



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

JOÃO MATHEUS BATISTA AMARO DE SOUSA

**INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E
SUPERDUPLEX UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO : UMA REVISÃO**

FORTALEZA

2021

JOÃO MATHEUS BATISTA AMARO DE SOUSA

INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E
SUPERDUPLEX UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO : UMA REVISÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

Coorientador : Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S697i Sousa, João Matheus Batista Amaro de.

Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis duplex e superduplex utilizados na indústria do petróleo : uma revisão / João Matheus Batista Amaro de Sousa. – 2021.
50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

Coorientação: Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso.

1. Aços inoxidáveis. 2. Corrosão. 3. Indústria petrolífera. 4. Elementos de liga. I. Título.

CDD 669

JOÃO MATHEUS BATISTA AMARO DE SOUSA

INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX
SUPERDUPLEX UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO : UMA REVISÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovado em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso (Co-orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, João Marcelo e Márcia.

Aos meus irmãos, Maria Marcelle, João
Marcelo Jr. e Maria Mabelle.

AGRADECIMENTOS

Quero expressar meus agradecimentos:

- A Deus, que sempre me cuidou e indicou o caminho correto a seguir nessa jornada que é a vida.
- Aos meus pais, Márcia Batista e João Marcelo, pelo amor que sentem por mim, e que sempre me indicaram os caminhos corretos a serem seguidos, fazendo tudo o possível para proporcionarem ótimas condições de vida e formação pessoal a mim e aos meus irmãos, mostrando também que as grandes conquistas na vida exigem esforço e dedicação, além de honestidade.
- Aos meus irmãos, Maria Marcelle, João Marcelo Jr. e Maria Mabelle, por todos os momentos de apoio, amor, fraternidade e paciência.
- À minha namorada, Maria Talita, por todo o seu amor, apoio, paciência e compreensão durante esta jornada.
- Ao Professor e Orientador Dr. Marcelo José, por todo ensinamento, paciência e compreensão, sempre se mostrando um profissional solícito e humano.
- Ao Professor e Coorientador Dr. Jorge Luiz, pela sua amizade e por toda ajuda, dedicação e apoio empenhados ao longo deste trabalho.
- Ao Professor Dr. Hamilton Gomes, pela ajuda e apoio sempre que necessitei do LACAM e pela participação na banca de avaliação deste trabalho.
- Ao Secretário do curso, Antônio Bandeira, por toda a ajuda, pela paciência e proatividade sempre que precisei do apoio da Secretaria do curso.
- À minha amiga da UFC, Alexia Jorge, por todo o companheirismo e apoio durante a jornada acadêmica no curso de Engenharia Metalúrgica.
- À minha amiga da UFC, Débora Abreu, por todo o companheirismo, conselhos, apoio e momentos de amizade e descontração ao longo da jornada acadêmica no curso de Engenharia Metalúrgica.
- Ao meu amigo da UFC, Bruno Eliezer, por todo o companheirismo e amizade no decorrer da minha jornada acadêmica no curso de Engenharia Metalúrgica.
- Ao meu amigo da UFC, Bruno Matos, por todo o companheirismo e amizade no decorrer da minha jornada acadêmica no curso de Engenharia Metalúrgica.

“No que diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não existe meio termo. Ou você faz uma coisa bem feita ou não faz.”

(Ayrton Senna)

RESUMO

Com o passar do tempo, o consumo de petróleo pela humanidade vem aumentando progressivamente, sendo essa uma das fontes energéticas mais utilizadas no mundo atualmente. Para a prospecção e posterior refino e distribuição deste óleo mineral, utilizam-se grandes tubulações e outros componentes na indústria petrolífera, geralmente feitos de materiais metálicos como o aço. Dentre os principais aços utilizados situam-se os aços inoxidáveis, que são ligas que apresentam elevada resistência à corrosão quando comparada a outras ligas metálicas, bem como apreciável resistência mecânica, facilidade de conformação, resistência a altas temperaturas e a temperaturas criogênicas. Dentre estes se destacam os aços inoxidáveis duplex (AID) que possuem como concorrentes os aços inoxidáveis ferríticos e os austeníticos. Partindo-se da análise de dados extraídos da literatura metalúrgica foi possível abordar uma comparação entre esses aços inoxidáveis, destacando suas principais vantagens e desvantagens, além de levar em consideração a influência da adição de determinados elementos de liga nessas ligas metálicas e observar quais as melhorias trazidas pela utilização destes na composição química de tais materiais.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis. Corrosão. Indústria petrolífera. Elementos de liga.

ABSTRACT

As time goes by, the consumption of oil by humanity has been increasing progressively, this being one of the most used energy sources in the world today. For prospecting and subsequent refining and distribution of this mineral oil, large pipes and other components are used in the oil industry, generally made of metallic materials such as steel. Among the main steels used are stainless steels, which are alloys that have high corrosion resistance when compared to other metallic alloys, as well as appreciable mechanical strength, ease of forming, resistance to high temperatures and cryogenic temperatures. Among these stand out the duplex stainless steels (DSS) that have as competitors the ferritic and austenitic stainless steels. Starting from the analysis of data extracted from the metallurgical literature, it was possible to approach a comparison between these stainless steels, highlighting their main advantages and disadvantages, as well as taking into account the influence of the addition of alloy elements in these metallic alloys and observing the improvements brought about by the use of these materials in the chemical composition of such materials.

Keywords: Stainless steels. Corrosion. Oil industry. Alloy elements.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Micrografia característica do AID SAF 2205 (UNS S31803).....	18
Figura 2	– Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis.....	22
Figura 3	– Sistema ternário Fe-Cr-Ni.....	23
Figura 4	– Seção do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Ni para uma composição de 68% de Fe.....	24
Figura 5	– Início da formação da fase austenita, predominantemente nos contornos de grão da matriz ferrítica de um AID.....	25
Figura 6	– Diagrama TTT esquemático de precipitação de fases deletérias nos AID e AISD.....	27
Figura 7	– Diagrama TTT esquemático mostrando as fases precipitáveis AID e AISD e a influência de alguns elementos de liga em seu comportamento.....	33
Figura 8	– Curvas TTT do AISD UNS S32520 e de diversos AID.....	34
Figura 9	– Resultados obtidos dos ensaios de tração dos aços inoxidáveis: AISI 304L, SAF 2205 e SAF 2507	37
Figura 10	– Comparação da σ_e entre AID e AISD (Zeron 100) em relação ao AISI 316L	38
Figura 11	– Comparação da resistência ao impacto dos AID em relação aos AIF e AIA	40
Figura 12	– Comparação da resistência ao impacto do AID DIN 1.4462 (UNS S31803) em relação aos AIA.....	40
Figura 13	– Curvas de tenacidade ao impacto dos AISD SAF 2304, SAF 2205 e do AISD SAF 2507.....	41
Figura 14	– Força necessária para iniciar o dobramento em AIA e AID.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química (% em peso) de diversos AID.....	20
Tabela 2 – Nomes usuais, designações segundo normas e PRE de diversos AID.....	20
Tabela 3 – Propriedades físicas de diversos aços inoxidáveis e do aço carbono A516*.	36
Tabela 4 – Valores de tensão limite de escoamento (σ_e), de resistência (σ_{LR}) e alongamento (%), além de valores de dureza para diversos aços inoxidáveis em estado solubilizado.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AID	Aços Inoxidáveis Duplex
AISD	Aços Inoxidáveis Superduplex
AIHD	Aços Inoxidáveis Hyperduplex
AIF	Aços Inoxidáveis Ferríticos
AIA	Aços Inoxidáveis Austeníticos
AIM	Aços Inoxidáveis Martensíticos
AIPH	Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
PRE	Índice de Resistência à Corrosão por Pites
PRE _w	Índice de Resistência à Corrosão por Pites levando em consideração o teor de Tungstênio
ZAC	Zona Afetada pelo Calor
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
AISI	American Iron and Steel Institute
DIN	Deutsches Institut für Normung
TTDF	Temperatura de Transição Dúctil-Frágil
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
α	Ferrita alfa
γ	Austenita
δ	Ferrita delta
σ	Fase sigma
χ	Fase chi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex.....	18
3.2	Características dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex.....	21
3.3	Metalurgia dos AID e AISD.....	22
3.3.1	Microestruturas características – Diagramas de Equilíbrio.....	23
3.3.2	Precipitação de fases deletérias.....	26
3.3.2.1	Nitretos de Cromo.....	27
3.3.2.2	Fase Sigma.....	29
3.3.2.3	Fase Chi.....	30
3.3.2.4	Fase Laves.....	30
3.3.2.5	Fase G.....	31
3.3.2.6	Fase Alfa’	31
3.3.2.7	Carbonetos.....	31
3.3.3	Tratamentos Térmicos.....	32
3.3.4	Propriedades Físicas.....	35
3.3.5	Propriedades Mecânicas.....	36
3.3.6	Resistência à Corrosão.....	42
3.3.6.1	Corrosão Generalizada.....	42
3.3.6.2	Corrosão Localizada.....	42
3.3.6.3	Corrosão por Pites ou Puntiforme.....	42
3.3.6.4	Corrosão em Arestas ou Frestas.....	43
3.3.6.5	Corrosão Intergranular.....	43
3.3.6.6	Corrosão sob Tensão (CST).....	44
3.3.6.7	Fragilização por Hidrogênio.....	44
4	DESENVOLVIMENTO.....	46

5	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável é uma liga metálica de produção recente quando comparada a outros aços e materiais metálicos. Trata-se de material que foi descoberto em 1913 pelo metalurgista inglês Harry Brearley, o qual fora requisitado, por um fabricante de armas, para que desenvolvesse um material que apresentasse boa resistência ao desgaste que era observado no interior dos canos das armas de fogo produzidas na época, as quais verificavam-se sofrer desgaste por conta do calor liberado por gases provenientes do mecanismo de explosão dos projéteis.

Tendo em vista que a adição de cromo ao aço aumenta a temperatura de fusão deste material quando comparado aos aços carbonos comuns, Brearley desenvolveu um aço com alto teor de cromo, o qual ao realizar o ataque químico para revelar a microestrutura deste aço desenvolvido, Brearley pôde notar que o material não sofria influência alguma do ácido nítrico, que é um reagente químico comumente usado no ataque químico de inúmeros aços. Assim, Brearley observou que tal aço não era resistente ao desgaste, mas era resistente à corrosão, o que levou o metalurgista a destinar a produção deste aço à fabricação de talheres, os quais eram feitos em aço carbono àquela época e acabavam sendo corroídos facilmente devido ao contato com os ácidos presentes nos alimentos. Surgia o então chamado “aço antiferrugem” (do inglês “*rustless steel*”), que mais tarde viria a ser chamado “aço que não mancha” (do inglês “*stainless steel*”), atualmente conhecido como “aço inoxidável”.

O aço inoxidável é uma liga metálica composta em sua maioria pelos elementos ferro e cromo, podendo também apresentar em sua composição outros elementos de liga como molibdênio e níquel. Essa liga metálica apresenta algumas vantagens, no que diz respeito a características físico-químicas, quando comparada com outros aços e outras ligas metálicas, sendo que uma dessas características é a alta resistência à corrosão (oxidação).

Tal liga metálica é subdividida em famílias, as quais são agrupadas segundo a microestrutura apresentada por cada material. Dentre essas famílias, é possível destacar : os aços inoxidáveis ferríticos (AIF), os aços inoxidáveis austeníticos (AIA), os aços inoxidáveis martensíticos (AIM), os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação (AIPH) e os aços inoxidáveis duplex (AID), sendo esta última a principal família a ser abordada neste estudo.

Dentre os elementos de liga responsáveis pelas boas características físico-químicas apresentadas pelos aços inoxidáveis em geral, pode-se destacar o cromo. Este elemento é responsável por conferir alta resistência à corrosão, tendo em vista que os átomos de Cromo presentes na liga acabam conferindo um caráter “passivador” ao material. Tal caráter é

decorrente do fato dos átomos de Cromo apresentarem afinidade com os átomos de Oxigênio presentes na atmosfera, ligando-se e formando uma película de óxido de Cromo (Cr_2O_3) que destaca-se por ser fina e bastante estável. Essa camada formada, também chamada de “camada apassivadora” é aderente e impermeável, assim acaba auxiliando a isolar o metal que se situa abaixo dela e protegido do meio agressivo, isso resulta na proteção do aço contra processos corrosivos diversos.

Para que a camada passivadora seja realmente efetiva, observa-se que é necessário que haja um percentual mínimo de aproximadamente 11% em massa de Cromo na composição do aço que se deseja obter alta resistência à corrosão. Isso acaba gerando uma preocupação durante o momento de processamento e de soldagem desse aço, pois durante esses processos pode haver uma redução localizada do teor de Cromo em certos pontos do material, que pode acarretar no fenômeno da sensitização que pode levar à corrosão intergranular do material.

Como dito anteriormente, o fator utilizado na classificação de um aço inoxidável é a microestrutura apresentada por tal material, dentre as quais podemos citar os aços inoxidáveis ferríticos (AIF) que apresentam estrutura ferrítica à temperatura ambiente e destacam-se nos quesitos corrosão e facilidade de estampagem, no entanto, apesar de apresentarem boa resistência à corrosão seu uso é limitado a componentes de baixo custo; os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) que apresentam estrutura austenítica à temperatura ambiente, destacando-se nos atributos de excelente resistência à corrosão e excelente ductilidade, sendo assim a família de aços inoxidáveis mais utilizada atualmente; os aços inoxidáveis martensíticos (AIM) que apresentam estrutura martensítica à temperatura ambiente, resultado do teor de carbono em concentrações que permitem a transformação da ferrita em austenita em altas temperaturas, seguida de um resfriamento brusco para que a austenita se transforme em martensita. Tais aços destacam-se por possuírem boa resistência à corrosão, elevada dureza e baixa ductilidade. E por fim, os aços inoxidáveis duplex (AID) também chamados de austeno-ferríticos, os quais apresentam microestrutura formada por proporções aproximadamente iguais das estruturas ferrítica e austenítica, tais aços destacam-se por apresentarem resistência mecânica, resistência à corrosão e tenacidade à baixa temperatura superiores aos aços inoxidáveis comuns, além de apresentarem elevada resistência à corrosão por pites, muito comum em ambientes com elevado teor de cloro, justificando assim o uso desse tipo de aço inoxidável na indústria de papel e celulose, bem como na indústria de óleo e gás, possuindo notável aplicabilidade nesta última indústria.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Descrever as principais famílias de aços inoxidáveis, conceituando suas características e propriedades mecânicas e físico-químicas, destacando aqueles aços que apresentem bons atributos para o uso na indústria petrolífera.

2.2 Objetivos Específicos

Observar a influência de determinados elementos de liga nas características e propriedades mecânicas dos AID e AISD.

Estabelecer diretrizes que auxiliem na escolha dos AID e AISD levando-se em conta os processos realizados durante a fabricação e a posterior transformação para a adequada utilização de tais aços na indústria.

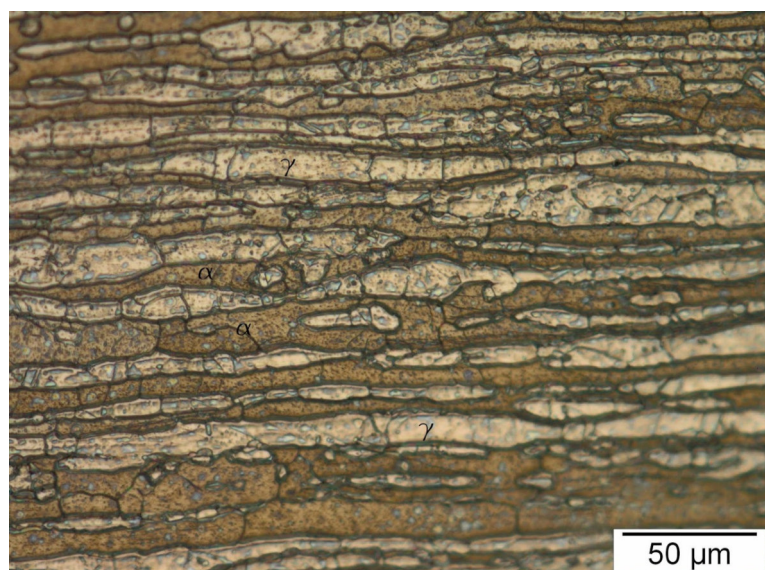
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na presente revisão literária, objetivando aprofundar o conhecimento do leitor sobre o assunto aqui apresentado, serão abordados fundamentos sobre os aços inoxidáveis -visando preferencialmente os aços inoxidáveis duplex-, tais como suas características macroestruturais, diagramas de fases, aspectos microestruturais, propriedades físicas e mecânicas, bem como aspectos ligados à corrosão, soldagem e tratamento térmico de tais materiais. Todo este arcabouço de informações a ser apresentado visa proporcionar ao leitor um melhor entendimento do tema, de forma que todas as nuances pertinentes a estes materiais e que aqui fora apresentadas sejam facilmente compreendidas e que sejam solucionadas da mesma forma.

3.1 Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) são ligas metálicas as quais visam aliar alta resistência à corrosão, sobretudo a corrosão por pites ou puntiforme, com altos valores de resistência mecânica, podendo-se destacar também a elevada tenacidade ao impacto apresentada por estes materiais. A união de tais características é possível devido à fina microestrutura bifásica característica destes aços, que é composta por quantidades aproximadamente iguais de ferrita (α) e austenita (γ), bem como aos elementos de liga Cr, Ni e Mo.

Figura 1 – Microestrutura característica do AID SAF 2205 (UNS S31803)



Fonte: LEFFLER, 2013.

Sabendo-se da elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica destes materiais, faz-se necessário entender a distinção entre tais materiais. Tal distinção está relacionada apenas a aspectos de mercado, o que diferencia se um aço inoxidável será duplex ou superduplex é o valor do seu Índice equivalente de resistência ao pite (PRE, em inglês). Assim, aços inoxidáveis austenoferríticos que possuem PRE abaixo de 40 são chamados “Aços Inoxidáveis Duplex” (AID), enquanto aqueles que possuem PRE acima de 40 são chamados “Aços Inoxidáveis Superduplex” (AISD) o que implica que estes possuem melhor resistência à corrosão por pite do que aqueles. Recentemente, alguns fabricantes de aços inoxidáveis desenvolveram os Aços Inoxidáveis Hyperduplex (AIHD) que apresentam valores de PRE superiores a 50. Apesar de toda essa diferenciação, todos estes aços citados fazem parte da mesma classificação, por certo, são Aços Inoxidáveis Duplex.

O Índice de Resistência ao Pite (PRE, em inglês), pode ser calculado de diversas formas, sendo mais comumente utilizada a Equação 01 (GUNN, 2003), obtida de maneira empírica :

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

Todavia, devido à adição de tungstênio (W), o PRE de alguns AISD pode ser determinado a partir pela Equação 02 (GUNN, 2003) :

$$PRE_w = \% Cr + 3,3.(\% Mo + 0,5.\% W) + 16.(\% N) \quad (\text{Eq. 2})$$

Atualmente, as principais aplicações dos AID e AISD consistem nos setores de papel e celulose, extração de petróleo *onshore* e *offshore*, indústria nuclear e principalmente nos processamentos químico e petroquímico. O uso dos AID e AISD nos setores citados se dá principalmente em bombas, tubulações, vasos de pressão, tanques e trocadores de calor em função do PRE apresentado por estes aços.

A necessidade que justifica a utilização dos AID e AISD nos setores anteriormente citados é que estes necessitam de materiais que possuam elevada resistência à corrosão, pelo fato de sua utilização causar o contato com materiais ácidos e íons cloreto, além de boa resistência mecânica, a qual está diretamente atrelada à boa resistência de um material e a possível redução no peso de tal componente. Essas características colaboram para que estes materiais metálicos possuam elevado valor no mercado, além do fato de serem aços inoxidáveis, os quais normalmente são mais caros do que aços-carbono e outras ligas metálicas. Desta forma, é indicável utilizar os AID e AISD em situações onde se necessita de produtividade contínua e em situações nas quais o custo não é o principal fator limitante para o processo desenvolvido, seja este a extração de petróleo ou a utilização na indústria nuclear.

A Tabela 01, mostrada a seguir, apresenta a composição química de diversos AID utilizados na indústria petrolífera nacional.

Tabela 1 – Composição química (% em peso) de diversos AID

Aços Inoxidáveis Duplex (AID)									
Primeira geração									
Nome da liga	UNS	EN	C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W
329	S32900	1.4460	0,08	23,0-28,0	2,5-5,0	1,0-2,0	---	---	---
3RE60	S31500	1.4417	0,03	18,0-19,0	4,3-5,2	2,5-3,0	0,05-1,0	---	---
Uranus 50	S32404		0,04	20,5-22,5	5,5-8,5	2,0-3,0	---	1,0-2,0	---
Segunda geração									
2304	S32304	1.4362	0,03	21,5-24,5	3,0-5,5	1,0-1,6	0,05-0,2	---	---
2205	S31803	1.4462	0,03	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,2	---	---
DP-3	S31260		0,03	24,0-26,0	5,5-7,5	5,5-7,5	0,1-0,3	0,2-0,8	0,1-0,5
UR 52N+	S32520	1.4507	0,03	24,0-26,0	5,5-8,0	3,0-5,0	0,2-0,35	0,5-3,0	---
255	S32550	1.4507	0,04	24,0-27,0	4,5-6,5	2,9-3,9	0,1-0,25	1,5-2,5	---
DP 3W	S39274		0,03	24,0-26,0	6,8-8,0	2,5-3,5	0,24-0,3	0,2-0,8	1,5-2,5
2507	S32750	1.4410	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,3	0,50	---
Zeron 100	S32760	1.4501	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-4,0	0,2-0,3	0,5-1,0	0,5-1,0

Fonte : Adaptação do PARDAL (2009)

A tabela 02, mostrada a seguir, apresenta o PRE típico de diversos AID utilizados.

Tabela 02 – Nomes usuais, designações segundo normas e PRE de diversos AID.

Nome da liga	Norma americana(UNS)	Norma europeia(DIN)	PRE típico
329	S32900	1.4460	33
3RE60	S31500	1.4417	23
Uranus 50	S32404		31
2304	S32304	1.4362	25
2205	S31803	1.4462	34
DP3	S31260		38
UR 52N+	S32550	1.4507	38
DP 3W	S39274		42
2507	S32750	1.4410	41
Zeron 100	S32760	1.4501	41

Fonte : Adaptado do PARDAL (2009).

3.2 Características dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

É amplamente conhecido pelos metalurgistas que as excelentes propriedades de resistência mecânica, resistência à corrosão, tenacidade ao impacto e trabalhabilidade dos AID e AISD são decorrência da fina microestrutura bifásica composta por ferrita (δ) e austenita (γ). Observa-se que a presença da fase ferrita na matriz austenítica auxilia no acréscimo dos valores do limite de resistência mecânica e da resistência à corrosão sob tensão nestes aços austenoferríticos quando comparamos aos Aços Inoxidáveis Austeníticos (AIA), o que acaba evidenciando a importância da descoberta deste tipo de aço.

Porém, cabe salientar que as interações observadas por alguns elementos de liga neste aço, a saber : Cr, Mo, Ni e N, são bastante importantes na determinação das propriedades deste material. Pois, para que seja obtida uma microestrutura estável e que exige cuidado em seu processamento, como a microestrutura austenoferrítica, são necessários ajustes na composição química do material para que haja um balanço entre elementos alfa-gêneos, isto é, que favorecem a presença da ferrita à temperatura ambiente, e os elementos gama-gêneos, que favorecem a presença da austenita à temperatura ambiente. Caso haja um certo equilíbrio entre os teores de elementos ferritizantes e os austenitizantes, é possível que as duas fases coexistam à temperatura ambiente, caracterizando assim a microestrutura austenoferrítica, composta por uma matriz de austenita incrustada de ilhas de ferrita.

Dentre os elementos ferritizantes, podemos destacar os seguintes : Cr, Mo, Si, W, V, Nb e Al, os quais se destacam por aumentarem a resistência à corrosão. Já entre os elementos austenitizantes, podemos destacar os seguintes : C, Mn, Ni, N, Cu e Co. Para cada uma destas famílias de elementos é possível fazer uma análise quantitativa da intensidade que cada elemento diferente exerce na liga, isto é, é possível calcular o quanto um determinado elemento possui caráter ferritizante ou austenitizante, para isso, faz-se necessário o cálculo do cromo equivalente e do níquel equivalente. Tal método assemelha-se bastante ao cálculo do carbono equivalente, artifício muito utilizado no ramo da Soldagem. A seguir, são descritas as equações que viabilizam o cálculo do Cromo equivalente, Equação 3 (EVANGELISTA et al, 2004), e o Níquel equivalente, Equação 4 (EVANGELISTA et al, 2004) :

$$\text{Cr eq} = \% \text{Cr} + 1.5(\% \text{Si}) + (\% \text{Mo}) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{Ni eq} = \% \text{Ni} + 0.5(\% \text{Mn}) + 30(\% \text{C} + \% \text{N}) \quad (\text{Eq. 4})$$

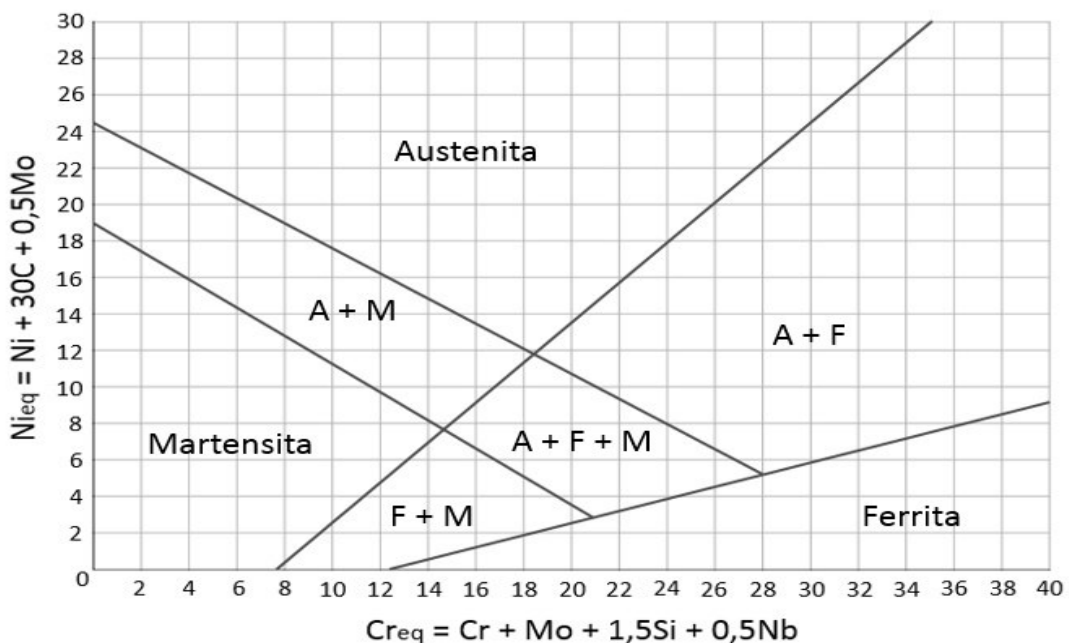
A obtenção do Cr eq e do Ni eq é relevante para podermos determinar em que faixa de composição química de um diagrama de equilíbrio para saber se haverá a existência da microestrutura duplex.

3.3 Metalurgia dos AID e AISD

Os aços inoxidáveis duplex são ligas metálicas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni. A composição química desses aços é balizada dentro de parâmetros de tal modo que a microestrutura final obtida no metal consista em frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita, morfologicamente apresentada como uma matriz ferrítica com ilhas de austenita em seu interior. Tal microestrutura pode ser obtida, mediante um balanceamento adequado dos elementos de liga e de um tratamento térmico ou termomecânico específico. O balanceamento dos elementos de liga visa controlar os teores de elementos austenitizantes (gamagêneos) e de elementos ferritizantes (alfagêneos) nos aços inoxidáveis duplex.

No processo de produção e principalmente na soldagem de aços inoxidáveis, uma ferramenta que se mostra bastante importante na predição da microestrutura do material é o Diagrama de Schaeffler, o qual apresenta as faixas de composição química características de cada família de aços inoxidáveis. Desta forma, tal diagrama colabora oferecendo diretrizes para o entendimento de qual microestrutura é apresentada por um aço inoxidável levando-se em conta a sua composição química, acompanhada dos cálculos do cromo equivalente e do níquel equivalente. O Diagrama de Schaeffler é apresentado a seguir.

Figura 2 – Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis.



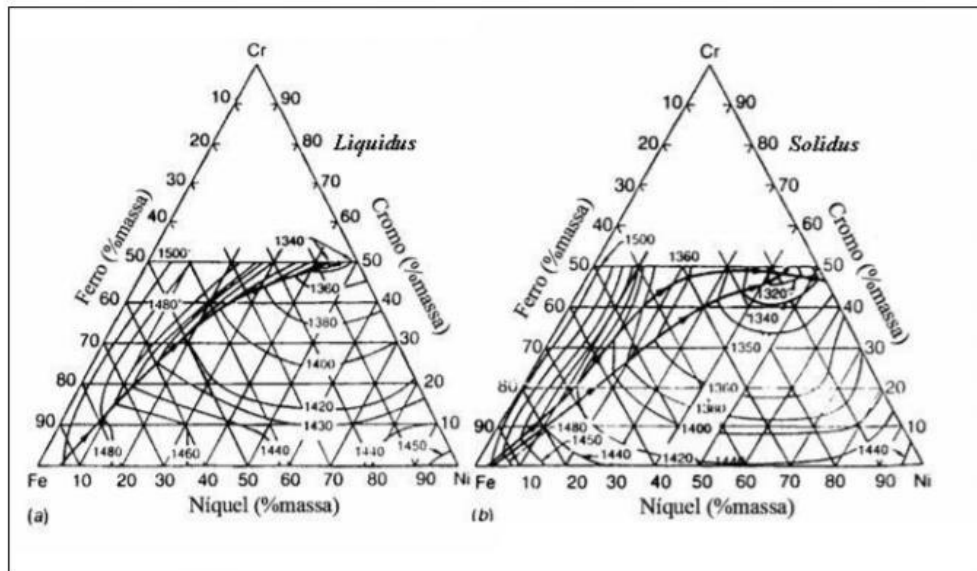
Fonte : Wikipédia, 2019.

3.3.1 Microestruturas características – Diagramas de Equilíbrio

Como dito anteriormente, a microestrutura característica dos AID e AISD é caracterizada pela união de duas fases, daí o termo Duplex, contendo aproximadamente 50% de ilhas de austenita (γ) de estrutura cúbica de face centrada (CFC) em uma matriz ferrítica (α) de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Observa-se que no caso dos AID e AISD trabalhados, os grãos deformados apresentam uma forte textura na direção de laminação em virtude da ação dos rolos laminadores durante o processo de laminação a quente, seguido de tratamento de solubilização em alta temperatura. Desta forma, as proporções anteriormente mencionadas são obtidas pelos fabricantes por meio do controle simultâneo da composição química e da temperatura de solubilização do material.

Um dos pilares para a compreensão dos fenômenos ligados ao comportamento metalúrgico dos AID e AISD é o diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni, o qual será mostrado a seguir. O uso de tal diagrama ternário faz-se tendo em vista que, conforme apresentado anteriormente, os principais elementos químicos que fazem parte da composição dos AID e AISD são ferro, cromo e níquel.

Figura 3 – Sistema ternário Fe-Cr-Ni.



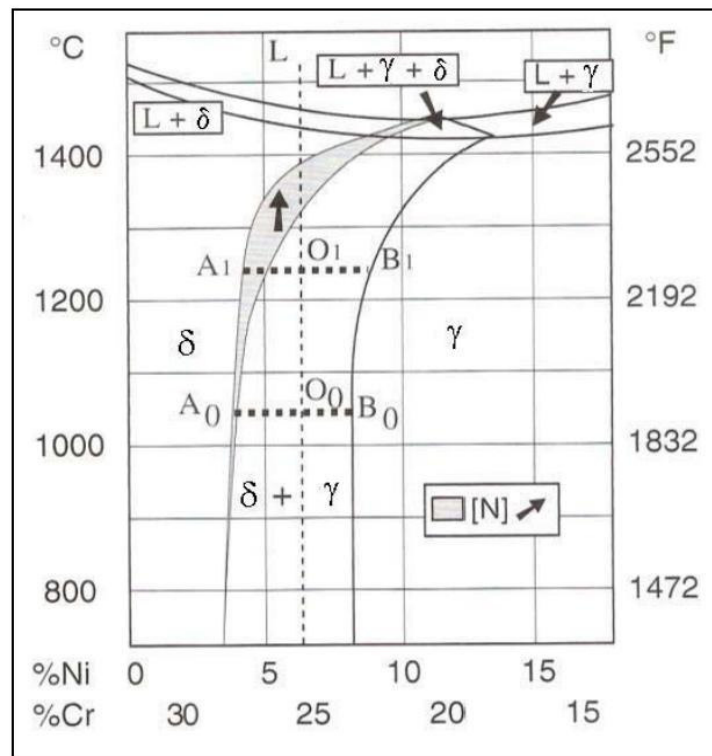
Fonte: LIPPOLD (2005).

Um dos pilares para a compreensão dos fenômenos ligados ao comportamento metalúrgico dos AID e AISD é o diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni, o qual será

mostrado a seguir. O uso de tal diagrama ternário faz-se tendo em vista que, conforme apresentado anteriormente, os principais elementos químicos que fazem parte da composição dos AID e AISD são ferro, cromo e níquel.

Considerando-se como praticamente constante o teor de ferro no diagrama ternário a partir da linha liquidus até a temperatura ambiente, é possível a formação de um diagrama pseudobinário, o qual será mostrado a seguir. A secção apresentada no diagrama ternário com um percentual de 68% de Fe, teor usual em alguns AID e AISD, mostra que estas ligas se solidificam como ferrita (α) em altas temperaturas. No entanto, parcela de ferrita formada se transforma em austenita (γ) quando a temperatura decresce atingindo o patamar dos 1300°C, dependendo também da composição química da liga. A austenita que tende a se formar nucleia e cresce inicialmente no contorno de grão da ferrita e, em seguida, cresce ao longo de direções cristalográficas preferenciais no interior dos grãos ferríticos (LIPPOLD, 2005).

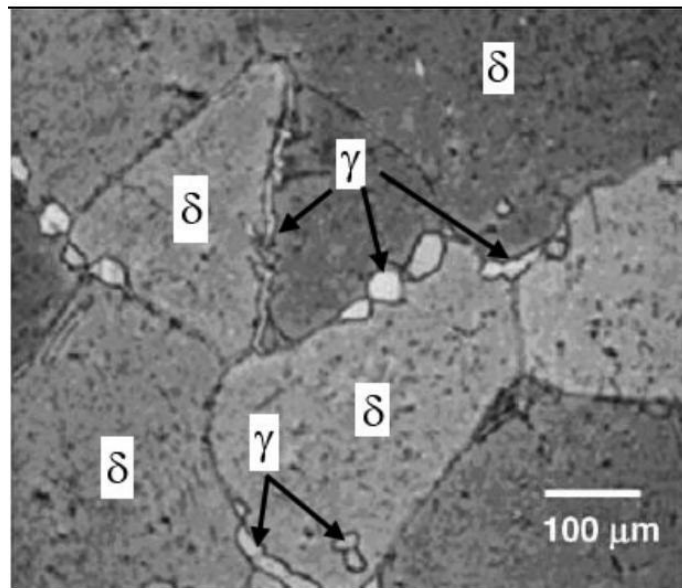
Figura 4 – Seção do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Ni para uma composição de 68% de Fe.



Fonte: LIPPOLD (2005).

A figura 05 mostra o início da nucleação da austenita preferencialmente nos contornos de grão da matriz ferrítica numa amostra de AID aquecida a 1300°C e resfriada em água.

Figura 5 – Início da formação da fase austenita, predominantemente nos contornos de grão da matriz ferrítica de um AID. Amostra solubilizada a 1300°C.



Fonte: GHOSH (2008).

Se prosseguirmos com a diminuição da temperatura, as composições de equilíbrio entre as fases austenita e ferrita seguirão mudando consoante à linha solvus da ferrita e da austenita presente no diagrama pseudobinário, sendo que, a medida em que a temperatura decresce, há uma diminuição na taxa de difusão. Desta forma, os processos de solubilização e de laminação controlada devem ser realizados em temperaturas inferiores à linha solvus da ferrita, de forma que a ferrita e a austenita coexistam em equilíbrio. No entanto, além do elevado teor de elementos de liga, o complexo e sofisticado processamento termomecânico das ligas de estrutura duplex e superduplex trabalhadas é a razão do custo elevado deste tipo de liga metálica, quando comparado a outras famílias de aços inoxidáveis.

Alguns destes fatos apresentados podem ser observados na Figura 4, seguindo-se a linha vertical tracejada a qual representa a composição química comumente utilizada nos AID. É possível observar também que em temperaturas situadas abaixo dos 900°C não ocorrem mudanças significativas no equilíbrio de ambas as fases, tendo em vista que a linha solvus da austenita e da ferrita adotam um perfil aproximadamente vertical. Por fim, uma análise da Figura 4 também é possível analisar como pequenas alterações na composição química relativas aos elementos cromo e níquel podem influenciar nas quantidades de austenita (γ) e ferrita (α) que são precipitadas, principalmente em altas temperaturas.

Ademais, a Figura 4 também demonstra a influência do efeito do nitrogênio na microestrutura dos AID e AISD, tendo em vista que a adição de tal elemento na composição química destas ligas metálicas proporciona um aumento na estabilidade e principalmente na extensão do campo bifásico em altas temperaturas (LIPPOLD, 2005). Tal fenômeno foi uma descoberta importante para o sucesso do processamento e utilização dos AID e AISD para diversos fins, como foi mencionado na seção 3.1.

3.3.2 Precipitação de fases deletérias

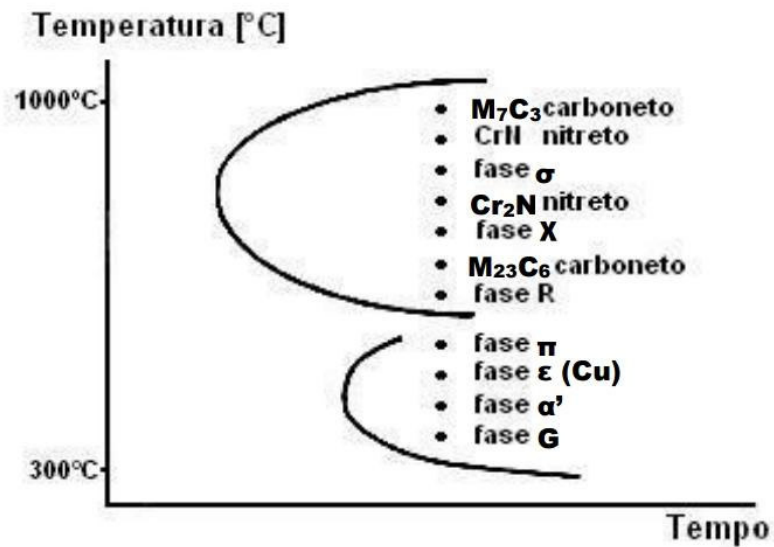
Comumente os aços AID e AISD podem ser expostos a elevadas temperaturas devido às condições de serviço, tratamentos térmicos ou até a ciclos térmicos de soldagem, o que pode ocasionar surgimento de precipitados. Tal precipitação geralmente ocorre nos contornos de grão, inclusões, discordâncias e aglomerações de lacunas. Levando-se em conta a temperatura na qual ocorre, a fragilização dos AID pode ser dividida em dois grupos :

- Fragilização de baixa temperatura: também denominada de fragilização de 475°C, a qual geralmente ocorre na faixa de temperaturas situada entre 300 a 500°C. Desta forma, em decorrência desta fragilização na estrutura do material este tipo de fragilização limita a temperatura máxima de aplicação em serviço dos AID.
- Fragilização de alta temperatura: ocorre na faixa de temperaturas situada entre 600 a 1000°C, na qual diversas fases intermetálicas precipitam : σ , χ , τ , R, Cr₂N etc. Este tipo de fragilização geralmente ocorre durante a soldagem ou no tratamento térmico pós-soldagem.

A fragilização em baixa temperatura comumente ocorre durante a utilização do equipamento em serviço. Em contrapartida, a fragilização em alta temperatura comumente ocorre durante o processo de fabricação e/ou tratamento térmico pós-soldagem do material metálico. Em ambos os casos, observa-se que as propriedades mecânicas são deterioradas. Com o passar dos anos, vários modelos analíticos vêm sendo desenvolvidos de forma a buscarem explicar os mecanismos que norteiam as transformações ocorridas durante o aquecimento e o resfriamento. Estes modelos baseiam-se em assumir que a difusão do nitrogênio é o mecanismo de controle destas transformações (GUNN, 2003). Além disso, a precipitação das fases intermetálicas, da α' e da γ_2 também atuam reduzindo a resistência à corrosão dos AID, comprometendo assim o desempenho do material (GUNN, 2003).

A figura 06 apresenta, de forma esquematizada, uma curva TTT mostrando as fases que podem precipitar na ZAC, tais como : fase sigma, carbonetos, nitretos e α .

Figura 6 – Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos AID e AISD.



Fonte: CHARLES (1994).

Vale salientar que a ferrita é mais suscetível às transformações de fase do que a austenita, em virtude do maior coeficiente de difusão associado a sua estrutura cristalina CCC e à alta concentração de Cr e Mo dissolvidos nela (DUPOIRON, F; AUDOUARD, J.P., 1996).

3.3.2.1 Nitretos de Cromo (Cr_2N e CrN)

Nos aços inoxidáveis que não possuem em sua composição química determinados elementos de liga que possuem elevada suscetibilidade a formar nitretos, tais como titânio, nióbio ou vanádio, observa-se que o limite de solubilidade do nitrogênio é dado pelo equilíbrio entre a matriz e o Cr_2N . Desta forma, quando o teor de nitrogênio presente na liga supera esse limite, a liga torna-se termodinamicamente instável e nitretos podem precipitar entre a faixa de temperatura entre 600 e 1050°C. Sabe-se, porém, que tais precipitados podem provocar outro tipo de fragilização a baixas temperaturas (SIMMONS, 1996).

Os nitretos de cromo precipitam-se por nucleação e crescimento, obedecendo uma curva de cinética em “C”. A nucleação deste composto intermetálico se dá de forma preferencial nas discordâncias, inclusões, contornos de grão (α/α) e interfaces (α/γ)

(SIMMONS, 1996), de forma que a cinética de precipitação é altamente dependente da temperatura, da composição química e da sua história térmica.

É possível que o nitreto de cromo se precipite a partir da ferrita ou da austenita (LONDOÑO, 2001), sendo que é mais difícil de ocorrer a partir desta. Observa-se que bastonetes de Cr_2N ou plaquetas de CrN precipitam a partir da ferrita (SIMMONS, 1996). Durante o resfriamento ocorrido a partir do campo ferrítico, acontece uma competição entre a precipitação de austenita e de nitreto de cromo. Assim sendo, se a quantidade de austenita formada aproxima-se do valor de equilíbrio, boa parte do nitrogênio estará dissolvido nela. Como resultado, a quantidade de nitreto de cromo precipitado na ferrita é praticamente nula. Em contrapartida, se a precipitação da austenita for mitigada ou impedida, a ferrita passa a ser supersaturada em nitrogênio, e assim, precipita o nitreto de cromo.

A formação dos nitretos na interface α/γ é menos provável, tendo em vista a grande solubilidade do nitrogênio na austenita. No entanto, quando se analisa o que pode estar acontecendo com os átomos de hidrogênio que estão na ferrita, provavelmente eles estão se difundindo para a austenita, onde a sua solubilidade é bastante acentuada. Contudo, os átomos de nitrogênio precisam vencer a barreira energética da interface α/γ . Desta forma, se a difusão do nitrogênio para a austenita não for favorecida, é possível que neste lugar haja a precipitação do nitreto de cromo (LONDOÑO, 2001).

No tocante à influência dos elementos de liga na cinética de precipitação dos nitretos nos AID, o cromo, molibdênio e tungstênio aceleram a sua cinética de precipitação. Da mesma forma, o molibdênio e o tungstênio expandem o campo de precipitação destas fases para temperaturas mais elevadas (SIMMONS, 1996). O níquel aumenta a fração de austenita e desta forma, mitiga e retarda a precipitação de nitretos. Já o efeito do nitrogênio deve ser observado com maior atenção, tendo em vista o fato deste elemento ser fortemente austenitizante, podendo chegar a retardar e diminuir a precipitação de nitretos (SIMMONS, 1996).

A precipitação de nitretos de cromo pode acarretar na diminuição da resistência à corrosão dos AID e AISD, sendo que, ao redor destes precipitados pode ser iniciado um tipo de corrosão localizada. Vale salientar que o nitreto de cromo por si próprio não é prejudicial para a resistência à corrosão, mas sim a região empobrecida em cromo ao seu redor, tendo em vista que o teor de cromo da matriz ferrítica situada próxima aos nitretos é de aproximadamente 3% menor que no restante da matriz (SIMMONS, 1996). Todavia, há de se observar que os nitretos podem ser locais para início da propagação de trincas.

As propriedades mecânicas dos AID também podem ser afetadas pela precipitação dos

nitretos, acarretando em redução significativa da tenacidade (LONDOÑO, 2001). Em corpos de prova (cps) Charpy de AID testados a baixas temperaturas (-200 e 20°C) observou-se a ocorrência de fraturas por clivagem, resultantes da presença do Cr₂N.

3.3.2.2 Fase Sigma

A fase sigma (σ) é uma fase muito frágil, que costuma precipitar-se na faixa de temperatura entre 650 e 1000°C, a depender da composição química da liga. Observa-se que nos AID, a ferrita é a fase termodinamicamente metaestável na faixa de temperatura na qual a fase sigma precipita (MAEHARA et al., 1993). Além disso, é observável também que a ferrita possui um maior teor dos elementos formadores da fase sigma, a saber : cromo, molibdênio e silício. Conforme MAEHARA et al. (1993) a precipitação desta fase resulta principalmente da decomposição da ferrita, na qual esta decomposição ocorre comumente por meio de uma reação eutetóide, formando as fases sigma e austenita secundária. Desta forma, em virtude da formação de fase sigma, esta torna a matriz ferrítica deficiente dos seus principais estabilizadores, e pelo fato de haver níquel dissolvido, a fase austenítica torna-se mais estável, havendo assim uma transformação isotrópica da matriz de ferro : ferrita (δ) \rightarrow austenita (γ).

Cabe salientar que não é a difusão o fator responsável por controlar a precipitação da fase sigma, mas o rearranjo atômico em pequena escala para formar a complexa estrutura dessa fase (MAEHARA et al., 1993). Os locais em que preferencialmente ocorre a nucleação da fase sigma nos AID e AISD são as interfaces α/γ e nos contornos de grão ferríticos. Em virtude do pequeno desarranjo atômico gerado devido à relação de orientação adotada entre a fase sigma e a austenita(MAEHARA et al., 1993), observa-se que a fase sigma nucleia de maneira epitaxialmente na austenita e em seguida cresce para a ferrita.

Há quatro tipos de reação que descrevem a decomposição da ferrita para a formação da fase sigma nos AID, as quais são : precipitação contínua, precipitação descontínua, eutetóide lamelar e eutetóide divorciado (BRANDI, S.; PADILHA, A. F., 1990).

Para temperaturas de transformação menos elevadas, a morfologia comumente apresentada pela fase sigma é lamelar, que decorre do seu crescimento competitivo. Em contrapartida, para temperaturas mais elevadas a morfologia apresentada é não lamelar, resultante de uma reação eutetóide divorciado (BRANDI, S.; PADILHA, A. F., 1990). Já as precipitações contínua e descontínua caracterizam-se por apresentarem morfologia de partículas isoladas(BRANDI, S.; PADILHA, A. F., 1990), assim como o que se observa para

as reações de eutetóide divorciado. Na precipitação contínua observa-se a formação de fase sigma e de ferrita empobrecida de cromo e molibdênio, já na eutetóide lamelar e divorciado a ferrita é decomposta em fase sigma e austenita secundária (BRANDI, S.; PADILHA, A. F., 1990). Tal mudança na morfologia relaciona-se com o potencial termodinâmico disponível para criar interfaces σ/γ . Por fim, nota-se que em temperaturas mais elevadas, o potencial termodinâmico é menor por conta de uma diminuição da supersaturação da ferrita com relação à precipitação da fase sigma (BRANDI, S.; PADILHA, A. F., 1990)).

A formação da fase sigma pode ocorrer a partir da austenita, sendo este fenômeno mais lento e acontece quando a fração de austenita é grande (BRANDI, S.; PADILHA, A. F., 1990).

3.3.2.3 Fase Chi

A fase Chi destaca-se por possuir natureza frágil, além de sofrer precipitação na faixa de temperaturas situadas entre 400°C e 950°C nos AID, sendo que sua precipitação ocorre em quantidades menores do que a de fase sigma, além de sua precipitação ocorrer em intervalos de tempo mais curtos. Tal fase comumente apresenta a seguinte composição: Fe – 25% Cr – 2% Ni – 15 a 20% Mo – 1% Mn (NILSSON, 1997). Além disso, é considerada como uma fase metaestável, ocorrendo geralmente na interface ferrita/austenita, atuando como agente facilitador da formação de fase sigma, decompondo-se completamente nesta fase após longos tempos de exposição, isto é, de certa forma a fase chi é uma fase precursora da fase sigma.

É uma fase rica em Cr e Mo, todavia possui efeitos nocivos sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, no entanto devido a sua coexistência com a fase sigma, estes efeitos são difíceis de serem separados (NILSSON, 1997). Por fim, o alto teor de Mo presente na fase χ , geralmente em torno de 20%, faz com que essa fase apareça com maior contraste do que a fase σ , quando observada no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.3.2.4 Fase Laves

A fase Laves foi definida como sendo o menor microconstituente dos aços inoxidáveis que contêm molibdênio (GUNN, 2003). Além disso, observa-se que as maiores quantidades desta fase ocorre em envelhecimentos a 815°C principalmente quando tal processo ocorre em longos tempos.

3.3.2.5 Fase G

A fase G ($Ti_6Ni_{16}Si_7$) pode surgir nos AID devido à substituição do titânio pelo molibdênio. Foi possível observar a precipitação de tal fase na ferrita em AID em temperaturas situadas entre 300 e 500°C após 7500-700000 horas de tratamento (ASTM A479-99a). A nucleação de partículas da fase G é fortemente favorecida pela decomposição espinoidal da matriz ferrítica, desenvolvendo-se entre 300 e 400°C nos domínios ricos em cromo, isto é α' , e nos pobres em cromo, isto é α'' , depois de elevados tempos de exposição, por conta do acúmulo de nitrogênio e silício nesses locais (GUNN, 2003).

3.3.2.6 Fase α'

A formação desta fase consiste na separação da ferrita em duas fases, a saber : α , rica em ferro e α' , rica em cromo. Este processo pode ocorrer tanto por nucleação e crescimento quanto por decomposição espinodal, neste caso ocorrendo na faixa dos 300°C, sendo que os fatores determinantes da natureza da transformação dependem da composição química e da temperatura. A fragilização do material, a qual é decorrente da precipitação de tal fase, ocorre entre 420 e 540°C, no qual há aumento da dureza (GUNN, 2003). KIM et al (1998) afirmam que tal fase torna o material mais suscetível à corrosão, sendo que isso se deve à baixa mobilidade de discordâncias e a criação de vazios próximos a estas fases, na matriz ferrítica, tendo em vista que há uma redução do teor de cromo ao redor da mesma.

A espectroscopia Mossbauer é geralmente utilizada para analisar a decomposição da ferrita pela facilidade em detectar separadamente as fases α (magnética) e α' (não magnética). No entanto, nos AID e AISD, a fase γ (paramagnética) limita a detecção de α' . Além disso, é possível diferenciar as fases α e α' por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3.3.2.7 Carbonetos

Observa-se que os carbonetos do tipo M_7C_3 precipitam-se no intervalo de temperaturas entre 950 e 1050°C. A formação de tais carbonetos geralmente ocorre nas interfaces ferrita/austenita, no entanto é possível encontrá-los também nos contornos ferrita/ferrita e austenita/austenita. Também é notório que a sua formação também precede a formação de fase sigma (LONDOÑO, 2001).

Essa precipitação pode ser mitigada caso o resfriamento seja conduzida na faixa de temperatura citada anteriormente num período de tempo inferior a 10 minutos, via de regra. Em temperaturas abaixo de 950°C, o carboneto comumente precipitado é o $M_{23}C_6$, o qual necessita de menos de 1 minuto para precipitar-se a 800°C. Este carboneto precipita nos contornos ferrita/ferrita e austenita/austenita, podendo também precipitar, em menor escala, nos contornos ferrita/austenita (LONDOÑO, 2001). Além disso, é de amplo conhecimento que o nitrogênio retarda a precipitação de $M_{23}C_6$. Acredita-se que tal fato se deve à dificuldade para nuclear estes carbonetos devido ao fato deles não serem solubilizáveis no nitrogênio.

3.3.3 Tratamentos Térmicos

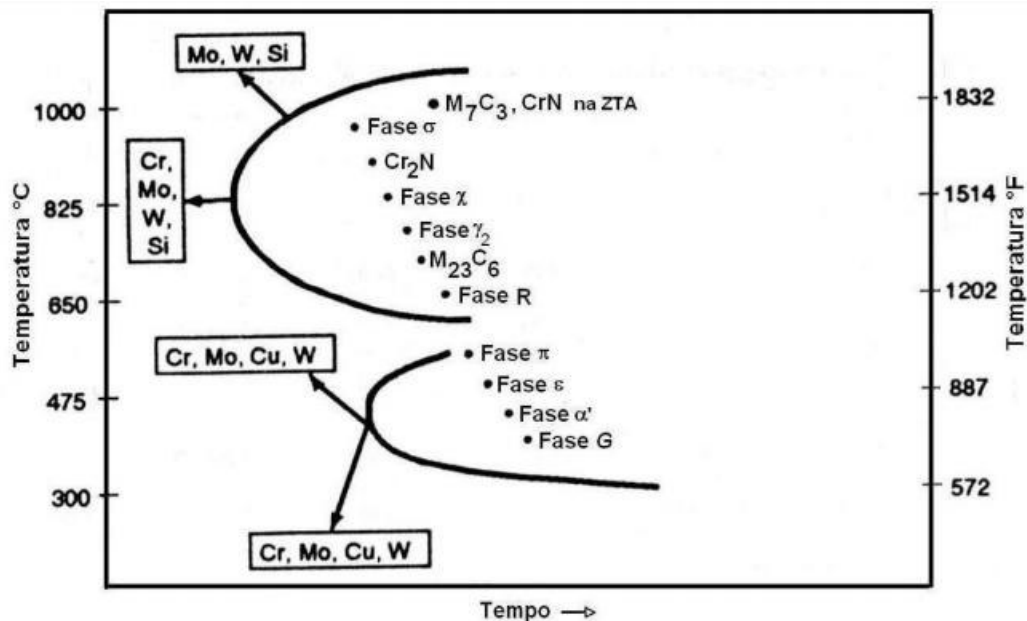
Diversas alterações estruturais podem acontecer nos AID e AISD durante tratamentos térmicos isotérmicos. Há de se observar que a maioria dessas transformações está relacionada à ferrita (α), tendo em vista que a taxa de difusão nesta fase é aproximadamente 100 vezes mais rápida do que na austenita (γ), o que se deve primordialmente ao fato da estrutura cristalina CCC possuir menor parâmetro de rede. Outrossim, a fase ferrita é abundante em cromo e molibdênio, que são elementos que se destacam na promoção de fases intermetálicas. A solubilidade destes elementos na ferrita tende a decrescer conforme a temperatura diminui, desta forma, aumenta-se a probabilidade da precipitação de compostos intermetálicos durante o tratamento térmico (GUNN, 2003).

Para que seja feita a descrição da susceptibilidade dos diferentes graus de fragilização destes aços, pode-se recorrer aos diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT), os quais são produzidos por meio de tratamentos térmicos isotérmicos seguidos de solubilização. Observa-se que, em geral, na faixa de temperaturas situadas entre 600°C e 1050°C a construção de tais diagramas é realizada basicamente por meio de observações por microscopia, a medida em que na faixa de temperaturas situadas entre 300°C e 600°C, a construção das curvas de tais diagramas é feita geralmente por meio de medições de dureza (GUNN, 2003).

A Figura 07, mostrada a seguir, apresenta um diagrama TTT do qual se podem ser observados os domínios de temperatura e tempo na ocorrência dos fenômenos de precipitação, além dos diversos tipos de precipitados existentes em diversos AID e AISD devido à variedade e aos altos teores de elementos de liga nele contidos. Tal figura também mostra a

forma pela qual os níveis dos elementos de liga interagem, modificando assim a extensão do domínio no qual há a precipitação de compostos indesejáveis. Há de se observar que muitos desses precipitados que se formam atuam fragilizando a liga e, desta forma, devem ser evitados. Dentre os precipitados citados podem ser destacados os seguintes : sigma (σ), chi (χ) e alfa linha (α'), assim como também o nitreto de cromo. Vale salientar também que, conforme assevera LIPPOLD, 2005., os elementos cromo, molibdênio e tungstênio tendem a acelerar a formação de tais precipitados, principalmente as fases σ e χ .

Figura 7 – Diagrama TTT esquemático mostrando as fases precipitáveis em AID e AISD e a influência de alguns elementos de liga em seu comportamento. (DAVIS, 1996)



Fonte: DAVIS (1996).

No que se refere ao AID UNS S32304, observa-se que este aço é o menos suscetível à formação de compostos intermetálicos e que também requer muitas horas para a formação destes compostos em temperaturas menores que 900°C (GUNN, 2003). Consoante análises efetuadas por Serna Giraldo (2001) a 850°C, não foram detectadas, neste aço o qual se destaca pelo baixo conteúdo de molibdênio, a presença de compostos intermetálicos precipitados em até 24 horas de tratamento. Por este motivo, uma temperatura de solubilização abaixo de 1000°C pode ser escolhida para este material (GUNN, 2003). No entanto, ligas como UNS S32205/S31803 são mais suscetíveis à precipitação destes compostos intermetálicos que a designação UNS S32304, provavelmente devido à adição de molibdênio. Tal elemento não

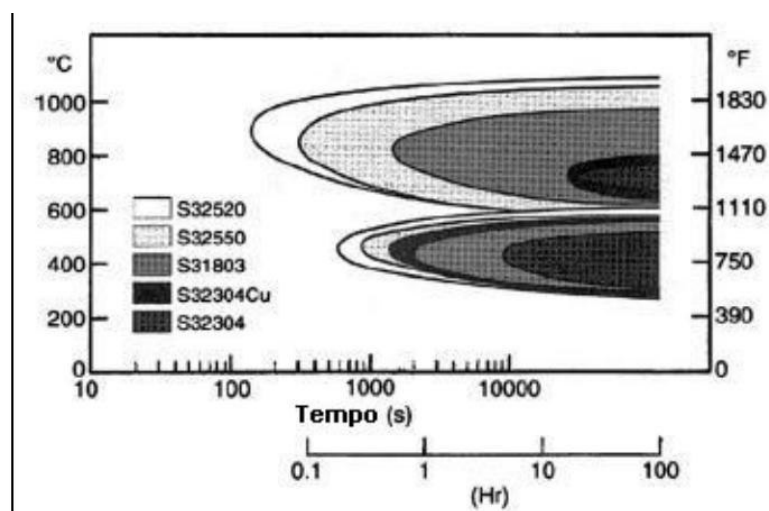
atua somente aumentando a taxa de precipitação de compostos intermetálicos, como também atua estendendo o campo ou intervalo de estabilidade de formação destes compostos em altas temperaturas, desta forma, são necessárias elevadas temperaturas em seu tratamento de solubilização, situadas na faixa acima de 1000°C (GUNN,2003).

Vale salientar que nos AID e AISD a suscetibilidade à precipitação de fases intermetálicas, também denominadas de secundárias ou terciárias, a saber : chi, sigma, carboneto de cromo, alfa linha, etc, aumenta com os teores de cromo, molibdênio e tungstênio (GUNN, 2003).

No que se refere ao “cotovelo” situado entre os 300°C e os 600°C, a liga UNS S32304 é a menos suscetível ao endurecimento em tal intervalo de temperaturas, além disso, efeitos significantes não são registrados em até três horas de exposição a 400°C. Todavia, num pequeno período de incubação é possível detectar um aumento no endurecimento para as designações UNS S32205 e S31803 contendo Mo, elemento responsável por acelerar o endurecimento destas ligas (GUNN, 2003). No caso específico de ligas contendo 25% de cromo e AISD, os diagramas TTT possuem maior extensão no intervalo de temperaturas que se deve principalmente ao grau de endurecimento em períodos pequenos de incubação. Tais fenômenos, os quais serão abordados a seguir, são decorrentes de altos teores de cromo, molibdênio e cobre, quando este último elemento for adicionado (GUNN, 2003).

Por fim, os últimos parágrafos podem ser sintetizados na Figura 06, mostrada a seguir, que apresenta as curvas TTT características de alguns AID e do AISD UNS S32520 (GUNN, 2003).

Figura 8 – Curvas TTT do AISD UNS S32520 e de diversos AID.



Fonte: GUNN (2003).

Os AID e AISD podem ser utilizados satisfatoriamente em aplicações industriais, desde que sejam tomadas as providências cabíveis durante o tratamento, tais como o resfriamento rápido após a retirada da peça do forno. No entanto, nos casos de chapas de grandes espessuras, cuidados adicionais devem ser considerados.

Os precipitados formados podem ser redissolvidos mediante o tratamento térmico de solubilização, o qual deve ser realizado em temperaturas superiores a 1050°C, levando-se em consideração o tipo de liga tratada. Como exemplo, alguns minutos entre 1050°C e 1070°C são suficientes para a solubilização das designações UNS S32550 e UNS S32750, apesar de 1100°C ser recomendável para as designações que possuem molibdênio em sua composição, como o UNS S32760 (GUNN, 2003).

3.3.4 Propriedades Físicas

É possível observar que os AID e AISD possuem baixo coeficiente de expansão térmica quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos (AIA), possuindo valores próximos aos apresentados pelos aços carbono. Tal fenômeno influencia diminuindo os requerimentos para o emprego deste tipo de material em juntas de expansão e, por outro lado, oferece condições favoráveis para o emprego em serviços que envolvam a ocorrência de ciclos térmicos (GUNN, 2003) tendo em vista que a dilatação sofrida por este material quando aquecido é inferior a outros tipos de aços inoxidáveis.

No entanto, a condutividade térmica é sensivelmente superior do que a apresentada pelos AIA. Tais fatores, combinados com a alta resistência mecânica, característica dos AID e AISD, favorecem o emprego destes materiais em componentes de paredes finas, como por exemplo, tubulações de processos, trocadores de calor e vasos de pressão.

Por fim, como diversos tipos de AID e AISD apresentam aproximadamente 50% de ferrita em sua composição, eles apresentam um certo grau de magnetismo, porém num nível insuficiente para auxiliar na sujeição com fixadores magnéticos utilizados durante a usinagem dos mesmos (GUNN, 2003).

A Tabela 3, mostrada a seguir, assevera as principais propriedades físicas apresentadas por diversos AID e AISD comparadas às dos aços inoxidáveis ferríticos (AIF), austeníticos (AIA) e ao aço carbono que corresponde à norma ASTM A 516. (GUNN, 2003).

Tabela 3 – Propriedades físicas de diversos aços inoxidáveis e do aço carbono A516*

Tipos	Especificação Grau	Temperatura (°C)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (10^{-6} K^{-1})	Condutividade Térmica ($\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
Ferrítico	A516*	20	205	12,5	60
	S43000	20	205	10	22
	S44700	20	205	10	21
Austenítico	S30400	20	205	16	16
	N08904	20	205	16	15
Duplex	S31803	20	200	---	14
		100	190	13	15
		200	180	14	17
		300	170	14,5	18
	S32304	20	200	13	16
Superduplex	S32750	20	200	13	14
	S32760	20	190	12,8	12,9
	S32520	20	205	13,5	17
		100	195	14	18
		200	185	14,5	19

Fonte : GUNN, 2003.

3.3.5 Propriedades Mecânicas

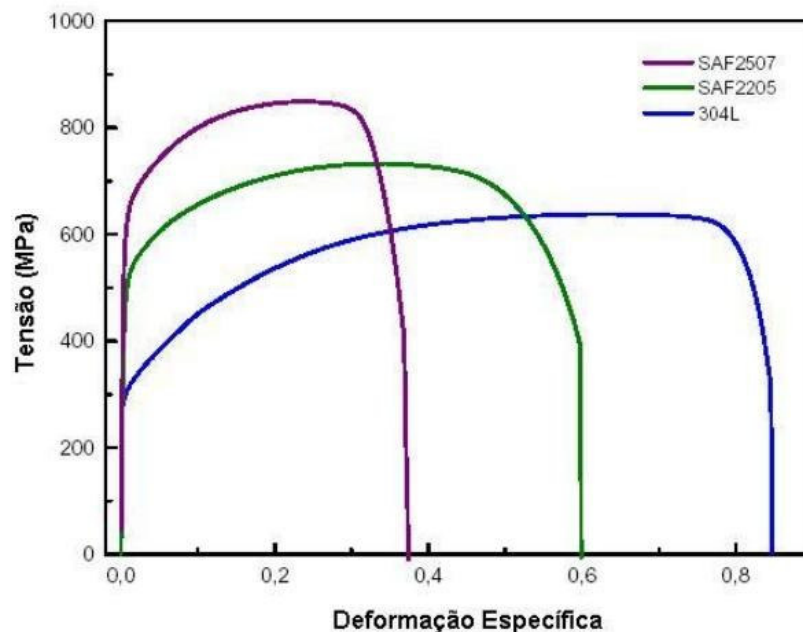
Os AID e AISD destacam-se por apresentarem resistência mecânica superior à dos aços inoxidáveis austeníticos (AIA) e ferríticos (AIF), isso se deve principalmente ao efeito de refino de grão proveniente da estrutura bifásica e ao endurecimento por solução sólida produzido principalmente pelo nitrogênio presente nestes aços. Consoante ao que foi dito anteriormente, a Tabela 4, mostrada a seguir, apresenta as propriedades mecânicas de diversos AID e AISD, os quais são comparados com outras famílias de aços inoxidáveis de acordo com a especificação ASTM A420. Além disso, a Figura 7 mostra algumas curvas de tensão-deformação obtidas por meio do ensaio de tração de alguns aços inoxidáveis, em que é possível observar a elevada resistência mecânica do AID SAF 2205 e do AISD 2507 em relação ao AIA AISI 304L.

Tabela 4 – Valores de tensão limite de escoamento (σ_e), de resistência (σ_{LR}) e alongamento (%), além de valores de dureza para diversos aços inoxidáveis em estado solubilizado.

Aço Inoxidável	Grau UNS	σ_e (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Alongamento (%)	Dureza	
					(HB)	(HRc)
Ferrítico	S40900	205	380	20	179	---
	S44700	415	550	20	223	20
Austenítico	S31603	170	485	40	217	---
	S31254	300	650	35	223	---
Duplex e Superduplex	S31200	450	690	25	293	31
	S31803	450	620	25	293	31
	S32304	400	600	25	290	32
	S32550	550	760	15	302	32
	S32750	550	795	15	310	32
	S32760	550	750	25	270	---
	S32900	485	620	15	269	28
	S32950	485	690	15	293	32

Fonte : PARDAL (2009).

Figura 9 – Resultados obtidos dos ensaios de tração dos aços inoxidáveis : AISI 304L, SAF 2205 e SAF 2505.

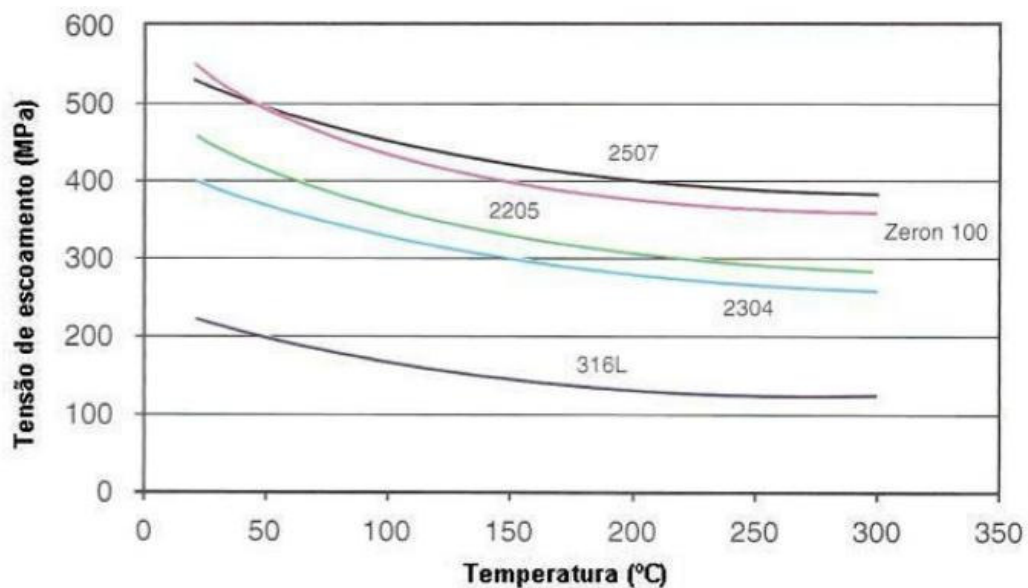


Fonte: PARDAL (2009).

Como mostrado na Figura 9, a principal característica dos AID e AISD é a alta resistência mecânica à temperatura ambiente, na qual os valores da tensão de escoamento (σ_e) são bastante superiores aos dos AIA. Continuando a comparação, a σ_{LR} também é elevada, assim como o alongamento é maior do que os AIF. Desta forma, a união dessas propriedades torna os AID e AISD altamente utilizáveis em equipamentos de processo, pois estes requerem uma menor espessura de parede do que caso fossem construídos com as outras classes de aços inoxidáveis. Isso tudo colaboram com uma inestimável economia de peso do equipamento bem como de capital investido.

A figura 10, mostrada a seguir, demonstra que a tensão de escoamento (σ_e) dos AID e AISD diminui com a temperatura, mas ainda assim se mantém mais elevada do que o AIA AISI 316L no intervalo de 25°C a 300°C (GUNN, 2003).

Figura 10 – Comparação da σ_e entre AID e AISD (Zeron 100) em relação ao AISI 316L.



Fonte: GUNN (2003).

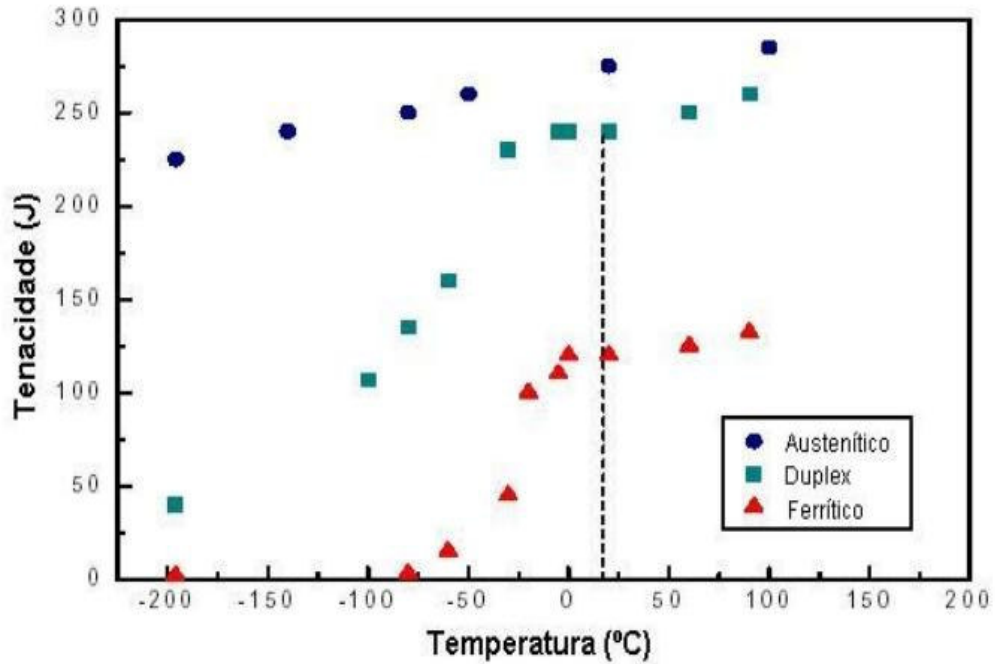
Os altos valores das tensões limite de escoamento (σ_e) e de resistência (σ_u) se devem à ação de alguns mecanismos que ocorrem de forma simultânea na microestrutura destas ligas, os quais são descritos a seguir (REICK et al, 1992):

- Endurecimento por solução sólida intersticial (C,N).
- Endurecimento por solução sólida substitucional (Cr, Ni, Mo, etc).
- O efeito no refino do grão pela formação da estrutura duplex em estado sólido.
- Possível endurecimento causado pela formação da γ_2 .
- Aumento da resistência devido à fase ferrítica (α), desde que esta fase tenha composição química semelhante à fase austenítica (γ).
- Deformação induzida pela contração diferencial entre as duas fases no resfriamento a partir de uma temperatura de solubilização.

No que se refere à anisotropia dos AID e AISD, é possível perceber que as propriedades mecânicas dos AID e AISD trabalhados são altamente anisotrópicas. Esta anisotropia é gerada pelos grãos com morfologia ligeiramente alongada e pela textura cristalográfica, que são provenientes tanto dos processos de laminação a quente como a frio. Além disso, é possível destacar que a tenacidade é maior quando a trinca se propaga perpendicularmente à direção de laminação. Isso é observado em corpos de prova (cps) Charpy longitudinais. Como cita GUNN (2003), a tenacidade ao impacto de um corpo de prova (cp) obtido transversalmente a partir de uma chapa de AID será aproximadamente de $\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{3}$ do valor obtido longitudinalmente.

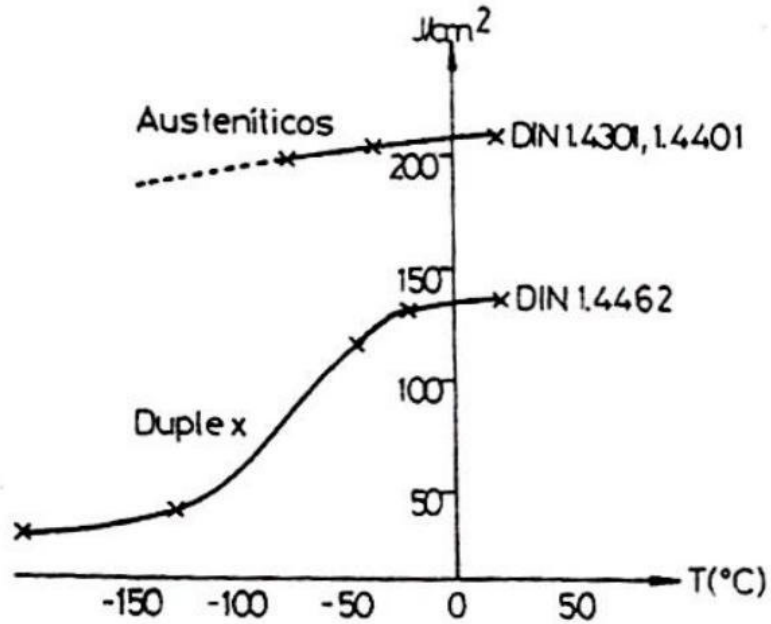
Além da alta resistência mecânica, os AID exibem boa ductilidade e tenacidade quando comparados aos aços carbonos ou aos aços inoxidáveis ferríticos (AIF), devido ao fato da temperatura de transição dúctil frágil (TTDF) ser mais gradual, como mostrado na Figura 09 (GUNN, 2003), mostrada a seguir. No entanto, estas propriedades são inferiores às apresentadas pelos aços inoxidáveis austeníticos (AIA), tendo em vista que estes não apresentam característica de transição dúctil frágil (GUNN, 2003). Nas Figuras 9 e 10 é possível observar que a energia absorvida do AID cai quando a temperatura se encontra próxima dos -50°C . Esta queda na energia absorvida se deve à transição dúctil frágil sofrida pela ferrita, demonstrando assim que em aplicações nas quais são exigidos determinados níveis de tenacidade, a utilização de AID fica restrita à faixa de temperaturas situada entre -50°C e 300°C (REICK et al, 1992). No entanto, GUNN (2003) assevera que a temperatura de transição dúctil frágil para a condição solubilizada de AID se encontra abaixo dos -100°C .

Figura 11 – Comparação da resistência ao impacto dos AID em relação aos AIF e AIA. Materiais previamente solubilizados (GUNN, 2003).



Fonte: GUNN (2003).

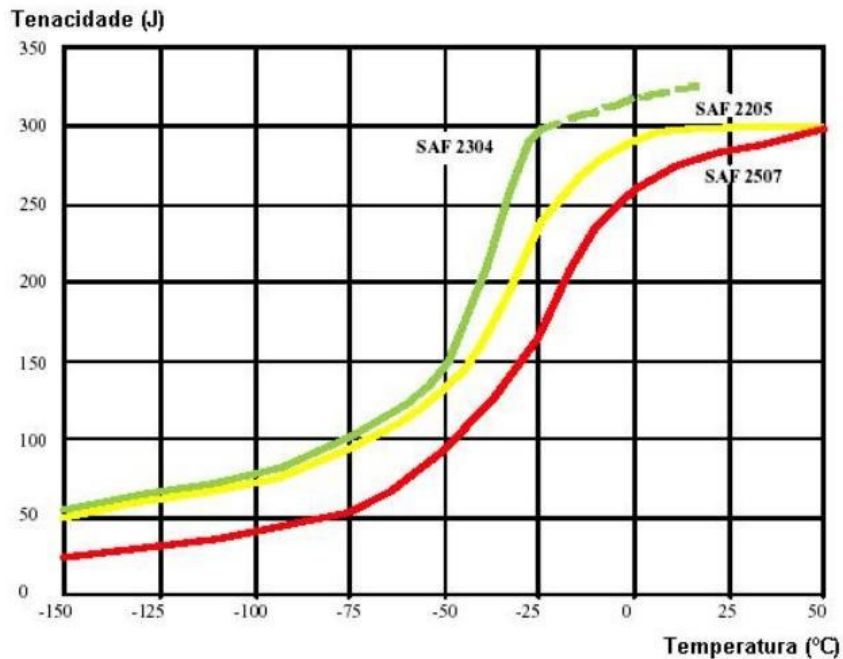
Figura 12 – Comparação da resistência ao impacto do AID DIN 1.4462 (UNS S31803) em relação aos AIA. Materiais previamente solubilizados.



Fonte: REICK (1992).

A Figura 13 apresenta curvas de tenacidade ao impacto em função da temperatura dos AID SAF 2304, SAF 2205 e do AISD SAF 2507 no estado solubilizado. Vale salientar que o efeito do refino de grão contribuiu na diminuição da TTDF destes aços. (PARDAL, 2009).

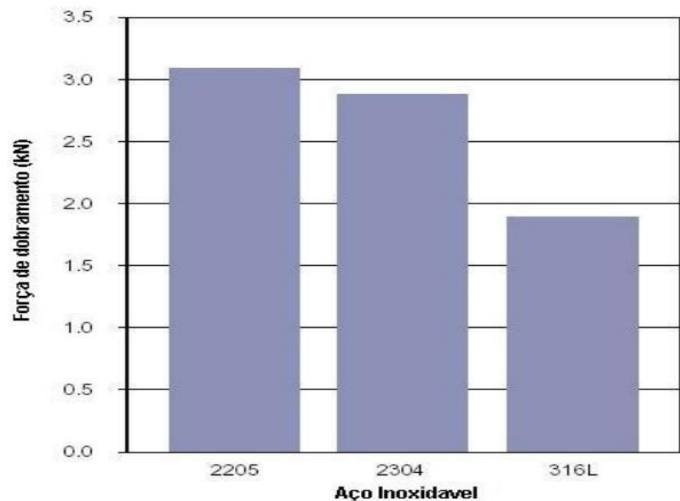
Figura 13 – Curvas de tenacidade ao impacto dos AISD SAF 2304, SAF 2205 e do AISD SAF 2507. Materiais previamente solubilizados.



Fonte: PARDAL (2009).

A figura 14 demonstra os valores da força necessária para iniciar a deformação plástica a frio nos AIA e AID. É possível observar também que os valores necessários para iniciar o dobramento no AID SAF 2304 são maiores que os valores para o AISI 316, em virtude do alto limite de escoamento. Desta forma, são necessários dispositivos com maiores potências para efetuar a conformação plástica a frio dos AID e AISD.

Figura 14 – Força necessária para iniciar o dobramento em AIA e AID. Corpos de prova (cps) de 50mm de extensão e 2mm de espessura (GUNN, 2003).



Fonte: GUNN, 2003.

3.3.6 Resistência à Corrosão

A corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2007). Tendo em vista que a corrosão geralmente é um processo espontâneo, isto é, que possui valor negativo de Energia de Gibbs, ela afeta constantemente os materiais metálicos, interferindo diretamente na durabilidade e no seu desempenho, prejudicando assim os fins aos quais se destinam estes materiais.

3.3.6.1 Corrosão Generalizada

A corrosão generalizada é a forma mais comumente observada de corrosão, sendo de fácil detecção. Tal processo ocorre de forma eletroquímica com intensidade praticamente semelhante em toda a superfície que está exposta a um agente corrosivo. Observa-se que a oxidação e redução ocorrem aleatoriamente na superfície exposta. O escurecimento em pratarias e a ferrugem no aço são os exemplos mais comuns desse tipo de corrosão.

3.3.6.2 Corrosão Localizada

Ao contrário da corrosão generalizada, este tipo de corrosão é bastante perigoso levando-se em conta a dificuldade de monitoramento e detecção quando este fenômeno ocorre no interior de equipamentos ou componentes de alta responsabilidade, uma vez que o controle da perda de espessura do material não caracteriza o desgaste verificado.

A seguir, serão abordados dois dos principais processos de corrosão localizada comumente verificados em tubulações e outros equipamentos de processo.

3.3.6.3 Corrosão por Pites ou Puntiforme

A corrosão por pites, ou puntiforme, é uma espécie de corrosão localizada a qual se destaca pela formação de pequenas cavidades ou buracos, de reduzida extensão e razoável profundidade. Estas cavidades se formam a partir do topo da superfície do material para o

interior deste de forma vertical. Tais cavidades geralmente apresentam fundo anguloso e profundidade maior do que seu diâmetro.

Os únicos elementos de liga que agem a favor da resistência à corrosão por pites em AID e AISD são aqueles contidos na Equação 01, além do Si, que quando presente em teores até 2,0% auxilia na estabilização do filme passivador.

3.3.6.4 Corrosão em Aresta ou Frestas

A corrosão por frestas é uma espécie de corrosão localizada em fissuras ou fendas entre duas superfícies metálicas ou entre superfícies metálicas e não metálicas, na qual um fluido escoar com dificuldade. As frestas ocorrem em juntas rebitadas, juntas soldadas sobrepostas, ligações flangeadas, ligações roscadas, entre outras formas de ligações de materiais metálicos. Essas fendas devem ser evitadas ou eliminadas por serem regiões preferenciais para o fenômeno da corrosão.

As frestas são suscetíveis à formação de pilhas de aeração diferencial e de concentração iônica diferencial. Quando considerado um meio líquido, preferencialmente ocorrerá o fenômeno das pilhas de concentração iônica diferencial, que ocorre quando a concentração dos íons em solução decresce, ocorrendo corrosão nas bordas das frestas; já quando o meio considerado é gasoso há uma tendência de ocorrer o fenômeno das pilhas de aeração diferencial, na qual a região de menor contato com o oxigênio se torna anódica, ocorrendo corrosão no interior das frestas.

3.3.6.5 Corrosão Intergranular

Este tipo de corrosão ocorre em virtude da precipitação de um composto intermetálico, o carboneto de cromo, na região do contorno de grão fazendo com que a região ao redor de tal precipitado fique deficiente em cromo e, desta forma, menos resistente à corrosão. Dado que a razão entre carbono e cromo em tal precipitado segue a proporção de 1:4, é possível perceber que a resistência à corrosão em tal região é bastante acentuada.

A medida que a formação do carboneto de cromo vai ocorrendo no contorno de grão do material, a corrosão intergranular se torna mais acentuada o que acarreta no desprendimento de alguns grãos. Para evitar a ocorrência desse tipo de corrosão algumas medidas preventivas costumam ser tomadas, dentre as quais : evitar submeter o material a

tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 500 a 800°C, que é a faixa de temperatura na qual os carbonetos de cromo são formados; realizar tratamento térmico de solubilização utilizando-se temperaturas acima de 800°C; reduzir o teor de carbono e por fim, adicionar Ti ou Nb, cujos carbonetos são formados preferencialmente em relação ao carboneto de cromo.

3.3.6.6 Corrosão sob Tensão (CST)

A corrosão sob tensão (CST) pode ser definida como um mecanismo progressivo que é causado pela interação simultânea de um agente corrosivo e uma tensão, seja residual ou aplicada, em um material suscetível à CST (DALY, 1998). Dessa forma, os requisitos para a ocorrência da CST podem ser assim listados : Tensão trativa, Material suscetível à CST e Meio corrosivo.

A característica mais notável da CST em dutos é o surgimento de colônias de trincas, com sentido paralelo entre si, na superfície do duto. Normalmente as trincas encontram-se espaçadas por pequenas distâncias e apresentam diferentes comprimentos e profundidades. Tais trincas podem coalescer, formando assim trincas maiores, isto é, mais largas e mais alongadas, o que pode acarretar no rompimento da estrutura.

Frequentemente as trincas de corrosão sob tensão possuem orientação longitudinal, normais à tensão circunferencial dos dutos, que comumente é a componente de tensão dominante resultante da pressão interna. Entretanto, as trincas de CST podem surgir na direção circunferencial quando a tensão dominante é a tensão axial. Há de se observar que o surgimento da tensão axial num duto pode resultar de tensões residuais axiais de soldas circunferenciais, mostrando assim que essa operação deve ser realizada cuidadosamente de forma a mitigar o aparecimento dessa tensão.

3.3.6.7 Fragilização por Hidrogênio

O fenômeno da fragilização por hidrogênio ainda é um assunto bastante controverso, desta forma, diferentes mecanismos foram propostos para explicar a fragilização por hidrogênio levando-se em conta as diversas formas que o hidrogênio interage com os metais. TIMMINS (1997) versa sobre alguns desses mecanismos, dispostos abaixo.

- **Precipitação de hidrogênio com gás em defeito interno:** A pressão desenvolvida por essa precipitação é somada à tensão aplicada e então diminui a tensão aparente para a

fratura;

- **Teoria da decoesão da ligação atômica:** Os átomos de hidrogênio interagem com os elétrons responsáveis pela ligação metálica, reduzindo sua resistência e promovendo a fratura frágil por clivagem;

- **Redução da energia superficial:** A adsorção de hidrogênio reduz a energia de superfície necessária para a formação de trincas, reduzindo a tensão de fratura;

- **Criação e movimentação de discordâncias:** A adsorção de hidrogênio facilita a criação e/ou a movimentação de discordâncias, levando ao amolecimento do material na ponta da trinca e sua propagação se dá por coalescimento de microcavidades;

- **Formação de fases ricas em hidrogênio:** As fases ricas em hidrogênio formadas possuem propriedades mecânicas que diferem da matriz;

- **Associação discordância – hidrogênio:** Associação do hidrogênio com discordâncias tanto para restringir a mobilidade quanto para prover acumulações de hidrogênio localizadas e, assim, a fragilização da rede.

4 DESENVOLVIMENTO

Entender a importância dos elementos de liga na composição química dos AID e AISD é de grande valia para saber de que forma a adição de algum destes elementos irá contribuir ou prejudicar as propriedades destas ligas. Tais elementos possuem efeitos específicos nas propriedades dos aços inoxidáveis, bem como podem também possuir efeitos combinados, isto é, efeitos que se manifestam quando atuando em sinergia com outros elementos de liga adicionados. Alguns elementos como cromo, molibdênio, vanádio e tungstênio são adicionados aos AID com o intuito de melhorar a resistência à corrosão destas ligas. Além disso, nos AISD, o molibdênio e o vanádio adicionados atuam aumentando a resistência à corrosão por pite, além de estabilizarem compostos intermetálicos quando submetidos a altas temperaturas.

Além disso, é possível observar que os elementos químicos maiores, isto é, com raios atômicos similares ao do ferro, encontram-se geralmente em soluções sólidas substitucionais, ocupando o lugar de um átomo de ferro na célula unitária, tais elementos de liga são : Cr, Mo, Mn, Cu e Nb. Em contrapartida, os elementos químicos menores, que possuem raios atômicos inferiores ao do ferro, formam soluções sólidas intersticiais, ocupando os interstícios tetraedrais, para a ferrita que apresenta célula unitária CCC (cúbica de corpo centrado) e octaedrais, para a austenita que apresenta células unitárias CFC (cúbica de face centrada), facilitando também a difusão destes elementos, os quais são : C e N.

O cromo é o principal elemento de liga quando falamos em aços inoxidáveis, sendo assim o elemento de liga mais importante para estas ligas. Pequenas adições de cromo aumentam a resistência mecânica do material. Já adições maiores atuam aumentando a resistência à corrosão, promovendo também uma microestrutura ferrítica, tendo em vista que o cromo é um elemento estabilizador desta fase, ou seja, um elemento alfa-gêneo. Conforme assevera SEDRIKS (1996) o cromo livre em solução sólida na matriz do material se combina com o oxigênio do ar possibilitando a formação da película apassivadora, protegendo o material contra os agentes corrosivos.

O níquel é o principal elemento gama-gêneo, isto é, que promove a microestrutura austenítica. Observa-se que este elemento atua aumentando a tenacidade, ductilidade, resistência à corrosão e soldabilidade. Um teor ideal de níquel pode ser obtido na faixa de 4-7% para as ligas com composição de 22% em Cr e 4-8% para ligas com 25% em Cr visando melhorias na resistência à corrosão por pites e por fadiga (TÁVARA et al, 2001).

É notório que a precipitação de fases é imensamente favorecida pela redistribuição de elementos de liga presentes nas fases ferrita e austenita que ocorrem durante o resfriamento do material. Observa-se que elementos tais como o cromo, molibdênio e silício dissolvem-se preferencialmente na ferrita, favorecendo assim a precipitação de fases intermetálicas.

O molibdênio é um elemento ferritizante, que auxilia no aumento da resistência mecânica, bem como promove a formação de fases secundárias (LEFFLER, 2013). Nos AID que contêm apenas molibdênio, a adição de tungstênio atua acelerando a taxa de decomposição da ferrita, além de expandir o intervalo de temperatura de decomposição. No entanto, a substituição parcial de tungstênio por molibdênio atua reduzindo a transformação da ferrita, além de aumentar a temperatura de decomposição em 50° C. Além disso, é possível observar a supersaturação de tungstênio e molibdênio na fase chi (χ), e um baixo teor de molibdênio no aço o qual foi capaz de suprimir o crescimento da fase χ como a decomposição da ferrita (α) em austenita (γ) mais sigma (σ) (LEFFLER, 2013).

Ademais, o molibdênio, quando presente em teores entre 0,2 e 5,0% atua melhorando as resistências à corrosão generalizada, à corrosão localizada (por pites) e à corrosão em frestas (LEFFLER, 2013). Tal elemento possui também grande influência na passividade e na resistência química dos aços inoxidáveis, principalmente quando em ambientes ricos em íons cloreto, nos quais a passividade conferida pelo cromo torna-se pouco estável. Desta forma, o molibdênio, atuando em conjunto com o cromo, desempenha uma grande função na manutenção da estabilidade do filme de passivação na presença de cloretos. Por fim, observa-se também que o molibdênio possui forte tendência de combinar-se com o ferro para formar fases metálicas, como a fase Laves (LEFFLER, 2013).

O tungstênio é um elemento ferritizante, que proporciona aumento da resistência à corrosão localizada e que facilita a precipitação da austenita secundária. O tungstênio quando adicionado em teores de 1 a 3% atua de forma a suprimir a precipitação da fase sigma (σ) (LEFFLER, 2013). A adição de baixos teores de W nos AISD torna este material mais suscetível à precipitação de fases intermetálicas, desta forma, o efeito da adição de tungstênio é benéfico se este substitui, ainda que parcialmente, o molibdênio. Finalmente, é possível concluir que o tungstênio e o molibdênio são os elementos dominantes na precipitação das fases chi (χ) e sigma (σ), respectivamente (KIM et al, 1998).

O carbono é um elemento austenitizante, que promove o aumento da resistência mecânica e ao desgaste. Menores teores deste elemento favorecem a redução da corrosão intergranular, desta forma, a maioria das especificações para os aços inoxidáveis de alta qualidade estabelece um teor máximo de carbono de 0,03%.

O nitrogênio é um elemento austenitizante, quando adicionado aos AID este elemento melhora a resistência à corrosão por pites, além de aumentar a resistência mecânica do material. Observa-se que a adição de nitrogênio pode promover o endurecimento estrutural por meio do mecanismo de soluções sólidas intersticiais, que eleva os valores do limite de resistência e de ruptura sem prejudicar a tenacidade(GUNN, 2003). O teor de nitrogênio modifica a posição da temperatura solvus da ferrita, desta forma, aumentando-se o teor de nitrogênio, aumenta-se a temperatura solvus. Neste caso, a precipitação da fase austenita inicia-se em temperaturas mais elevadas, o que acarreta numa quantidade maior de austenita de Widmanstätten. Em contrapartida, quando se diminuem os teores de nitrogênio na liga, observa-se uma maior fração volumétrica de austenita intergranular(CHARLES, 1994).

Por fim, observa-se que a adição de nitrogênio também atua resolvendo o problema de sensibilidade à corrosão intergranular apresentada pelos aços duplex de baixo carbono, isto é, aços duplex com teor de carbono abaixo de 0,03%, quando submetidos à soldagem na zona termicamente afetada(CHARLES, 1994). Ainda versando sobre aspectos de soldagem, CHARLES (1994) assevera que a adição de nitrogênio possui maior influência como estabilizador da austenita no metal de solda do que a adição de níquel.

O cobre é um elemento austenitizante, que atua diminuindo a temperatura de fusão da liga, bem como favorecendo o endurecimento por precipitação (VAROL et al, 1989). Além disso, tal elemento aumenta a resistência à corrosão em meios que contêm sulfeto. Observa-se que o cobre atua reduzindo a precipitação da fase sigma (σ), quando adicionado numa liga em substituição ao molibdênio. No entanto, esta substituição pode acarretar em maior suscetibilidade da precipitação de outras fases metálicas na ZAC.

O manganês é um elemento austenitizante, podendo assim ser utilizado como substituto do níquel, porém há de se levar em conta que as adições de manganês devem ser elevadas, tendo em vista que esse elemento exerce menos influência na microestrutura do que o níquel. Quando presente em teores na faixa de 0,5 a 5% o manganês atua elevando as resistências à corrosão e ao desgaste abrasivo. Outra função na qual o manganês se destaca é no que se refere a anular o efeito de algumas impurezas indesejadas nos aços, como por exemplo, o oxigênio e o enxofre. Há de se observar também que, pequenas adições de manganês, quando associadas à presença de níquel, melhoram consideravelmente a resistência mecânica do material (HIGGINS, 1982).

O silício é um elemento ferritizante, e quando presente em teores na faixa entre 0,5 e 5,0% auxilia no aumento das resistências à corrosão, ao calor e ao desgaste. No entanto, há de se verificar para que não haja silício em excesso na estrutura do material, tendo em vista

que este elemento também atua propiciando a formação da fase sigma e reduzindo a resistência à corrosão em materiais soldados (LEE et al, 1998).

O alumínio, que possui comportamento bastante similar ao do silício, atua melhorando a resistência à oxidação a altas temperaturas, porém o excesso de Al dissolvido na ferrita promove a fragilização do material (LEE et al, 1998). O titânio e o nióbio são elementos ferritizantes e possuem uma importante função na manutenção da inoxidabilidade, tendo em vista que mitigam a combinação do carbono com o cromo, impedindo assim a perda de resistência à corrosão decorrente da formação do carboneto de cromo. Além disso, pelo mesmo motivo citado, a soldabilidade é favorecida quando há a adição destes elementos. (SEDRIKS, 1996). O nióbio melhora as resistências à corrosão e ao desgaste, ao passo que adições de titânio e alumínio favorecem o endurecimento por precipitação (CHIAVERINI, 2002). O fósforo fornece boa usinabilidade aos aços inoxidáveis, enquanto o enxofre e o fósforo podem causar trincas de solidificação e liquação (CHIAVERINI, 2002). O cobalto é um elemento austenitizante e que melhora a soldabilidade e a resistência ao desgaste.

5 CONCLUSÃO

A partir das análises de como os principais elementos de liga afetam a microestrutura dos aços estudados, pode-se concluir que:

- Embora os AID e AISD possuam elevada resistência à corrosão se comparados com outras famílias de aços inoxidáveis, a ocorrência de condições inadequadas durante o processamento térmico destes materiais podem conduzir ao decréscimo de suas propriedades. Desta maneira, é imprescindível o conhecimento metalúrgico a respeito desta classe de ligas para que seja possível mitigar possíveis efeitos negativos que possam ocorrer durante a soldagem e/ou aquecimentos localizados durante a montagem dos componentes para posterior uso em operação.

REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais : uma introdução. LTC. 7a ed. Rio de Janeiro, 2008

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro – Brasil: LTC Editora, 2003. 341p.

CHIAVERINI, V. Aços e Ferros fundidos. 7. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. 2002.

PARDAL, Juan Manuel. Efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex. Niterói, RJ: 2009, 411f.

LONDOÑO, A.J. R. Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex. Tese (Doutorado) – Departamento de Eng. Metalúrgica, Escola Politécnica, U. de São Paulo, São Paulo, 2001.

DALY, J. J. Problems related to stress corrosion cracking reduced by controlled shot peening, Industrial Heating, 1998. p.65.

TIMMINS, P. F. Solutions to Hydrogen Attack in Steels, ASM International. 1997.

GUNN, R. N. Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications. Cambridge – England: Abington Publishing, 2003. 204p.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. Welding metallurgy and weldability of stainless steels. John Wiley & Sons, Inc, 2005.

DAVIS, J.R. ASM Specialty Handbook – Stainless Steels. ASM International, 1996. 577p.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A.F. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 47. 1992, Belo Horizonte. Anais. Belo Horizonte: ABM, 1992. Vol 48, N°409.

SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. 2. ed. cap 1 e 2. New York: John Wiley & Sons, 1996.

TÁVARA, S.A.; CHAPETTI, M.D.; OTEGUI, J.L; MANFREDI,C. Influence of nickel on the susceptibility to corrosion fatigue of duplex stainless steel welds. International Journal of Fatigue, 2001.

LEFFLER, B. Stainless- stainless steels and their proprerties. 2013.

KIM, K.T.; LEE, Y. H.; LEE, Y. D. Effect of partial substitution of W for Mo on the intermetallic phase precipitation in super duplex stainless steels. In : Duplex, stainless steels 97. Proceedings. Netherlands, 1997.

HIGGINS, R. Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia. Difusão Editorial, p. 186-214, 1982.

LEE, H.; YOO, H.; LEE, H.M. Effect of tungsten additions on simulated heat zone toughness in 25%Cr base super duplex stainless steels. Materials science and technology. V14, n 1, p.54-60, 1998.

VAROL, I.; BAELASCK III, W.A.; LIPPOLD, J.C. Characterization of weld solidification cracking in a duplex stainless steel. Metallography, 1989.

CHARLES, J. Structure and mechanical properties of duplex stainless steels. In : Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. paper K1, Proceedings. England, 1994.

MAEHARA, Y. et al. Effect of alloying elements on δ phase precipitation in δ - α duplex phase stainless steels. Metal science, v. 17, n.11, p. 541-547, 1983.

DUPOIRON, F.; AUDOUARD, J. P Duplex stainless steels: a high mechanical properties stainless steels family, Scandinavian Journal of metallurgy, v.25, p.95-102, 1996

SIMMONS, J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. Materials Science and Engineering A. v. A207, p. 159-169, 1996.

BRANDI, S.; PADILHA, A.F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. In : II Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – Inox-90, Proceedings. p. 135-152, 1990.

NILSSON, J.O. The physical metallurgy of duplex stainless steel. In: Conference duplex stainless steel 97. Proceedings p.73-82, The Netherlands, 1997.

ASTM A479-99a: Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes for Use in Boilers and Other Pressure Vessels.

DIAGRAMA DE SCHAEFFLER. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2019. Disponível em : <https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Diagrama_de_Schaeffler&oldid=55808177>. Acesso em: 25 jul. 2021.