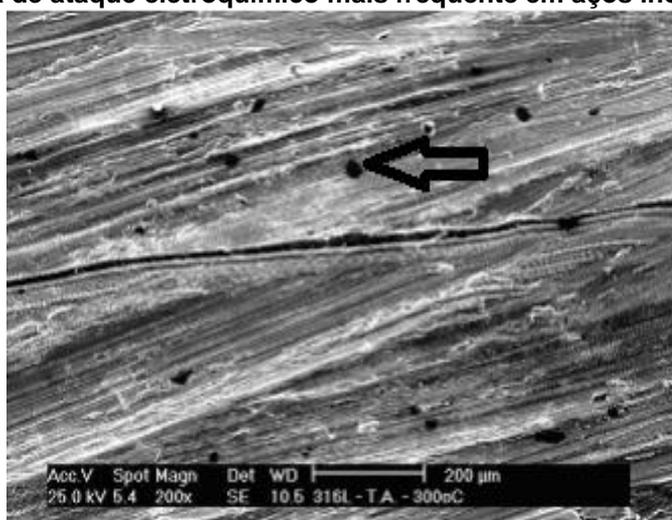
a) Corrosão por pites

A corrosão por pites ocorre em pequenas áreas, sendo assim de maneira localizada e severa, como observado na Figura 7, resultando em pequenos furos com profundidades maiores que o seu diâmetro, que penetram o metal. Ainda segundo SEDRIKS (1996), a corrosão localizada inicia-se pela quebra do filme passivo em regiões onde há presença de heterogeneidades na composição química na superfície do material e/ou descontinuidades na camada passiva, causadas pela presença de inclusões, discordâncias, contornos de grão, fases deletérias, interfaces ou ainda apenas pela presença de íons cloreto, que irão remover a película passiva devido a substituição de hidroxilas que levam a produção de íons metálicos complexos. Deve

salientar que a presença e a quantidade dos sítios de nucleação, são por sua vez, influenciados pelos parâmetros utilizados no processamento do material, como deformação a quente ou a frio, tratamento térmico ou soldagem (BAROUX, 2012).

A presença principalmente de íons cloreto inibe a passivação do local afetado, havendo uma alta taxa de dissolução através de reação anódica; para compensar a presença dos cátions metálicos, os ânions cloreto migram para a região afetada, balanceando as cargas elétricas envolvidas. O aumento da concentração local de cloretos leva à hidrólise da água, resultando na formação de ácido clorídrico: diminuindo o pH local, a taxa de corrosão aumenta, levando a aumento da concentração de cloretos localmente, fazendo da corrosão por pite um processo autocatalítico (SEDRIKS, 1996).

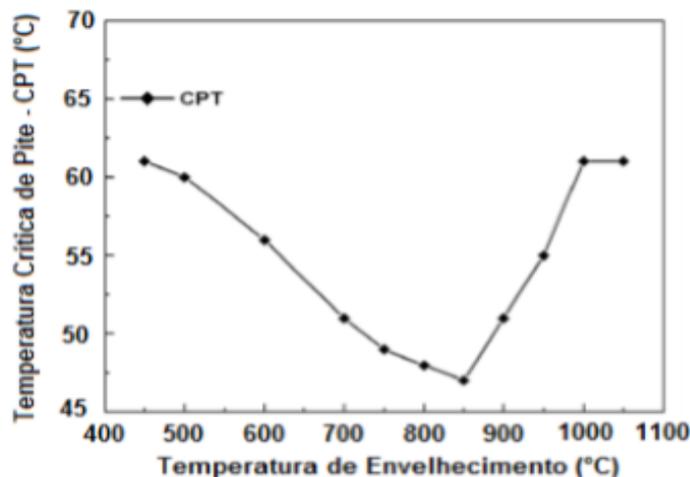
Figura 7- Forma de ataque eletroquímico mais frequente em aços inoxidáveis duplex.



Fonte: MACHADO et al., 2003.

A presença de pites pode ocasionar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão (Gentil, 2010; MAGNABOSCO, 2001). A CTP (temperatura crítica de pite) tem sido muito utilizado como indicador de potencial de pite em aços inoxidáveis, pois essa temperatura representa o crescimento de pite para um determinado potencial aplicado. O CTP de um aço UNS S31803 (SAF 2205) é afetado quando esse aço é exposto a temperaturas entre 450° e 1000°C, como pode ser visto no gráfico da Figura 8 (DENG et al., 2009).

Figura 8- Variação da temperatura crítica de pite para diferentes temperaturas de envelhecimento do aço UNS S31803 (SAF 2205) por 10 minutos, E aplicado = 750mVECS.



Fonte: Adaptado de DENG et al. 2009.

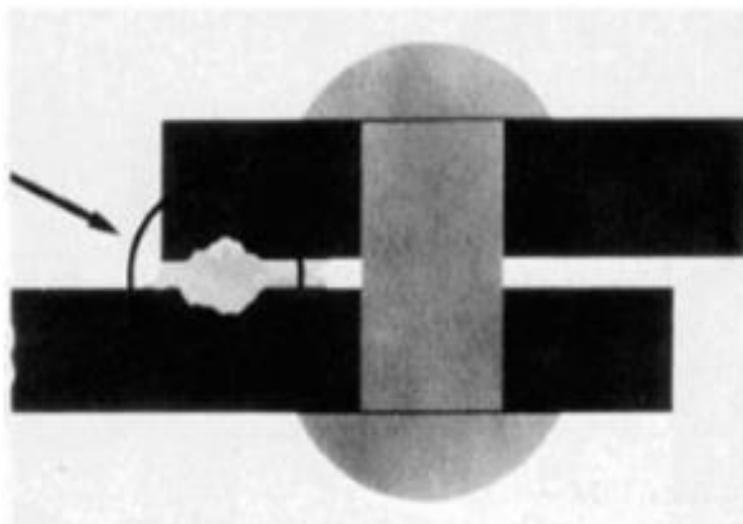
A menor CPT ocorre nas temperatura de 850°C, o que levou Deng et al., (2009) em seu trabalho a concluir que nesse estágio houve a precipitação da fase sigma em maior intensidade, demonstrando assim que a formação dessa fase afeta de maneira considerável a resistência à corrosão por pites do aço inoxidável duplex UNS S31803.

b) Corrosão em arestas ou frestas

Segundo a ASM Internacional Handbook Committee (2003), os aços inoxidáveis com pouco ou nenhum molibdênio em contato com ambientes que contem cloretos, estão mais dispostos a apresentarem corrosão em arestas. Esse tipo de corrosão ocorre com o contato entre uma superfície metálica molhada com outra superfície, onde a separação entre elas é de 0,1µm a 100µm. Para algumas combinações de materiais/meio, este arranjo geométrico pode levar a um acelerado ataque da superfície do metal, uma vez que a existência de frestas, conforme apresentado na Figura 9, proporciona a presença de eletrólitos, que é um requisito para ocorrer a corrosão, sendo então um local preferencial para a mesma ocorrer.

A corrosão em frestas ocorre frequentemente em juntas soldadas sobrepostas, juntas rebitadas, ligações roscadas, revestimentos com chapas parafusadas, debaixo de impurezas depositadas sobre a superfície do aço, além de pontos de contato com materiais não metálicos (SEDRIKS, 1996).

Figura 9- Representação esquemática de uma corrosão em fresta.



Fonte: MÜRI, 2009.

As frestas estão sujeitas à formação de pilhas de aeração diferencial e de concentração iônica diferencial. A primeira ocorre porque a região com menor concentração de O_2 se torna anódica, pois diferentes concentrações de O_2 gasoso dissolvidos no eletrólito causam a diferença de potencial. Em uma fresta haverá menor concentração de O_2 em seu interior pois a distância de difusão é maior que no exterior, ocorrendo assim a corrosão no interior das frestas. A pilha de concentração iônica é formada quando decresce a concentração dos íons do eletrodo na solução, ele se torna mais ativo, ocorrendo corrosão nas bordas das frestas (GUUN, 2003).

A resistência à corrosão por frestas pode ser relacionada com a resistência à corrosão por pites, cuja temperatura crítica de corrosão, (CCT) é aproximadamente proporcional à CPT (temperatura crítica de pite) (Revista IMOA, 2009), sendo tal corrosão dependente ainda da composição química do meio, uma vez que a presença de íons agressivos concentrados ao longo do tempo na fresta, leva à ruptura da camada passiva do metal. O pH da solução também tende a influenciar o tempo para o começo da corrosão em frestas, onde o tempo de início do processo corrosivo tende a ser maior em meios com pHs mais alcalinos. O mesmo acontece em outras formas de corrosão, como na localizada, onde um potencial mais baixo indica a quebra da camada passiva de maneira precoce onde há a formação/crescimento dos pites formados, um potencial mais anódico aumenta a corrosão em frestas, como aumenta a corrosão por pites. O aumento da temperatura também impulsiona a ocorrência da

corrosão em frestas e por isso é a base para vários ensaios de corrosão acelerada (ASM Internacional Handbook Committee, 2003).

Um dos meios de prevenção da corrosão em frestas é o emprego de um projeto cuidadoso. Materiais que apresentam camada passiva devem ser evitados em situações onde haja frestas. Uma concepção cuidadosa para se orientar nos projetos onde há frestas, é a possibilidade de terem maiores aberturas e menores comprimentos. Estas medidas irão induzir uma maior dificuldade para o desenvolvimento de reações químicas agressivas e a uma menor queda de potencial no interior da fresta (ASM Internacional Handbook Committee, 2003).

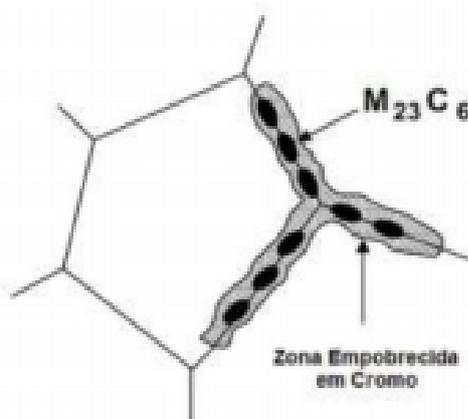
c) Corrosão intergranular

Esse tipo de corrosão ocorre em consequência do empobrecimento de cromo no contorno de grão, quando atingidos teores menores que 12%, resultando assim na corrosão intergranular, também chamada de sensitização (JIN-LONG, 2012). A sensitização irá promover a redução localizada da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, inclusive dos aços inoxidáveis duplex, em consequência da precipitação de fases indesejáveis, tais como carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6), nitretos, fase sigma, fase chi, originadas nos tratamentos térmicos ou soldagem. Tais fases são ricas em cromo, resultando na redução deste elemento nas suas proximidades, tornando o aço susceptível à corrosão nestas áreas (GONG et al., 2010).

Outro fator que pode ser causado pela sensitização é o favorecimento de nucleação e crescimento de trincas originadas por corrosão sob tensão devido à deformação plástica, que potencializa a cinética da sensitização (JIN-LONG, 2012).

A corrosão intergranular é influenciada pela forma, tamanho e distribuição microestrutural das fases que formam a liga, que por sua vez dependem da sua composição química, tratamentos térmicos e histórico de deformações (PARDO et al., 1991). A insuficiência de cromo nos contornos de grão produz a quebra localizada do filme passivo de Cr_2O_3 que protege a superfície do metal. A Figura 10 exibe uma representação das precipitações ao longo dos contornos de grão e da zona empobrecida formada nestas adjacências (SEDRIKS, 1996; PARVATHAVARTHINI et al., 2009; TOO, 2002).

Figura 10- Precipitações de carbonetos de cromo ao longo do contorno de grão.



Fonte: TOO, 2002.

d) Corrosão sob tensão

As diferentes solicitações mecânicas (tração, flexão, compressão, dentre outras) contínuas ou intermitentes sofridas pelos materiais durante o seu emprego podem acelerar os processos de corrosão (HALL, 2009) e provocar a propagação de trincas transgranulares ou intergranulares em um material susceptível, em um determinado tempo. O tipo de carga e material envolvido, os tipos de ambientes que provocam este tipo de propagação de trinca e a natureza das interações resultam no fenômeno de corrosão sob tensão (ASM Internacional Handbook Committee, 2003). A corrosão sob tensão ocorrerá em meios corrosivos, como soluções aquecidas neutras ou ácidas contendo cloreto, ácido politiônico, ambientes cáusticos e meios contendo ácido sulfídrico (SEDRICKS, 1996).

A corrosão sob tensão acontece em três estágios. No primeiro estágio ocorre um ataque corrosivo lento que ocasiona a concentração de tensões. O segundo estágio condiz ao lento crescimento da trinca, com base nos danos originados pela corrosão do primeiro estágio. Nesse estágio, a propagação da trinca é resultado do efeito combinado da tensão e da corrosão, com conseqüente aumento na intensidade de tensão na extremidade da trinca. No último estágio, ainda existe continuidade da propagação da trinca, mas somente pela ação da tensão de tração, em conseqüência da redução de espessura do componente (SENATOREI et al., 2007).

As tensões que ocasionam a corrosão sob tensão são baixas, do tipo tração e geralmente são inferiores à tensão de escoamento, podendo ser provenientes de

cargas aplicadas externamente ou de tensões residuais induzidas por tratamentos térmicos, soldas ou outros processos (SCHÖN, 2013). A suscetibilidade de uma liga à corrosão sob tensão pode ser intensificada ou reduzida conforme o tipo de tratamento térmico ao qual a liga será submetida. Como resultado, a lista de possíveis combinações de ligas e meios que causam corrosão sob tensão tem se expandido continuamente, e as possibilidades são praticamente infinitas (ASM Internacional Handbook Committee, 2003).

A resistência à corrosão sob tensão dos aços duplex é superior à dos aços austeníticos e é influenciada pela composição química, pela microestrutura (fração volumétrica, morfologia da ferrita e possível presença de precipitados) e é crescente com o aumento da fração volumétrica de ferrita. Para baixas tensões aplicadas, as trincas transgranulares na austenita são totalmente barradas nos grãos de ferrita mas com o gradual aumento da tensão, ao encontrar a ferrita, as trincas na austenita propagam-se na interface ferrita/austenita, e em tensões próximas ao limite de escoamento, as trincas irão ocorrer em ambas, na austenita e na ferrita. As trincas intergranulares irão apenas ocorrer em aços duplex sensibilizados, onde a ocorrência de corrosão intergranular ocasiona o surgimento de falhas que atuam como concentradores de tensão, que aumentada localmente leva à corrosão sob tensão (SOLOMON; DEVINE, 1982).

A corrosão sob tensão é um fenômeno que não deve ser subestimado, pois este pode ser geralmente catastrófico. Estruturas de aços inoxidáveis duplex são comuns de serem selecionadas para aplicações onde estão envolvidas altas solicitações e ambientes corrosivos e nestes casos estas estruturas geralmente são soldadas o que implica na possibilidade de tensões residuais principalmente na região afetada pelo calor. Falha neste tipo de estrutura pode, por exemplo, levar ao vazamento de produtos corrosivos nocivos ao meio ambiente dentre outras possibilidades catastróficas (GENTIL, 2007).

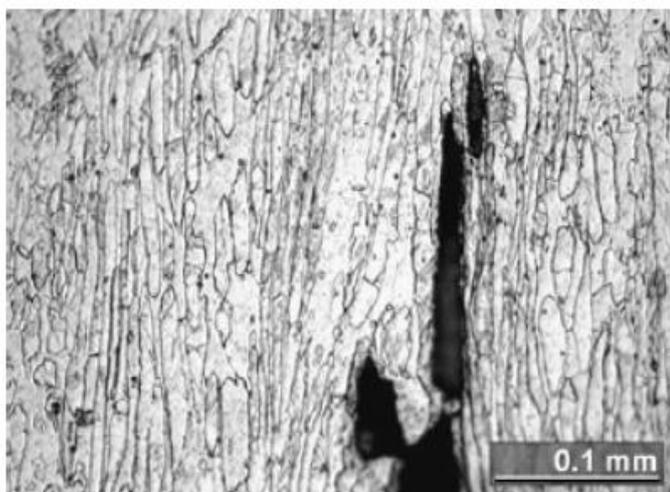
e) Fragilização por hidrogênio

A presença de hidrogênio na estrutura dos metais provoca na grande maioria das vezes uma perda nas propriedades mecânicas, como uma queda na ductilidade e da tenacidade à fratura, em temperaturas próximas à ambiente. Este fenômeno é denominado fragilização por hidrogênio e é causado pela adsorção/absorção do

hidrogênio na superfície do material levando aos fenômenos de difusão na rede cristalina e aprisionamento do hidrogênio em defeitos, discordâncias, precipitados, zonas de tensões elásticas, etc. O hidrogênio pode surgir de diversas fontes, tais como na proteção catódica, soldagem (exemplificado na Figura 11) e subprodutos de corrosão induzida por sulfetos, por difusão ou movimento de discordâncias. A fragilização pode ocorrer por um efeito sinérgico de parâmetros, como produção de hidrogênio (de qualquer fonte), microestrutura susceptível (fases secundárias) e tensão mecânica (tração, cíclica ou tensões residuais) (METALS HANDBOOK, 1987).

Nos componentes em serviço, a fragilização por hidrogênio pode ocorrer em regiões onde não há corrosão ou mesmo em regiões que estão protegidas contra corrosão, como por exemplo, por proteção catódica. O princípio da proteção catódica está em proteger as estruturas metálicas em solução aquosa através de uma polarização catódica, eliminando-se a corrosão sob tensão, porém, o hidrogênio é desenvolvido como parte dessa proteção possibilitando assim a fragilização por hidrogênio. Uma vez que a corrosão ocorre de preferência em regiões anódicas, o hidrogênio irá ser gerado na forma atômica devido a dissociação da água, na superfície do aço (região catódica) e se difundirá para o interior do material, causando a sua fragilização (METALS HANDBOOK, 1987).

Figura 11- Fragilização pelo H₂ em aço duplex durante um procedimento de soldagem.



Fonte: SIEURIN; SANDSTRÖM, 2006

O hidrogênio atômico consegue penetrar no aço devido ao seu reduzido raio atômico que permite uma fácil difusão na rede cristalina do metal. Assim, os átomos de hidrogênio migram para regiões de maior concentração de tensões, como pontas

de trincas, modificando algumas propriedades do material como: modo de fratura, tensão limite de escoamento, módulo de elasticidade, taxa e coeficiente de encruamento (ASSIS, 2011). Para muitos aços, o hidrogênio não surtirá efeito em um limite mínimo de tensão isto só dependerá da resistência mecânica e do ambiente em que está inserido (ROSADO, 2011). Qualquer processo que produza hidrogênio na forma atômica na superfície do metal poderá resultar em absorção do mesmo na superfície da trinca, reduzindo a energia de superfície, pode produzir hidretos frágeis na ponta da trinca, ou causar fragilização ou empoamento pela produção de H_2 no interior do metal, porém grande parte do hidrogênio tende a se combinar sob a forma molecular e então escapar como bolhas de gás (GENTIL, 2007).

3.3.2 Ensaios para avaliação da resistência à corrosão

O desempenho e comportamento dos materiais metálicos utilizados em exposição atmosférica, com ou sem inibidores para corrosão, podem ser avaliados antecipadamente utilizando os ensaios de corrosão para identificarem um processo de corrosão e assim prever a possibilidade da sua ocorrência (ASSIS, 2000).

Ainda de acordo com Assis (2000), os testes feitos em laboratórios são denominados testes acelerados pois, diferente dos testes feitos em campo onde o material metálico é exposto ao intemperismo natural, nos testes laboratoriais são utilizados equipamentos para simular condições críticas sob as quais o material em avaliação ficará exposto. Os testes em campo são mais confiáveis pois representam melhor o mecanismo de corrosão do material metálico em serviço mas demandam um tempo maior, prejudicando assim uma possível prevenção da estrutura. Assim, os testes laboratoriais são mais utilizados por produzir resultados em um curto espaço de tempo e são de fácil execução, sem a necessidade de operadores especializados e equipamentos de alto custo.

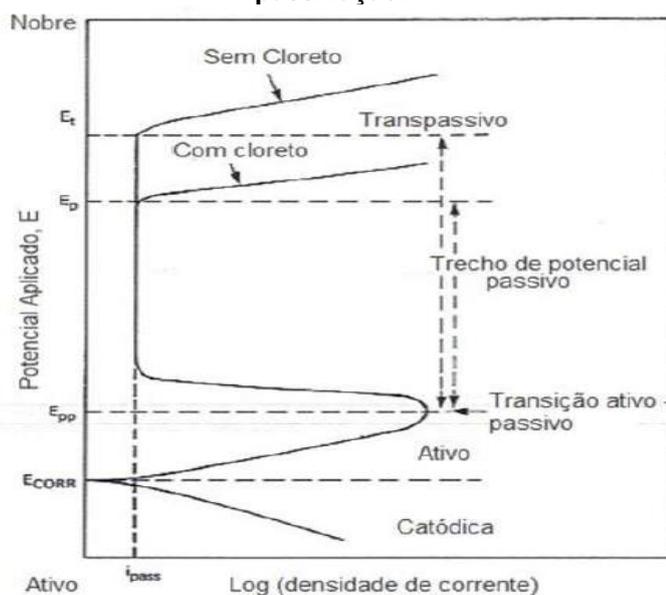
3.3.2.1 Polarização potenciodinâmica

O artifício mais comum utilizado para se estudar o comportamento dos aços inoxidáveis em soluções aquosas é através da análise de um gráfico de potencial aplicado (E) *versus* logaritmo da densidade de corrente ($\log i$), gerado por um

equipamento onde diferentes potenciais são aplicados, denominado de potenciostato. (SEDRIKS, 1996) (Figura 12).

O potenciostato consiste de sensores eletroquímicos integrados a dispositivos portáteis que efetuam estímulos de tensões na entrada dos sistemas eletroquímicos, monitorando os sinais de potencial e corrente que surgem nos eletrodos de uma célula eletroquímica. Esta célula é composta de um eletrodo de trabalho que é o material a ser estudado; um eletrodo de referência, normalmente de calomelano e um contra eletrodo ou eletrodo auxiliar, usualmente de platina ou grafite (METALS HANDBOOK, 1987). A célula é preenchida com um eletrólito, onde a amostra será imersa. O eletrólito pode ser o padrão (solução aquosa de NaCl 3% a 4% em massa) ou outro que represente o meio no qual o material será empregado.

Figura 12- Curva de polarização potenciodinâmica típica de metal ou liga que apresenta passivação.



Fonte: Adaptado SEDRIKS, 1996.

De acordo com Wolynech (2003) as principais características requisitadas nas curvas obtidas no ensaio utilizando o potenciostato são:

- a) Determinar o potencial de corrosão (E_{corr}) no qual há um equilíbrio cinético entre as reações catódicas e anódicas que estão ocorrendo durante a polarização, ou seja, neste potencial a velocidade das reações anódicas que estão ocorrendo é igual a velocidade das reações catódicas, com isso, tem-se, neste potencial, que a corrente aplicada é igual a zero.

b) Todas as regiões e pontos característicos da curva podem ser utilizados para caracterizar o comportamento no processo de corrosão, uma vez em que o ensaio consiste em uma corrosão forçada do material, sendo avaliada assim a eficiência da camada passiva que protege o material, onde é determinada faixa de potencial na qual o metal permanece protegido.

c) Determinar a taxa de corrosão na região passiva.

d) Determinar a resistência à polarização, que é um parâmetro inversamente proporcional a corrente de corrosão, com isso, está relacionado com a velocidade que à corrosão irá ocorrer.

A curva potenciodinâmica de materiais que apresentam passivação pode ser dividida em três regiões distintas conhecidas como ativa, passiva e transpassiva. De acordo com T. Bellezze et al., 2018 o ensaio se inicia com um aumento contínuo do potencial aplicado a partir de um valor abaixo (10 mV a 30 mV) do potencial de circuito aberto (OCP), também conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}), onde após atingir esse potencial observa-se um aumento considerável da densidade de corrente para valores baixos de potencial, sendo esta chamada de zona ativa, apresentando uma dissolução do metal. A densidade de corrente aumenta até atingir um potencial, chamado de potencial de passivação (E_{pp}). Este potencial marca a transição para o estado passivo. Com o aumento do potencial, ocorre um decréscimo e estabilização da corrente, esta zona é a passiva, na qual verifica-se a formação da camada passiva e a taxa de corrosão do material é baixa (i_{pass}). Um material que apresenta valores baixos de corrente na região passiva indica um alto grau de proteção da camada. A região passiva presente a potenciais mais positivos indica um filme passivo mais estável.

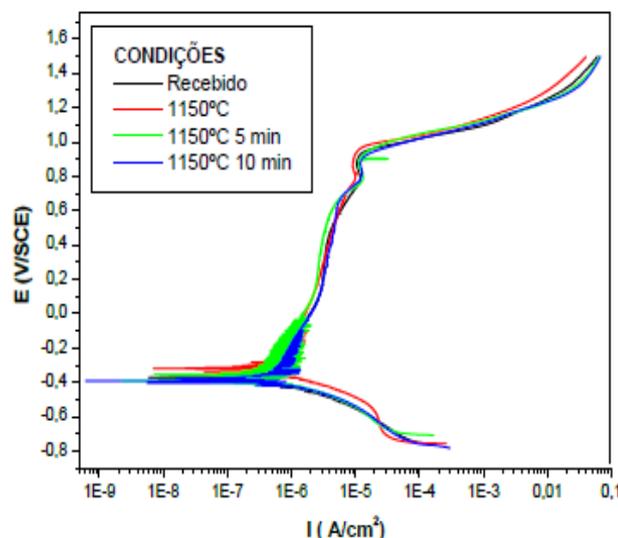
A formação e multiplicação de pites, que podem ser formados com a presença de íons cloreto, geram um grande aumento na densidade da corrente. O potencial onde esse fenômeno ocorre é denominado de potencial de pite (E_p) e quanto maior esse potencial, maior é a resistência do material à formação de pites de corrosão. O aumento constante do potencial dá início a terceira região da curva, denominada de zona transpassiva. Essa zona é caracterizada pelo aumento da densidade de corrente, até então estável, causado pela desestabilização do equilíbrio devido ao

rompimento da camada passiva, que ocorre no potencial transpassivo (E_t) (SEDRICKS, 1996; MAGNABOSCO, 2001; LIMA 2007; MORAIS, 2012;). Estas três regiões distintas quando identificadas no material em estudo nos permite comparar o comportamento de diferentes ligas em ambientes corrosivos (T. Bellezze et al., 2018).

A presença de íons halogênios como cloro, bromo e iodo, nas soluções a quais estão expostos, podem promover um forte efeito sobre a passivação. Metais que passivam em ambientes contendo alguma concentração dessas espécies de íons, apresentam potenciais de passivação muito reduzidos, fazendo com que o potencial de pite diminua e se aproxime do potencial de passivação à medida que a concentração desses íons aumenta. Esse comportamento é devido à diminuição na resistência do filme de óxido promovida pela introdução de defeitos no filme, bem como o aumento da densidade de carga dos íons cloreto (SEDRICKS, 1996).

Valeriano (2012) avaliou a influência da precipitação de fases secundárias na resistência a corrosão do aço inoxidável super duplex UNS S32520, através do ensaio de polarização potenciodinâmica, para uma amostra solubilizada a 1150°C, por tempos distintos de 5 e 10 minutos, resfriada em água e posteriormente envelhecida 850°C por 5 minutos e 10 minutos. As amostras foram embutidas em resina, com um fio de latão para proporcionar contato elétrico, lixadas até a lixa com granulometria de 1200 mesh. As amostras foram então imersas em uma solução de 3,5% em massa de cloreto de sódio e água destilada em temperatura ambiente. Inicialmente foi feita a medição do potencial de circuito aberto (OCP), por 3 horas e então foi feito o traçado das curvas de polarização entre -0,5V em relação ao OCP até um valor de potencial de +1,5 V/ECS com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. As curvas obtidas por Valeriano (2012) são apresentadas na Figura 13.

Figura 13- Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável super duplex UNS S32250 nas condições como recebido, solubilizado a 1150°C, solubilizado a 1150°C e envelhecido por 5 e 10 minutos.



Fonte: VALERIANO, 2012.

Valeriano (2012) concluiu em seu trabalho que, apesar de ter ocorrido a precipitação das fases secundárias em ambos tempos de envelhecimento, estas não alteraram a resistência à corrosão deste aço, concluindo que o tempo de exposição ao envelhecimento não foi suficiente para precipitar uma quantidade de fases secundárias que afetasse a resistência à corrosão do aço. É possível observar que as curvas de polarização obtidas são muito parecidas e não divergem entre si, assim, em uma possível soldagem utilizando esse aço, as fases precipitadas não acarretariam uma diminuição da resistência à corrosão.

H.-Y. Ha et al. (2019) estudaram a relação entre as frações das fases ferrita e austenita na resistência à corrosão por pites do aço inoxidável duplex UNS S32101 através da interpretação de curvas de polarização potenciodinâmica. As frações de ferrita foram controladas através de recozimento isotérmico, com temperaturas de 1040°C a 1200°C, com as frações de ferrita variando em massa de 36,0% a 61,7%. O potencial onde os pites começaram a se formar diminuiu linearmente à medida que a fração de ferrita aumentou e a melhor resistência à corrosão por pites foi obtida na amostra com 36% da fase ferrítica. Tanto a iniciação quanto a propagação de pites ocorreu na fase ferrítica em todas as amostras, recozidas a 1040°C e 1200°C, caracterizando essa fase como de baixa resistência à corrosão, quando comparada com a austenita. Deste modo, o que foi concluído é que à medida que a fração da

ferrita aumentava, o potencial de corrosão diminuía linearmente, o que foi intimamente relacionado ao aumento da taxa de corrosão entre as duas fases constituintes dos aços duplex, ferrita e austenita. Também foi concluído que a taxa de propagação dos pites era mais importante que a iniciação do pite para determinar a resistência geral à corrosão por pites do aço inoxidável duplex UNS S32101.

Em um estudo realizado por Pereira et al., 2016, para avaliar a mudança de comportamento da curva de polarização anódica ao submeter o aço inoxidável duplex UNS S32205 ao envelhecimento em uma temperatura de 850°C, por 10 minutos e 20 minutos, foi observado pelos autores que as curvas se apresentam de maneira distintas para a amostra sem envelhecimento e as amostras envelhecidas por tempos de 10 minutos e 20 minutos, sendo que a amostra sem envelhecimento apresentou uma tendência de passivação em uma ampla faixa de potencial e o potencial de pite (E_{pite}) ocorreu em um valor de 1,05 V. A curva da amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos também apresentou passivação, porém com um faixa inferior à que foi apresentado pelo material sem envelhecimento, apresentando um potencial de pite de 0,94 V. O potencial de pite para a amostra envelhecida por 20 minutos foi o mais inferior, de 0,42 V, apresentando assim como a condição de menor resistência à corrosão localizada.

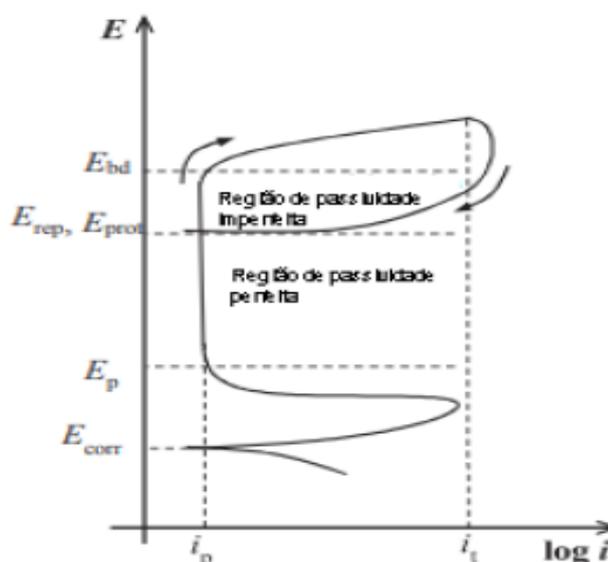
3.3.2.3 Polarização cíclica

As curvas de polarização cíclica são denominadas como uma extensão das curvas potenciodinâmicas, como observado na Figura 14. Parâmetros como a susceptibilidade ao pite e o potencial de proteção (E_{prot}), conhecido também como potencial de repassivação (E_{rep}), também são importantes no entendimento do processo de corrosão por pite. A susceptibilidade ao pite está relacionada com a área formada pelo "laço" de histerese sob a curva cíclica. Assim, o material torna-se mais susceptível à corrosão quanto maior for a área do laço sob a curva. O potencial de proteção (E_{prot}) indica o potencial abaixo do qual os pites formados sofrem passivação, isto é, os pites tornam-se inativos e o material está novamente protegido. Em potenciais acima do potencial de pite (E_{p}) ocorre a nucleação e o crescimento dos pites, e em potenciais entre o potencial de pite (E_{p}) e o potencial de proteção (E_{prot}), ocorre somente o crescimento dos pites já formados. A resistência à corrosão do metal passivo adjacente ao anodo e a característica ativa dos produtos de corrosão, no

interior do pite, causa a tendência da corrosão penetrar no metal antes de se estender por toda a superfície.

As curvas de polarização cíclica também são construídas experimentalmente com o auxílio de uma célula eletroquímica. Para se efetuar a análise do comportamento eletroquímico dos aços duplex emprega-se o potenciostato, assim como nas curvas de polarização potenciodinâmica.

Figura 14- Curva típica obtida em um ensaio de polarização cíclica obtida para um aço inoxidável duplex UNS S31803.



Fonte: Adaptado T. Bellezze et al., 2018

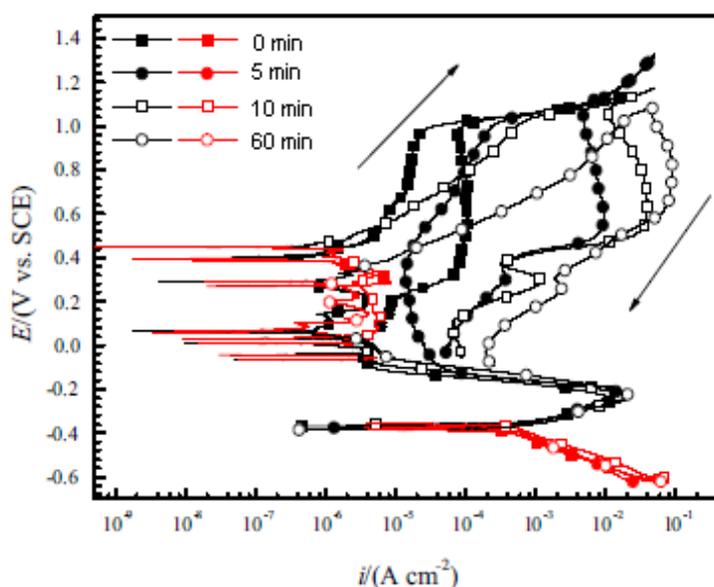
J. Li. et al. (2018) avaliaram o efeito de diferentes tempos de envelhecimento em uma temperatura de 850°C na resistência à corrosão de um aço duplex UNS S31803 (SAF 2205) através do ensaio de polarização cíclica. J. Li. et al. (2018) recozeram as amostras a 850°C por tempos distintos de 5 minutos, 10 minutos e 60 minutos e, posteriormente resfriaram em água. Para a realização do ensaio de polarização cíclica, um fio de cobre foi soldado nas amostras para serem usadas como eletrodos de trabalho e foram então embutidas com resina epóxi. As amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício até 4000 mesh(#), lavadas com água deionizada e secas em uma corrente de ar comprimido.

A célula eletroquímica era composta pelo eletrodo de trabalho, descrito anteriormente, um eletrodo de calomelano saturado, utilizado como eletrodo de referência e um contra eletrodo de platina. O eletrólito utilizado foi uma solução de 2 M de ácido sulfúrico. Antes de iniciar a curva de polarização cíclica, foi feita a medição

do potencial de circuito aberto (OCP), por 30 minutos. O teste começou a um valor abaixo de -0,25 V do valor obtido do OCP, até um valor acima de +0,25 V, a uma taxa de varredura de 0,166 mV.s⁻¹. Todos os testes eletroquímicos foram realizados em temperatura ambiente (23°C ± 2°C).

Após observarem a evolução microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) J. Li. et al. (2018), constataram que houve a formação de apenas nitretos e carbonetos para o envelhecimento a 850°C por 5 minutos e a formação de fases como sigma, chi e também de nitretos e carbonetos para os envelhecimentos a 850°C por 10 e 60 minutos, mas uma maior formação dessas fases nas amostras envelhecidas a 850°C por 60 minutos. A Figura 15 exibe as curvas de polarização cíclica obtidas por J. Li. et al. (2018) das amostras envelhecidas a 850°C por tempos distintos.

Figura 15- Curvas de polarização cíclica obtidas para a amostra como estado recebido e envelhecidas a 850°C por 5, 10 e 60 minutos.



Fonte: Adaptado J. Li. et al. (2018).

Comparado com a amostra no estado recebido, pode-se observar que os potenciais de corrosão (E_{corr}) das amostras envelhecidas mudam pouco, com diferença de 0,015 V entre o potencial da amostra como recebido para a amostra com maior tempo de envelhecimento, mas suas correntes de corrosão (i_{corr}) aumentam drasticamente quando comparadas com a amostra sem tratamento térmico. Observa-se que as todas as amostras possuem uma região passiva, onde há um aumento do potencial para um valor constante de corrente. Outro fato observado é que as

amostras envelhecidas precisam de correntes maiores para serem passivadas quando comparadas com a amostra como recebida e isso aumenta com a extensão do tempo de envelhecimento. J. Li. et al. (2018) concluiu que ocorre uma variação do potencial de pite, comportamento eletroquímico deste aço estar fortemente ligado à microestrutura devido à formação das fases deletérias. As variações do potencial de pite das amostras envelhecidas em relação à amostra que foi apenas solubilizada chegam a 0,568 V, sendo que esta variação é causada normalmente pela diminuição da resistência à corrosão com a formação da fase σ .

Os ensaios de polarização aplicados atualmente apresentam algumas desvantagens, como uma difícil interpretação para baixas frações volumétricas de fases secundárias, que são pobres em cromo e molibdênio, demandando uma quantidade grande de amostras para a obtenção de uma curva representativa, além de ser um ensaio destrutivo (MORAIS, 2012).

3.3.2.3 Ensaio por imersão

Este ensaio é utilizado para reproduzir a corrosão dos aços inoxidáveis quando expostos a íons cloreto. Com este ensaio é possível a quantificação do grau de deterioração através da determinação da perda de massa desses aços, após a decorrência de um certo tempo de propagação do fenômeno (CASCUDO, 1997). Essa perda vai ser dependente da área superficial que está submetida à corrosão e do tempo de exposição do aço à solução. Desta forma, é possível a determinação de uma taxa de corrosão do material de acordo com o previsto na norma ASTM A262 (2015), expressa em centímetros por hora (cm/hora) conforme descrito na equação (10):

$$\text{Taxa de corrosão por mês: } \frac{(7305.W)}{(A.t.d)} \quad (10)$$

Sendo:

W = perda de massa, (g);

A = área, (cm²);

t = tempo de exposição, (h);

d = densidade, (g/cm³);

A agressividade do processo corrosivo pode ser classificada de acordo com o valor de corrosão média como: baixa, moderada, alta ou severa (NACE, 2005). A Tabela 3 apresenta essa classificação.

Tabela 3- Avaliação qualitativa da taxa de corrosão.

Categoria	Taxa de corrosão (mm/ano)
Baixa	< 0,025
Moderada	0,025 - 0,12
Alta	0,13 - 0,25
Severa	> 0,25

Fonte: NASCIMENTO, 2011.

De todos os testes laboratoriais de corrosão, o teste por imersão é o mais simples e mais popular. Em geral, são os ensaios onde se consegue um maior grau de corrosão em menor tempo, por isso é muito utilizado quando se necessita respostas rápidas (TRIDAPALLI, 2011). Entretanto, o ensaio de imersão e a medição da perda de massa só é adequado em casos de corrosão generalizada, como quando o meio é muito agressivo.

4 MATERIAL e MÉTODOS

4.1 Material

O material utilizado neste estudo foi fornecido em forma de chapas de aço inoxidável duplex UNS S31803 laminadas a frio e cortadas, com espessura de 1,8 mm. A composição química do aço inoxidável duplex UNS S31803 foi identificada a partir do uso da espectroscopia de emissão óptica com o auxílio do Espectrômetro SpectroLab, modelo LAB LAVM11, da empresa *METEK (MATERIAL ANALYSIS DIVISION)*.

4.2 Descrição geral do trabalho a ser desenvolvido

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do modo e da quantidade de deformação plástica, além da temperatura e do tempo de envelhecimento na resistência mecânica e à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205).

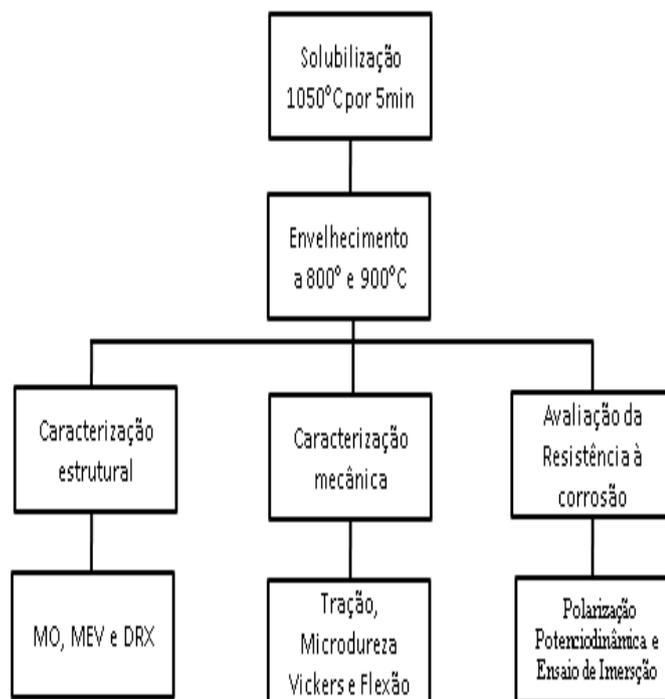
Após a realização dos tratamentos térmicos, foi feita uma análise qualitativa das fases utilizando a microscopia óptica e eletrônica de varredura, além de uma avaliação semiquantitativa das fases presentes a partir da técnica de difração de raios X, do software *Image J* (sendo utilizado apenas para o estado como recebido e solubilizado) e do método de contagem dos pontos baseado na norma E562 (ASTM, 2011) sendo esse último utilizado como análise semiquantitativa da fase sigma.

Para avaliar a influência da deformação plástica e do tratamento térmico de solubilização do aço inoxidável duplex UNS S31803, foram utilizados os ensaios de microdureza Vickers, tração e de flexão.

Por fim, para avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 foram utilizados os ensaios de polarização potenciodinâmica, além da evolução da massa das amostras imersas em água do mar (feito para as amostras que foram apenas solubilizadas e envelhecidas).

Nas Figuras 16 e 17 estão ilustradas as sequências de procedimentos que foram adotadas neste trabalho.

Figura 16- Fluxograma apresentando a primeira etapa do trabalho.



Fonte: Autor.

Figura 17- Fluxograma da segunda etapa do trabalho.



Fonte: Autor.

4.3 Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos das amostras foram conduzidos em fornos elétricos com controle digital de temperatura do tipo mufla da marca Analógica modelo AN1222.

O tratamento térmico de solubilização foi realizado com o objetivo de retirar o efeito das condições de processamento anteriores às que foram executadas em laboratório, de modo a permitir a equalização das proporções das fases ferrita e austenita, além de excluir possíveis outras fases decorrentes de processamentos anteriores. Neste caso, fez-se o aquecimento das amostras a 1050°C com tempo de encharque de 5 minutos com posterior resfriamento em um balde com água e cubos de gelo, com uma temperatura controlada de 17°C, utilizando um termômetro digital tipo espeto, modelo NO A0010.

Após a realização do tratamento térmico de solubilização fez-se o envelhecimento em duas temperaturas distintas, 800°C e 900°C, e em dois tempos de encharque, 20 minutos e 60 minutos, para cada uma das temperaturas selecionadas, com posterior resfriamento ao ar, com o intuito de verificar a precipitação de fases secundárias.

4.5 Caracterização Estrutural

Para a caracterização estrutural foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, descritas nos itens 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3, respectivamente.

4.5.1 Microscopia óptica (MO)

A caracterização estrutural por microscopia óptica foi conduzida no material após seu recebimento e posteriormente ao tratamento térmico de solubilização e envelhecimento. A técnica também foi utilizada para a caracterização das amostras que sofreram pré-deformação em tração. As amostras foram preparadas metalograficamente, após embutimento a frio feito com acrílico autopolerizável, mediante o lixamento para desbaste utilizando lixas com granulometria de 120 mesh(#), #240, #320, #400 e #600 e, posteriormente, foi realizado o polimento com pasta de diamante, em panos de 9 µm e 3 µm. As imagens foram observadas em um

microscópio óptico Fortel, modelo IM713, com sistema de digitalização Kontrol, sendo realizado o ataque com uso do reativo químico Behara modificado (dissolução de 2 g de bifluoreto de amônio em uma solução de estoque com 1 g de metabissulfato de potássio, 20 mL de ácido clorídrico e 80 mL de água destilada deionizada) por imersão (ASM HANDBOOK, 2004).

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após a análise no MO, as amostras foram conduzidas à microscopia eletrônica de varredura em um microscópio da marca *Shimadzu* modelo SSX-550 Superscan para análise qualitativa da formação de fases intermetálicas. As imagens foram feitas utilizando-se elétrons secundários.

A espectroscopia dispersiva em energia, EDS, também foi utilizada para permitir a identificação de possíveis fases ou mesmo contaminantes (sujeira ou inclusões) que sejam formados durante a execução de tratamentos térmicos e preparação micrográfica.

4.5.3 Difração de raios X (DRX)

Os experimentos foram realizados em um difratômetro com alvo metálico de cobre da marca *Shimadzu* modelo XRD-7000. O ângulo de varredura que foi empregado nos testes foi de 30° a 120° e o passo de 0,02°, adotando-se velocidade de varredura igual a 2°/min. A preparação das amostras de aço inoxidável UNS S31803 para a difração de raios X envolveu apenas o lixamento das peças com lixa de #600, acompanhada por decapagem em solução contendo HCl 37% (PA/ACS) durante tempo de imersão de 1 hora em amostras com dimensão de 10 mm x 10 mm x 1,8 mm (comprimento x largura x espessura).

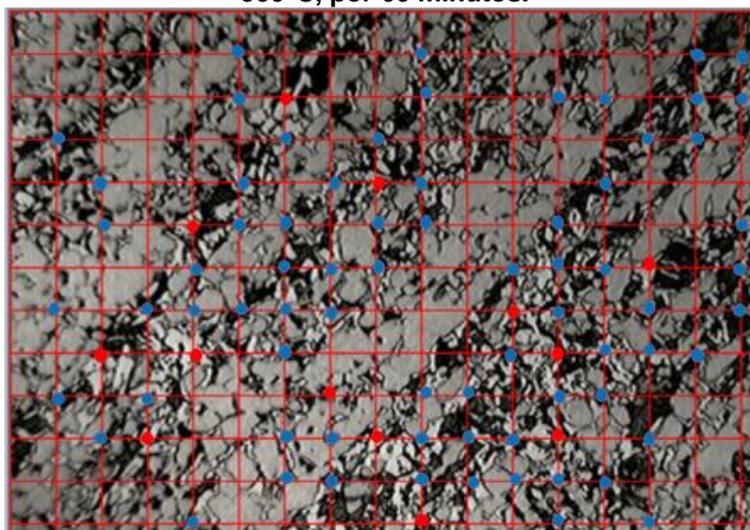
Após a identificação das fases a partir da consulta aos padrões de difração, (FARGAS, ANGLADA, MATEO, 2009), fez-se a elaboração dos difratogramas com uso do software comercial Origin 8.0.

4.5.4 Quantificação de fases presentes nas amostras

O software livre *Image J* foi utilizado para quantificação das fases ferrita e austenita nos estados como recebido e solubilizado, sendo um modo de comparação ao cálculo obtido pela análise dos difratogramas. Contudo, destaca-se que esse procedimento foi adotado apenas nas condições em que foram observadas apenas as fases ferrita e austenita, uma vez que não é possível distinguir a presença de outras fases pelo software.

Para realizar a quantificação da fase sigma, possivelmente formada nas amostras que sofreram o tratamento térmico de envelhecimento e pré-deformação em tração seguida de envelhecimento, foi utilizado o método de contagem dos pontos baseado na norma E652 (ASTM, 2011) com a sobreposição de uma grade de 192 pontos (12 x 16) na imagem com ampliação de 400x, obtida por MO. Uma vez que a interseção da grade se encontra inteiramente sobreposto sobre a fase sigma, o ponto era identificado com um círculo vermelho e era contado como 1 unidade; caso a interseção da grade fosse interceptada pela fase sigma e pela ferrita ou austenita, esse ponto era identificado com um ponto azul e era contado como $\frac{1}{2}$ unidade. Esse método de quantificação é demonstrado na Figura 18.

Figura 18- Ilustração da quantificação da fase sigma no aço inoxidável duplex envelhecido a 900°C, por 60 minutos.



Círculo vermelho: fase sigma; Círculo azul: fase sigma mais outra fase.
Fonte: Autor.

Por fim, os pontos foram contados, vermelhos valendo 1 unidade e azuis valendo $\frac{1}{2}$ unidade, e a proporção sobre 192 pontos foi calculada.

Para cada condição foram analisadas pelo menos 5 imagens e a média aritmética da fração da fase sigma foi calculada.

4.6 Caracterização Mecânica

4.6.1 Ensaio de Microdureza Vickers (HV)

O ensaio de Microdureza Vickers (HV) foi realizado em um microdurômetro HMV *Shimadzu* modelo 2T, com penetrador Vickers, com carga de 0,2 kgf (200 gf) e tempo de aplicação de 15 segundos. Foram realizadas quinze medições ao longo de cada amostra, de maneira aleatória, sendo obtida uma média aritmética com estes valores de dureza. As amostras foram preparadas previamente mediante o lixamento para desbaste, utilizando lixas com granulometria de #120, #240, #320, #400 e #600 e posterior polimento com pasta de diamante, em panos de 9 µm e 3 µm e ataque com reativo químico Behara modificado.

4.6.2 Ensaio de tração

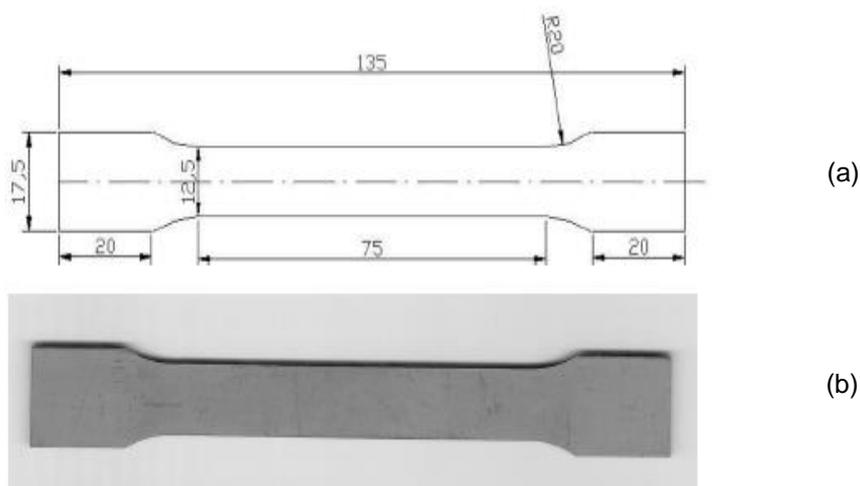
Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios *Instron* 5982 com sistema de aquisição de dados *Blue Hill 3*, extensômetro mecânico do tipo agulhas, com taxa de deformação inicial igual a 0,001/s e com a utilização de corpos de prova com seção transversal retangular, conforme descrito na norma ASTM E-8 (ASTM, 1998), vide Figura 19, confeccionados por meio de eletroerosão a fio.

A caracterização mecânica a partir do uso dessa técnica foi avaliada a partir do cálculo dos parâmetros de resistência mecânica, como a tensão limite de escoamento e da tensão limite de resistência à tração. Já a ductilidade foi identificada a partir do cálculo do alongamento uniforme das amostras do aço inoxidável UNS S31803 nas diferentes condições das amostras: solubilizada e solubilizadas/envelhecidas.

O ensaio de tração também foi adotado como um método de pré-deformação, de modo a avaliar o efeito da quantidade de pré-deformação na resistência mecânica e à corrosão do aço inoxidável UNS S31803. Foram adotados os valores de 10% (menor quantidade de linhas de discordâncias) e 80% (maior quantidade de linhas de discordâncias) do valor do alongamento uniforme, AU.

Após esse estágio de pré-deformação o aço inoxidável duplex UNS S31803 foi envelhecido a 800°C a 900°C com tempos de encharque de 20 e de 60 minutos.

Figura 19- Corpo de prova utilizado no ensaio de tração.



(a) representação esquemática e (b) imagem.
Fonte: ASTM E8, 2009.

4.6.3 Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão foram realizados em uma máquina universal de ensaios *Shimadzu AGX*. As amostras na forma de chapas com dimensão de 100 mm x 15 mm x 1,8 mm (comprimento x largura x espessura) foram utilizadas para a caracterização em flexão do aço inoxidável duplex UNS S31803 no estado solubilizado, assim como solubilizado e envelhecido a 800°C e a 900°C durante tempo de encharque de 20 minutos e de 60 minutos.

Os ensaios de flexão foram realizados com taxa de deformação inicial igual a 0,001/s, adotando-se a velocidade para movimentação do cutelo como sendo igual a 2 mm/min, com distância entre os apoios variando de 60 mm, 80 mm e 90 mm, em função da dimensão dos corpos de prova de flexão, obtidos mediante o corte de corpos de prova utilizando de uma guilhotina Newton modelo TM.

4.7 Avaliação da resistência à corrosão

4.7.1 Ensaio de polarização anódica potenciodinâmica

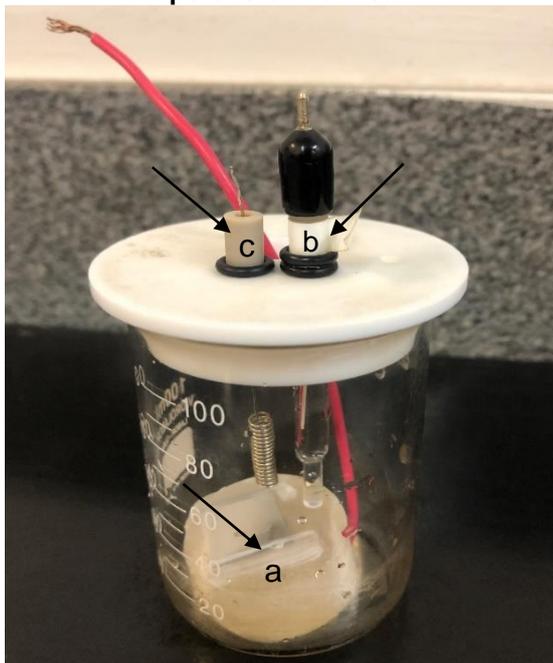
A evolução da corrosão em função das condições de processamento termomecânico foi estudada através das curvas de polarização obtidas no ensaio de polarização anódica potenciodinâmica (PDA) realizado com o uso de um potenciostato Vertex 100 mA.EIS⁻¹ MHz, com a utilização do software IviumSoft, instalado no computador utilizado somente para este fim.

Uma célula eletroquímica (como mostrado na Figura 20) composta por um eletrodo de trabalho (material a ser analisado), um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) (que permite monitorar o valor de potencial relativo do eletrodo de trabalho) e um contra eletrodo de platina espiralado (que fornece a corrente que flui através do eletrodo de trabalho), foi utilizada para a análise do material. Como eletrólito foi utilizada uma solução padrão de 3,5% em massa de NaCl com água destilada, representando o meio salino ao qual o material é comumente empregado.

Os ensaios foram realizados com uso de corpos de prova consistindo de chapas, as quais foram soldadas a um fio de cobre com bitola de 2,5 mm mediante soldagem capacitiva e posterior embutimento a frio com acrílico autopolimerizável. As amostras foram lixadas nas lixas de #120, #220, #340, #400 e #600. Antes de realizar o ensaio, as áreas expostas ao meio eletrolítico foram medidas com o auxílio de uma régua e variaram de 0,98 cm² a 1,2 cm².

Primeiramente, foi monitorado o potencial de circuito aberto (OCP) por 3600 segundos, com o objetivo de estabilizar o potencial de corrosão, sendo o valor final neste período registrado e tomado como referência para as varreduras potenciodinâmicas (LACERDA, 2015). Na sequência, foi realizada a varredura dos ramos catódico e anódico a uma velocidade recomendada pela norma ASTM G3-94 uma taxa de 0,166 mV/s, iniciando-se a um valor -250 mV do OCP e seguindo de forma contínua até o potencial final de +1,2 V ou até que seja atingida uma corrente de 1 mA/cm² (ASTM, 1994).

Figura 20- Montagem da célula eletroquímica para realização do ensaio de polarização potenciodinâmica.



(a) Eletrodo de trabalho (material a ser estudado);
(b) Eletrodo de referência; (c) Contra eletrodo de platina.
Fonte: Autor.

A obtenção das curvas de polarização é um método útil para indicar se está ocorrendo crescimento ou ataque do filme passivo pelo meio corrosivo. Os dados obtidos poderão estimar os potenciais de passivação primário e de pite; determinação das regiões ativa, passiva e transpassiva, além dos potenciais de proteção (WOLYNEC, 2003).

Após o término do ensaio de polarização, as amostras foram lavadas com uso de água destilada e secas com o auxílio de álcool e secador para permitir posterior análise micrográfica para avaliação da morfologia e da região de ocorrência de pites utilizando um microscópio óptico Fortel, modelo IM713, com sistema de digitalização Kontrol.

Foram realizadas até 5 réplicas para cada condição estudada. A cada réplica o eletrodo de trabalho era novamente lixado na lixa de #600. Todo o ensaio ocorreu em temperatura ambiente.

4.7.2 Ensaio de imersão

Para simular o ambiente em que o aço UNS S31803 é comumente empregado, foi utilizado o ensaio de imersão em água do mar a partir de água coletada na praia

de Merebe, Porto de Galinhas/PE. A análise semiquantitativa da composição química dessa água foi feita a partir do uso da técnica de fluorescência de raios X com uso do equipamento da empresa *Shimadzu* modelo Ray Ny EDX 720, usando cristal analisador de LiF, tensão fixa de 50 kV e curva de calibração ajustada para o ensaio em uma atmosfera sem a presença de vácuo.

Os ensaios foram realizados em amostras nas condições descritas na Tabela 4 durante um intervalo de tempo de 10 meses.

Tabela 4- Condições das amostras que foram imersas em água do mar.

Amostra	Condição
D0	Como recebido
D1	Solubilizada a 1050 °C durante 5 minutos, resfriamento em água com gelo
D2	Solubilizada e envelhecida a 800 °C durante 20 minutos, resfriamento ao ar
D3	Solubilizada e envelhecida a 800 °C durante 60 minutos, resfriamento ao ar
D4	Solubilizada e envelhecida a 900 °C durante 20 minutos, resfriamento ao ar
D5	Solubilizada e envelhecida a 900 °C durante 60 minutos, resfriamento ao ar

Fonte: Autor.

Todas as amostras foram cortadas em uma cortadeira metalográfica Arotec, lixadas (lixa de #600) e então imersas para limpeza em uma placa de Petri contendo 20 mL de acetona durante 20 minutos. Neste caso, as amostras foram modificadas de posição (frente e verso) a cada 10 minutos de imersão em acetona e então, após 20 minutos de imersão, as amostras foram secas com uso de álcool e secador.

Em seguida, foi feito o registro da massa e das dimensões de cada uma das amostras com a utilização de uma balança analítica *BEL Mark* modelo M254-AI e de um paquímetro digital *Mitutoyo Absolute* com resolução de 0,01 mm, conforme descrição apresentada na Tabela 5.

Tabela 5- Dados das amostras antes do ensaio de imersão.

Amostras	Dimensões			Massa inicial (g)
	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	
D0	25,39	15,83	1,80	5,3887
D1	23,85	15,64	1,77	4,9889
D2	25,89	15,10	1,78	5,3973
D3	26,75	15,10	1,77	5,6068
D4	26,24	15,10	1,78	5,5389
D5	26,24	15,10	1,78	5,5142

Fonte: Autor.

Após essa preparação, as amostras foram então imersas em potes contendo 30 mL de água do mar onde foram armazenadas em um refrigerador durante 10 meses, com a temperatura aferida de $11,1^{\circ}\text{C} \pm 0,4^{\circ}\text{C}$.

A avaliação da corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 foi realizada após dez meses de imersão em água do mar mediante a mensuração da massa das amostras após o período de imersão de acordo com o previsto na norma ASTM A262 (ASTM, 2015), conforme descrito na equação 10, descrita no item 3.3.2.2.

Fez-se ainda o registro de imagens por microscopia óptica (MO) nas amostras que foram imersas em água do mar para investigar a presença de possíveis pontos de corrosão, após a limpeza com uso de água e detergente acompanhada por secagem com uso de secador.

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 Análise da composição química

A análise da composição química do aço inoxidável duplex UNS S31803 é apresentada na Tabela 6 onde percebe-se ser a mesma compatível com a obtida por Silva; Mei, 2010, com a especificação exibida na Tabela 7.

Tabela 6- Composição química (%) em massa do aço inoxidável duplex UNS S31803.

Nome comum	UNS	C	Cr	Ni	Mo	Si	Fe
2205	S 31803	0,04	23	5,10	3,00	0,400	67
V	S	P	Mn	Al	Co	Cu	
0,09	$8,2 \times 10^{-3}$	0,03	1,80	$7,0 \times 10^{-3}$	0,04	0,12	

Fonte: Autor.

Tabela 7- Especificação técnica do aço duplex UNS S31803.

Nome comum	UNS	%C _{máx}	%Cr	%Ni	%Mo	%N
2205	S 31803	0,03	21- 23	4,50 - 6,50	2,50 - 3,50	0,10 - 0,22

Fonte: Adaptado SILVA; MEI, 2010.

Cabe ressaltar que a técnica espectroscopia de emissão óptica não registra de modo correto o percentual em massa do elemento químico carbono. Deste modo, o valor distinto desse elemento ao comparar as Tabelas 6 e 7 se deve a restrição do próprio equipamento.

A análise química da água do mar utilizada nos ensaios de imersão para investigar a resistência à corrosão do aço UNS S31803 foi realizada com uso da técnica de fluorescência de raios X e é exibida na Tabela 8.

Tabela 8- Composição química da água do mar que foi utilizada no ensaio de imersão.

Analito	Resultado (% em massa)
Cl	1,813
S	0,100
Ca	0,043
K	0,044
H ₂ O	98,0

Fonte: Autor.

Foram encontrados traços de sulfato de enxofre, cálcio e potássio, que podem ser associados à presença de algum contaminante na água do mar, assim como por erros inerentes à técnica de fluorescência de raios X pelo fato de essa técnica não conseguir identificar de modo correto a presença de elementos químicos com número atômico (Z) menor ou igual a 3, o que dificultou, por exemplo, detecção do elemento químico Na, que possui Z=11.

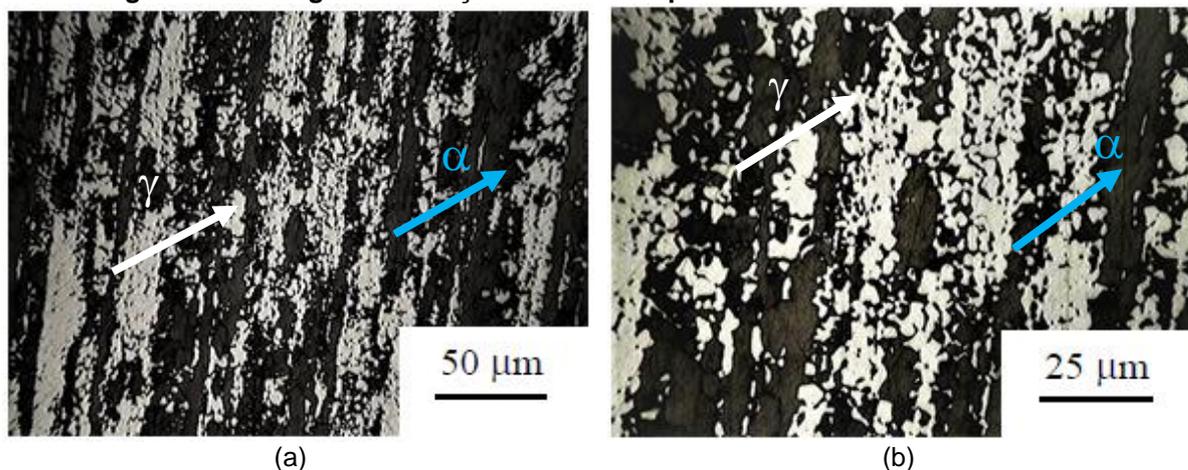
5.2 Caracterização Estrutural

5.2.1 Microscopia Óptica

5.2.1.1 Microscopia óptica das amostras solubilizadas e envelhecidas

Na Figura 21 são observadas as micrografias com ampliações distintas referentes ao aço duplex UNS S31803 no estado como recebido (laminado a frio), onde observa-se a morfologia característica desse aço apresentado os grãos de austenita, γ , alongados em uma matriz de ferrita, α . As setas brancas indicam a austenita (fase mais clara) e as setas azuis a ferrita (fase mais escura).

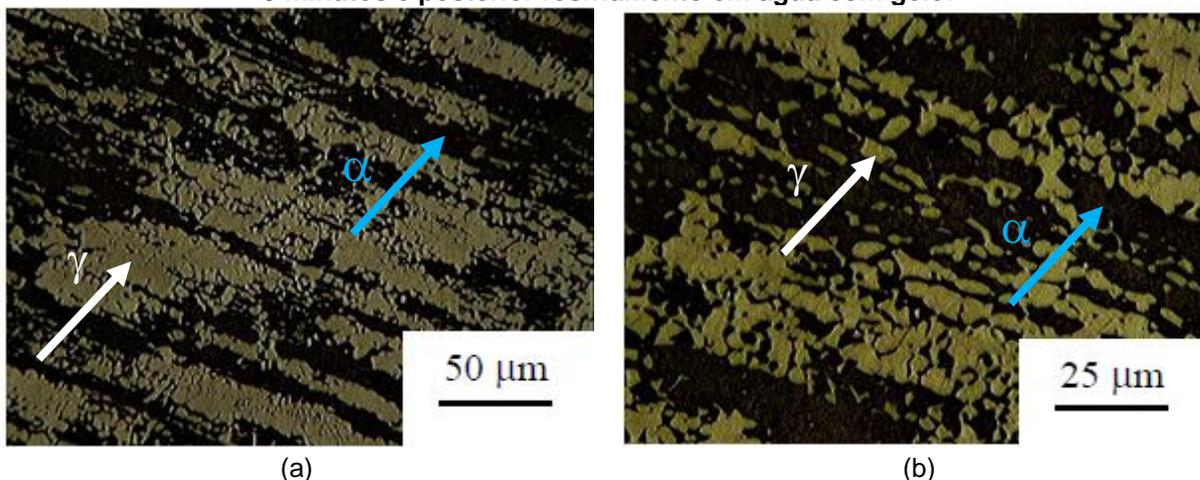
Figura 21- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 como recebido.



Ampliação de: (a) 200x e (b) 400x.
Fonte: Autor.

Na Figura 22 é exibido o aspecto microestrutural assumido pelo aço inoxidável duplex UNS S31803 após o tratamento de solubilização.

Figura 22- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 após solubilização a 1050°C por 5 minutos e posterior resfriamento em água com gelo.



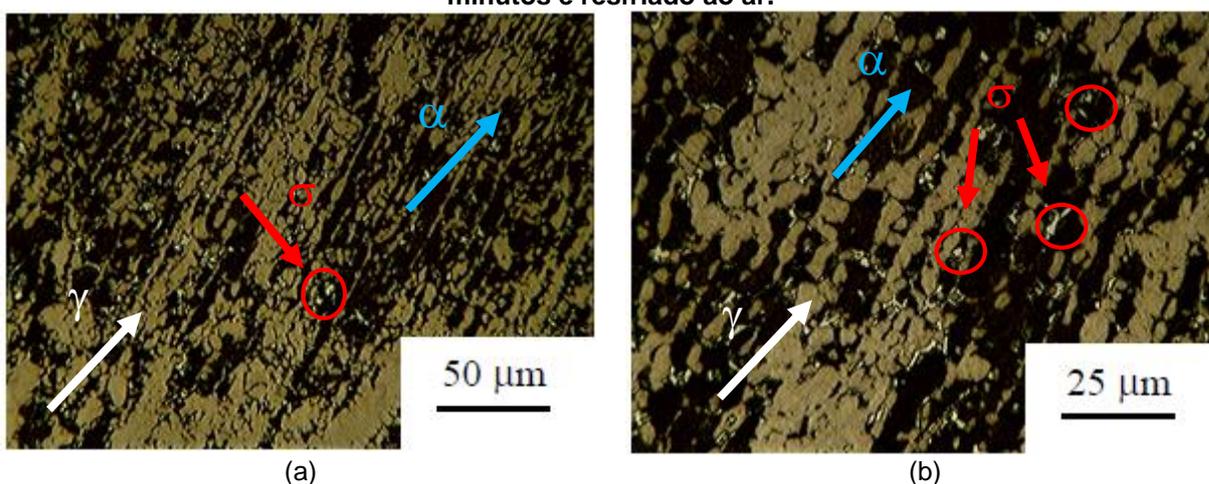
Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

Não houve alteração na microestrutura do aço, ou seja, não houve formação de nenhuma outra fase. Também é observado nas micrografias que esse aço bifásico após a solubilização a 1050°C apresentou proporções similares de seus constituintes, onde pode-se verificar uma quantidade superior de ferrita quando comparado ao estado recebido. Esse balanço microestrutural alcançado pelo aço duplex após a solubilização confere a esse aço a elevada resistência mecânica aliada a boa resistência à corrosão (MARTINS; CASTELETTI, 2008; CHARLES, 2008; LOUREIRO, 2010). Em um trabalho realizado por Lacerda et al. (2015), onde o aço

inoxidável duplex UNS S31803 foi submetido a um tratamento térmico de recozimento nas temperaturas de 1060°C, 1200°C e 1300°C, foi observado que o aumento da temperatura causou uma mudança na microestrutura desse aço, com alterações na fração volumétrica das fases de ferrita e austenita, sendo que a amostra que apresentou melhor resistência mecânica e à corrosão foi a amostra envelhecida a 1060°C, que apresentou proporções balanceadas dessas fases (51% de austenita e 49% de ferrita). A medida que se aumentou a temperatura de recozimento a proporção de ferrita diminuiu de 49% para 26%, diminuindo a resistência mecânica e deixando o aço inoxidável duplex UNS S31803 mais susceptível à corrosão.

A Figura 23 é referente ao aço solubilizado e envelhecido a uma temperatura de 800°C, por 20 minutos.

Figura 23- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecidos a 800°C por 20 minutos e resfriado ao ar.



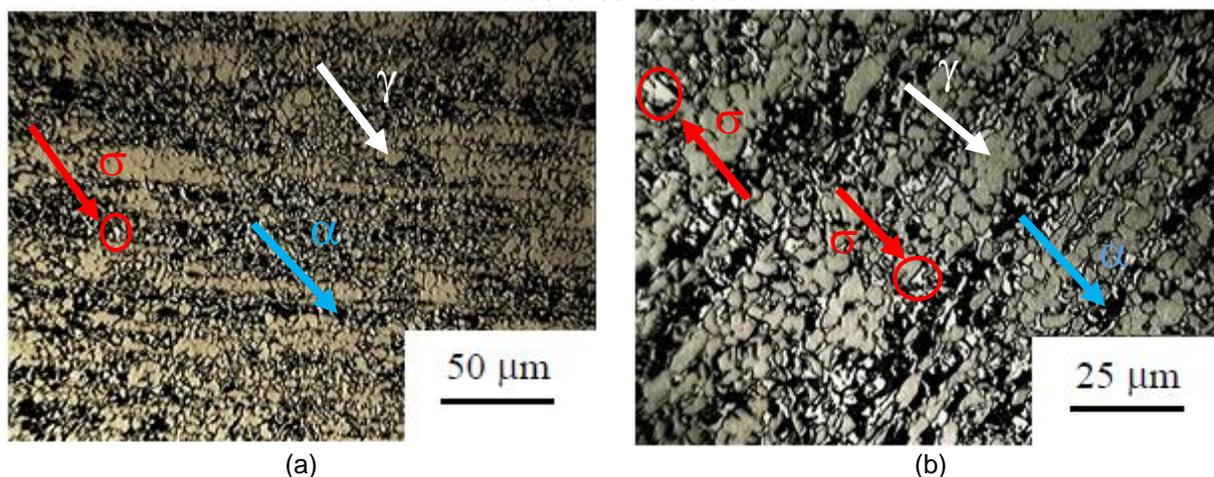
Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

Ao se observar a micrografia do aço duplex que permaneceu 20 minutos no tratamento, é possível verificar o começo de formação da fase sigma, σ , (de cor mais clara e indicada pelas setas vermelhas), em proporções bem pequenas, além dos microconstituintes austenita e ferrita. Outro fato a se observar ao se comparar com a micrografia da amostra solubilizada (Figura 22) é que os grãos da austenita evoluem desde um formato alongado para um formato equiaxial e que a proporção de ferrita torna-se menor que a da austenita.

Contudo, ao submeter o aço UNS S31803 a um tempo mais longo de tratamento, de 60 minutos à 800°C, onde a micrografia se encontra exibida na Figura 24, pode ser observada a formação mais acentuada da fase sigma, σ , na

microestrutura do aço. Uma vez que há mais contornos de grão devido ao menor tamanho de grão da amostra, quando comparada com a amostra com tempo de encharque de 20 minutos (Figura 23), há mais sítios para nucleação de sigma, que se dá preferencialmente na interface dos grãos da ferrita/austenita.

Figura 24- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecidos a 800°C por 60 minutos e resfriado ao ar.

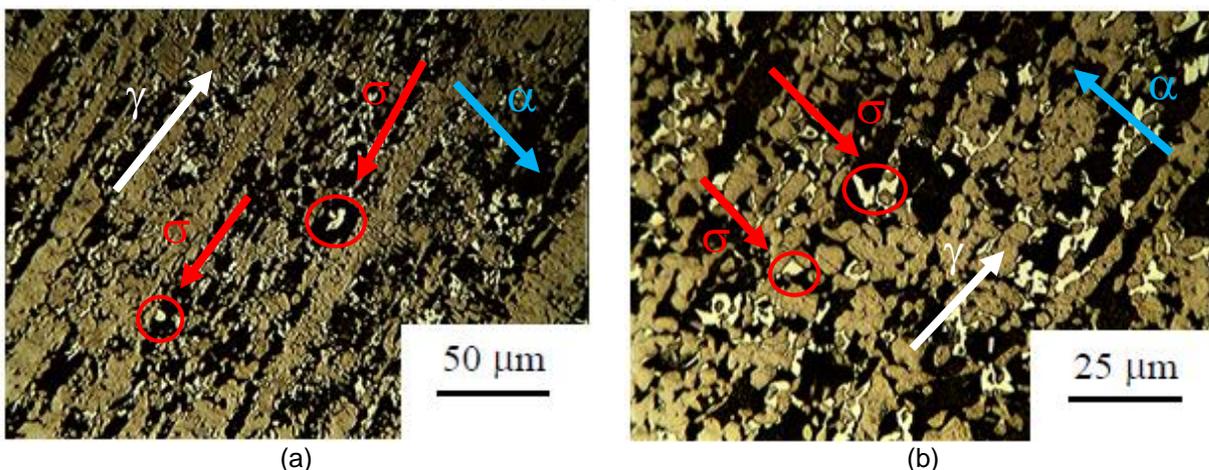


Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

Também pode ser observado ao se comparar as micrografias das figuras 23 e 24, que a proporção de ferrita torna-se menor que a de austenita com o acréscimo do tempo de encharque, uma vez que a formação da fase sigma está associada ao consumo da ferrita (ZHANG et al., 2012; LUCHTENBERG, et al. 2019). Outros fatores como o fato de a velocidade de difusão na ferrita ser 100 vezes mais elevada que na austenita (MAGNABOSCO, 2001), a fase sigma ser rica em elementos estabilizadores da ferrita (cromo e molibdênio) (ELMER, PALMER e SPECHT, 2007) e a velocidade de difusão do cromo na ferrita ser superior que na austenita, também influenciam a precipitação da fase sigma a partir da ferrita, diminuindo assim sua proporção com o decorrer do tempo de tratamento térmico (WANG et al., 2003).

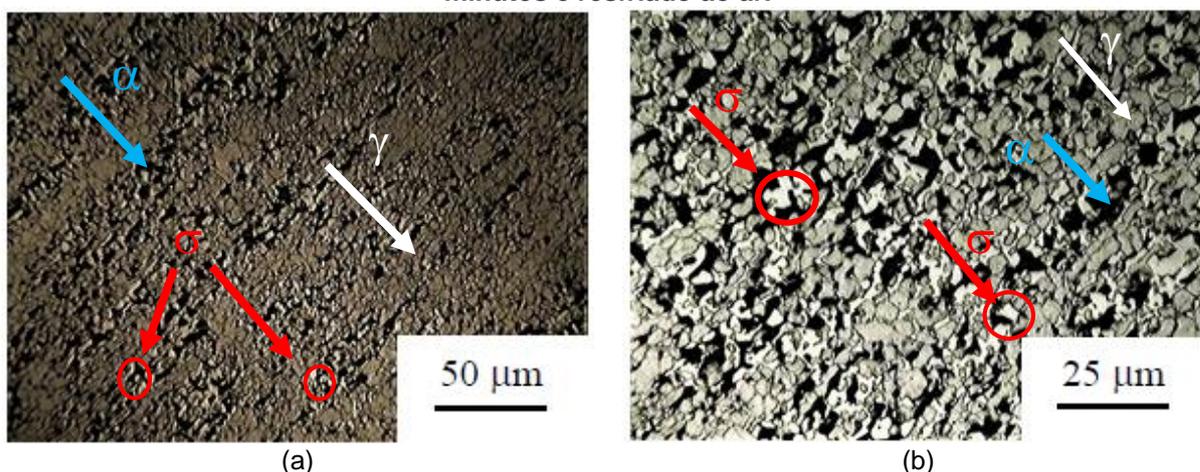
As amostras que foram submetidas a um envelhecimento a 900°C são apresentadas nas Figuras 25 e 26. Nota-se que também foi registrada a formação de fase sigma nessa condição de envelhecimento e a proporção de ferrita sendo também reduzida em ambos os tempos de encharque quando comparado com a amostra que sofreu solubilização a 1050°C por 5 minutos, sendo mais acentuada no envelhecimento a 900°C por 60 minutos.

Figura 25- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecidos a 900°C por 20 minutos e resfriado ao ar.



Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

Figura 26- Micrografias do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecidos a 900°C por 60 minutos e resfriado ao ar.



Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

O que difere as micrografias referentes às Figuras 25 e 26 é a quantidade de fase sigma. Pode ser observado na Figura 26, que quando o aço duplex é tratado em tempos superiores em uma mesma temperatura, há uma elevada formação de fase sigma na microestrutura, o que pode acarretar em uma maior fragilização desse aço, por se tratar de uma fase deletéria, reduzindo as características excepcionais desse aço. Essa maior formação de sigma também pode estar associada ao refinamento de grão apresentado na amostra que foi envelhecida a 900°C por 60 minutos, uma vez que onde há um número maior de contornos de grãos, que atuam como sítio de nucleação, há maior teor da fase sigma.

Os resultados obtidos por Magnabosco (2001), ao submeter o aço UNS S31803 a um tratamento térmico a 850°C por tempos de 10 minutos a 100 horas, também mostram que com o aumento do tempo de tratamento térmico, há um subsequente aumento da fração volumétrica da fase sigma em detrimento da ferrita.

Resultado similar foi obtido por Mendonça et al. (2013) ao submeterem o aço UNS S31803 a um tratamento térmico de envelhecimento a 850 °C por períodos de 5 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 60 minutos e 180 minutos. Nesta condição, foi observado o aumento da fração volumétrica da fase sigma em detrimento à de ferrita, com o acréscimo do tempo de envelhecimento. Neste caso, a amostra no estado como recebido apresentava $42\% \pm 1,48\%$ de ferrita, enquanto a amostra envelhecida durante 5 minutos exibiu $35,4\% \pm 0,5\%$ e por fim, a amostra do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecida por 180 minutos apresentava apenas $6,69\% \pm 0,09\%$ da fase ferrita.

Ao se comparar as condições que tiveram maior formação de fases sigma, Figuras 24 e 26, das amostras envelhecidas a 800°C e 900° C ambas por 60 minutos, nota-se que a maior formação da fase sigma ocorreu para a maior temperatura de tratamento térmico, ou seja, a 900°C.

Contudo, ao se observar as Figuras 24 e 25, nota-se que a fração de fase sigma foi maior na amostra envelhecida a 800°C por 60 minutos do que na amostra envelhecida a 900°C por 20 minutos. Conclui-se que, neste caso, a formação da fase sigma dependeu mais do tempo de encharque que da temperatura de envelhecimento.

Uma análise qualitativa dos constituintes austenita e ferrita e da fase sigma se faz necessária, uma vez que após observar as micrografias obtidas por microscopia óptica, nota-se que o tratamento térmico de solubilização surtiu efeito quanto a equalização dos constituintes e houve a formação da fase sigma após o envelhecimento das amostras, sendo mais acentuada em condições distintas de tratamento térmico.

A análise semiquantitativa das fases ferrita e austenita nos estados como recebido e solubilizado foi realizada com a utilização do software livre *Image J*, como exibida na Tabela 9. Esse método não pode ser realizado para as condições que apresentaram a formação da fase sigma, uma vez que o software não consegue distinguir a fase sigma da austenita.

Tabela 9- Quantificação das fases austenita e ferrita nas amostras como recebido e solubilizada.

Fase	Amostra como recebido	Amostra solubilizada
Austenita	65% ± 3%	57% ± 1%
Ferrita	35% ± 3%	43% ± 1%

Fonte: Autor.

Diante do observado pelo software *Image J* é possível afirmar que os valores semiquantitativos identificados são compatíveis com a fotomicrografia exibida na Figura 22, ou seja, após a amostra ter sido submetida ao tratamento térmico de solubilização apresentou proporções semelhantes de austenita e ferrita, sendo que o valor da proporção de ferrita aumentou de 35% para 43%.

A maneira utilizada para quantificar a fase sigma nas amostras foi feita pelo método de contagem de pontos baseado na norma ASTM E652 (2011). A proporção obtida da fase sigma para as amostras solubilizadas e envelhecidas a 800°C e 900°C, por 20 e 60 minutos é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10- Quantificação da fase sigma presente nas amostras envelhecidas.

Condição	Fração volumétrica da fase sigma (%)
Amostra solubilizada	sem traços de fase sigma
Amostra envelhecida a 800°C por 20 minutos	6 ± 3,5
Amostra envelhecida a 800°C por 60 minutos	23 ± 6,9
Amostra envelhecida a 900°C por 20 minutos	12 ± 5,6
Amostra envelhecida a 900°C por 60 minutos	30 ± 4,7

Fonte: Autor.

Os resultados obtidos da proporção da fase sigma corroboram com o visualizado na microscopia óptica. A amostra solubilizada não apresentou traços de fase sigma, apenas ferrita e austenita. O aumento da fase sigma foi mais intenso com o acréscimo do tempo de encharque, quando comparado com o aumento devido à mudança da temperatura utilizada para o tratamento térmico de envelhecimento, de modo que as amostras envelhecidas a 800°C e 900°C, por 60 minutos, apresentaram maior formação desta fase deletéria.

Esse método de quantificação também foi realizado para as amostras que sofreram pré-deformação em tração de 2,38% (valor referente a 10% do alongamento uniforme) e de 19,02% (80% do alongamento uniforme) e, em seguida, foram envelhecidas a 800° e 900°C por 20 e 60 minutos. Neste caso, o percentual da fase sigma é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11- Quantificação da fase sigma presente nas amostras pré-deformadas e envelhecidas.

Quantidade de pré-deformação (%)	% de Sigma amostra		% de Sigma amostra	
	Envel.800°C/20min	Envel.800°C/60min	Envel.900°C/20min	Envel.900°C/60min
2,38	31 ± 6,0	6 ± 1,7	10 ± 1,7	23 ± 2,3
19,02	5 ± 1,1	12 ± 3,0	13 ± 1,3	37 ± 3,2

Fonte: Autor

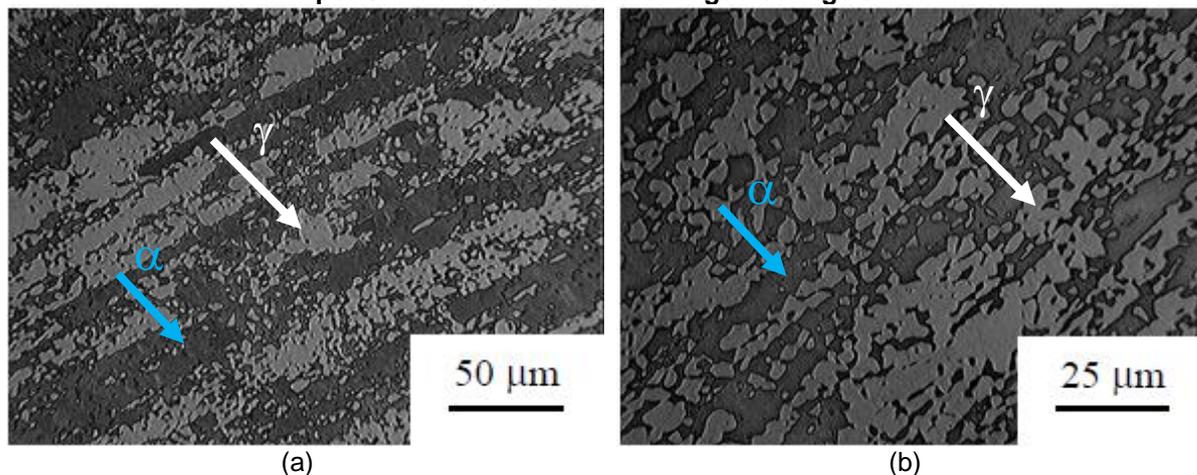
A formação da fase sigma ocorreu de maneira acentuada com o decorrer do tempo de tratamento térmico, deste modo, as amostras envelhecidas a um tempo de 60 minutos, independentemente da quantidade de pré-deformação e da temperatura de envelhecimento, apresentaram maior quantidade da fase sigma. A exceção ocorreu para a amostra que sofreu 2,38% de pré-deformação e foi envelhecida a 800°C por 20 minutos, condição essa que exibiu a presença de 31% da fase sigma, algo não esperado uma vez que a fase sigma tende a se formar para tempo de encharque superior a 20 minutos. Tal resultado será discutido no item 5.1.1.2 com o auxílio das imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura.

5.1.1.2 Microscopia óptica das amostras pré-deformadas/envelhecidas

As micrografias referentes às amostras que passaram por uma pré-deformação em tração, com valores de 10% e 80% do alongamento uniforme, são apresentadas nas Figuras 27 a 37.

A Figura 27 corresponde à amostra solubilizada a 1050°C, por 5 minutos e tracionada, que foi caracterizada em tração e serviu de base para o cálculo do AU. Pode ser observada a presença apenas da ferrita e da austenita na microestrutura, além disso, os grãos aparecem levemente alongados, devido ao esforço de tração.

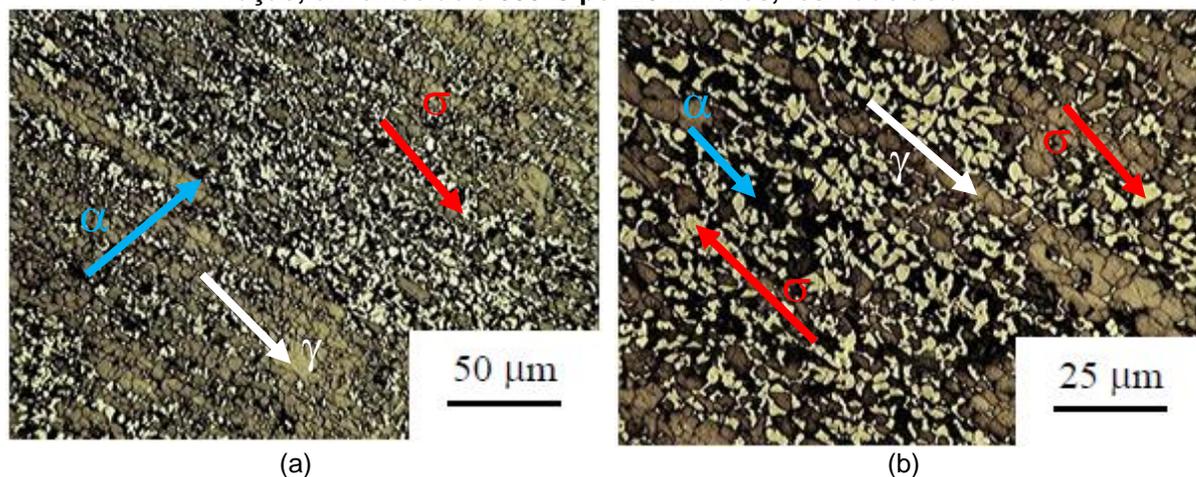
Figura 27- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 tracionado, solubilizada a 1050°C por 5 minutos e resfriada em água com gelo.



Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

A amostra que sofreu 2,38% de pré-deformação (valor equivalente a 10% de AU) envelhecida a 800°C por 20 minutos apresentou uma acentuada formação de fase sigma em sua microestrutura. Tal fato pode ser observado na Figura 28 e corrobora com o resultado de quantificação da fase sigma pelo método de contagem por pontos, exibido na Tabela 11.

Figura 28- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos, resfriado ao ar.



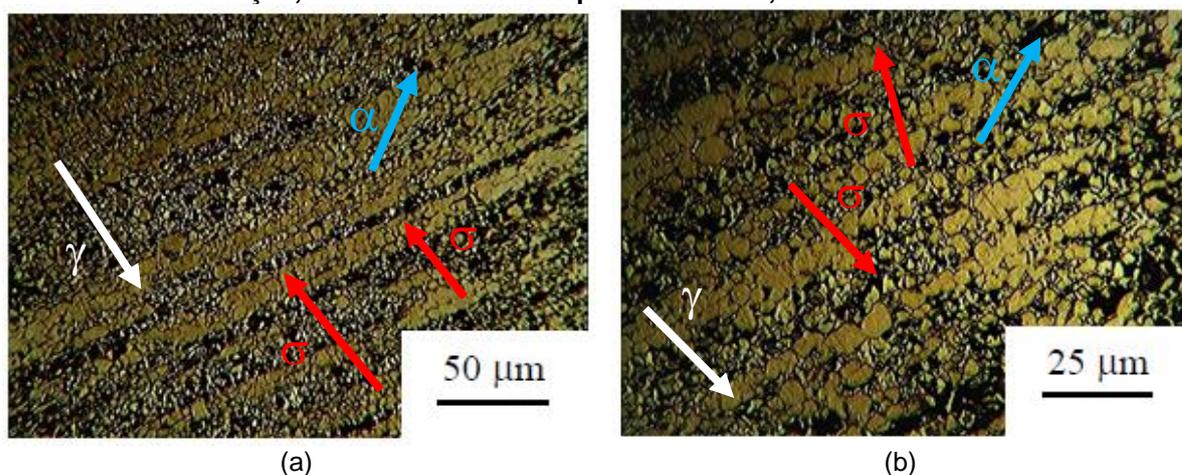
Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

Essa formação da fase sigma, quando comparada à amostra sem pré-deformação e envelhecida na mesma temperatura de tratamento térmico (Figura 23), pode ser explicada pelo aumento da quantidade de linhas de discordâncias decorrente

da pré-deformação em tração, aumentando o número de sítios para nucleação da fase sigma devido à presença desse tipo de imperfeição estrutural.

A micrografia da amostra que sofreu 2,38% de pré-deformação envelhecida a 800°C em um tempo de 60 minutos está ilustrada na Figura 29. Nota-se que a pré-deformação e um tempo de encharque de 60 minutos não promoveram efeito significativo na formação da fase sigma, havendo uma diminuição da quantidade dessa fase com o acréscimo do tempo de encharque da amostra envelhecida a 800°C.

Figura 29- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos, resfriado ao ar.

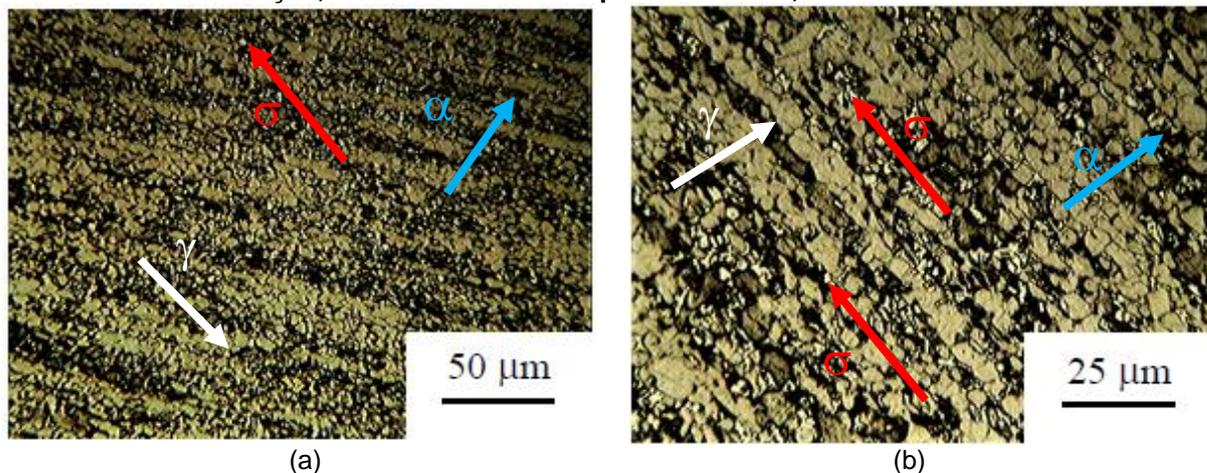


Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

Quando se compara o efeito de amostras pré-deformadas e sem pré-deformação pode-se notar que o aço duplex envelhecido a 800°C por 60 minutos sem ter sido pré-deformado (Figura 24) exibiu uma quantidade elevada da fase sigma quando comparado com a amostra pré-deformada e envelhecida nas mesmas condições (Figura 29). Nesse caso, sugere-se que o efeito estrutural traduzido no tamanho de grão da amostra pré-deformada em tração teve efeito maior que o observado pela quantidade de pré-deformação quanto à formação da fase sigma, ao reduzir a quantidade de sítios disponíveis para nucleação da fase sigma na amostra pré-deformada.

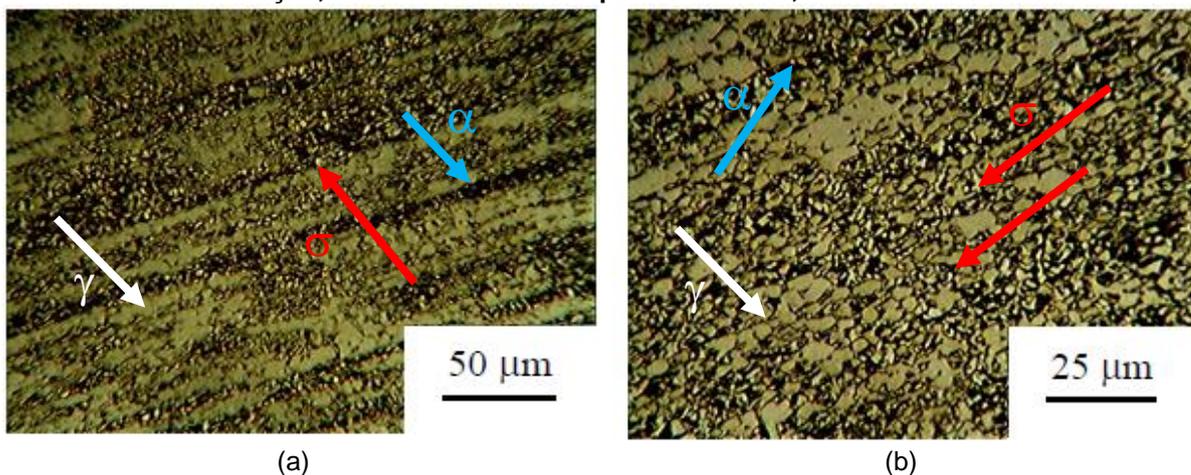
As Figuras 30 e 31 são referentes às amostras que sofreram 19,02% de pré-deformação em tração e foram envelhecidas a 800°C por tempos distintos, de 20 e 60 minutos, respectivamente.

Figura 30- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos, resfriado ao ar.



Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

Figura 31- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos, resfriado ao ar.



Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

Quando se compara as amostras das Figuras 30 e 31, nota-se a formação de maior quantidade da fase sigma na amostra com o maior tempo de encharque, de 60 minutos, uma vez que essa amostra apresentou menor tamanho de grão austenítico. Tal fato também foi observado nas amostras que foram apenas envelhecidas a 800°C por 20 e 60 minutos (Figuras 23 e 24, respectivamente), quando a amostra envelhecida durante 60 minutos também apresentou maior formação de fase sigma.

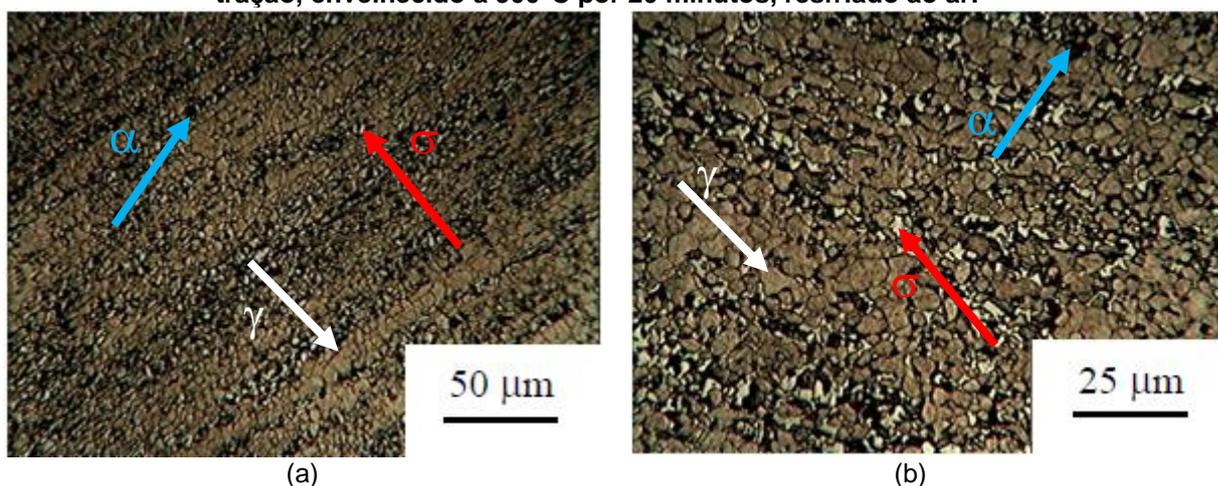
Quando são analisadas as amostras envelhecidas a 800°C por 20 minutos, a amostra com a menor quantidade de pré-deformação, de 2,38%, apresentou maior formação de fase sigma, de 31%. Já a amostra pré-deformada a 19,02% e envelhecida a 800°C por 20 minutos apresentou apenas 6% de formação de sigma,

ou seja, na temperatura de envelhecimento a 800°C, a maior quantidade de pré-deformação não interferiu na formação da fase sigma, indicando que a formação da fase sigma nessa condição, depende prioritariamente da temperatura do tratamento térmico de envelhecimento.

Analisando agora as amostras que foram pré-deformadas e envelhecidas a uma temperatura de 800°C por 60 minutos, nota-se que a maior quantidade de pré-deformação, de 19,02%, elevou a formação da fase sigma, 12%, para o tempo de encharque de 60 minutos. Nesse caso, tanto a quantidade de pré-deformação quanto o tempo de encharque foram fatores cruciais para a formação da fase σ . Como exemplo, para a amostra que foi pré-deformada de 19,02% e envelhecida a 800°C por 60 minutos apresento uma maior formação da fase sigma em relação às amostras que foram envelhecidas à mesma temperatura, mas com valores de pré-deformação em tração menores que 19,02%.

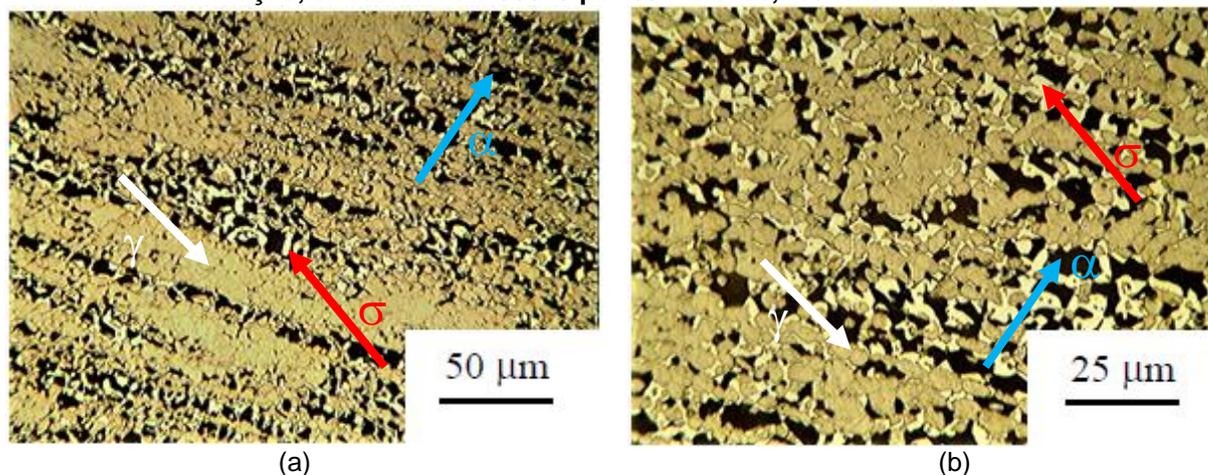
As micrografias apresentadas nas Figuras 32 a 35, são das amostras que sofreram 2,38% e 19,02% de pré-deformação em tração e foram posteriormente envelhecidas a 900°C, por 20 e 60 minutos, em ambas quantidades de pré-deformação.

Figura 32- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 20 minutos, resfriado ao ar.



Ampliações de: (a) 200x (b) 400x. Fonte: Autor.

Figura 33- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 60 minutos, resfriado ao ar.



Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

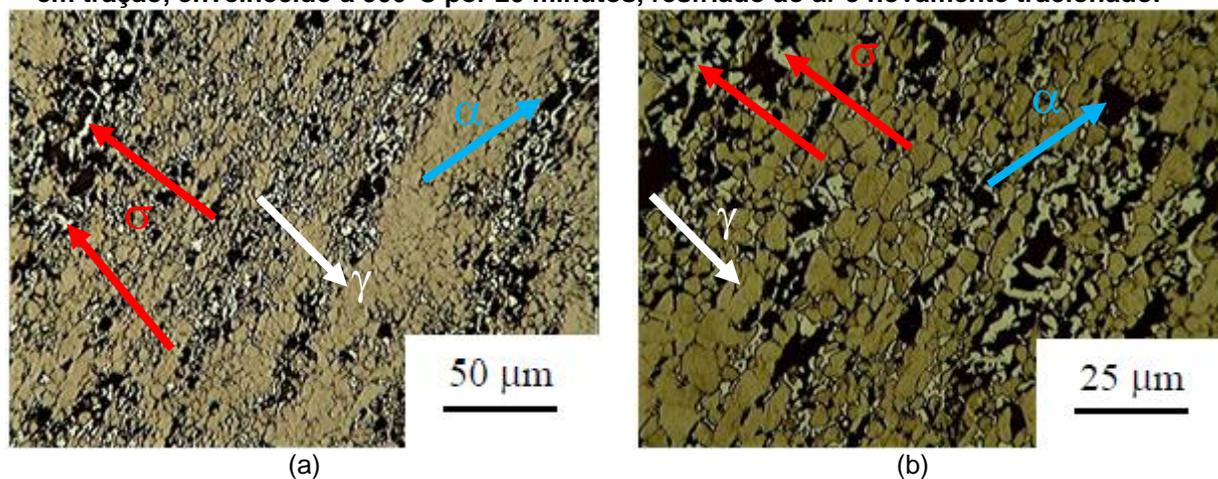
A amostra com 2,38% de pré-deformação, envelhecida a 900°C por 60 minutos, Figura 33, exibiu uma quantidade maior da fase sigma, de 23%, que a amostra que foi pré-deformada na mesma quantidade mas envelhecida em um tempo de encharque inferior, apresentando 11% de fase sigma. Deste modo, para a quantidade de pré-deformação em tração de 2,38%, o tempo de encharque de 20 minutos não foi suficiente para promover uma formação intensa da fase sigma, apesar de ser uma amostra com tamanho de grão menor e apresentar assim mais sítios para nucleação da fase sigma. Quando comparado com as amostras que foram envelhecidas a 900°C por 20 e 60 minutos mas que não foram pré-deformadas, Figuras 25 e 26, nota-se uma quantidade superior de fase sigma nessas amostras que foram apenas envelhecidas a 900°C por 20 e 60 minutos, de 12% e 30%, respectivamente. Assim, pode ser visto que uma quantidade de 2,38% de pré-deformação não interferiu na intensidade de formação da fase sigma, uma vez que houve o crescimento do grão na amostra pré-deformada quando foi submetida a um tempo de encharque de 60 minutos (Figura 33), sendo o tempo de envelhecimento o fator relevante para a formação da fase sigma nesta condição e não o efeito da quantidade de pré-deformação.

Quando o aço inoxidável duplex UNS S31803 foi submetido a uma quantidade maior de pré-deformação, de 19,02% e envelhecido a 900°C, em diferentes tempos de encharque, Figuras 34 e 35, nota-se que juntamente com o efeito da pré-deformação, que para a temperatura de 900°C e o tempo de 60 minutos foi percebida a maior quantidade da fase sigma, Figura 35. Isto se deve a maior concentração de

discordâncias na amostra com maior quantidade de pré-deformação, servindo de sítios para nucleação da fase sigma. A formação da fase sigma para essa condição de pré-deformação seguida de tratamento térmico de envelhecimento, de 37%, foi maior também que a registrada quando o aço UNS S31803 que foi apenas envelhecido a 900°C por 60 minutos, a qual apresentou uma formação de 30,3%.

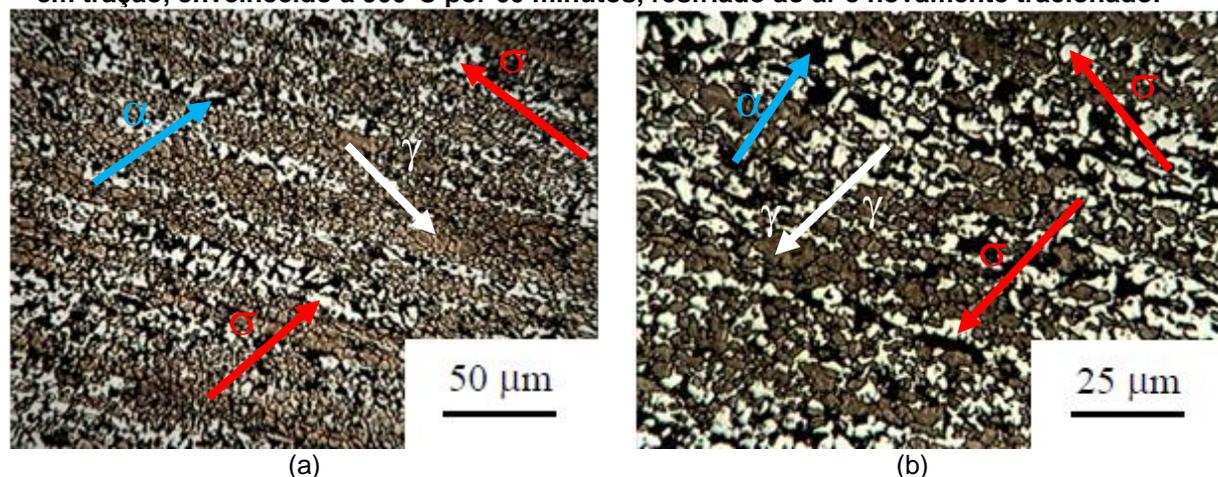
A amostra pré-deformada e envelhecida a 900°C por 20 minutos, Figura 34, apresentou uma formação de fase sigma equivalente à amostra que não foi pré-deformada.

Figura 34- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 20 minutos, resfriado ao ar e novamente tracionado.



Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

Figura 35- Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 60 minutos, resfriado ao ar e novamente tracionado.



Ampliações de: (a) 200x (b) 400x.
Fonte: Autor.

Ao analisar as micrografias das amostras apresentadas anteriormente que foram pré-deformadas a 2,38% e 19,02% e posteriormente envelhecidas a 900°C por 20 e 60 minutos, nota-se que a maior quantidade pré-deformação e o maior tempo de envelhecimento aumentou a proporção da fase sigma.

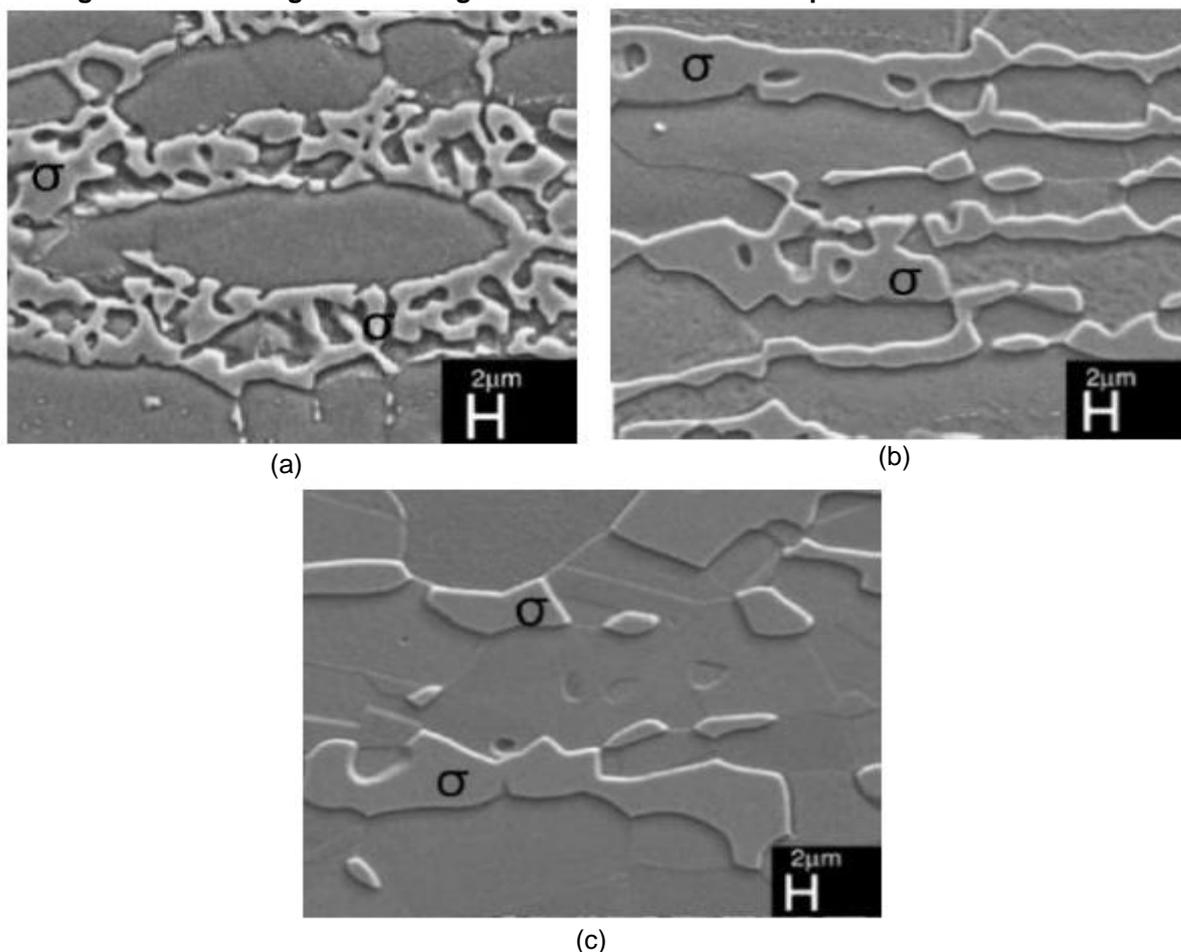
De um modo geral, quando analisadas todas as condições apresentadas, as micrografias das amostras pré-deformadas a 2,38% e 19,02% e envelhecidas a 900°C por 20 e 60 minutos, apresentaram maior formação da fase sigma, o que corrobora com os valores semiquantitativos apresentados na Tabela 11.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

5.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura da amostra solubilizada e das envelhecidas

De acordo com Pohl, Storz e Glogowski (2007) a morfologia da fase sigma depende da temperatura de envelhecimento, como exemplo os autores afirmam que para temperaturas menores que 800°C a fase sigma se apresenta fragmentada, conhecida como *coral-like*. Nessa faixa de temperatura, o número de núcleos formados no início da precipitação da fase sigma é maior, ocasionando uma menor distância necessária à difusão dos elementos formadores da fase σ , como cromo e molibdênio. Deste modo, taxas de difusão menores possibilitarão a supersaturação local e, conseqüentemente, uma dispersão maior de precipitados de fase σ , deixando a morfologia fragmentada, como apresentado na Figura 36 (a). Ao contrário do apresentado, quando a taxa de difusão é maior, em temperaturas superiores a 900°C, a fase sigma tende a ser maior e menos fragmentada, devido à menor taxa de nucleação, apresentado na Figura 36 (c). Em uma temperatura intermediária, 850°C, pode ser observada uma transição de morfologia (forma e tamanho), como apresentado na Figura 36 (b).

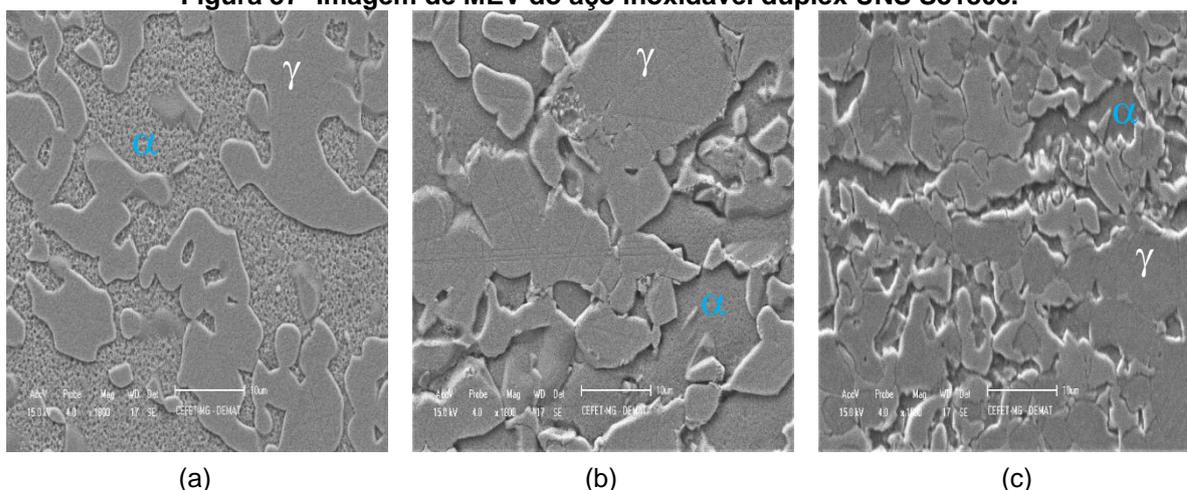
Figura 36- Morfologia da fase sigma em decorrência da temperatura de recozimento.



Morfologia da fase σ na temperatura de (a) 750°C; (b) 850°C; (c) 900°C
Fonte: Pohl, Storz e Glogowski (2007).

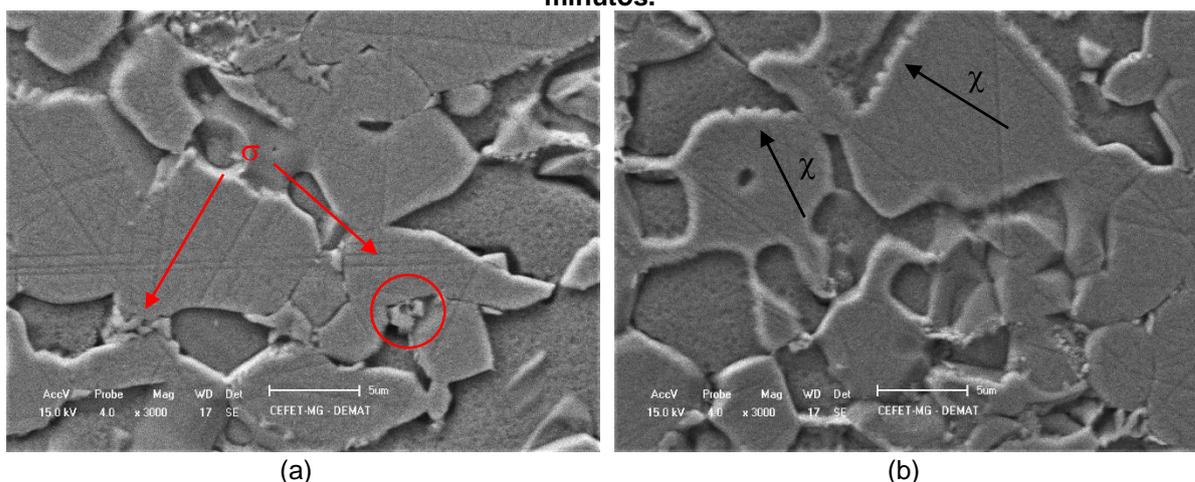
Estas características da morfologia da fase sigma podem ser observadas nas Figuras 37 a 42, referentes às micrografias das amostras envelhecidas a 800°C e a 900°C, respectivamente. Nota-se que a fase sigma está mais fragmentada e espalhada após o envelhecimento realizado a 800°C durante 20 minutos (Figura 38), sendo que a amostra envelhecida a 800°C por 60 minutos (Figura 39) apresenta uma morfologia intermediária. Para a fase sigma referente à condição de envelhecimento conduzida a 900°C por 20 e 60 minutos, exibida nas micrografias das Figuras 41 e 42, pode-se observar que a mesma tende a ser maior e menos fragmentada, sendo ainda lamelar.

Figura 37- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803.



(a) Solubilizado a 1050°C por 5 minutos; envelhecido a (b) 800°C por 20 minutos (c) 800°C por 60 minutos. Ampliação de 1800x.
Fonte: Autor.

Figura 38- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 800°C por 20 minutos.

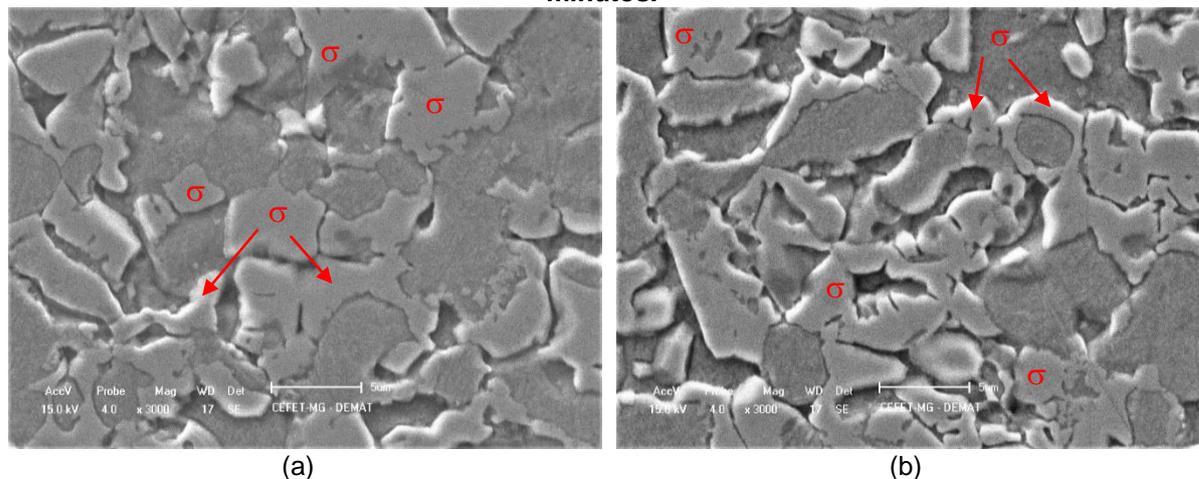


(a) fase σ ; (b) fase χ . Ampliação 3000x.
Fonte: Autor.

Na Figura 38, é possível perceber ainda a presença da fase χ (demarcada pela seta preta) a qual é tipicamente formada nos primeiros instantes do tratamento térmico de envelhecimento e posteriormente se decompõe na fase sigma, como demonstrado na Equação 4 (CHEN, et al., 2002; ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; ESCRIBA et al., 2009).

O efeito do tempo de encharque adotado no tratamento térmico de envelhecimento na evolução das fases do aço duplex pode ser avaliado a partir da análise da Figura 39, referente à amostra envelhecida a 800°C, mas com tempo de encharque de 60 minutos.

Figura 39- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 800°C por 60 minutos.



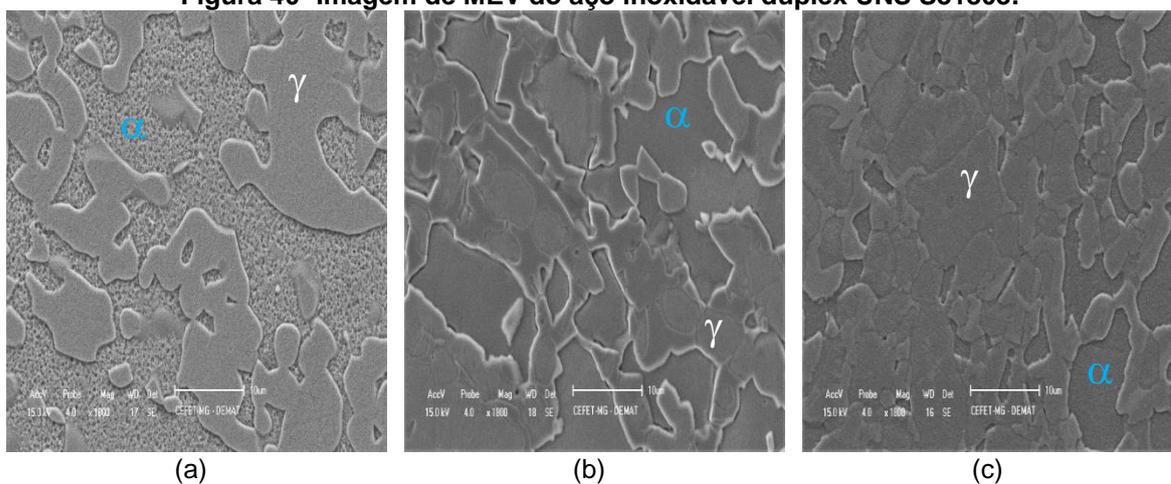
(a) e (b) Fase σ . Ampliação 3000x.
Fonte: Autor.

Nesta condição, ao contrário do percebido pelo menor tempo de encharque (20 minutos) não foi possível visualizar a fase χ , possivelmente transformada em fase σ (CHAN; TJONG, 2014; ABRA-ARZOLA et al., 2018). De modo análogo, também não foi observada a presença da fase χ nas amostras envelhecidas a 900°C, por 20 e 60 minutos, Figuras 41 e 42, sendo isso atribuído principalmente à maior temperatura de envelhecimento (DUPREZ; AKDUT, 2000; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007; ABRA-ARZOLA et al., 2018).

Em um estudo realizado por Abra-Arzola et al. (2018), ao submeter um aço inoxidável SAF 2205 (UNS S31803) ao envelhecimento por tempos distintos de 5 a 60 minutos na temperatura de 850°C para analisar a formação das fases secundárias, foi observada a formação da fase sigma, da austenita secundária e de nitretos de cromo nos tempos de 5, 10 e 15 minutos, e apenas da fase sigma nos tempos de 30 e 60 minutos. Nesta temperatura já não foi mais possível a formação da fase χ , mesmo submetendo a amostra a tempos menores de tratamento, como de 5 minutos.

Ao contrário do que encontrado por Abra-Arzola et al., (2018) Young-Jae et al. (2019) submeteram um aço inoxidável duplex SAF 2207 (UNS S32750), que possui um teor de cromo superior, em média, de 25%, ao envelhecimento por tempos de 10, 30, 60, 600 e 3000 minutos. Após 10 minutos de envelhecimento foi possível visualizar a formação da fase χ , aumentando a proporção de forma linear com o acréscimo do tempo de envelhecimento, até que a 3000 minutos, toda a fase χ havia sido transformada em fase σ .

Figura 40- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803.

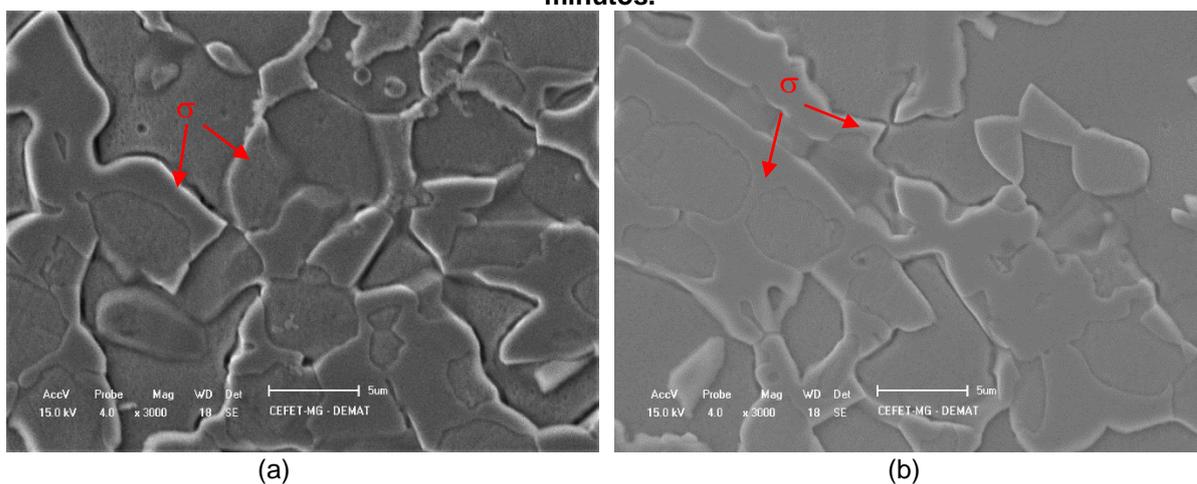


(a) solubilizado a 1050°C por 5 minutos; envelhecido a (b) 900°C por 20 minutos (c) 900°C por 60 minutos. Ampliação de 1800x.

Fonte: Autor.

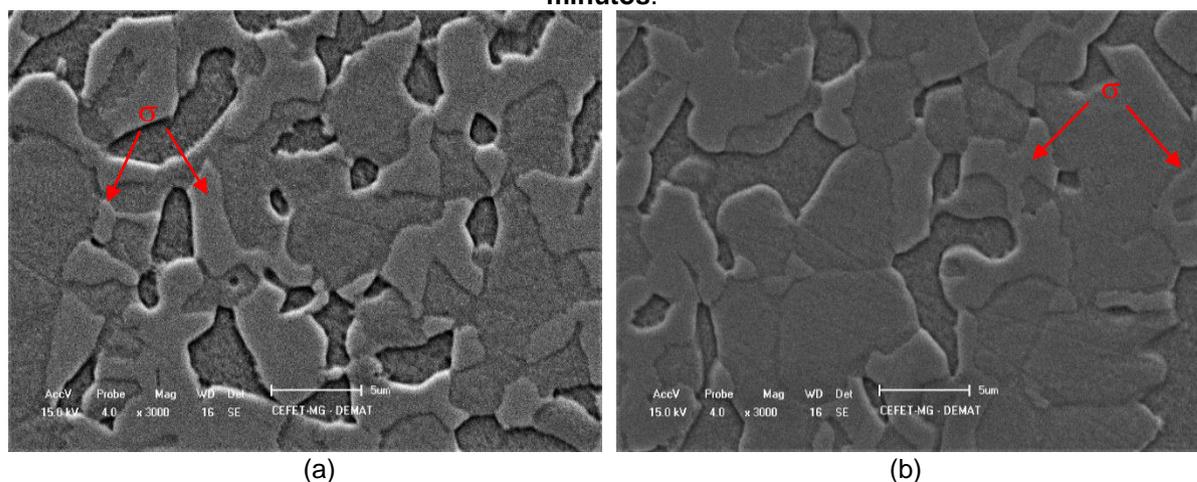
Nas Figuras 41 e 42, referentes ao aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido por 20 e 60 minutos, observa-se apenas a presença da fase sigma, σ , maior e menos fragmentada, demarcada pelas setas vermelhas, apresentando uma maior intensidade de formação na Figura 42, referente a amostra envelhecida a 900°C por um tempo de encharque superior de 60 minutos.

Figura 41- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 900°C por 20 minutos.



(a) e (b) fase σ ; Ampliação 3000x. Fonte: Autor.

Figura 42- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 900°C por 60 minutos.

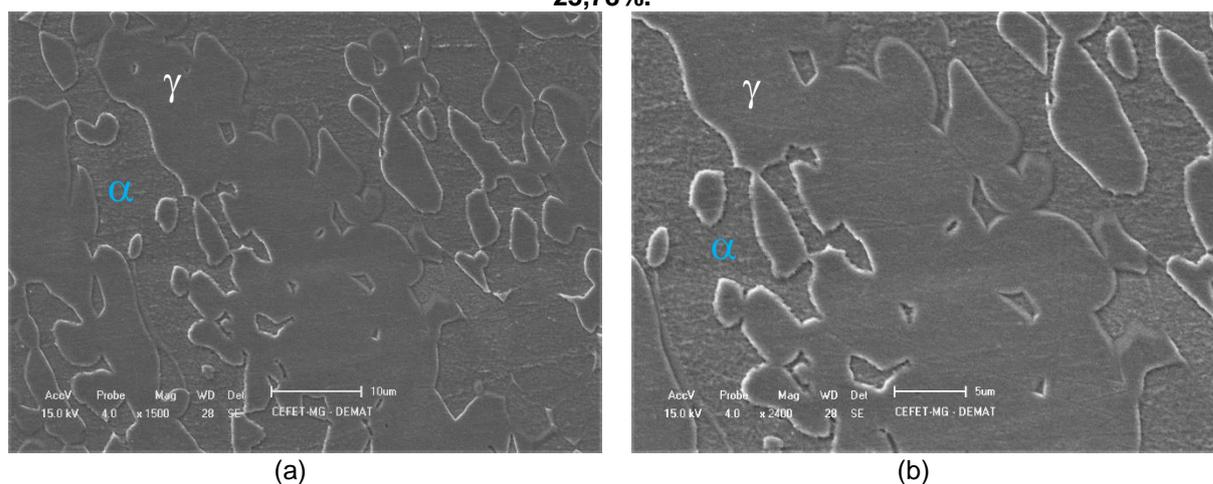


(a) e (b) fase σ . Ampliação 3000x.
Fonte: Autor.

5.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura das amostras que sofreram pré-deformação/envelhecimento

Na Figura 43 é apresentada a micrografia da amostra tracionada e solubilizada. Nota-se a que a austenita se apresenta de modo mais alongado, sendo isso atribuído à pré-deformação em tração de 23,78% de deformação verdadeira.

Figura 43- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 solubilizado e tracionado de 23,78%.

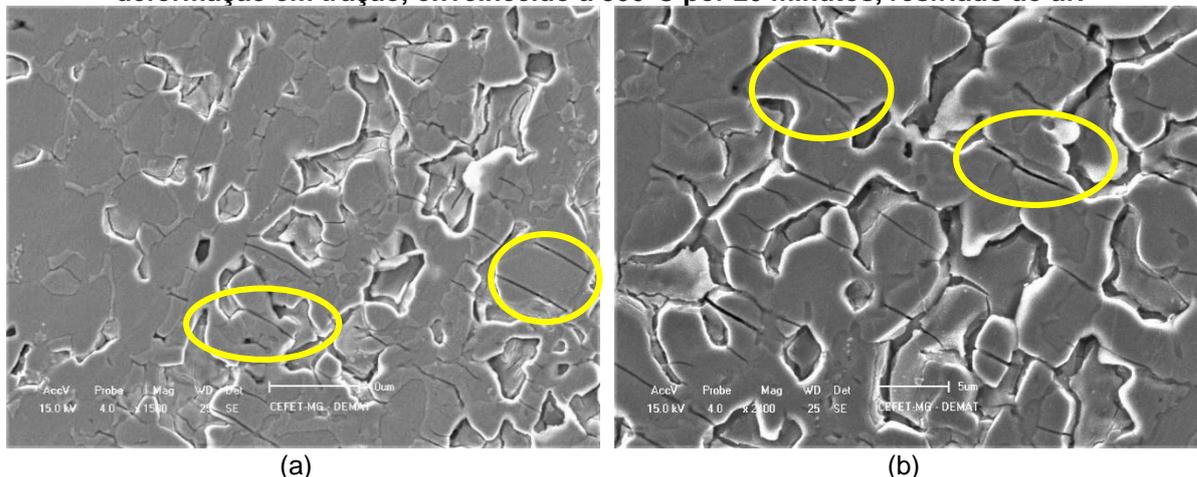


Ampliações de 1500x.
Fonte: Autor.

Na Figura 44 é apresentada a micrografia obtida para o aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos. Como observado na MO e na análise semiquantitativa realizada pelo método

da contagem por pontos, nessa condição houve uma formação intensa da fase sigma, de 31%, além de indícios da formação de bandas de deformação, demarcadas por círculos amarelos.

Figura 44- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos, resfriado ao ar.

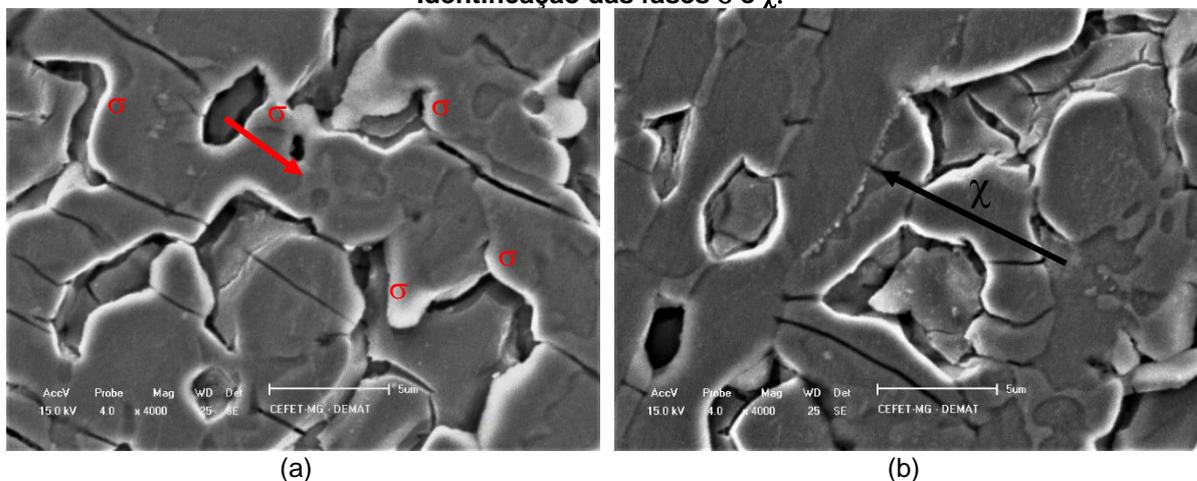


(a) Ampliação de 1500x. (b) Ampliação de 2400x.
Fonte: Autor.

Neste aspecto, pode-se associar a presença das bandas de deformação à deformação experimentada pelo aço durante o ensaio de tração, as quais funcionam como sítios de nucleação para a precipitação das fases secundárias durante o envelhecimento, motivando assim a intensa formação de fase σ que não seria esperada para essa condição de tratamento térmico com a adoção de um tempo de encharque reduzido, 20 minutos, para a temperatura de 800°C (SADIM, 2003; PEREIRA, 2014).

A fase χ também pode ser observada nessa condição, como exibido na Figura 45, assim como percebido na amostra que não sofreu pré-deformação e foi envelhecida na mesma temperatura e tempo de encharque (800°C durante 20 minutos), como notado na análise da Figura 38.

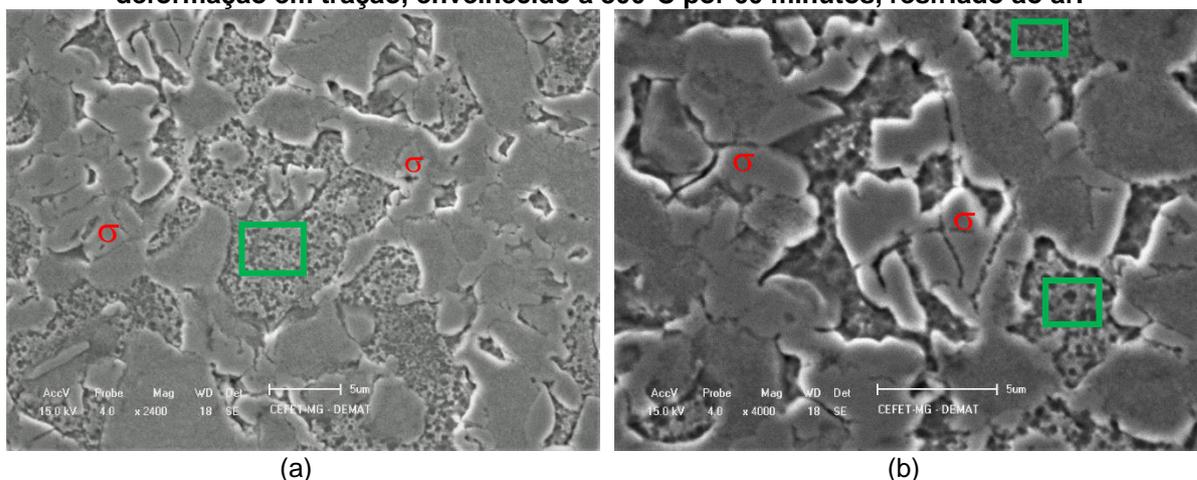
Figura 45- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos, resfriado ao ar. Identificação das fases σ e χ .



(a) Fase σ . (b) Fase χ . Ampliação de 4000x.
Fonte: Autor.

A micrografia da Figura 46 refere-se à amostra que sofreu 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos. Nessa condição, são observadas os constituintes austenita e ferrita, a fase secundária σ e também uma possível formação de uma nova fase, a austenita secundária (γ_2), antes não visualizada em nenhuma outra condição, demarcada em verde. A γ_2 é formada de modo espontâneo a partir da decomposição eutetóide da ferrita em fase sigma, como apresentado na reação da Equação 2 (LEE et al., 2012; CHAN; TJONG, 2014).

Figura 46- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos, resfriado ao ar.



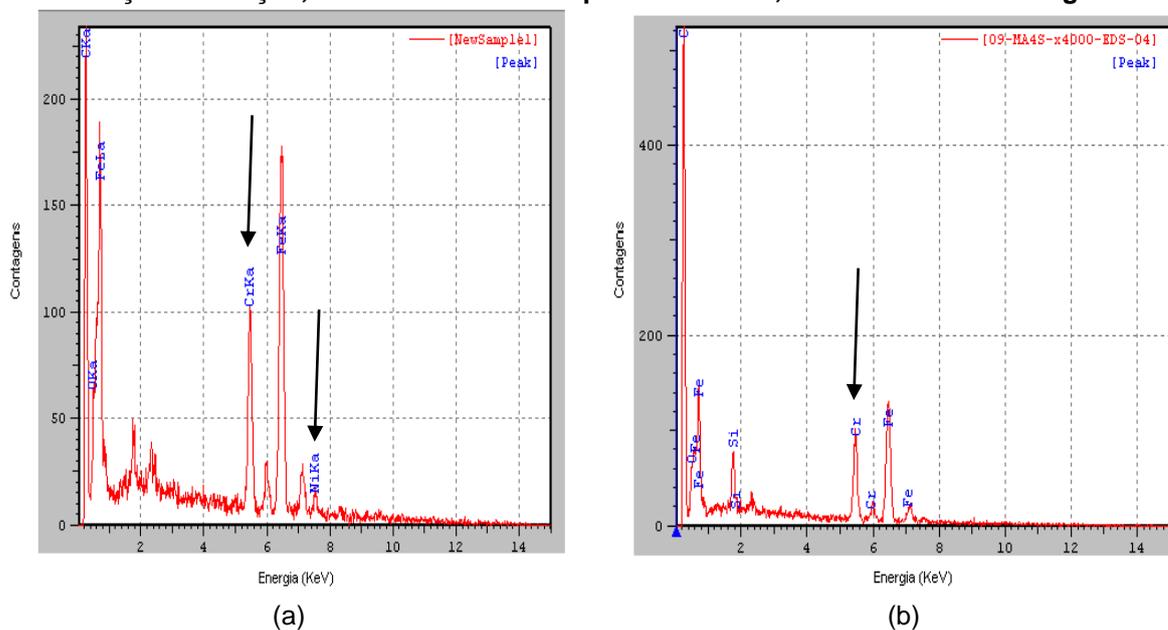
(a) Ampliação de 2400x. (b) Ampliação de 4000x.
Fonte: Autor.

Pode-se observar ainda pela análise da Figura 46 que a austenita secundária nucleia

e cresce na matriz ferrítica, na forma de partículas finas aciculares (NILSSON, 1992). Ainda segundo Nilsson (1992), essa precipitação pode ocorrer na faixa de temperatura de 800 a 1000°C, em tempos superiores a 20 minutos e sua formação é controlada por difusão. Essa fase pode ocasionar uma diminuição da resistência à corrosão do aço duplex UNS S31803, facilitando a ocorrência de corrosão por pites (LAI, WONG e LI, 1995; YOUNG-JAE et al., 2019).

A fase γ_2 possui composição química diferente da fase γ original, uma vez que os teores dos elementos Cr, Mo N e Ni são menores (NILSON; WILSON, 1993; SHEK et al. 1996; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Para essa constatação, foi realizada uma análise química pontual pela técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para investigar essa possível diferença de composição química entre as austenitas formadas, sendo o espectro resultante da análise por EDS na austenita γ original e na possível austenita γ_2 é exibido na Figura 47.

Figura 47- Espectros de EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos, resfriado ao ar nas regiões.



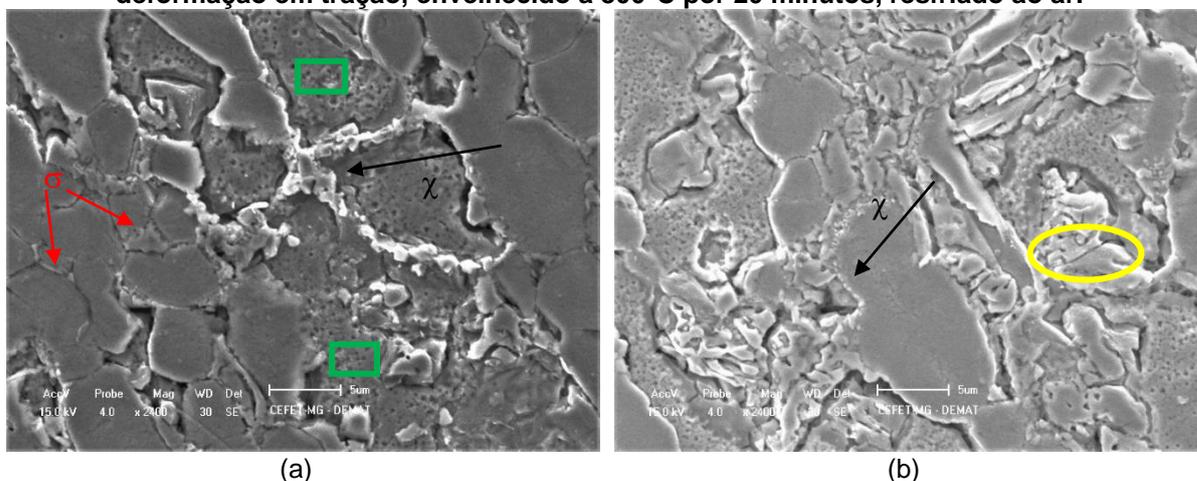
Fonte: Autor.

Ao se comparar os dois espectros, nota-se que a intensidade do pico de cromo é maior no espectro referente à austenita γ original (Figura 47(a)), notando-se ainda a presença de um pico referente ao níquel. No pico referente ao cromo no espectro da austenita γ_2 (Figura 47(b)) é possível perceber uma intensidade menor, não sendo ainda percebida a presença de níquel. Como citado anteriormente, segundo Shek et

al., 1996 e pelo resultado obtido pela análise de EDS obtido por Pohl, Storz e Glogowski (2007) ao caracterizar a γ_2 de um aço inoxidável duplex UNS S31803, essa fase possui uma composição química diferente da austenita original, com menores teores de cromo e níquel. Assim, pode-se afirmar que a formação de uma fase no interior da matriz ferrítica seja da austenita γ_2 .

As micrografias das amostras pré-deformadas de 19,02% em tração e envelhecidas a 800°C por 20 e 60 minutos são apresentadas nas Figuras 48 e 49. Na Figura 48 é apresentada a micrografia da amostra com 19,02% de pré-deformação e posteriormente envelhecida a 800°C por 20 minutos. Nota-se a morfologia fragmentada da fase sigma (demarcada pela seta vermelha), a presença da fase chí (demarcada pela seta preta) e também da austenita secundária na matriz ferrítica (demarcada pelos quadrados verdes). Há ainda rastros de bandas de deformação (demarcadas pelos círculos amarelos), o que também propiciou a formação de fase sigma nesta condição.

Figura 48- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 20 minutos, resfriado ao ar.



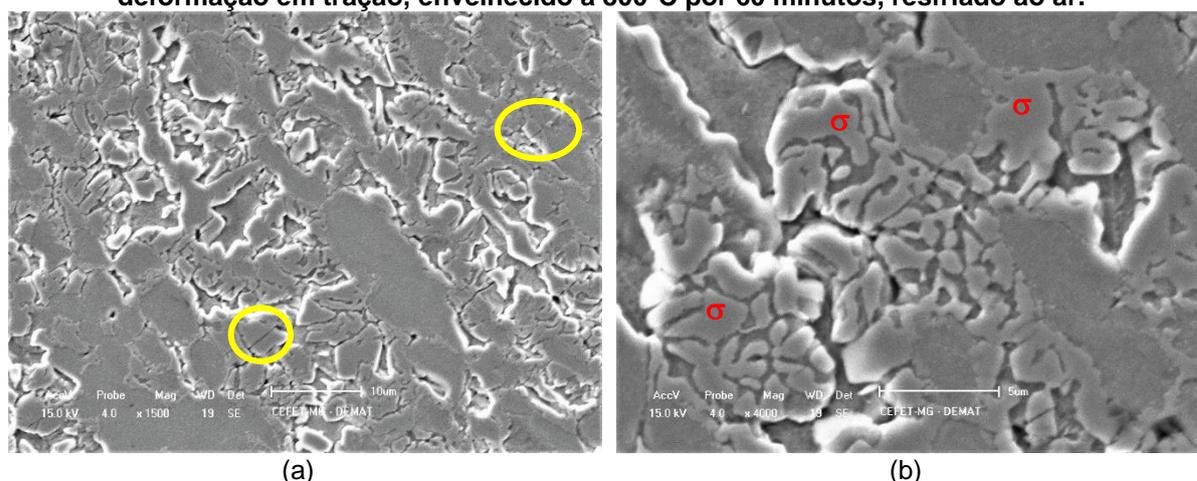
(a) Fases σ , χ e γ_2 . (b) Bandas de deformação. Ampliação de 2400x.
Fonte: Autor.

Na Figura 49 é apresentada a micrografia da amostra com 19,02% de pré-deformação e posteriormente envelhecida a 800°C por 60 minutos. Nessa condição a fase sigma ainda apresenta uma morfologia fragmentada, além de bandas de deformação (demarcadas pelos círculos amarelos), mas neste caso, não há mais a presença da fase chí e também da austenita secundária. Como relatado anteriormente pelo estudo realizado por Abra-Arzola et al., 2018, ao submeterem um aço inoxidável

SAF 2205 ao envelhecimento por tempos distintos de 5 a 60 minutos na temperatura de 850°C, foi verificado que no tempo superior de 60 minutos não é mais observada a formação da fase χ e da austenita secundária em aços duplex com porcentagem de cromo em torno de 21% a 23%, como o SAF 2205.

Tal fato também foi relatado por MAGNABOSCO e MELO (2017) ao submeterem um aço duplex UNS S31803 a um tratamento isotérmico de envelhecimento por 5, 8, 10, 20, 30 e 60 minutos a 850 ° C para verificar a influência do tempo de tratamento térmico na cinética da formação de fases intermetálicas. Os autores citam que não foi possível identificar qual foi a primeira fase a se formar, sigma ou χ , mas que a maior formação da fase sigma foi no tempo de encharque de 60 minutos, evidenciando que, a partir de um determinado momento, a fase chi começou a ser consumida devido à formação da fase sigma.

Figura 49- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 800°C por 60 minutos, resfriado ao ar.

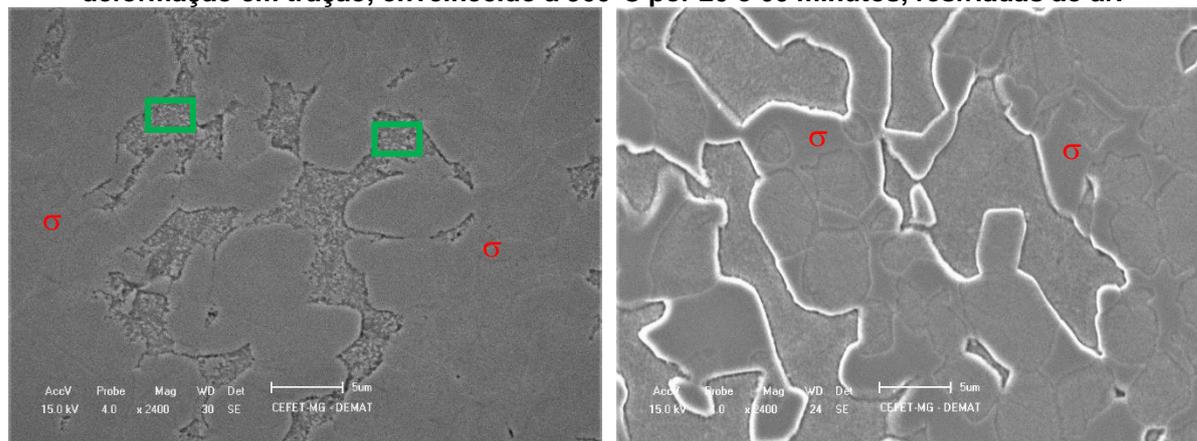


(a) Bandas de deformação; (b) Fase σ .
Fonte: Autor.

As Figuras 50, 52 e 53 são referentes às amostras que sofreram 2,38% e 19,02% de pré-deformação em tração e posteriormente envelhecidas a 900°C por 20 e 60 minutos.

É possível observar na amostra com a menor quantidade de pré-deformação e envelhecida durante 20 minutos, (Figura 50(a)), a formação da fase σ (em vermelho) e também da γ_2 (demarcada por quadrados verdes na matriz ferrítica). Já na amostra envelhecida a 60 minutos, com a mesma quantidade de pré-deformação, (Figura 50(b)) não se observa mais a formação da γ_2 , apenas da fase σ , com morfologia alongada e sem fragmentações.

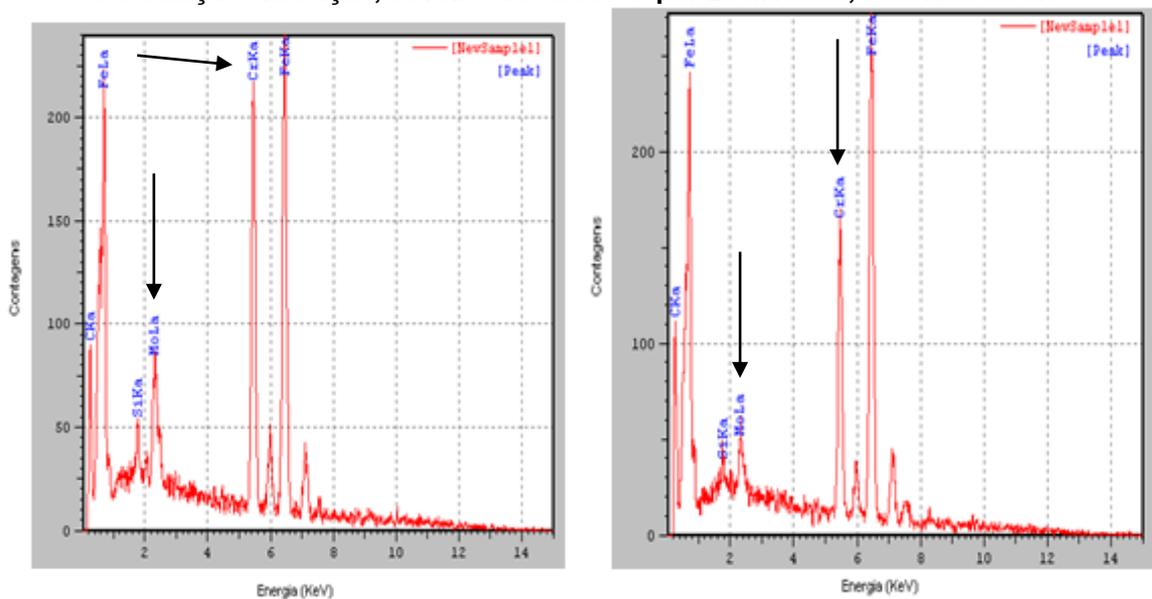
Figura 50- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 20 e 60 minutos, resfriadas ao ar.



(a) 20 minutos. Fase σ e γ_2 ; (b) 60 minutos. Fase σ Ampliação de 2400x.
Fonte: Autor.

Foi feita uma análise pontual de EDS para analisar a diferença de composição química entre as fases σ e γ_2 da amostra submetida a 2,38% de pré-deformação, envelhecida a 900°C, por 20 minutos exibida na Figura 50(a). O espectro resultante do ensaio de EDS é mostrado na Figura 51.

Figura 51- Espectro de EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 2,38% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 20 minutos, resfriado ao ar.



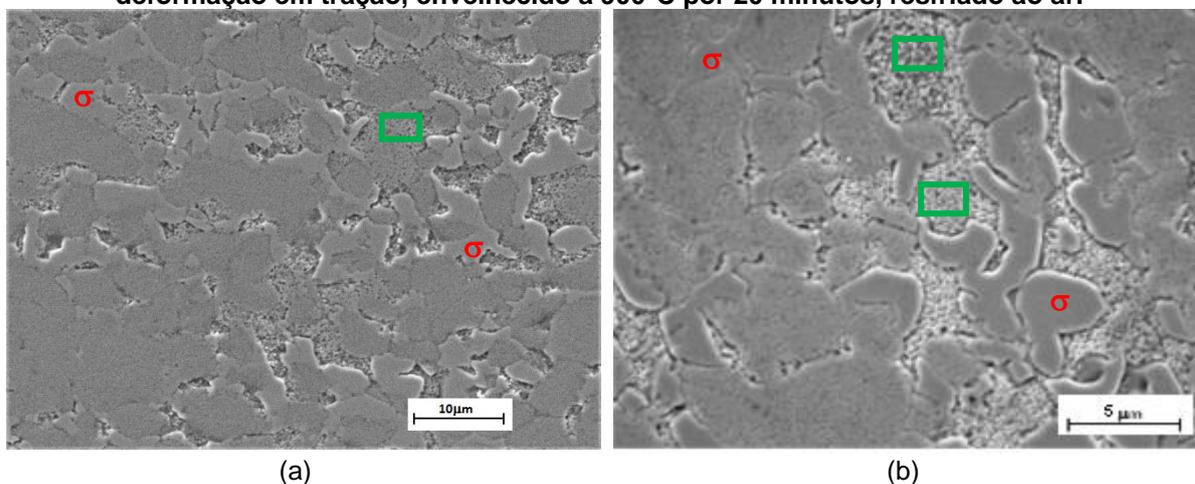
(a) Espectro referente a fase σ ; (b) Espectro referente a γ_2 .
Fonte: Autor.

No espectro referente à sigma, Figura 51(a) percebe-se a presença de cromo e molibdênio (BRANDI; PADILHA, 1990), já na análise realizada na austenita

secundária, Figura 51(b), os teores de ambos os elementos químicos sofreram redução, como resultado da decomposição da ferrita em fase sigma e austenita secundária (NILSON; WILSON, 1993; SHEK et al. 1996; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

Nas amostras que sofreram 19,02% de pré-deformação em tração, apenas a amostra que foi submetida a 20 minutos de tratamento térmico apresentou a formação da γ_2 (demarcada pelo quadrado verde), além da formação da fase σ (menos fragmentada e em vermelho), Figura 52.

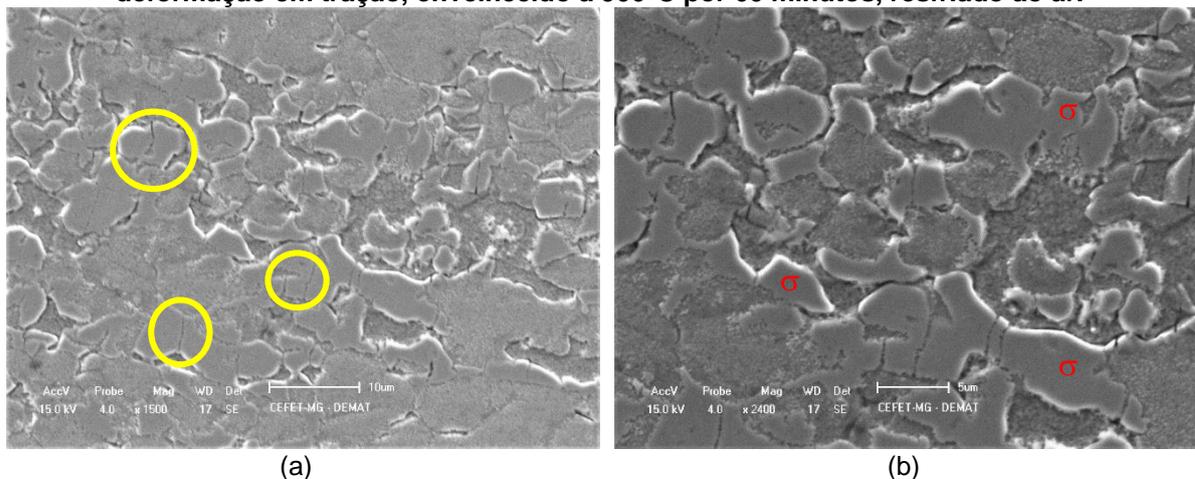
Figura 52- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 20 minutos, resfriado ao ar.



(a) Fases σ e γ_2 . Ampliação de 1500x; (b) Fases σ e γ_2 . Ampliação de 2400x.
Fonte: Autor.

Na amostra que foi pré-deformada da mesma quantidade, 19,02%, e submetida ao envelhecimento a 900°C por 60 minutos, pode ser observada a formação das bandas de deformação, aumentando assim a formação de fase σ , Figura 53, que se apresenta com uma morfologia menos fragmentada e lamelar. Deste modo, a maior temperatura e o maior tempo de encharque favoreceram a formação da fase sigma, alcançando um percentual maior que 37%.

Figura 53- Imagem de MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 com 19,02% de pré-deformação em tração, envelhecido a 900°C por 60 minutos, resfriado ao ar.

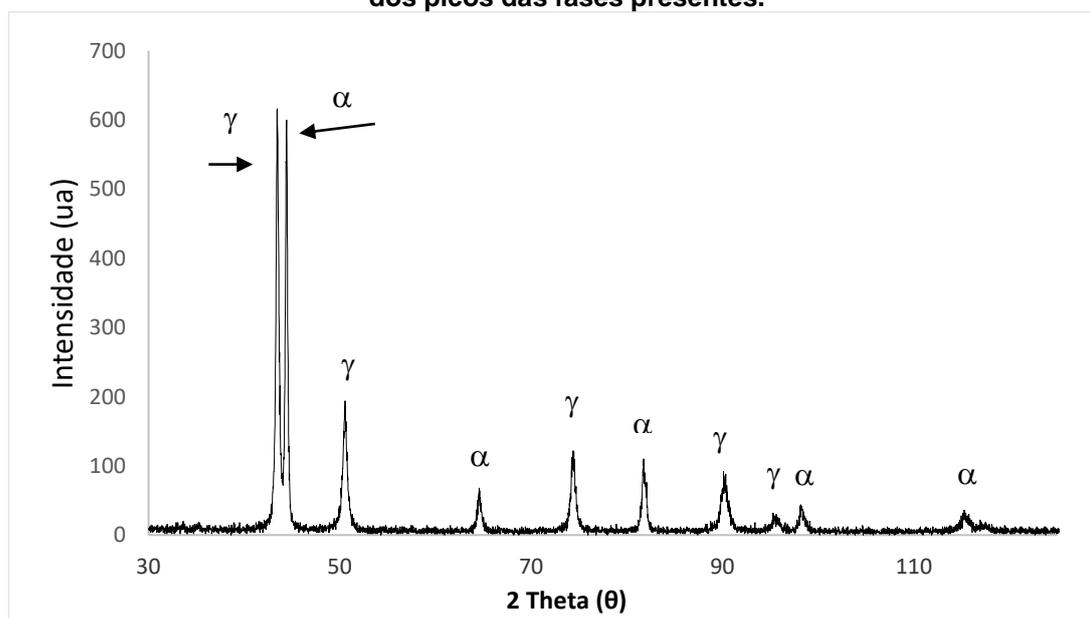


(a) Bandas de deformação; (b) Fases σ .
Fonte: Autor.

5.1.3 Difração de raios X

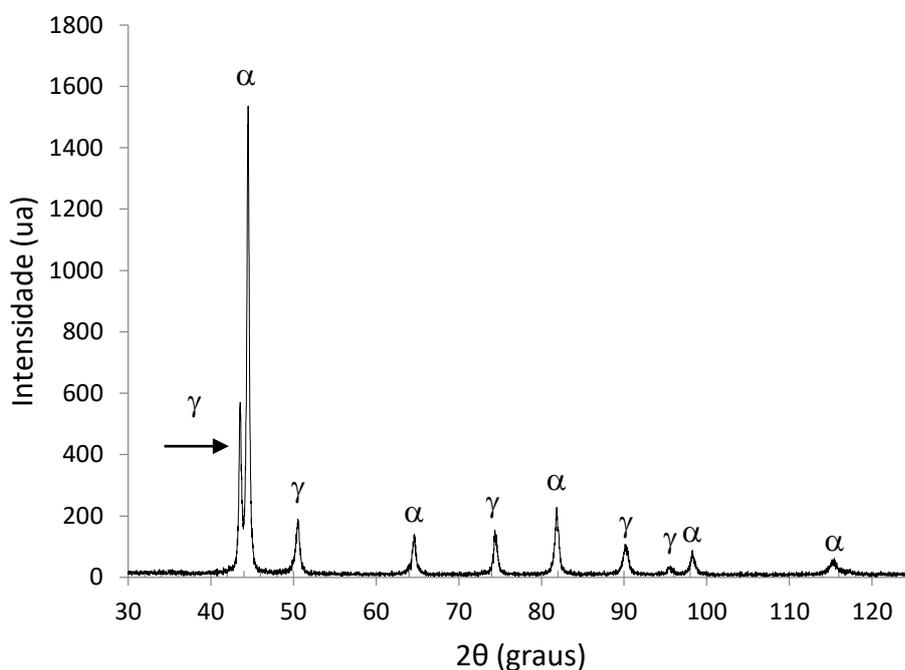
O ensaio de difração de raios X possibilitou a identificação semiquantitativa das fases presentes no aço inoxidável duplex UNS S31803 nos estados como recebido, solubilizado e das amostras que foram tratadas termicamente a 800°C e a 900°C, Figuras 54 a 59. Nos estados como recebido e solubilizado, como visto pelas análises microestruturais, foram identificados apenas os picos referentes às fases ferrita e austenita, demonstrado nas Figuras 54 e 55.

Figura 54- Espectro de difração de raios X para a amostra como recebido, com identificação dos picos das fases presentes.



Fonte: Autor.

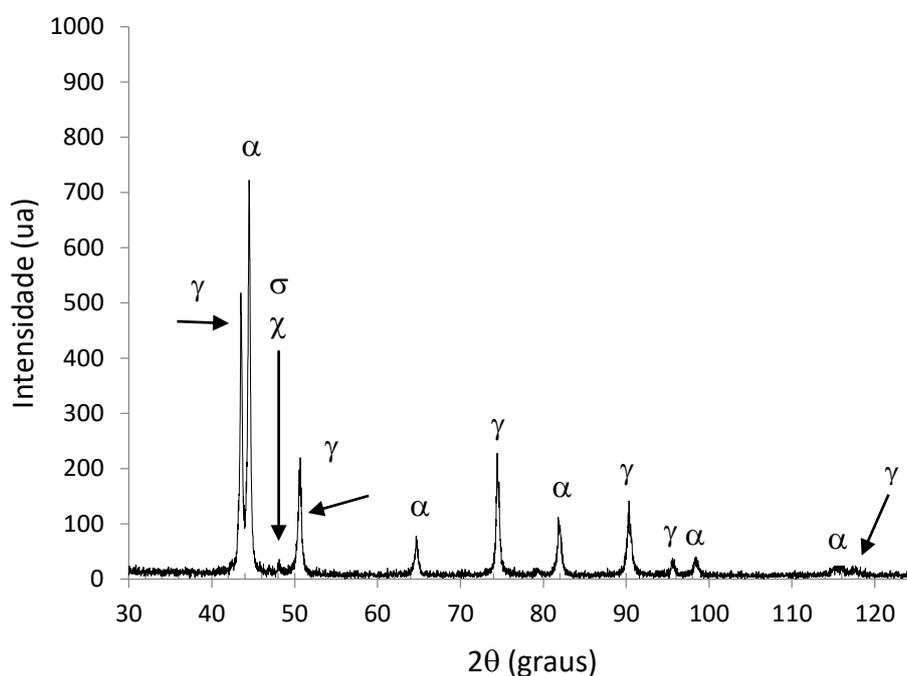
Figura 55- Espectro de difração de raios X pra a amostra solubilizada a 1050°C, com identificação dos picos das fases presentes.



Fonte: Autor.

A amostra submetida à solubilização e posterior envelhecimento a 800°C por 20 minutos (Figura 56) apresentou um pico referente à fase σ , que também coincide com o pico referente à fase χ , além dos picos da austenita (γ) e da ferrita (α). Essa sobreposição de picos das fases σ e χ também foi um resultado encontrado por Pardal et al. 2010, ao caracterizar as fases deletérias do aço inoxidável super duplex UNS S32750. Para discernir as fases χ e σ . Pardal et al. 2010 utilizou de um método de comparação direta proposto por Cullity onde a quantificação das fases deletérias foi baseada na diminuição da intensidade integrada dos picos da ferrita (α) para cada condição analisada em relação à condição solubilizada. Este método simplificado de quantificação foi utilizado porque a presença de várias fases secundárias dificulta o procedimento de cálculo. Deste modo, o método visa estimar as fases deletérias por uma diferença entre a fração volumétrica da ferrita presente na amostra solubilizada e da amostra tratada termicamente.

Figura 56- Espectro de difração de raios X para a amostra envelhecida a 800°C por 20 minutos, com identificação dos picos das fases presentes.



Fonte: Autor.

De modo indireto, pode-se prever um possível aumento da quantidade da fase sigma pelo aparecimento de uma quantidade maior de picos dessa fase com o aumento da temperatura e do tempo de encharque adotados no envelhecimento, como observado na análise das Figuras 57, 58 e 59, sendo tal aspecto mais destacado para a amostra envelhecida a 900°C durante 60 minutos. Contudo, tal afirmação deve ser confirmada pela análise da área dos picos de sigma.

O espectro referente a amostra envelhecida a 800°C por 60 minutos é apresentado na Figura 57. Um modo indireto de análise da quantidade da fase sigma está indicado pela intensidade dos picos dessa fase no difratograma da Figura 57. Pode ser observado de um modo indireto que houve a formação de picos de maior intensidade referentes a fase sigma para temperatura de envelhecimento a 800°C por 60 minutos quando comparado com o espectro apresentado para a amostra envelhecida na mesma temperatura mas no tempo de encharque de 20 minutos.

Figura 57- Espectro de difração de raios X para a amostra envelhecida a 800°C por 60 minutos, com identificação dos picos das fases presentes.

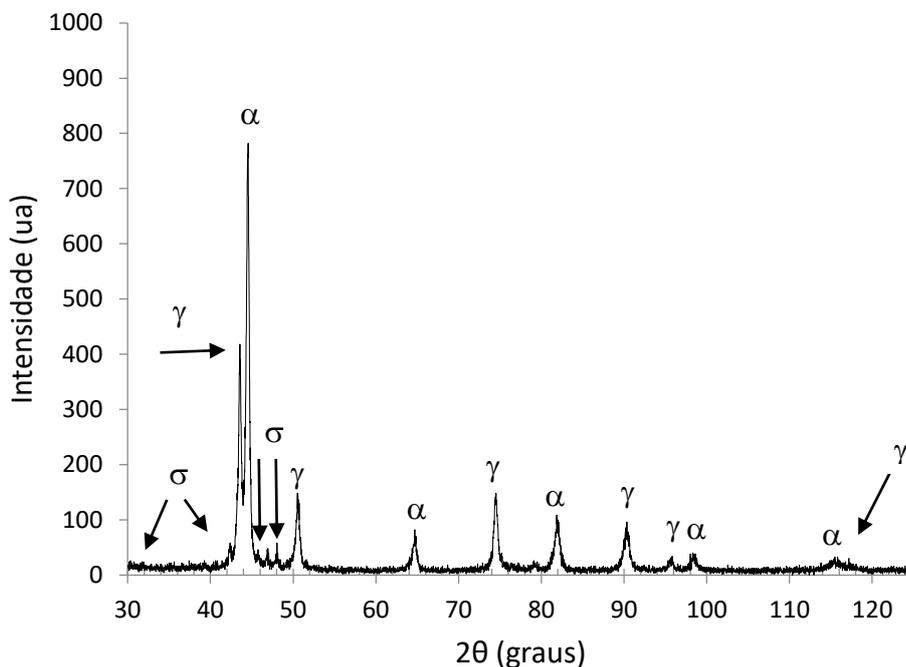
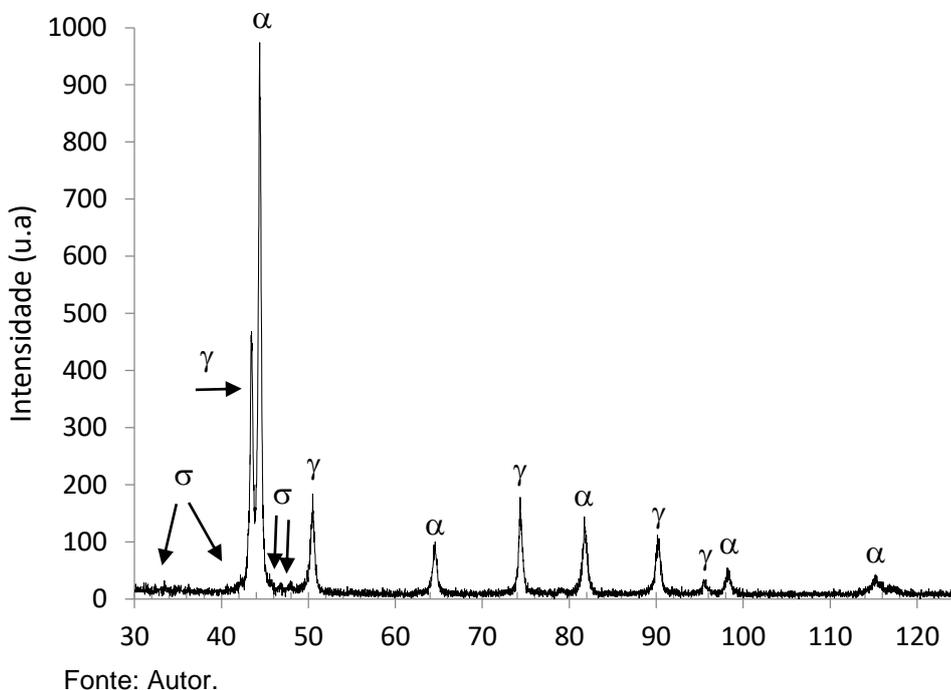


Figura 58- Espectro de difração de raios X para a amostra envelhecida a 900°C por 20 minutos, com identificação dos picos das fases presentes.

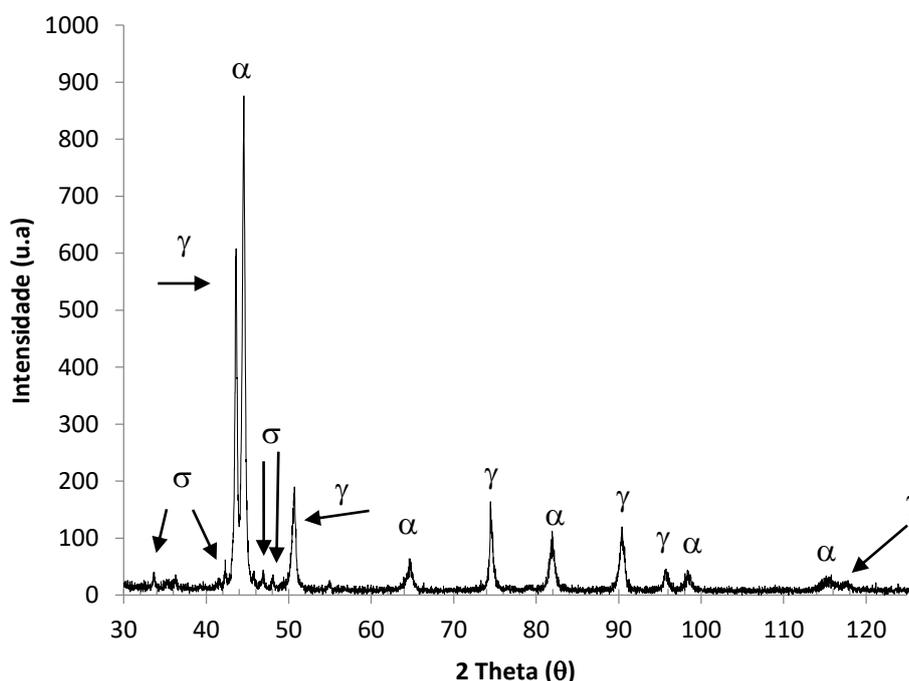


A mesma comparação indireta de análise da quantidade da fase sigma pela intensidade de picos pode ser feita entre as Figuras 57 e 58. Neste caso, a amostra envelhecida a 800°C por 60 minutos exibiu picos de fase sigma de maior intensidade

que o apresentado por essa mesma fase, mas na amostra envelhecida a 900°C por 20 minutos, Figura 58.

Na Figura 59 é apresentado o difratograma da amostra que foi envelhecida a 900°C por 60 minutos o qual exibiu a maior formação da fase sigma, aonde é possível observar a maior intensidade dos picos referentes à fase sigma.

Figura 59- Espectro de difração de raios X para a amostra envelhecida a 900°C por 60 minutos, com identificação dos picos das fases presentes.



Fonte: Autor.

5.2 Caracterização mecânica

Os ensaios de microdureza Vickers, de tração e de flexão foram realizados para analisar a influência do tratamento térmico e da quantidade de pré-deformação na resistência mecânica e na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803, sendo tais aspectos discutidos nos itens 5.2.1, 5.2.2 e 5.3.3, respectivamente.

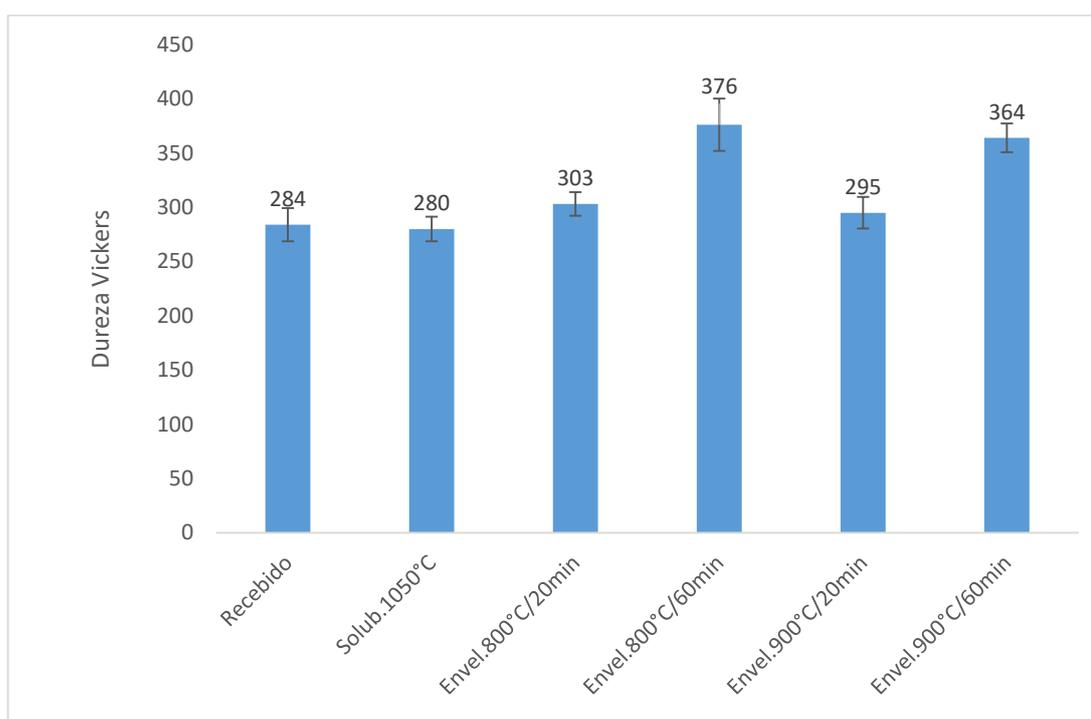
5.2.1 Ensaio de Microdureza Vickers

5.2.1.1 Dureza Vickers da amostra solubilizada e envelhecida

O aço inoxidável duplex UNS S31803 foi caracterizado mecanicamente com uso do ensaio de Microdureza Vickers em todas as condições de tratamento de envelhecimento, com e sem pré-deformação.

O gráfico apresentado na Figura 60 relaciona o valor da dureza Vickers com o tempo de encharque das amostras que foram apenas solubilizadas e envelhecidas.

Figura 60- Gráfico de Dureza Vickers das amostras que foram apenas envelhecidas nas temperatura de 800° e 900°C, por 20 e 60 minutos.



Fonte: Autor.

O aço inoxidável duplex antes de passar por qualquer tipo de tratamento térmico já possui um valor de dureza Vickers elevado quando comparado aos outros aços inoxidáveis, como os ferríticos e os austeníticos devido ao efeito de endurecimento por solução sólida dos elementos de liga presentes em sua composição química, como o molibdênio (elemento endurecedor da ferrita e da austenita) e o nitrogênio (elemento endurecedor da austenita) (DONICK et al., 2009; KAHANRAN et al., 2014). Uma vez aquecidos a temperaturas entre 300°C a 1100°C,

fases secundárias podem ser formadas e as mesmas interferem nas propriedades mecânicas destes aços. A presença da fase sigma eleva o valor de dureza Vickers do aço inoxidável duplex, uma vez que ela possui alta resistência mecânica (BRANDI; PADILHA, 1990; NILSSON, 1992; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

Sendo assim, nesse ensaio foi possível perceber a presença da fase sigma a partir da indicação do valor de dureza Vickers, que foi maior para todas as amostras envelhecidas quando comparado com as amostras no estado recebido e aquelas que foram apenas solubilizadas.

As amostras envelhecidas a 800°C e a 900°C por 60 minutos apresentaram valores mais elevados de dureza em relação às amostras envelhecidas durante 20 minutos. Esse resultado também foi relatado por Mendonça et al. (2013) ao verificarem a variação da dureza Vickers do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 850°C por 5 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 60 minutos e 180 minutos. Para tempos de envelhecimento elevados, acima de 30 minutos, foi percebida uma maior variação da dureza. Neste caso, verificou-se um acréscimo no valor de dureza de 17,5% para a amostra envelhecida durante 60 minutos e de 26,9% para a amostra envelhecida por 180 minutos, quando comparado com o valor da dureza da amostra no estado como recebido. Por fim, notou-se que para tempo de envelhecimento abaixo de 30 minutos não ocorreu uma variação significativa da dureza Vickers.

De modo análogo, foi observado que as amostras envelhecidas a 800°C e a 900°C por 20 minutos também apresentaram um aumento reduzido da quantidade da fase sigma em relação ao estado apenas solubilizado, em torno de 8% e 5%, respectivamente, enquanto para as amostras envelhecidas por 60 minutos foi notado um acréscimo de 34% (amostra envelhecida a 800°C por 60 minutos) e de 30% na dureza (amostra envelhecida a 900°C por 60 minutos) em relação a amostra solubilizada.

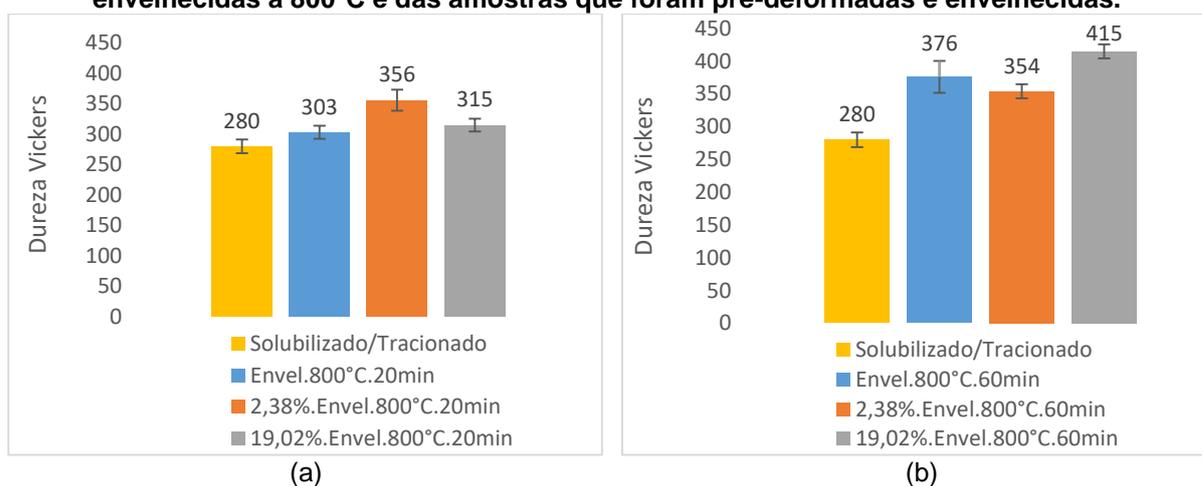
Por fim, destaca-se que os valores de dureza Vickers para as amostras nos estados como recebido, solubilizada e apenas envelhecidas aumentaram com o acréscimo do tempo de tratamento térmico, para ambas as temperaturas de envelhecimento, sendo tal efeito maior que o exercido pela variação das duas temperaturas de envelhecimento investigadas neste trabalho.

5.2.1.2 Dureza Vickers da amostra solubilizada e pré-deformadas/envelhecidas

Os gráficos apresentados na Figura 62 relacionam o valor da dureza Vickers das amostras que foram pré-deformadas em tração e envelhecidas a 800°C por (a) 20 minutos e (b) por 60 minutos.

No gráfico da Figura 61 (a) destaca-se que o maior valor de dureza Vickers, de 356 HV, foi da amostra pré-deformada de 2,38% e envelhecida a 800°C por 20 minutos, sendo essa condição que exibiu uma elevada formação de fase sigma, devido à presença das bandas de deformação, que serviram de núcleo para a formação dessa fase. A fase sigma também pode servir como impedimento ao movimento das discordâncias, elevando assim a dureza do material. A amostra que sofreu 19,02% de pré-deformação e foi envelhecida a 800°C por 20 minutos, apesar de ter apresentado uma menor quantidade da fase sigma exibiu ainda dureza elevada (315 HV) quando comparado a amostra solubilizada e também sem pré-deformação mas envelhecida nas mesmas condições, sendo tal comportamento associado ao endurecimento decorrente do encruamento promovido pela maior quantidade de deformação plástica.

Figura 61- Comparação dos valores de Dureza Vickers das amostras que foram apenas envelhecidas a 800°C e das amostras que foram pré-deformadas e envelhecidas.



(a) por 20 minutos (b) por 60 minutos.

Fonte: Autor.

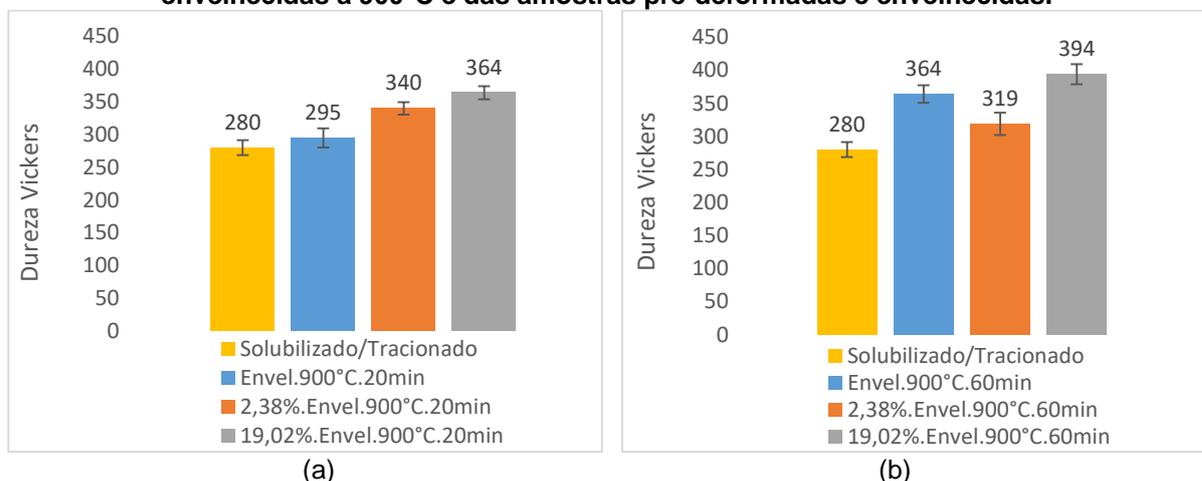
Na Figura 61 (b), o maior valor de dureza Vickers, de 415 HV, correspondeu à amostra com 19,02% de pré-deformação, envelhecida a 800°C por 60 minutos. Essa amostra também apresentou a formação das bandas de cisalhamento e juntamente com o tempo de encharque mais longo, propiciou uma elevada formação da fase

sigma, a qual também contribui como elemento responsável pela restrição do movimento das discordâncias, provocando o encruamento do material e consequente o aumento da dureza Vickers.

Na Figura 62 é apresentada a relação de dureza Vickers das amostras que foram pré-deformadas em tração e envelhecidas a 900°C por (a) 20 minutos e (b) por 60 minutos.

Na Figura 62 (a) percebe-se um aumento da dureza Vickers com a execução do tratamento de envelhecimento e com a quantidade de pré-deformação em tração. Apesar da amostra apenas envelhecida a 900°C por 20 minutos ter apresentado maior porcentagem de fase sigma (12,5%) em relação à amostra que sofreu 2,38% de pré-deformação (10,6%), esta condição sem pré-deformação com maior formação da fase sigma não registrou o maior valor de dureza Vickers. O valor mais elevado de dureza da amostra pré-deformada, de 340 HV, quando comparado com a amostra que foi apenas envelhecida a 900°C por 20 minutos, de 295 HV, deve estar associado ao endurecimento promovido pelo encruamento.

Figura 62- Comparação dos valores de Dureza Vickers das amostras que foram apenas envelhecidas a 900°C e das amostras pré-deformadas e envelhecidas.



(a) por 20 minutos (b) por 60 minutos.

Fonte: Autor.

A elevada dureza Vickers da amostra que sofreu 19,02% de pré-deformação e foi envelhecida a 900°C por 20 minutos, aliou os dois fatos anteriormente citados: a maior porcentagem de fase sigma para essa condição de tempo e temperatura de envelhecimento, de 13% e o endurecimento por deformação plástica, elevando a dureza do material para 364 HV.

Na Figura 62 (b), a condição onde a amostra foi apenas envelhecida por 60 minutos apresentou dureza mais elevada, de 364 HV, que a amostra que sofreu 2,38% de pré-deformação e foi posteriormente envelhecida nas mesmas condições. Essa dureza elevada da amostra apenas envelhecida se deve ao elevado teor da fase sigma de 30%, contra 23% da amostra que sofreu apenas 2,38% de pré-deformação. A dureza aumentou consideravelmente quando a quantidade de pré-deformação foi maior, sendo que a amostra que sofreu 2,38% de pré-deformação obteve 319 HV e a amostra que sofreu 19,01% de pré-deformação obteve um valor de dureza elevado de 394 HV.

Pardal et al. (2015) analisaram a influência da pré-deformação em laminação a frio de 1,39 % nos valores de dureza e resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S32750 após ser submetido ao envelhecimento térmico a 475°C. quando comparada com amostras apenas solubilizadas. Posteriormente, metade das amostras, resultantes da laminação a frio, foram solubilizadas a 1050°C e a outra metade solubilizada a 1070°C, ambas por 40 minutos, e então envelhecidas a 475°C por tempos de 4 horas, 8 horas, 10 horas, 24 horas, 100 horas, 300 horas, 500 horas, 1000 horas, 1500 horas e 2000 horas.

Ao analisar os valores de dureza Vickers obtidos por Pardal et al. (2015), foi observado que nas primeiras 24 horas de envelhecimento houve um aumento de 85 HV nas amostras envelhecidas a partir da condição solubilizada, ou seja, que não foram pré-deformadas. No caso das amostras pré-deformadas a frio foi notificado um aumento no valor de dureza de 160 HV, demonstrando o efeito da pré-deformação a cinética da fase sigma e o aumento da dureza Vickers devido ainda ao endurecimento decorrente do encruamento.

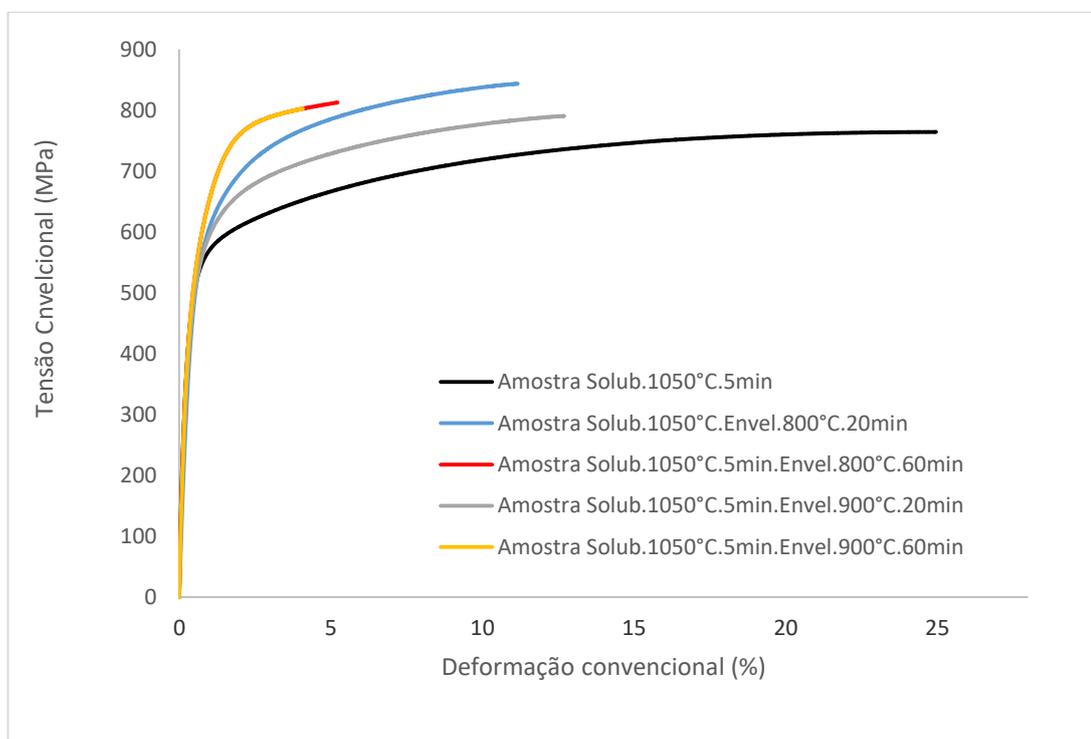
5.2.2 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado nas amostras solubilizadas, solubilizadas/envelhecidas e também nas amostras que sofreram pré-deformação em tração seguidas de envelhecimento, onde o objetivo foi analisar a influência do tratamento térmico e da quantidade de pré-deformação na resistência mecânica e ductilidade do aço inoxidável duplex, avaliando parâmetros como limite de resistência à tração (LRT), limite de escoamento (LE) e alongamento uniforme (AU). Os valores médios determinados para tais propriedades são apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14.

Na Figura 63 são apresentadas as curvas tensão convencional (MPa) *versus* deformação convencional (%) de referência dos ensaios que foram realizados no aço inoxidável UNS S31803 até o início da estricção para diferentes condições das amostras, desde a condição apenas solubilizada até as envelhecidas a 800°C e 900°C por 20 minutos e 60 minutos.

Na tabela 12 são exibidos parâmetros adotados para investigar o comportamento mecânico do aço inoxidável, tais como o valor de tensão e de deformação convencional para valores específicos adotados para permitir a comparação desses resultados.

Figura 63- Gráfico tensão convencional versus deformação convencional das amostras envelhecidas em temperaturas e tempos distintos.



Fonte: Autor.

Tabela 12- Resumo das propriedades mecânicas da amostra solubilizada e envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 e 60 minutos.

Condição	LE(MPa)	$\sigma_{2\%}$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	Deformação convencional na fratura (%)	Fase sigma (%)
Solub.1050°C.5min	497 \pm 5,8	623	727 \pm 3,5	21 \pm 1,7	0
Solub. 1050°C.5min Envel.800°C.20min	523 \pm 32,1	668	823 \pm 25,7	9 \pm 1,5	6 \pm 3,5
Solub.1050°C.5min. Envel.800°C.60min	533 \pm 30,5	814	835 \pm 83,2	4 \pm 3,0	23 \pm 6,9
Solub.1050°C.5min. Envel.900°C.20min	468 \pm 7,6	655	791 \pm 3,6	16 \pm 3,8	12 \pm 5,6
Solub.1050°C.5min. Envel.900°C.60min	507 \pm 11,5	774	831 \pm 22,3	5 \pm 2,0	30 \pm 4,7

$\sigma_{2\%}$ - Valor de tensão referente a uma deformação de 2%.

Fonte: Autor.

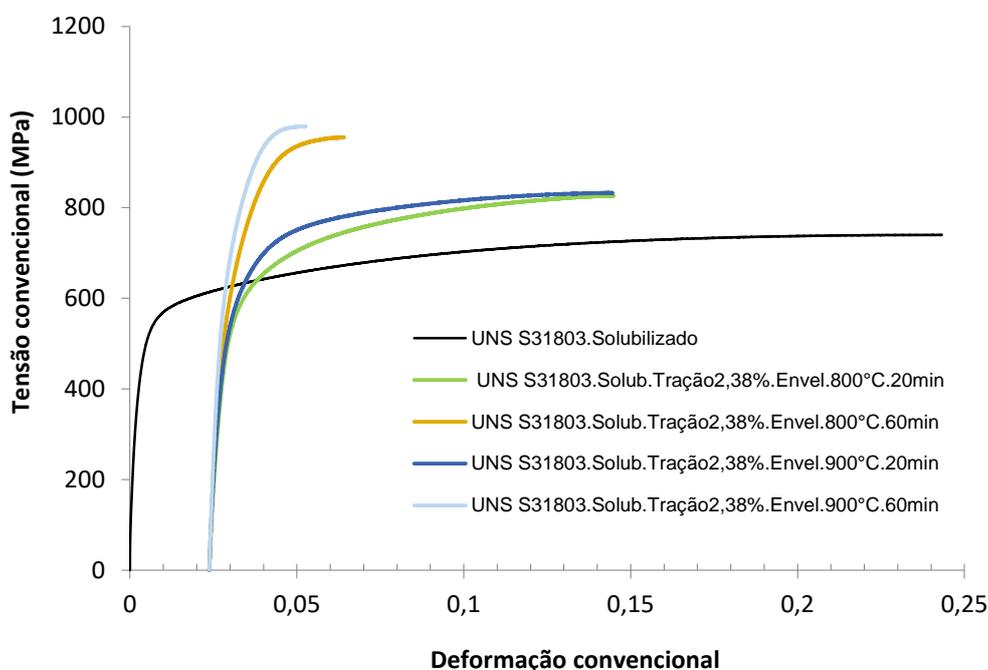
Quando analisados os valores médios de limite de escoamento, nota-se uma tendência de aumento com o aumento do tempo de encharque para as duas temperaturas de envelhecimento. Neste caso, o menor valor de limite de escoamento encontrado para amostra envelhecida a 900°C por 20 minutos, pode ser relacionado com o fato de esta condição ter apresentado um valor de dureza Vickers inferior às demais condições obtendo um valor próximo ao da amostra solubilizada. Em compensação, a amostra envelhecida a 900°C por 20 minutos foi a que apresentou a maior quantidade de deformação até a fratura, ou seja, a maior ductilidade.

Foi analisado também um valor padrão de tensão, denominado de tensão 2% ($\sigma_{2\%}$), ou seja, é o valor referente de tensão convencional para um valor de 2% de deformação convencional, parâmetro este adotado para todas as condições exibidas na Tabela 12. Esse valor de deformação foi utilizado como referência para a determinação da tensão de fluxo, ou seja, a tensão na região de deformação plástica. Esse valor de tensão ($\sigma_{2\%}$), assim como observado para o limite de escoamento, também aumentou com o acréscimo do tempo de encharque, para as duas temperaturas de envelhecimento adotadas neste trabalho. O maior valor deste parâmetro foi registrado para a amostra envelhecida a 800°C, por 60 minutos. Como essa amostra apresentou o maior valor de dureza Vickers, de 376 HV, pode-se afirmar como resultado que a tensão necessária à deformação plástica também seja maior.

Todas as amostras apresentaram um valor de deformação até a fratura menor que o observado para a amostra apenas solubilizada, indicando assim que o envelhecimento e a conseqüente formação da fase sigma e de outras contribuíram para tal comportamento do aço inoxidável duplex UNS S31803. E como comentado, mais uma vez, o tempo de encharque, no caso, 60 minutos, foi a variável que mais influenciou no valor da ductilidade alcançada após o envelhecimento, sendo os menores valores deste parâmetro encontrados para o tempo de 60 minutos, para ambos os valores de temperatura de envelhecimento.

Nas Figuras 64 e 65 são apresentadas as curvas tensão convencional (MPa) *versus* deformação convencional do aço inoxidável UNS S31803 até o início da estricção, das amostras submetidas à pré-deformação. Primeiramente, as amostras foram pré-deformadas em tração, com valores de 10% e 80% do alongamento uniforme, em seguida foram submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento em temperaturas e tempos distintos, de 800°C e 900°C, por 20 e 60 minutos, para ambas as temperaturas.

Figura 64- Gráfico tensão convencional *versus* deformação convencional das amostras que sofreram 2,38% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas.



Fonte: Autor.

Na Tabela 13 são exibidos os principais parâmetros de propriedades mecânicas das amostras pré-deformadas do menor valor de pré-deformação (10% do valor do alongamento uniforme no estado solubilizado ou 2,38% de deformação convencional) e envelhecidas.

Tabela 13- Resumo das propriedades mecânicas da amostra solubilizada e das amostras que sofreram 2,38% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 minutos e 60 minutos.

Condição	LE (MPa)	LRT (MPa)	AU (%)	Fase sigma (%)
Solub.1050°C.5min.Tractionado	495 ± 7	769 ± 10	24 ± 1	-
Solub.1050°C.5min.Tração2,38%. Envel.800°C.20min	513 ± 40	856 ± 25	17 ± 3	31 ± 6,0
Solub.1050°C.5min.Tração2,38%. Envel.800°C.60min	543 ± 6	932 ± 35	4 ± 0,4	6 ± 1,7
Solub.1050°C.5min.Tração2,38%. Envel.900°C.20min	490 ± 1	832 ± 1	14 ± 1	11 ± 1,7
Solub.1050°C.5min.Tração2,38%. Envel.900°C.60min	530 ± 26	864 ± 21	5 ± 1	23 ± 2,3

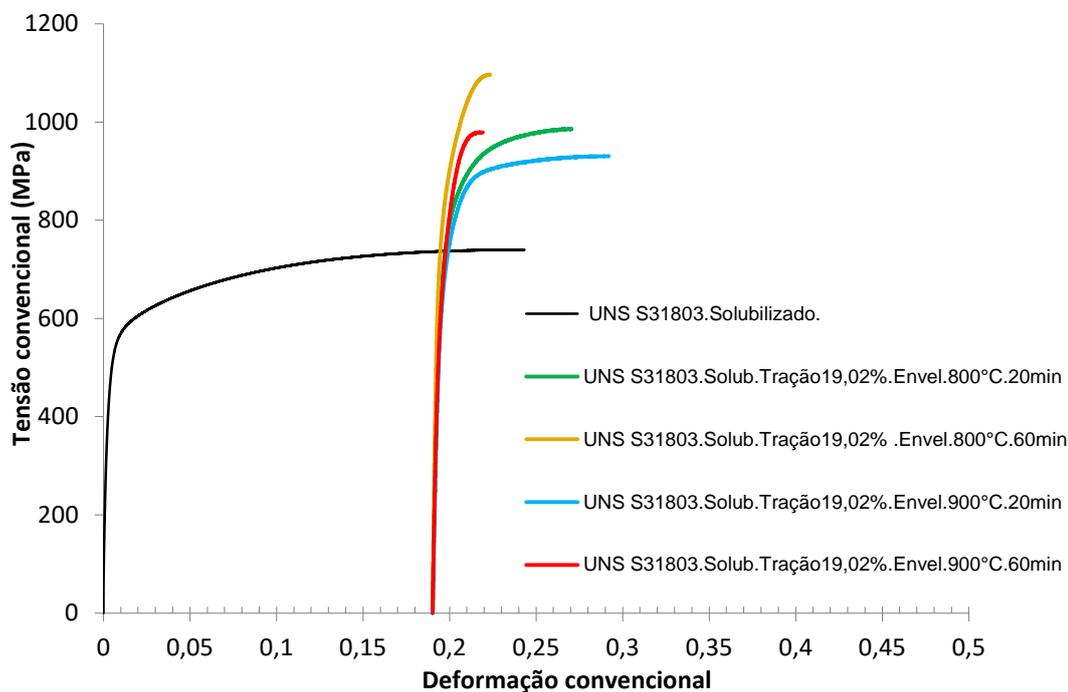
Fonte: Autor.

Nota-se o aumento da resistência mecânica e a redução da ductilidade para as amostras pré-deformadas e envelhecidas quando comparado com a amostra apenas solubilizada e novamente, tal comportamento foi mais dependente do tempo adotado para o envelhecimento que para a temperatura desse tratamento térmico.

Pode-se destacar que para a condição de pré-deformação de 2,38% acompanhada pelo envelhecimento realizado a 800°C durante 20 minutos, embora tenha apresentado a presença de 31% de fase sigma pelo método de contagem de pontos foi a condição em que registrou a maior ductilidade quando comparado com a condição da amostra solubilizada, indicando que outros parâmetros influenciam na ductilidade do aço duplex UNS S31803, senão apenas a presença de fases como a sigma.

Na Figura 65 são apresentadas as curvas tensão convencional (MPa) *versus* deformação convencional do aço inoxidável UNS S31803 até o início da estricção, das amostras submetidas ao maior valor de pré-deformação, 80% do valor do alongamento uniforme na condição solubilizado ou 19,02% de deformação convencional.

Figura 65- Gráfico tensão convencional versus deformação convencional das amostras que sofreram 19,02% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas.



Fonte: Autor.

Novamente, assim como observado para o menor valor de pré-deformação (2,38% de deformação convencional) nota-se o aumento da resistência mecânica e a queda da ductilidade do aço inoxidável duplex com a pré-deformação, ao se comparar com a amostra solubilizada. No entanto, para este valor de pré-deformação, 19,02%, a queda da ductilidade foi maior que o registrado para a pré-deformação de 2,38%.

Outro ponto a destacar é o fato de o tempo de encharque ter sido novamente a variável que mais influenciou na evolução das propriedades mecânicas listadas na Tabela 13, pois foi nesta condição de 19,02% de pré-deformação em que se observou os maiores valores de dureza Vickers e formação da fase sigma.

De modo a facilitar a compreensão numérica, na Tabela 14 são mostrados os valores das propriedades mecânicas para a condição de pré-deformação de 19,02%.

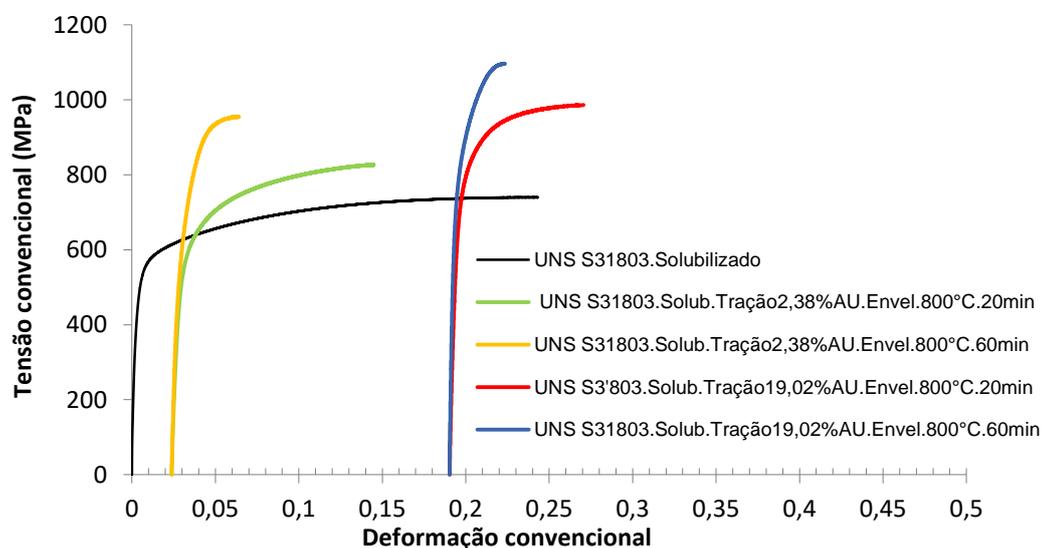
Tabela 14- Resumo das propriedades mecânicas da amostra solubilizada e das amostras que sofreram 19,02% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 minutos e 60 minutos.

Condição	LE (MPa)	LRT (MPa)	AU (%)	Fase sigma (%)
Solub.1050°C.5min.Tracionado	495 ± 7	769 ± 10	24 ± 1	-
Solub.1050°C.5min.Tração19,02%. Envel.800°C.20min	653 ± 40	983 ± 10	8 ± 2	5 ± 1,1
Solub.1050°C.5min.Tração19,02%. Envel.800°C.60min	760 ± 20	1080 ± 39	3 ± 1	12 ± 3,0
Solub.1050°C.5min.Tração19,02%. Envel.900°C.20min	627 ± 23	948 ± 32	10 ± 1	13 ± 1,3
Solub.1050°C.5min.Tração19,02%. Envel.900°C.60min	670 ± 26	978 ± 25	2 ± 0,4	37 ± 3,2

Fonte: Autor.

Na Figura 66 são apresentadas as curvas tensão convencional *versus* deformação convencional para os dois valores de pré-deformação em tração (2,38% e 19,02%) e tempo de encharque (20 e 60 minutos) para a temperatura de 800°C. Conforme observado, nota-se o aumento da resistência mecânica com o acréscimo do tempo de encharque para os dois valores de pré-deformação, sendo tal comportamento mais destacado para a pré-deformação de 19,02%.

Figura 66- Gráfico tensão convencional *versus* deformação convencional das amostras que sofreram 2,38% a 19,02% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas a 800°C por 20 minutos e 60 minutos.

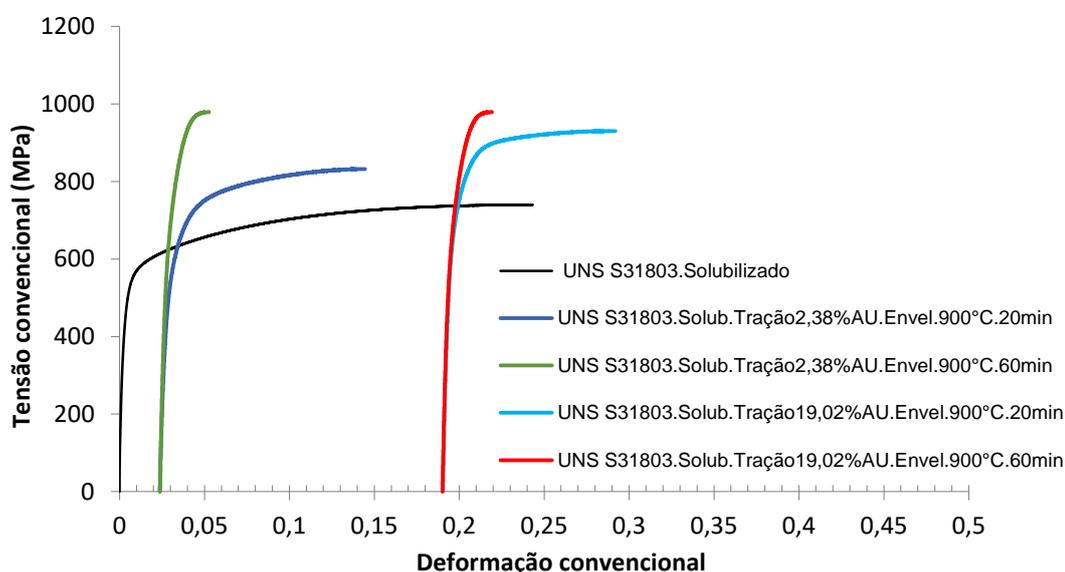


Fonte: Autor.

De modo análogo, na Figura 67 são apresentadas as curvas tensão convencional *versus* deformação convencional para os dois valores de pré-deformação em tração (2,38% e 19,02%) e tempo de encharque (20 e 60 minutos) para a temperatura de 900°C. Novamente, percebe-se a influência do tempo de encharque e da quantidade de pré-deformação na evolução do comportamento mecânico apresentado pelo aço inoxidável duplex, destacando o fato que para a temperatura de envelhecimento de 900°C, a redução da ductilidade do aço inoxidável ao mudar o tempo de encharque de 20 para 60 minutos foi maior que a observada para a amostra envelhecida a 800°C (veja Figura 66 ao comparar o valor de deformação máximo alcançado pelas curvas).

Desta forma, pode-se afirmar que o aumento da temperatura de envelhecimento contribuiu para a redução da queda da ductilidade com o acréscimo do tempo de encharque.

Figura 67- Gráfico tensão convencional versus deformação convencional das amostras que sofreram 2,38% a 19,02% de pré-deformação e foram posteriormente envelhecidas a 900°C por 20 minutos e 60 minutos.



5.2.3 Ensaio de flexão

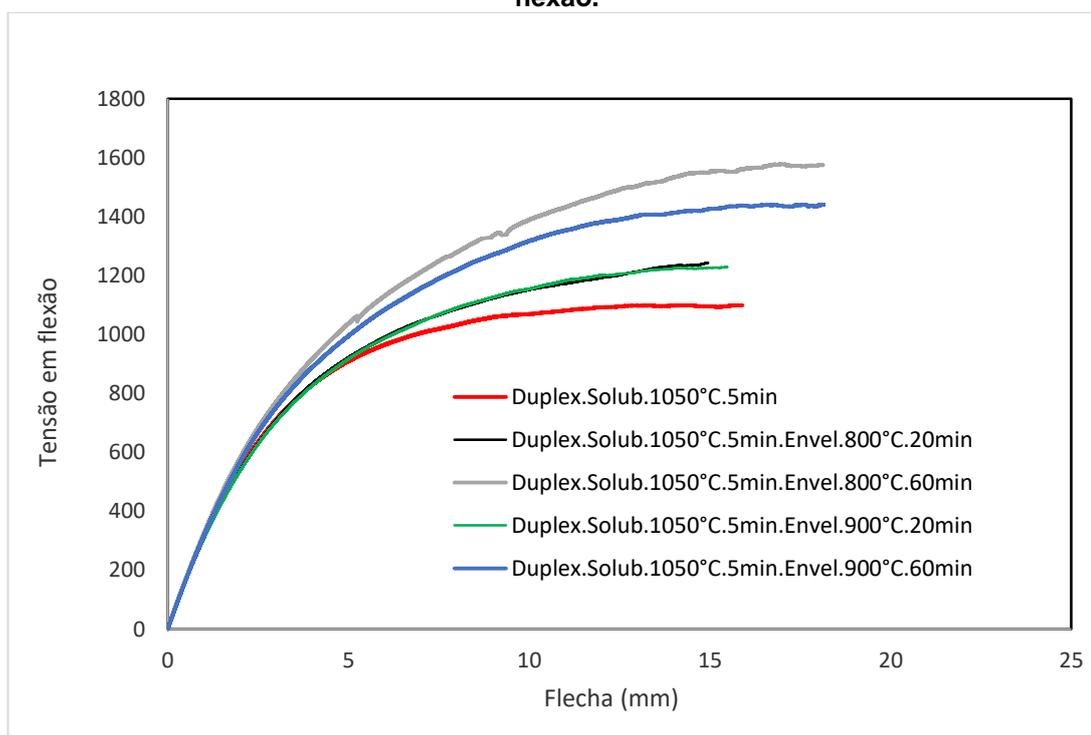
Os resultados obtidos ao mudar o modo de deformação plástica de tração para flexão corroboram com os aqueles obtidos na caracterização em tração, sem o uso de pré-deformação. Considerando esse aspecto, na Figura 68 são apresentadas as

curvas de tensão em flexão em função da flecha máxima alcançada para as duas temperaturas de envelhecimento e tempos de encharque.

Nota-se que assim como observado para os resultados obtidos em tração que o tempo de encharque foi a variável que mais influenciou na evolução dos parâmetros de tensão e de flecha máxima alcançados pelas amostras. Contudo, deve-se frisar que o efeito da temperatura de envelhecimento foi diferente do observado em tração.

Para o carregamento em flexão é possível perceber que praticamente não houve diferença quanto à resistência mecânica e à ductilidade (indicada pelo parâmetro de flecha máxima o qual se refere ao deslocamento máximo do cutelo até a perda de contato do corpo de prova com os apoios usados no ensaio de flexão, uma vez que não foi registrada a fratura em nenhuma das amostras ao término dos ensaios de flexão) nas amostras envelhecidas a 800°C e a 900°C durante tempo de encharque de 20 minutos.

Figura 68- Gráfico de Tensão em Flexão versus Flecha máxima (mm) obtidas no ensaio de flexão.



Fonte: Autor.

Tabela 15- Resumo das propriedades mecânicas da amostra solubilizada e envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 minutos e 60 minutos.

Condição	Tensão Máxima (MPa)	Flecha Máxima (mm)
Solub.1050°C.5min	1051 ± 1	15 ± 1
Solub.1050°C.5min.Envel.800°C.20min	1243 ± 1	15 ± 1
Solub.1050°C.5min.Envel.800°C.60min	1644 ± 1	20 ± 1
Solub.1050°C.5min.Envel.900°C.20min	1228 ± 1	15 ± 1
Solub.1050°C.5min.Envel.900°C.60min	1441 ± 1	14 ± 1

Fonte: Autor.

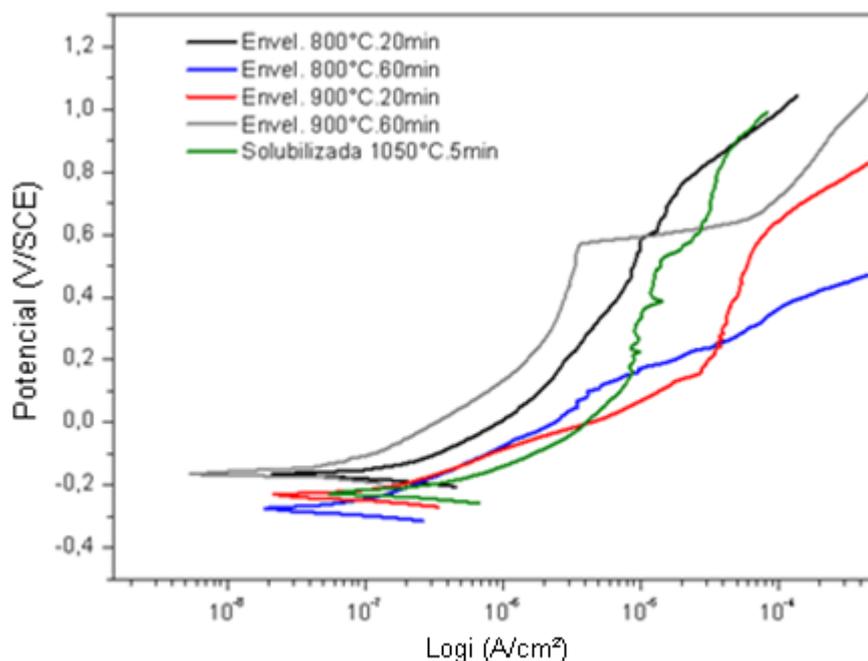
Considerando agora os dados apresentados na Tabela 15 é possível perceber novamente o tempo de encharque foi o parâmetro determinante para o aumento da resistência à flexão do aço inoxidável duplex UNS S31803, enquanto a flecha máxima não exibiu queda relevante quando comparado com os resultados obtidos na amostra apenas solubilizada. Estes dados indicam que quando deformado em flexão o aço inoxidável duplex UNS S31803 não experimentou sensibilidade à mudança da ductilidade após o envelhecimento das amostras, mas prioritariamente ao tempo de encharque e uma pequena sensibilidade da resistência à flexão com a mudança da temperatura de envelhecimento.

5.3 Avaliação da resistência à corrosão

5.3.1 Ensaio de polarização anódica potenciodinâmica

Na Figura 69 são apresentadas as curvas de polarização anódica potenciodinâmica do potencial aplicado (E) *versus* o logaritmo da densidade da corrente (A/cm^2) para as amostras apenas solubilizadas e para as amostras envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 minutos e 60 minutos. Para cada condição foram feitas pelo menos 3 réplicas e então escolhida a curva que apresentasse o potencial de pite.

Figura 69- Curvas de polarização das amostra solubilizada e das amostras envelhecidas a 800° e 900°C, por 20 e 60 minutos.



Fonte: Autor.

As curvas apresentaram formas distintas. Percebe-se que o aço inoxidável duplex envelhecido a 900° por 60 minutos obteve uma resistência a corrosão superior quando comparada às outras amostras, possuindo uma faixa maior de passivação e um maior potencial de pite, caracterizando assim, um material com elevada resistência à corrosão. No entanto, esse resultado não era esperado para esta condição, uma vez que houve uma elevada formação de fase sigma, de 30%, sendo que esta fase empobrece o local de elementos como cromo e molibdênio deixando o aço susceptível à corrosão por pites (MACHADO; PADILHA, 1996). Contudo, a presença da fase sigma distribuída de modo uniforme e com uma morfologia maior e menos fragmentada, foi benéfica a resistência à corrosão, como observado na micrografia da Figura 27 e na imagem de MEV apresentada na Figura 42, gera um caráter protetivo que dificulta a transferência de carga na superfície do metal (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

A amostra que apresentou menor resistência à corrosão foi a envelhecida a 800°C por 60 minutos. Nesta condição há uma elevada formação de fase sigma, 23%, a qual se mostrou com uma morfologia menor e mais fragmentada, denominada de *coral-like*, como foi observado na imagem de MEV da Figura 39, o que facilitaria o processo corrosivo como comentado.

Das curvas de polarização foram extraídos os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), onde há a reversão da corrente catódica para a anódica; da densidade de corrente correspondente, denominada de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), que é uma medida direta da velocidade de corrosão; do potencial de pite (E_p), o qual se refere ao potencial onde há a quebra da camada passiva e da corrente de passivação (i_p), referente à corrente da região de passivação quando o potencial aumenta e a corrente permanece constante (BELLEZZE et al., 2018).

Na Tabela 16 são apresentados os resultados dos parâmetros de corrosão para cada condição avaliada.

Tabela 16- Parâmetros de corrosão da amostra solubilizada e das envelhecidas.

Condição	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_p (V)	i_p (A/cm ²)
Solub.1050°C.5min	-0,22	$2,8 \times 10^{-7}$	0,66	$1,0 \times 10^{-5}$
Solub.1050°C.5min.Envel.800°C.20min	-0,17	$9,6 \times 10^{-8}$	0,58	$1,0 \times 10^{-5}$
Solub.1050°C.5min.Envel.800°C.60min	-0,27	$6,3 \times 10^{-8}$	0,09	$5,7 \times 10^{-6}$
Solub.1050°C.5min.Envel.900°C.20min	-0,23	$1,0 \times 10^{-7}$	0,60	$1,0 \times 10^{-5}$
Solub.1050°C.5min.Envel.900°C.60min	-0,16	$4,0 \times 10^{-8}$	0,70	$1,0 \times 10^{-6}$

Fonte: Autor.

Os valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) determinados a partir das curvas de polarização pelo método de extrapolação de Tafel variaram de 10^{-8} a 10^{-7} A/cm² para as condições apresentadas na Tabela 16. Esses baixos valores de densidade de corrente indicam que o aço inoxidável duplex apresentou uma alta resistência à corrosão em solução de 3,5% de NaCl, mas não ficou imune à corrosão, pois houve a quebra do filme passivo posteriormente.

Todas as amostras apresentaram valores de densidade da corrente passiva (i_p) entre 10^{-5} a 10^{-6} A/cm², típicos de aços inoxidáveis, não sendo observada nenhuma particularidade para as diferentes condições apresentadas.

O menor potencial de pite encontrado foi da amostra envelhecida a 800°C por 60 minutos, igual a +0,09 V, demonstrando que a amostra sofreu uma quebra da camada passiva de modo precipitado. Essa amostra apresentou ainda uma elevada formação de fase sigma, de 23% (como indicado pelo método de contagem de pontos), facilitando, assim, a ocorrência do processo corrosivo, uma vez que a

formação dos pites pode iniciar nas interfaces dos grãos austeníticos e ferríticos devido à presença de inclusões, como a precipitação da fase sigma (SOLOMON; DEVINE, 1982; SEDRIKS, 1996; CHAN; TJONG, 2014).

As amostras envelhecidas a 800°C e 900°C ambas durante 20 minutos, apresentaram os valores de E_{pite} bem próximos, de +0,58 V e +0,60 V respectivamente. Mas a amostra envelhecida a 800°C por 20 minutos apresentou um valor do potencial de corrosão (E_{corr}) superior que a amostra envelhecida a 900°C durante 20 minutos, de -0,17 V contra -0,23 V, apresentando assim uma tendência de melhor desempenho frente à corrosão. De modo adicional tal comportamento da amostra envelhecida a 800°C durante 20 minutos pode ser associado ainda ao fato de essa amostra ter exibido o menor valor de porcentagem da fase sigma, de 6%.

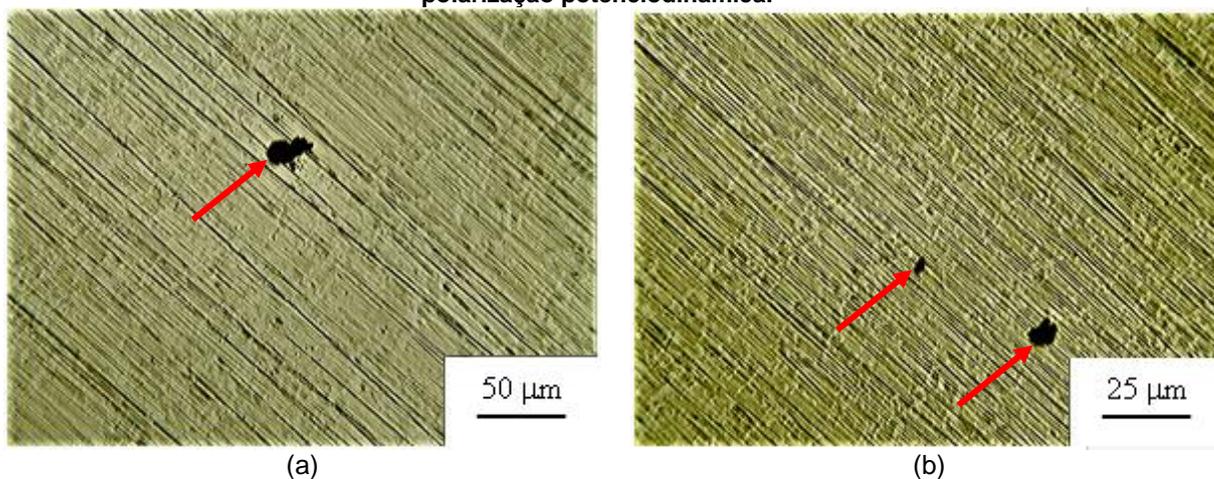
O E_{pite} da amostra envelhecida a 900°C por 60 minutos apresentou um valor de +0,7 V, superior ao da amostra que sofreu apenas solubilização que foi igual a +0,66 V e que teria, pela análise desse parâmetro, maior resistência à corrosão, além de não ter apresentado traços de formação da fase sigma.

O resultado obtido por Pereira et al. (2016) ao determinarem a mudança de comportamento da curva de polarização anódica do aço inoxidável UNS S32205 em relação ao tempo de tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por 10 minutos e 20 minutos indicou que o potencial de quebra da camada passiva ocorreu para um potencial de 0,94 V para a amostra envelhecida por 10 minutos (que apresentou 5% de formação da fase sigma) e de 0,42 V para a amostra envelhecida a 850°C em um tempo de 20 minutos (que apresentou 10% de formação da fase sigma).

Estes autores, ao examinarem a superfície do eletrodo de trabalho por microscopia óptica perceberam que o ataque localizado foi de maior intensidade no material envelhecido por 20 minutos. Os resultados obtidos por Pereira et al. (2016) também evidenciam que o aço inoxidável tornou-se mais susceptível à corrosão após o envelhecimento, sendo essa susceptibilidade tanto maior quanto maior o tempo de envelhecimento.

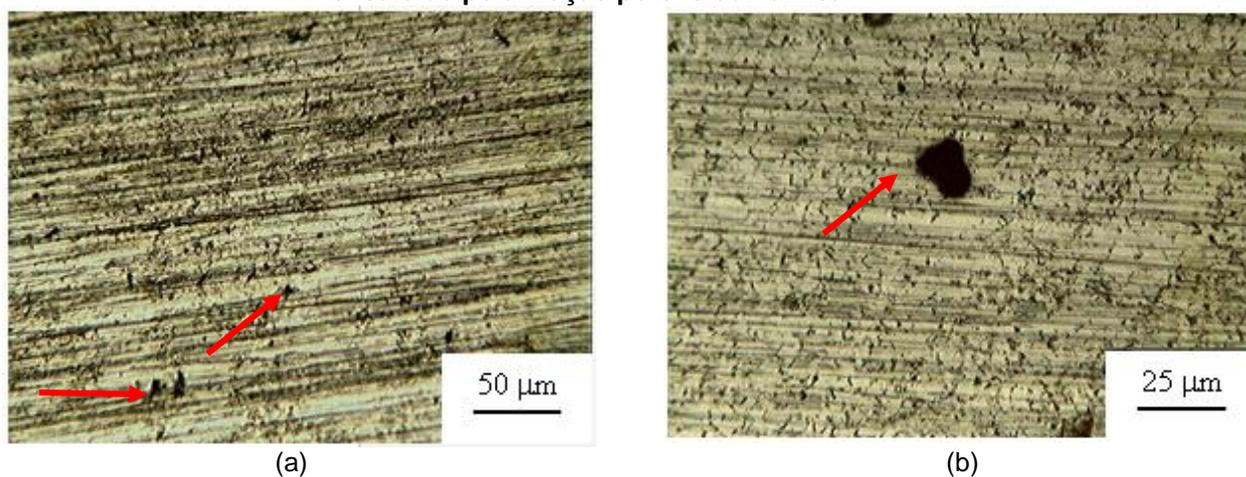
Nas micrografias das Figuras 70 e 71, obtidas por MO, observa-se a formação de corrosão uniforme e de pites (indicada pelas seta vermelha) nas amostras envelhecidas a 900°C por 20 e 60 minutos.

Figura 70- Micrografia do aço inoxidável duplex envelhecido a 900°C por 20 minutos após o ensaio de polarização potenciodinâmica.



(a) Ampliação de 200x; (b) Ampliação de 400x.
Fonte: Autor.

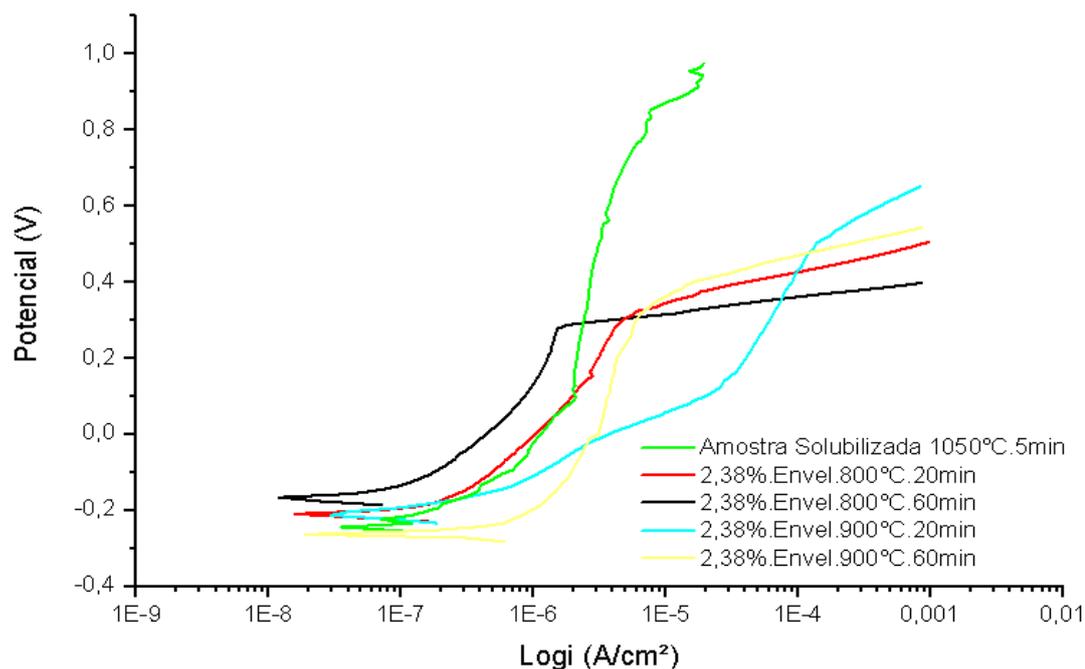
Figura 71- Micrografia do aço inoxidável duplex envelhecido a 900°C por 60 minutos após o ensaio de polarização potenciodinâmica.



(a) Ampliação de 200x; (b) Ampliação de 400x.
Fonte: Autor.

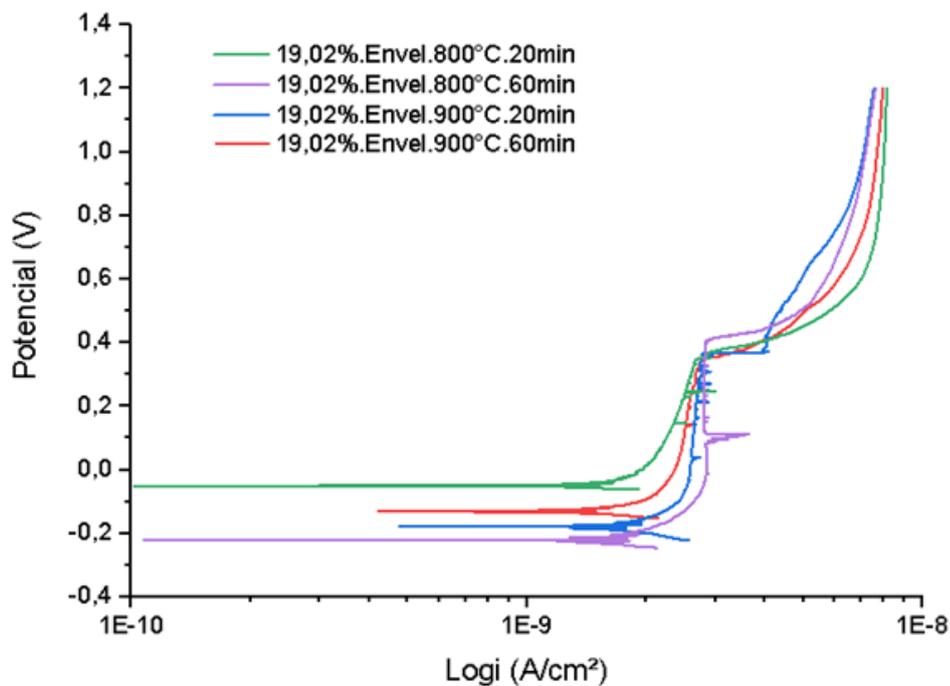
As curvas de polarização referentes às amostras que sofreram 2,38% e 19,02% de pré-deformação em tração são apresentadas nas Figuras 72 e 73, respectivamente.

Figura 72- Curvas de polarização das amostras com 2,38% de pré-deformação em tração.



Fonte: Autor.

Figura 73- Curvas de polarização das amostras com 19,02% de pré-deformação em tração.



Fonte: Autor.

As curvas de polarização das amostras que sofreram 2,38% de pré-deformação em tração apresentaram formas distintas quando comparadas às amostras que sofreram a maior quantidade de pré-deformação. Percebe-se que o aço inoxidável

duplex UNS S31803 apenas solubilizado obteve uma resistência a corrosão superior quando comparada às outras amostras, possuindo uma faixa mais elevada de proteção da camada passiva com a quebra dessa camada em um potencial de pite mais elevado, caracterizando assim, um material com elevada resistência à corrosão.

Foram extraídos os mesmos parâmetros de corrosão adotados nas amostras que não sofreram pré-deformação em tração, os quais estão exibidos na Tabela 17.

Tabela 17- Parâmetros de corrosão das amostras que sofreram 2,38% e 19,02% de pré-deformação em tração.

Condição	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_p (V)	i_p (A/cm ²)
Amostra Solubilizada a 1050°C	-0,24	$4,8 \times 10^{-8}$	0,55	$5,9 \times 10^{-6}$
Amostra com 2,38% de pré-deformação, envelhecida a 800°C por 20 minutos	-0,21	$1,4 \times 10^{-8}$	0,32	$7,1 \times 10^{-6}$
Amostra com 2,38% de pré-deformação envelhecida a 800°C por 60 minutos	-0,17	$1,8 \times 10^{-8}$	0,28	$1,1 \times 10^{-6}$
Amostra com 2,38% de pré-deformação envelhecida a 900°C por 20 minutos	-0,21	$7,0 \times 10^{-8}$	0,49	$1,0 \times 10^{-4}$
Amostra com 2,38% de pré-deformação, envelhecida a 900°C por 60 minutos	-0,26	$1,0 \times 10^{-7}$	0,40	$2,1 \times 10^{-5}$
Amostra com 19,02% de pré-deformação, envelhecida a 800°C por 20 minutos	- 0,06	$1,7 \times 10^{-9}$	0,38	$3,4 \times 10^{-9}$
Amostra com 19,02% de pré-deformação, envelhecida a 800°C por 60 minutos	-0,23	$1,5 \times 10^{-9}$	0,41	$3,4 \times 10^{-9}$
Amostra com 19,02% de pré-deformação, envelhecida a 900°C por 20 minutos	-0,18	$1,8 \times 10^{-9}$	0,42	$4,4 \times 10^{-9}$
Amostra com 19,02% de pré-deformação, envelhecida a 900°C por 60 minutos	-0,13	$1,5 \times 10^{-9}$	0,34	$2,6 \times 10^{-9}$

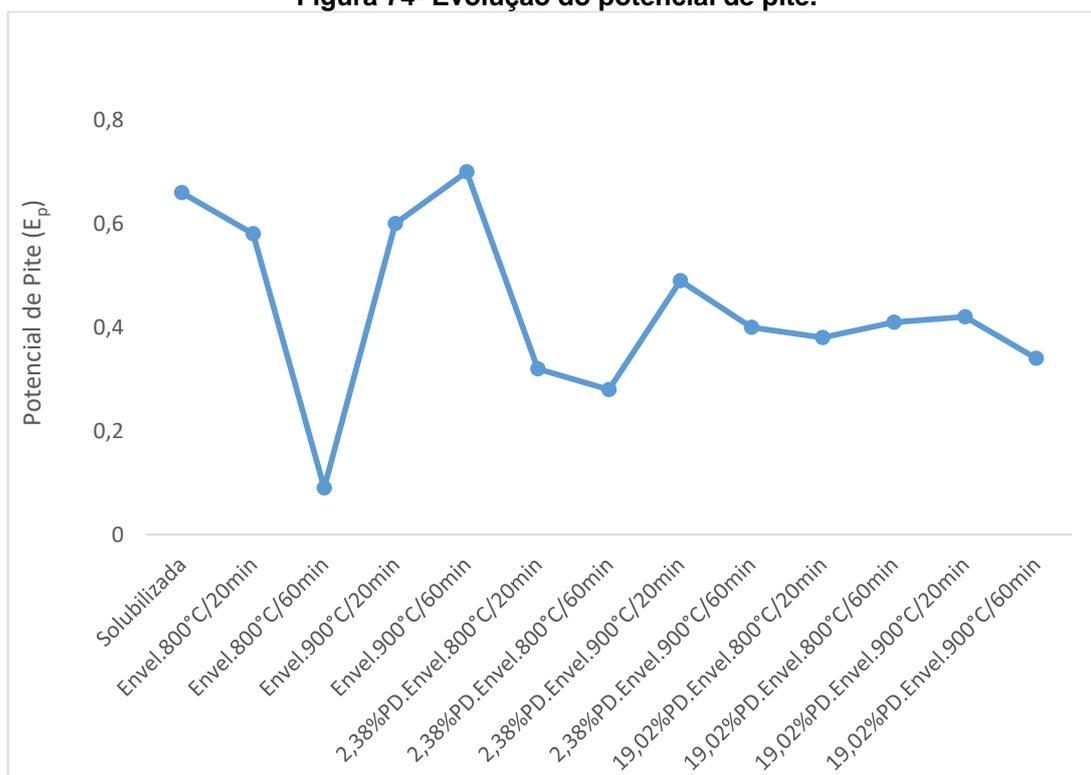
Fonte: Autor.

As amostras pré-deformadas também apresentaram valores distintos de densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) na ordem de 10^{-7} a 10^{-9} A/cm². As amostras com menores de i_{corr} foram as que sofreram 19,02% de pré-deformação, indicando que o aço inoxidável duplex nesta condição apresentou uma alta resistência à

corrosão em solução de 3,5% de NaCl, embora não tenha ficado imune à corrosão pois houve a quebra do filme passivo posteriormente.

Na Figura 74 é apresentada a evolução dos potenciais de pite (E_p) das amostras solubilizada, apenas envelhecidas e que sofreram 2,38% e 19,02% de pré-deformação e foram, posteriormente, envelhecidas a 800°C e 900°C por 20 e 60 minutos, em ambas temperaturas.

Figura 74- Evolução do potencial de pite.



Fonte: Autor.

Pode ser observado que em todas as condições onde as amostras foram submetidas a uma pré-deformação, houve uma queda do potencial de pite (E_{pite}), embora tenham apresentado valores de densidade da corrente iguais ou menores ao se comparar com as amostras que foram apenas solubilizadas e apenas envelhecidas, apresentando assim, uma alta resistência à corrosão mesmo com os menores valores de potenciais de pite.

Outro destaque é da amostra envelhecida a 800°C por 60 minutos, que apresentou o menor E_{pite} , mas também apresentou um menor valor de densidade de corrente, evidenciando assim sua alta resistência à corrosão em meio contendo cloretos, mesmo com a quebra da camada passiva em um valor menor de potencial.

Dentre as amostras pré-deformadas, o menor valor de E_{pite} foi encontrado para a amostra que sofreu 2,38% de pré-deformação em tração e foi posteriormente envelhecida a 800°C por 60 minutos. Essa amostra apresentou a formação de austenita secundária, que também compromete a resistência à corrosão pela formação de pites (YOUNG-JAE et al., 2019), além de ter exibido o maior valor para o limite de resistência à tração (LRT) dentre as amostras que sofreram 2,38% de pré-deformação. Deste modo, pode-se afirmar que a formação de fases secundárias, como sigma e austenita secundária favoreceram a ocorrência da corrosão.

As amostras que sofreram 2,38% de pré-deformação em tração e foram envelhecidas a 900°C por 20 e 60 minutos apresentaram valores elevados de E_{pite} , mas também apresentaram os maiores valores de densidade da corrente, sendo assim, uma corrosão mais acelerada é esperada quando comparada às outras amostras pré-deformadas.

Deste modo, apesar de o aumento da resistência mecânica favorecer, de modo geral, a ocorrência do processo corrosivo, a quantidade de deformação plástica e conseqüentemente, a quantidade da densidade de discordâncias, assim como o arranjo subestrutural assumido pelas mesmas decorrente desse processo de deformação plástica devem ser considerados para investigar o efeito da deformação plástica na resistência à corrosão de um material metálico.

Dentre as amostras que sofreram 19,02% de pré-deformação em tração o maior valor de E_{pite} e do potencial de corrosão (E_{corr}) foi registrado para a amostra envelhecida a 900°C por 20 minutos. Essa amostra também apresentou um aumento do LRT quando comparado ao estado solubilizado e uma pequena queda da ductilidade quando comparado às demais condições. O menor E_{pite} para esse valor de pré-deformação em tração foi referente à amostra envelhecida a 900°C por 60 minutos. Essa amostra apresentou elevada formação de fase sigma, de 37%, o que acarretou na sua diminuição da resistência à corrosão.

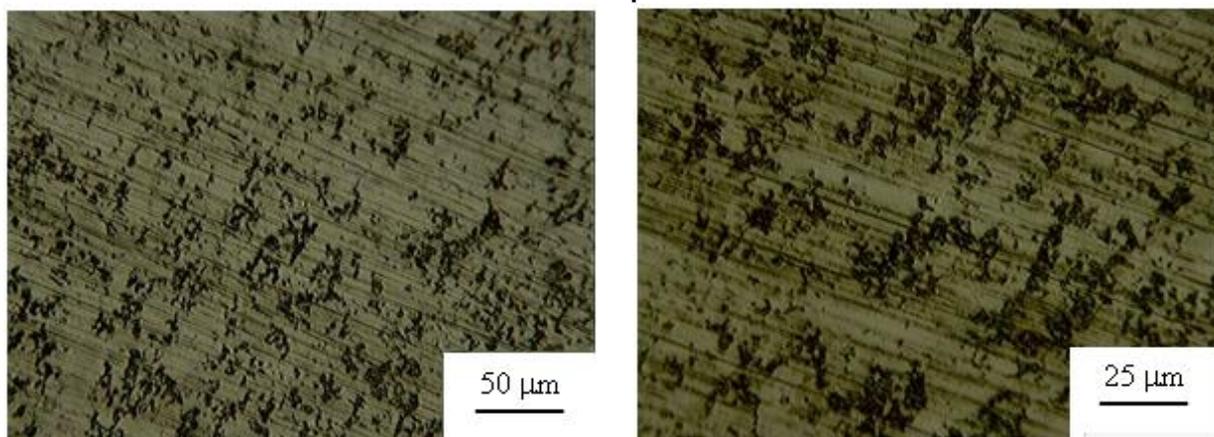
A corrente passiva (i_{corr}) foi menor para as amostras que sofreram maior pré-deformação em tração, de 19,02%, em torno de 10^{-9}A/cm^2 , quando comparada com as demais amostras analisadas neste trabalho que foram pré-deformadas de 2,38% e as amostras que foram apenas envelhecidas. Sendo assim, destaca-se que uma maior pré-deformação pode gerar maior densidade de discordâncias e uma camada passiva mais compacta e protetora. De modo análogo, Phadnis et al., (2003) observaram que em um meio contendo cloreto (NaCl 3,5%), a amostra de aço

inoxidável austenítico AISI 304 laminada com 66% de trabalho a frio também apresentou menor valor de corrente passiva em relação à amostra que não foi pré-deformada e foi apenas tratada termicamente a 1100°C.

A evolução do O_2 ocorre em potenciais a partir de 1 V. Esse fenômeno é recorrente em aços inoxidáveis duplex e caracteriza-se pelo aumento da densidade da corrente. Como todos os E_{pite} encontrados foram menores que 1 V, acredita-se que o aumento da densidade da corrente aconteceu pela quebra da camada passiva que protegia o material contra o ataque ao meio e a consequente formação e crescimento/multiplicação de pites (DE MICHELI, 1994; GAVIOLI, 2001; PEREIRA 2010).

Para a análise da superfície realizada após o ensaio de polarização potenciodinâmica, utilizando microscopia óptica, foram escolhidas dentre as amostras pré-deformadas de 19,02%, as envelhecidas a 800°C por 60 minutos (Figura 75) e a 900°C por 20 minutos (Figura 76), por terem sido essas as amostras que apresentaram os valores elevados de potenciais de E_{pite} , o que atestaria a maior resistência à corrosão das mesmas.

Figura 75- Micrografia do aço inoxidável duplex que sofreu 19,02% de pré-deformação e foi envelhecido a 800°C por 60 minutos.

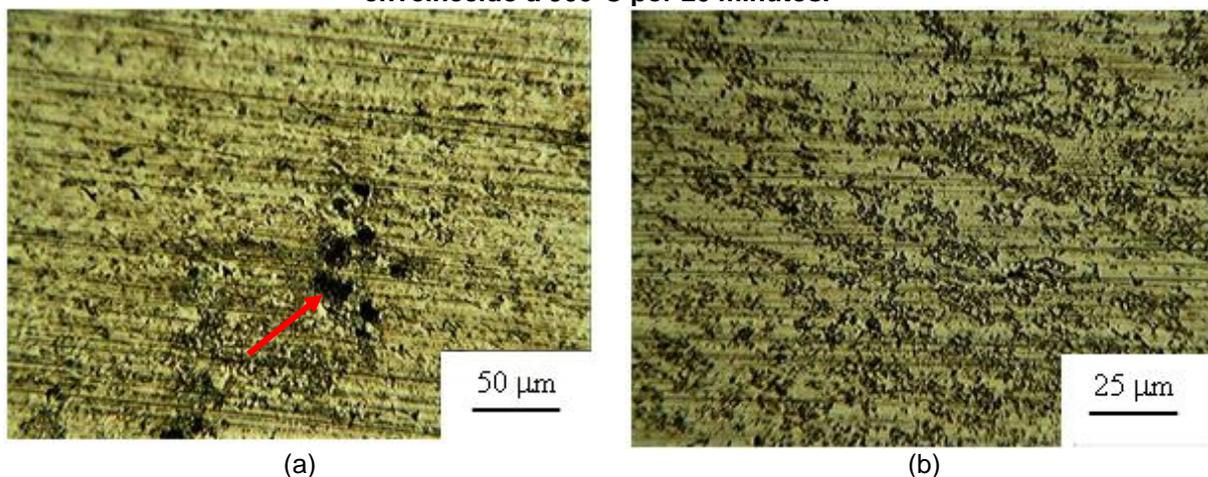


(a)

(b)

(a) Ampliação de 200x; (b) Ampliação de 400x.
Fonte: Autor.

Figura 76- Micrografia do aço inoxidável duplex que sofreu 19,02% de pré-deformação e foi envelhecido a 900°C por 20 minutos.



(a) Ampliação de 200x; (b) Ampliação de 400x;
Fonte: Autor.

A partir da análise das micrografias apresentadas nas Figuras 76 e 77, pode ser observado que o ataque à amostra que sofreu 19,02% de pré-deformação em tração e envelhecida a 800°C por 60 minutos foi o mais intenso, apresentando uma corrosão generalizada, exibindo o menor valor de E_{pite} , de 0,41V. Apesar de a amostra aquecida a 900°C por 20 minutos ter apresentado maior valor de E_{pite} , de 0,42V, foi também nesta condição que foi percebida a presença de pites (demarcados pela seta vermelha) e de uma corrosão generalizada.

5.3.2 Ensaio de imersão

As amostras que foram envelhecidas ficaram 10 meses em imersão em água do mar, sendo feita a medição da massa das mesmas antes e depois desse ensaio. Os resultados desse ensaio estão apresentados na Tabela 18. A perda de massa resultante depende da área superficial que está submetida à corrosão e do tempo de exposição do aço à solução. Desta forma, foi possível determinar a taxa de corrosão do material de acordo com o previsto pela norma ASTM A262 (2015), expressa em centímetros por hora (mm/ano) conforme descrito na equação 10.

Tabela 18- Dados de perda de massa das amostras.

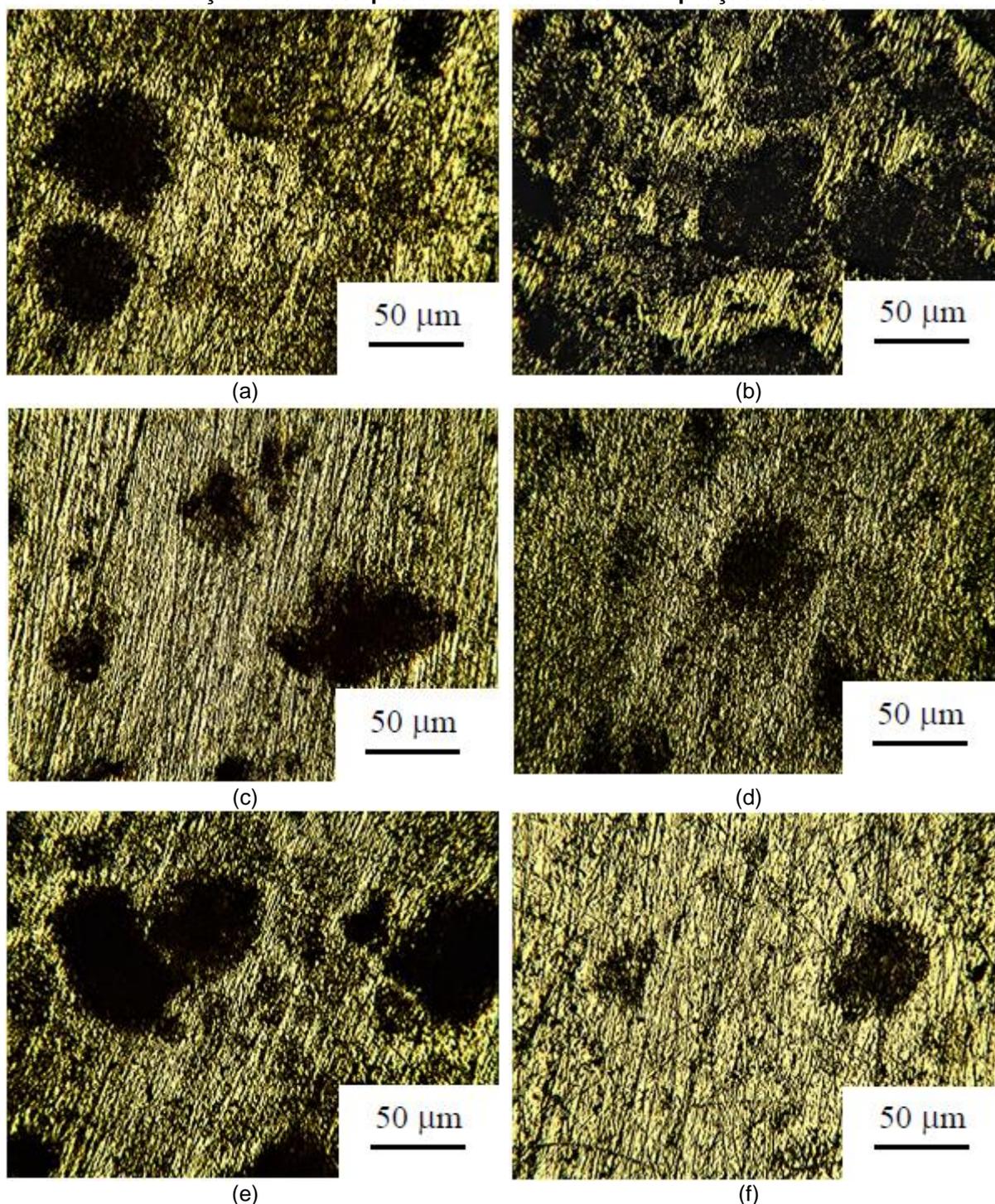
Condição	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Recebido	5,3887	5,3860	$9,2801 \times 10^{-8}$
Solub.1050°C.5min	4,9889	4,9880	$3,3333 \times 10^{-8}$
Solub.1050°C.5min .Envel.800°C.20min	5,3973	5,3970	$1,0601 \times 10^{-8}$
Solub.1050°C.5min .Envel.800°C.60min	5,6068	5,6050	$6,1561 \times 10^{-8}$
Solub.1050°C.5min .Envel.900°C.20min	5,5389	5,5360	$1,0111 \times 10^{-7}$
Solub.1050°C.5min .Envel.900°C.60min	5,5142	5,5130	$4,1828 \times 10^{-8}$

Fonte: Autor.

Após a realização do ensaio de imersão foi observado que as amostras não apresentavam sinais de corrosão à vista desarmada, então foram feitas imagens de microscopia óptica da superfície da amostra. As imagens são exibidas na Figura 77, desde amostras que sofreram a maior taxa de corrosão para aquelas que apresentaram o menor valor para esse parâmetro.

A amostra que obteve maior taxa de corrosão por hora foi a envelhecida a 900°C por 20 minutos, seguida da amostra em estado recebido e envelhecida a 800°C por 60 minutos, corroborando com os valores, considerados baixos, de E_{corr} e da i_{corr} (potencial e taxa de corrosão, respectivamente) demonstrando um baixo desempenho dessas amostras em um meio contendo cloreto. Em contrapartida, a menor taxa de corrosão foi referente à amostra envelhecida a 800°C por 20 minutos, seguida da amostra envelhecida a 900°C por 60 minutos e a terceira menor taxa foi da amostra solubilizada. Essas amostras apresentaram os menores valores encontrados de E_{corr} e da i_{corr} (potencial e taxa de corrosão, respectivamente) demonstrando um melhor desempenho dessas amostras em meio contendo cloreto.

Figura 77- Microscopia óptica das amostras de aço inoxidável duplex UNS S31803 em condições distintas após o ensaio de imersão. Ampliação de 200x.



(a) Envelhecida a 900°C por 20 minutos; (b) Como recebido; (c) Envelhecida a 800°C por 60 minutos; (d) Solubilizada; (e) Envelhecida a 900°C por 60 minutos (f) Envelhecida a 800°C por 20 minutos.
Fonte: Autor.

A agressividade do processo corrosivo é classificada de acordo com o valor de corrosão média como: baixa, moderada, alta ou severa (NACE, 2005). Todas as amostras apresentaram valores superiores a 0,025 mm/ano, sendo possível afirmar que o aço inoxidável duplex UNS S31803 foi resistente à corrosão em meios contendo

cloreto para as condições de temperatura e tempo de encharque analisados neste trabalho, o que sugere não ter sido o mesmo processo corrosivo que ocorreu durante a realização dos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica, uma vez que nesta última técnica foi possível perceber a ocorrência do processo corrosivo.

6 CONCLUSÕES

O aço inoxidável duplex do tipo UNS S31803 foi avaliado em termos das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão após a imposição de ciclos de tratamento térmico de envelhecimento realizados em duas temperaturas e dois tempos de encharque além da imposição de deformação plástica (tração e flexão) para dois valores de pré-deformação em tração. Os resultados indicaram:

a) a presença de proporções similares das fases ferrita e austenita após a realização do tratamento térmico de solubilização conduzido a 1050°C durante 5 minutos;

b) a formação da fase sigma ocorreu principalmente em detrimento da ferrita, nas amostras sem e com pré-deformação, após a execução dos tratamentos térmicos de envelhecimento conduzidos a 800°C e a 900°C com tempos de encharque de 20 e 60 minutos;

c) o tempo de encharque foi o principal fator para o aumento da quantidade da fase sigma e diminuição da fase ferrítica, indicando ainda que valores maiores que 5% da fase sigma foram suficientes para ocasionar fragilidade nas amostras apenas envelhecidas;

d) além da fase sigma houve também a formação da fase chí nos primeiros momentos de envelhecimento, sendo isso percebida apenas para a amostra envelhecida a 800°C por 20 minutos, assim como para as amostras que sofreram pré-deformação em tração acompanhadas pelo envelhecimento à mesma temperatura e tempo;

e) o tempo de encharque também foi a principal variável que afetou a modificação do valor de dureza Vickers nas amostras envelhecidas e pré-deformadas acompanhadas pelo envelhecimento;

f) a presença de bandas de deformação nas amostras pré-deformadas facilitou a formação da fase sigma, elevando ainda a dureza Vickers do material, reduzindo a ductilidade;

g) todas as amostras que foram envelhecidas apresentaram um aumento na resistência mecânica, seguida de uma queda da ductilidade quando comparadas com a amostra solubilizada. Destaca-se que as amostras envelhecidas a 800°C e 900°C por 60 minutos apresentaram os valores mais elevados de resistência mecânica. Deste modo, o tempo de encharque foi o fator que mais influenciou no aumento da resistência mecânica;

h) Os resultados obtidos ao mudar o modo de deformação plástica de tração para flexão mostraram que houve um aumento da resistência à flexão enquanto a flecha máxima não exibiu queda relevante quando comparado com os resultados obtidos na amostra apenas solubilizada. Estes dados indicam ainda que a ductilidade do aço inoxidável duplex UNS S31803 não foi modificada após o envelhecimento das amostras, sendo as respostas mecânicas em flexão sensíveis ao tempo de encharque e à temperatura do tratamento térmico de envelhecimento;

i) para todas as rotas investigadas foi observada a queda do valor de E_{pite} quando comparado com o valor identificado deste parâmetro no estado inicial de solubilização, sugerindo que o fenômeno corrosivo ocorreu mesmo com a ausência da pré-deformação em tração;

j) as amostras pré-deformadas em tração apresentaram aumento da resistência mecânica quando comparadas com a condição das amostras apenas envelhecidas mas uma diminuição da resistência à corrosão, uma vez que todos os valores de E_{pite} foram menores;

l) a morfologia e a distribuição da fase sigma afetaram a resistência à corrosão das amostras envelhecidas. As amostras envelhecidas a 900°C por 20 e 60 minutos obtiveram E_{pites} superiores quando comparados às outras condições. Apesar de possuírem a presença da fase sigma, ela se apresentou de maneira densa e compacta, o que limitou a ocorrência do processo corrosivo;

m) as amostras imersas em água do mar (solubilizada e envelhecida para as duas temperaturas e para os dois tempos de encharque, sem pré-deformação em tração) apresentaram baixa taxa de corrosão, sendo então possível afirmar que o aço

inoxidável duplex UNS S31803 foi resistente à corrosão generalizada em meios contendo cloreto para as condições de temperatura e tempo de encharque analisados neste trabalho.

7 REFERÊNCIAS

ABRA-ARZOLA, J. L.; GARCÍA-RENTERÍA, M. A.; CRUZ-HERNÁNDEZ, V. L.; García-Guerra, J.; MARTÍNEZ-LANDEROS, V. H.; FALCÓN-FRANCO, L. A.; CURIEL-LÓPEZ, F. F. Study of the effect of sigma phase precipitation on the sliding wear and corrosion behaviour of duplex stainless steel AISI 2205. **Wear**, v. 400-401, p. 43-51, 2018.

ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**. London: John Wiley & Sons, Inc., p. 115-135, 2009.

ALVAREZ-ARMAS, IRIS. **Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys**. Recent Patents on Mechanical Engineering 2008, 1, p. 51-57.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G3-94: Standard recommended practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing Designation**. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E652**: Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count. West Conshohocken: 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A262-02a**: Standard practices for detecting susceptibility to Intergranular attack in austenitic stainless steels. West Conshohocken: 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8**: Standard Test methods for Tension Testing of Metallic Materials. ASTM International: 2007.

ASSIS, K. S. **Aspectos metalúrgicos e susceptibilidade à corrosão localizada do aço inoxidável super duplex UNS S32760**. 2011. 114f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

ASSIS, S. L. **Estudo Comparativo de Ensaios Acelerados para Simulação da Corrosão Atmosférica**. 2000. 99f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

ASM International Handbook Committee. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. v. 13A, 2003.

ASM METALS HANDBOOK. **Metallography and Microstructures**. v. 9, 2004.

BAROUX, B. Further insights on the pitting corrosion of stainless steels. In: **Corrosion mechanisms in theory and practice**, 3 ed. Boca Raton: Taylor e Francis Group, p. 419-446, 2012.

BELLEZZE, T.; GIAMPAOLO, G.; ROVENTI, G. Study of stainless steels corrosion in a Strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic curves examined by means of an analytical method. **Corrosion Science**, v. 130, p. 113-125, 2018.

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.

BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos austeníticos com microestrutura dúplex. **INOX'90 (seminário)**, p. 135-52, 1990.

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

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 8ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMPBELL, R. D. Avoiding defects of stainless steels welds. **Welding Journal**, v.86, n.5, p. 53-63, 2007.

CARBÓ, H. M. Aço inoxidável - aplicações e especificações. **Catálogo Acesita**, volume único, 2001.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto – inspeção e técnicas eletroquímicas**. Co-edição, São Paulo: Ed. PINI, Goiania: Ed. UFG, 1997.

CHAI, G.; KIVISAKK, U.; TOKARUK, J.; EIDHAGEN, J. Hyper duplex stainless steel for deep subsea applications, **Sandvik Materials Technology**, Sweden, 2009.

CHARLES, J. Past, present and future of the Duplex Stainless Steel. In: 7th Duplex 2007 Int. Conf & Expo, Italy. AIM. 2007.

CHARLES, J. Duplex stainless steels, a review after DSS'07 held in Grado. **La Revue de Métallurgie – CIT**. p.155-171, 2008.

CHAI, G.; KIVISAKK, U.; TOKARUK, J.; EIDHAGEN, J. Hyper duplex stainless steel for deep subsea applications, **Sandvik Materials Technology**, Sweden, 2009.

CHAN, K. W.; TIJONG, S. C. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. **Materials**, v.7, p. 5268-5304, 2014.

CHEN, T. H.; WENG, K. L.; YANG, J. R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Material Science and Engineering A**, v.338, p. 259-270, 2002.

CHEN, L.; TAN, H.; WANG, Z.; LI, J.; JIANG, Y. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 58. p. 68–174, 2012.

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

CIOFU, F.; NIOATA, A.; LUCA, L. Duplex Stainless Steel - Corrosion Resistance. Annals Oradea University - **Fascicle of Management and Technological Engineering**, v.9, 2010.

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

DENG, B.; WANG, Z.; JIANG, Y.; SUN, T.; XU, J.; LI, J. Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2069-2975, 2009.

DONIK, C.; KOCIJAN, A.; MANDRINO, D.; PAULIN, I.; JENKO, M.; PIHLAR, B. Initial oxidation of duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 7056-7061, 2009.

DUPREZ, L. D. C. B.; AKDUT, N. Microstructure, hardness and texture evolution during the hot rolling of duplex stainless steel. **Proceedings Thermomechanical Processing of Steels**, v. 24-26, p. 168-176, 2000.

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

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel synchrotron X-ray diffraction. **Materials and Science Engineering A**, v. 459, p. 151-155, 2007.

ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, R. L.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, p. 1214-1219, 2009.

EZUBER, Hosni M., EI-HOUND, A., EL-SHAWESH, F. Effects of sigma phase precipitation on seawater pitting of duplex stainless steel. **Desalination**, v. 207, p. 268-275, 2007.

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

FARIA, R. A.; FOURMENTIN, R.; JUNIOR, O. C. P.; CASTRO, G. M. Production of duplex stainless steel in Arcelor Mittal Inox Brazil. In: 10º SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL – edição internacional (INOX/10), 2010, Rio de Janeiro. Anais... São Paulo: Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável, 2010. p.73-84.

FEDELE, RICARDO. Soldagem multipasse do aço inoxidável duplex UNS S31803 por eletrodo revestido. Artigo publicado na Revista Soldagem & Inspeção- Ano 6. nº 1 -

Suplemento Técnico BR - Trabalho apresentado no **XXV CONSOLDA-** Congresso Nacional de Soldagem Belo Horizonte/1999.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3^a ed. New Delhi – India: Editora Tata McGraw-Hill Education Private Limited. 2010.

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.

FUKAURA, K.; IZUMI, H.; KAWABE. Tensile properties of microduplex stainless steel at low temperature. **Journal of Society of Materials Science**, v.35, p. 603 - 609, 1986.

GEMILLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001, 178p.

GENTIL, V., **Corrosão**. 3^a Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, RJ, 1996.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5^a ed. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos Científicos. 2007.

GIRALDO, C. P. S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 2001. 144f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

GIRAO, D. C. **Influência da fase sigma na resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 grau 1C após tratamento isotérmico**. 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, 2015.

GUNN, R. N. **Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 3^a ed, 204 p., 2003

GUNN, R. N. Duplex stain less steel: Microstructure, properties and applications. 3. ed. Cambridge: Abington Publishing, 2010. 204 p.

HALL, E. O; ALGIE, S. H. The sigma phase. **Metallurgical Reviews**, v. 11, p. 61-88, 1966.

HALL, S. **Biomecânica Básica**. 5.ed., Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 2009

HEON-YOUNG, HA; TAE-HO, Lee; CHANG-GEUN, Lee; HANME, Yonn. Understanding the relation between pitting corrosion resistance and phase fraction of S32101 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 149, p. 226-235, 2019.

HUMPHREYS, F.; HATHERLY, M. **Recrystallization and related annealing phenomena**. 2.ed. 658p, 2004.

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. Effect of “474°C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, v. 47, n.4, p. 909-922, 2005.

IMAGE J. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/download.html>> Acesso em: mar. 2020.

IMOA (International Molybdenum Association). **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel**. 2^a ed. London, 2009.

J. Li; C. W. Du; Z. Y. Liu; X. G. Li; M. Liu. Effect of microstructure on the corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. Part 1: Microstructure evolution during isothermal aging at 850°C and evaluation of anticorrosion properties by methods of cyclic potentiodynamic polarization and electrochemical impedance tests. **Construction and Buildings Materials**, v. 189, p. 1286-1293, 2018.

JORGE, A.M.; Jr. REIS, G.S.; BALANCIN, O. Influence of the Microstructure on the plastic behaviour of duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v.A-528, p. 2259-2264, 2010.

KAHARAN, T.; EMRE, H. E.; TÜMER, M.; KAÇAR, R. Strengthening of AISI 2205 duplex stainless steel by strain ageing. **Materials & Design**, v.55, p. 250 - 256, 2014.

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

KRYSIAK, K.F.; GRUBB, J.F.; POLLARD, B.; CAMPBELL, R.D. Selection of wrought ferritic stainless steels. In: **ASM Metals Handbook**. USA: ASM International, v.6, p. 1139-1170, 1996.

LAI, J. K. L.; WONG, K. W.; LI, D. J. Effect of solution treatment on the transformation behaviour of cold-rolled duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 203, p. 356-364, 1995.

LILJAS, M.; JOHANSSON, P.; LIU, H.; OLSSON, A. Development of a lean duplex stainless steel. **Steel Research Int**, v. 79, p. 466-473, 2008.

LI, J.; XU, Y.; XIAO, X.; ZHAO, J.; JIANG, L.; HU, J. A new resource-saving, high manganese and nitrogen super duplex stainless steel 25Cr-2Ni-3Mo-xMn-N. **Materials Science and Engineering**, v. 527, p. 245–251, 2009.

LI, J.; MA, Z.; XIAO, X.; ZHAO, J.; JIANG, L. On the behavior of nitrogen in a low-Ni high Mn super duplex stainless steel. **Materials Designer**, v. 32, 2199–2205, 2011.

LIMA, L. I. L. **Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço Inoxidável ferrítico AISI 439 soldado**. 2007. 92f. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

LIPPOLD, J.C.; KOTECHI, D.J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Ohio: John Wiley & Sons Inc., 2005, 356p.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 65, p.39-104, 2009.

LÕNDONO, A. J. R. Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. 1997. 155f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1997.

LOUREIRO, J. P. **Caracterização do aço inoxidável duplex UNS S31803 pela técnica não destrutiva de correntes parasitas pulsadas**. 2010. 101f. Projeto de graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

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.

MACHADO, L.F.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em um aço inox duplex isento de níquel e contendo altos teores de manganês e nitrogênio. **XII CBECIMAT**, Águas de Lindóia, SP. p. 581-584, 1996.

MAGALHÃES, M., MAGNABOSCO, R. **Formação da fase sigma em aço inoxidável duplex SAF 2205 – efeito de rápido aquecimento entre 700 e 900°**. UNIFEI. 2004. p. 4-19, Relatório final de curso.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF2205)**. São Paulo, 2001. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP.

MAEHARA, Y. OHMORI, Y. MURAYAMA, J. FUJINO, N. KUNITAKE, T. Effects of alloying elements on sigma phase precipitation in δ - γ duplex phase stainless steels. **Metal Science**, v. 17, nov.1983, p. 541-547.

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.

MARINHO, R.R.; PAES, M.T.P.; RAMIREZ, A.J; SANTOS, T.F.A. Microstructure evaluation of UNS S32205 duplex stainless steel friction stir welds. In: 10º SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL – edição internacional (INOX/10), 2010, Rio de Janeiro. Anais... São Paulo: Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável, 2010. p.187-193.

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

MENDONÇA, C. S. P.; RIBEIRO, V. A. S.; SILVA, M. R.; OLIVEIRA, VALESCA D.; RODRIGUES, C. A.; MELO, M. L. N. M.; CORREA, E. O.; SILVA, E. M. Influência do tratamento térmico de envelhecimento a 850°C na microestrutura e nas propriedades mecânicas e magnéticas do aço Duplex UNS S31803. **Matéria**, v. 18, n. 03, p. 1373-1381, 2013.

MENEZES, J. W. A. **Análise quantitativa da fase ferrítica do aço inoxidável duplex Uns S31803 na condição soldada**. 2005. 117f. Dissertação (Mestrado) - Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, 2005.

MERELLO, R.; BOTANA, F.J.; BOTELLA, J.; MATRES, M.V.; MARCOS, M. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high Mn-N duplex stainless steels. **Corrosion Science**, vol. 45, p. 909-921, 2003.

METALS HANDBOOK, 9 th edition, Volume 13 – **Corrosion**, ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1987, Corrosion of Copper and Copper Alloys, p.610-611.

MESQUITA, T.J.; CHAUVEAU, E.; MANTEL, M.; Nogueira, R.P. A XPS study of the Mo effect on passivation behaviors for highly controlled stainless steels in neutral and alkaline conditions. **Appl. Surf. Sci.**, v. 270, p. 90–97. 2013

MORAIS, L.C.; SANTOS, D.C.; MAGNOBOSCO, R. Estudo exploratório do grau de sensibilização do aço inoxidável UNS S31803 através de técnica de reativação potenciodinâmica de duplo loop. In: Anais do 67º Congresso Internacional Anual da ABM; 2012; Rio de Janeiro. São Paulo: ABM; 2012.

MOURA, V.S.; LIMA, J.M.; PARDAL, J.M.; KINA, A.Y.; CORTE, R.R.A.; TAVARES, S.S.M. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1127-1132. 2008.

MÜRI, P. **Uma breve revisão dos aços martensíticos e supermartensíticos utilizados na indústria do petróleo**. 2009. 72f. Projeto de fim do curso- Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009.

MUTHUPANDI, V; SRINIVASAN, S. K.; SUNDARESAN. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering A.**, v.358, p. 9-16, 2003.

NASCIMENTO, A.M.; IERADI, M. C. F.; KINA, A. Y.; TAVARES, S. S. M. Pitting corrosion resistance of cast duplex stainless steel in 3,5% NaCl solution. **Material Characterization**, v.59, p. 1736-1740, 2008.

NASCIMENTO, J. C. S. **Estudo de Corrosão em Aço API 5L X60 em contato com Água de Processo e Água de Injeção de Poços Terrestres de Exploração de Petróleo**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **RP0775-2005: Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**. Houston: NACE International. 16 p. 2005

NILSSON, J.O. Super duplex stainless steel. **Materials Science and Technology**, v.8, p. 685-700, 1992.

NILSSON, J.O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**, v. 9, n. 7, p. 545-554, 1993.

OHMORI, Y.; NAKAI, K.; OHTSUBO, H.; ISSHIKI, Y. Mechanism of widmanstatten austenite formation in a delta/gamma duplex phase stainless-steel. **ISIJ International**, v.35, p. 969-975, 1995.

OLSSON, C.O A; LANDLT, D. Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v.48, p.1093-1104, 2003.

ORIGIN 8.0. Disponível em: <<https://br.softonic.com/download/origin/windows/post-download>>. Acesso em: mar. 2020.

PADILHA, A. F.; SICILIANO, Jr. F. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura**. 3 ed. São Paulo, ABM, 2005. 232p, 2005.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. **Phase Transformation and Microstructure**. In: Duplex Stainless Steels. Hoboken - NJ. 2009. p.115-139.

PHADNIS, S. V.; SATPATI, K. P.; MUTHE, J. C.; VYAS, J. C.; SUDARESAN, R. I. Comparison of rolled and heat treated SS304 in chloride solution using electrochemical and XPS techniques. **Corrosion Science**, v.45, p.2467, 2003.

PARDO, A.; MERINO, M. C.; COY, A. E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combination effectes of Mn and Mo additions. **Corrosion Science**, vol. 50, p. 1796-1806, 2008.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. M.; FONSECA M. P. C.; SOUZA, J. A.; VIEIRA L. M.; ABREU, H. F. G. Deleterious phases precipitation on super duplex stainless steel UNS S32750: Characterization by light optical and scanning electron microscopy. **Materials Research**, v.13, p. 401-407, 2010.

PARDO, A.; OTERO, E.; HERNAEZ, J. Influence of microestructure on the intergranular corrosion resistance of 24,4Cr/ 7,4Ni duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v.26, p. 149-153, 1991.

PARVATHAVARTHINI, N.; MULKI, S.; DAYAL, R. K.; SAMAJDAR, I.; MANI, K. V.; RAJ, B. Sensitization control in AISI 316L(N) austenitic stainless steel: Defining the role of the nature of grain boundary. **Corrosion Science**, vol. 51, p. 2144-2150, 2009.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stain less steel. **Materials Characterization**, v. 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, 2010.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A.F. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. **In: Anais do 48º Congresso Internacional Anual da ABM; 1992, Belo Horizonte: ABM, 1992.**

REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 776p, 1982.

ROBERGE, P. R. **Corrosion Engineering: Principles and Practice**. New York: McGrawHill Professional, 2008, 754 p.

ROSADO, D. B. **Comparação do efeito da fragilização por hidrogênio em aços com resistência à tração acima de 1000Mpa**. 2011. 76f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

SCHÖN, C. G. **Mecânica dos Materiais**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Editora Elsevier. 2013.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steel**. The Electrochemical Society, 2ª ed., New York, Wiley-Interscience Publication, 1996.

SENATOREI, M.; FINZETTOII, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis Dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L**. Escola de Minas, Ouro Preto, v. 60, n. 1, p. 175-181, 2007.

SHEK, C. H., WONG, K. W., LAI, J.K.L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Material Science & Engineering**, vol. 19, p. 153-200, 1996.

SICUPIRA, D. C. **Avaliação da resistência à corrosão de chapas espessas de aço inoxidável lean duplex UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW em meio corrosivo da indústria de biodiesel**. 2015. 130f. Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering A**, v. 444, n. 1-2, p. 271-276, 2007.

SILVA, A. L., MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**, 2 ed. São Paulo, Edgard Blucher, 2010.

SMIRNOVA, A, JOHNSEN, R. NISANCIOGLU, K. Effect of tensile stress on hydrogen permeation in 13 % Cr super martensitic stainless steel. DiVA- Achademic Archive On-line. Disponível em:

<www.diva-portal.org/smash/get/diva2:506367/FULLTEXT01.pdf>

Acesso em 01 jul. 2018

SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. Duplex stainless steels - A tale of two phases. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. Proceedings. Ohio, American Society of Metals, p. 693-756, 1982

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.

SOUZA, C. S. **Avaliação da resistência à corrosão localizada do aço inoxidável lean duplex UNS S32304 soldado pelos processos SMAW, GMAW e FCAW**. 2012. 100f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SOUZA, Jr C.M. **Influência da deformação e do tratamento térmico na textura cristalográfica de um aço inoxidável duplex**. 2008. 143f. Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE, Rio de Janeiro, 2008.

SPEIDEL, M. O. New nitrogen-bearing austenitic stainless steels with high strength and ductility. **Materials Science Heat Treatment**, v.47, p. 489-493, 2005.

S.T. Kim, I.S. Lee, J.S. Kim, S.H. Jang, Y.S. Park, K.T. Kim, Y.S. Kim. Investigation of the localized corrosion associated with phase transformation of tube-to-tube sheet welds of hyper duplex stainless steel in acidified chloride environments. **Corrosion Science**, v.64, p. 164-17, 2012.

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.

TJONG, S.C.; HOFFMAN, R.W.; YEAGER, E.B. **Electron and ion spectroscopic studies of the passive film on iron-chromium alloys**. J. Electrochem. Soc. 1982, 129, 1662–1668.

TOTTEN, G. E. **Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies**. s.l. Taylor & Francis Ltd., 2007.

TOO, C. H. **Sensitization of austenitic stainless steels**. Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 56f. 2002. Dissertação (Mestrado), University of Cambridge.

TOOR, I.; HYN, P.J.; KWON, H.S. Development of high Mn–N duplex stainless steel for automobile structural components. **Corrosion Science**, v. 50, p. 404–410, 2008.

TRIDAPALLI, C. W. **Estudo comparativo de metodologias de ensaios acelerados de corrosão por frestas nas ligas de aço inox AISI 430 e AISI 304**. 2011. 118f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

TSAI, Wen-Ta, CHEN, MING-SHAN. Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution. **Corrosion Science**, v.42, p-545, 2000.

VALERIANO, L. V. **Influência da Precipitação de Fases Secundárias na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Super duplex UNS S32520**. 2012. 66f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá, 2012.

VIEIRA, M. R. S. **Estudo dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo**. 2013. 129f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

WANG, Z. B.; TAO, N. R.; TONG, W. P.; LU, J.; LU, K.; Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment. **Acta Materialia** v. 51, p. 4319-4329, 2003.

WARD, I. A.; KEYS, L. H. Application of stresses corrosion cracking theory to duplex stainless steels. **In: Proceedings Conference Stainless steel**. Goteborg: Sweden, v.1, p.222-228, 1985.

WASSERMAN, F. G.; MOREIRA, D. C.; TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; FARIA, R. A.; NUNES, C. S. **Effects of low temperature aging on the mechanical properties and corrosion resistance of duplex and lean duplex stainless steels UNS S32205 and UNS S32304**. Artigos Publicados nos Anais do X Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável (2010).

WEBER, L.; UGGOWITZER, P.J. Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content. **Material Science Engineering. A**, v. 242, p. 222–229, 1998.

WESSMAN, S.; PETTERSSON, R.; HERTZMAN, S. On phase equilibria in duplex stainless steels. **Steel Research International**, v. 81, n.5, p. 337-346, 2010.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. p. 38–94.

ZHANG, D. Preparation of Core-Shell Structured Alumina-Polyaniline Particles and Their Application for Corrosion Protection. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 4372-4377, 2006;

ZHANG, Z.; WANG, Y.; JIANG, T.; TAN, D.; HAN, Y. Guo. Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**, v.62, p. 42-50, 2012.

ZHANG, Z.; JING, L.; XU, Y.; HAN, L.; ZHAO, X.; ZHANG, J. Influence of heat input in electron beam process on microstructure and properties of duplex stainless steel welded interface, **Appl. Surf. Science**, v. 435, p. 352-366, 2018.

YOO, Y-A.; CHOI, Y-S.; KIM, J-G.; PARK, Y-S. Effects of Ce, La and Ba addition on the electrochemical behavior of super duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1123-1129, 2010.