



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

CAROLINY GOMES DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS
SUPER DUPLEX UNS S32750 (SAF 2507) E UNS S32760 (ZERON100) UTILIZANDO
UMA CÉLULA DE EPR PORTÁTIL

FORTALEZA

2014

CAROLINY GOMES DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS
SUPER DUPLEX UNS S32750 (SAF 2507) E UNS S32760 (ZERON100) UTILIZANDO
UMA CÉLULA DE EPR PORTÁTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais. Área de concentração: Metalurgia Física da Soldagem.

Orientador: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- O46a Oliveira, Caroliny Gomes de.
Avaliação da susceptibilidade à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex UNS S32750 (SAF 2507) e UNS S32760 (ZERON100) utilizando uma célula de EPR portátil / Caroliny Gomes de Oliveira. – 2014.
180 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2014.
Área de Concentração: Metalurgia Física da Soldagem.
Orientação: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.
1. Ciência dos materiais. 2. Microestruturas. I. Título.

CDD 620.11



Universidade Federal do Ceará
 Centro de Tecnologia
 Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAROLINY GOMES DE OLIVEIRA

Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Super Duplex UNS S32750 (SAF 2507) e UNS S32760 (ZERON100) Utilizando uma Célula de EPR Portátil

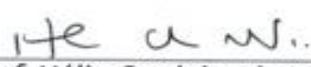
A Comissão de Dissertação composta pelos professores, Cleiton Carvalho Silva, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; Hélio Cordeiro de Miranda, da Universidade Federal do Ceará e Temístocles de Sousa Luz, da Universidade Federal do Espírito Santo, considera a candidata:

APROVADA

NÃO APROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 24 de janeiro de 2014.


 Prof. Cleiton Carvalho Silva
 Presidente e Orientador


 Prof. Hélio Cordeiro de Miranda
 Membro


 Prof. Temístocles de Sousa Luz
 Membro

A Deus.

Aos meus pais, Edilson e Socorro.

A Todos que torceram pelo sucesso desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida que me foi concedido, por me capacitar e me amparar nos momentos difíceis, por me dá forças e discernimento em minhas escolhas e me fazer vencer os desafios sem me desviar do seu caminho.

A meus pais Edilson e Socorro, pela dedicação e esforço para minha formação pessoal e profissional, pelo amor e apoio incondicional durante toda a minha vida. Vocês são o meu exemplo e minha inspiração.

A meus irmãos George e Edson pela alegria, companhia e ajuda em todos os momentos. A minha família composta por avós, tios, primos que contribuíram para a pessoa que me tornei hoje.

Ao Prof. Dr. Cleiton Carvalho da Silva, pela amizade e por me orientar sempre da melhor forma possível, agradeço pela por sua contribuição através de sugestões, incentivos e entusiasmo, principalmente nos momento de dificuldade ao longo desse trabalho.

Aos Professores Hélio Cordeiro de Miranda, Marcelo Ferreira Motta e Willys Machado Aguiar, pelos conhecimentos transmitidos para a minha formação não somente profissional, mas também pessoal.

A meus amigos e em especial aos amigos conquistados no ENGESOLDA, que se tornaram uma nova família pra mim e me auxiliaram sempre que necessitei: Julianne, Kamilla, Rafaella, Marcela, Nathália, Tathiane, Jessyca, Junior, Everton, Wellison, Edvan, Pedro, Adroaldo, Nocy, Felipe, Delaney, Alexandre.

Aos colegas da turma de mestrado, aos amigos engenheiros químicos, a todos que acreditaram em mim e no meu trabalho.

A Universidade Federal do Ceará (UFC) e os respectivos laboratórios que auxiliaram que no desenvolvimento do trabalho.

A PETROBRAS pelo investimento em pesquisas, em especial no Engesolda, pelo fornecimento dos materiais utilizados e os recursos utilizados para fabricação da célula portátil.

A todos os órgãos de fomento pelo o investimento em pesquisas e pelo apoio financeiro: CNPq, CAPES, FINEP e ANP.

“As grandes idéias surgem da observação dos
pequenos detalhes.” Augusto Cury

RESUMO

A grande demanda por técnicas que consigam detectar e determinar o grau de susceptibilidade à corrosão motivou o desenvolvimento de um projeto que resultou na construção de uma célula portátil para a determinação do fenômeno da sensitização em aços inoxidáveis austeníticos, a qual foi validada seguindo a norma ASTM A262. O sucesso desta técnica não destrutiva em campo tem motivado a expansão dessa técnica de análise para outros materiais e fenômenos de precipitação. O presente trabalho apresenta a avaliação dessa célula portátil utilizada em ensaios de EPR-DL para avaliação de susceptibilidade a corrosão nos AISD UNS S32750 e UNS S32760. Estes materiais foram tratados termicamente a 475°C e a 850°C em diferentes tempos, criando diferentes padrões de precipitações de fases deletérias para serem detectados pela célula. As soluções utilizadas foram: 2M de H₂SO₄+0,01M de KSCN+0,5 M de NaCl (solução 1) e 2M de H₂SO₄+0,01M de KSCN+1,0 M de NaCl (solução 2) e as velocidades de varreduras estudadas foram de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s. Para comprovar a presença da precipitação de fases deletérias e associá-las ao comportamento eletroquímico apresentado pela célula, as amostras tiveram suas microestruturas analisadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e ensaios com energia dispersiva de raios-X (EDS). Também foram avaliados o consumo da fase ferrita por análise magnética com ferritoscópio e realizados ensaios de dureza Vickers para analisar o aumento da dureza devido a precipitação das fases deletérias. Foi observado por MO, MEV/EDS, ferritoscópio, EPR-DL e por dureza Vickers que quando maior o tempo de tratamento térmico maior foi a quantidade de fases deletérias precipitadas. Quanto maior foi o nível de precipitação, maiores foram os valores de Ir/Ia e maiores valores de dureza foram obtidos. Os resultados mostraram que a solução 2 foi a mais eficaz na detecção da susceptibilidade a corrosão, conseguindo detectar o empobrecimento de cromo mesmo em condições de baixa precipitação, e obtendo maior valores de Ir/Ia conforme a velocidade de varredura era diminuída para uma mesma condição de tratamento. Todas essas análises comprovaram que a célula portátil de EPR-DL foi capaz de detectar o empobrecimento de cromo ocasionado pela presença das fases deletérias, e refletindo o grau de susceptibilidade a corrosão dos AISD estudados.

Palavras chaves: AISD, EPR-DL, fases deletérias, microestrutura

ABSTRACT

The great demand for techniques that can detect and determine the degree of susceptibility to corrosion motivated the development of a research project that resulted in the construction of a portable electrochemical cell that has been validated according to ASTM A262. The success of this technique for nondestructive evaluation has motivated the expansion of this technique to other materials and phenomena of precipitation. In this work it was evaluated the use of this EPR-DL portable cell used applied for assessing the susceptibility to corrosion in super duplex stainless steels UNS32750 and UNS32760. Those materials were heat treated at 475°C and 850°C at different time of creating different patterns precipitation of deleterious phases to be detected by the cell. The solutions used were: 2M H₂SO₄ +0.01 M KSCN +0.5 M NaCl (solution 1) and 2M H₂SO₄ +0.01 M KSCN +1.0 M NaCl (solution 2) and the speedscanswerestudied: 1.67 mV / s , 3.0 mV / s and 6.0 mV / s. To prove the presence of deleterious phases precipitation and associate them with the electrochemical behavior presented by the electrochemical cell, the samples had their microstructures analyzed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive of X-ray spectroscopy (EDS). Also the consumption of ferrite magnetic phase was assessed with ferrite scope and performed Vickers hardness tests to analyze the increasing in hardness due to precipitation of deleterious phases. It was observed by OM, SEM / EDS, ferrite scope, EPR-DL and Vickers hardness, that as much longer the heat treatment the amount of deleterious phases precipitated was increased. The results demonstrated that the solution 2 was the most effective in detecting susceptibility to corrosion, being capable to detect the depletion of chromium even in conditions of low precipitation and obtaining greater values of Ir/Ia as the scanning speed was reduced to the same condition of heat treatment. All these analyzes has confirmed that the EPR- DL portable cell was able to detect the depletion of chromium caused by the presence of deleterious phases, and reflecting the degree of susceptibility to corrosion of SDSS which were studied .

Keywords : SDSS , EPR- DL , deleterious phases , microstructure

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Aços Inoxidáveis	4
3.1.2 <i>Classificação dos Aços Inoxidáveis</i>	5
3.2 Aço Inoxidável Duplex (AID)	7
3.2.1 <i>Propriedades Mecânicas dos AID</i>	10
3.2.2 <i>Resistência a corrosão dos AID</i>	12
3.3 Classificação dos AID.....	14
3.4 Fases Deletérias.....	15
3.4.1 <i>Fase Sigma (σ)</i>	17
3.4.2 <i>Fase Chi (χ)</i>	23
3.4.3 <i>Nitretos de Cromo</i>	24
3.4.4 <i>Austenita Secundária (γ_2)</i>	25
3.4.5 <i>Carbonetos de cromo</i>	27
3.4.6 <i>Fase alfa linha (α') ou Fragilização a 475°C.</i>	29
3.5 Identificação da precipitação de fases deletérias	33
3.6 Técnica Eletroquímica de Reativação Potenciocinética(EPR)	36
3.7 Análise Estatística de Variância (ANOVA)	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Materiais.....	41
4.2 Metodologia.....	41
4.2.1 <i>Tratamentos térmicos</i>	42
4.2.2 <i>Caracterização microestrutural</i>	43
4.2.2.1 <i>Preparação das amostras</i>	43
4.2.2.2 <i>Análise por Microscopia Ótica (MO)</i>	43
4.2.2.3 <i>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS).</i>	44
4.2.2.4 <i>Quantificação das fases deletérias.</i>	45
4.2.2.5 <i>Análise de Dureza Vickers</i>	46
4.2.3 <i>Análise pela técnica de Reativação Eletroquímica Potenciocinética com ciclo duplo (EPR-DL)</i>	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5. 1. Análises no AISD UNS S32750 (SAF 2507).....	50

5.1.1 Aço inoxidável UNS S32750 como recebido.....	50
5.1.1.1 <i>Análise da microestrutura</i>	50
5.1.1.2 <i>Análise de EPR-DL.....</i>	51
5.1.1.2.1. EPR- DL com solução 1	51
5.1.1.2.1. EPR- DL com solução 2	52
5.1.2. Aço inoxidável UNS S32750 (SAF 2507) tratado termicamente a 850°C por 1 minuto.	55
5. 1. 2. 1. <i>Análise da microestrutura do AISD UNS S32750 (SAF 2507) tratado termicamente por 1 minuto.....</i>	55
5. 1. 2. 2. <i>Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 tratado termicamente por 1 minuto.</i>	57
5. 1. 2. 2.1 <i>Análise de EPR-DL com solução 1</i>	57
5.1.2.2.2 <i>Análise de EPR-DL com solução 2</i>	58
5.1.3. Aço inoxidável UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 10 minutos.	61
5.1.3.1 <i>Análise de microestrutura</i>	61
5.1.3.2 <i>Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 (SAF 2507) tratado termicamente por 10 minutos.</i>	63
5.1.3.2.1 <i>Análise de EPR-DL com solução 1</i>	63
5.1.3.2.2 <i>Análise de EPR-DL com solução 2</i>	64
5.1.4 Aço inoxidável UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 1 hora.....	65
5.1.4.1 <i>Análise de microestrutura</i>	65
5.1.4.2 <i>Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 (SAF 2507) tratado termicamente por 1 hora.</i>	70
5.1.4.2.1 <i>Análise de EPR-DL com solução 1</i>	70
Através da Figura 52 vê-se que a razão Ir/Ia para o primeiro pico de reativação tende a diminuir conforme há o aumento da velocidade de varredura. Para o segundo pico de reativação há um pequeno aumento no valor de Ir/Ia da menor velocidade para a velocidade intermediária, enquanto que para a maior velocidade de varredura não foram identificados picos de reativação.	73
5.1.4.2.2 <i>Análise de EPR-DL com solução 2</i>	73
5.1.5. Aço inoxidável UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 10 horas	75
5.1.5.1 <i>Análise de Microestrutura.....</i>	77
5.1.5.2 <i>Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 tratado termicamente por 10 horas.</i>	82
5.1.5.2.1 <i>Análise de EPR-DL com solução 1</i>	82
5.1.5.2.2 <i>Análise de EPR-DL com solução 2</i>	85
5.1.6. Aço inoxidável UNS S32750 como recebido e tratado termicamente a 475°C por 50 horas.....	87
5.1.6.1 <i>Análise da microestrutura do AISD UNS S32750 como recebido tratado termicamente por 50 horas.....</i>	87

5.1.6.2 <i>Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 sem solubilização tratado termicamente por 50 horas.</i>	89
5.1.6.2.1 <i>Análise de EPR-DL com a solução 1</i>	89
5.1.6.2.2 <i>Análise de EPR-DL com a solução 2</i>	90
5.1.7. <i>Aço inoxidável UNS S32750 não solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 250 horas</i>	91
5.1.7.1 <i>Análise de microestrutura para o AISD UNS S32750 não solubilizado e tratado termicamente por 250 horas.</i>	91
5.1.7.2 <i>Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 não solubilizado e tratado termicamente por 250 horas.</i>	92
5.1.7.2.1 <i>EPR-DL com a solução 1</i>	92
5.1.7.2.1 <i>EPR-DL com a solução 2</i>	94
5.1.8. <i>Aço inoxidável UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 50 horas</i>	96
5.1.8.1 <i>Análise de microestrutura o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente por 50 horas.</i>	96
5.1.8.2 <i>Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 solubilizado tratado termicamente por 50 horas.</i>	98
5.1.8.2.1 <i>Análise de EPR-DL com a solução 1</i>	98
5.1.8.2.2 <i>Análise de EPR-DL com a solução 2</i>	99
5.1.9. <i>Aço inoxidável UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 250 horas</i>	102
5.1.9.1 <i>Análise de microestrutura para o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente por 250 horas.</i>	102
5.1.9.2 <i>Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente por 250 horas.</i>	103
5.1.9.2.1 <i>Análise de EPR-DL com a solução 1</i>	103
5.1.9.2.2 <i>Análise de EPR-DL com a solução 2</i>	105
5.2. <i>Análises com AISD UNS S32760 (ZERON100) sem tratamento térmico.</i>	109
5.2.1 <i>Aço inoxidável UNS S32760 como recebido.</i>	109
5.2.1.1 <i>Análise da microestrutura</i>	109
5.2.1.2 <i>Análise de EPR-DL.</i>	110
5.2.2. <i>Aço inoxidável UNS S32760 tratado termicamente a 850°C por 1 minuto.</i>	111
5.2.2.1. <i>Análise de microestrutura</i>	111
5.2.2.2. <i>Análise de EPR-DL.</i>	113
5.2.3 <i>Aço inoxidável UNS S32760 tratado termicamente a 850°C por 10 minutos.</i> ...	114
5.2.3.1 <i>Análise de microestrutura</i>	114
5.2.3.2 <i>Análise de EPR-DL.</i>	115
5.2.4 <i>Aço inoxidável UNS S32760 tratado termicamente a 850°C por 1 hora.</i>	116
5.2.4.1 <i>Análise de microestrutura</i>	116

5.2.4.2 <i>Análise de EPR-DL</i>	120
5.2.5 Aço inoxidável UNS S32760 tratado termicamente a 850°C por 10 horas.	121
5.2.5.1 <i>Análise de microestrutura</i>	121
5.2.5.2 <i>Análise de EPR-DL</i>	124
5.2.6 Aço inoxidável UNS S32760 solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 50 horas.	129
5.2.6.1 <i>Análise de microestrutura</i>	129
5.2.6.2 <i>Análise de EPR-DL</i>	130
5.2.7 Aço inoxidável UNS S32760 solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 250 horas.	131
5.2.7.1 <i>Análise de microestrutura</i>	131
5.2.7.2 <i>Análise de EPR-DL</i>	131
5.3 Quantificação por análise magnética (Ferritoscópio)	134
5.4 Análise por MEV/EDS das amostras corroídas nos intervalos dos picos de reativação.	136
5.4.1 <i>Amostra do AISD UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 1 hora.</i>	136
5.4.2 <i>Amostra do AISD UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 10 horas.</i> ..	137
5.4.3 <i>Amostra do AISD UNS S32750 tratado termicamente a 475 °C sem solubilização por 250 horas.</i>	141
5.5 Análise de Dureza Vickers	145
5.5.1 <i>Análise de dureza Vickers para os AISD UNS S32750 e UNS S32760 tratados a 850°C</i>	145
5.5.2 <i>Análise de dureza Vickers para os AISD UNS S32750 e UNS S32760 tratados a 475°C</i>	148
6.CONCLUSÕES	152
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	154
REFERÊNCIAS	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo exposto por 10 anos a uma atmosfera industrial	5
Figura 2- Preço Mensal do Níquel por tonelada.....	8
Figura 3 - Microestrutura típica do aço inoxidável duplex UNS S32750. Aumento de 1000x...9	9
Figura 4- Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.....	9
Figura 5- Comparação da tensão de escoamento dos AISD com o AIA AISI 316L entre a temperatura ambiente e 300°C.	11
Figura 6- Temperatura crítica de pite (CPT) e temperatura de corrosão em frestas (CCT) em 6% FeCl ₃ (similar ao ensaio ASTM G48).	13
Figura 7 - Diagrama TTT esquemático de precipitação de fases secundárias nos AIDs.	16
Figura 8 - Diagrama esquemático do processo de nucleação da fase sigma e austenita secundária.	18
Figura 9 - a)Sigma eutetóide lamelar formada pelo envelhecimento a 700°C por 96 horas. b)Sigma eutetóide divorciada obtido pelo envelhecimento a 900°C por 12 horas. Ataque com Behara modificado.....	19
Figura 10 - UNS S32750 envelhecido a 700°C por 1032 horas. Ataque com Behara modificado.....	20
Figura 11 - Diagramas empíricos para a precipitação da fase sigma.a)Magnabosco. b)Sieurin e Sandstrom.	22
Figura 12: Formação da fase chi e crescimento da fase sigma em um aço inoxidável duplex.23	23
Figura 13 - Efeito do teor de nitrogênio e da fração de ferrita na quantidade de Cr ₂ N precipitado na ZAC de um AID.	25
Figura 14 - Austenita secundária formada nos limites das fases ferrita/austenita no SAF 2507 após o envelhecimento por 3 min e a 900°C.....	27
Figura 15 - Imagem obtida por MET apresentando os carbonetos Cr ₂₃ C ₆ precipitados na interface α/γ em um SAF 2205 envelhecido a 800°C por 30 min.	28
Figura 16 - Desenho esquemático do processo de sensibilização	29
Figura 17 - Diagrama TTT para a precipitação da alfa linha.	30
Figura 18–Análise com MET mostrando os precipitados presentes na matriz ferrítica no AID 22Cr-5Ni tratado a 475°C por 1000 horas.....	31
Figura 19 - Efeito do envelhecimento térmico na dureza Rockwell C do aço inoxidável duplex SAF 2205, envelhecido entre 400°C e 500°C.	32
Figura 20 – Microestruturas previstas pela norma ASTM A262. a) estrutura step. b) estrutura dual. c) estrutura ditch.	35
Figura 21 - Diagrama esquemático descrevendo o processo do teste EPR de simple loop para os aços inoxidáveis 304 e 304L.....	36
Figura 22 - Desenho esquemático para o ensaio de EPR-DL. a)sem reativação. b) com reativação.....	38
Figura 23 - Fluxograma das etapas adotadas na metodologia.....	41
Figura 24 - Forno utilizado para a realização dos tratamentos térmicos nas amostras.	42
Figura 25 - Microscópio ótico OLYMPUS utilizado para as análises de microestrutura.	44
Figura 26 – Ensaio de dureza Vickers. a)Durômetro Vickers. b)ilustração esquemática da impressão obtida e as diagonais analisadas.	46
Figura 27 – Desenho esquemático das regiões analisadas por Dureza Vickers nos AISD estudados.	47
Figura 28 – Ensaio de EPR-DL. a)célula montada para o ensaio. b) Conjunto célula e sensor.(RELATÓRIO TÉCNICO UFC-PETROBRAS, 2007).	48

Figura 29 - Microestrutura do AISD UNS S32750 como recebido analisado por MO com aumento de 1000x. a) região da borda. b) região do centro.	50
Figura 30 - EPR-DL com o material sem tratamento. Solução 1. a) velocidade de 1,67 mV/s. b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	51
Figura 31 - EPR-DL do AISD UNS S32750 nas regiões próximas a borda da chapa. a) velocidade de varredura de 1,67mV/s. b) velocidade de varredura de 3,0mV/s. c) velocidade de 6,0mV/s.	53
Figura 32 - Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 na condição de como recebido nas regiões do centro da chapa. a) velocidade de varredura de 1,67mV/. b) velocidade de varredura de 3,0 mV/s. c) velocidade de varredura de 6,0 mV/s.	54
Figura 33: Microestrutura do SAF 2507 no MO tratado em 1 minuto, região da superfície da chapa: a) aumento de 500x ; b) aumento de 1000x	56
Figura 34– Microestrutura do SAF 2507 no MO tratado em 1 minuto, região central da chapa: a) aumento de 500x ; b) aumento de 1000x.....	56
Figura 35 - Microestrutura por MEV do UNS S32750 por 1 minuto com aumento de 2000x.	56
Figura 36 - AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 minuto. Solução 1. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,00 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.....	57
Figura 37 - EPR-DL para o aço na região da borda tratado a 850°C por 1 minuto. Solução 2.	58
Figura 38 - Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 na região central da chapa, tratado a 850°C por 1 minuto. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.....	59
Figura 39 - Figura esquemática da convolução de dois picos de ativação e de reativação no ensaio de EPR-DL.	60
Figura 40: Microestrutura por MO do AISD tratado por 10 minutos: a) região próximo ao centro da chapa; b) região próxima da superfície do aço.	62
Figura 41: Microestrutura por MEV do AISD tratado por 10 minutos.	62
Figura 42 - AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 10 minutos. Solução 1. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s	63
Figura 43 - EPR-DL para UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 10 minutos. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	64
Figura 44: Microestrutura do UNS S32750 tratado termicamente por 1 hora. a) ataque com 30 segundos. b) ataque com 40 segundos.....	66
Figura 45: Microestrutura por MEV do UNS S32750 tratado por 1 hora.	66
Figura 46 - Análise da microestrutura por MEV e a quantificação das fases por um programa.	67
Figura 47 - Microestrutura do UNS S32750 no MEV para análise por EDS: a) aumento de 2000x; b) aumento de 8000x.	68
Figura 48 - EDS das fases presentes no AISD UNS S32750. a) ferrita; b) austenita primária; c) sigma; d) chi (dentro da fase sigma); e) chi (na interface ferrita/austenita); f) austenita secundária	69
Figura 49 - AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora . Solução 1. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s	71
Figura 50 - Relação entre Ia e Ea com as velocidades de varredura para o material tratado termicamente a 850°C por 1 hora. a) Ia. b) Ea	72
Figura 51 - Relação de Ir e Er com a velocidade de varredura para o material tratado termicamente a 850°C por 1 hora. a) Ir. b) Er.	72
Figura 52 - Influência da velocidade de varredura na razão Ir/Ia para os dois picos de reativação do AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora.....	73

Figura 53 - Análise de EPR-DL para o aço UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	74
Figura 53: AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 10 horas e resfriado rapidamente com água.....	75
Figura 55: Análise por microscopia ótica do AISD UNS S32750. Aumento de 1000x. a) regiões longe da trinca; b)trinca propagada no material.....	76
Figura 56: AISD UNS S32750 tratado por 10 horas resfriado ao ar.....	76
Figura 57: Microscopia ótica para o AISD UNS S32750 tratado por 10 horas. a)aumento de 500x.b) aumento de 1000x.	77
Figura 58: Microestrutura do AISD UNS S32750tratado por 850°C por 10 horas por MEV. a)microestrutura com a presença de fases deletérias.Aumento de 2000x. b)região da propagação da trinca.Aumento de 1000x.	78
Figura 59: MEV para o AISD UNS S32750tratado por 10 horas e a imagem da quantificação	79
Figura 60– Imagem por MEV das regiões analisadas por EDS. a)aumento de 2000x. b)aumento de 8000x.	79
Figura 61: EDS para as fases deletérias encontradas no AISD UNS S32750. a)fase chi. b) fase sigma. c)austenita primária. d)austenita secundária. e)ferrita.	80
Figura 62 - AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 10 horas. Solução 1.a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s	83
Figura 63- Relação de Ia e Ea com a velocidade de varredura para o material tratado termicamente por 10 horas. a)Ia. b)Ea.....	83
Figura 64 - Relação de Ir e Er com a velocidade de varredura para o material tratado termicamente por 10 horas. a)Ir. b)Er.....	84
Figura 65 - Relação da razão Ir/Ia com a velocidade de varredura.	84
Figura 66: EPR-DL do UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 10 horas. a)velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.....	85
Figura 67: Avaliação da influência da velocidade de varredura e do tempo de tratamento em relação a razão Ir/Ia pra o AISD UNS S32750 tratado termicamente a 850°C.Solução 2.....	86
Figura 68: Microscopia ótica do AISD UNS S32750 como recebido tratado a 475°C por 50 horas. a) Aumento de 500x. b)Aumento de 1000x.....	88
Figura 69: MO da amostra nas regiões do centro da chapa.a)aumento de 500. b) aumento de 1000x.	89
Figura 70 - Análise de EPR-DL para UNS S32750 tratado a 475°C por 50 horas. Solução 1. a) velocidade de varredura de 1,67mV/s . b) velocidade de varredura de 3,0 mV/s. c) velocidade de varredura 6,0 mV/s.	90
Figura 71: Análise de EPR-DL para UNS S32750 tratado a 475°C por 50 horas.Solução 2. a) velocidade de varredura de 1,67mV/s . b) velocidade de varredura de 3,0 mV/s. c) velocidade de varredura 6,0 mV/s.	91
Figura 72: Microscopia ótica do AISD . a)aumento de 500x e b)aumento de 1000x.	92
Figura 73 - AISD UNS S32750 tratado a 475°C por 250 horas. Solução 1.a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	93
Figura 74: Análise de EPR-DL para o aço UNS S32750 tratado a 475°C por 250 horas. Solução 2. a)velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	94
Figura 75- Análise da razão Ir/Ia para os dois picos de reativação do AISD UNS S32750 tratado a 475°C por 250 horas.	96
Figura 76: Microestrutura do UNS S32750 solubilizado tratado por 50 horas nas regiões da superfície: a) aumento de 500x; b) aumento de 1000x.....	96
Figura 77 - UNS 31803 solubilizado e envelhecido a 475°C por 36 horas.....	97

Figura 78: Microestrutura do AISD UNS S32750 solubilizado e tratado por 50 horas nas regiões próximas ao centro: a) aumento de 500x; b) aumento de 1000x	97
Figura 79: Análise EPR-DL para o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado a 475°C por 50 horas. Solução 1. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	98
Figura 80: Análise EPR-DL para o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado a 475°C por 50 horas. Solução 2. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	100
Figura 81 - Valores de Ir/Ia versus tempo de envelhecimento para diversas temperaturas de tratamento.	101
Figura 82: Microestrutura do UNS S32750 solubilizada tratado por 250 horas	102
Figura 83 - AISD UNS 31803 solubilizado e envelhecido a 475°C por: a) 96 horas b) 360 horas.	102
Figura 84: MO do UNS S32750 solubilizado e tratado por 250 horas na região próxima ao centro da chapa	103
Figura 85: EPR-DL do AISD UNS S32750 solubilizado e tratado por 250 horas.Solução 1 . a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	104
Figura 86: EPR-DL do AISD UNS S32750 solubilizado e tratado por 250 horas.Solução 2. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	106
Figura 87 - Análise da razão Ir/Ia para os dois picos de reativação do AISD UNS S32750 solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas.....	107
Figura 88 - Efeito da solubilização e da velocidade de varredura nos valores de Ir/Ia. do AISD UNS S32750 tratado a 475°C por 250 horas. 1° pico de reativação.Solução 2.	108
Figura 89 - Microestrutura do AISD UNS S32760 sem tratamento térmico observada por MO. a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x.	109
Figura 90 - Microscopia por MEV para o AISD UNS S32760 sem tratamento térmico.	110
Figura 91: EPR-DL para o AISD UNS S32760 sem tratamento térmico. a) velocidade de 1,67mV/s. b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	111
Figura 92 - Microestrutura do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 1 minuto. a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x.	112
Figura 93 - Análise por MEV para o AISD UNS S32760 tratado por 1 minuto. a) Microestrutura por MEV. b) Espectro obtido por EDS para as inclusões na amostra.	112
Figura 94 - EPR-DL para o material tratado a 850°C por 1 minuto nas velocidades de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s.	113
Figura 95 - Microestrutura do AISD observada por MO. a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x.	114
Figura 96 - MEV do AISD UNS S32760 tratado por 10 minutos.....	115
Figura 97 - EPR-DL para o material tratado a 850°C por 10 minutos nas velocidades de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s.	116
Figura 98 - Microestrutura do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 1 hora observada por MO. a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x	117
Figura 99 - Microestrutura do AISD UNS S32760 analisadas por MEV. Aumento de 2000x.	117
Figura 100 - Região selecionada para o ensaio de EDS. a) aumento de 2000x. b) aumento de 8000x.	118
Figura 101 - EDS para as fases presentes no AISD UNS S32760 tratado por 1 hora. a) fase chi. b) fase sigma. c) ferrita. d) austenita primária. e) austenita secundária	119
Figura 102 - EPR-DL para o material tratado a 850°C por 1 hora. a) velocidade de 1,67mV/s. b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	121

Figura 103 - Microestrutura do AISD observada por MO tratado termicamente por 10 horas. a)Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x.	122
Figura 104 - Microestrutura do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 10 horas analisada por MEV e EDS. a)Aumento de 2000x.b)Aumento de 8000x.	122
Figura 105 - EDS das fases encontradas no AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 10 horas. a)Fase sigma. b)Fase chi. c)Austenita. d)Austenita secundária.	123
Figura 106 - EPR-DL com UNS S32760 tratado a 850°C por 10 horas. a)velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.	125
Figura 107: Avaliação da influência da velocidade de varredura e do tempo de tratamento em relação a razão Ir/Ia pra o AISD UNS S32760 tratado termicamente a 850°C.	126
Figura 108: Análise estatística do efeito do tempo de tratamento e do tipo de aço influenciando a razão Ir/Ia para a velocidade de 1,67mV/s.	127
Figura 109: Análise estatística do efeito do tempo de tratamento e do tipo de aço influenciando a razão Ir/Ia para a velocidade de 3,0 mV/s.	128
Figura 110: Análise estatística do efeito do tempo de tratamento e do tipo de aço influenciando a razão Ir/Ia para a velocidade de 6,0 mV/s.	128
Figura 111– Microestrutura do AISD observada por MO para AISD UNS S32760 solubilizado tratado a 475°C por 50 horas. a) Aumento de 500x. b)Aumento de 1000x.	129
Figura 113: EPR-DL para o material solubilizado tratado a 475°C por 50 horas nas velocidades de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s.	130
Figura 114 – Microestrutura do AISD UNS S32760 solubilizado a 475°C por 250 horas analisado por MO. a)Aumento de 500x. b)Aumento de 1000x.	131
Figura 114: EPR-DL com o AISD UNS S32760 solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas	132
Figura 115 – Análise da porcentagem de ferrita consumida no tratamento de 850°C em relação ao tempo e o AISD.	135
Figura 116 - Análise da porcentagem de ferrita consumida no tratamento de 475°C em relação ao tempo e o AISD.	135
Figura 117 - Região corroída pela solução 2.a)Aumento de 10000x. b) Aumento de 20000x.	136
Figura 118 - Estrutura por MEV da sigma eutetóide no material tratado a 850°C. Aumento de 1000x. a)detector SE. b)Detector BSE. Aumento de 2000x. c)detector SE. d)Detector BSE. Aumento de 5000x. e)detector SE. f)Detector BSE.	137
Figura 119 - Microestrutura do AISD analisado por MEV no modo BSE. a) aumento de 1000x. b)aumento de 2000x. c)aumento de 5000x. d)aumento de 10000x. e)aumento de 20000x.	138
Figura 120 - Microestrutura do AISD UNS S32750 corroída e analisada por MEV com detector MIX. a)Aumento de 2000x. b) Aumento de 5000x.	139
Figura 122 - Regiões corroídas e analisadas por EDS para o AISD tratado a 850°C por 10 horas	139
Figura 122 - EDS das fases encontradas no AISD UNS S32750 corroído.a)austenita secundária - ponto 1. b)fase sigma - ponto 1. c)austenita secundária - ponto 2. d)fase sigma – ponto 2.	140
Figura 124 - MEV da amostra corroída no primeiro pico de reativação no modo SE. a)Aumento de 5000x. b) Aumento de 10000x. c) Aumento de 25000x. d) Aumento de 50000x.	141
Figura 124 - Regiões corroídas e analisadas por EDS para o AISD tratado a 475°C por 250 horas	142
Figura 125 - Esquema de detecção da célula portátil nas regiões dos “clusters” de alfa linha.	143

Figura 126 - Microscopia obtida por MEV das amostras tratadas a 475°C por 250 horas e corroídas com a solução 2.a) Aumento de 2000x. b) Aumento de 5000x. c) Aumento de 10000x. d)Aumento de 25000x.	144
Figura 127–Relação dureza e tempo para o AISD UNS S32750 tratado termicamente a 850°C.	146
Figura 128 - Relação dureza e tempo para o AISD UNS S32760 tratado termicamente a 850°C.	147
Figura 129 - Relação dureza e tempo para o AISD UNS S32750 sem solubilização e tratado termicamente a 475°C.	149
Figura 130 - Relação dureza e tempo para o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente a 475°C.	149
Figura 131 - Relação dureza e tempo para o AISD UNS S32760 solubilizado e tratado termicamente a 475°C.	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação entre propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis com estrutura duplex e ligas austeníticas.	11
Tabela 2 - PRE de alguns dos aços inoxidáveis e suas composições químicas.....	13
Tabela 3: Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e suas características.....	16
Tabela 4 - Efeito da temperatura sobre a microestrutura do SAF 2507	22
Tabela 5 - Composição química dos AISD em estudo.....	41
Tabela 6 - Tempos e temperaturas de tratamentos térmicos.	43
Tabela 7 - Composição química para as fases do AISD SAF 2507 analisadas por EDS.....	68
Tabela 8 - Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora. Solução 1.....	71
Tabela 9 - Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora. Solução 2.....	74
Tabela 10: Composição média das fases analisadas por EDS para o tratamento térmico de 850°C por 10 horas.....	81
Tabela 11 - Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora. Solução 2.....	86
Tabela 12: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 1,67mV/s do AISD tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.....	95
Tabela 13: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 3,0mV/s do AISD tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.....	95
Tabela 14: Potenciais e correntes dos picos de ativação para a velocidade de 6,0mV/s do AISD tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.	95
Tabela 15: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 1,67mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 1.	104
Tabela 16: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 3,0mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 1.	105
Tabela 17 : Potenciais e correntes dos picos de ativação para a velocidade de 6,0mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 1.	105
Tabela 18: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 1,67mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.	105
Tabela 19: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 3,0mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.	105
Tabela 20: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 6,0mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.	106
Tabela 21 - Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 1 minuto.	114
Tabela 22 - Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 10 minutos.....	115
Tabela 23- Composições químicas médias obtidas por EDS para o AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 1 hora.....	120
Tabela 24: Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 1 hora.....	120
Tabela 25 - EDS para AISD UNS S32760 tratado por 10 horas.....	124

Tabela 26: Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 10 horas.	125
Tabela 27– Dados estatísticos do ANOVA para as velocidades de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s.	129
Tabela 28: Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32760 tratado a 475°C por 50 horas.	131
Tabela 29: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para o AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL.	133
Tabela 30 - Dados obtidos com ferritoscópio para os AISD em estudo.....	134
Tabela 31 - Composição por EDS das fases encontradas no AISD	140
Tabela 32 - Composição química por EDS das regiões corroídas no intervalo do primeiro pico de reativação.	143
Tabela 33 - Composição química por EDS da região corroída no intervalo do segundo pico de reativação.....	144
Tabela 34 – Dureza Vickers para o AISD UNS S32750 tratado termicamente a 850°C.....	145
Tabela 35 - Dureza Vickers para o AISD UNS S32760 tratado termicamente a 850°C.....	146
Tabela 36 - Dureza Vickers para o AISD UNS S32750 tratado termicamente a 475°C.....	148
Tabela 37 - Dureza Vickers para o AISD UNS S32760 tratado termicamente a 475°C.....	150

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais fontes de energia no mundo é o petróleo, este é um recurso natural que é utilizado como matéria prima para a produção de diversos produtos nos mais variados ramos industriais. Atualmente a produção de petróleo no Brasil chega a 1,94 milhão de barris por dia e tende a aumentar com as descobertas de novas reservas.

O petróleo presente no reservatório possui um alto grau de corrosividade devido à presença de dióxido de carbono (CO_2) e sais como cloreto de sódio. Deste modo os materiais que deverão ser empregados em plataformas, navios-tanque e outros equipamentos devem possuir uma alta resistência à corrosão e resistência mecânica, a fim de que o petróleo possa ser extraído, processado e transportado com segurança, sem que haja qualquer dano para a sociedade e ao meio ambiente.

Muitos materiais foram desenvolvidos com características de boa resistência à corrosão e boa resistência mecânica, dentre eles tem-se os aços inoxidáveis duplex (AID) e super duplex (AISD) que suportam a agressividade dos fluidos em meios corrosivos sem perder suas características de boa resistência mecânica e boa resistência a corrosão e que estão sendo introduzidos na indústria de petróleo e gás.

Internacionalmente, a aplicação desse material tem um papel importante economicamente, pois influi diretamente nos custos, pois os AID e AISD possuem uma menor quantidade de níquel (4 a 7% de Ni) e os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) possuem mais de 10% de níquel em sua composição, há então uma economia no custo do material, porém nacionalmente a utilização desse aço ainda é bastante cara, pois como este não é fabricado no Brasil na quantidade suficiente para a demanda exigida, é necessário importá-lo, elevando assim o preço na sua utilização.

Quando o AISD está exposto a temperaturas entre 300 °C a 1000°C devido suas condições de operação, ciclos térmicos de soldagem, envelhecimentos térmicos ou tratamentos térmicos, esses aços sofrem um reaquecimento que propiciam a formação de fases secundárias como a fase sigma e a fase chi que diminuem as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, deixando o material susceptível à formação de falhas como trincas, que se propagam no material e o danificam.

Essa queda na resistência à corrosão ocorre devido ao roubo de cromo da matriz do material, diminuindo então a quantidade de cromo necessária para a formação da camada passivadora que protege o aço. Também quando o material permanece

durante longo tempo de exposição na temperatura entre 350°C a 550°C esses aços que contem ferrita sofrem uma fragilização conhecida como fragilização a 475°C que reduz drasticamente a resistência ao impacto e compromete a resistência à corrosão.

No dia-a-dia de unidades de produção e processamento de petróleo, uma preocupação constante é a avaliação e o monitoramento da degradação microestrutural sofrida pelos materiais durante operação. Isto se deve ao fato de muitos equipamentos operarem em condições de pressão e temperatura capazes de favorecer transformações de fases prejudiciais às propriedades dos aços.

As técnicas utilizadas na detecção em aços, em especial os AISD estão determinadas pelas normas ASTM A923 em que consiste a análise por com ataque de NaOH, análise com Charpy e análise de corrosão com cloreto férrico. Esses ensaios são destrutivos e não indicados para a análise em campo nos equipamentos industriais.

A grande demanda por técnicas que consigam detectar e determinar o grau de susceptibilidade à corrosão em aços inoxidáveis, devido a processos de degradação microestrutural, motivou o desenvolvimento de um projeto pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem da Universidade Federal do Ceará que resultou na construção de uma célula portátil para a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética (polarização cíclica com duplo loop), do inglês, DL-EPR (Double Loop Electrochemical Potentionkinetic Reactivation), ou também conhecida como polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC). (RELATÓRIO TÉCNICO UFC-PETROBRAS, 2007).

A célula desenvolvida pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem da UFC foi inicialmente elaborada para a detecção da sensitização causada por carbonetos de cromo, principalmente pela presença de Cr_{23}C_6 em AIA. O sucesso desta técnica não destrutiva em campo tem motivado a expansão dessa técnica de análise para outros materiais e fenômenos de precipitação. Dentro desse contexto, uma nova linha de pesquisa se estabeleceu buscando utilizar esta célula eletroquímica portátil para a detecção de outras formas de degradação.

Assim, pretende utilizar a célula eletroquímica portátil desenvolvida no Laboratório de Engenharia de Soldagem da UFC para estudar a detecção da susceptibilidade a corrosão causada pelas precipitações da fase α' (fragilização 475°C), fase sigma (σ) e/ou fase chi (χ) em aços inoxidáveis super duplex, bem como avaliar a cinética de precipitação destas fases em materiais de base para a soldagem de chapas laminadas do AISD UNS S32750 e em tubos do AISD UNS S32760.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar a susceptibilidade à corrosão devido a precipitação de fases deletérias do tipo sigma (σ), chi (χ) e alfa linha (α') nos aços inoxidáveis super duplex UNS S32750 (SAF 2507) e UNS S32760 (Zeron 100) utilizando uma célula portátil eletroquímica de reativação potenciocinética (EPR) desenvolvida pelo ENGESOLDA.

2.2 Objetivos específicos

- Tratar termicamente os AISD em estudo, para precipitar as fases deletérias de interesse, e estudar o efeito do tempo de tratamento para a precipitação dessas fases;
- Determinar e avaliar os parâmetros no ensaio de EPR, tais como a velocidade de varredura e eletrólitos, para a detecção da susceptibilidade à corrosão causada pela a precipitação de fases secundárias nos AISD analisados;
- Identificar e quantificar a fração volumétrica das fases deletérias formadas e correlacionar com os resultados do ensaio de EPR
- Avaliar as propriedades mecânicas através do ensaio de dureza vickers correlacionando com a microestrutura;
- Correlacionar as fases deletérias e os resultados obtidos no ensaio de EPR, avaliando a influência dos parâmetros: tempo de tratamento, tipo de AISD, velocidade de varredura e razão Ir/Ia.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Inoxidáveis

Os aços denominados inoxidáveis são materiais resistentes a descoloração, e devido a essa característica foram denominados de “Stainless Steel” que significa “aço que não mancha”. Possuem propriedades importantes como um ciclo de vida longo, uma ampla faixa de resistência e ductilidade, boa fabricabilidade e soldabilidade, baixo custo na manutenção.

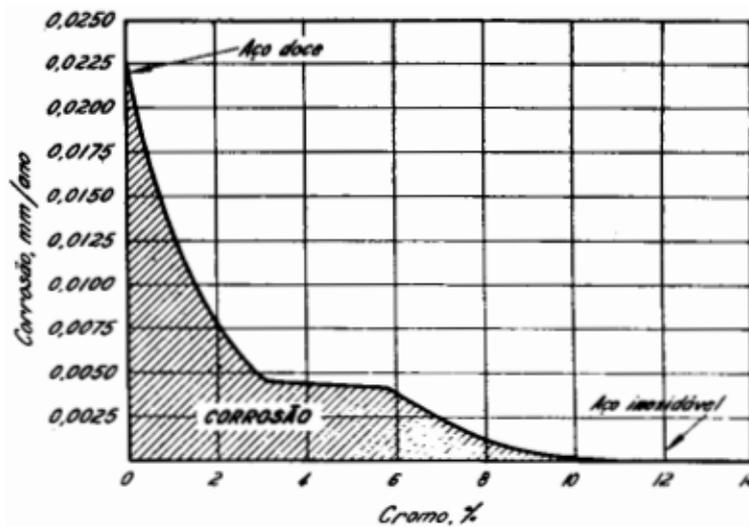
Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que devem conter na sua composição química no mínimo o valor de 10,5% de cromo (GUNN,2003), podendo alguns aços inoxidáveis possuir teores de cromo superiores a 30%, em que essa quantidade de cromo depende das propriedades que são desejáveis para o material

O cromo é o principal elemento presente nesse aço e tem como efeito benéfico proporcionar maior resistência a corrosão à liga, a qual é conseguida através da reação do cromo do material com o ar atmosférico, ou ainda outro meio oxidante, em que forma-se uma fina camada de óxido de cromo na superfície do aço que é estável e resistente, tornando-a passiva e protegendo o metal contra o ataque de diversos meios corrosivos.

Além dos elementos principais tais como: ferro e cromo, há a adição de outros elementos como: níquel, carbono, manganês, nitrogênio, alumínio, molibdênio, nióbio, titânio que podem ser resultantes do processo de fabricação ou adicionados intencionalmente para facilitar a fabricação e/ou melhorar certas propriedades. Alguns elementos são indesejáveis, a exemplo do enxofre e do fósforo, pois formam compostos com baixo ponto de fusão, levando à trinca a quente. Porém o enxofre pode ser adicionado em algumas situações e em pequenas quantidades para melhorar a usinabilidade dos aços.

Na Figura 1 é possível perceber o efeito da passividade dos aços-cromo expostos por 10 anos a um ambiente industrial. Observa que o aumento da quantidade de cromo presente no aço está relacionado com o aumento da resistência a corrosão do mesmo, devido a diminuição na taxa de corrosão, resultando numa condição de imunidade total ao ataque do meio corrosivo para os teores de cromo superiores a 10%.

Figura 1 - Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo exposto por 10 anos a uma atmosfera industrial



FONTE: CHIAVERINI, 2005.

A presença dessa fina camada passivadora de óxido de cromo garante também nesses aços uma boa resistência à oxidação, mesmo em condições de alta temperatura, na qual algumas ligas de cromo com teor entre 25 e 30% podem ser utilizados em temperaturas como 1000°C, garantindo boas propriedades ao material (LIPPOLD, 2005).

O Níquel é outro elemento que tem função importante na composição química dos aços inoxidáveis, pois é um excelente formador de austenita, melhora a resistência à corrosão em meios não oxidantes, a tenacidade e a soldabilidade do material.

3.1.2 Classificação dos Aços Inoxidáveis

A variação da composição dos elementos de liga nesses aços aumentam ou diminuem uma determinada propriedade, o que gera uma vasta empregabilidade dos aços inoxidáveis, surgindo assim a necessidade de identificação dos mesmos. Foi criado então, um sistema de numeração do *Unified Numbering System* (UNS), desenvolvido por organizações internacionais de normatização, tais como a *Society of Automotive Engineers* (SAE), a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e a mais comum no Brasil, a *American Iron Steel Institute* (AISI). (ASM 1987 e SEDRIKS 1996)

Os aços inoxidáveis são classificados em 5 tipos em função da sua microestrutura são estes: aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis duplex, aços inoxidáveis martensíticos e aços inoxidáveis endurecidos por precipitação.

- Aços Inoxidáveis Ferríticos (AIF): são ligas de Fe-Cr com microestrutura à temperatura ambiente composta pela fase ferrita α , mesmo submetida a qualquer velocidade de resfriamento, onde sua estrutura cristalográfica é a cúbica de corpo centrado (CCC). Contém teores que variam entre 10,5 e 30% de cromo em sua composição, com valores residuais de elementos austenitizantes como o níquel, nitrogênio e carbono. Sua estrutura ferrítica pode causar problemas de ordem metalúrgica, o que influencia o comportamento quanto à resistência a corrosão, como: precipitação de fases intermetálicas, transição dúctil-frágil e fragilidade a 475°C, crescimento de grão, entre outros. (SINVAL et al, 2005 e CHIAVERINI 2005)
- Aços Inoxidáveis Austeníticos (AIA): São ligas de Fe-Cr-Ni, somada a presença de Mn (2% min.), sendo sua estrutura cristalográfica cúbica de face centrada (CFC) devido à fase austenita γ , que se estende até a temperatura ambiente. Esses aços não são magnéticos, possuem condutividade térmica baixa e expansão térmica alta, resultando em maiores problemas de soldagem, sendo que podem sofrer sensibilização ao serem submetidos à elevadas temperaturas e sucessivamente corrosão intergranular quando expostos em meios agressivos. (CHIAVERINI, 2005 e SEDRIKS 1996)
- Aços Inoxidáveis Duplex (AID): São aços caracterizados por apresentarem uma estrutura bifásica ferrítico-austenítico geralmente na proporção 1:1, o que determina uma menor propriedade magnética, devido presença de elementos estabilizadores da fase ferrita e austenita. Possuem uma boa resistência à corrosão sob tensão fraturante, principalmente em meio contendo cloreto, que é superior comparativamente à liga austenítica, uma melhor tenacidade e ductilidade em relação à ferrítica, e propriedades mecânicas até duas vezes maiores que aquelas dos aços inoxidáveis austeníticos, o que os torna extremamente atrativos ao mercado de plataformas offshores. Como limitação, necessita de um elevado controle de parâmetros para soldagem afim de se evitar grandes desequilíbrios entre as fases existentes. (DILON 1995, ASM 1999).
- Aços Inoxidáveis Martensíticos (AIM): São materiais ferro-magnéticos que apresentam uma estrutura cristalográfica tetragonal de corpo centrado (TCC). Seus teores de Cr entre 11,5% e 18% e maiores graus de Carbono (0,1 a 1,2%), conferem elevada dureza após tratamento térmico por têmpera, de tal maneira que a martensita seja o seu

constituente principal. A medida em que eleva-se o teor de C, aumenta-se sua resistência ao desgaste abrasivo, porém com uma perda considerável em ductilidade e tenacidade. (CHIAVERINI, 2005; SEDRIKS 1996)

- **Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação:** São ligas Fe-Cr-Ni que se caracterizam por poderem ter suas propriedades mecânicas melhoradas a partir de tratamento de envelhecimento. Este tipo de aço apresenta normalmente um teor de 10 a 30% de Cr em sua composição química, além de 4% a 20% de Ni. O processo de envelhecimento por precipitação envolve a formação de fases intermetálicas, que durante a deformação, impedem a movimentação de discordâncias aumentando a resistência mecânica e, em pequena escala, reduzindo a resistência à corrosão. (CHIAVERINI, 2005; ASM, 1999)

A seleção de aços inoxidáveis deve ser baseada na resistência a corrosão, nas características de fabricação, na disponibilidade, nas propriedades mecânicas em faixas específicas de temperatura e no custo do produto. No entanto, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas são os fatores mais importantes na seleção dos aços inoxidáveis (Metals Handbook, 2002).

A maioria dos aços inoxidáveis possui uma boa soldabilidade, porém é necessário analisar os efeitos térmicos que a soldagem pode causar no material. Uma alteração na microestrutura do metal de solda e da zona afetada pelo calor pode ocasionar a formação de fases intermetálicas, crescimento de grão, segregações de liga e impurezas que diminuem as propriedades e o desempenho desejáveis desses materiais (RAMIREZ - LONDONO, 1997).

Os materiais em estudo desse trabalho são os aços inoxidáveis superduplex que ultimamente vêm-se destacando na indústria de petróleo e outros ramos industriais devido a suas características de boa resistência mecânica e de corrosão em ambientes com um alto grau de corrosividade.

3.2 Aço Inoxidável Duplex (AID)

Os aços inoxidáveis duplex são aços que foram desenvolvidos e aplicados no ramo industrial devido as suas propriedades mecânicas e por proporcionar uma maior resistência a corrosão em ambientes extremamente corrosivos. São baseados no sistema Fe-Cr e possuem tipicamente em sua composição química: 18,5 a 29% de Cr, 5 a 10% de Ni; e

menos que 0,03% de C, podendo ainda possuir pequenas adições de nitrogênio, molibdênio, tungstênio e cobre (NILSSON, 2007).

A principal característica desses aços é a presença de duas fases em sua microestrutura, sendo estas ferrita (α) e austenita (γ). Estas fases encontram-se geralmente na forma de lamelas alternadas com proporções aproximadamente iguais (NILSSON, 2007). A combinação dessas fases de forma balanceada proporciona a esse material, propriedades como alta resistência à corrosão sob tensão e à corrosão intergranular, ótimas resistência mecânica e tenacidade, e boa soldabilidade (GIRALDO, 2001). Essas características o tornaram interessante para aplicações industriais e seu uso tem aumentado nas indústrias de petróleo, indústrias químicas e de energia elétrica. (VILLALOBOS; ALBITER; MALDONADO, 2009)

Esse material torna-se também atrativo devido ao fator econômico, em que possui uma menor quantidade de níquel em sua composição quando comparado com os aços inoxidáveis austeníticos (AIA). O níquel possui um custo elevado que segundo dados apresentados na Figura 2, é estimado por volta de 31,4 mil reais por tonelada, e aumenta o valor do custo do aço de acordo com sua proporção na composição do mesmo, enquanto que o ferro tem o valor de 3,05 reais por tonelada métrica de minério. (The World Bank)

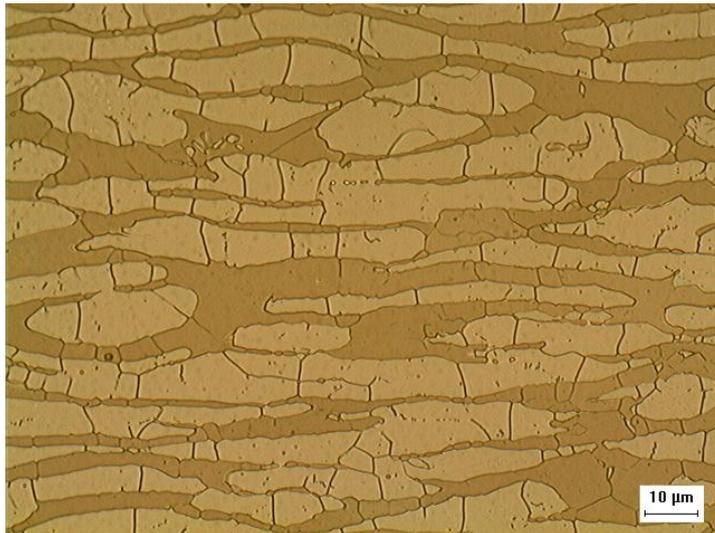
Figura 2- Preço Mensal do Níquel por tonelada.



FONTE: THE WORLD BANKk.

A microestrutura típica do aço inoxidável duplex na condição laminada e recozida é formada por lamelas alternadas de ferrita (α) e austenita (γ), como pode ser observado na Figura 3, cuja microestrutura depende da composição química da liga, do tratamento termomecânico, da velocidade de resfriamento, entre outros fatores.

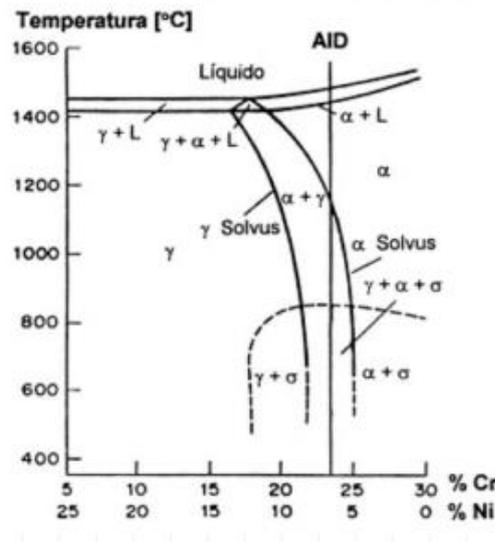
Figura 3 - Microestrutura típica do aço inoxidável duplex UNS S32750. Aumento de 1000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Dependendo dos valores de cromo e níquel no aço pode-se determinar o tipo de fase que se formará durante o resfriamento do material. O diagrama Fe-Cr da Figura 4 apresenta uma liga com 70% de ferro. Através desse diagrama podemos observar que a solidificação do AID primeiramente de forma ferrítica, mas em outros teores de ferro e outros elementos podem alterar o modo de solidificação formando ferrita, austenita e outras fases deletérias.

Figura 4- Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni



FONTE: MENEZES, 2005.

Na Figura 4, para as concentrações de Cr e Ni do AID especificadas é possível perceber que após cruzar a linha *liquidus*, ocorre o início da formação de ferrita até que esta fase se forme completamente após cruzar a linha *solidus*. Durante o resfriamento, por volta de

1200°C, atinge-se o ponto de solvus da ferrita em que se inicia a transformação parcial de ferrita em austenita e essa transformação progride até que ocorra o balanço de aproximadamente de 50% para cada fase, formando assim a microestrutura duplex que é característica dessa categoria de aço.

De acordo com o tempo de resfriamento, processamento termomecânico e a composição do aço, além de alterar o balanço microestrutural em que se poderá obter diversas configurações de aços duplex, também poderá ocorrer a formação de outras, como por exemplo, a fase sigma, e assim resultar no desequilíbrio das proporções dessas fases primárias. Como pode ser observada no diagrama da Figura 4, em que as fases ferrita, austenita e sigma coexistem na temperatura de 800°C.

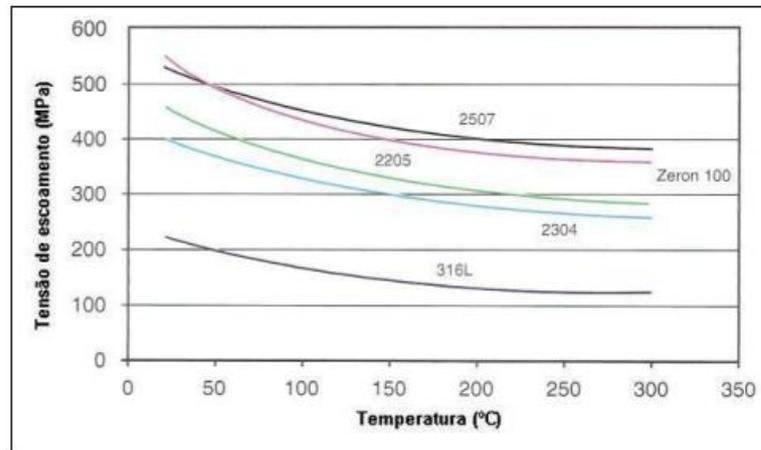
Qualquer alteração posterior nestas frações volumétricas, causadas pelo processamento do material pode reduzir as propriedades destes aços. (SOLOMON, 1982). Logo é importante ajustar a composição do aço e a velocidade de resfriamento, visto que se o resfriamento ocorrer rapidamente não haverá tempo para que seja produzida a austenita na quantidade necessária para que haja o balanço das fases, e conseqüentemente formação do AID. Por outro lado, se o resfriamento for lento haverá maior tempo para a transformação da fase ferrita em fase austenita, gerando uma quantidade de austenita bem superior que a da ferrita, e ainda a tendência de formação de fases intermetálicas como a fase sigma.

3.2.1 Propriedades Mecânicas dos AID

As propriedades mecânicas dos AID resultam da combinação da composição química e das propriedades da ferrita e da austenita (SOLOMON e DEVINE, 1983). A maioria dos AID possuem uma boa tenacidade e ductilidade, mas sofrem uma transição dúctil-frágil quando submetidos a baixas temperaturas, tornando-os inapropriados para aplicações em temperaturas criogênicas (KARLSSON, 1999).

Os AISD possuem uma resistência ao escoamento significativamente maior que os aços inoxidáveis austeníticos. Este fato pode ser observado na Figura 5, que apresenta a comparação da tensão de escoamento típico dos AID com os AIA no intervalo de 25°C a 300°C, em que essa tensão diminui com a temperatura, mas mesmo assim se mantém mais elevada, (quase o dobro) do que para o AIA AISI 316L.

Figura 5- Comparação da tensão de escoamento dos AISD com o AIA AISI 316L entre a temperatura ambiente e 300°C.



FONTE: PARDAL apud IMO, 2009.

Na Tabela 1 são apresentados os valores dessas propriedades mecânicas em comparação com outros aços inoxidáveis. Observa-se que o limite de escoamento dos AID é mais alto se comparado com o dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos (quase o dobro) e apresentam alta resistência à tração quando comparados aos demais, além de alongamento de até 25%.

Tabela 1- Comparação entre propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis com estrutura duplex e ligas austeníticas.

AISI/UNS	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência a tração (MPa)	Alongamento Mínimo (%)	Estrutura
430	205	415	20	Ferrita
444	275	415	20	Ferrita
304	205	515	40	Austenita
316L	205	515	35	Austenita
S 32750	550	795	15	Duplex
S 32760	550	750	25	Duplex

FONTE: BATISTA, 2012 ; SOUZA, 2004

Essas combinações de propriedades são influenciadas pelo balanço microestrutural ferrita/austenita. Como a austenita é uma fase mais dúctil, porém com alto poder de encruamento, um acréscimo em sua quantidade reduz o limite de escoamento e aumenta o limite de resistência à tração (ESTEBAN e GUTIERREZ, 2007).

No entanto, a ferrita é uma fase mais dura que a austenita, logo uma maior quantidade desta fase no aço, ocasionada pelo desbalanceamento de fases em uma soldagem por exemplo, pode resultar em um aço com um menor limite de resistência à tração, ou seja, menos resistente, e conseqüentemente poderão surgir trincas. (ESTEBAN e GUTIERREZ, 2007).

Para condições de deformação em temperaturas elevadas, a matriz ferrítica torna-se muito dúctil e macia devido ao fenômeno de recristalização dinâmica durante a deformação em altas temperaturas. Nestas condições a austenita passa a ser a fase mais dura e resistente, sendo o aumento da sua fração volumétrica na microestrutura do aço o responsável pelo aumento da resistência mecânica e redução da ductilidade. (BALANCIN et al., 2000)

3.2.2 Resistência a corrosão dos AID

A formação de pites é uma forma de corrosão localizada, que continua produzindo cavidades a partir da superfície e, é um caso extremo onde áreas muito pequenas da superfície metálica são atacadas, enquanto a parte principal da superfície permanece não afetada. Geralmente ocorre em soluções de cloreto, haleto ou brometo (RAMANATHAN, 1992).

O pite é extremamente prejudicial aos equipamentos, pois embora a perda de massa seja pequena, as perfurações ou fraturas podem ocorrer em pequeno período de utilização do equipamento. A presença de pites pode não só provocar 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, 1996).

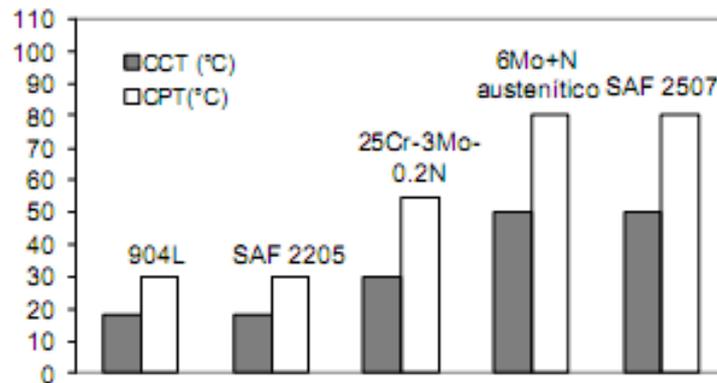
A resistência à corrosão localizada dos AID é superior a dos aços inoxidáveis austeníticos, sendo função da resistência a corrosão localizada das fases que o compõem (α/γ), sendo que há uma influência tanto da razão α/γ do aço como da composição química de cada uma das fases. (COMBRADE et al, 1991)

Um das formas de se avaliar a presença da formação de pites é através da temperatura crítica de corrosão por pite (CPT), em que quanto maior for essa temperatura mais resistente será o material a esse tipo de corrosão localizada.

Na Figura 6 é mostrada a temperatura crítica de corrosão por pite (CPT), e a temperatura de corrosão em frestas (CCT) de vários AID comparados com AIA. Têm sido reportado por alguns autores que os AID aplicados em ambientes altamente corrosivos de

indústrias químicas foram os aços que obtiveram o melhor desempenho na resistência a corrosão. (GIRALDO, 2001)

Figura 6- Temperatura crítica de pite (CPT) e temperatura de corrosão em frestas (CCT) em 6% FeCl₃(similar ao ensaio ASTM G48).



FONTE: GIRALDO apud DELBLANC et. al, 2001

Por possuírem boa resistência à corrosão por pites, esses aços são utilizados principalmente em ambientes contendo íons cloreto, cuja a resistência a esse tipo de corrosão pode ser calculado pelo PRE (Pitting Resistance Equivalent), que é definido pela equação (1), a qual relaciona a temperatura máxima para causar a corrosão por pites com a concentração de elementos de liga como o cromo (Cr), o molibdênio (Mo) e o nitrogênio (N). (GUNN,2003).

$$PRE = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (1)$$

A equação 1, derivada empiricamente, é a mais empregada e pode tomar diversas formas. Entretanto, de acordo com GUNN(2003) devido à introdução de tungstênio em algumas ligas, o PRE de alguns AID são determinados pela equação (2):

$$PRE = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16(\%N) \quad (2)$$

Na Tabela 2 são apresentados os PRE's para alguns aços inoxidáveis calculados pela equação 1.

Tabela 2 - PRE de alguns dos aços inoxidáveis e suas composições químicas

AISI/UNS	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%Cu	%W	PRE
316L	17	11	2,2	-	-	-	24
S31803	22	5	3	0,15	-	-	35
S32750	25	7	4	0,3	-	-	43
S32760	25	7	3,5	0,25	0,7	0,7	40,55

FONTE: FRANCIS et. al, 1999.

3.3 Classificação dos AID

Ao longo do tempo foram propostas e estabelecidas formas de se classificar os diferentes tipos de aços inoxidáveis com estrutura duplex. NILSON (1992) foi o primeiro a classificar o AID em quatro tipos diferentes de aços inoxidáveis duplex, sendo estes:

- **Baixa liga:** Essencialmente são AID de baixo custo e livres de molibdênio do tipo 23Cr – 4Ni- 0,1 N. Foram projetados para substituir os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316 em aplicações nas quais são requeridas uma melhores resistência à trincas de corrosão sob tensão. Muito usados para fins de construção, possuem valor de PRE de aproximadamente 25.

- **Média liga:** São A.I.D do tipo 22Cr- 5Ni- 3Mo- 0,17N, em que a resistência à corrosão se situa entre o AISI 316 e os aços superaustenítico com 6% Mo +N. Apresentam em geral valores de PRE de 30-35.

- **Alta liga:** A.I.D com 25 %Cr e variações no teor de molibdênio e de nitrogênio, e as vezes com adição de cobre e tungstênio. Usados para aplicações mais exigentes, especialmente em termos de resistência à corrosão. Possuem os valores PRE compreendidos entre 35-39.

- **Super A.I.D.:** A.I.D do tipo 25Cr-7Ni-3,7Mo-0,27N tendo valores do PRE maior do que 40. Inclui ligas especiais em ambientes extremamente agressivos, entre outros.

Porém com os estudos e o desenvolvimento de novas ligas, através de alterações nas composições químicas dos aços e adição de alguns elementos de liga, tornou-se necessário uma nova classificação que também leva em consideração a composição química da liga, mas se baseia efetivamente no valor do PRE.

- **Lean Duplex:** Esse tipo de aço são AID comum menor teor de elementos de liga como Cr, Ni e Mo, com teor de molibdênio muito baixo ou até residual. Possuem PRE com valores de 23 a 28. Tem como características a excelente combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas, tendo um limite de escoamento aproximadamente duas vezes superior aos aços austeníticos, permitindo sua aplicação em espessuras mais finas.(CALLIARI, 2007)

- **Duplex:** Nessa classificação estão os aços com teor de elementos de liga maior que o *lean duplex*, estes materiais possuem o PRE com valores entre 35 até 40. Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos comuns AISI 304L AISI 316L e aços inoxidáveis superausteníticos com 5 a 6% de molibdênio.(PARDAL, 2009)

- Super Duplex: Nessa classe, os AID possuem uma maior quantidade de elementos de liga, elevando o número do PRE para valores maiores que 40 até 49. Apresentam elevada resistência à corrosão que é comparável com a dos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio. (PARDAL, 2009)

- Hiper Duplex: Foram desenvolvidos recentemente com base em maiores exigências de resistência à corrosão por pites. Estes apresentam PRE maior que 49, devido a adição de elementos de liga, e com resistência à corrosão e estabilidade estrutural maior que os AISD como UNS S32750.(PARDAL, 2009)

3.4 Fases Deletérias

Diferentemente dos aços austeníticos, que são frequentemente usados nas aplicações de alta temperatura, os AISD não são recomendados em aplicações nas quais as temperaturas sejam superiores a 250 °C e inferiores a -50°C Isso deve-se a dois fatores:

- a) A ferrita possui tenacidade reduzida em baixas temperaturas devido à transição dúctil-frágil sofrida por esta fase;
- b) Em temperaturas superiores à 250°C podem ocorrer precipitações de fases que provocam fragilização e redução da resistência à corrosão (MORENO,2004).

Além disso, a ferrita é enriquecida com cromo e molibdênio que são conhecidos por promover a formação de fases intermetálicas. Há também o fato que a solubilidade da ferrita diminui com a diminuição da temperatura, aumentando a probabilidade de precipitação durante o tratamento térmico. (MORENO,2004)

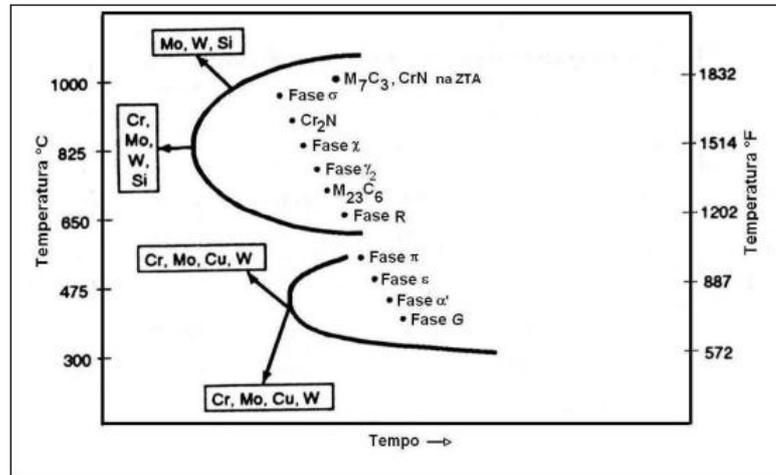
Assim, além das fases ferrita (α) e austenita (γ), podem precipitar outras fases secundárias indesejáveis quando o material está exposto a temperaturas entre 300 a 1000°C, devido suas condições de operação, ciclos térmicos de soldagem, envelhecimentos térmicos ou tratamentos térmicos.

Na faixa de temperatura de 250-500 °C ocorre a precipitação da fase alfa linha (α') que acarreta uma fragilização na fase ferrita, prejudicando as propriedades mecânicas e de resistência a corrosão do material. Essa precipitação ocorre quando o material é exposto a longos períodos de tempo nessa faixa de temperatura.

Estas fases deletérias reduzem tanto as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade do material, assim como diminuem a resistência a corrosão. (RAMIREZ - LONDONO,1997). A Figura 4 mostra o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) esquemático destas fases deletérias sendo estas: fase sigma (σ), Cr_2N , CrN , austenita

secundária (γ_2), fase chi (χ), fase R, fase π , carbonetos de cromo do tipo Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 , entre outras.

Figura 7 - Diagrama TTT esquemático de precipitação de fases secundárias nos AIDs.



FONTE: DAVIS, 1996.

Dentre as fases deletérias mostradas no diagrama apresentado na Figura 7, as que apresentam um efeito de fragilização mais acentuado são: a fase α' (fragilização 475°C), a fase sigma (σ), a fase chi (χ), os carbonetos de cromo (M_7C_3 , M_{23}C_6), os nitretos de cromo (Cr_2N , CrN) e a austenita secundária (γ_2). A fórmula química e o intervalo de temperatura das fases observadas nos aços inoxidáveis duplex estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e suas características

Precipitado	Fórmula química	Intervalo de temperatura (°C)
σ	Fe-Cr, Fe-Cr-Mo	600 a 1000
Nitreto de Cromo	Cr_2N	700 a 900
χ	$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$	700 900
M_7C_3	M_7C_3	950 a 1050
R	Fe-Cr-Mo	550 a 800

FONTE: KARLSSON et al ,2000.

Certamente, a fase mais importante para a faixa de temperatura mais alta é a fase sigma, por causa da sua grande fração de volume. Contudo, o efeito de outras fases tais como fase chi, austenita secundária, nitretos de cromo não podem ser desprezadas. (NILSON, 1993).

3.4.1 Fase Sigma (σ)

Trata-se de uma fase frágil e bastante dura, com dureza de 900 a 1000 Vickers (RAMIREZ - LONDONO, 1997), estrutura tetragonal e cinética de formação lenta. A fase sigma é composta basicamente por Fe-Cr, mas o molibdênio pode participar de sua formação no caso dos AID e AISD. Adições de tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também promovem a formação de sigma (DAVIS, 1994).

Forma-se no intervalo de temperatura de 600 a 1000, conforme foi mostrado na Tabela 3, podendo variar a faixa de temperatura e o tempo de precipitação dependendo da composição química da liga. É uma fase intermetálica muito relevante, pois aparece em maior quantidade durante a soldagem e afeta negativamente as propriedades mecânicas e a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis.

Em geral, é necessária a presença de ferrita para que haja a precipitação dessa fase, primeiramente por a fase ferrita possuir um teor mais elevado de Cr e Mo, que são elementos formadores da fase σ e que aceleram a sua formação. Também por essa fase se formar principalmente pela decomposição eutetóide da ferrita em sigma mais austenita secundária. Além disso, a difusão de elementos formadores de sigma, particularmente o cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita (LANGEBORG, 1991) facilitando a precipitação, pois a fase ferrítica é mais rica nos elementos cromo e molibdênio que são necessários para a formação desta fase deletéria.

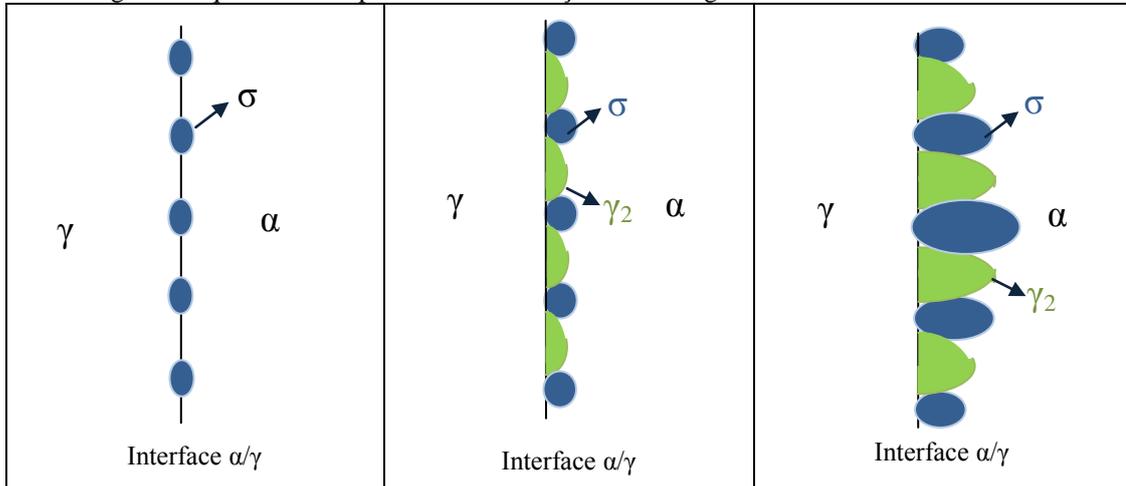
A fase sigma nucleia na interface ferrita/austenita nos períodos iniciais de envelhecimento e cresce preferencialmente consumindo a fase ferrita (MAGNABOSCO, 2005). Também pode se formar na austenita em torno da austenita secundária (REED et al, 1999) e em alguns casos está associada com precipitados de Cr_2N .

Existem três maneiras possíveis para que ocorra a formação da fase sigma. A primeira delas é a nucleação e o crescimento a partir da ferrita, que está presente no aço inoxidável, de forma contínua ou descontínua. A ferrita se transforma em sigma e ferrita pobre em cromo e molibdênio. Esta ferrita pobre em seus elementos estabilizadores pode tornar-se rica em níquel (elemento estabilizador da austenita) e ficar instável, transformando-se em austenita secundária (γ_2), denominada assim por apresentar composição química diferente da austenita original (WAGNER e ZWILLING, 1984), com valor de PREN inferior a matriz, tipicamente 36 em vez de 42 para um AISD.

Outro mecanismo é a nucleação e crescimento de sigma que ocorre durante envelhecimento térmico do aço inoxidável duplex nas faixas de temperatura que propicia sua

formação, ocasionando a decomposição eutetóide de ferrita em fase sigma e austenita secundária. Um esquema com esse processo de formação é apresentado na Figura 8, em que o precipitado cresce e direçõa a fase ferrita.

Figura 8 - Diagrama esquemático do processo de nucleação da fase sigma e austenita secundária.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

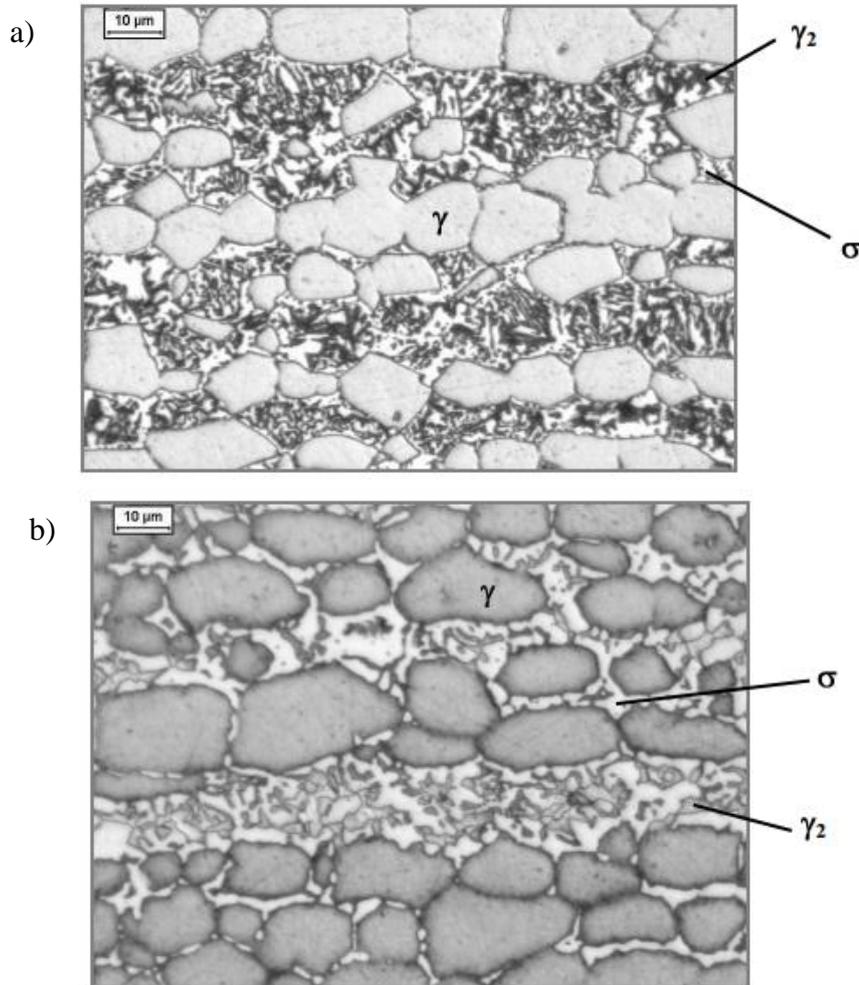
Essa decomposição eutetóide de ferrita em fase sigma e austenita secundária pode se dar em morfologia lamelar, que ocorre em temperaturas mais baixas, ou morfologia divorciada, que ocorre em temperaturas mais altas.(BRANDI e PADILHA, 1990).

A diferença entre as decomposições eutetóide lamelar e eutetóide divorciada está na morfologia em que se observa a fase sigma. Na decomposição lamelar há crescimento cooperativo de sigma, formando lamelas das fases sigma e austenita dentro da estrutura da ferrita, usando o cromo cedido pela ferrita. (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007). Na decomposição eutetóide divorciada, sigma aparece em partículas isoladas e bem distribuídas na estrutura do aço inoxidável, envoltas pela austenita.

Na Figura 9, temos a imagem dos dois tipos de sigma eutetóide obtidos em diferentes tratamentos térmicos com o UNS S32750: a fase sigma eutetóide lamelar (Figura 9a) e a fase sigma eutetóide divorciada (Figura 9b). Em ambos os casos há a presença da austenita secundária e a ferrita presente no material foi totalmente consumida para a formação das fases deletérias.

O terceiro mecanismo de formação de sigma é a partir da estrutura da fase austenita: após o consumo total da ferrita da estrutura, a fase sigma continua precipitando na estrutura da austenita, uma vez que esta fase também possui os elementos cromo e molibdênio.

Figura 9 - a)Sigma eutetóide lamelar formada pelo envelhecimento a 700°C por 96 horas. b)Sigma eutetóide divorciada obtido pelo envelhecimento a 900°C por 12 horas. Ataque com Behara modificado.

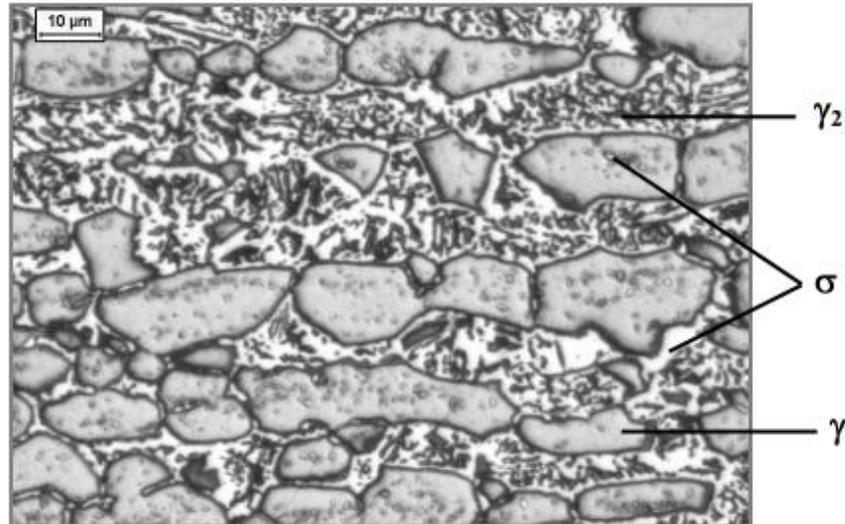


FONTE: ROMANA,2009.

Este mecanismo acontece quando toda a ferrita da estrutura se esgota durante a formação de sigma. Na Figura 10 tem-se o exemplo da fase sigma formada por esse mecanismo, em que no trabalho de ROMANA (2009) a fase ferrítica já havia sido totalmente consumida no tratamento térmico de temperatura de 700° C por 96 horas, e nos tempos superiores o aumento da fase sigma no material se deu pelo consumo da austenita presente no aço.

As adições de elementos de liga como o W, Mo e Cu podem acelerar tanto a cinética de precipitação da fase sigma como da fase chi, expandindo e deslocando para a esquerda as curvas TTT dessas fases e com isso essas fases ocorrem em tempos menores e em faixas de temperaturas maiores conforme mostrada na Figura 7.

Figura 10 - UNS S32750 envelhecido a 700°C por 1032 horas. Ataque com Behara modificado



FONTE: ROMANA, 2009.

Por meio da composição química da ferrita de um AID e AISD pode-se determinar o valor da sigma equivalente (σ_{eq}), mostrada na equação 3, que se trata de um parâmetro proposto por Ramirez-Londoño (1997) para medir a susceptibilidade da liga em precipitar essa fase intermetálica. Deste modo quanto maior o valor de σ_{eq} maior será a susceptibilidade para formar a fase sigma.

$$\sigma_{eq} = X_{Cr(\alpha)} + X_{Mo(\alpha)} + X_{Si(\alpha)} \quad (3)$$

Em relação às propriedades mecânicas a presença dessa fase reduz significativamente a tenacidade, diminui a área, o alongamento e o limite de escoamento. Assim, para teores de 1%, a energia absorvida durante o ensaio de impacto diminui em 50%. Com a precipitação de 25 a 30% de volume de fase sigma eleva a dureza 250 para 450 Vickers. O limite de escoamento e o limite de resistência á tração aumentam, porém o alongamento pode cair de 40% para 7% com a precipitação da sigma. (RAMIREZ-LONDONO, 1997)

A precipitação dessa fase está associada ao roubo de Cr e Mo da matriz. Deste modo há o empobrecimento de cromo na região vizinha adjacente e isso influencia gravemente à resistência à corrosão do aço nessa região, principalmente pela diminuição do cromo e do molibdênio que protegem o aço da corrosão localizada. Em adição, a presença dessa fase aumenta a velocidade de corrosão de um AID em até oito vezes. (VAN NASSAU et. al, 1991)

Quando submetido a ambientes ácidos (HNO_3 , H_2SO_4), o ataque preferencial da matriz empobrecida em Cr e Mo ao redor das partículas de fase sigma tem sido uma das explicações para esse comportamento. A resistência a corrosão sob tensão também é reduzida pela precipitação dessa fase deletéria.

Mesmo após a precipitação da fase sigma no material, ela pode ser dissolvida com procedimentos de intenso aquecimento do material. O período de tratamento e a temperatura utilizada vão ser determinados de acordo com o material a ser tratado. Isso também serve para dissolução de outras fases que aparecem nesses tipos de material (SEDRIS, 1996)

MAGNABOSCO (2005) demonstrou que a maior cinética de precipitação da fase sigma para o AISD UNS S31803 ocorre na temperatura de 850°C , através de curvas TTP obtidas por experimentos em que foram medidas as frações de ferrita, austenita e sigma após tratamento de 700°C a 900°C por 1032 horas.

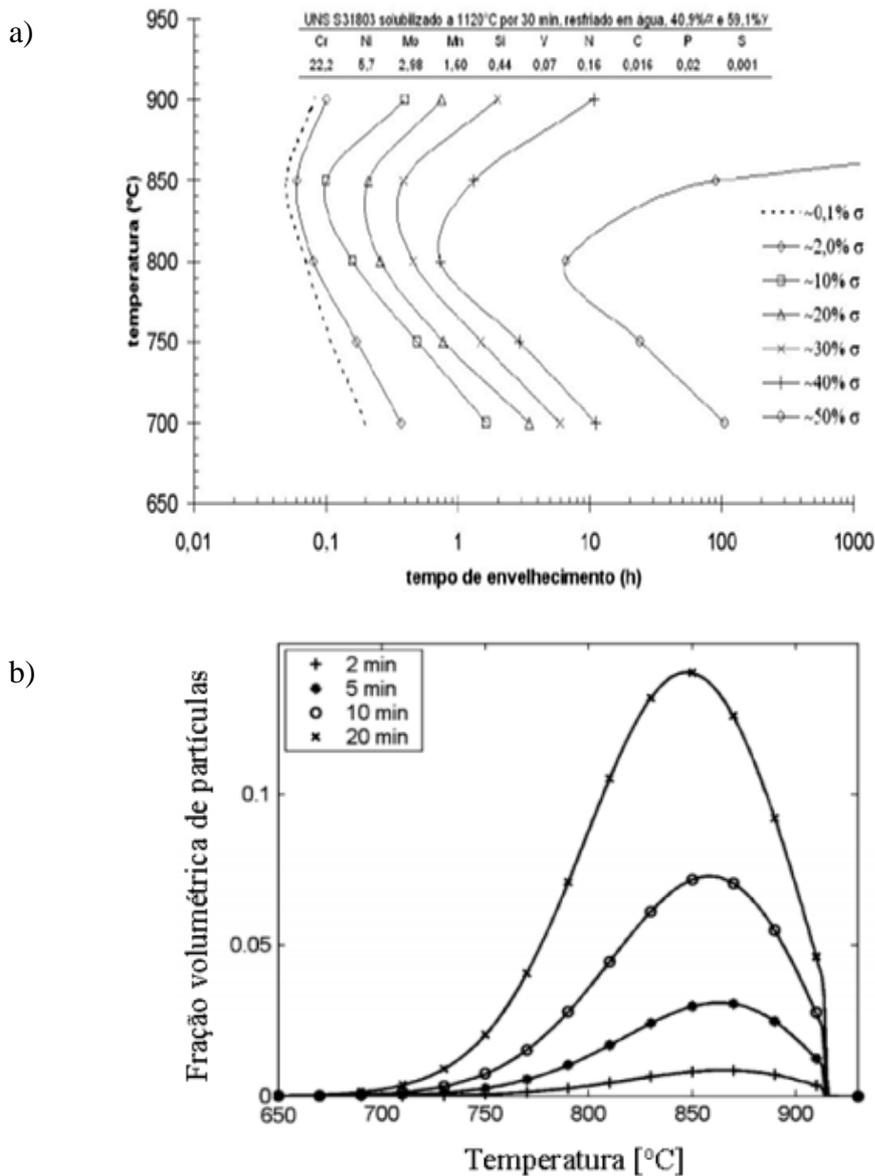
Também no trabalho de SIEURIN e SANDSTROM (2007) para o AISD SAF 2205 foi construído um diagrama de fração volumétrica de fase sigma por tempo e temperatura, em que foi encontrado o máximo volume de fase sigma precipitada na temperatura de 850°C .

Ambos os diagramas obtidos nos trabalhos de MAGNABOSCO e SIEURIN e SANDSTROM estão apresentados na Figura 11, em que ambas mostram que a maior cinética de precipitação de fase sigma ocorre na temperatura de 850°C .

Nos trabalhos de PALMER et al.(2005) e ELMER et. al (2007) também foram calculados as porcentagens de fase sigma e na faixa de 800°C a 1000°C , em que a maior fração volumétrica desta fase deletéria foi encontrada na temperatura de 850°C para os AISD em estudo.

BRAVO (2010) estudou as mudanças microestruturais do AISD SAF 2507 nas temperaturas de 700°C a 1100°C e confirmou o que já havia sido apresentado nos trabalhos de ELMER et. al (2007) e PALMER et. al (2005) com outros AISD, cuja formação da fase sigma diminui a porcentagem da fase ferrita no material, na qual o menor percentual para a ferrita ocorre em 850°C , a mesma temperatura em que a maior porcentagem de fase sigma precipitada, como pode ser visto na Tabela 4.

Figura 11 - Diagramas empíricos para a precipitação da fase sigma.a)Magnabosco. b)Sieurin e Sandstrom.



FONTE: MAGNABOSCO (2005), SIEURIN e SANDSTROM (2007).

Tabela 4 - Efeito da temperatura sobre a microestrutura do SAF 2507

Temperatura(°C)	475	500	600	700	800	850	900	1000	1100
Ferrita(%)	49	48	42	41	46	29	33	41	47
Austenita (%)	49	51	58	59	52	60	58	56	52
Sigma(%)	-	-	-	-	1,5	11	8,8	2	-
Desv. Std.(+/-)	1	2,5	1,2	1	1	2,5	1	2	2,8

FONTE: ELMER et. al, 2007

3.4.2 Fase Chi (χ)

Esta fase intermetálica é rica em cromo e molibdênio e precipita no intervalo de temperatura entre 700 e 900°C nos AID. Possui em um tempo menor de precipitação e está presente em menores quantidades quando comparada a fase σ . Assim, como a fase sigma, a fase χ é localizada preferencialmente nos contornos de α/α e nas interfaces γ/α .

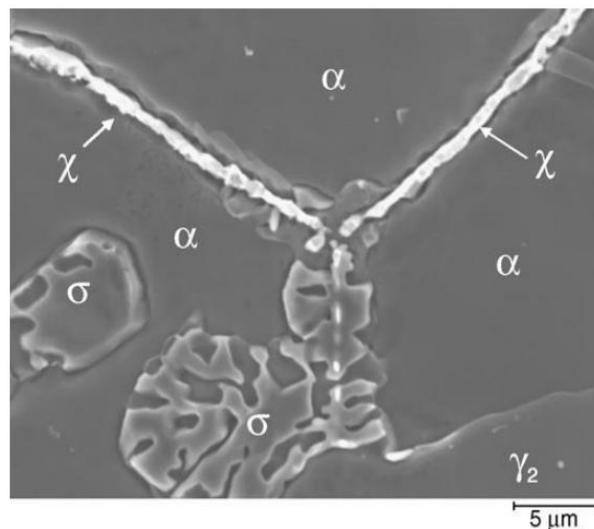
Tem-se encontrado que sua composição está no intervalo de 20 a 28%Cr- 3 a 5,5%Ni – 9 a 22% Mo em aços livres de W e 4 a 17% Mo – 3 a 16% W em aços contendo entre 0,9 e 4,3% W(GIRALDO, 2001).

É considerada uma fase metaestável, pois é reportado na literatura que a fase χ facilita a formação da fase σ ,coexistindo com essa fase que é mais termodinamicamente estável. Foi observado na liga SAF 2507, envelhecida isotermicamente, que a fase χ precipita primeiro que a fase sigma (NILSON, 1996).A coexistência da fase sigma como a fase chi é mostrada na Figura 12.

A observação da dissolução de pequenas partículas de χ , formadas em etapas iniciais de tratamento, e que se transformaram em sigma com tempos prolongados, foi reportada nos trabalhos de CHEN et al(2002) e GIRALDO (2001) em que houve a diminuição da fração de fase χ precipitada e o aumento simultâneo na fração de fase sigma.

POHL et al (2007) notaram que com o progresso da precipitação de sigma, verificou-se que a fase chi encontrava-se parcialmente solubilizada em sigma, e o restante encontra-se nas regiões próximas aos contornos de grãos (ROMANA,2009).

Figura 12: Formação da fase chi e crescimento da fase sigma em um aço inoxidável duplex.



FONTE: POHL et al, 2007

Assim como a fase sigma, a fase chi é uma fase frágil e indesejável no aço inoxidável duplex por apresentar efeitos prejudiciais às propriedades mecânicas, principalmente em relação à tenacidade e à resistência a corrosão, devido a sua formação ser ocasionada pelo seqüestro de Cr e Mo da matriz e o empobrecimento da vizinhança adjacente à região em que se encontra essa fase deletéria torna-se susceptível à corrosão.

3.4.3 Nitretos de Cromo

Os nitretos de cromo (Cr_2N) apresentam uma estrutura cristalina trigonal, em que os átomos metálicos adotam uma estrutura hexagonal compacta, a qual define a chamada sub-célula (SC) da estrutura (RAMIREZ - LONDONO, 2001).

A precipitação dos nitretos de cromo (Cr_2N na forma de bastonetes ou CrN na forma de plaquetas) ocorre no intervalo de temperatura de 900 a 700°C nos AID e AISD, devido ao resfriamento rápido desde altas temperaturas, ocasionando uma supersaturação de nitrogênio na ferrita. Como a ferrita apresenta baixa solubilidade para esse elemento, ele irá se ligar ao cromo na ferrita, formando esses nitretos. Assim, haverá a diminuição da quantidade de cromo, nos grãos e nos contornos da ferrita, deixando o material mais susceptível a corrosão.

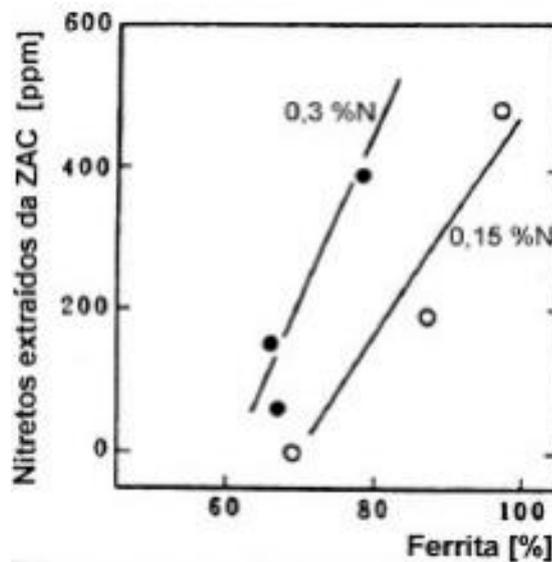
Durante o resfriamento, partindo do campo ferrítico, há uma competição entre a precipitação da austenita e dos nitretos de cromo, em que se a quantidade de austenita formada for próxima do valor do equilíbrio, o nitrogênio será totalmente dissolvido nela e não haverá nitrogênio disponível para formar nitreto de cromo na ferrita, porém se isso não ocorrer a precipitação de austenita será impedida e a ferrita fica supersaturada em nitrogênio e precipitará o nitreto de cromo.

Os nitretos de cromo precipitam na ferrita por nucleação e crescimento, e essa precipitação depende da temperatura, da composição química da liga e da sua história térmica. Essa nucleação acontece nas discordâncias, inclusões, contornos de grão (α/α) e nas interfaces (α/γ) (RAMIREZ - LONDONO, 2001).

Em relação aos elementos de liga que influenciam na precipitação de nitretos de cromo temos o Cr, Mo e W que aceleram a cinética de precipitação, estendendo a curva TTT, e aumentando a faixa de temperatura e reduzindo o tempo para a formação dessa fase deletéria. Como o Ni é um elemento austenitizante, aumenta a quantidade de austenita e diminui a precipitação de nitretos.

O Nitrogênio (N), por ser um elemento austenitizante, geralmente é utilizado para substituir a quantidade de níquel utilizado na liga, por este elemento ser de custo mais elevado. Porém, para uma mesma composição de ferrita, a quantidade de nitretos formados aumentam com a quantidade de nitrogênio presente no material. Esse fato pode ser observado na Figura 13, que mostra a quantidade de nitretos extraído da ZAC de um AID (Fe-27,5% Cr-3,8%Mo-Ni-N) em função da quantidade de nitrogênio e da fração volumétrica de ferrita na liga (KOMIZO et. al, 1991).

Figura 13 - Efeito do teor de nitrogênio e da fração de ferrita na quantidade de Cr₂N precipitado na ZAC de um AID.



FONTE :RAMIREZ – LONDONO apud KOMIZO et. al ,2001.

A precipitação dos nitretos de cromo diminui a resistência a corrosão dos AISD por tornar propícia a ocorrência de corrosão localizada nas regiões adjacentes aos nitretos de cromo, onde a quantidade de cromo é menor que a da matriz do aço, tornando essa zona empobrecida em cromo mais susceptível à corrosão localizada. Além disso, a diferença entre os teores de cromo podem fazer com que o nitreto tenha efeito catódico e contribua para a corrosão. Em relação às propriedades mecânicas, a formação dessa fase atua negativamente ao reduzir drasticamente a tenacidade do AID (RAMIREZ - LONDONO, 2001).

3.4.4 Austenita Secundária (γ_2)

Durante o resfriamento a partir do campo ferrítico para a formação do AID, parte da ferrita se transforma em austenita primária (γ_1). Porém se o resfriamento for rápido não haverá tempo para a formação da austenita primária, não acontecendo o balanço das fases ótimo e, portanto obtendo um material com uma microestrutura com alto teor de ferrita.

Durante um reaquecimento desse material, por tratamento isotérmico ou por reaquecimento devido ao processo de soldagem, a austenita secundária (γ_2) precipita a partir da ferrita com valores de cromo menores que a austenita primária.

Essa decomposição da ferrita para austenita pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura e existem três mecanismos (para além da transformação direta de ferrita para austenita ocorrendo a temperaturas muito elevadas), através da qual austenita pode precipitar em ferrita, são estas (PARDAL,2009):

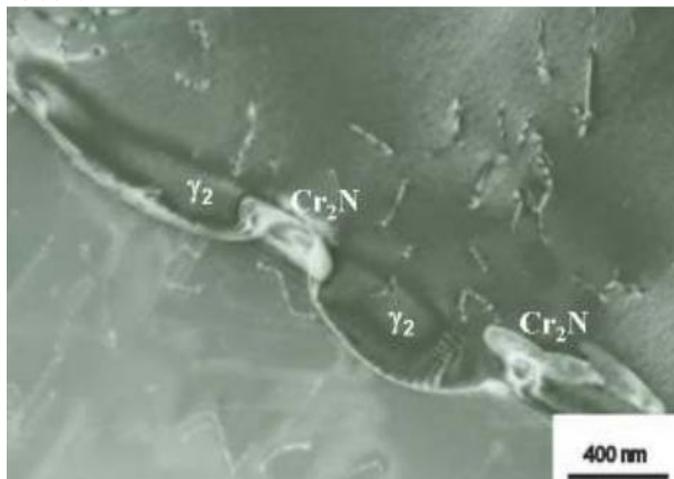
- reação eutetóide onde a ferrita se decompõe em sigma e em austenita;
- precipitado de Widmanstätten;
- processo de cisalhamento martensítico.

A reação eutetóide acontece pela rápida difusão ao longo dos limites dos contornos da ferrita e austenita e em grãos de ferrita anteriores e resulta nas fases sigma e austenita secundária. Ocorre no intervalo de temperatura 700-900°C, na qual a ferrita é desestabilizada pela precipitação de fase sigma, reduzindo o cromo e teor de molibdênio na ferrita. Esse mecanismo de formação pode ser observado na Figura 8, em que há a formação da fase sigma e austenita secundária pelo consumo da fase ferrita.

SOUTHWICK e HONEYCOMBE descobriram que abaixo de 650 ° C, a ferrita em um A.I.D. transforma-se em austenita secundária através de um mecanismo de cisalhamento que se assemelha à formação de martensita. Nesse processo difusional não há diferença na composição quando comparado a rede cristalina ferrítica, indicando assim que a transformação foi com menor difusão com respeito a outros elementos de liga. (NILSON, 1992).

A austenita secundária formada nos limites ferrita / austenita possui teores de Cr, Mo e N menores que o da austenita anteriormente presente no material, isso deve-se ao fato de acontecer a precipitação cooperativa do Cr_2N e da γ_2 , representado na Figura 14, com isso há a formação de nitretos que tiram o Cr e N da ferrita que depois se transformará em austenita secundária (RAMIREZ - LONDONO,2001).

Figura 14 - Austenita secundária formada nos limites das fases ferrita/austenita no SAF 2507 após o envelhecimento por 3 min e a 900°C.



FONTE: RAMIREZ - LONDONO, 2001

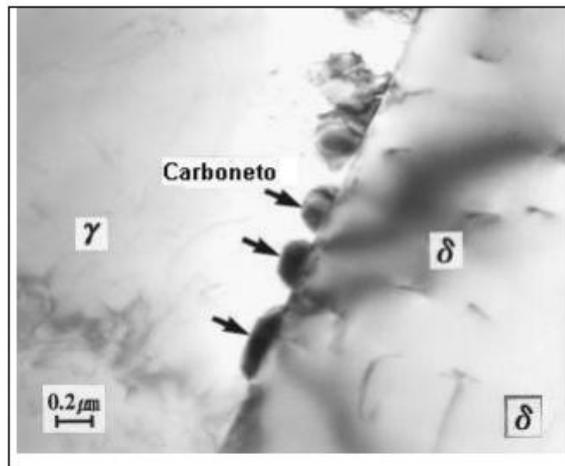
NILSON (1994) relatou que em metais de solda de AID são encontrados dois tipos de γ_2 , onde o primeiro tipo ocorreu na interface ferrita/austenita, no intervalo de temperatura de 800 a 900°C, no qual ocorre por meio do crescimento das partículas preexistentes de austenita, mas com composição química diferente da anterior. E o segundo tipo é formado dentro da ferrita, em finas partículas aciculares, no intervalo de 800 a 1000°C. Onde o processo de nucleação e crescimento desta última, mostra uma curva de cinética “C”, mostrando que a transformação é controlada por difusão.

A nucleação intergranular dessa fase deletéria ocorre nas discordâncias e inclusões, onde a nucleação nas inclusões é energeticamente mais favorável que a nucleação homogênea, no entanto é menos favorável do que a nucleação nos contornos de grão.

3.4.5 Carbonetos de cromo

O carbono é um elemento austenitizante que contribui para a estabilização da austenita. Mas quando presente em um teor acima da saturação da austenita ocasiona à formação de carbonetos com outros elementos presentes na composição química dos aços, e em especial, com o cromo, formando carbonetos de cromo do tipo Cr_{23}C_6 e Cr_7C_3 .

Figura 15 - Imagem obtida por MET apresentando os carbonetos Cr_{23}C_6 precipitados na interface α/γ em um SAF 2205 envelhecido a 800°C por 30 min.



FONTE: LEE et. al, 1999.

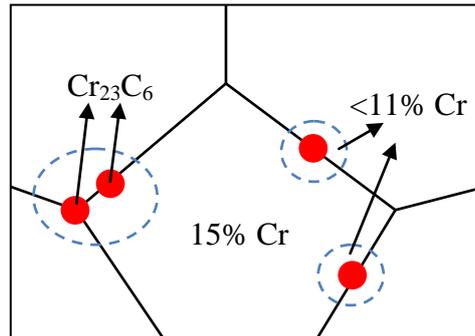
Esses carbonetos podem se formar por precipitação no estado sólido ou durante a solidificação, formando carbonetos complexos de composição eutética que contém cromo e outros elementos. Localizam-se nas em regiões interdendríticas ou em filmes contornando a estrutura dendrítica, devido à segregação de carbono e elementos formadores de carbonetos para estas regiões.

A precipitação desses carbonetos retira cromo da região adjacente ao precipitado, ficando assim rico nesse elemento e reduzindo o teor de cromo no contorno de grão para menos que 11%, fazendo que o aço não possua mais a camada passivadora e deixando essa região mais suscetível a sofrer corrosão, esse fenômeno é conhecido como sensitização, onde a presença desses carbonetos ocorre no intervalo de temperatura de 450°C a 850°C .

A presença dos carbonetos de cromo não indica necessariamente que o aço sofre sensitização, isso acontecerá apenas se o aço deixar de se comportar como um aço inoxidável, isto é, se o seu teor de cromo for reduzido localmente para menos de 11%, estando então mais suscetível a corrosão em meios agressivos. Como consequência tem-se um ataque nos contornos de grãos, ou seja, uma corrosão intergranular como mostrado na Figura 16.

Na Figura 16 é ilustrado o processo de sensitização, na qual a formação de carboneto do tipo Cr_{23}C_6 diminuiu a quantidade de cromo na região vizinha ao carboneto (regiões circuladas em azul) deixando em um valor abaixo do mínimo considerado para um aço inoxidável. Deste modo, a camada passiva de óxido de cromo não será formada uniformemente e o material se encontrará em contato com o meio corrosivo acelerando o processo de degradação do material.

Figura 16 - Desenho esquemático do processo de sensitização



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

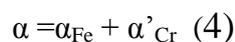
O crescimento do carboneto é um fenômeno que influencia diretamente as propriedades mecânicas da liga, em que a formação dos carbonetos entre 500 °C e 600 °C é acompanhado por um marcante crescimento nas tensões internas, freqüentemente maiores que as geradas pela formação de martensita em têmpera. Esse fenômeno que é denominado “secondary hardening” é melhor observado em aços contendo molibdênio, vanádio, tungstênio, titânio e também cromo em altas concentrações (HONEYCOMBE, 1995).

Pode-se evitar essa fase deletéria através da redução de carbono do aço, durante a fabricação do mesmo, ou no caso dos aços inoxidáveis austeníticos pode-se realizar um tratamento térmico em que haverá a dissolução desses precipitados e seguido de um resfriamento rápido para que não haja tempo para a formação destes.

Além disso, pode-se utilizar elementos estabilizadores nos aços como o titânio ou o nióbio que se ligam ao carbono e evitam que haja a formação de carbonetos de cromo, deixando as regiões mais pobres desse elementos susceptíveis a corrosão.

3.4.6 Fase alfa linha (α') ou Fragilização a 475°C.

A exposição das ligas ferro-cromo e aços com alto teor de cromo no intervalo de 400 a 550°C causa a precipitação de uma fase CCC, coerente, rica em cromo α'_{Cr} (alfa linha) e outra fase rica em ferro α_{Fe} (alfa duas linhas) devido a instabilidade da fase ferrítica que se decompõe nessas fases, seguindo a equação 4:



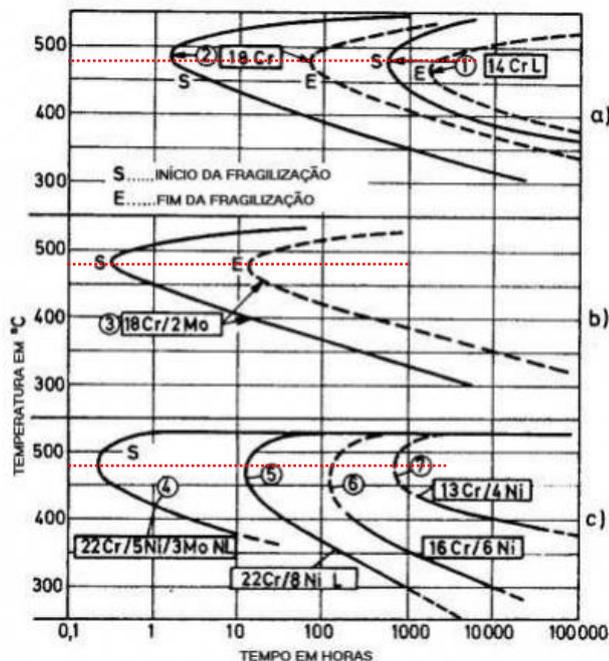
Enquanto a fase rica em cromo (α'_{Cr}) causa o fenômeno da fragilização a 475°C, a fase pobre em cromo pode ser atacada mais facilmente, sofrendo processo de corrosão. (SILVA, 2005)

A fase alfa linha (α'_{Cr}) é chamada de fragilização a 475°C por sua precipitação ocasionar uma fragilização no material, devido ao roubo de cromo na matriz do aço, e por esta fase possuir uma cinética de precipitação mais intensa nessa temperatura.

Na Figura 17 tem-se o diagrama TTT para diferentes materiais tratados nos tempos de 250°C a 550°, em que se observa-se que o ‘nariz’ da curva de precipitação encontra-se aproximadamente na temperatura de 475°C, em que temperatura está indicada pela linha pontilhada em vermelho.

Na Figura 17, também é notável que quanto maior a quantidade de cromo no material menores são os tempos de incubação para a precipitação dessa fase, isto é as curvas TTT sofrem um deslocamento para tempos mais curtos e intervalos de temperaturas menores, por exemplo como pode ser visualizado nesta figura, para o 22Cr - 5Ni - 3Mo na temperatura de 475°C o tempo requerido para que aconteça a precipitação é de 0,5 horas (30 min) enquanto que para o 16Cr - 6Ni o tempo é de aproximadamente 10 horas.

Figura 17 - Diagrama TTT para a precipitação da alfa linha.



FONTE: Adaptado de TERADA, 2003.

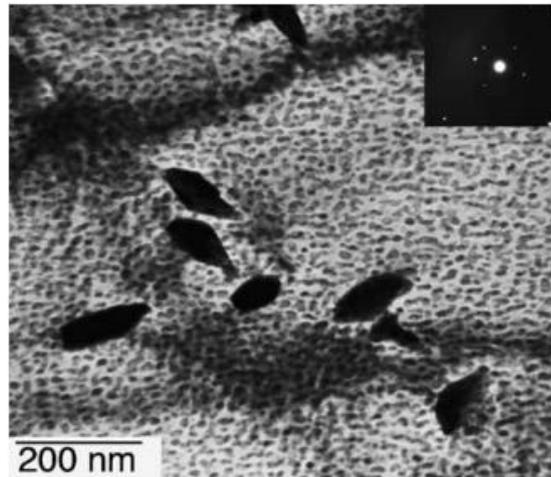
Como essa fase tem um tamanho reduzido, na faixa de 20 a 200 Å, pouco contraste e similaridade estrutural com a matriz ferrítica, a fase alfa linha é pouco provável de ser observada através de microscopia ótica e eletrônica, ou por difração de raios-X. Para uma

liga contendo 27% de cromo envelhecida a 480°C por 10000 a 34000 horas os precipitados da fase alfa linha atingem cerca de 15 a 30nm de diâmetro (150 a 300 Å) (PARK, 2002).

Assim, tornam-se necessários o desenvolvimento de métodos de análise indiretos, como a variação no comportamento mecânico, eletroquímico, magnético, entre outros, que permitam identificar este tipo de precipitação/ fragilização. Alguns pesquisadores (PARK e KWON,2002; TAVARES et. al, 2001; LO et.al, 2009 ; SAHU et al, 2009, entre outros)têm avaliado o grau de fragilização à 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos e duplex, através das mudanças nas propriedades magnéticas e eletroquímicas induzidas pela precipitação da fase alfa linha.

A Figura 18 mostra a presença da alfa linha no AID 22Cr -5Ni que foi tratado a 475°C por 1000 horas no trabalho de IOCOVIELLO et al (2005), com a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em que os pontos dos precipitados são visualizados na matriz ferrítica com dimensões de 50-100 nm.

Figura 18–Análise com MET mostrando os precipitados presentes na matriz ferrítica no AID 22Cr-5Ni tratado a 475°C por 1000 horas.



FONTE: IOCOVIELLO et. al, 2005.

O mecanismo de formação dessa fase deletéria ainda não foi bem determinado e varia de uma liga para outra. Contudo na literatura discute-se que a fase alfa linha pode ser formada por dois mecanismos diferentes, sendo estes a nucleação e o crescimento ou por decomposição espinoidal, dependendo da quantidade de cromo e da temperatura de tratamento térmico (FONTES, 2009).

GROBNER (1973) afirmou que a fase alfa linha só se forma por nucleação e crescimento se o teor de cromo na liga for menor que 17%, caso contrário, a fase irá se formar através do mecanismo de decomposição espinoidal, essa informação foi confirmado no

trabalho de SAHU et. al (2009) em que o material com composição de cromo entre 14% e 18% se decompôs através do mecanismo de nucleação e crescimento.

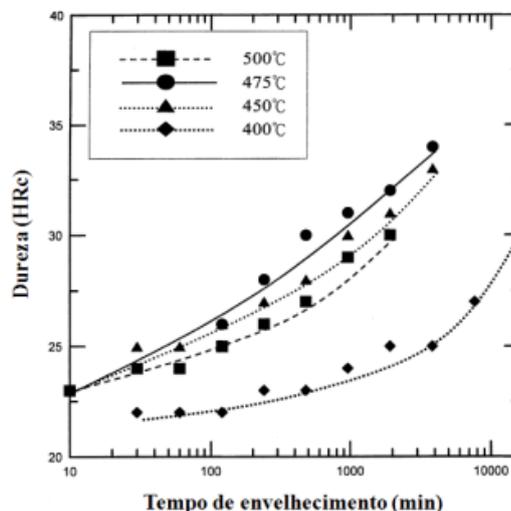
Segundo IACOVIELLO et. al. (2005) a formação da fase α' em aços inoxidáveis duplex semelhantes ao UNS S31803 (UR 52N+), e envelhecidos a 475 °C por 1000h, se dá por decomposição espinodal da ferrita.

Sabe-se, ainda, que independentemente do mecanismo a formação de alfa linha causa um efeito de endurecimento por precipitação, provocando uma diminuição brusca da resistência ao impacto, fragilizando a ferrita e aumentando a dureza do aço e da resistência à corrosão desses materiais. (SOLOMON e LEVINSON, 1978)

Segundo TAVARES et al. (2001) e MAGNABOSCO e ALONSO-FALLEIRO (2005), a precipitação de α em aço inoxidável duplex UNS S31803 promove severo endurecimento nas primeiras 100h de envelhecimento a 475°C. MELÓ (2010) observou um aumento de microdureza global e da fase ferrita em função do tempo de envelhecimento nos tratamentos realizados nas faixas de 350°C a 475°C com o mesmo AISD, relacionando este aumento a precipitação da fase alfa linha. Assim, a dureza aumenta durante o processo de envelhecimento e a magnitude deste aumento depende da quantidade de cromo e de elementos intersticiais presentes (CORTIE; POLLAK, 1995).

No trabalho realizado por WENG, CHEN e YANG (2004), se verificou a influência de diversos tempos de envelhecimento em temperaturas variando entre 400°C e 500°C na dureza do material, como pode ser visto pela Figura 19 em que percebe-se que de todas as temperaturas estudadas, é na temperatura de 475°C que se observa uma elevação maior da dureza em função do tempo de envelhecimento.

Figura 19 - Efeito do envelhecimento térmico na dureza Rockwell C do aço inoxidável duplex SAF 2205, envelhecido entre 400°C e 500°C.



FONTE: WENG; CHENG e YANG, 2004

3.5 Identificação da precipitação de fases deletérias

A corrosão em ligas metálicas pode ocorrer em diversos meios, mas o mais frequente são os meios aquosos. Nestes podem acontecer diferentes formas de corrosão. Nos aços inoxidáveis, isto é, em aços que possuem o teor de cromo acima de 11% e que desenvolvem um filme passivo protetor de óxido de cromo sobre sua superfície que impede contato do material com o meio, quando em contato com o meio aquoso agressivo, especialmente aqueles contendo cloretos, pode ocorrer o rompimento localizado no filme passivo proporcionando uma corrosão localizada por pite, intergranular, corrosão sob tensão e outras.

Esse mecanismo na qual ocorrem essas formas de corrosão é essencialmente eletroquímico e está associado a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior que a distância interatômica, como resultado do movimento de partículas carregadas: íons e/ou elétrons (SCULLY, 1990). Logo, algumas técnicas eletroquímicas são utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão em diferentes tipos de ataques corrosivos.

A norma ASTM A923 é um dos testes padrão para a detecção da presença de fases deletérias nos aços inoxidáveis duplex. Assim é possível conhecer como a resistência ao impacto e a resistência a corrosão são afetadas pela presença dessas fases. Essa norma determina três métodos de teste para a comprovação da presença destas fases deletérias na microestrutura do AID: método A: teste com hidróxido de sódio, método B: Teste de impacto charpy, método C: Teste de corrosão por cloreto férrico.

A utilização dessas técnicas em campo, ou seja, diretamente nos equipamentos utilizados nos ambientes industriais, não são indicadas. Primeiramente por o método A consistir na análise da microestrutura, atacada com uma solução de NaOH, assim é necessário deixar a amostra submersa na solução, sendo então necessária a retirada de uma amostra do material em estudo. Além disso, este método necessita da escolha cuidadosa dos parâmetros do ataque eletrolítico, dependendo da quantidade precipitada e do tempo de ataque, torna-se difícil visualizar a presença da fase deletéria devido ao contraste da fase deletéria com a matriz do aço.

Para o método B, o ensaio de Charpy é necessário a retirada do material e a quebra do mesmo para que seja avaliada a resistência ao impacto, em que esta tende a diminuir conforme há o aumento de fases deletérias precipitadas. Para o método C, além da necessidade da retirada de uma amostra do material, durante a análise há perda de massa do

mesmo. Vê-se portanto que estes dois últimos métodos são métodos destrutivos e não tão rápidos de executar.

Já a norma ASTM A262, é um teste padrão que avalia a resistência à corrosão localizada devido ao fenômeno de sensitização em aços inoxidáveis austeníticos. Essa norma é muito específica, pois se refere apenas à sensitização causada pela formação de carboneto de cromo nos contornos de grão dos aços inoxidáveis austeníticos, do tipo 304, com o tamanho de grão especificado pela norma. Ainda assim, essa metodologia é muitas vezes utilizada como uma metodologia comparativa e qualitativa para avaliar o grau de sensitização do material.

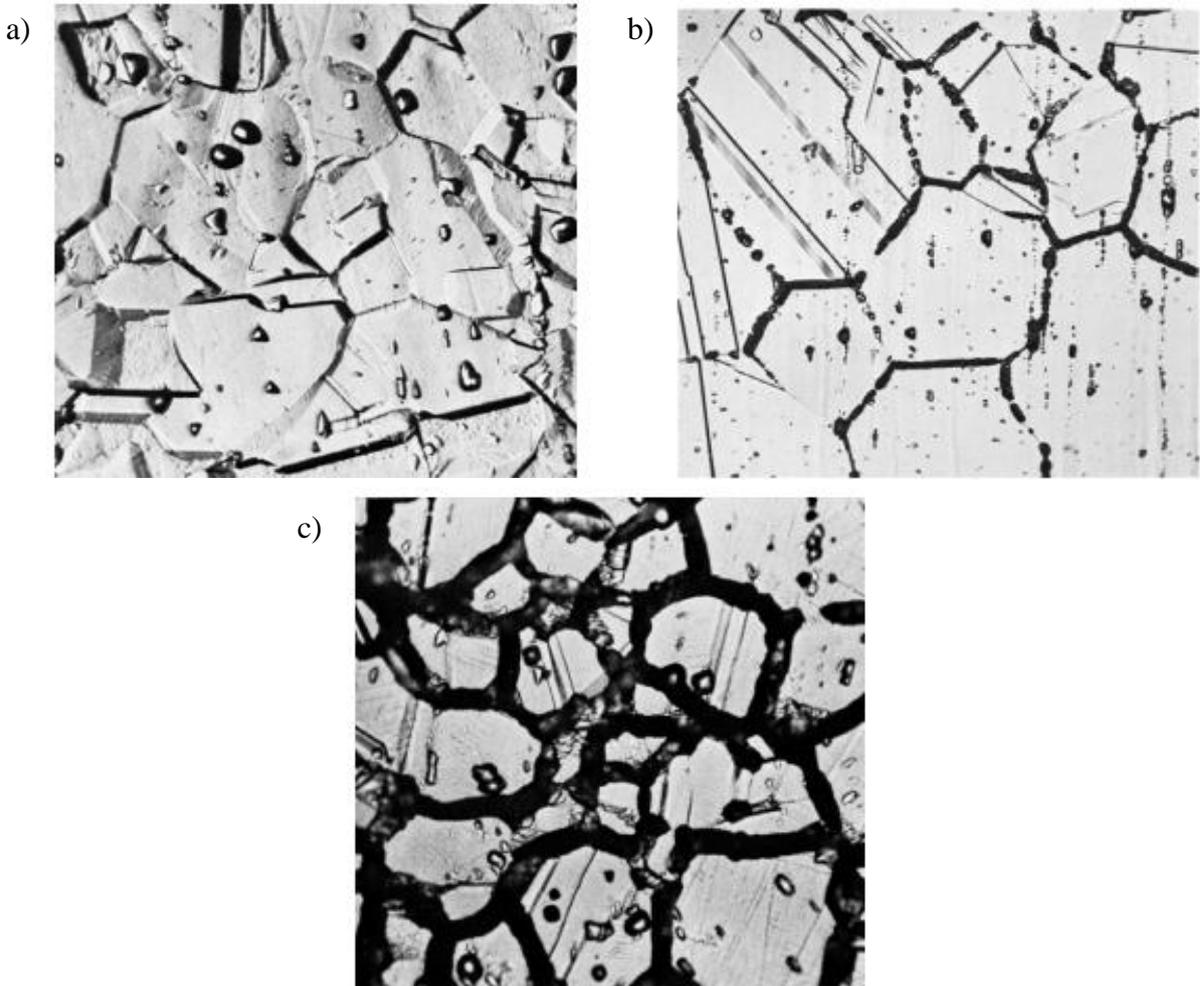
A partir da análise microestrutural do aço classifica-se a estrutura em três tipos:

- Estrutura do tipo degrau (step): apresenta degraus entre os grãos, ocorre quando a estrutura encontra-se isenta de carbonetos precipitados nos contornos de grão; como pode ser visualizado na Figura 20a.
- Estrutura do tipo mista (dual) ocorre quando é comprovado a precipitação parcial de carbonetos de cromo nos contornos de grão, onde esses precipitados se distribuem de forma descontínua e não circundam o grão completamente. Essa forma ainda é aceitável pela norma. O exemplo para essa estrutura é visualizada na Figura 20b.
- Estrutura do tipo vala (ditch) ocorre quando é observada a precipitação completa de carbonetos de cromo em torno de um ou mais grãos do material. Essa estrutura é condenada pela norma. Esta microestrutura pode ser visualizada pela Figura 20c.

Estes testes de avaliação de precipitação de fases deletérias citados anteriormente são geralmente demorados, destrutivos, de metodologia não simplificada e quando não é possível medir a perda de massa do material são totalmente qualitativos. Assim há a demanda por uma metodologia de rápida aplicação e fácil interpretação com dados quantitativos e que não seja destrutiva. Tais aspectos estimulam a elaboração de métodos alternativos para a identificação da presença de fases deletérias e o impacto dessas na resistência à corrosão do material.

Dentre os ensaios eletroquímicos para este fim destaca a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética na versão de ciclo duplo, conhecida como EPR-DL (double loop - electrochemical potentiokinetic reactivation – DL - EPR) que se torna uma alternativa à norma ASTM A262. Esta técnica se torna interessante no estudo da corrosão dos aços inoxidáveis por ser uma análise rápida, quantitativa, não destrutiva e pode ser realizada em campo. (SILVA, 2005).

Figura 20 – Microestruturas previstas pela norma ASTM A262. a) estrutura step. b) estrutura dual. c) estrutura ditch.



FONTE: ASTM A262, 2008.

Além disso a aplicação do método de EPR-DL, em comparação com outros métodos para a observação do comportamento da corrosão, garante ataque mais uniforme que não interfere profundamente o material e é mais fácil de ser removido da superfície do equipamento.

Frente a esse desafio, o Laboratório de Engenharia de Soldagem (ENGESOLDA) desenvolveu uma célula portátil para ser utilizada em campo, que em conjunto ao um potenciostato e um computador (notebook ou netbook) realizam o ensaio de EPR-DL de forma rápida e eficiente avaliando o grau de sensitização de diversos aços inoxidáveis austeníticos da série 300.

Porém surgiu a necessidade de testar essa célula para a detecção de outras alterações metalúrgicas em outros materiais que também se tornam susceptíveis a corrosão devido ao empobrecimento de cromo e outros elementos que participam da formação da camada passivadora, a qual ocorre pela precipitação de fases deletérias que se formam a partir

do roubo desses elementos na matriz do material. Esse processo é semelhante ao fenômeno de sensitização que ocorre para os aços inoxidáveis austeníticos.

3.6 Técnica Eletroquímica de Reativação Potenciocinética(EPR)

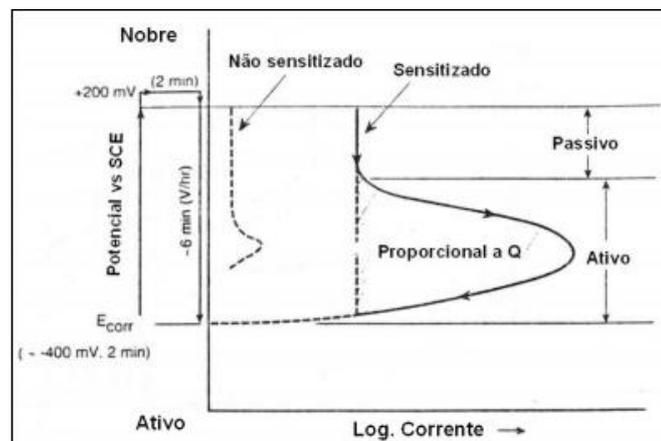
O método eletroquímica de reativação potenciocinética (EPR) é um método no qual pode-se quantificar o grau de sensitização dos aços inoxidáveis, isto é, identificam-se as zonas pobres em cromo que se formam devido a precipitações de fases deletérias ricas em cromo. Do ponto de vista de aplicação prática este é tido como um método não destrutivo (SEDRICKS, 1996).

Existem duas metodologias para a realização deste teste: *Single Loop* (SLEPR) e o *Double Loop* (DL-EPR)

- *Single Loop*:

Um aço sensitizado pode criar um filme de passivação que é muito fraco ao longo das regiões vizinhas aos carbonetos, devido a baixa concentração de cromo local. Quando o potencial muda de uma região passiva para uma região ativa, a densidade de corrente aumenta devido a quebra do filme passivador. Essa quebra inicia-se nas fronteiras da região empobrecida de cromo, se o material não está sensitizado será necessário um tempo muito maior para que haja essa quebra. Esse efeito pode ser observado na Figura 21 (LUZ apud MAJIDI, 2002).

Figura 21 - Diagrama esquemático descrevendo o processo do teste EPR de simple loop para os aços inoxidáveis 304 e 304L.



FONTE: SEDRICKS, 1996.

O teste de EPR-SL é realizado da seguinte forma: primeiramente a amostra é polida até 1 μ m, e é determinado o potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço, então a amostra é

passivada pela aplicação de um potencial de passivação (E_{pass}), mantendo esse potencial por algum tempo. Depois o potencial é diminuído a uma velocidade de varredura constante até que se alcance o potencial de corrosão (E_{corr}) ser conseguido. Assim nas regiões pobres em cromo haverá a quebra do filme passivo, aumentando a corrente e indicando a sua sensitização.

O aumento da corrente gera um loop formado na curva E versus I, como visto na Figura 21. Em materiais não sensitizados, o filme passivo permanece intacto à taxa de varredura utilizada e o tamanho do loop é muito pequeno (LUZ apud MAJIDI, 2002).

- Double loop (DL-EPR)

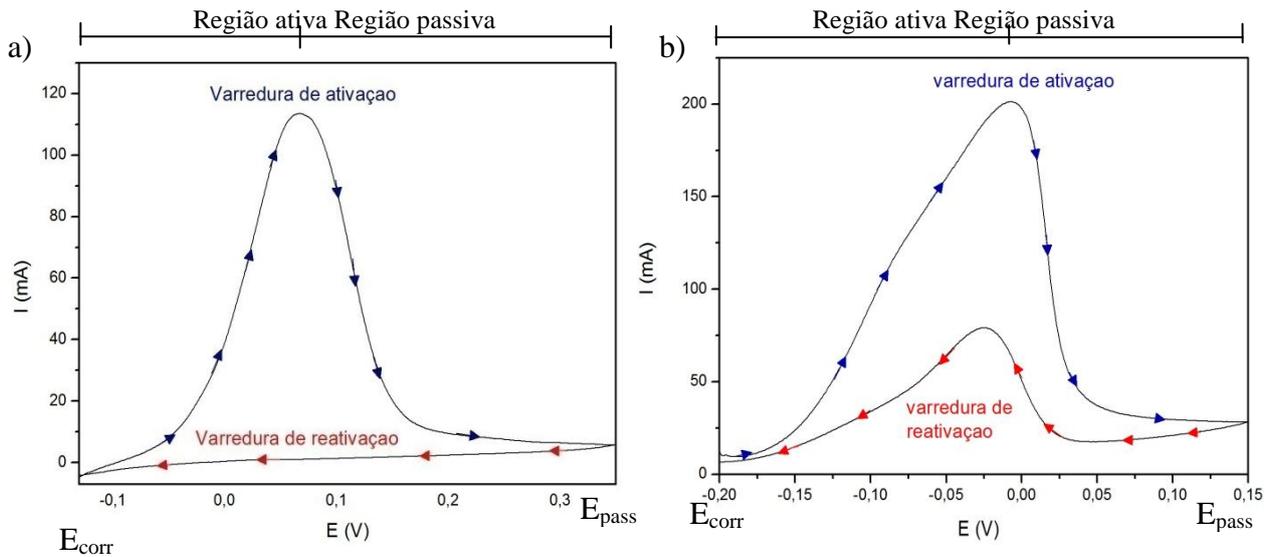
A técnica de EPR com *double loop* utiliza a mesma composição de solução, os componentes da célula eletroquímica e a temperatura do teste do *simple loop*, porém o acabamento da amostra, que agora pode ser de até 150 μ m, e o procedimento de polarização são diferentes.

A técnica EPR ou DL-EPR consiste, resumidamente, em polarizar o material a partir do potencial de circuito aberto até potenciais na região de passivação. Após atingir este estágio deve-se reverter a polarização até o potencial de corrosão. Neste ciclo se mede a corrente de ativação (I_a) e a corrente de reativação (I_r) (DE ASSIS et al., 2012).

Na Figura 22 é mostrado um esquema das curvas obtidas com a técnica de EPR-DL para um material sem sensitização (Figura 22a) e para um com sensitização (Figura 22b). Pode-se notar através desta figura que a amostra lixada e com um potencial inicial de corrosão (E_{corr}), é submetida a um potencial de passivação (E_{pass}) para a formação da camada passivadora no aço, durante a varredura de ativação enquanto o material estiver sem a proteção da camada passivadora ocorrerá o aumento de corrente até que seja alcançada uma máxima densidade de corrente na varredura anódica (I_a), em que a partir desse ponto se iniciará o processo de passivação do aço até que seja atingido o E_{pass} .

Atingido esse potencial de passivação a direção da varredura é invertida e o material é polarizado mais uma vez até o potencial de corrosão. Nessa etapa se o material estiver sensitizado ocorrerá a quebra da camada passiva, refletindo num aumento de corrente, que ocorrerá até que seja atingido uma densidade de corrente na varredura catódica (I_r). A partir dessa corrente ocorrerá a passivação no material, mas somente nas regiões que não estão empobrecidas em cromo.

Figura 22 - Desenho esquemático para o ensaio de EPR-DL. a) sem reativação. b) com reativação



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR..

Se o material não estiver sensibilizado, quando for invertido o sentido da varredura, o filme passivo permanece essencialmente intacto. Logo a área abaixo da curva será nula ou muito pequena e não haverá a formação do pico de reativação, como representado na Figura 22a.

O grau de sensibilização do material (DOS, “degree of sensitization”) é dado pela razão entre a corrente de reativação (I_r), obtida no ponto máximo do laço catódico, e a corrente anódica (I_a), obtida no laço anódico. A medida da área sob a curva, normalizada para o tamanho de grão do material e para a área da superfície da amostra ensaiada fornece o grau de sensibilização do material (DE ASSIS, 2012).

No teste de EPR-DL, a taxa de corrente menor que 0,001 correspondem a estruturas “step”. Taxas entre 0,001 e 0,05 correspondem a estruturas “dual”. Valores maiores que 0,05 correspondem a estruturas “ditch”. Isso para materiais com tamanho de grão ASTM em torno de 3,5 (LUZ, 2002). Porém esses valores são utilizados para efeitos comparativos para outros materiais, visto que esse critério é válido apenas para sensibilização causada por carbonetos de cromo causados nos AIA 304 com critérios especificados pela norma ASTM A262.

Afim de se estudar o efeito da corrosão intergranular causada pelo empobrecimento de cromo ocasionado pela precipitação de fases deletérias, muitos pesquisadores se utilizam da técnica de EPR-DL para avaliar a susceptibilidade à corrosão de diversos tipos de aços inoxidáveis e para diferentes tipos de fases precipitadas como por exemplo a fase sigma e fase alfa linha. Alguns desses trabalhos estão descritos a seguir:

CHAVES e WOLYNEC(2003) realizaram vários tratamentos térmicos a fim de obter a precipitação de fase sigma e outras fases deletérias em AID UNS S31803. Foram feitos tratamentos térmicos de solubilização a 1050° C por 30 min e tratamentos de envelhecimento a 650°C, 750°C e 850°C por vários tempos. Foram realizados os ensaios em três eletrólitos diferentes: solução A: 0,5 M H₂SO₄+ 0,01 M KSCN a 70°C; solução B: 2 M H₂SO₄+ 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C; solução C: 2 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl + 0,01 M C₂H₅NS a 30°C. Através dos resultados concluíram que a solução B se mostrou mais efetiva para a detecção de susceptibilidade de corrosão seletiva em aços duplex.

ANGELINI et al. (2004) realizaram uma série de tratamentos térmicos em um aço duplex 22%Cr-5%Ni, entre 700 e 900 °C. Os autores conseguiram, estabelecer uma relação entre a microestrutura e as propriedades eletroquímicas, dando ênfase à capacidade que o método EPR possui de indicar a influência da formação da fase sigma na corrosão intergranular. Como eletrólito, foi utilizado uma solução de 0,5 M H₂SO₄+ 0,5 M KSCN, desaerada com nitrogênio por 0,5 horas. Segundo os autores, o reagente KSCN nesta concentração era necessário para discriminar melhor os resultados entre as diferentes condições de tratamento térmico. Os testes foram realizados a 25°C com uma taxa de 1 mV/s.

PIRES e ALONSO-FALLEIROS (2004) trabalharam com o aço ferrítico UNS S43000 e realizaram ensaios de DL-EPR utilizando solução naturalmente aerada de 0,5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente. A velocidade de varredura empregada era de 1,67 mV/s. O grau de sensibilização (DOS) era obtido a partir da razão entre os valores de máxima densidade de corrente na varredura anódica (corrente de ativação, I_a) e na varredura catódica (corrente de reativação I_r), ou seja, o quociente I_r/I_a.

TAVARES e colaboradores (2005) efetuaram ensaios com EPR-DL em AID UNS S31803 que foi envelhecida a 475°C por 500 horas, empregando uma solução de 2 M H₂SO₄+ 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN, com o ensaio foi detectado uma pronunciada queda na resistência à corrosão da amostra devido a precipitação da fase alfa linha, os valores obtidos para I_r/I_a foram de aproximadamente 0,86.

3.7 Análise Estatística de Variância (ANOVA)

O ANOVA refere-se de maneira ampla a um conjunto de situações experimentais, o utilizado nesse trabalho é o mais simples e é conhecido como fator único ou ANOVA unidirecional, e envolve a análise de dados obtidos de amostras de mais de duas populações ou dados de experimentos, e estes se diferenciam pelo fator em estudo, e os tratamentos ou

populações diferentes são chamados níveis do fator (DEVORE, 2011). Nesse trabalho o fator de estudo é a relação de Ir/Ia e os níveis de fator são tempo de tratamento, velocidade de varredura, solução eletrolítica e o tipo de AISD.

Geralmente o parâmetro é considerado significativo quando possui o valor de p menor que 0,05, isto é, o dado ser estatisticamente significativo a 5% indica que há 95% de possibilidade que esse comportamento se reproduza novamente para a mesma condição, dando uma maior confiabilidade no resultado.

Mas outros valores de significância podem ser adotadas seguindo o critério que for mais apropriado para a análise. Outro parâmetro que é obtido pelo ANOVA é a razão F que indica o tamanho da diferença entre os grupos, em função da variação dentro de cada grupo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse estudo são os AISD UNS S32750 (SAF 2507) na forma de chapas laminadas com 22 mm de espessura, e UNS S32760 (ZERON 100) na forma de tubos com diâmetro de 200 mm e parede de 18mm, cujas composições químicas foram determinadas por espectroscopia de emissão óptica utilizando o equipamento Shimadzu PDA 7000 do LACAM-UFC, e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química dos AISD em estudo.

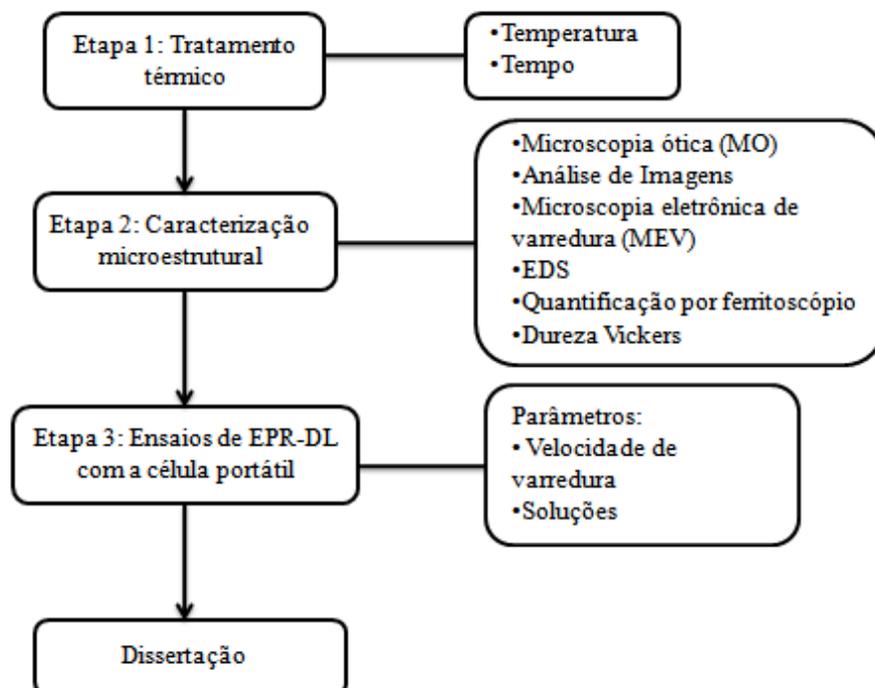
Aço UNS	Composição química (% em peso)											
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	W	Cu	N	P	S	Fe
S32750	0,02	25,0	6,63	3,95	0,5	0,25	-	0,12	-	-	0,002	Bal
S32760	0,03	26,3	7,0	3,9	0,46	0,65	0,8	0,5	0,32	0,02	0,003	Bal

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

4.2 Metodologia

A metodologia desse trabalho está detalhada no fluxograma apresentado na Figura 23, que ilustra a sequência e os procedimentos adotados para cada material. Cada etapa se encontra detalhada nos tópicos a seguir.

Figura 23 - Fluxograma das etapas adotadas na metodologia



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

4.2.1 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados no forno com porta lateral JUNG do Laboratório de Ensaio Mecânico (LEM-IFCE), conforme ilustrado na Figura 24.

Figura 24 - Forno utilizado para a realização dos tratamentos térmicos nas amostras.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foram realizados tratamentos térmicos para simular a precipitação de fases deletérias em diferentes percentuais no material. Assim as temperaturas e tempos foram escolhidos da literatura. A escolha da temperatura para a precipitação da fase sigma em AISD foi baseada nos trabalhos de MAGNABOSCO (2005), SIEURIN e SANDSTROM (2007), PALMER et. al(2005) e ELMER et. al (2007) que mostraram que a temperatura que apresenta a maior cinética de precipitação para a fase sigma é a de 850°C, sendo esta temperatura a que há a maior redução da fase ferrítica na microestrutura.

Para a precipitação da fase alfa linha a temperatura de maior cinética de precipitação é a de 475°C, citada em diversos trabalhos entre eles: GROBNER (1973), SOLOMON e LEVINSON (1978), PARK e KWON (2002), WENG, CHENG e YANG(2004), FONTES (2009), que em seus trabalhos através de ensaios com microscopia eletrônica de transmissão (MET), ensaios eletroquímicos, ensaios mecânicos e através de espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDS) caracterizaram e determinaram uma maior fração da fase alfa linha e maior fragilização da fase ferrítica nessa temperatura de precipitação.

Os tempos e as temperaturas em que foram realizados os tratamento térmicos estão apresentados na Tabela 6. Em que o tempo foi iniciado após a estabilização da temperatura de tratamento.

Tabela 6 - Tempos e temperaturas de tratamentos térmicos.

Fase deletéria	Temperatura (°C)	Tempo de tratamento (min)
Alfa linha (α')	475	3000
		15000
Sigma (σ) e/ou Chi (χ)	850	1
		10
		60
		600

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foram realizados tratamentos de solubilização a 1100°C por 1 hora para o material tratado a 475°C, visto que algumas regiões do AISD UNS S32750 possuíam fases precipitadas na região do centro da chapa. Em ambos os tratamentos, o material foi resfriado em água para possibilitar um resfriamento rápido e não promover a precipitação de outras fases deletérias.

4.2.2 Caracterização microestrutural

4.2.2.1 Preparação das amostras

Nessa etapa as amostras foram cortadas em uma serra fita de grande porte com fluido para refrigeração de corte. O corte foi transversal ao sentido de laminação com espessura de 10 mm. Foram retirados três corpos de prova em cada material tratado termicamente, em que um será utilizado para análise por Microscopia ótica (MO), outro para análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o último para a análise com EPR-DL.

As amostras referentes as análises de MO e MEV passaram por um procedimento metalográfico, com lixas de granulometria de 80 a 1200 *mesh* e polimento com pastas de diamante de 3 e 1 μ m.

Para os ensaios com a célula portátil as amostras foram lixadas até a granulometria de 400 *mesh*, pois este acabamento é suficiente para remover as camadas de óxido da peça.

4.2.2.2 Análise por Microscopia Ótica (MO)

Foram analisadas as imagens das microestruturas por microscopia ótica para verificar as fases deletérias presentes nos AISD e, através dessas imagens, determinar o balanço de fases para cada amostra.

Para verificar o balanço de fases e a presença de possíveis fases deletérias foi realizado, no material sem tratamento térmico, um ataque eletrolítico para revelar a microestrutura. Para tanto foi utilizada uma solução de 40% de HNO_3 , com tensão de 0,9 V por 2 minutos e 40 segundos. Porém um novo ataque eletrolítico foi realizado seguindo a recomendação da norma ASTM 923-08 que determina no método (método A) para detectar fases intermetálicas nos aços inoxidáveis super duplex. A solução de ataque foi composta de hidróxido de sódio (NaOH), 20 g de NaOH em 100 g de água destilada, e as condições de ataque indicadas são na faixa de voltagem de 1 a 3 V, com o intervalo de tempo de 5 a 60 segundos.

Foram realizados alguns testes nos materiais com a variação do tempo e da voltagem de ataque e foi observado que a melhor voltagem para visualização das fases deletérias foi de 2 V com o tempo de 30 segundos para o UNS S32750 e de 2V por 20 segundos para o UNS S32760.

Após a preparação citada, as amostras foram submetidas às técnicas de microscopia ótica, utilizando um microscópio ótico OLYMPUS, conforme mostrado na Figura 25, em que foi observado o balanço de fases (ferrita e austenita) do AISD em estudo e a presença de precipitados.

Figura 25 - Microscópio ótico OLYMPUS utilizado para as análises de microestrutura.



FONTE:PRÓPRIA DO AUTOR

4.2.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS).

As amostras sem ataque eletrolítico foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva por raio-x (EDS) acoplada.

Tanto para a caracterização dos microconstituintes e precipitados como para a obtenção da composição local das fases presentes nos AISDs.

A microscopia por MEV foi realizada no modo “backscattering electron” (BSE) e no modo “secondary electron” (SE), para observação de fases própria do material como a fase ferrita e austenita e as fases secundárias como fase sigma (σ), fase chi (χ) e fase austenita secundária (γ_2), entre outras.

O modo de observação SE produz contraste em relação ao relevo da imagem enquanto que o modo BSE se dá pela diferença de concentração de elementos químicos de número atômico elevado entre as fases. Assim, as fases deletérias σ e χ por possuírem um maior teor de elementos como o Cr e o Mo possuem uma diferença de intensidade de brilho gerando assim o contraste das demais fases.

Para analisar o contraste entre as fases do aço e as fases secundárias foi utilizado o modo BSE, devido a diferença da concentração dos elementos químicos, porém o modo SE foi adotado para as amostras que foram corroídas nos potenciais de reativação, para avaliar que fase estava sendo corroída e detectada pela célula portátil, como nas áreas corroídas haviam uma diferença no relevo do material, este modo se tornou mais adequado, embora tenha sido testado o modo MIX, que utiliza 50% de BSE com 50% de SE.

O detector por dispersão de energia (EDS) é acoplado ao MEV e permite a análise de toda a superfície que é percorrida pelo feixe, além de ser possível parar a varredura e analisar um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem.

A análise com EDS foi realizada para avaliar a composição química local de cada fase presente no aço, assim pela composição destas pode-se ver em que elementos as fases estavam enriquecidas ou empobrecidas dos elementos presentes do AISD.

4.2.2.4 Quantificação das fases deletérias.

Para a quantificação do balanço de fases, as amostras analisadas foram fotografadas por MO (50 fotos em diferentes regiões nos aumentos de 500x e 1000x), e por MEV (10 fotos com aumento de 2000x), foram submetidas ao programa de análise de imagens por segmentação automática via redes neurais desenvolvido na Universidade Federal do Ceará, no qual inicialmente foi realizado um treinamento na rede neural que compõe o programa e depois realizado a quantificação das fases pelas diferenças da coloração dos pixels da imagem (ALBUQUERQUE et al., 2011).

Além dessas quantificações foram realizadas quantificações por Ferritoscópio. Este aparelho emprega um campo magnético para determinar a quantidade de ferrita (fase ferromagnética) presente na amostra (TAVARES, 2008). Assim, as fases austenita e demais fases deletérias (sigma, chi e austenita secundária) não serão detectadas, pois são paramagnéticas, sendo possível determinar a quantidade de fase ferrita que está sendo consumida para a formação das fases secundárias.

4.2.2.5 Análise de Dureza Vickers

As amostras tratadas termicamente a 475°C em que espera-se a precipitação da fase alfa linha (α'), não podem ser caracterizadas por MO e nem por MEV, pois esta fase tem um tamanho muito reduzido e parâmetro de rede semelhante ao da ferrita. NILSSON (1992) afirmou que a formação da alfa linha resulta na fragilização da ferrita, associada a um aumento da dureza.

Assim para comprovar a existência dessa fase e ver o comportamento mecânico do material com a precipitação dessa fase foram realizados ensaios mecânicos de dureza vickers, seguindo a norma ASTM E92-82(2003)e2.

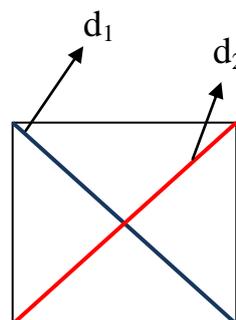
Foram realizados ensaios com um Durômetro Brinell do Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) na Universidade Federal do Ceará (UFC) conforme ilustrado na Figura 26.

Figura 26 – Ensaio de dureza Vickers. a) Durômetro Vickers. b) ilustração esquemática da impressão obtida e as diagonais analisadas.

a)



b)

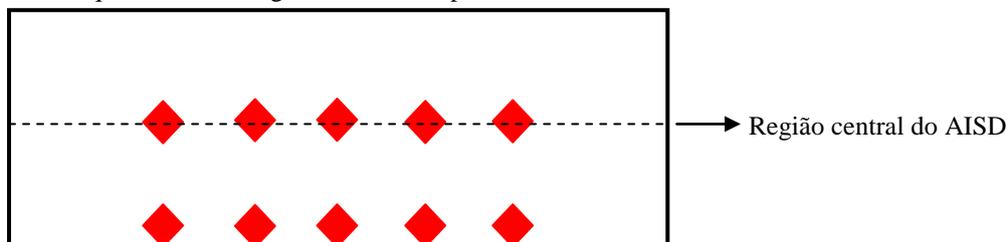


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

As análises foram realizadas em 5 pontos próximos a superfície e 5 pontos na região central das amostras, com carga de 10 kgf, conforme mostrado na Figura 26b. Foram

analisadas as durezas para todas as condições de tratamentos realizadas e para os AISD UNS S32750 e AISD UNS S32760.

Figura 27 – Desenho esquemático das regiões analisadas por Dureza Vickers nos AISD estudados.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

O equipamento fornece a distância das duas diagonais, ilustrado na Figura 26b, em que através da média dessas diagonais (d), juntamente com o valor da carga aplicada (F), e o ângulo que se forma entre a peça e o penetrador ($\alpha = 136^\circ$), o valor do número de dureza vickers (HV) é calculado pela seguinte equação:

$$HV = \frac{2 \times F \times \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = 1,8544 \times \frac{F}{d^2} \quad (5)$$

4.2.3 Análise pela técnica de Reativação Eletroquímica Potenciocinética com ciclo duplo (EPR-DL)

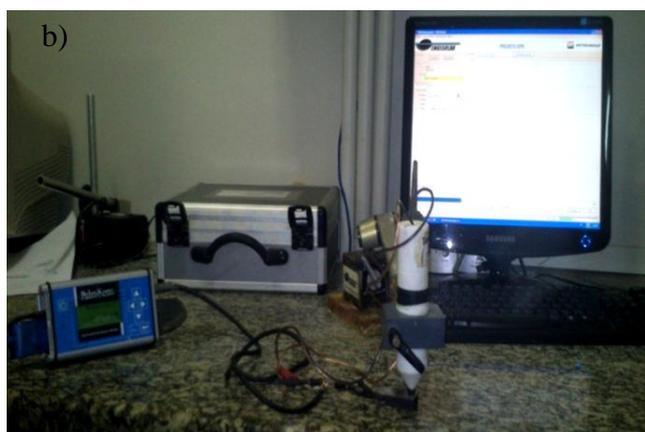
As amostras foram lixadas na granulometria de 400 mesh e analisadas pela técnica de reativação eletroquímica potenciocinética com a célula portátil, desenvolvida e em processo de patente pelo ENGESOLDA, que inicialmente foi elaborada para detectar o grau de susceptibilidade à corrosão intergranular em AIA, devido ao fenômeno de sensitização, isto é, o grau de corrosão causado pela precipitação de carbonetos de cromo.

Essa célula eletroquímica portátil foi desenvolvida e melhorada ao longo do projeto até ficar com sua estrutura definida conforme ilustrado na Figura 28.

Foram estudados também os eletrodos de referência e contra eletrodo que seriam utilizados para aperfeiçoar a análise eletroquímica.

A célula portátil foi testada com diferentes padrões com graus de precipitação de carboneto de cromo para a sua validação. Além disso, foi desenvolvido um software para essa análise eletroquímica que constrói a curva de EPR-DL além de classificar após o ensaio o grau de sensitização do material (step, dual ou ditch) através da razão I_r/I_a , conforme determinado na norma A262.

Figura 28 – Ensaio de EPR-DL. a) célula montada para o ensaio. b) Conjunto célula e sensor. (RELATÓRIO TÉCNICO UFC-PETROBRAS, 2007).



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Conforme mencionado anteriormente, o material de estudo nesse trabalho foram aços inoxidáveis super duplex (AISD), em que é esperado que a célula portátil seja capaz de detecção e avalia a susceptibilidade a corrosão causada por outros tipos de precipitados, já que os AISD possuem baixo teor de carbono.

As principais fases deletérias que afetam o AISD e que foram avaliadas nesse trabalho são as fases sigma, fase chi, austenita secundária e fase alfa linha, que se formam pela retirada de cromo da matriz do material e deixam o material susceptível à corrosão, processo este semelhante ao fenômeno de sensitização. Na Figura 28b pode-se observar a célula portátil juntamente com o sensor sendo utilizada em uma análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750.

Um dos parâmetros estudados serão as velocidades de varredura utilizadas nos EPR com essa célula portátil, este é um dado importante visto que o estudo das reações eletroquímicas são feitas por meio da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a sua curva. (SEDRIKS, 1986). As velocidades de varredura adotadas nos ensaios eletroquímicos desse trabalho foram 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s.

Os eletrólitos para o ensaio de EPR-DL utilizados no presente estudo foram os mesmos utilizados para os AISD citados nos trabalhos de LOPES et. al, (1997); CHAVES E WOLYNEC(2003), TAVARES et al, (2005); PARDAL(2009), uma solução com essa concentração de eletrólitos :2M de H_2SO_4 +0,01M de KSCN+0,5 M de NaCl.

Também foi testada uma segunda solução mais agressiva (2M de H_2SO_4 +0,01M de $KSCN$ +1,0 M de $NaCl$) para avaliar se o aumento da concentração dos eletrólitos influencia na detecção e no comportamento dos picos com a célula portátil. Ambas as soluções foram utilizadas em temperatura ambiente.

Para o AISD UNS S32750 (SAF 2507) as amostras foram analisadas nas regiões próximas da superfície e na região central da chapa. Isso porque foi verificado que na região central da chapa já havia uma pequena quantidade de sigma localizada em alguns pontos do material como recebido. Esse material foi analisado com as duas soluções citadas anteriormente.

Para os tratamentos térmicos a $475^\circ C$ foi realizado uma solubilização a $1100^\circ C$ por 1 hora para que houvesse a dissolução da fase sigma no material, foi então analisadas as amostras com e sem solubilização, ambas nas regiões próximas a superfície do material.

Para o AISD UNS S32760 (Zeron 100) as análises foram realizadas próximas a borda, pois o material se encontrou livre de qualquer precipitado na condição como recebido, e apenas com a solução com maior concentração de eletrólitos (solução 1) por esta ser que obteve resultados mais interessantes com o UNS S32750.

Foram realizados ensaios utilizando a solução 2 com a célula portátil, em que a amostra foi submetida a intervalo de potencial que estava dentro dos potenciais de reativação identificados anteriormente pelo EPR, para avaliar o que estava sendo detectado pela célula portátil como zona pobre em cromo no material. As amostras do AISD UNS S32750 que foram tratadas a $850^\circ C$ (por 1 hora e 10 horas) foram corroídas por 1 hora e meia, e a amostra tratada por $475^\circ C$ por 250 horas foi corroída por meia hora.

Também foram realizadas análises de variância (ANOVA) com um programa de análises estatísticas, com o intuito de avaliar a influência que as velocidades de varredura, o tempo de tratamento e o tipo de AISD utilizado tiveram sobre a razão I_r/I_a obtida no ensaio de EPR, em que esta razão indica a susceptibilidade à corrosão do material.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises no AISD UNS S32750 (SAF 2507)

Nesse tópico serão abordados os resultados referentes ao AISD UNS S32750 nas condições como recebido, e tratados termicamente a 475°C e 850°C com diferentes tempos de tratamento conforme mencionado anteriormente. Essas amostras serão analisadas por EPR-DL com a célula portátil e suas microestruturas avaliadas por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

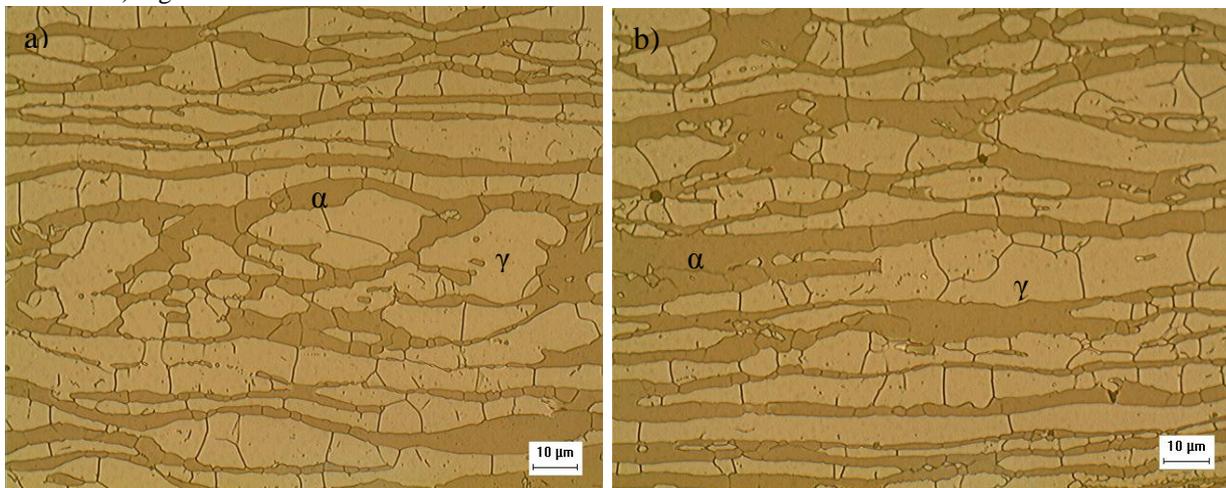
Além disso, foram realizados análises de espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDS) para avaliar a composição química de cada fase do aço e também o ensaio de dureza vickers a fim de observar o comportamento mecânico do material devido a presença das fases deletérias no AISD.

5.1.1 Aço inoxidável UNS S32750 como recebido.

5.1.1.1 Análise da microestrutura

Para verificar a microestrutura do material foram realizados ensaios de microscopia ótica (MO) com aumento de 1000x. Na Figura 29 são apresentadas as microestruturas do AISD UNS S32750 para a região na borda (Figura 29a) e no centro da chapa (Figura 29b).

Figura 29 - Microestrutura do AISD UNS S32750 como recebido analisado por MO com aumento de 1000x. a) região da borda. b) região do centro.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Na Figura 29b pode-se notar a presença de pontos pretos em certas regiões em que possivelmente são algumas inclusões e/ou podem ser precipitados da fase sigma, enquanto que na região próxima a superfície (Figura 29a) não foi constatado a presença de precipitados.

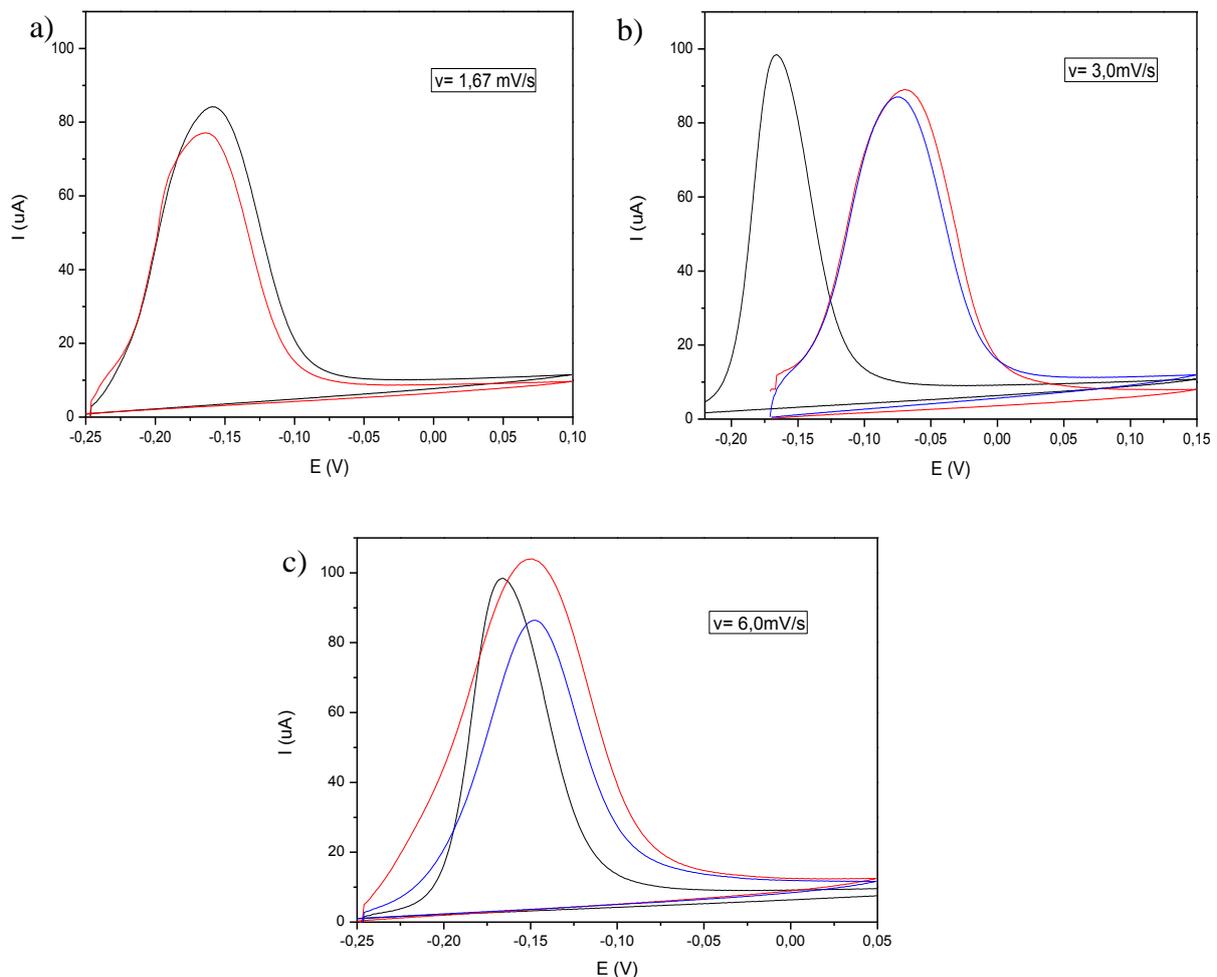
A quantificação das fases presentes no aço para o AISD sem tratamento térmico, foram calculadas por um programa e obtiveram as médias de 53,16% de ferrita e de 46,84% austenita presente na microestrutura.

5.1.1.2 Análise de EPR-DL

5.1.1.2.1. EPR- DL com solução 1

Os ensaios de EPR-DL com a solução 1 (2,0M de H_2SO_4 +0,01M de KSCN+0,5 M de NaCl) foram realizados em três pontos distintos e somente na região da borda do material , as curvas obtidas nessa análise estão apresentadas na Figura 30.

Figura 30 - EPR-DL com o material sem tratamento. Solução1. a) velocidade de 1,67 mV/s. b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Através das curvas obtidas nesses ensaios eletroquímicos temos os seguintes valores médios de potencial e corrente para as curvas de ativação nas três velocidades de estudo, sendo estes: $-0,102 \pm 0,05V$ e $0,0912 \pm 0,006mA$ para a velocidade de $1,67mV/s$, $-0,154 \pm 0,01V$ e $0,096 \pm 0,008 mA$ para a velocidade de $3,0 mV/s$ e $-0,131 \pm 0,053V$ e $0,083 \pm 0,006mA$ para a velocidade de $6,0 mV/s$.

Pelas curvas obtidas não foi detectado alteração na curva de reativação, indicando a ausência de regiões susceptíveis a corrosão devido a análise ter se concentrado na região da borda da chapa que estava livre de precipitados, assim a razão I_r/I_a foi igual a zero.

Pardal (2009) utilizou uma célula portátil com eletrodo de referência de calomelano e mesma solução adotada nesse trabalho para o aço UNS S32750. Na condição sem tratamento não foram detectados picos de reativação nos ensaios feitos a temperatura ambiente e a $60^\circ C$.

5.1.1.2.1. EPR- DL com solução 2

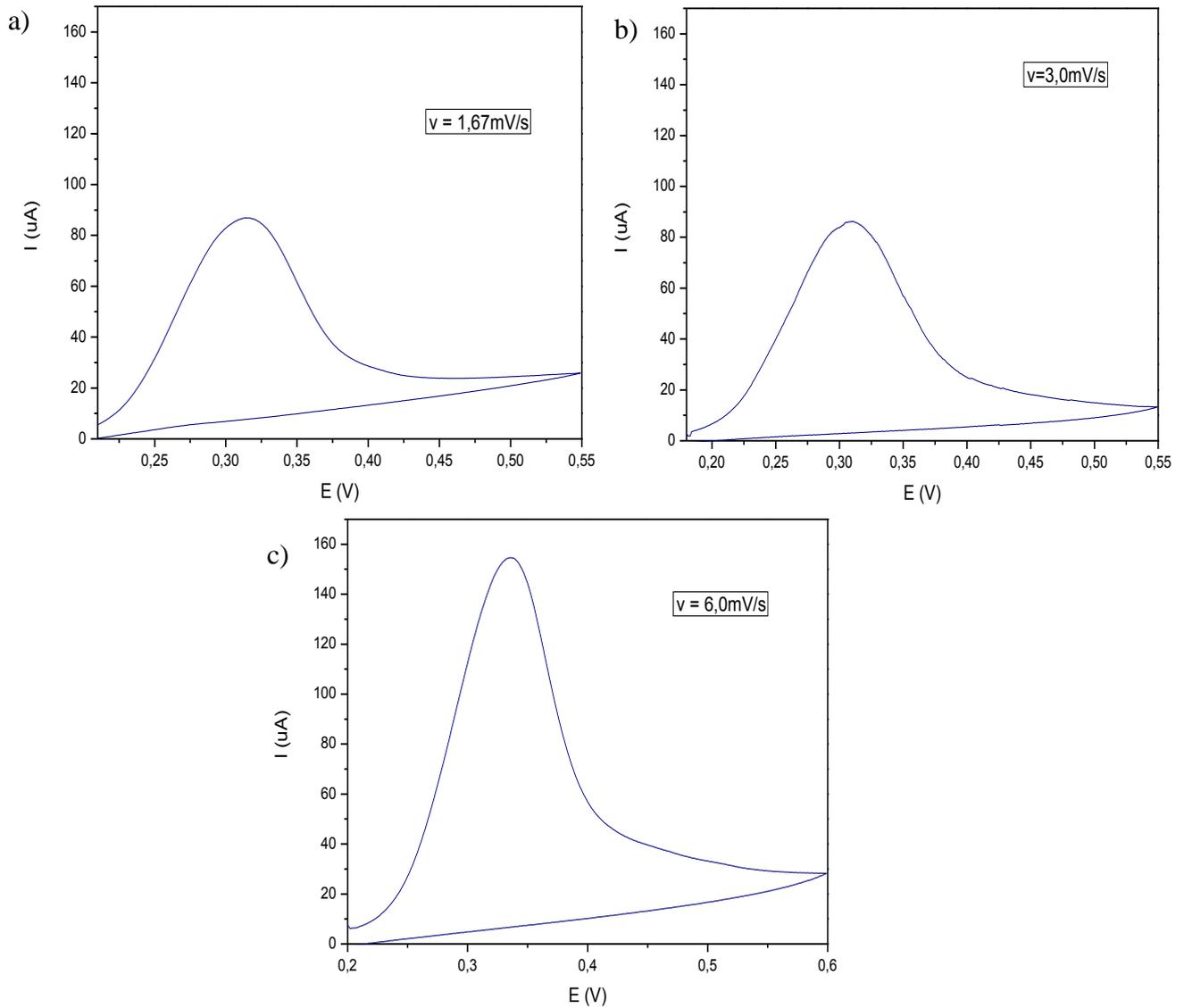
As análises de EPR-DL com a solução 2 ($2,0M$ de $H_2SO_4 + 0,01M$ de $KSCN + 1,0 M$ de $NaCl$) realizadas para a região da borda nas três velocidades de varredura são apresentadas na Figura 31, é possível observar novamente a ausência de picos de reativação, para todas as velocidades de varredura testadas, indicando não haver a precipitação da fase sigma nesta região.

Assim foi determinado que a região do centro da chapa é a que possui fase sigma precipitada, enquanto que nas demais regiões há apenas a presença de ferrita e austenita na microestrutura do aço, como foi mostrado na Figura 29a.

Pode-se observar baseando-se nas escalas dos gráficos, que a Figura 31a e a Figura 31b apresentam aproximadamente a mesma corrente de ativação (I_a) de aproximadamente $87 \mu A$, enquanto que para a Figura 31c referente a velocidade de $6mV/s$ possui um valor de I_a mais elevado com valor de aproximadamente de $155 \mu A$.

Isso provavelmente está acontecendo devido ao aumento da velocidade de varredura proporciona uma formação mais lenta da camada passiva do aço, deixando o material exposto ao meio até que a camada passivadora se forme completamente isolando o material do meio, isso reflete em um aumento na corrente de ativação quando comparado com as demais velocidades.

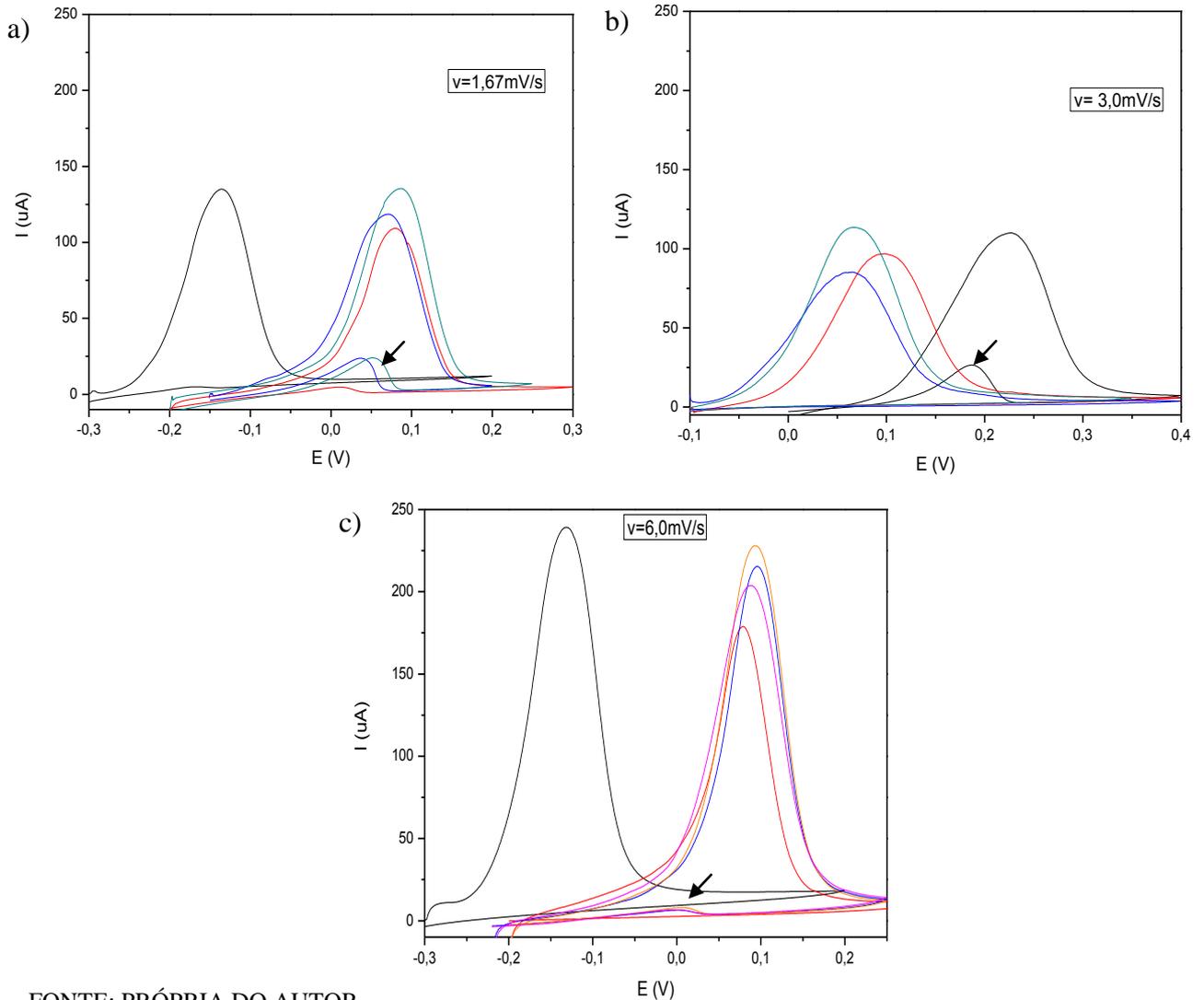
Figura 31 - EPR-DL do AISD UNS S32750 nas regiões próximas a borda da chapa. a) velocidade de varredura de 1,67mV/s. b) velocidade de varredura de 3,0mV/s. c) velocidade de 6,0mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

As curvas das análises de EPR-DL realizadas nas regiões centrais da chapa estão ilustradas na Figura 32. Como mencionado anteriormente já havia sido verificado a presença de pequenas quantidades de fases deletérias precipitadas na região do centro desse material.

Figura 32 - Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 na condição de como recebido nas regiões do centro da chapa. a) velocidade de varredura de 1,67mV/s. b) velocidade de varredura de 3,0 mV/s. c) velocidade de varredura de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Em todas as análises nota-se a existência de apenas um pico de ativação em todas as velocidades estudadas. Este pico de ativação se encontra deslocado para a direita quando há a presença do pico de reativação, esse fato é observado nas três velocidades.

Para as curvas que não foram detectados sem pico de reativação, os potenciais e as correntes de ativação médios para a as velocidades de 1,67mV/s, 3,0 mV/s e 6,0 mV/s foram respectivamente de $-0,14 \text{ V}$ e $0,131 \text{ mA}$, $0,05 \text{ V} \pm 0,02$ e $0,09 \text{ mA} \pm 0,01$ e $-0,132 \text{ V}$ e $0,23 \text{ mA}$.

Para as curvas de EPR-DL que apresentaram pico de reativação, os potenciais e as correntes de ativação médios para a as velocidades de 1,67mV/s, 3,0 mV/s e 6,0 mV/s foram respectivamente de $0,09 \text{ V} \pm 0,03$ e $-0,118 \text{ mA} \pm 0,01$, $0,22 \text{ V}$ e $0,107 \text{ mA}$ e $0,08 \text{ V} \pm 0,007$ e $0,19 \text{ mA} \pm 0,02$. Para os picos de reativação os valores do potencial e das correntes médios de

reativação para as três velocidades de: $0,03V \pm 0,01$ e $0,01mA \pm 0,01$; $0,185V$ e $0,02mA$, e $0,0V \pm 0,007$ e $0,04mA \pm 0,007$.

Essas análises foram realizadas ao longo da chapa, em regiões próximas ao centro, em que anteriormente havia sido detectada uma pequena quantidade de sigma precipitada nessa região. É possível notar que a célula portátil foi capaz de detectar a susceptibilidade à corrosão causada pela presença dessa fase deletéria, mesmo presente em pontos localizados (na velocidade de $1,67mV/s$ e $3,0mV/s$) e apresentou um pico de reativação indicando a presença dessa fase deletéria, como visto na Figura 29b.

Na velocidade de $1,67 mV/s$ foi detectado o pico de reativação na maioria dos pontos estudados, sendo que este não foi detectado em apenas um ponto, esse comportamento se repetiu para a velocidade de $6,0mV/s$. Para a velocidade de $3,0mV/s$ ocorreu o inverso, em que apenas em um dos pontos estudados foi encontrado o pico de reativação.

Esse comportamento pode ser atribuído ao fato da fase sigma não estar precipitado de modo homogêneo centro da chapa, então em apenas alguns pontos há a presença dessa fase e por isso a célula detectou essa fase em alguns pontos e nos demais que não possuíam a precipitação não apresentou o pico de reativação.

5.1.2. Aço inoxidável UNS S32750 (SAF 2507) tratado termicamente a 850°C por 1 minuto.

5. 1. 2. 1. Análise da microestrutura do AISD UNS S32750 (SAF 2507) tratado termicamente por 1 minuto.

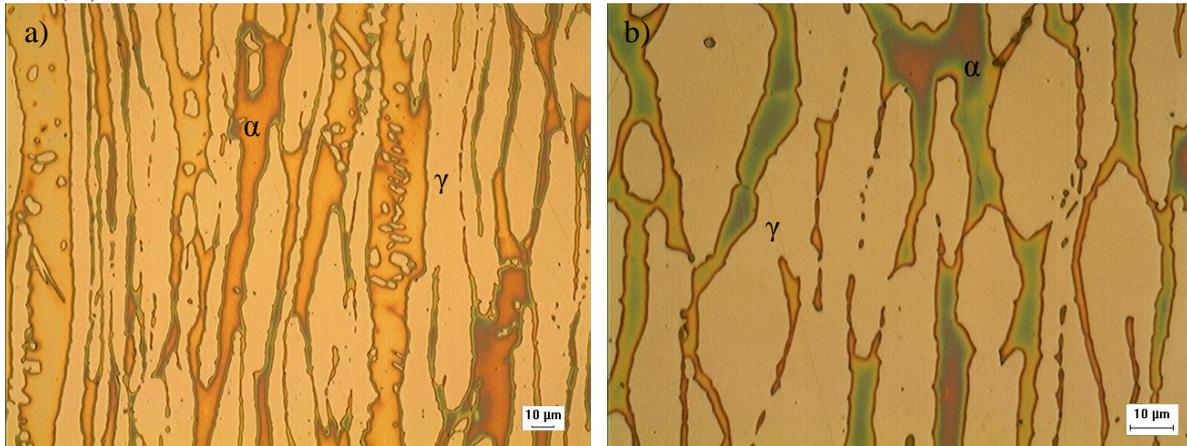
A microestrutura para esse material nas regiões próximas a superfície do aço foi observada por microscopia ótica com o aumento de 500x e 1000x, conforme apresentado na Figura 33. Observa-se a presença das fases ferrita (tom amarelado e/ou esverdeado), da fase austenita, além da presença de algumas inclusões de óxido.

Na Figura 34 tem-se a microestrutura na região central da chapa em que novamente é encontrado a presença de pontos mais escuros, no interior do grão ferrítico e nos contornos ferrita/austenita que provavelmente é referente à fase sigma.

A quantificação das amostras analisadas por MO foi realizada através de um programa e mostrou que as médias das fases presentes no material foram de 42,9% para a ferrita e de 57,1 % para a austenita.

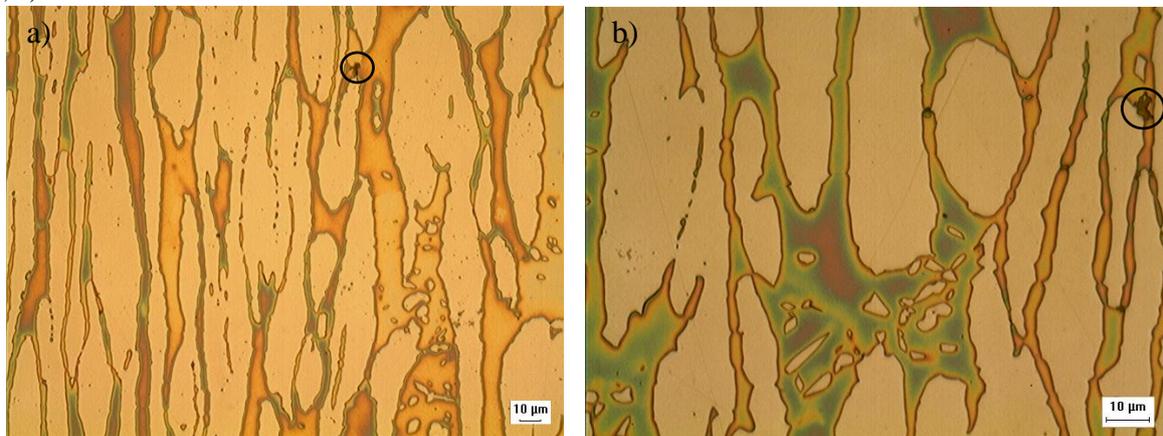
A microestrutura para esta condição de tratamento foi analisada por MEV operando em modo BSE, a qual se encontra apresentada na Figura 35. Percebe-se a presença de inclusões (pontos pretos) no AISD.

Figura 33: Microestrutura do SAF 2507 no MO tratado em 1 minuto, região da superfície da chapa: a) aumento de 500x ; b) aumento de 1000x



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

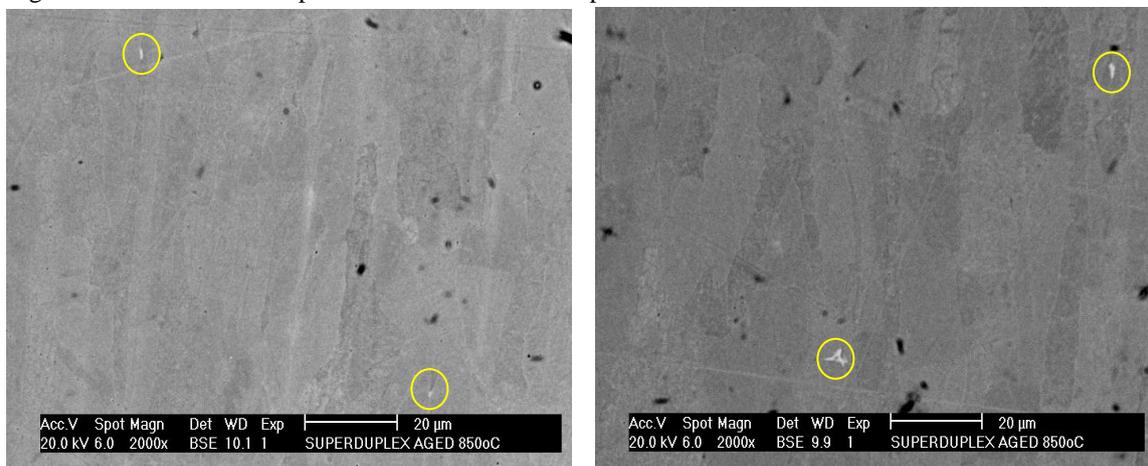
Figura 34– Microestrutura do SAF 2507 no MO tratado em 1 minuto, região central da chapa: a) aumento de 500x ; b) aumento de 1000x



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Além disso, foi identificado em algumas regiões ao longo do material, pontos claros que indicam a presença de fases deletérias nucleadas no interior da ferrita, provavelmente fase chi e/ou sigma.

Figura 35 - Microestrutura por MEV do UNS S32750 por 1 minuto com aumento de 2000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

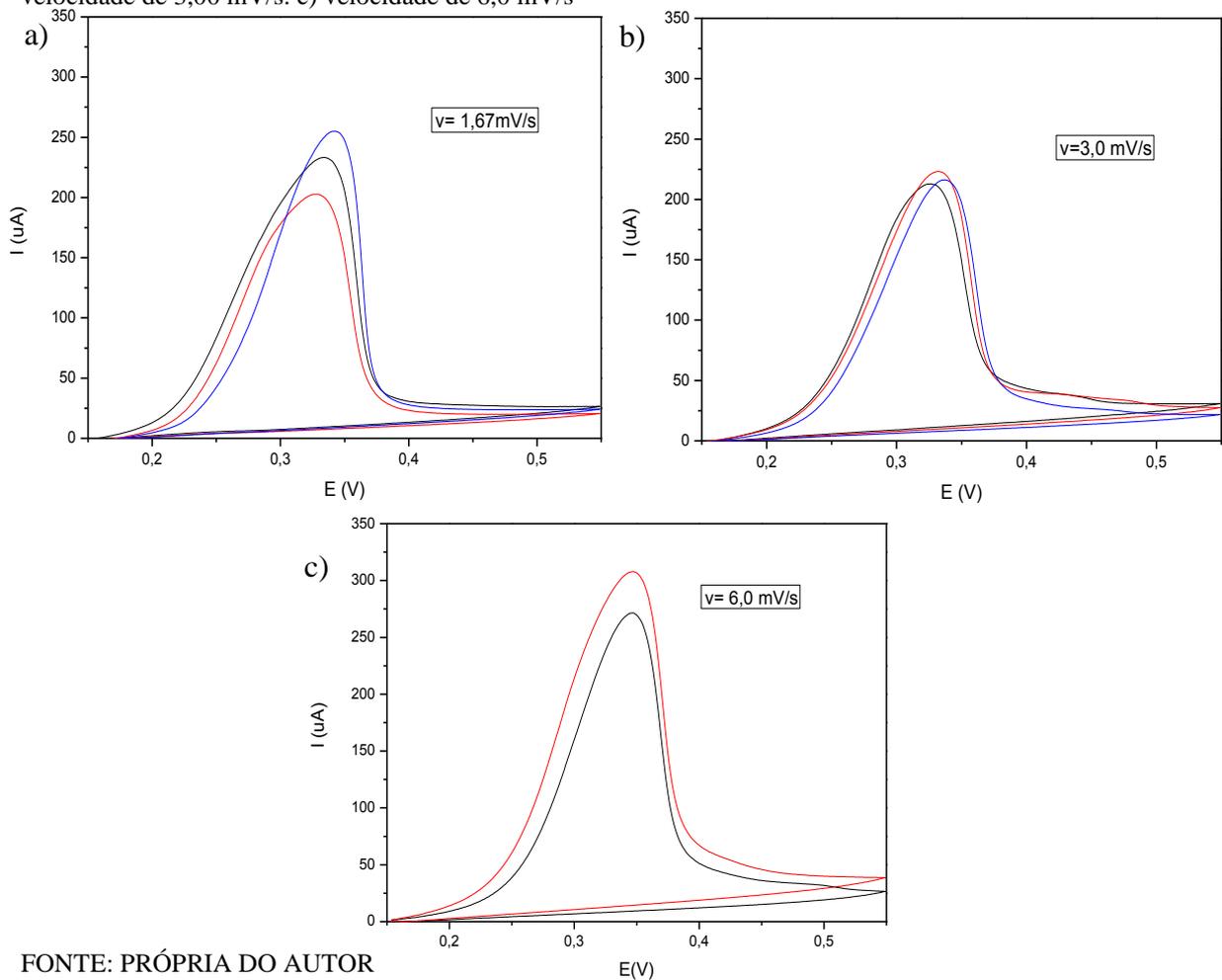
Porém, a quantidade de fase deletéria encontrada foi muito pequena quando comparada com o volume / área da matriz (ferrita+austenita), pois essas fases foram localizadas em regiões muito específicas, e foi necessária uma varredura muito detalhada em toda a extensão da amostra para encontrar esses precipitados. Assim essa pequena quantidade de precipitados, quando comparado com toda a área da superfície do aço tornaram a quantidade desta fase muito pequena. A quantificação das fases foi obtida em 10 regiões distintas ao longo do material e a média dos resultados foram de 1% de fase sigma, 6,4% de inclusões e/ou outros, e de 92,6% referentes às fases ferrita e austenita juntas.

5. 1. 2. 2. Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 tratado termicamente por 1 minuto.

5. 1. 2. 2.1 Análise de EPR-DL com solução 1

A Figura 36 apresenta as curvas de EPR-DL para três pontos distintos ao longo do material tratado termicamente nessa condição, para as três velocidades em estudo.

Figura 36 - AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 minuto. Solução 1.a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,00 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

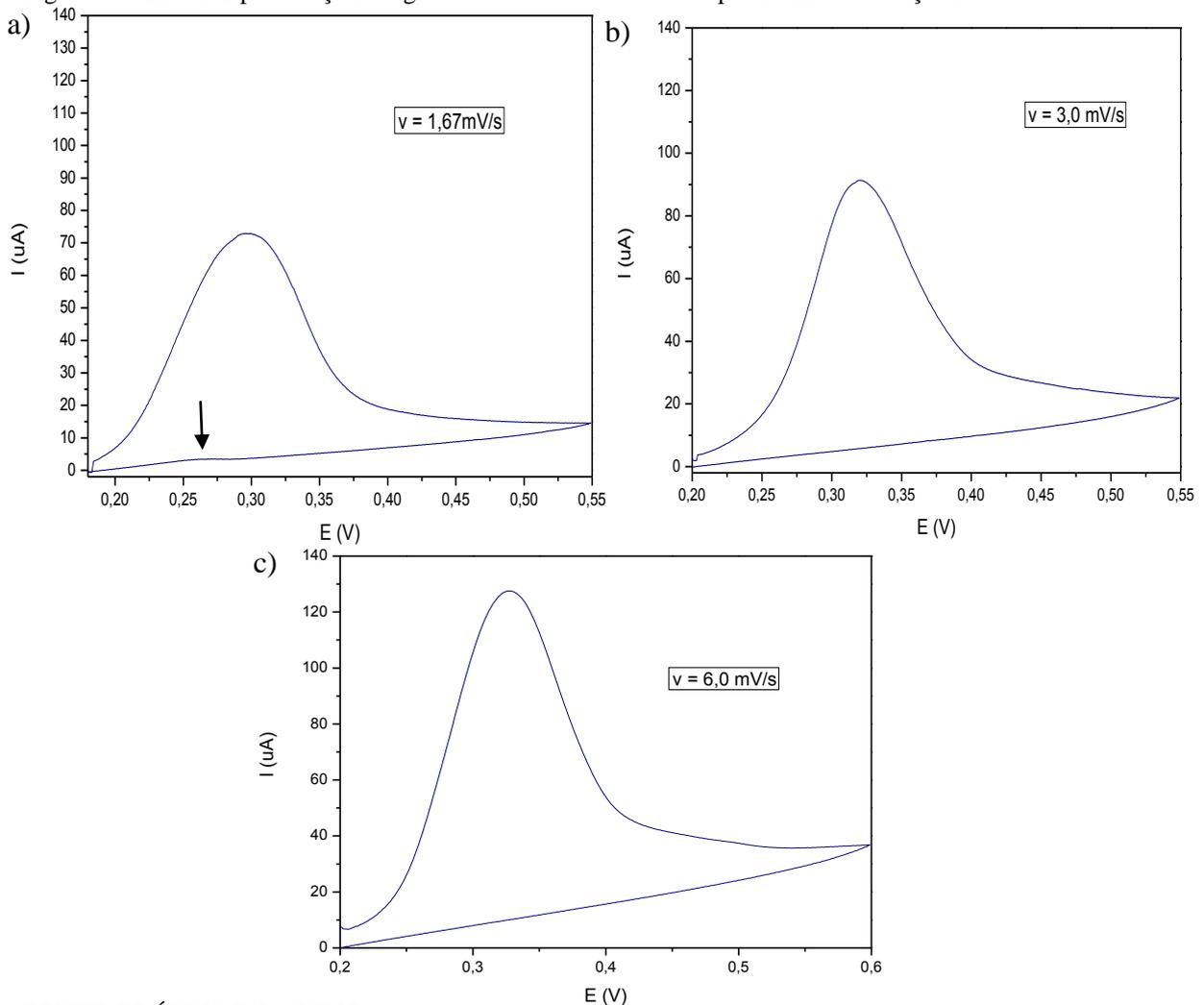
Os dados obtidos nessa análise eletroquímica para as curvas de ativação foram de $0,333\pm 0,007$ V e $0,22\pm 0,024$ mA para a menor velocidade, $0,33\pm 0,005$ V e $0,20\pm 0,005$ mA para a velocidade intermediária e $0,35\pm 0,005$ V e $0,27\pm 0,02$ mA para a maior velocidade.

Quanto às curvas de reativação estas não foram detectadas em nenhuma das velocidades e apresentaram o valor de I_r e conseqüentemente de I_r/I_a igual a zero. Como os precipitados encontrados por MO e MEV eram muito poucos e de pequenas dimensões, além disso, de localização bastante dispersa, é possível que nesse ensaio as regiões que foram analisadas estavam livres desses precipitados e assim I_r foi igual a zero.

5.1.2.2.2 Análise de EPR-DL com solução 2

O material avaliado nessa condição de tratamento térmico apresentou comportamento semelhante as amostras sem tratamento, isso pode ser comprovado através da Figura 37, que apresenta as curvas para a análise de EPR-DL para as regiões da borda com a solução 2.

Figura 37 - EPR-DL para o aço na região da borda tratado a 850°C por 1 minuto. Solução 2.



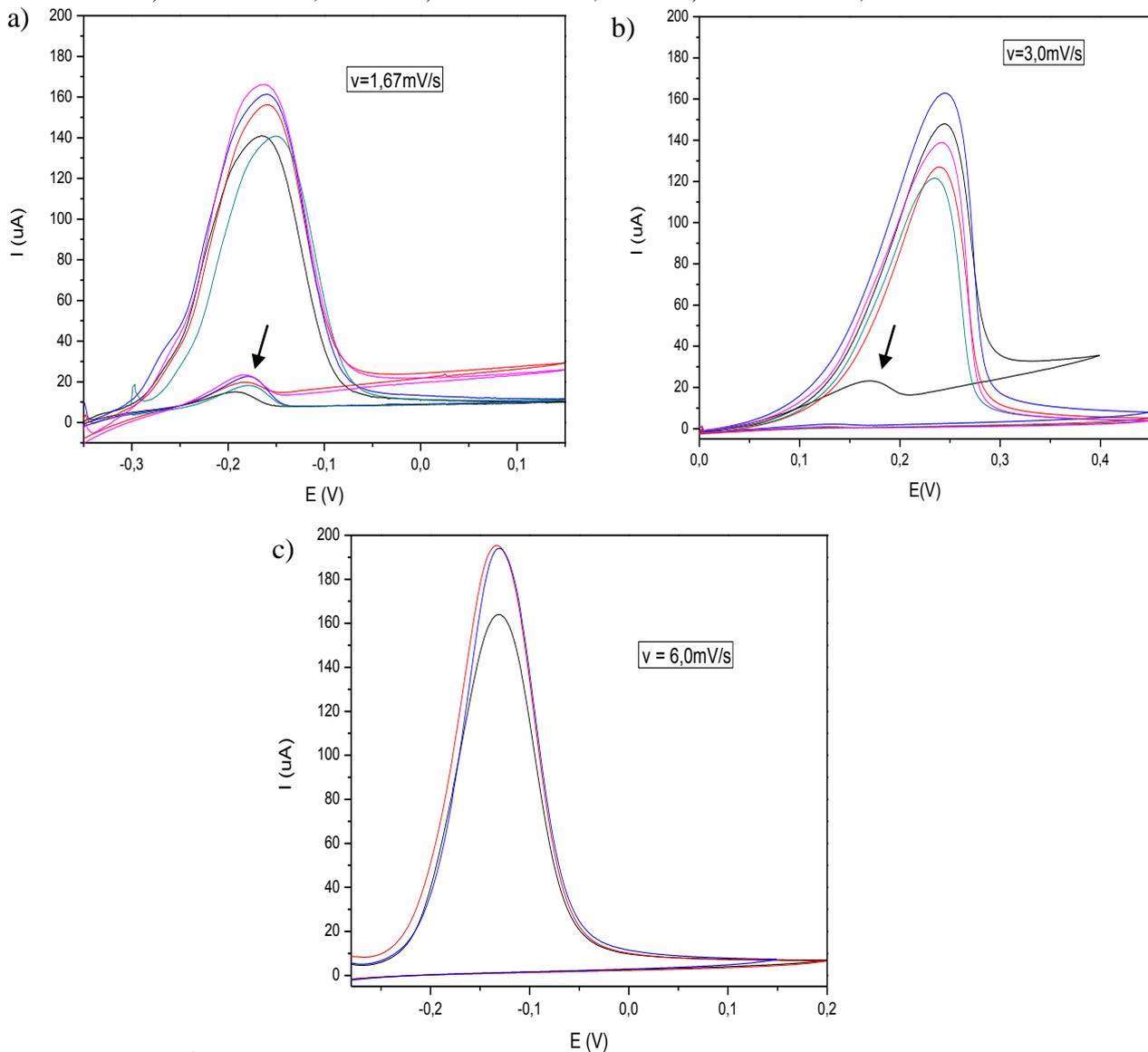
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Esse comportamento pode ser explicado devido ao pouco tempo de exposição na temperatura de tratamento. Assim, não houve tempo suficiente para ocorrerem os fenômenos de nucleação e crescimento de fases deletérias no material. Pelo menos, não em quantidade ou fração volumétrica capaz de alterar o comportamento eletroquímico.

Mesmo com o pouco tempo de exposição a partir da Figura 37a, que é referente à velocidade 1,67mV/s, nota-se uma tendência de surgimento de um pico de reativação muito pequeno, enquanto que para as demais velocidades de varreduras apresentadas na Figura 37b e Figura 37c não houveram picos de reativação.

As curvas das análises de EPR-DL para a região do centro da chapa são apresentadas na Figura 38.

Figura 38 - Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 na região central da chapa, tratado a 850°C por 1 minuto. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



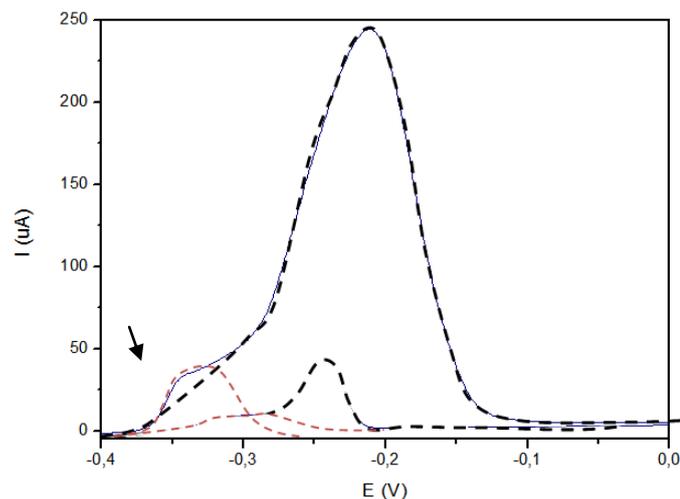
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

A presença de picos de reativação não foi detectada para a maior velocidade de varredura indicando que, com uma pequena quantidade de precipitados a célula não tem sensibilidade para detectar a susceptibilidade a corrosão do material. Foi detectado somente a presença de um ponto que ocorreu o pico de reativação, para a velocidade intermediária, e para a menor velocidade foram detectados um pico de reativação para todos os pontos testados.

Assim esses pontos que apresentaram picos de reativação possivelmente detectaram a susceptibilidade a corrosão devido a presença da fase sigma na região central da chapa do UNS S32750 que já possuía precipitados em pequenas quantidades e de forma dispersa no material como recebido.

Como pode ser observado na Figura 38a, para a velocidade de varredura de 1,67mV/s houve uma tendência de formação de um bojo(ou saliência) no pico de ativação que poderá ser a presença da convolução de dois picos de ativação. Esse fenômeno é esquematizado na Figura 39 em que a a linha azul representa a curva obtida no ensaio de EPR-DL realizada nesse trabalho. Foram traçadas as curvas com linhas pontilhadas nas cores preta e vermelha, que correspondem a deconvolução dos picos isolados que coexistem dentro do mesmo potencial.

Figura 39 - Figura esquemática da convolução de dois picos de ativação e de reativação no ensaio de EPR-DL.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Pela Figura 39, tem-se a existência de dois picos de ativação indicando que durante a formação da camada passivadora ocorreu uma quebra nessa camada que refletiu no aumento da intensidade de corrente e na formação de um segundo pico de ativação durante o ensaio. Também observa-se a presença de dois picos de reativação novamente há a quebra na camada passivadora e provavelmente isso se reflete na formação de dois picos de reativação,

em que cada um destes picos está ligado a susceptibilidade a corrosão causado pelas fases deletérias presentes no material. Acredita-se que cada pico de reativação formado está ligado a uma fase deletéria que está presente no material em estudo.

Nota-se também, através das escalas dos gráficos apresentados, que na maior velocidade tem-se uma maior elevação na curva de ativação, isto é, essa velocidade apresenta maior corrente de ativação (I_a), como foi mencionado anteriormente. Isso deve-se ao fato de a formação da camada passivadora nessa velocidade ser menor e até que isso ocorra há o aumento da corrente.

É importante observar que mesmo com esse pouco tempo de tratamento para a nucleação das fases, a célula detectou um aumento na altura dos picos de ativação quando comparadas com o material como recebido, em que a velocidade de 6mV/s possui uma corrente de ativação média de $0,171 \pm 0,020$ mA, enquanto que a velocidade de 1,67 e 3,0 mV/s possuem, respectivamente, corrente de ativação média de $0,146 \pm 0,013$ mA e $0,133 \pm 0,015$ mA.

A relação I_r/I_a para as velocidades de 3,0 e 6,0 mV/s foram próximas a zero, exceto em um ponto da velocidade de 3,0 mV/s que obteve valor de 0,085. Para a menor velocidade I_r/I_a variou de 0,08 à 0,104 para os pontos analisados.

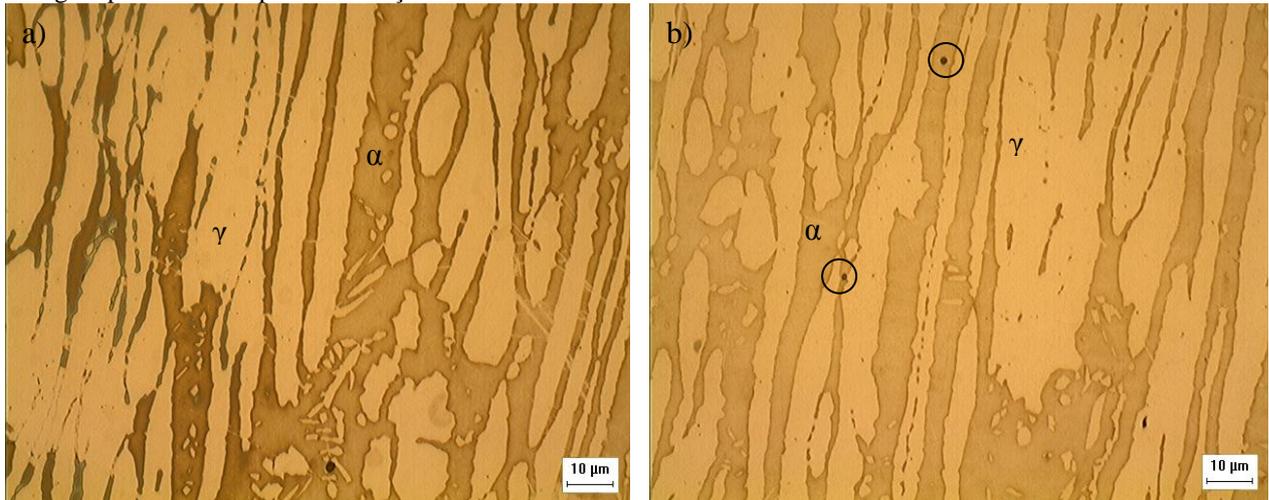
5.1.3. Aço inoxidável UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 10 minutos.

5.1.3.1 Análise de microestrutura

A microscopia ótica realizada no AISD tratado por 10 minutos com aumento de 1000x está apresentada na Figura 40. A microestrutura apresentou além das fases ferrita e austenita, a presença de regiões mais escuras no material que possivelmente são inclusões já existentes no aço.

As amostras analisadas por MO foram quantificadas e apresentaram média de 44,8% para a fase ferrita, 54,2 % para a fase austenita e 1,0% para a presença de inclusões no material.

Figura 40: Microestrutura por MO do AISD tratado por 10 minutos: a) região próxima ao centro da chapa; b) região próxima da superfície do aço.

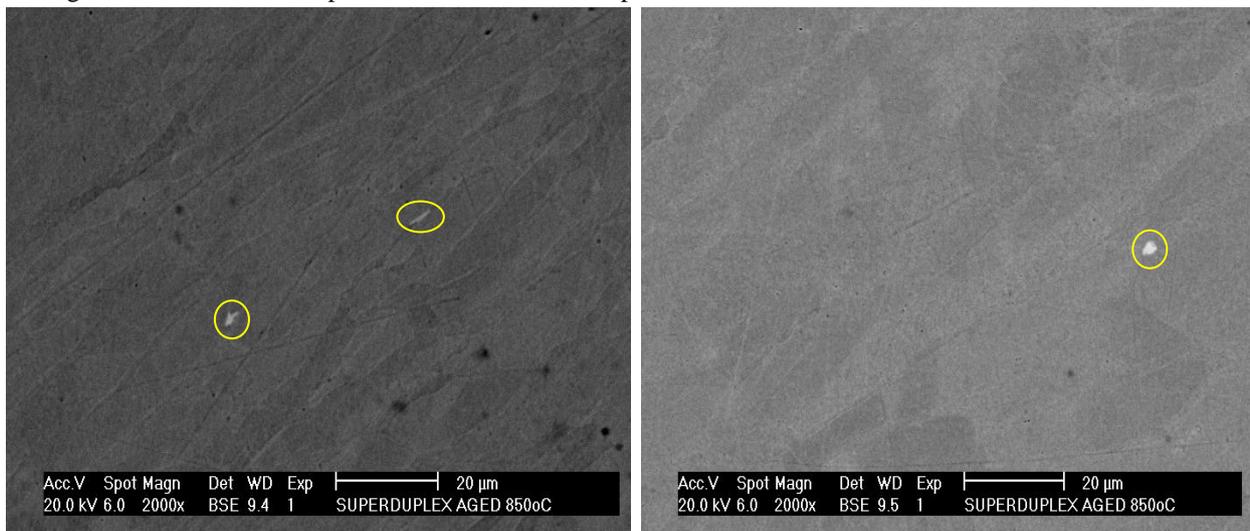


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A microestrutura do AISD analisada por MEV é mostrada na Figura 41. Verifica-se que para esta condição de ensaio a amostra apresentou algumas regiões brilhantes na microestrutura dentro do grão ferrítico, indicando a presença possivelmente da fase sigma nesse material. Também nota-se a presença de algumas inclusões no material.

A quantificação realizada por um programa e com as imagens obtidas em diferentes regiões das amostras analisadas no MEV, apresentaram em média a presença de 1,05% de fase sigma, 6,14% de inclusões e/ou outros e 92,81% das fases ferrita e austenita, em que estas últimas fases por possuírem características de intensidade de brilho baixa e apresentar pouco contraste entre si, sendo quantificadas pelo programa como uma única fase.

Figura 41: Microestrutura por MEV do AISD tratado por 10 minutos.



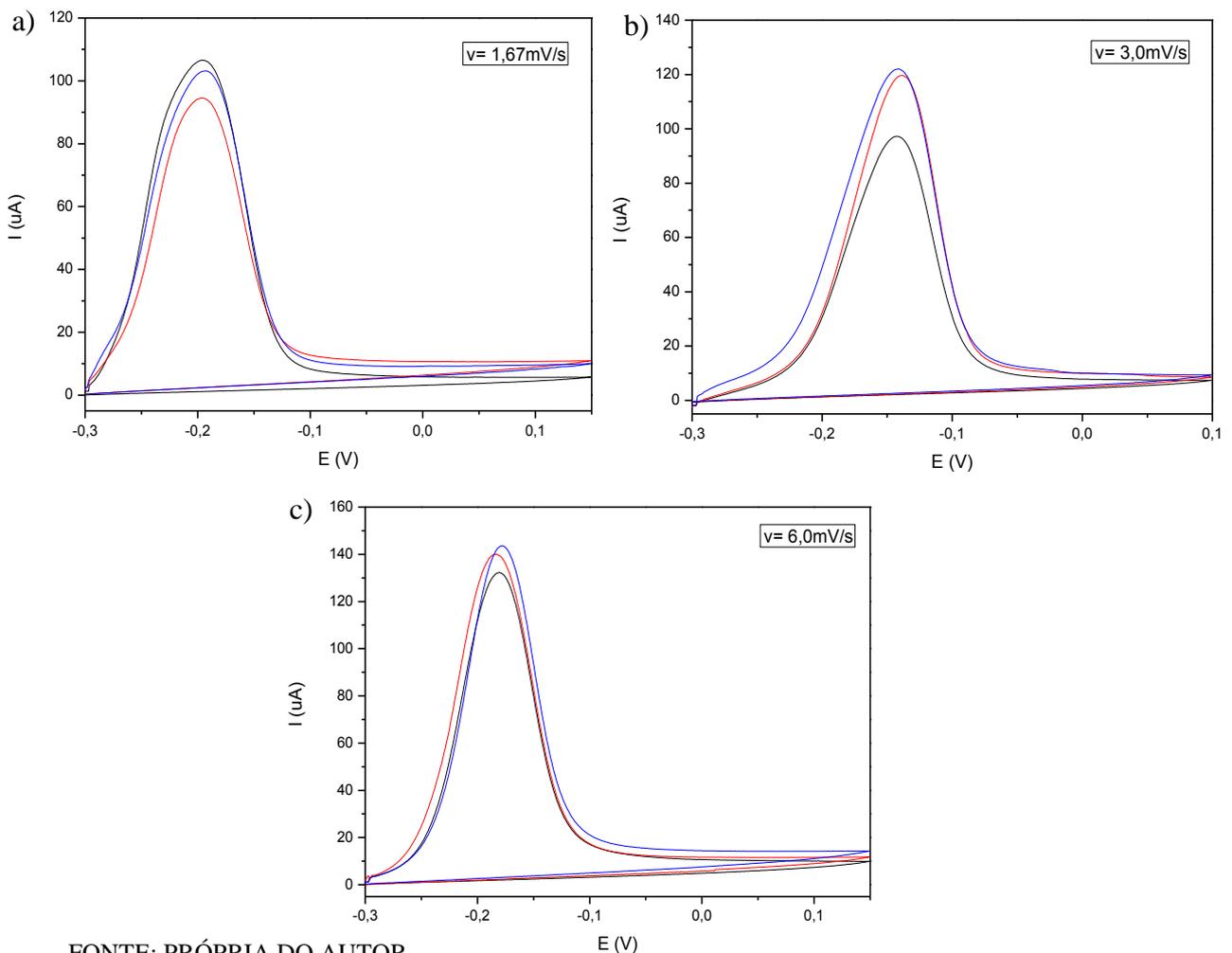
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.1.3.2 Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 (SAF 2507) tratado termicamente por 10 minutos.

5.1.3.2.1 Análise de EPR-DL com solução 1

As amostras tratadas termicamente a 850°C por 10 minutos foram analisadas por EPR-DL com a solução 1, as curvas obtidas nesse ensaio eletroquímico estão apresentadas na Figura 42.

Figura 42 - AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 10 minutos. Solução 1. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

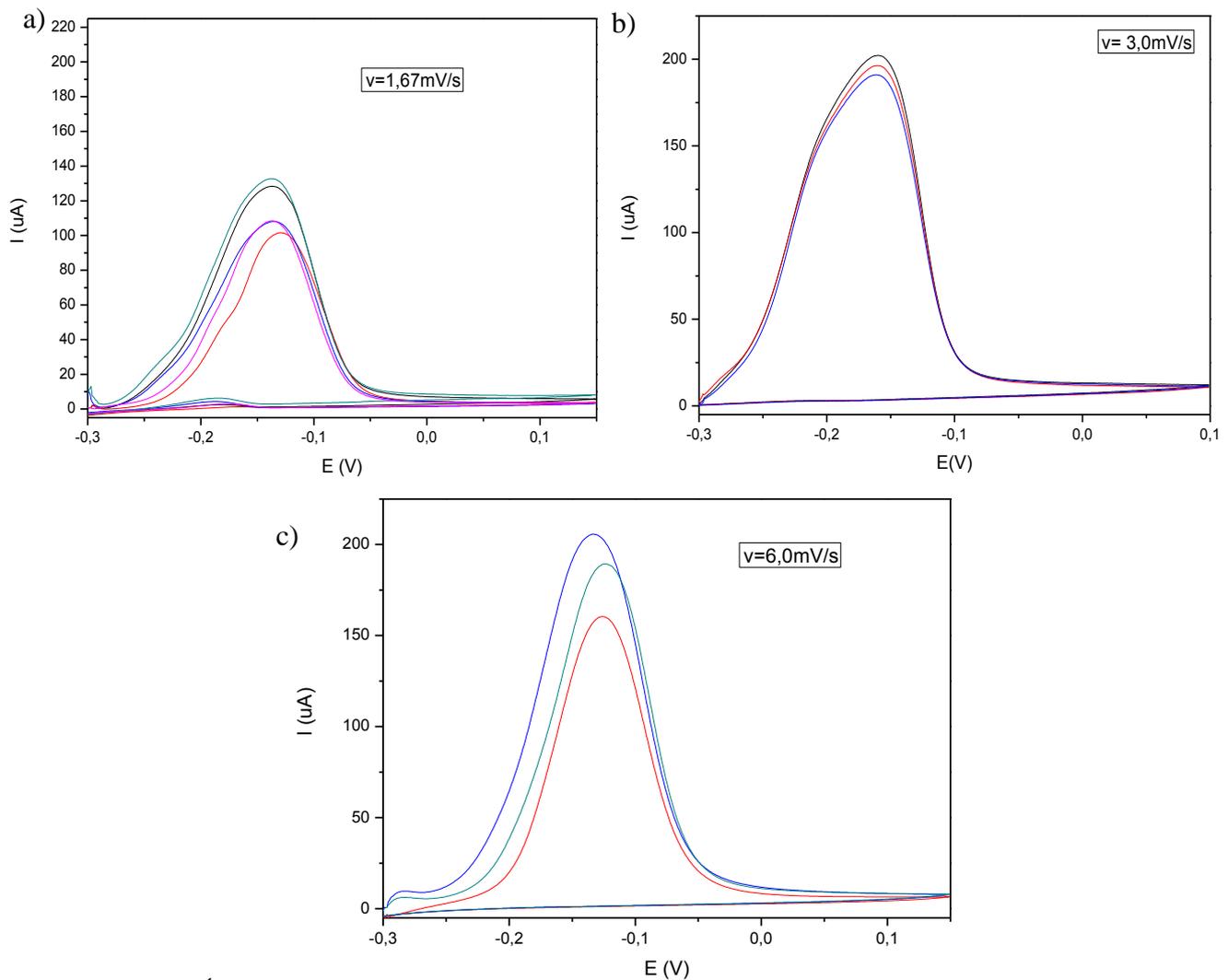
Os potenciais e correntes médias de ativação para as três velocidades em estudo (1,67 , 3,0 e 6,0mV/s) são respectivamente $-0,195 \pm 0,001\text{V}$ e $0,101 \pm 0,006\text{mA}$, $-1,40 \pm 0,002\text{V}$ e $0,113 \pm 0,01\text{mA}$, $-1,80 \pm 0,002\text{V}$ e $0,138 \pm 0,006.\text{mA}$.

Nas curvas obtidas nesse ensaio em nenhuma das velocidade de varredura analisadas foi detectado picos de reativação.

5.1.3.2.2 Análise de EPR-DL com solução 2

As curvas do ensaio de EPR-DL realizadas pela célula portátil podem ser observadas na Figura 43, em que o comportamento da curva de ativação se repetiu para a menor velocidade em que surgiu um indicio de uma saliência dentro da mesma faixa de potencial, assim como ocorreu no tempo de 1 minuto.

Figura 43 - EPR-DL para UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 10 minutos. a) velocidade de 1,67 mV/s. b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Também na menor velocidade foi observada a presença frequente do pico de reativação, enquanto que nas demais velocidades esse pico não foi formado. Isso indica que havia pouca fase deletéria presente e somente numa velocidade de varredura mais lenta que foi possível identificar, essa fase mesmo esta apresentando uma altura I_r pequena.

Nas Figura 43b e Figura 43c, vê-se que surgiram apenas um pico de ativação para ambas as velocidades, enquanto que não houve pico de reativação para essas condições.

Observa-se que, quanto maior a velocidade de varredura, maior a altura do pico de ativação e em que a altura máxima alcançada nessa condição é de 0,205mA. Enquanto nas demais velocidades o maior pico possui 0,198mA para 3,0mV/s e 0,127mA para 1,67mV/s.

Para as velocidades de 1,67mV/s, 3,0 mV/s e 6,0 mV/s tem-se os potenciais e correntes de ativação médio respectivamente de $-0,135 \pm 0,003$ V e $0,115 \pm 0,014$ mA, $-1,61 \pm 0,001$ V e $0,196 \pm 0,006$ mA, $-0,127 \pm 0,01$ V e $0,185 \pm 0,02$ mA. A presença de picos de reativação segue o mesmo comportamento das amostras anteriores, em que na menor velocidade a média dos potenciais de reativação varia de -0,17 a -0,19 V.

A relação Ir/Ia para a menor velocidade testada varia de 0,019 a 0,03, quando essa razão é comparada com a razão Ir/Ia para o tempo de tratamento de 1 minuto, a relação do maior tempo apresentou valor semelhante ao de menor tempo. Isso ocorreu porque embora tenha havido mais tempo para a precipitação das fases deletérias resultando um maior valor para Ir para o tempo de 10 minutos, o Ia do maior tempo teve também um acréscimo em seu valor que se refletiu na razão Ir/Ia, diminuindo assim essa razão deixando equivalente ao valor de Ir/Ia para o tempo de 1 minuto.

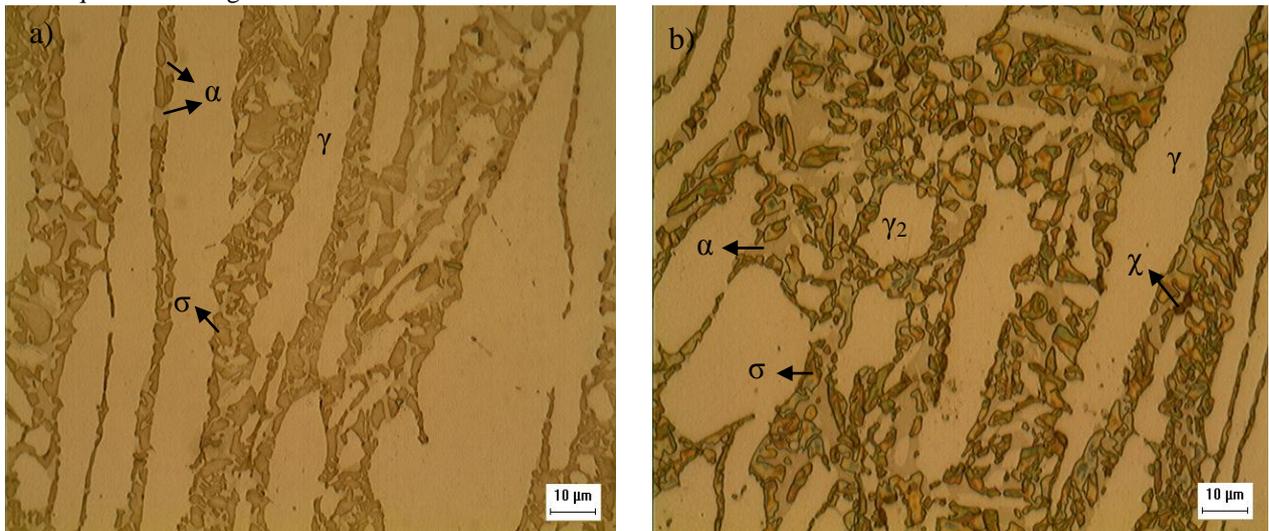
5.1.4 Aço inoxidável UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 1 hora.

5.1.4.1 Análise de microestrutura

O AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora teve sua microestrutura analisada por MO com o aumento de 1000x. A amostra foi atacada com NaOH na mesma condição que as anteriores. A microestrutura revelada é apresentada na Figura 44, em que se vê claramente a presença das fases deletérias: fase sigma, fase chi e da austenita secundária, que se formaram através do consumo de ferrita presente na estrutura do aço.

Essas fases deletérias analisadas por MO foram quantificadas e apresentaram a média de 5,34% de ferrita, 63,3% de austenita (primária e secundária em conjunto, visto que o programa utilizado para a quantificação não consegue distingui-las, por apresentarem a mesma coloração), 31,18% de fase sigma. A fase sigma e chi foram quantificadas somente como sigma, pois por MO torna-se muito difícil distingui-las devido ao contraste obtido no ataque eletrolítico, como a σ está em maior quantidade foi considerado a sua quantificação como única fase deletéria.

Figura 44: Microestrutura do UNS S32750 tratado termicamente por 1 hora. a) ataque com 30 segundos. b) ataque com 40 segundos.

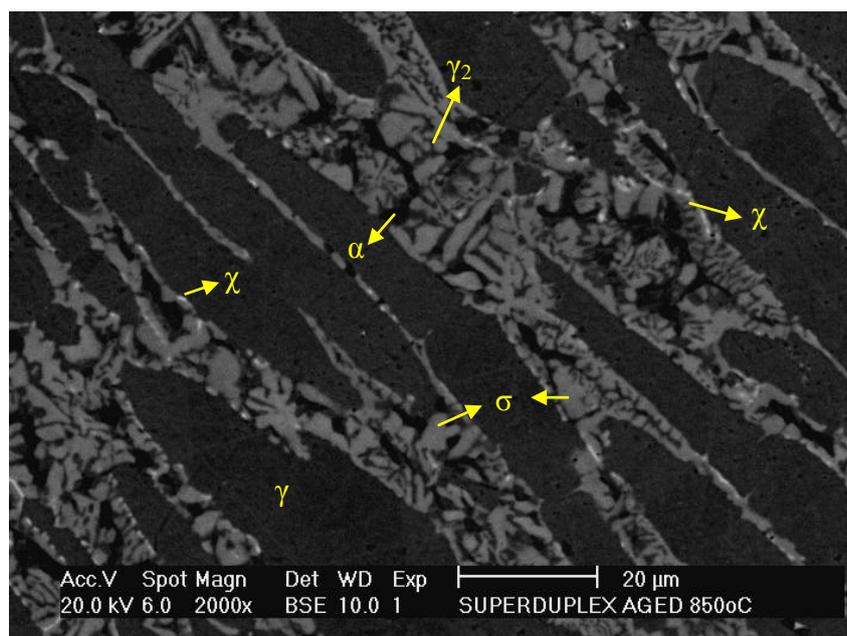


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Como pode ser observado pela Figura 44, a quantidade de fase sigma aumentou consideravelmente, enquanto que a fase ferrita sofreu uma redução drástica em sua quantidade, pois esta se decompôs para a formação das demais fases deletérias.

A fase chi pode ser observada nas Figura 44a e Figura 44b, mas pode ser melhor distinguida na Figura 44b em que o tempo de ataque com NaOH foi 40 segundos. Essa mesma condição foi analisada por MEV no modo de imagem BSE na qual foi possível visualizar através da Figura 45 cada uma das fases presentes.

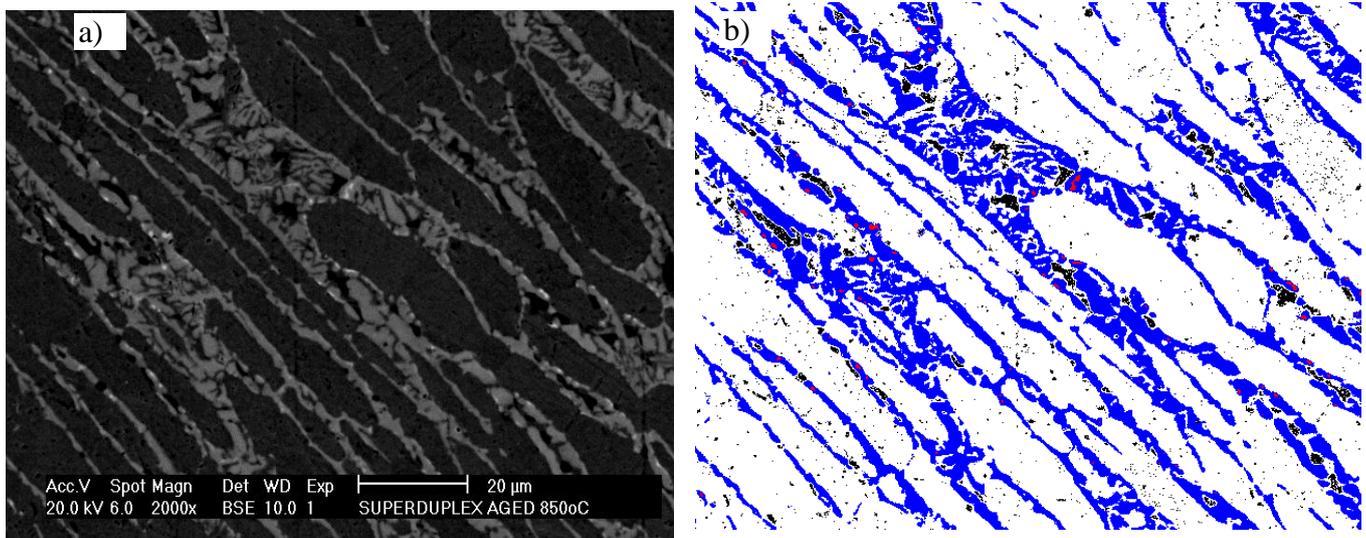
Figura 45: Microestrutura por MEV do UNS S32750 tratado por 1 hora.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Como pode ser visto na Figura 45, as regiões mais escuras são referentes a fase ferrita, as regiões cinza claro são a fase sigma, a fase chi correspondem aos pontos brilhantes e as fases austenita e austenita secundária são as regiões cinza escuro. Através dessa imagem percebe-se que a ferrita está presente em pequena quantidade quando comparada com a fase sigma, devido a sua dissolução para a formação das fases deletérias. A quantificação dessas fases foram realizadas em 10 regiões distintas e posteriormente analisada por um programa para quantificar as fases presentes, conforme ilustrado na Figura 46.

Figura 46 - Análise da microestrutura por MEV e a quantificação das fases por um programa.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

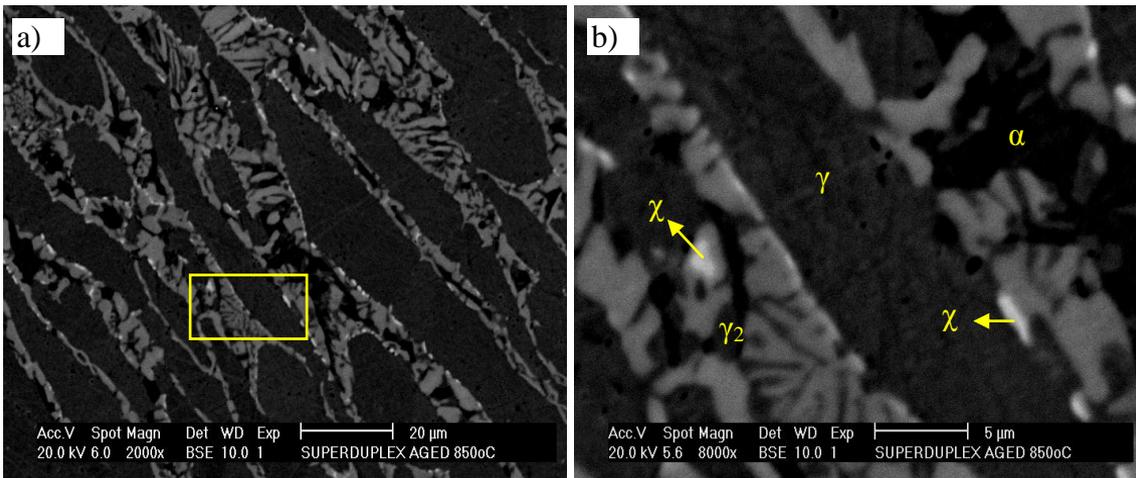
Na Figura 46b, temos que as regiões pretas representam a fase ferrita e algumas inclusões, as azuis representam a fase sigma, as rosas referem-se a fase chi e as brancas representam as fases austenita primária e secundária. Foram calculadas as médias para as quantidades de cada fase presente, estas foram de 25,1% para fase sigma, 0,3% para fase chi, 5,4% para ferrita e 69,2% para austenita primária e austenita secundária juntas, pois o programa não consegue separar essas fases por possuírem a mesma tonalidade.

Foram realizados no AISD análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) para analisar a composição local de cada uma das fases presentes no aço. A região em que foi realizada esse ensaio está representado na Figura 47a e a Figura 47b é o detalhe ampliado da Figura 47a.

Na Figura 48 são apresentados os resultados de EDS para as fases encontradas no AISD UNS S32750, sendo estas fases ferrita, austenita primária, austenita secundária, fase sigma e fase chi. As médias das composições químicas obtidas por EDS para cada uma dessas fases presentes no AISD está apresentado na Tabela 7.

Figura 47 - Microestrutura do UNS S32750 no MEV para análise por EDS: a) aumento de 2000x; aumento de 8000x.

b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Tabela 7 - Composição química para as fases do AISD SAF 2507 analisadas por EDS.

Composição (%) Fase	Cr	Fe	Mo	Ni
Ferrita	27,15	67,65	2,05	3,15
Austenita primária	24,34	63,47	3,06	9,13
Sigma	30,56	57,22	8,1	4,12
Chi (dentro da sigma)	28,69	58,78	8,12	4,41
Chi (na borda)	25,67	53,13	16,72	4,48
Austenita Secundária	24,89	64,98	2,67	7,46

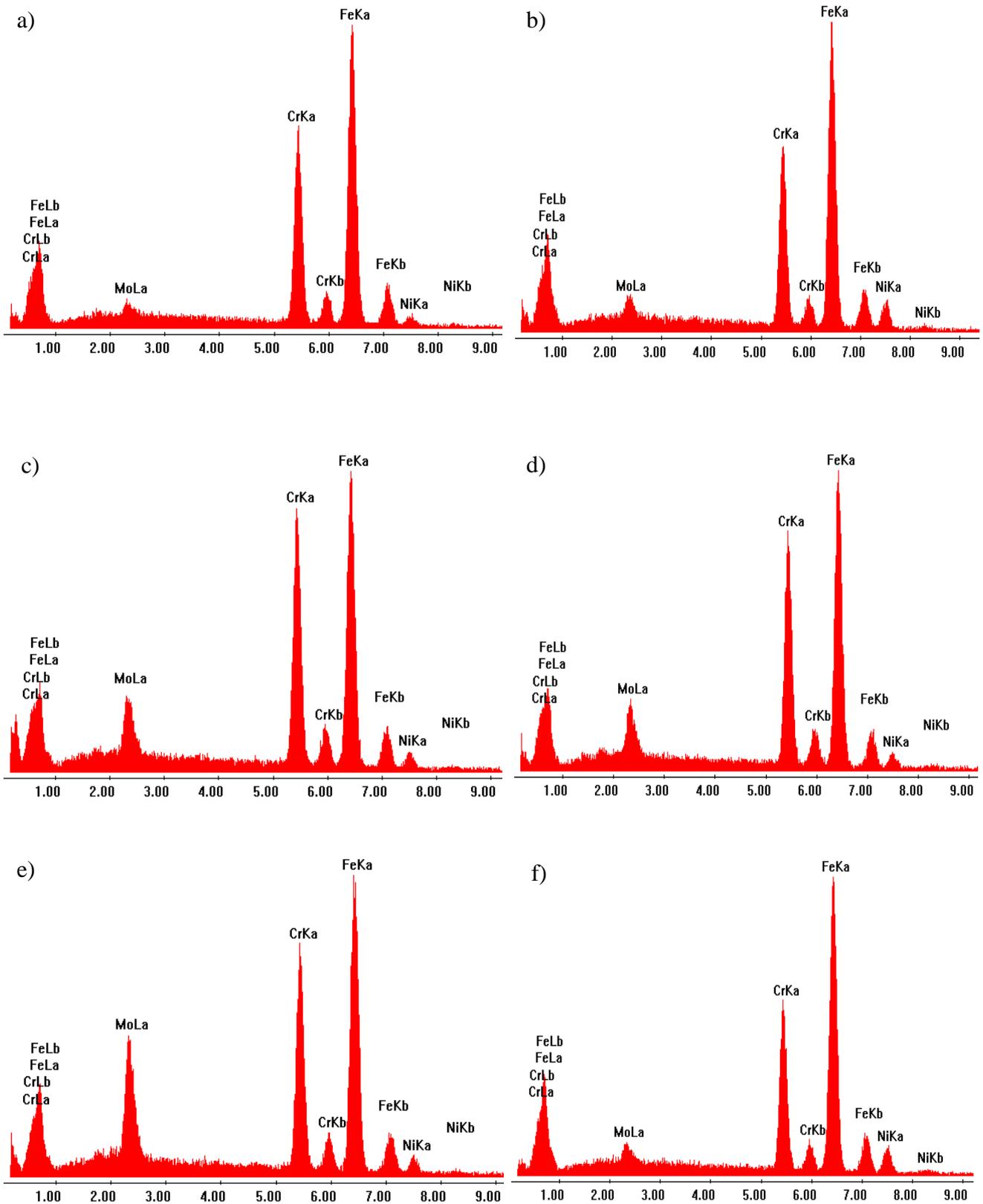
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Pode-se observar que o molibdênio na fase ferrita possui um valor baixo quando comparada com as demais fases, isso provavelmente está ocorrendo por este elemento está se difundindo no material para formar as fases deletérias, que foram identificadas na Figura 47b. Isso implicará no aumento de fases deletérias e uma maior susceptibilidade à corrosão do material.

Como pode ser notado, o cromo presente na microestrutura do material se encontra em maiores quantidades nas fases sigma e chi. Como discutido anteriormente estas fases utilizam-se desses elementos para sua nucleação, tornam-se ricas nos mesmos, deixando a vizinhança pobre e mais susceptível a corrosão.

Como esperado, a austenita secundária apresenta um menor teor de cromo e molibdênio quando comparado a austenita primária. A fase sigma é a fase com maior porcentagem de Cr, enquanto que a fase chi, possui maior quantidade de Mo quando comparada com as demais.

Figura 48 - EDS das fases presentes no AISD UNS S32750. a) ferrita; b) austenita primária; c) sigma; d) chi (dentro da fase sigma); e) chi (na interface ferrita/austenita); f) austenita secundária



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foi observado que a maior quantidade de molibdênio está presente na fase chi, que se encontra isolada da fase sigma, em relação à fase chi que está dentro da sigma. Isso provavelmente ocorre por a fase chi, dentro da fase sigma, está coexistindo e colaborando para a formação dessa fase. Assim, a χ encontrada dentro da σ já difundiu parte do seu molibdênio para a nucleação e possui um valor menor.

Vale salientar que resultados obtidos por EDS correspondem a valores médios globais sobre cada fase. E embora o valor de cromo na ferrita seja o mesmo do aço sem tratamento, sabe-se que na ferrita, adjacente às fases χ e σ , ocorrem a formação de zonas empobrecidas em Cr e Mo, a partir das quais ocorre o ataque por corrosão localizada. Outro aspecto importante é que as fases sigma e chi são compostos estáveis e também podem atuar catodicamente, tornando as demais fases anódicas, ou seja, susceptíveis a corrosão.

Utilizando a equação (3), que através dos elementos de liga da ferrita de um AISD, possibilita medir a susceptibilidade de formação da fase sigma, com essa equação temos que o valor de σ_{eq} é de 30%, o que foi bem próximo dos valores obtidos pela quantificação por MO, em que foi calculado 31,2% de sigma, e pela quantificação por MEV que determinou aproximadamente 25% de fase sigma precipitada.

5.1.4.2 Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 (SAF 2507) tratado termicamente por 1 hora.

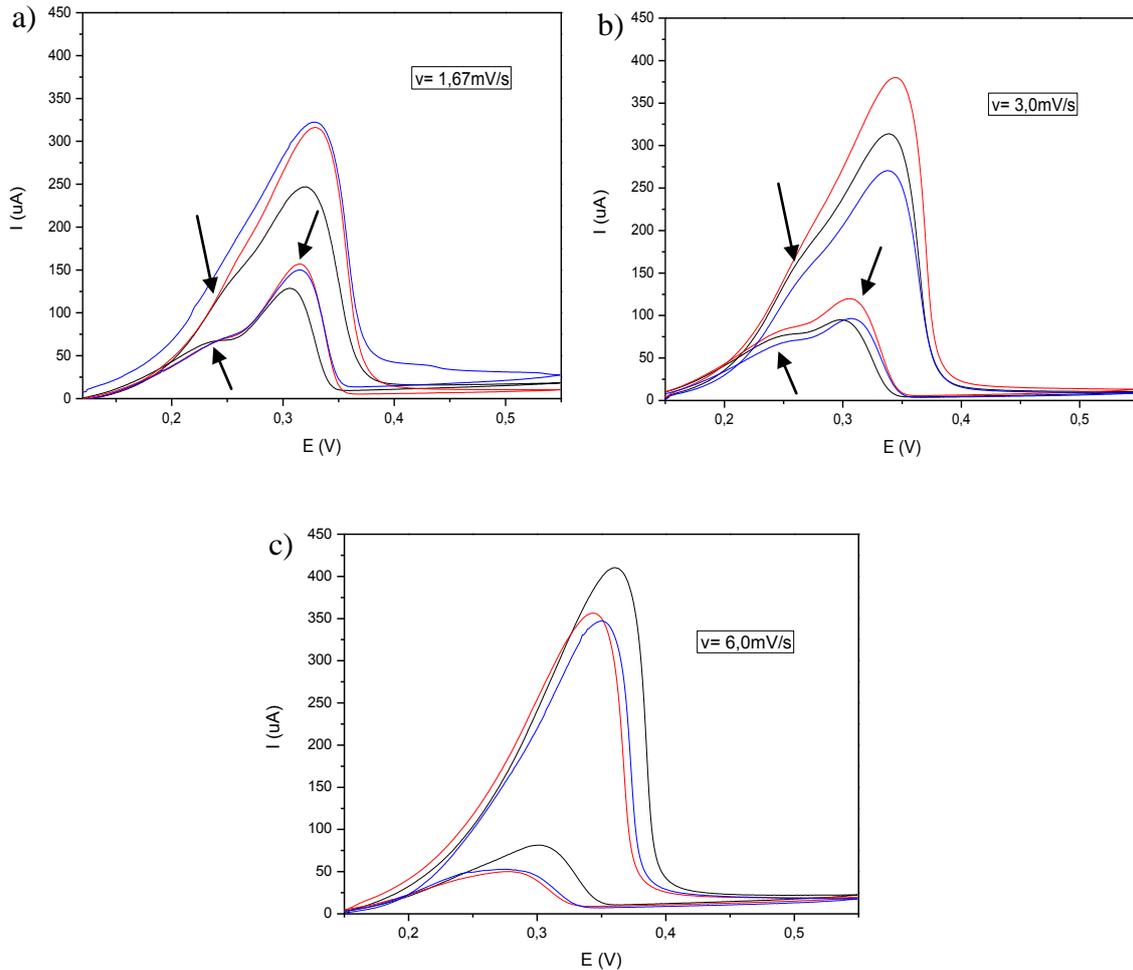
5.1.4.2.1 Análise de EPR-DL com solução 1

A Figura 49 apresenta as curvas obtidas por EPR-DL com a célula portátil para as três velocidades em estudo utilizando a solução 1 (menor concentração de NaCl). Pode-se notar que para as velocidades de varreduras menores (1,67 e 3,0mV/s) em ambas as curvas de ativação e reativação surgem dois picos, em que o segundo pico de reativação está evidente.

Para a maior velocidade não foi possível diferenciar os dois picos (tanto na curva de ativação como na curva de reativação), porém a curva de reativação teve um comportamento diferenciado, em que ficou mais alargado provavelmente pela convolução dos dois picos.

Os valores médios obtidos para os potenciais de ativação e reativação, e para as correntes de ativação e reativação são apresentados na Tabela 8. Também nessa tabela estão os valores de I_r/I_a para os dois picos de reativação encontrados.

Figura 49 - AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora . Solução 1.a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

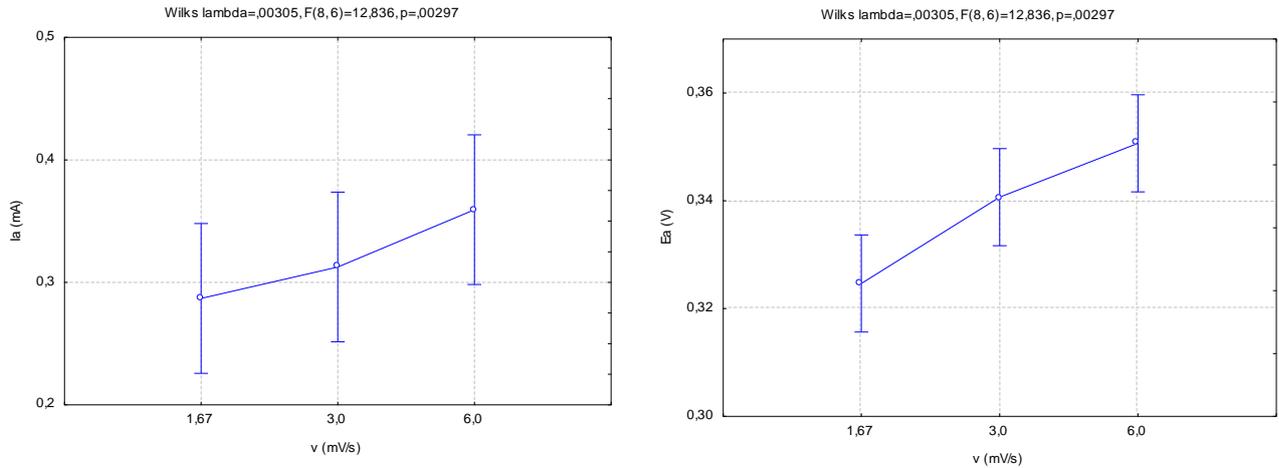
Tabela 8 - Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora. Solução 1.

V(mV/s)	Ea (V)	Ia(mA)	Er ₁ (V)	Ir ₁ (mA)	Er ₂ (V)	Ir ₂ (mA)	Ir ₁ /Ia	Ir ₂ /Ia
1,67	0,325± 0,005	0,287± 0,04	0,311± 0,005	0,137 ± 0,015	0,239± 0,001	0,066± 0,001	0,48± 0,03	0,23± 0,01
3,0	0,34± 0,004	0,312± 0,004	0,31± 0,012	0,09 ± 0,011	0,244± 0,002	0,074± 0,001	0,31± 0,03	0,24± 0,02
6,0	0,35± 0,003	0,36± 0,003	0,284± 0,02	0,05 ± 0,02	0	0	0,14± 0,03	0

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foram gerados gráficos de Ia e Ea para avaliar o comportamento desses parâmetros em relação à velocidade de varredura, esses gráficos estão apresentados pelas Figura 50, Figura 51e Figura 52.

Figura 50 - Relação entre I_a e E_a com as velocidades de varredura para o material tratado termicamente a 850°C por 1 hora. a) I_a . b) E_a

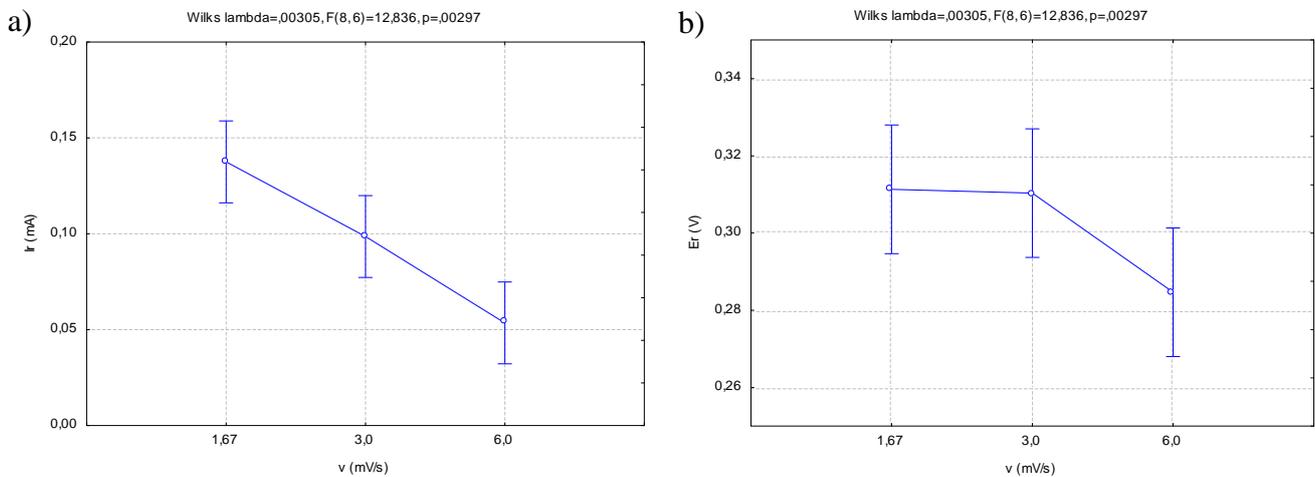


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Conforme pode ser observado na Figura 50a, a corrente aumenta seu valor conforme há o aumento da velocidade de varredura, o mesmo comportamento ocorre para o potencial de ativação que está apresentado na Figura 50b. Pode ser visualizado através das curvas obtidas que houve o aumento de I_r , quando comparado com os resultados anteriores, devido ao aumento de precipitação de fases deletérias.

Pela Figura 51 nota-se que há uma queda nos valores de I_r conforme há o aumento da velocidade de varredura. Assim, quanto menor a velocidade de varredura melhor foi a sensibilidade de detecção com a célula. Porém, para o potencial de reativação temos que este é constante para as menores velocidades, mas na velocidade de $6,0\text{mV/s}$ há uma queda em seu valor.

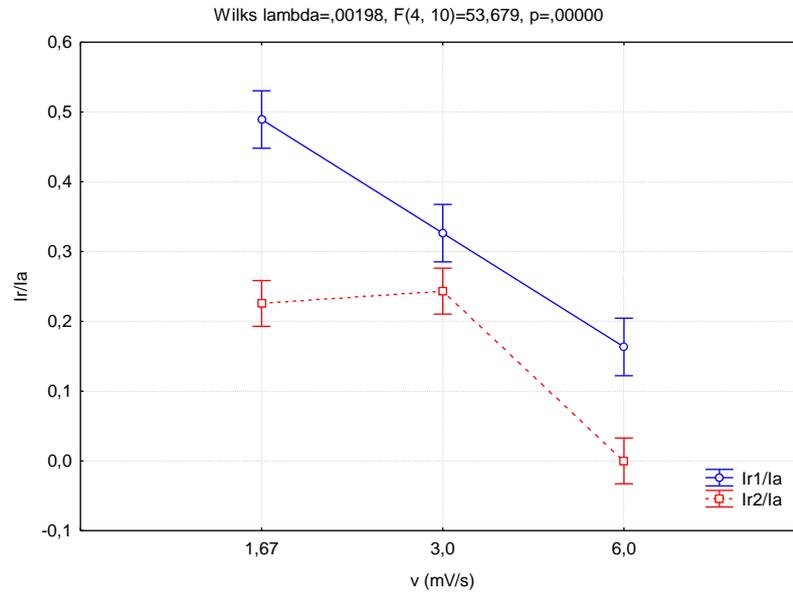
Figura 51 - Relação de I_r e E_r com a velocidade de varredura para o material tratado termicamente a 850°C por 1 hora. a) I_r . b) E_r .



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

O gráfico para o valor de I_r/I_a nessa condição em relação a velocidade de varredura para os dois picos de reativação encontrados estão apresentados na Figura 52..

Figura 52 - Influência da velocidade de varredura na razão I_r/I_a para os dois picos de reativação do AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Através da Figura 52 vê-se que a razão I_r/I_a para o primeiro pico de reativação tende a diminuir conforme há o aumento da velocidade de varredura. Para o segundo pico de reativação há um pequeno aumento no valor de I_r/I_a da menor velocidade para a velocidade intermediária, enquanto que para a maior velocidade de varredura não foram identificados picos de reativação.

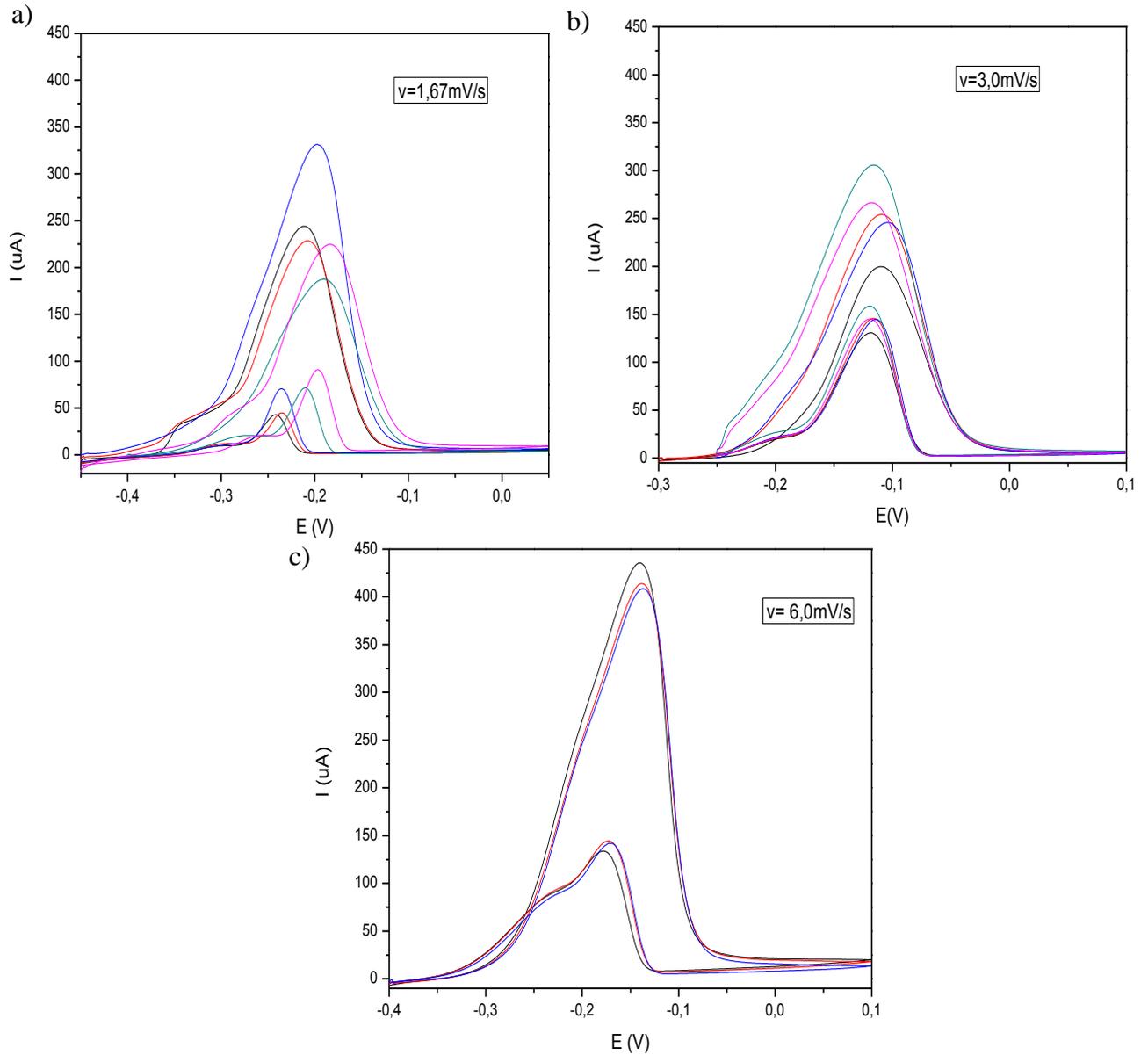
5.1.4.2.2 Análise de EPR-DL com solução 2

As curvas obtidas pelo ensaio de EPR-DL podem ser vistas na Figura 53. Pode-se notar que nas menores velocidades estudadas foram obtidos dois picos de ativação e dois picos de reativação, porém, de modo menos acentuado como ocorreu com a solução 1.

Para a menor velocidade (Figura 53a), o segundo pico fica mais acentuado tanto na curva de ativação quanto na curva de reativação, devido o aumento da sensibilidade de detecção pela célula em menor velocidade.

Na Tabela 9 têm-se os valores médios dos parâmetros obtidos nos ensaios de EPR-DL tratados nessa condição.

Figura 53 - Análise de EPR-DL para o aço UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 9 - Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora. Solução 2.

V(mV/s)	Ea(V)	Ia(mA)	Er ₁ (V)	Ir ₁ (mA)	Er ₂ (V)	Ir ₂ (mA)	Ir ₁ /Ia	Ir ₂ /Ia
1,67	-0,198 ±0,018	0,24 ± 0,05	-0,224 ± 0,019	0,062 ± 0,019	-0,282 ± 0,008	0,009 ± 0,012	0,258± 0,01	0,037± 0,02
3,0	-0,112 ±0,005	0,248 ± 0,033	-0,118 ±0,0018	0,139 ± 0,006	- 0,204±0,005	0,022 ± 0,002	0,56± 0,02	0,088± 0,003
6,0	-0,138 ±0,002	0,418 ± 0,015	-0,172 ± 0,003	0,14± 0,007	-0,23 ± 0,0	0,088 ± 0,003	0,33± 0,015	0,21± 0,01

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

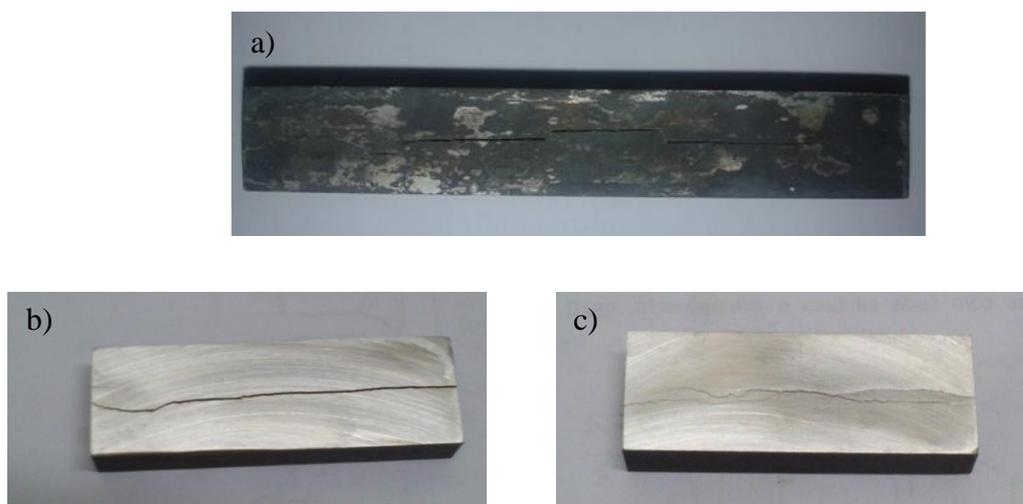
Nota-se ao comparar as curvas da Figura 53 com as curvas das análises realizadas com o material em menor tempo de tratamento térmico, que com o aumento do tempo de tratamento há o aumento do pico de reativação, devido ao maior tempo para a nucleação de fases deletérias proporcionarem uma maior quantidade de fases precipitadas nessa temperatura.

Através da Tabela 9, observa-se que a velocidade de varredura que detectou maior valores de I_r/I_a nessa condição foi a de 3,0 mV/s para o primeiro pico de reativação e a velocidade de 6,0 mV/s para o segundo pico de reativação.

5.1.5. Aço inoxidável UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 10 horas

O material tratado nessa condição, como os demais tratamentos térmicos, foi resfriado em água para interromper o processo de transformação de fases, porém esse resfriamento rápido, juntamente com as tensões no material e com a fragilização do mesmo, devido à presença das fases deletérias, ocasionaram o surgimento de trincas ao longo da região do centro da chapa seguindo a direção das lamelas, como pode ser observado na Figura 53a. Nas Figura 53b e Figura 53c tem-se as seções transversais dessa chapa trincada.

Figura 54: AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 10 horas e resfriado rapidamente com água.



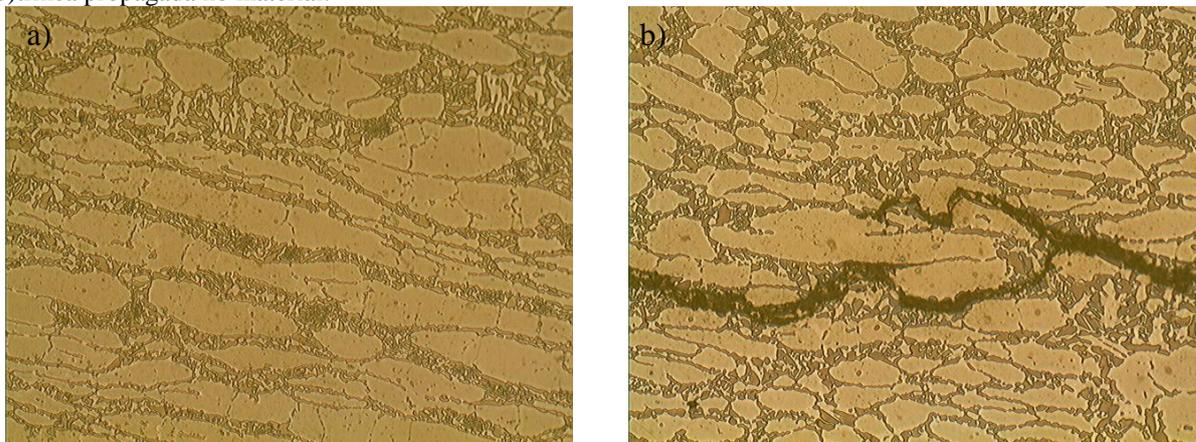
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foi analisada a microestrutura do AISD dessa chapa trincada por meio de preparação metalográfica e através do ataque eletrolítico com solução de 40% de HNO_3 , com corrente de 0,1A por 3 minutos. Essa microestrutura está apresentada na Figura 55.

Como pode ser visto na Figura 55a, a fase sigma consumiu aparentemente toda a fase ferrítica para a sua formação, fragilizando assim o material e juntamente com as tensões térmicas resultantes do resfriamento rápido, ocorreu a formação de trincas no AISD.

Percebe-se na Figura 55b que a trinca se propaga exatamente onde há a fase sigma precipitada, não se propagando na fase austenita. Devido ao surgimento dessas trincas um novo tratamento foi realizado nesta mesma condição de tempo e temperatura, porém com um resfriamento lento ao ar para evitar defeitos no material.

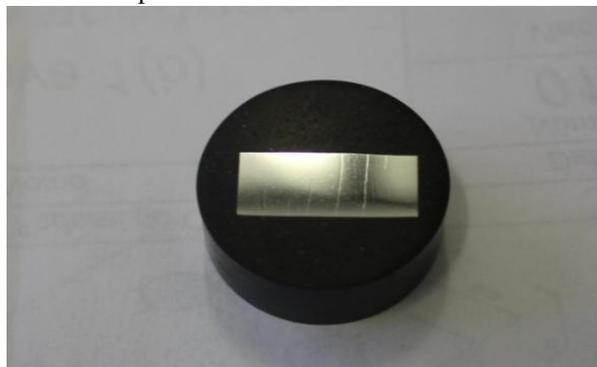
Figura 55: Análise por microscopia ótica do AISD UNS S32750. Aumento de 1000x. a) regiões longe da trinca; b) trinca propagada no material.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Aparentemente a chapa não apresentou trincas durante o resfriamento, mas durante a preparação metalográfica, notou-se novamente a ocorrência de trincas e microtrincas em algumas regiões do material, como se pode ver na Figura 56. Deste modo, foram escolhidas, no AISD, regiões livres das trincas para possibilitar a realização dos ensaios de EPR-DL com a célula portátil e as análises da microestrutura do material tratado termicamente.

Figura 56: AISD UNS S32750 tratado por 10 horas resfriado ao ar.



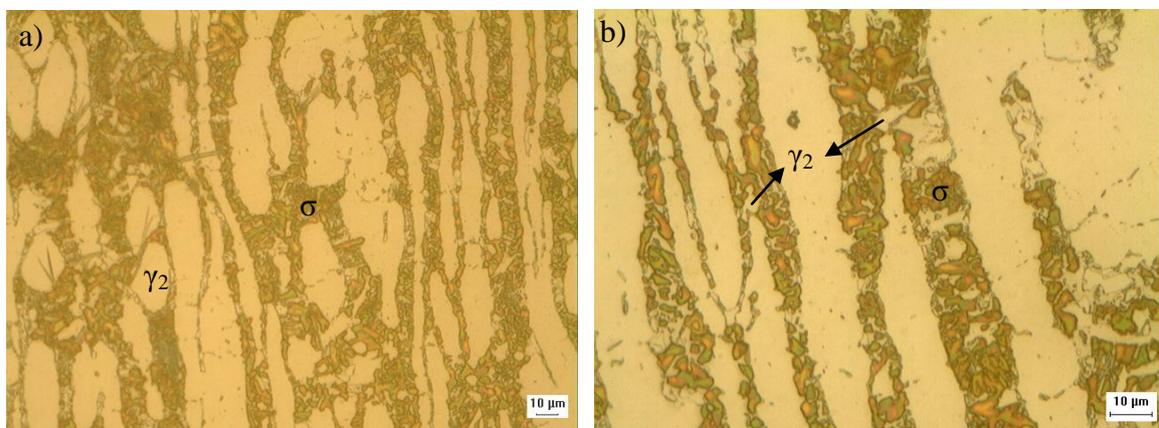
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.1.5.1 Análise de Microestrutura

A microestrutura foi analisada por MO com o aumento de 500x e 1000x, sendo suas respectivas micrografias apresentadas na Figura 57. Notou-se uma intensa dissolução da ferrita, transformada em fase σ e austenita secundária (γ_2).

Uma análise detalhada desta microestrutura por MO, indica uma aparente dissolução total da ferrita. Esta fase quando encontrada na microestrutura era em pequenas quantidades e em regiões localizadas quando comparada com as demais fases.

Figura 57: Microscopia ótica para o AISD UNS S32750 tratado por 10 horas. a) aumento de 500x. b) aumento de 1000x.

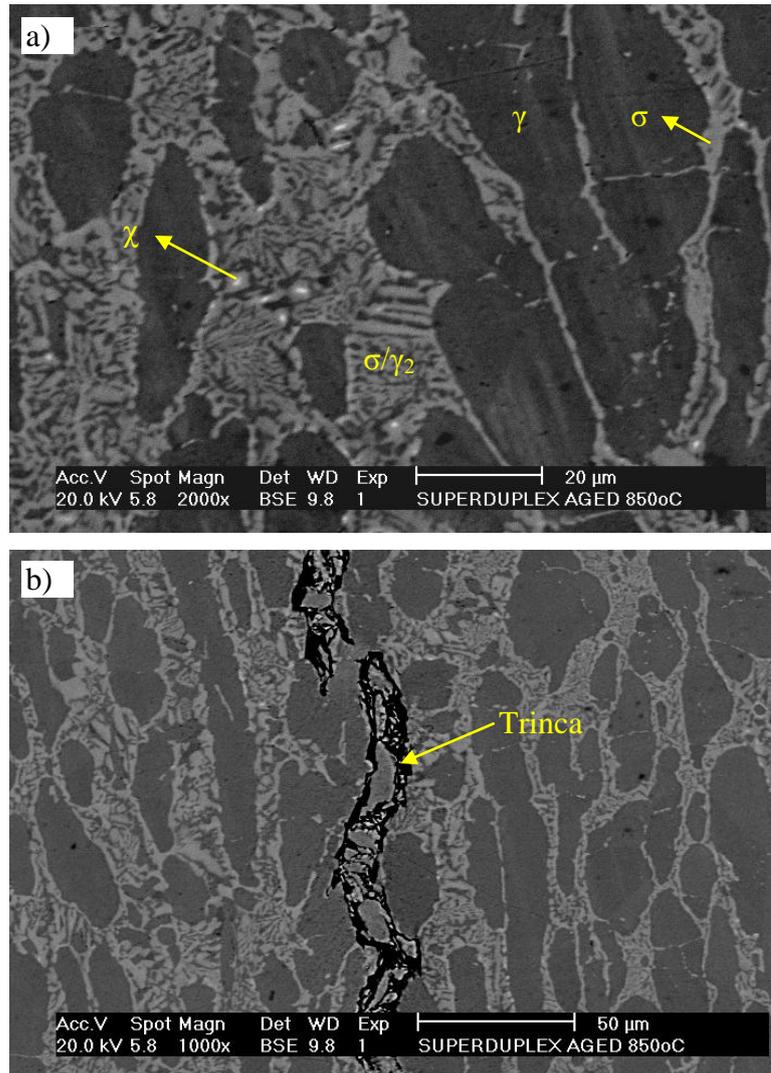


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A quantificação realizada para o aço nessas condições de tratamento térmico, e analisadas por MO, apresentou as seguintes médias para cada fase: 59,6% de austenita (primária e secundária) e 40,44% de sigma. A fase ferrítica não foi visualizada, indicando a princípio ter sido completamente consumida para as formações das fases deletérias. Novamente a fase sigma e chi não foram distinguidas devido ao contraste obtido pelo ataque eletrolítico e ambas foram quantificadas como fase sigma.

Buscando analisar de forma detalhada a microestrutura e comprovar a dissolução completa da fase ferrítica nesta condição de tratamento, analisou-se a microestrutura por MEV no modo BSE cujos resultados são apresentados na Figura 58. Na Figura 58a, tem-se a microestrutura e as fases encontradas nesse material, sendo estas: fase chi (χ), fase sigma (σ), austenita primária (γ) e austenita secundária (γ_2), além da presença de algumas inclusões.

Figura 58: Microestrutura do AISD UNS S32750 tratado por 850°C por 10 horas por MEV. a) microestrutura com a presença de fases deletérias. Aumento de 2000x. b) região da propagação da trinca. Aumento de 1000x.

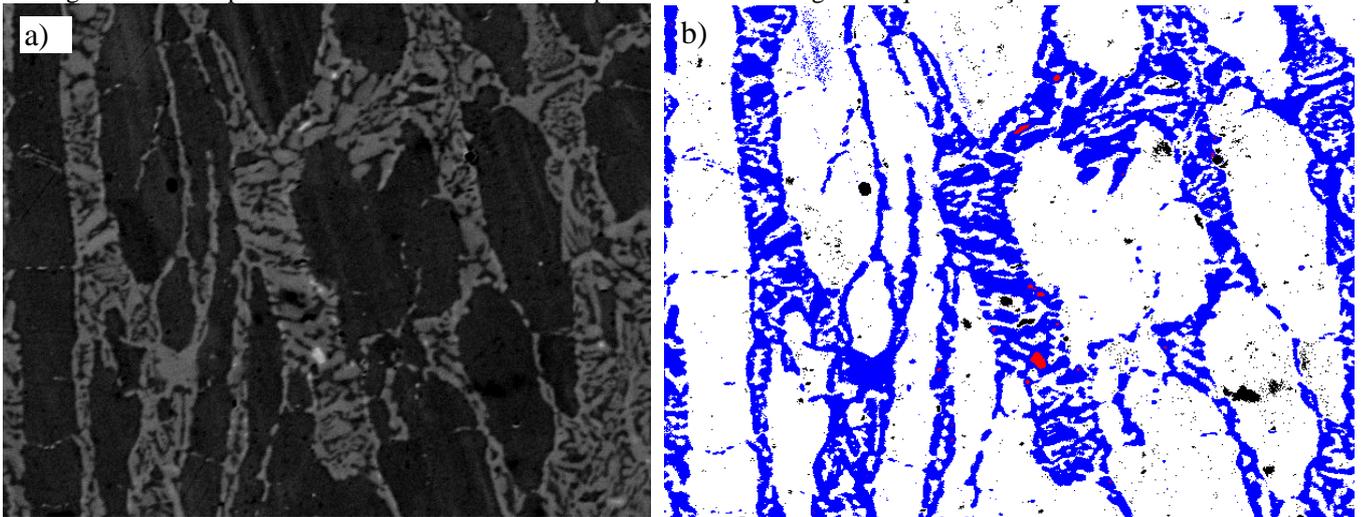


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 58b tem-se a microestrutura por MEV na região em que ocorreu a trinca. Pode-se notar que a trinca contorna a fase austenítica e se propaga somente nas regiões que apresentam a fase sigma, conforme foi mencionando e observado na Figura 55b. Análises de quantificação por análise de imagem foram realizadas em micrografias produzidas por MEV no modo BSE, conforme apresentadas na Figura 59.

Para esta análise foram adquiridas imagens de 10 de regiões distintas do material e foi utilizado um programa de análise de imagens desenvolvido para a quantificação das fases e microconstituintes em materiais, denominado SVNRA, o qual tem sido utilizado com sucesso (ALBUQUERQUE et al, 2011).

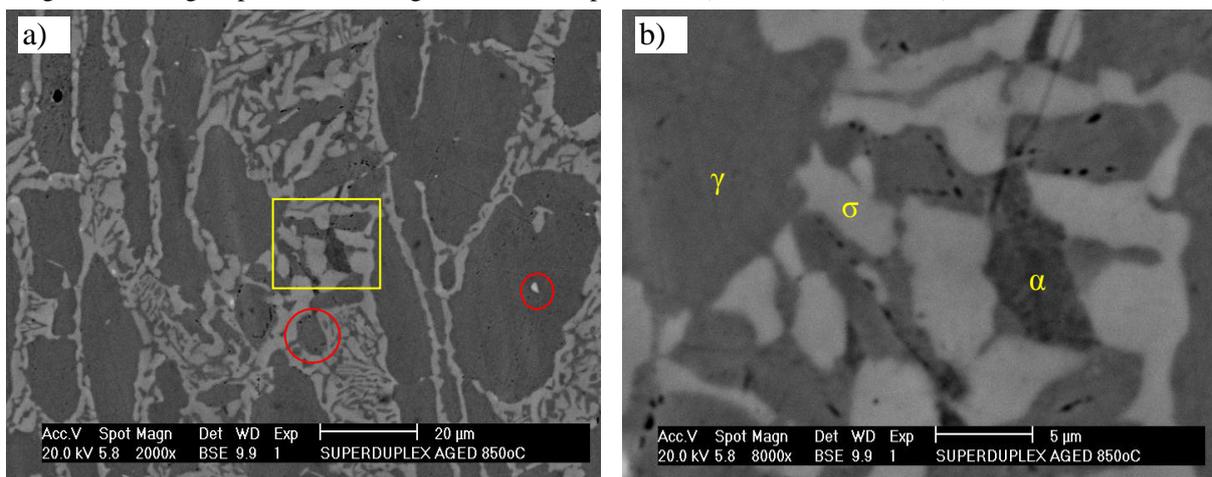
Figura 59: MEV para o AISD UNS S32750 tratado por 10 horas e a imagem da quantificação



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

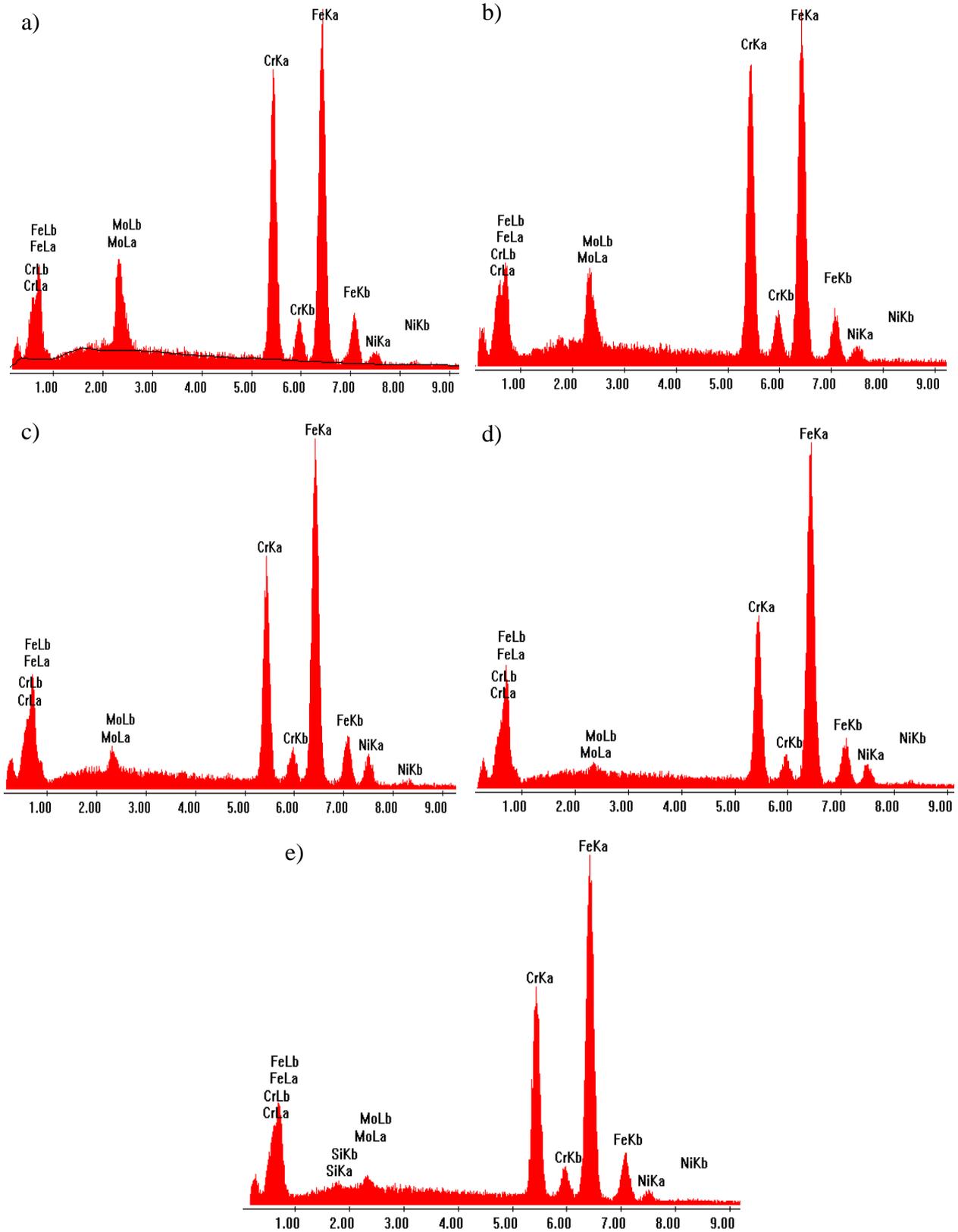
Realizando a quantificação por MEV para as fases presentes no AISD foram obtidas as médias de 26,75% de fase sigma, 0,08% de fase chi, 2,03% de fase ferrita e 71,14% de austenita primária e austenita secundária. Cada uma das fases foram avaliadas pela técnica de EDS para determinar sua composição química. O local escolhido para a realização dessa análise é apresentado na Figura 60, onde a Figura 60b é a ampliação do local. Na Figura 61 tem-se os espectros de EDS para as fases encontradas no material. A análise para as fases chi e austenita secundária foram realizadas nos pontos circulosados em vermelho.

Figura 60– Imagem por MEV das regiões analisadas por EDS. a) aumento de 2000x. b) aumento de 8000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 61: EDS para as fases deletérias encontradas no AISD UNS S32750. a) fase chi. b) fase sigma. c) austenita primária. d) austenita secundária. e) ferrita.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Tabela 10 são apresentadas as composições químicas médias para as fases analisadas, em que é visto que, na ferrita os elementos Cr e Mo estão em menores concentração, enquanto que nas fases sigma e chi, estes elementos estão mais concentrados, isso confirma que a ferrita (encontrada apenas em raríssimos pontos que foi realizado o EDS) foi consumida para a formação dessas fases deletérias.

Tabela 10: Composição média das fases analisadas por EDS para o tratamento térmico de 850°C por 10 horas.

Composição (%)	Cr	Fe	Mo	Ni
Chi	28,42	55,85	11,97	3,76
Sigma	30,83	56,03	8,88	4,26
Austenita primária	24,32	63,72	3,17	8,79
Austenita secundária	21,94	68,01	1,77	8,28
Ferrita	26,11	69,05	1,82	2,49

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

É importante ressaltar que os valores da Tabela 10 são valores globais e que é provável a ocorrência de zonas empobrecidas em Cr e Mo na interface com as fases sigma e chi e que as análises de EDS apresentadas não foram capazes de determinar esse gradiente de composição ao longo da interface. Por isso, o valor de cromo para o aço tratado na condição de 10 horas apresenta um valor aproximado ao cromo presente no aço sem tratamento térmico.

Em relação à fase austenita, embora esta possua menor concentração de Cr que a ferrita, através da Tabela 10 é possível notar que a γ possui maior porcentagem de Mo e Ni. Já a austenita secundária possui menor quantidade de cromo que a austenita primária, porém com concentração de Ni aproximadamente iguais.

Os resultados de EDS quando comparado com os resultados do tratamento de 1 hora, é visto que a composição da austenita primária segue constante, exceto pela quantidade de níquel que diminuiu.

A austenita secundária, para o tratamento de 1 hora, apresentou valor de cromo igual ao da austenita primária e molibdênio maior que a ferrita. Porém, para a condição de 10 horas, apresentou menor teor de cromo e molibdênio dentre todas as fases. Isso indica que esta fase pode ser a mais susceptível a sofrer a corrosão. Esse fato será melhor discutido nos ensaios de corrosão que foram realizados nos intervalos de potenciais de reativação e que serão apresentados mais adiante.

A fase chi, nesse tratamento térmico, quando comparado com o tratamento de 1 hora, encontra-se com menor quantidade de molibdênio, enquanto que a sigma aumentou o teor desse elemento. Provavelmente, como praticamente não há mais ferrita para que haja a difusão de

elementos para a formação das fases deletérias, o Mo provenientes das demais fases é que foi retirado para a sua formação.

Calculando o σ_{eq} para os dados obtidos na Figura 61, tem-se valores de aproximadamente 28% de fase sigma. Para as quantificações realizadas por MO e MEV, obtiveram-se os valores de 40,44% e 26,75% de fase sigma precipitada, respectivamente.

Deve-se lembrar que o σ_{eq} leva em conta apenas a contribuição da ferrita para a precipitação da sigma, e como esta fase está em menor quantidade nessa condição de tratamento, houve também a contribuição da fase austenita primária difundindo cromo para a formação dessa fase deletéria.

5.1.5.2 Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 tratado termicamente por 10 horas.

5.1.5.2.1 Análise de EPR-DL com solução 1

Na Figura 62 estão apresentados os resultados para os EPR-DL realizados com a solução 1 para as três velocidades de varredura em estudo.

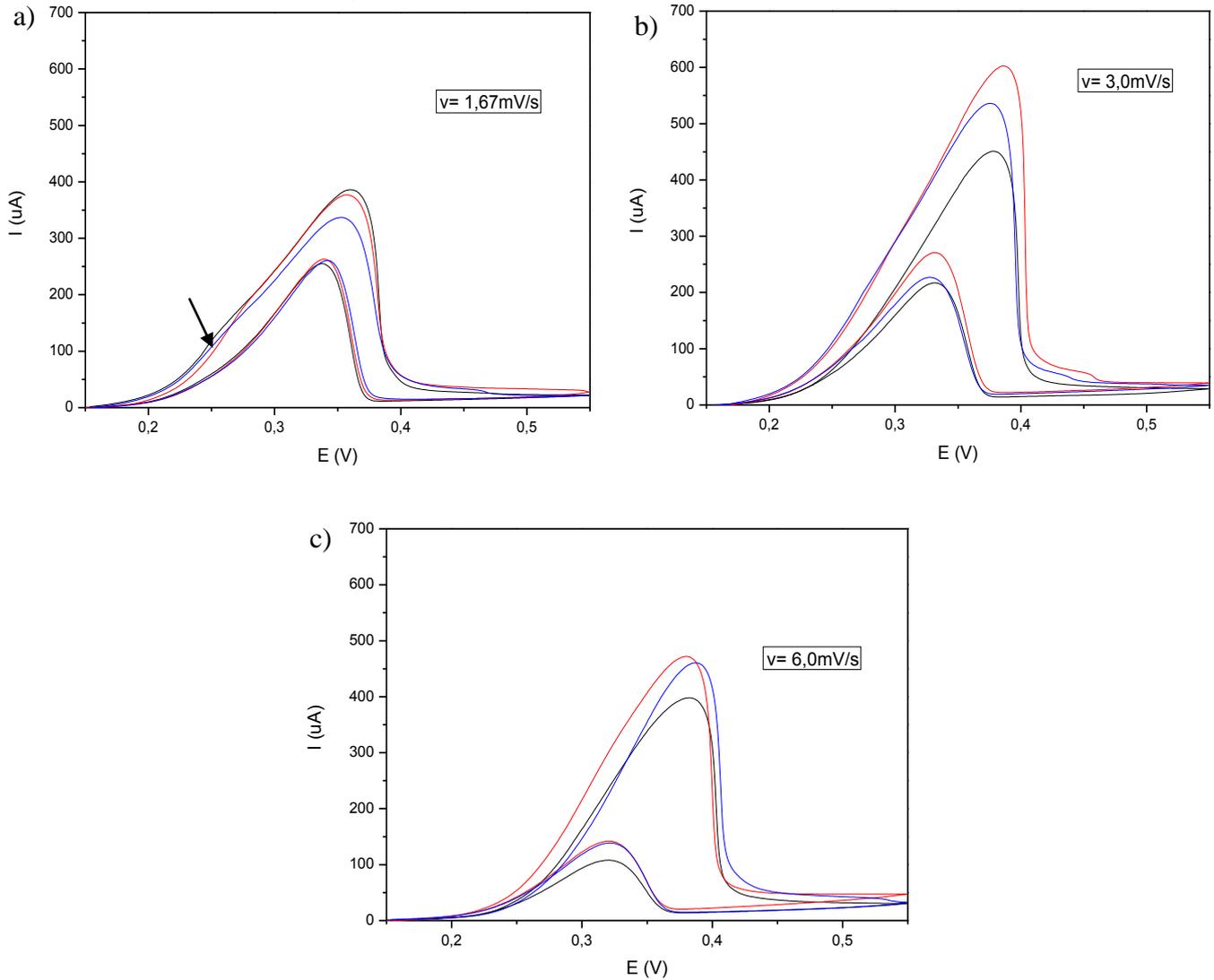
Como pode ser observado pela Figura 62, tem-se o aumento gradual do Ir conforme houve o aumento das fases deletérias presentes no material. Esse efeito é melhor observado na menor velocidade de varredura em que a curva de reativação fica próxima a curva de ativação.

Os potenciais e correntes médios de ativação obtidos foram de $0,354 \pm 0,004V$ e $0,353 \pm 0,03$ mA para a menor velocidade, $0,380 \pm 0,005V$ e $0,511 \pm 0,07mA$ para a velocidade intermediária e $0,387 \pm 0,002$ V e $0,42 \pm 0,003mA$ para a maior velocidade.

Com esses dados foram gerados gráficos no software para análise de variância que podem ser observados na Figura 63. Vê-se que o Ia na velocidade de 3,0mV/s possui o maior valor, superando o valor para a maior velocidade, enquanto que para o potencial de ativação há um aumento na velocidade de 3,0 mV/s e que se mantém constante para a maior velocidade.

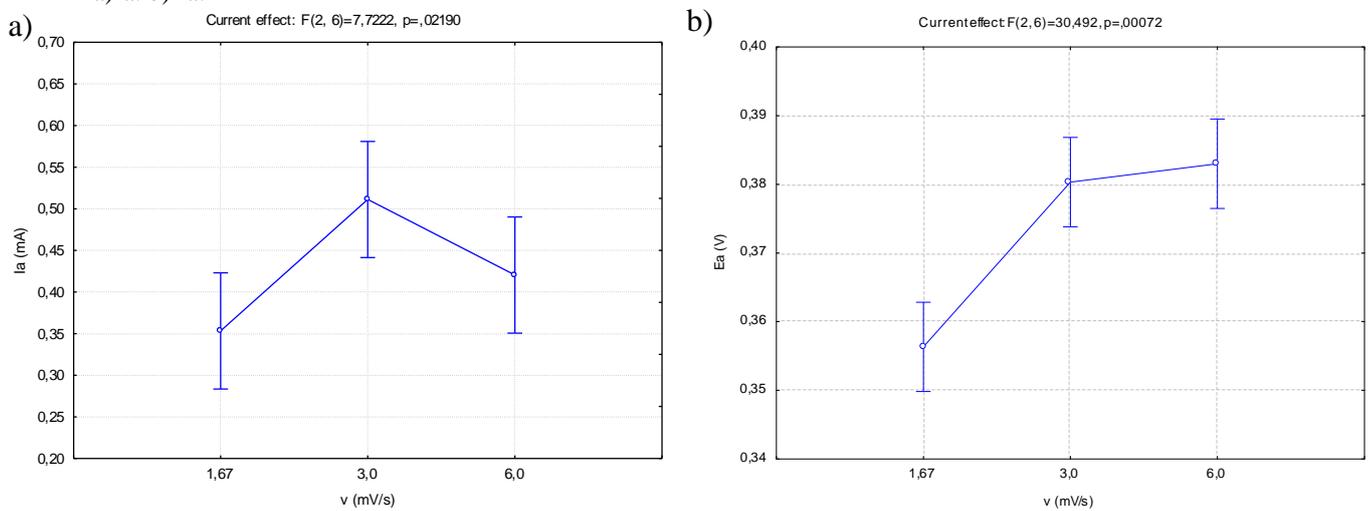
Os potenciais e correntes médios de reativação foram de $0,34 \pm 0,003V$ e $0,249 \pm 0,003mA$ para a menor velocidade, $0,329 \pm 0,002V$ e $0,225 \pm 0,002mA$ para a velocidade intermediária e $0,319 \pm 0,0005V$ e $0,117 \pm 0,017$ para a maior velocidade.

Figura 62 - AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 10 horas. Solução 1.a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

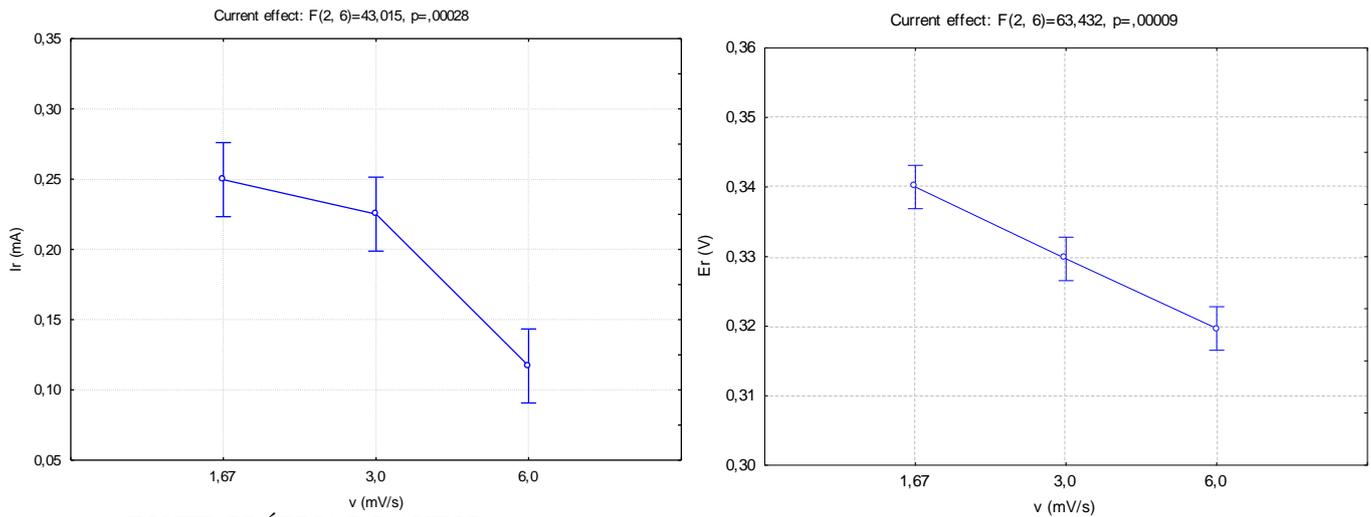
Figura 63- Relação de I_a e E_a com a velocidade de varredura para o material tratado termicamente por 10 horas. a) I_a . b) E_a .



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foram gerados gráficos com esses dados que podem ser observado na Figura 64, o valor de I_r como aconteceu para o tratamento de 1 hora diminui seu valor conforme há o aumento da velocidade de varredura. Para o potencial de reativação apresentado na Figura 64b há uma queda muito pequena no valor de E_r conforme há o aumento da velocidade.

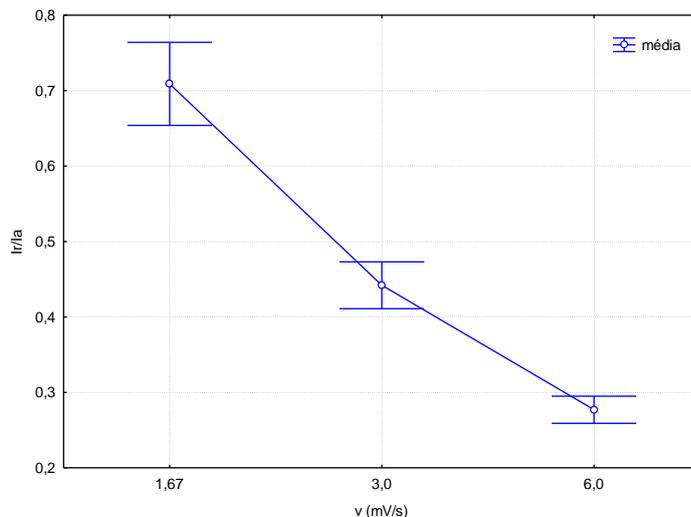
Figura 64 - Relação de I_r e E_r com a velocidade de varredura para o material tratado termicamente por 10 horas. a) I_r . b) E_r .



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

A razão I_r/I_a foi de $0,709 \pm 0,055$ para a velocidade de 1,67 mV/s; de $0,442 \pm 0,031$ para a velocidade de 3,0 mV/s e de $0,277 \pm 0,018$ para a velocidade de 6,0 mV/s. Foi gerado um gráfico com esses valores, em que é possível observar a diminuição da razão I_r/I_a conforme há o aumento da velocidade de varredura.

Figura 65 - Relação da razão I_r/I_a com a velocidade de varredura.

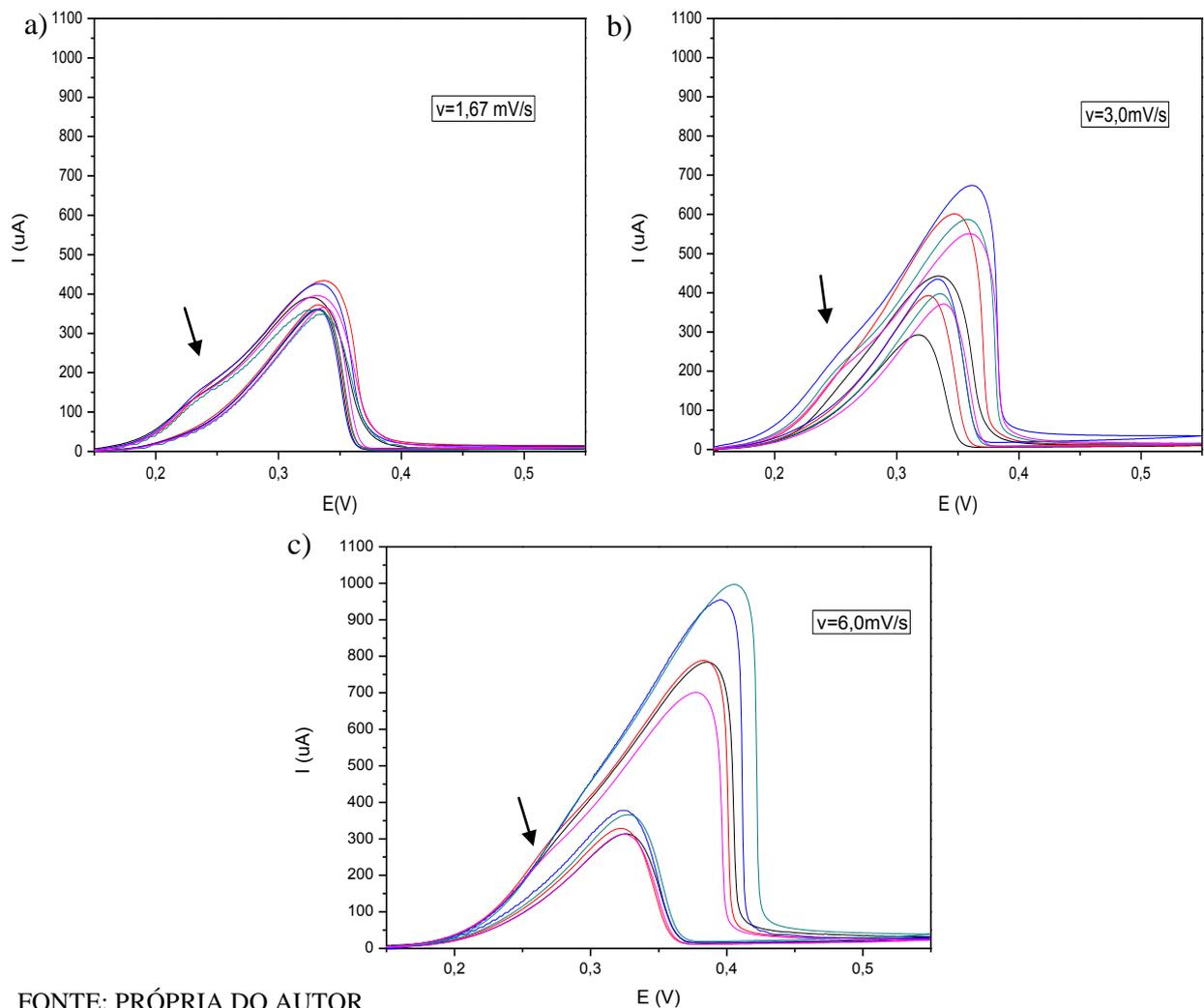


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

5.1.5.2.2 Análise de EPR-DL com solução 2

Os ensaios de EPR-DL com a célula portátil realizadas nesse material tratado estão apresentados na Figura 66 para as três velocidades de varredura. Nota-se o surgimento de um bojo (ou saliência) na curva de ativação, indicadas pelas setas, que fica mais acentuada na menor velocidade de varredura, semelhante ao comportamento apresentado nos tratamentos com menores tempos.

Figura 66: EPR-DL do UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 10 horas. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Quanto ao pico de reativação vê-se que este aumenta consideravelmente sua altura. Na Figura 66a o pico de corrente de reativação (I_r) possui um valor muito próximo do pico I_a . Entretanto, não houve indícios de um segundo pico de reativação para nenhuma das velocidades como ocorreu no tempo de tratamento de 850 por 1 hora.

Isso provavelmente deve ter ocorrido pelo fato da ferrita ter sido consumida quase que completamente e, por isso, a susceptibilidade à corrosão pode estar associada à fase austenita

secundária. Como já foi mencionado, às concentrações de cromo e molibdênio da γ_2 diminuem no tempo de 10 horas indicando que esse elementos estão difundindo para a formação das demais fases deletérias ou simplesmente enriquecendo-as, enquanto o Ni e Fe permanecem com valores aproximados.

Os valores médios para os parâmetros obtidos pelo ensaio de EPR-DL estão apresentados na Tabela 11. Percebe-se que ocorre um aumento nos valores de E_a e I_a com o aumento da velocidade de varredura, e também há a redução dos valores de I_r/I_a conforme há o aumento dessa velocidade.

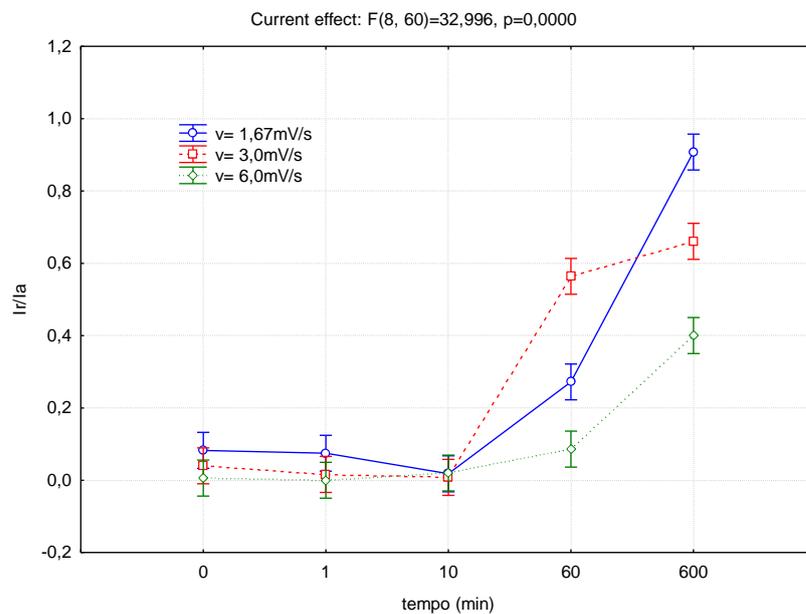
Tabela 11 - Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32750 tratado a 850°C por 1 hora. Solução 2

V(mV/s)	E_a (V)	I_a (mA)	E_{r1} (V)	I_{r1} (mA)	I_{r1}/I_a
1,67	0,33±0,004	0,394±0,0286	0,33±0,002	0,357±0,007	0,907±0,052
3,0	0,35±0,0108	0,559±0,079	0,33±0,008	0,369±0,049	0,66±0,01
6,0	0,38±0,011	0,823±0,12	0,32 ±0,002	0,327±0,028	0,4±0,029

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Analisando estatisticamente os resultados obtidos de I_r/I_a para os tratamentos realizados com o AISD UNS S32750 a 850°C, foi gerado um gráfico no software para análise de variância, com pode ser visualizado na Figura 67. Nesta imagem, destaca-se a influência da velocidade e do tempo de tratamento para os valores de I_r/I_a obtidos por EPR-DL com a solução 2.

Figura 67: Avaliação da influência da velocidade de varredura e do tempo de tratamento em relação a razão I_r/I_a pra o AISD UNS S32750 tratado termicamente a 850°C.Solução 2.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Pode-se observar através da Figura 67 que para o tempo zero, 1 minuto e 10 minutos os valores de I_r/I_a são muito próximos. O valor dessa razão I_r/I_a tende a aumentar conforme há o aumento do tempo de tratamento, isso porque a susceptibilidade à corrosão tende a aumentar com o aumento das fases deletérias precipitadas, porém no tempo de 10 minutos embora já houvesse uma quantidade de fase deletéria precipitada, provavelmente as regiões analisadas pela célula portátil haviam pouca ou nenhuma fase secundária, visto que a precipitação não é uniforme.

Logo em alguns pontos havia a precipitação e nessas regiões analisadas, mesmo com pouca precipitação, a célula conseguiu detectar a susceptibilidade a corrosão, gerando picos de reativação durante a análise.

Através do valor de p obtido, pode-se concluir que os parâmetros analisados são altamente significativos para a variação dos valores de I_r/I_a , em que nessa análise de variância a influência da velocidades versus o tempo teve valor de p igual a zero, bem abaixo do considerado significante.

Esse fato pode ser confirmado pelas observações já descritas anteriormente em que nas diferentes velocidades de varredura da célula portátil nos ensaios de EPR-DL conseguiu detectar diferentes comportamentos em relação às curvas obtidas e a razão I_r/I_a para os diferentes tempos de tratamento. Isso devido o aumento da precipitação de fases deletérias com o tempo de tratamento, como foi discutido e mostrado anteriormente nas análises de MO, MEV e EDS.

5.1.6. Aço inoxidável UNS S32750 como recebido e tratado termicamente a 475°C por 50 horas

Os tratamentos realizados nessa temperatura tiveram como objetivo a precipitação da fase α'_{Cr} (alfa linha) para que fosse possível avaliar o comportamento da susceptibilidade à corrosão causada pela precipitação dessa fase por meio das curvas obtidas no ensaio de EPR-DL. Para essa técnica, serão analisadas apenas as regiões das bordas da chapa, visto que o objetivo é detectar a susceptibilidade a corrosão ocasionada apenas pela alfa linha.

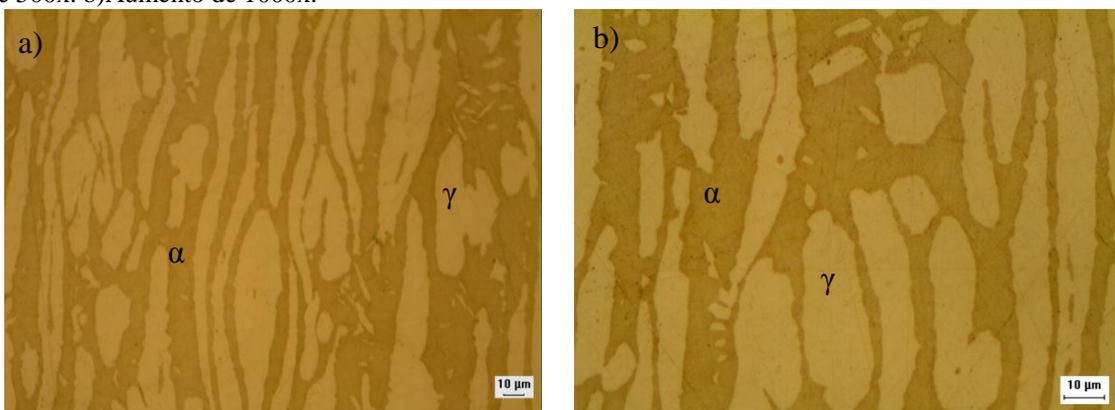
5.1.6.1 Análise da microestrutura do AISD UNS S32750 como recebido tratado termicamente por 50 horas

Como mencionado anteriormente, a fase alfa linha (α'_{Cr}) é uma fase de tamanho muito reduzido e de parâmetro de rede muito semelhante à fase ferrita, assim é citado na literatura que esta fase não pode ser observada pelas técnicas de MO e nem por

MEV. Contudo, foram realizadas as análises com MO, em que o foco da análise não é enxergar a existência dessa fase, e sim confirmar que não há a presença da fase sigma precipitada nesse material.

A confirmação da presença da fase α'_{Cr} se dará por análise de dureza, que é um indicativo da sua precipitação, por esta se tratar de uma fase dura e que tende a elevar a dureza do material como um todo. A Figura 68 apresenta a amostra analisada por microscopia ótica no aumento de 1000 x, nas regiões próximas a superfície do aço.

Figura 68: Microscopia ótica do AISD UNS S32750 como recebido tratado a 475°C por 50 horas. a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x.

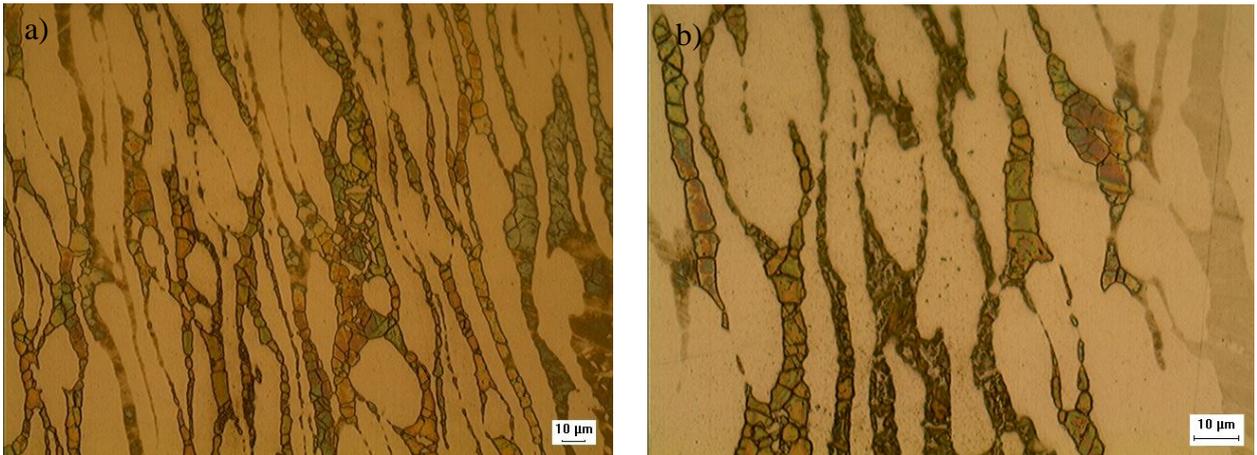


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Como esperado, não foi possível observar a fase alfa linha por microscopia ótica. Nota-se apenas a microestrutura típica do AISD com a presença de algumas inclusões. A quantificação realizada com um programa e apresentou as seguintes quantidades médias de 44,87±4,88% de fase ferrita e 55,13±4,88% de fase austenita.

As regiões próximas ao centro da chapa no material não solubilizado apresentaram presença de fases deletérias que, provavelmente são fases sigma que já existiam no centro da chapa no material sem tratamento térmico. Na Figura 69 são apresentadas as microestruturas dessa região em aumento de 500x (Figura 69a) e de 1000x (Figura 69b).

Figura 69: MO da amostra nas regiões do centro da chapa. a) aumento de 500. b) aumento de 1000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.1.6.2 Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 sem solubilização tratado termicamente por 50 horas.

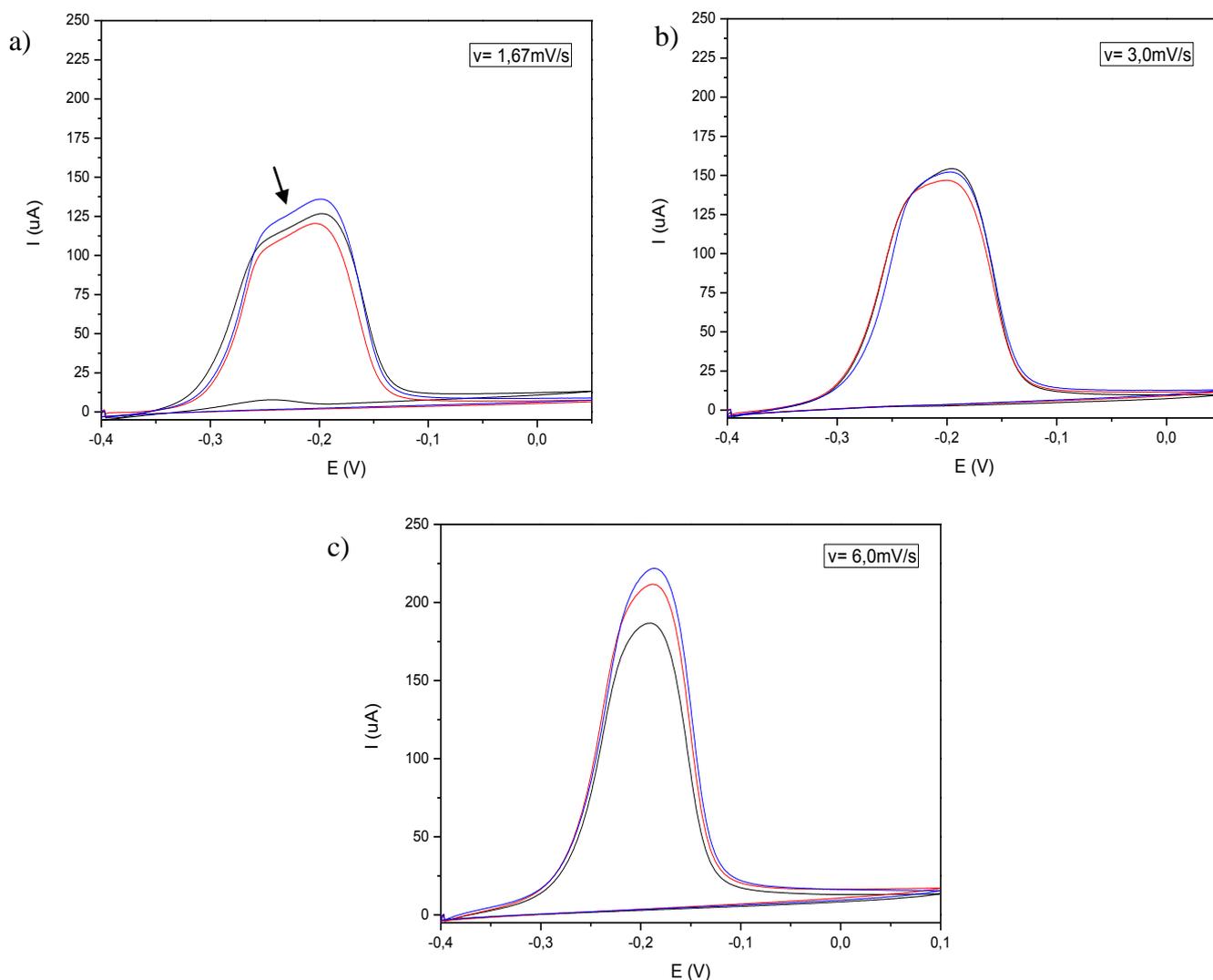
5.1.6.2.1 Análise de EPR-DL com a solução 1

As curvas obtidas nos ensaios de EPR-DL para esta condição estão apresentadas na Figura 70, em que pode-se notar que novamente a curva de ativação com maior I_a ocorre na maior velocidade de varredura.

Para a menor velocidade (Figura 70a) a curva de ativação apresenta uma saliência muito próxima ao máximo valor alcançado pelo pico de ativação. Também para esta velocidade apresentou-se um pico de reativação em apenas um dos pontos analisados.

Os valores médios de E_a e I_a obtidos para as três velocidades de varredura (1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s) foram respectivamente de: $-0,198 \pm 0,001V$ e $0,127 \pm 0,008mA$, $-0,198 \pm 0,002 V$ e $0,148 \pm 0,003mA$ e $-0,188 \pm 0,001 V$ e $0,206 \pm 0,02 mA$. Para o ponto que apresenta o pico de reativação o valor do potencial de reativação é de $-0,25 V$, com o I_r igual a $0,008mA$.

Figura 70 - Análise de EPR-DL para UNS S32750 tratado a 475°C por 50 horas. Solução 1. a) velocidade de varredura de 1,67mV/s . b) velocidade de varredura de 3,0 mV/s. c) velocidade de varredura 6,0 mV/s.



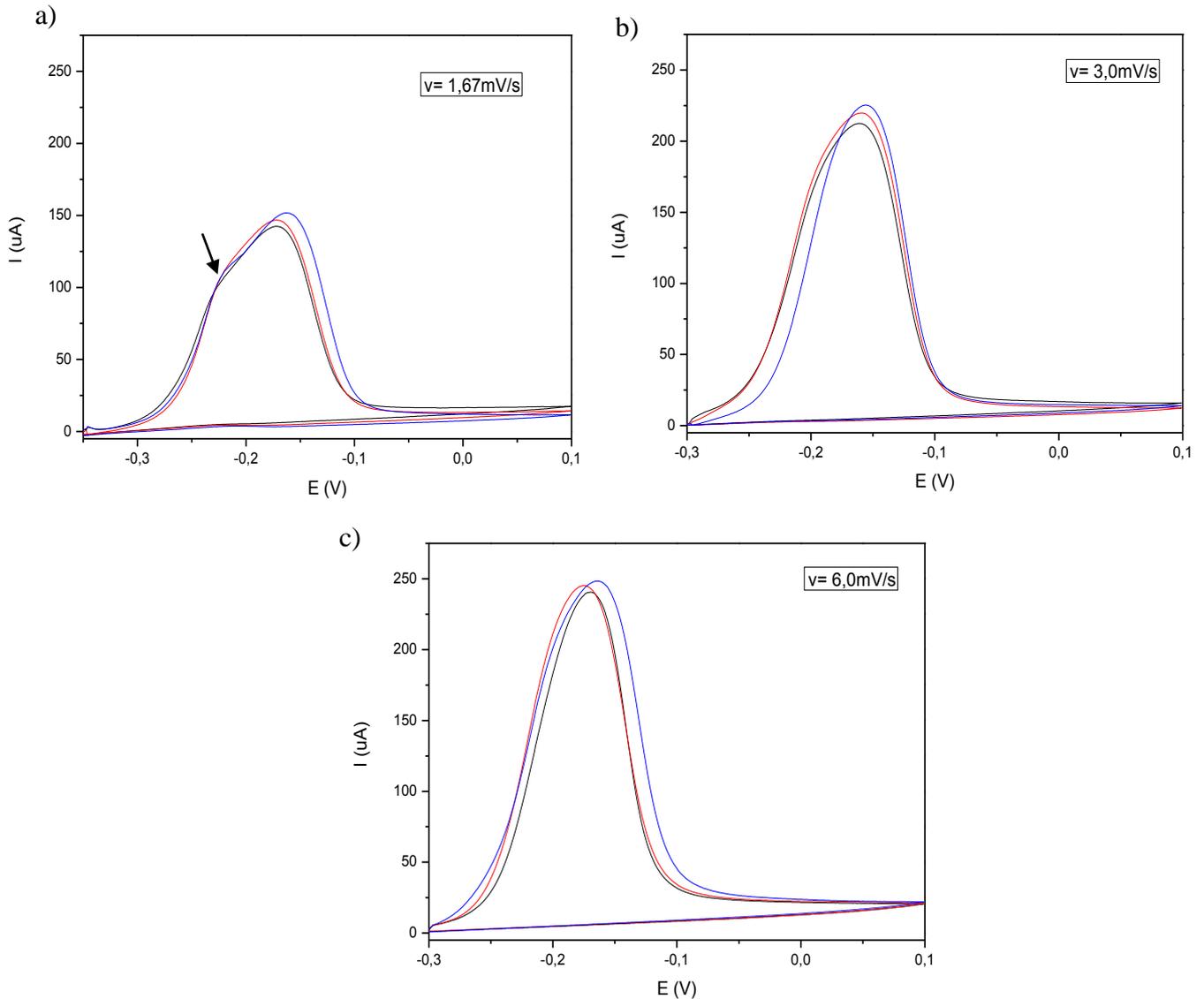
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.1.6.2.2 Análise de EPR-DL com a solução 2

A Figura 71 mostra as curvas de EPR-DL para as três velocidades em estudo. O material tratado nessa condição de tempo e temperatura apresentou apenas picos de ativação, em que na menor velocidade surgiu uma saliência na curva, assim como aconteceu para as curvas obtidas com a solução 1.

Os potenciais e correntes médias de ativação obtidas são de $-0,168 \pm 0,004 \text{ V}$ e $0,146 \pm 0,005 \text{ mA}$ para a menor velocidade, de $-0,158 \pm 0,183 \text{ V}$ e $0,219 \pm 0,006 \text{ mA}$ para a $3,0 \text{ mV/s}$ e $-0,17 \pm 0,005 \text{ V}$ e $0,244 \pm 0,005 \text{ mA}$ para a maior velocidade de varredura.

Figura 71: Análise de EPR-DL para UNS S32750 tratado a 475°C por 50 horas. Solução 2. a) velocidade de varredura de 1,67mV/s . b) velocidade de varredura de 3,0 mV/s. c) velocidade de varredura 6,0 mV/s.



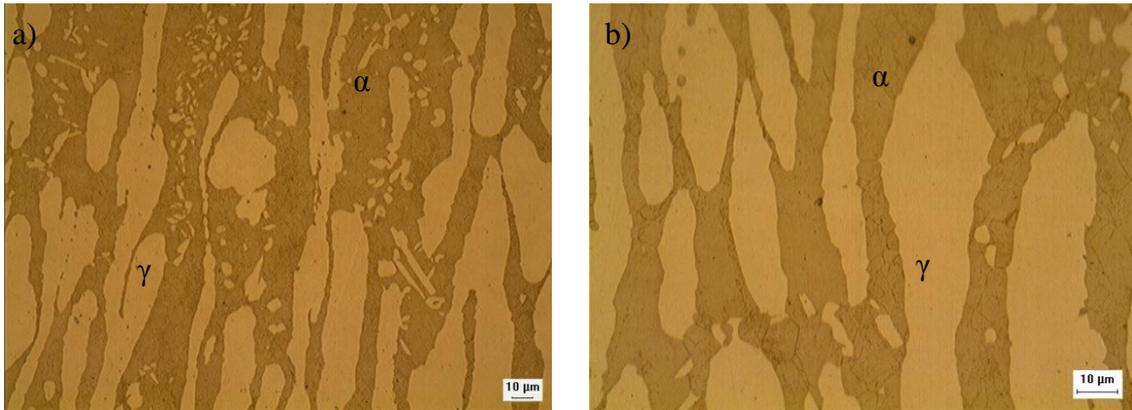
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.1.7. Aço inoxidável UNS S32750 não solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 250 horas

5.1.7.1 Análise de microestrutura para o AISD UNS S32750 não solubilizado e tratado termicamente por 250 horas.

Como esperado na análise com MO foi observada a microestrutura comum dos AISD. Esse fato pode ser observado na Figura 72, em que as regiões mais claras são referentes a fase austenítica e a mais escura é a fase ferrita.

Figura 72: Microscopia ótica do AISD . a) aumento de 500x e b) aumento de 1000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Foi realizado a quantificação das fases presentes através de um programa e foi detectado a presença de $46,23 \pm 5,73\%$ de ferrita e $53,77 \pm 5,73\%$ de austenita.

5.1.7.2 Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 não solubilizado e tratado termicamente por 250 horas.

5.1.7.2.1 EPR-DL com a solução 1

A Figura 73 apresenta as curvas com EPR-DL obtidas para as três velocidades de estudo utilizando a solução 1, como pode ser observado foi detectado um segundo pico de reativação na velocidade de $1,67 \text{ mV/s}$, enquanto que nas demais velocidades esse segundo pico de corrente de reativação não foi detectado

Os dados obtidos para as análises de EPR-DL para curva de ativação foram os potenciais e correntes de ativação médios de $0,325 \pm 0,005 \text{ V}$ e $0,142 \pm 0,02 \text{ mA}$ para a velocidade de $1,67 \text{ mV/s}$; de $0,342 \pm 0,005 \text{ V}$ e $0,144 \pm 0,03 \text{ mA}$ para a velocidade de $3,0 \text{ mV/s}$ e de $0,349 \pm 0,016 \text{ V}$ e $0,193 \pm 0,007 \text{ mA}$ para a velocidade de varredura de $6,0 \text{ mV/s}$.

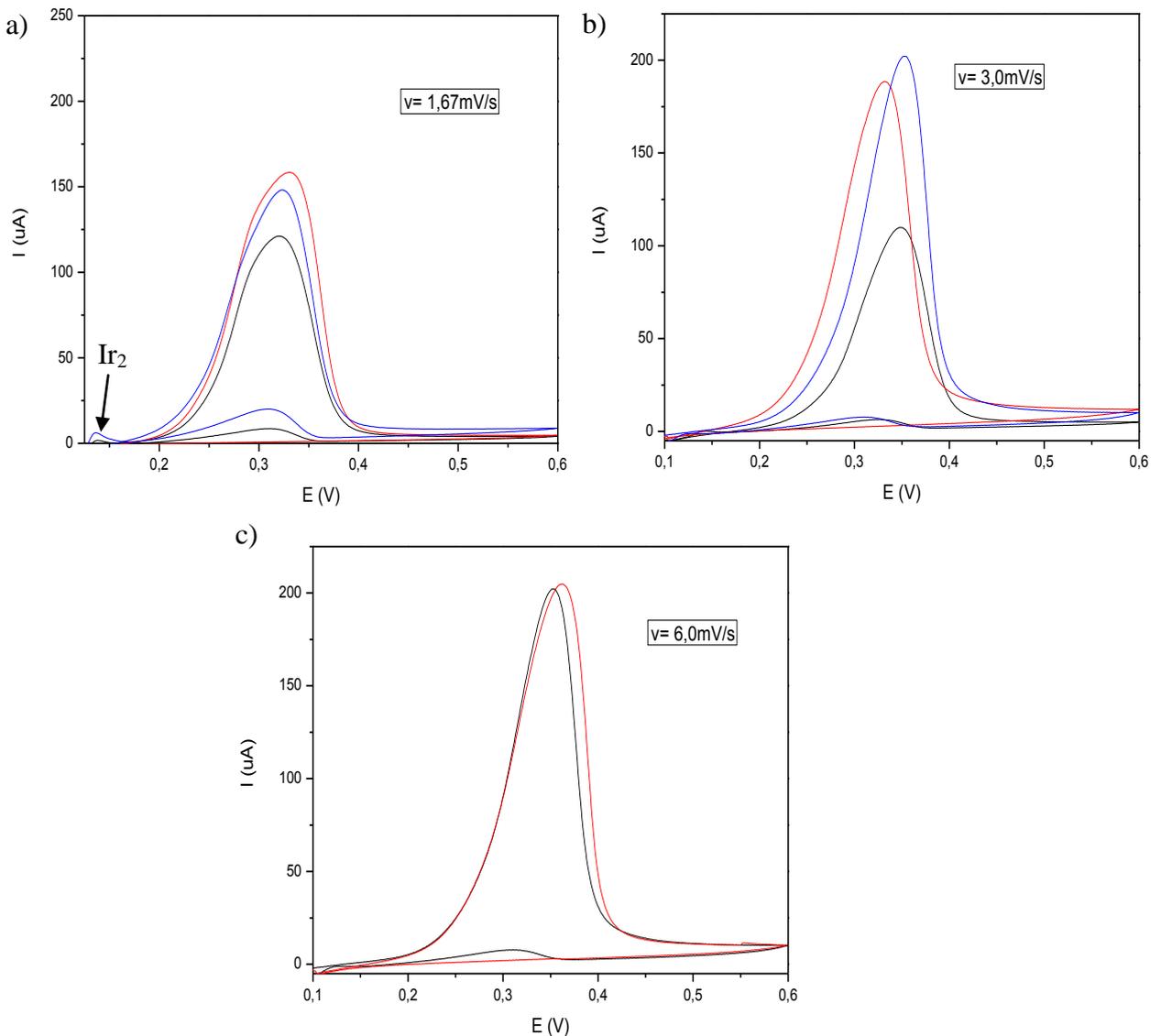
Para a curva de reativação, tem-se os valores médios para os potenciais e correntes de reativação de $0,20 \pm 0,17 \text{ V}$ e $0,008 \pm 0,008 \text{ mA}$ para a velocidade de $1,67 \text{ mV/s}$, de $0,213 \pm 0,18 \text{ V}$ e $0,007 \pm 0,007 \text{ mA}$ para a velocidade de $3,0 \text{ mV/s}$ e de $0,103 \pm 0,178 \text{ V}$ e $0,002 \pm 0,003 \text{ mA}$ para a velocidade de varredura de $6,0 \text{ mV/s}$.

Para o segundo pico de reativação encontrado, na menor velocidade de varredura obteve o valor de potencial médio de $0,136 \pm 0,02 \text{ V}$ e foram encontrados dois valores de correntes de reativação (I_r) distintos com valores de $0,004 \text{ mA}$ e $0,009 \text{ mA}$.

Os valores para a razão I_r/I_a para as velocidades de varredura de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0 mV/s são de $0,063 \pm 0,02$, $0,05 \pm 0,03$ e de $0,03 \pm 0,02$ respectivamente. Para o segundo pico de reativação os valores de I_r/I_a foram de 0,04 e 0,03.

Como pode ser observado, as curvas para as três velocidades estudadas apresentam os picos de reativação na mesma faixa de potencial, e apenas na menor velocidade foi identificado um segundo pico de reativação que ocorre em aproximadamente em 0,13V.

Figura 73 - AISD UNS S32750 tratado a 475°C por 250 horas. Solução 1.a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.

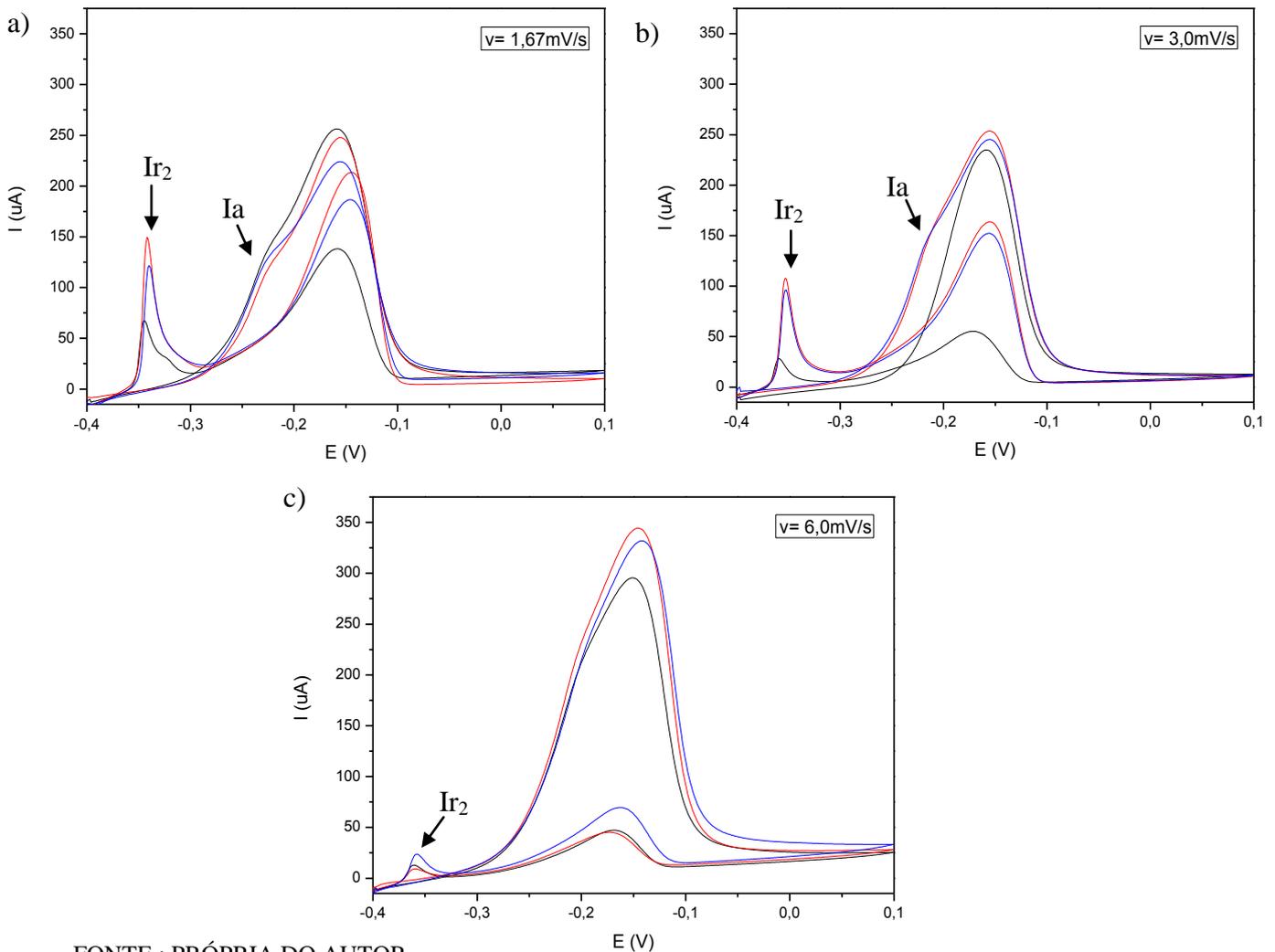


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.1.7.2.1 EPR-DL com a solução 2

O AISD UNS S32750 sem solubilização e tratado a 475°C pelo tempo de 250 horas foi analisado por EPR-DL e as curvas obtidas podem ser vistas na Figura 74. Pode-se observar que nas menores velocidades ocorreu uma saliência nos picos de ativação, enquanto que na velocidade de varredura de 6,0mV/s isto não foi detectado.

Figura 74: Análise de EPR-DL para o aço UNS S32750 tratado a 475°C por 250 horas. Solução 2. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE : PRÓPRIA DO AUTOR

Em todas as velocidades foram detectados um segundo pico de reativação que é melhor visualizado conforme há a diminuição da velocidade de varredura. Os valores para os potenciais e correntes de ativação e reativação são mostrados na Tabela 12 para a velocidade de 1,67mV/s, na Tabela 13 para a velocidade de 3,0mV/s e na Tabela 14 para a velocidade de 6,0mV/s.

Tabela 12: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 1,67mV/s do AISD tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.

Ponto	Ea	Ia	Er ₁	Ir ₁	Er ₂	Ir ₂	Ir ₁ /Ia	Ir ₂ /Ia
1	-0,156	0,223	-0,145	0,186	-0,34	0,119	0,834	0,533
2	-0,156	0,246	-0,145	0,214	-0,34	0,148	0,869	0,602
3	-0,159	0,257	-0,159	0,138	-0,344	0,065	0,537	0,253

FONTE : PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 13: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 3,0mV/s do AISD tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.

Ponto	Ea ₁	Ia ₁	Er ₁	Ir ₁	Er ₂	Ir ₂	Ir ₁ /Ia	Ir ₂ /Ia
1	-0,16	0,234	-0,17	0,056	-0,358	0,026	0,239	0,111
2	-0,16	0,245	-0,156	0,151	-0,352	0,095	0,616	0,387
3	-0,154	0,254	-0,155	0,164	-0,352	0,107	0,645	0,42

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 14: Potenciais e correntes dos picos de ativação para a velocidade de 6,0mV/s do AISD tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.

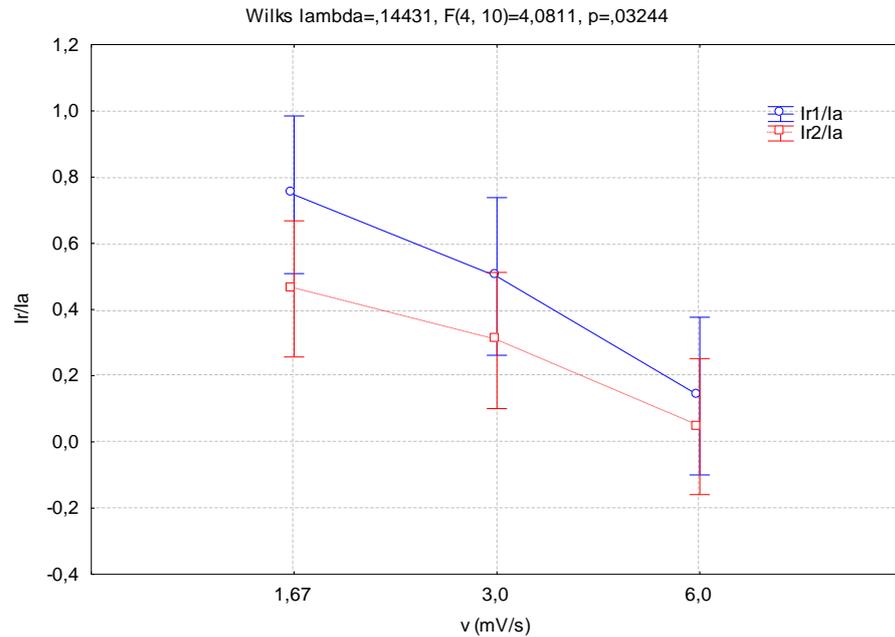
Ponto	Ea ₁	Ia ₁	Er ₁	Ir ₁	Er ₂	Ir ₂	Ir ₁ /Ia	Ir ₂ /Ia
1	-0,151	0,295	-0,17	0,048	-0,36	0,013	0,162	0,044
2	-0,14	0,332	-0,162	0,07	-0,358	0,024	0,210	0,072
3	-0,145	0,345	-0,17	0,046	-0,358	0,008	0,133	0,023

FONTE : PRÓPRIA DO AUTOR

Percebe-se que o valor das faixas de dos potenciais Ea, Er₁ e Er₂ permanecem aproximados nas três velocidades, esse comportamento é visualizado tanto para os picos de ativação quanto para os picos de reativação.

Pela Figura 75 tem-se a análise da razão Ir/Ia para os picos de reativação separadamente, vê-se que as maiores razões de Ir/Ia ocorreram para o primeiro pico de reativação. A influência da velocidade na relação Ir/Ia para os dois picos foi relevante visto que a significância fornecida pela análise estatística foi de 0,03.

Figura 75- Análise da razão Ir/Ia para os dois picos de reativação do AISD UNS S32750 tratado a 475°C por 250 horas.



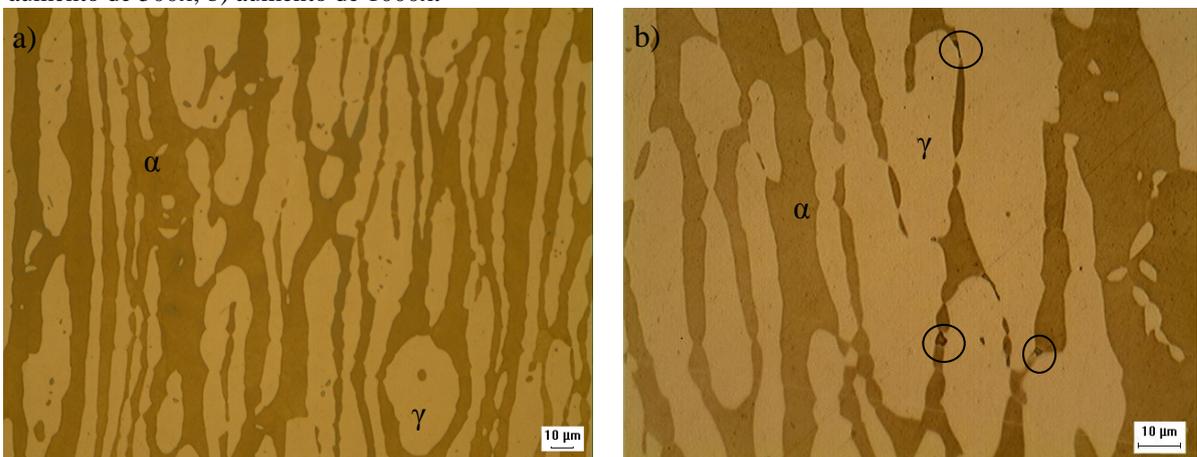
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.1.8. Aço inoxidável UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 50 horas

5.1.8.1 Análise de microestrutura o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente por 50 horas.

Tem-se a microestrutura desse material tratado apresentado na Figura 76, com aumento de 500x e 1000x, em que, pelas imagens, o material não apresenta modificações em sua microestrutura, mantendo a microestrutura típica dos AISD. Porém em alguns pontos, observa-se uma região mais escura.

Figura 76: Microestrutura do UNS S32750 solubilizado tratado por 50 horas nas regiões da superfície: a) aumento de 500x; b) aumento de 1000x.

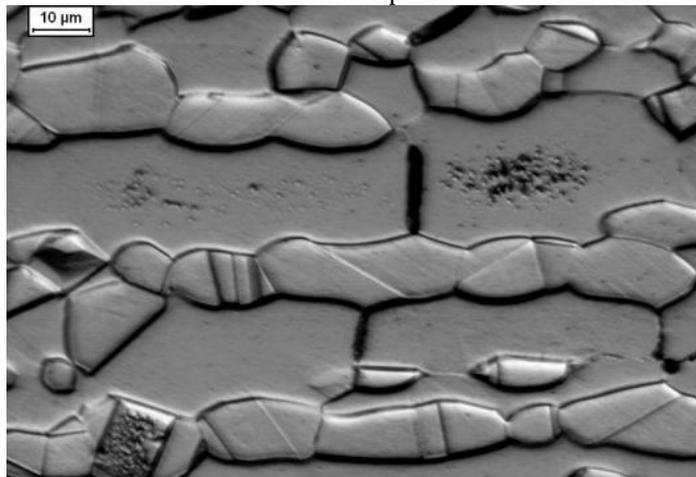


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

MÉLO(2010) investigou as transformações de fase no AID UNS S31803 nos intervalos de 300 a 650°C, no intervalo de 450 a 600°C ele observou indícios de nucleação heterogênea (ataque nos contornos de grãos ferrita), relacionada a provável formação de alfa linha.

Na Figura 77 tem-se a microestrutura do UNS S31803 solubilizado e tratado termicamente por 36 horas porMELÓ (2010), em que há apenas alguns indícios da presença dessa fase devido a corrosão nos contornos α/α e no interior ao grão ferrítico.

Figura 77 - UNS 31803 solubilizado e envelhecido a 475°C por 36 horas

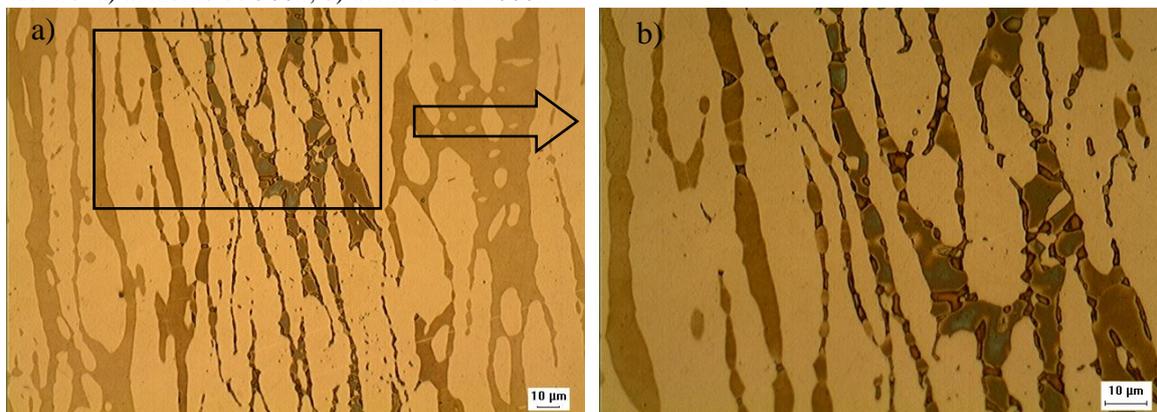


FONTE:MÉLO, 2010.

A microestrutura dessa condição foi quantificada por um programa e foram obtidas as quantidades médias de 43,04±5,72% de fase ferrita e de 56,95±5,72% de fase austenita.

A microestrutura das regiões próximas ao centro da chapa foi analisada e está apresentada na Figura 78, em que a Figura 78b é a ampliação da Figura 78a delimitada pelo retângulo.

Figura 78: Microestrutura do AISD UNS S32750 solubilizado e tratado por 50 horas nas regiões próximas ao centro: a) aumento de 500x; b) aumento de 1000x



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

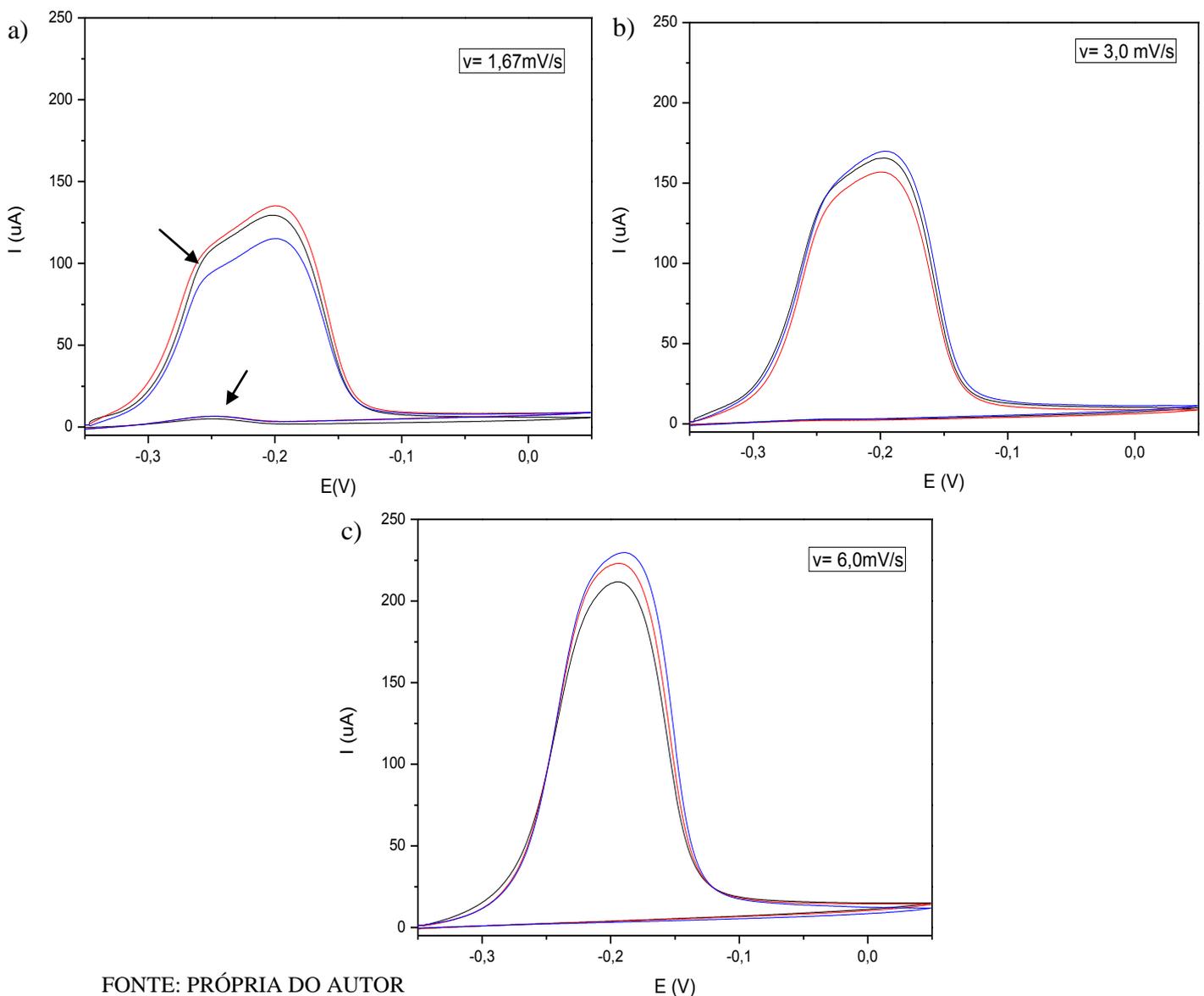
Nota-se a presença da fase sigma nos contornos de grãos ferrita/austenita e no interior dos grãos ferríticos. A presença da fase sigma na região do centro da chapa mostrou que o tratamento de solubilização não funcionou efetivamente, em que não houve a dissolução total da fase sigma que já se encontrava precipitada no material como recebido.

5.1.8.2 Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 solubilizado tratado termicamente por 50 horas.

5.1.8.2.1 Análise de EPR-DL com a solução 1

As curvas obtidas pelo o ensaio de EPR-DL com o material solubilizado e tratado por 50 horas são apresentadas na Figura 79 para as três velocidades de varredura estudadas.

Figura 79: Análise EPR-DL para o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado a 475°C por 50 horas. Solução 1. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Nota-se através da Figura 79 que assim como o material sem solubilização tratado nesta mesma condição apenas para a menor velocidade apresentou-se uma saliência na curva de ativação, indicando um possível convolução dos picos de ativação.

Os valores para os potenciais e correntes médias de ativação obtidas foram de $-0,2 \pm 0,005\text{V}$ e $0,126 \pm 0,01\text{mA}$ para a velocidade de $1,67\text{mV/s}$, de $-0,198 \pm 0,002\text{V}$ e $0,164 \pm 0,007\text{mA}$ para a a velocidade de $3,0\text{mV/s}$ e de $-0,19 \pm 0,0\text{V}$ e $0,221 \pm 0,009\text{mA}$ para a velocidade de $6,0\text{mV/s}$.

Assim como apresentado anteriormente para o material não solubilizado e tratado nessa mesma condição, foi detectado um pico de reativação muito pequeno apenas na velocidade de $1,67\text{mV/s}$. Porém, para o material solubilizado, foi encontrado esse pico em todos os pontos analisados. Os valores médios para ao potencial e correntes médias de reativação foram de $-0,24 \pm 0,001\text{V}$ e $0,006 \pm 0,0005\text{mA}$. O valor de I_r/I_a médio para essa velocidade foi de $0,044 \pm 0,007$.

5.1.8.2.2 Análise de EPR-DL com a solução 2

Na Figura 80, tem-se os resultados para o ensaio de EPR-DL com a solução 2 para o material solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 50 horas. Diferentemente do material não solubilizado e tratado na mesma condição para as velocidades de varredura de $1,67\text{ mV/s}$ e $3,0\text{ mV/s}$ foram detectados picos de reativação.

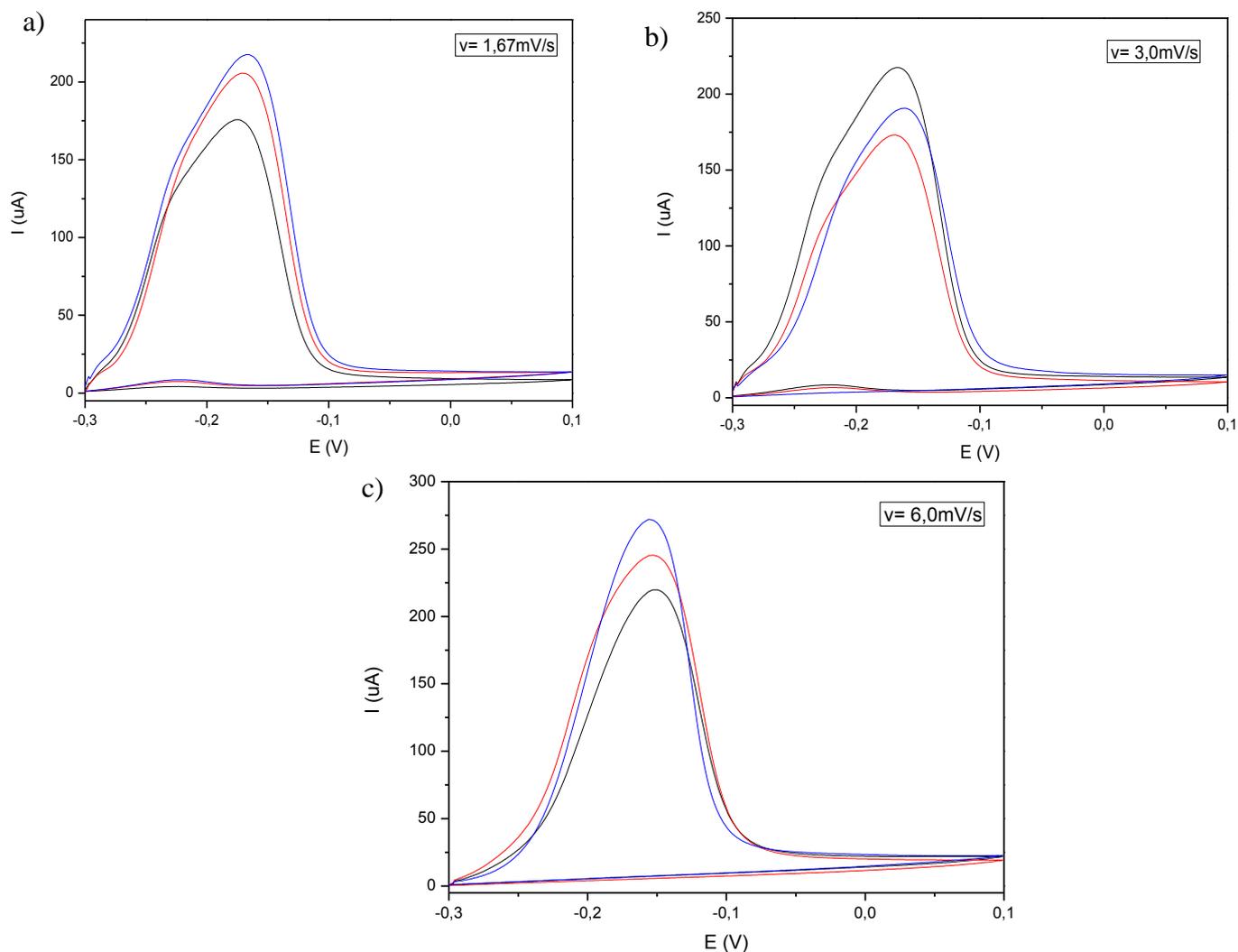
Os potenciais e correntes médias de ativação para as três velocidades de varredura foram de $-0,17 \pm 0,004\text{V}$ e $0,2 \pm 0,022\text{mA}$ para a menor velocidade, de $-0,17 \pm 0,005\text{V}$ e $0,193 \pm 0,022\text{mA}$ para a velocidade de $3,0\text{mV/s}$ e de $-0,15 \pm 0,0001\text{V}$ e $0,245 \pm 0,026\text{mA}$.

Para os picos de reativação encontrados tem-se os potenciais e correntes médias para a velocidade de $1,67\text{mV/s}$ igual a $-0,22 \pm 0,0001\text{V}$ e $0,008\text{mA}$. Para a velocidade de $3,0\text{mV/s}$ os potenciais e correntes médios de reativação foram de $-0,23 \pm 0,001\text{V}$ e $0,006 \pm 0,001\text{mA}$.

A relação I_r/I_a médios foram de 0,04 para a menor velocidade, de 0,03 para a velocidade intermediária e de valor igual a zero para a maior velocidade de varredura.

Apenas para a velocidade de varredura de $6,0\text{mV/s}$ é que não foi detectado pico de reativação, visto que a rápida varredura no material possivelmente dificultou a ocorrência das reações eletroquímicas e, conseqüentemente, a identificação de fases deletérias nessa velocidades, em que até para as demais velocidades o I_r possuía um valor muito baixo.

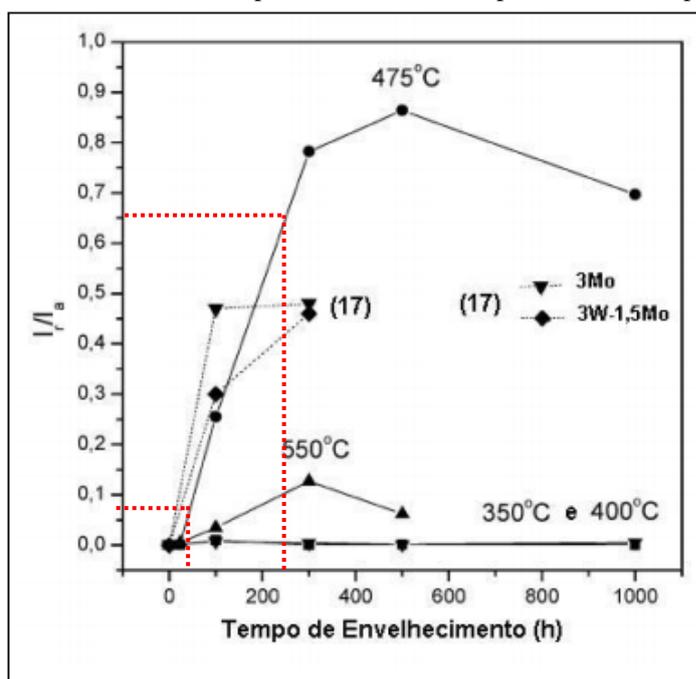
Figura 80: Análise EPR-DL para o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado a 475°C por 50 horas. Solução 2. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

PARK e KWON (2002) estudaram as ligas 25Cr – 7Ni- 3 Mo e 25Cr – 7Ni- 3W – 1,5Mo e avaliaram o fenômeno da fragilização a 475°C até 300 horas de envelhecimento, enquanto que TAVARES et al.(2005) estudou amostras de AISD UNS S31803 envelhecidas em diferentes temperaturas (350, 400 e 475°C) para o tempo de até 1000h, esta análise com EPR-DL avaliou o resultado de I_r/I_a em relação tempo de envelhecimento térmico, estes resultados são mostrados na Figura 81.

Figura 81 - Valores de Ir/Ia versus tempo de envelhecimento para diversas temperaturas de tratamento.



FONTE: Adaptado de PARDAL, 2009.

Vê-se que, para o tempo de 50 horas, há uma variação pequena na razão Ir/Ia para a temperatura de 475°C, em aproximadamente 0,05 para o UNS S31803 e chegando a 0,06 enquanto que para o tempo de 250 horas esse valor chega a aproximadamente a 0,65.

Vale salientar que o EPR-DL do trabalho de TAVARES et al (2005) foram realizados com um eletrodo de referência de calomelano em uma célula de EPR-DL convencional e com a mesma solução 1 que foi estudada nesta dissertação.

Na célula convencional, a amostra está submersa na solução tem uma área de contato maior e assim reflete maiores valores de correntes de ativação e reativação, embora a célula portátil trabalhe com uma área fixa e trabalhe com valores de potencial e correntes menores, esta consegue captar a susceptibilidade a corrosão que o material sofreu pela precipitação de fases deletérias.

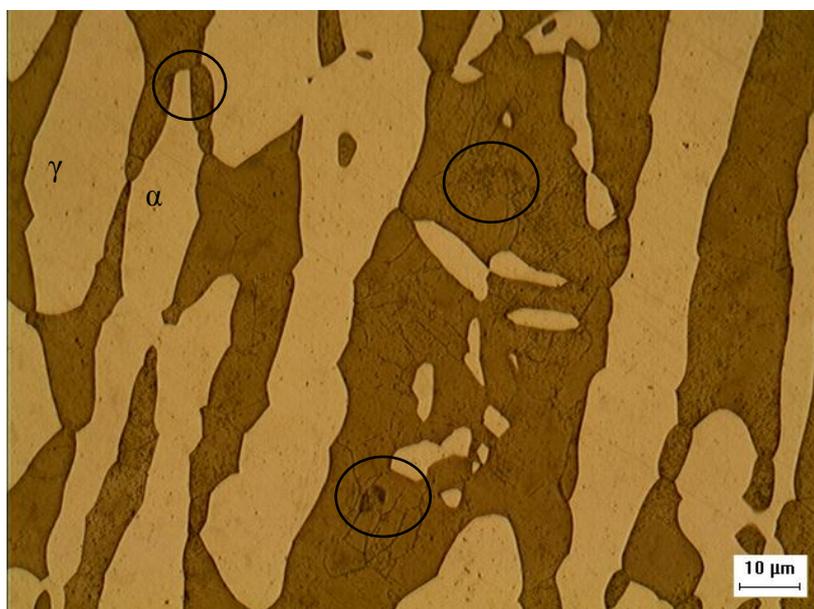
Os resultados para o material tratado a 475°C por 50 horas, solubilizado ou não, indicaram que a célula portátil foi capaz de detectar a presença da fase alfa linha no aço inoxidável super duplex. Ressalta-se que foram detectados os picos de reativação nas amostras envelhecidas nessa condição, mesmo ocorrendo baixa nível de precipitação, como foi visualizado anteriormente.

5.1.9. Aço inoxidável UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 250 horas

5.1.9.1 Análise de microestrutura para o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente por 250 horas.

A microestrutura para essa condição de tratamento térmico está ilustrada na Figura 82. Esta foi analisada por MO com aumento de 1000x, em que é possível perceber a microestrutura comum dos AISD, isto é, lamelas alternadas de ferrita e austenita, mas com indícios de precipitação denotadas por pontos pretos dentro do grão ferrítico.

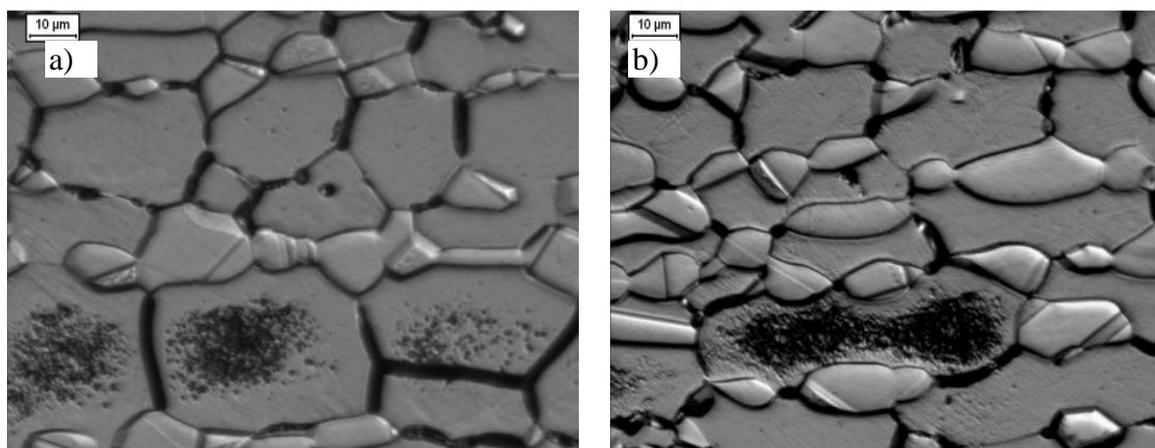
Figura 82: Microestrutura do UNS S32750 solubilizada tratado por 250 horas



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Essa nucleação de pontos pretos também pode ser observada no trabalho de MELO (2010), conforme mostrada na Figura 83.

Figura 83 - AID UNS 31803 solubilizado e envelhecido a 475°C por: a) 96 horas b) 360 horas.



FONTE: MELO, 2010.

Na Figura 83, percebe-se que o ataque com KOH não revela esta fase, como já era previsto, mas nos mostra os pontos de corrosão entre alguns contornos de grãos e dentro do grão ferrítico devido a existência da mesma. A quantificação realizada para essa condição por um programa que identificou as seguintes quantidades médias de $48,01 \pm 6,12\%$ de ferrita e $51,99 \pm 6,12\%$ de austenita.

A microestrutura para a região próxima ao centro da chapa está apresentada na Figura 84, em que nota-se uma maior presença de pequenos precipitados pretos dentro do grão ferrítico, que podem ser indícios da presença da fase alfa linha.

Figura 84: MO do UNS S32750 solubilizado e tratado por 250 horas na região próxima ao centro da chapa



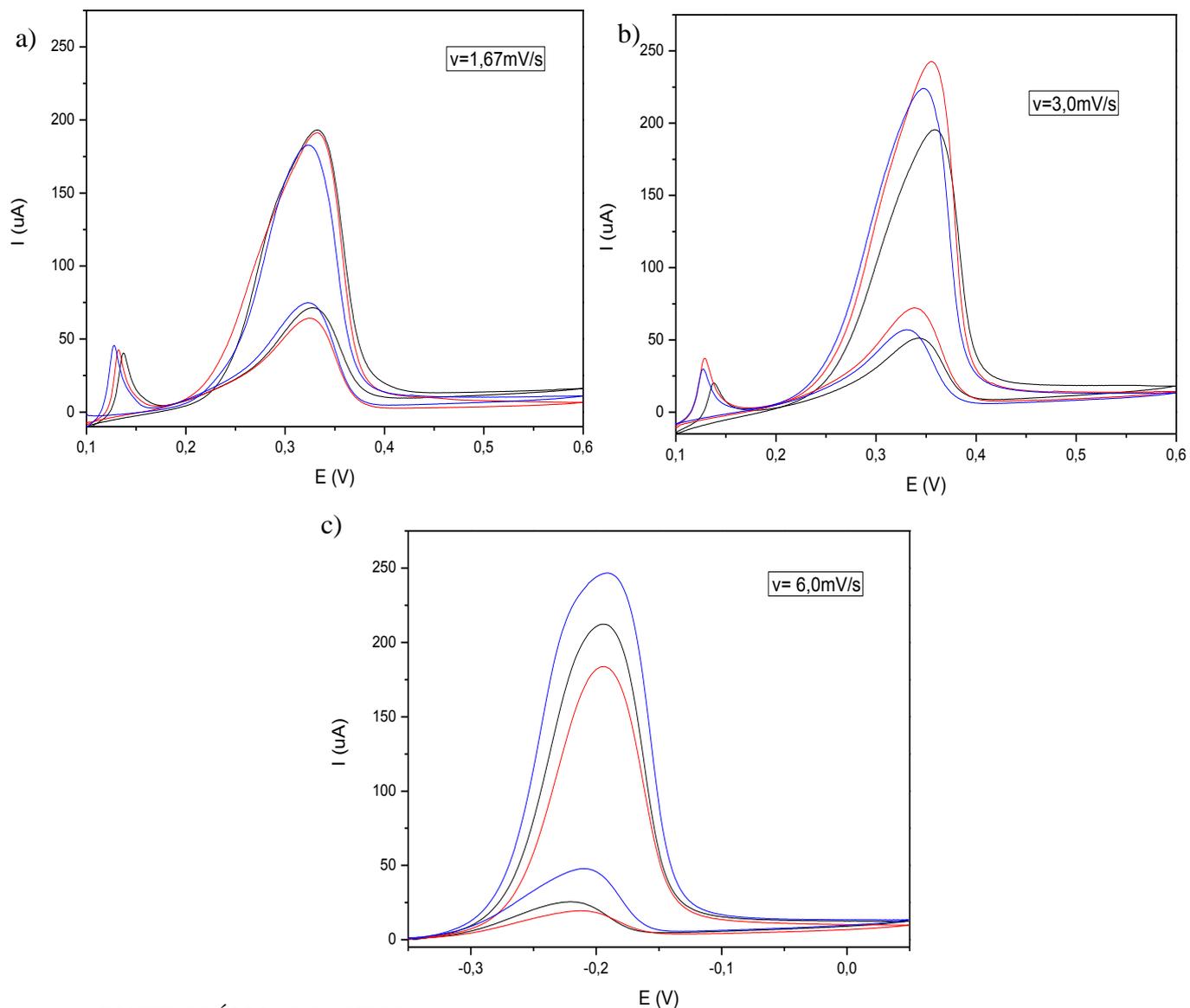
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

5.1.9.2 Análise de EPR-DL para o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente por 250 horas.

5.1.9.2.1 Análise de EPR-DL com a solução 1

As análises de EPR-DL com a célula portátil para o AISD tratado nesta condição estão apresentadas na Figura 85. Os dados obtidos nesse ensaios estão apresentados na Tabela 15 para a velocidade de $1,67\text{mV/s}$, na Tabela 16 para a velocidade de $3,0\text{mV/s}$ e na Tabela 17 para a velocidade de $6,0\text{mV/s}$.

Figura 85: EPR-DL do AISD UNS S32750 solubilizado e tratado por 250 horas. Solução 1 . a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 15: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 1,67mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 1.

Ponto	E_a	I_a	E_{r_1}	I_{r_1}	E_{r_2}	I_{r_2}	I_{r_1}/I_a	I_{r_2}/I_a
1	0,322	0,182	0,324	0,063	0,127	0,045	0,346	0,247
2	0,33	0,19	0,327	0,07	0,13	0,042	0,368	0,221
3	0,33	0,192	0,324	0,075	0,137	0,039	0,390	0,203

FONTE : PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 16: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 3,0mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 1.

Ponto	Ea ₁	Ia ₁	Er ₁	Ir ₁	Er ₂	Ir ₂	Ir ₁ /Ia	Ir ₂ /Ia
1	0,358	0,195	0,341	0,05	0,14	0,019	0,256	0,097
2	0,347	0,223	0,331	0,057	0,126	0,028	0,255	0,125
3	0,356	0,241	0,338	0,072	0,13	0,037	0,298	0,153

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 17 : Potenciais e correntes dos picos de ativação para a velocidade de 6,0mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL.Solução 1.

Ponto	Ea ₁	Ia ₁	Er ₁	Ir ₁	Ir/Ia
1	-0,19	0,184	-0,217	0,018	0,097
2	-0,195	0,212	-0,217	0,026	0,122
3	-0,191	0,247	-0,209	0,047	0,190

FONTE : PRÓPRIA DO AUTOR

Para a velocidade de 6,0mV/s, a célula portátil identificou um potencial inicial diferente das demais velocidades, então a análise foi testada com a mesma diferença de faixa de potencial, porém não foi identificado o segundo pico de reativação.

5.1.9.2.2 Análise de EPR-DL com a solução 2

O material solubilizado tratado a 475°C por 250 horas está apresentado na Figura 86. Os potenciais e correntes de ativação e reativação para esse ensaio estão apresentados na Tabela 18 para a velocidade de 1,67mV/s, na Tabela 19 para a velocidade de 3,0mV/s e na Tabela 20 para a velocidade de 6,0mV/s.

Tabela 18: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 1,67mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.

Ponto	Ea	Ia	Er ₁	Ir ₁	Er ₂	Ir ₂	Ir ₁ /Ia	Ir ₂ /Ia
1	-0,15	0,209	-0,148	0,143	-0,34	0,062	0,684	0,296
2	-0,15	0,238	-0,147	0,146	-0,339	0,061	0,613	0,256
3	-0,148	0,258	-0,147	0,151	-0,34	0,064	0,585	0,248

FONTE : PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 19: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 3,0mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.

Ponto	Ea ₁	Ia ₁	Er ₁	Ir ₁	Er ₂	Ir ₂	Ir ₁ /Ia	Ir ₂ /Ia
1	-0,143	0,275	-0,146	0,136	-0,346	0,062	0,494	0,225
2	-0,143	0,288	-0,14	0,186	-0,347	0,083	0,645	0,288
3	-0,149	0,296	-0,15	0,132	-0,347	0,055	0,445	0,185

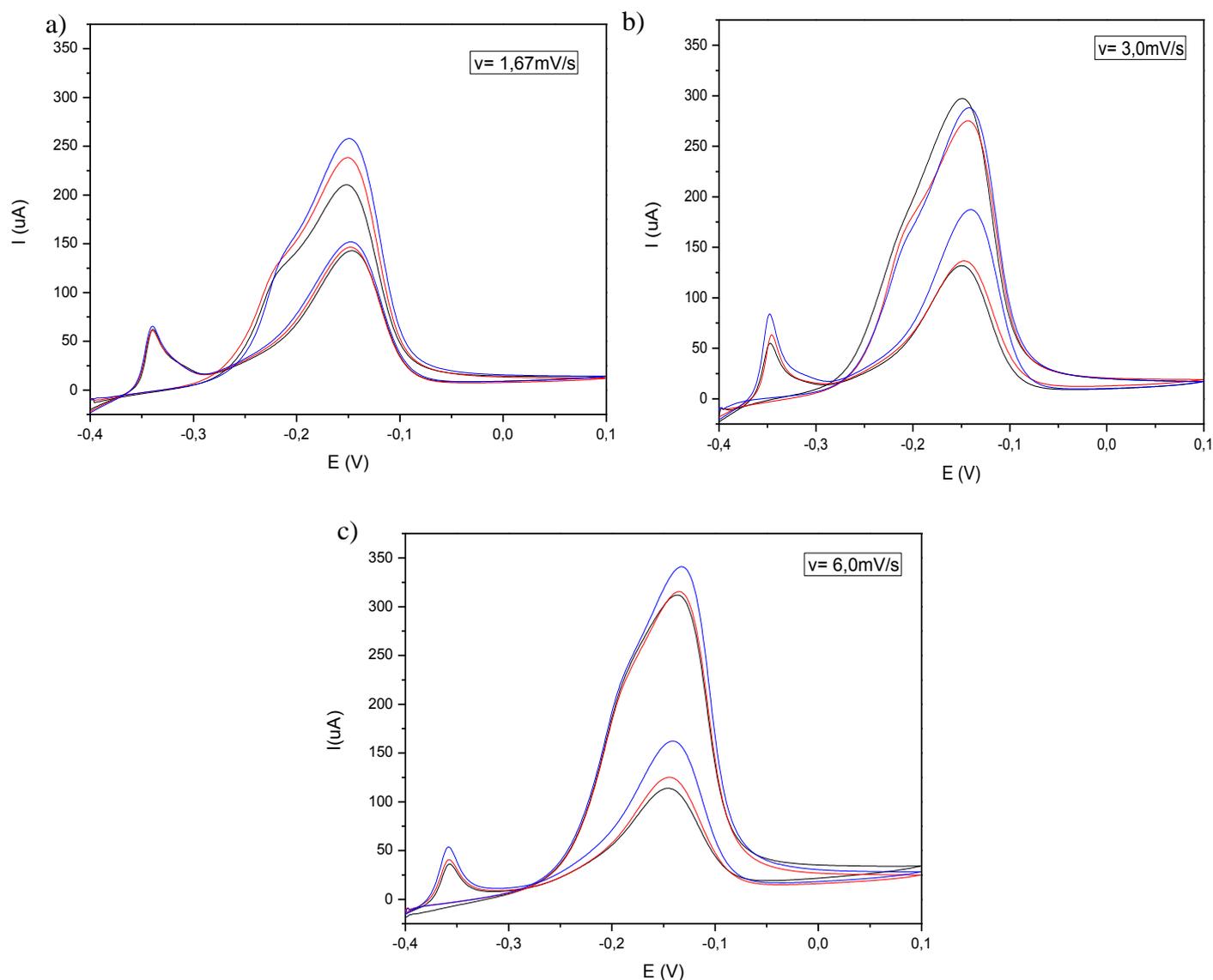
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 20: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para a velocidade de 6,0mV/s do AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL. Solução 2.

Ponto	Ea ₁	Ia ₁	Er ₁	Ir ₁	Er ₂	Ir ₂	Ir ₁ /Ia	Ir ₂ /Ia
1	-0,136	0,312	-0,147	0,112	-0,357	0,035	0,358	0,112
2	-0,134	0,315	-0,145	0,126	-0,357	0,04	0,4	0,126
3	-0,133	0,341	-0,141	0,162	-0,358	0,053	0,475	0,155

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 86: EPR-DL do AISD UNS S32750 solubilizado e tratado por 250 horas.Solução 2. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

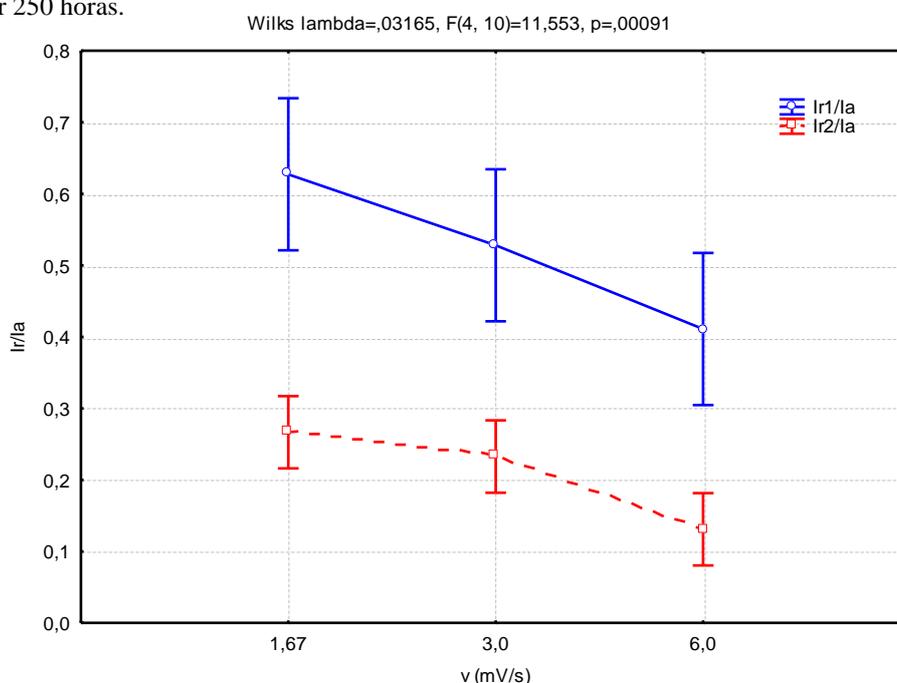
Os potenciais e correntes médias de reativação para o segundo pico foram de $-0,34 \pm 0,0005\text{V}$ e $0,06 \pm 0,001\text{mA}$, $-0,346 \pm 0,005\text{V}$ e $0,06 \pm 0,01\text{mA}$ e de $-0,35 \pm 0,0005\text{V}$ e $0,04 \pm 0,009\text{mA}$ para as velocidades de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s respectivamente

As relações I_r/I_a para o primeiro pico de reativação tiveram média de $0,63 \pm 0,05$ para a velocidade de $1,67\text{mV/s}$, de $0,53 \pm 0,01$ para a velocidade de $3,0\text{mV/s}$ e de $0,41 \pm 0,05$ para a velocidade de $6,0\text{mV/s}$;

As relações I_r/I_a para o segundo pico de reativação tiveram média de $0,27 \pm 0,02$ para a menor velocidade, de $0,23 \pm 0,05$ para a velocidade intermediária e de $0,13 \pm 0,02$ para a maior velocidade.

Analisando os dados de corrente de reativação (I_r/I_a) para os dois picos detectados, foi estudado a influência que a velocidade de varredura tem sobre os picos de reativação, essa análise está representada Figura 87.

Figura 87 - Análise da razão I_r/I_a para os dois picos de reativação do AISD UNS S32750 solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas.



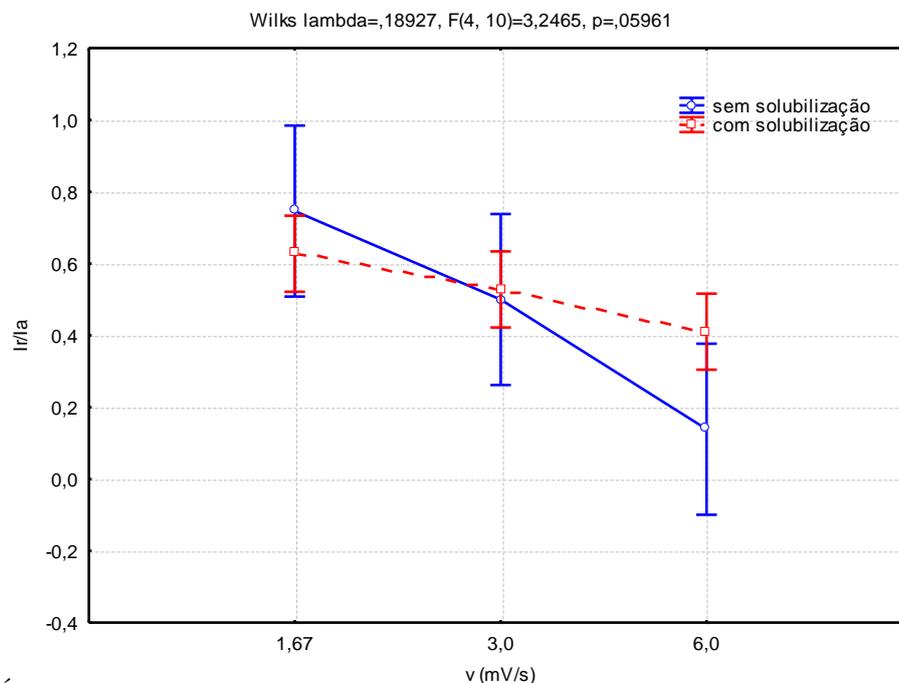
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Vê-se que a velocidade foi muito significativa para a variação dos valores da corrente de ativação de ambos os picos, mas é melhor notado para o primeiro pico de reativação, em que I_{r1}/I_a variou de 0,65 a 0,4, enquanto que para o segundo pico de reativação, o I_{r2}/I_a variou de 0,25 a 0,15 aproximadamente, o valor de significância obtido foi de 0,009, menor que 0,05 que é o valor mínimo para ser considerado significativo.

Foi analisado o efeito da solubilização e da velocidade de varredura no material tratado termicamente a 475°C por 250 horas em relação ao valor da razão I_r/I_a , foram gerados gráficos no software para análise de variância que estão apresentados na Figura 88

Pela Figura 88 pode-se notar que a solubilização possibilitou uma maior relação Ir/Ia para todas velocidades, logo a solubilização proporcionou uma maior precipitação da fase α'_{Cr} quando comparado com o material sem solubilização.

Figura 88 - Efeito da solubilização e da velocidade de varredura nos valores de Ir/Ia. do AISD UNS S32750 tratado a 475°C por 250 horas. 1° pico de reativação. Solução 2.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Percebe-se também que a velocidade de varredura influenciou nesses valores, em que para uma maior velocidade de varredura tem-se um menor valor de Ir/Ia, este resultado foi significativo apresentou uma significância igual a 0,004.

5.2. Análises com AISD UNS S32760 (ZERON100) sem tratamento térmico.

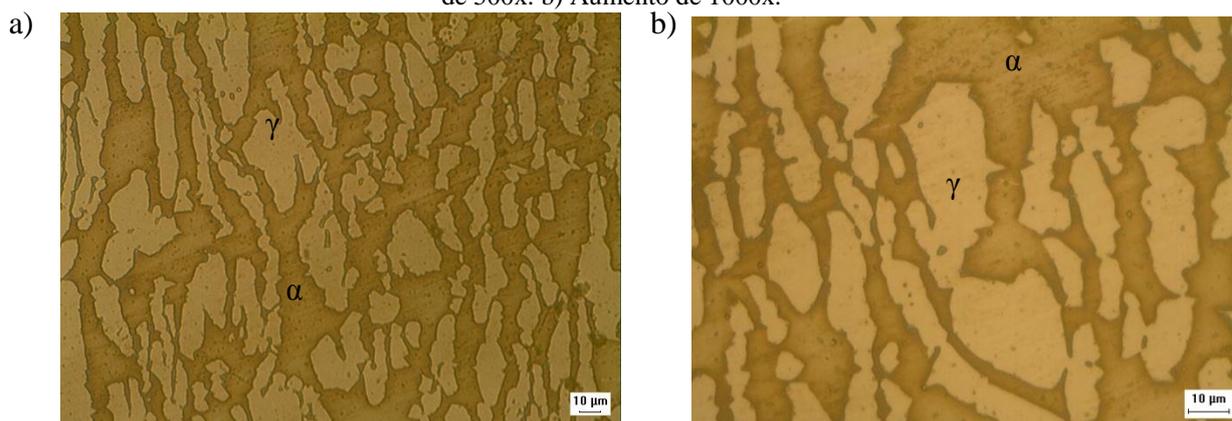
Assim como o AISD UNS S32750, foram realizados os tratamentos térmicos nas mesmas condições de tempo e temperatura para o UNS S32760 (Zeron 100) e os ensaios realizados nessas amostras serão descritas e discutidas nos tópicos a seguir.

5.2.1 Aço inoxidável UNS S32760 como recebido

5.2.1.1 Análise da microestrutura

A microestrutura do material atacada com NaOH com tensão de 2V por 20 segundos, foi observada através de microscopia ótica, em diferentes aumentos e está apresentada na Figura 89. É possível observar que o material não apresenta nenhuma fase precipitadas, somente há a presença da ferrita e austenita que são características do AISD.

Figura 89 - Microestrutura do AISD UNS S32760 sem tratamento térmico observada por MO. a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x.

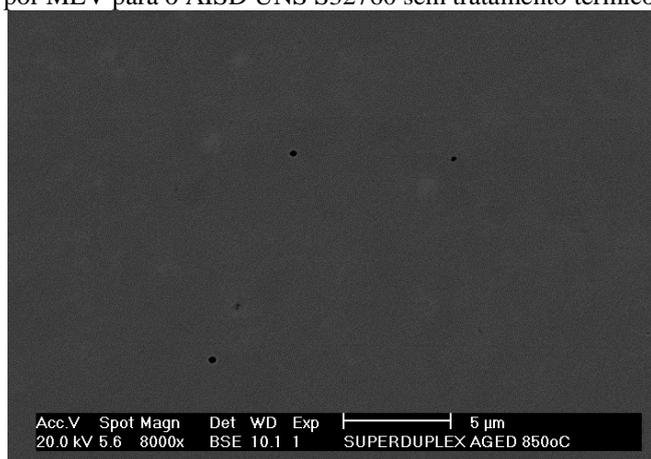


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

A quantificação para esse material observada por MO foi realizada por um programa e foram encontradas as seguintes porcentagens das fases: $60,35 \pm 2,31\%$ de ferrita e $39,65 \pm 2,31\%$ de austenita.

Esse material foi observado por MEV para confirmar a ausência de fases deletérias e a imagem obtida nessa análise está apresentada na Figura 90, não foi possível observar presença de pontos brilhantes, somente o contraste escuro referente à presença das fases ferrita e austenita e pontos pretos referentes a presença de inclusões não-metálicas.

Figura 90 - Microscopia por MEV para o AISD UNS S32760 sem tratamento térmico.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

5.2.1.2 Análise de EPR-DL

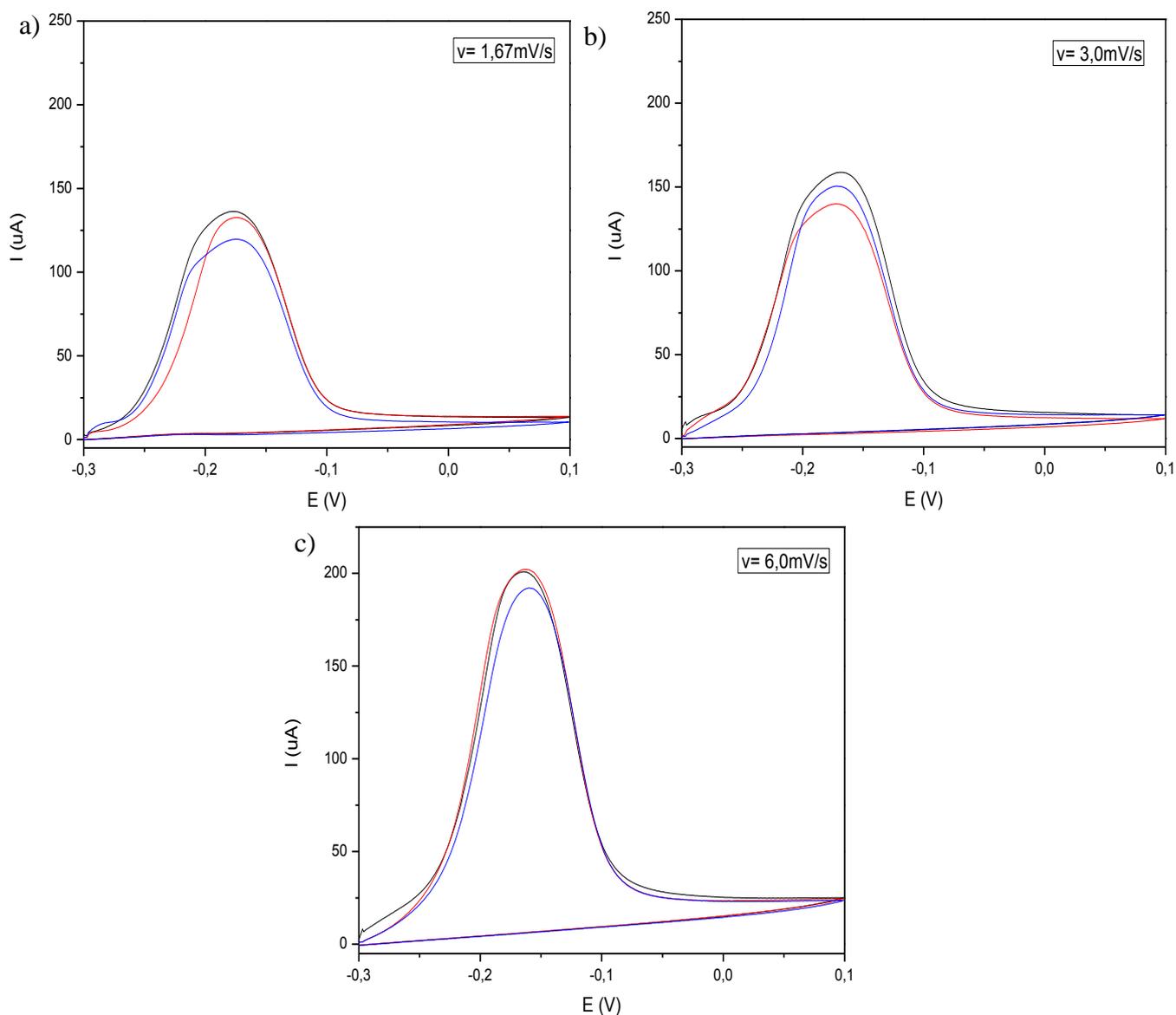
As curvas obtidas pelo o ensaio de EPR-DL para a amostra sem tratamento térmico são apresentadas na Figura 91. Nota-se que não ocorreu nenhum pico de reativação durante as análises com a célula portátil para as três velocidades de varredura estudadas.

Esse comportamento já era esperado, visto que pela microestrutura obtida e apresentada anteriormente não havia indícios da presença de fases deletérias precipitadas. Quanto aos picos de ativação, percebe-se que novamente a maior corrente de ativação (I_a) ocorreu para a maior velocidade, visto que devido a velocidade de varredura rápida há a dificuldade para a formação da camada passivadora do aço, assim o material fica mais exposto, refletindo no aumento de corrente.

Os potenciais e correntes médias para o pico de ativação são $-0,163 \pm 0,002V$ e $0,198 \pm 0,006mA$, de $-0,172 \pm 0,002V$ e $0,150 \pm 0,009mA$ e $-0,16 \pm 0,002V$ e $0,20 \pm 0,005mA$ para as velocidades de $1,67mV/s$, $3,0mV/s$ e $6,0mV/s$ respectivamente.

Não foram identificados picos de reativação para as amostras, logo a relação I_r/I_a foi igual a zero.

Figura 91: EPR-DL para o AISD UNS S32760 sem tratamento térmico. a) velocidade de 1,67mV/s. b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



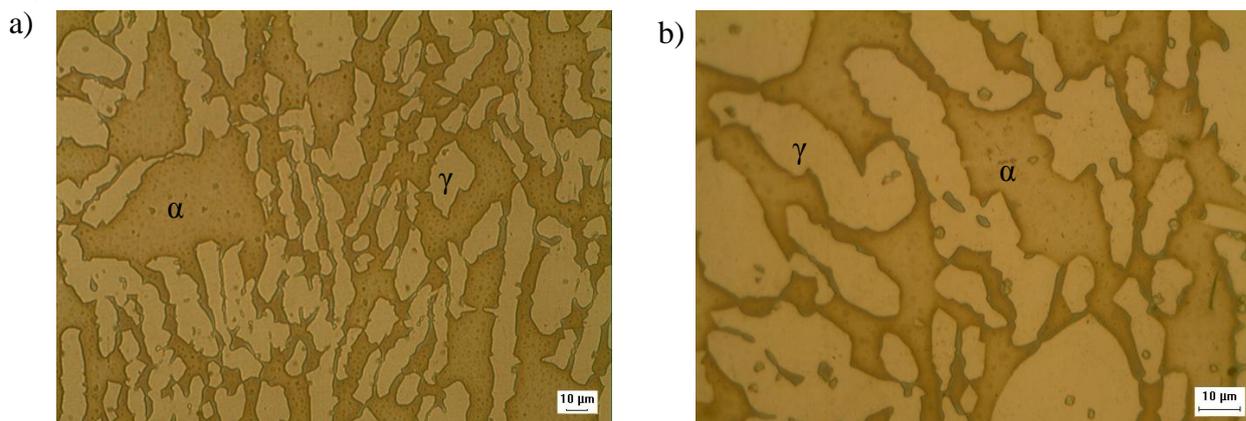
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.2.2. Aço inoxidável UNS S32760 tratado termicamente a 850°C por 1 minuto.

5.2.2.1. Análise de microestrutura

A microscopia ótica do AISD UNS S32760 tratado por 1 minuto pode ser visto na Figura 92, em que se percebe a presença somente na microestrutura do AISD as fases ferrita e austenita, que são comuns a esse tipo de material, em algumas regiões haviam a presença de inclusões no material.

Figura 92 - Microestrutura do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 1 minuto. a)Aumento de 500x. b)Aumento de 1000x.



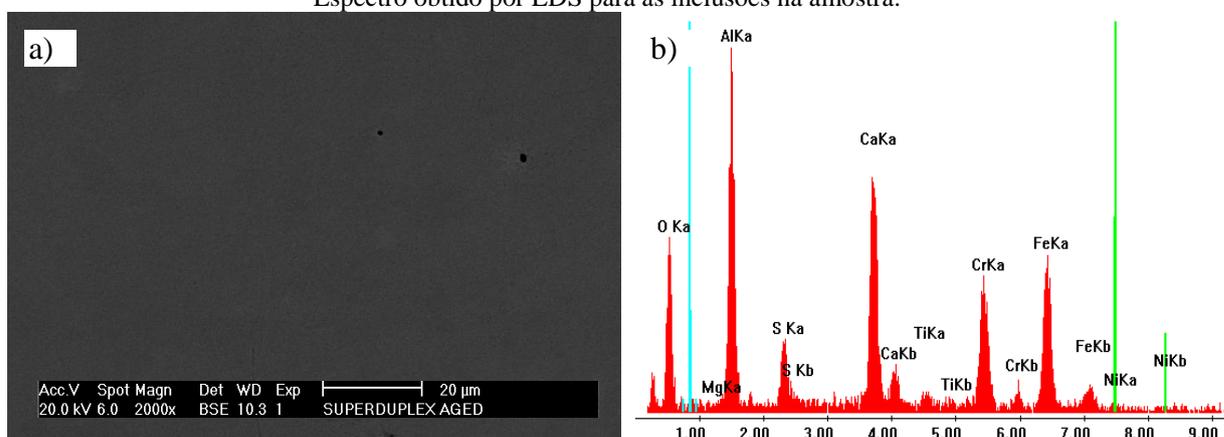
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

A quantificação para esse material observada por MO foi realizada por um programa e foram encontrados 60,92±2,55% de ferrita, 37,27±2,36% de austenita e 1,80±1,57% de inclusões.

Esse material foi observado por MEV para melhor verificar a microestrutura e como pode ser visto na Figura 93a foi constatado a ausência de fases deletérias nesse material, contraste escuro referentes a fase ferrita e austenita. Foi realizado uma varredura na amostra e não foi visualizado nenhum ponto brilhantes que indicasse a presença de fases deletérias, assim acredita-se que o pouco tempo nessa temperatura não foi o suficiente para a formação das fases secundárias.

Foi realizado uma análise por EDS para as inclusões encontradas no material (Figura 93b) e ficou constatado pela composição química obtida que se trata de óxido de cálcio e de sulfeto de alumínio.

Figura 93 - Análise por MEV para o AISD UNS S32760 tratado por 1 minuto. a)Microestrutura por MEV. b) Espectro obtido por EDS para as inclusões na amostra.

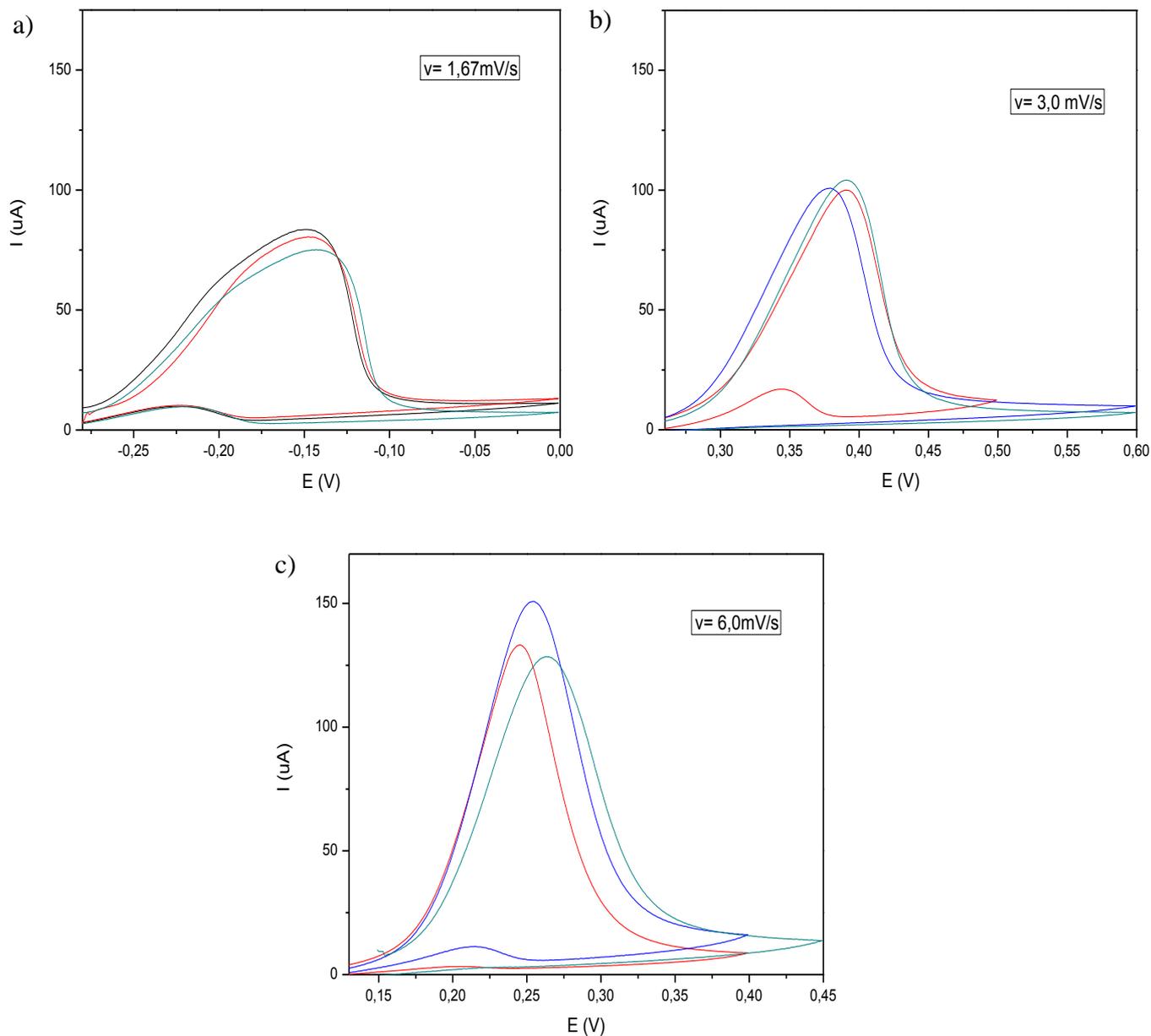


FONTE: Própria autor.

5.2.2.2. Análise de EPR-DL

As análises para o material tratado a 850°C por 1 minuto nas velocidades estudadas estão representadas na Figura 94. Nota-se que em todas as velocidades houve o pico de reativação, este aumenta I_r com a diminuição da velocidade de varredura.

Figura 94 - EPR-DL para o material tratado a 850°C por 1 minuto nas velocidades de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6.0mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Nota-se que houve a presença de picos de reativação em todas as velocidades, mesmo estes sendo muito pequenos, os potenciais e as correntes médias de ativação e de reativação estão descritos na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 1 minuto.

V(mV/s)	Ea (V)	Ia(mA)	Er ₁ (V)	Ir ₁ (mA)	Ir ₁ /Ia
1,67	-0,144±0,005	0,076±0,0052	-0,221±0,007	0,026±0,033	0,35±0,47
3,0	0,35±0,0185	0,099±0,028	0,396±0,018	0,009±0,028	0,104±0,01
6,0	0,27±0,033	0,126±0,012	0,27±0,033	0,126±0,012	0,02±0,043

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

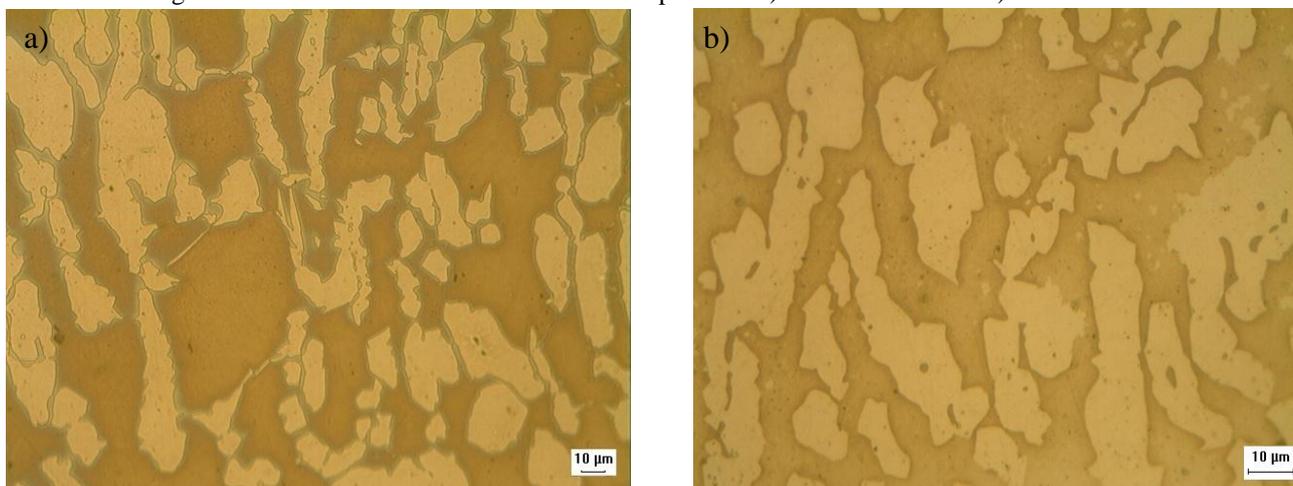
Percebe-se que houveram a presença de pequenos picos de reativação, mesmo com pouco tempo de tratamento térmico. Como visto anteriormente a maior relação de Ir/Ia ocorre para as menores velocidades de varredura, indicando que em uma menor velocidade há uma maior sensibilidade de detecção da célula.

5.2.3 Aço inoxidável UNS S32760 tratado termicamente a 850°C por 10 minutos.

5.2.3.1 Análise de microestrutura

A microestrutura do material tratado nessa condição pode ser observada na Figura 95, percebe-se que a microestrutura é semelhante ao tratamento de 1 minuto.

Figura 95 - Microestrutura do AISD observada por MO. a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x.



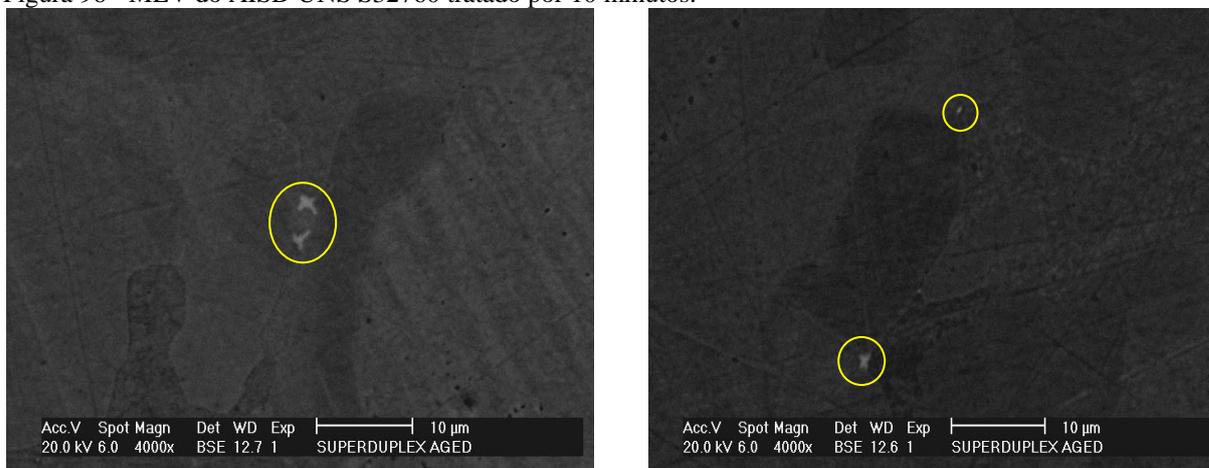
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

A quantificação para esse material observada por MO foi realizada pelo por um programa e foram encontrados 57,90±5,56% de ferrita , 40,95±4,94% de austenita e 1,80±1,57% de fase sigma.

Esse material foi analisado por MEV em que sua microestrutura está apresentada na Figura 96, nota-se que foram encontrados alguns pontos brilhantes que indicam a precipitação de fases secundárias, esses pontos foram encontrados localmente e foi necessária uma varredura em todo o material para encontrá-los.

A quantificação realizada por um programa e mostrou que há cerca de 1% da fase sigma presente no material e de 99% de fases austenita, ferrita e a presença de inclusões.

Figura 96 - MEV do AISD UNS S32760 tratado por 10 minutos.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.2.3.2 Análise de EPR-DL

O AISD Zeron 100 tratado a 850°C por 10 minutos foi analisado por EPR-DL com a célula portátil e teve como resultado as seguintes curvas apresentadas na Figura 97.

Nota-se que nesse ensaio há a presença de um pico de ativação e um pico de reativação, em que este apresentou maior altura (I_r) na velocidade de 3,0mV/s, um I_r menor na menor velocidade e não houve pico de reativação na maior velocidade de varredura.

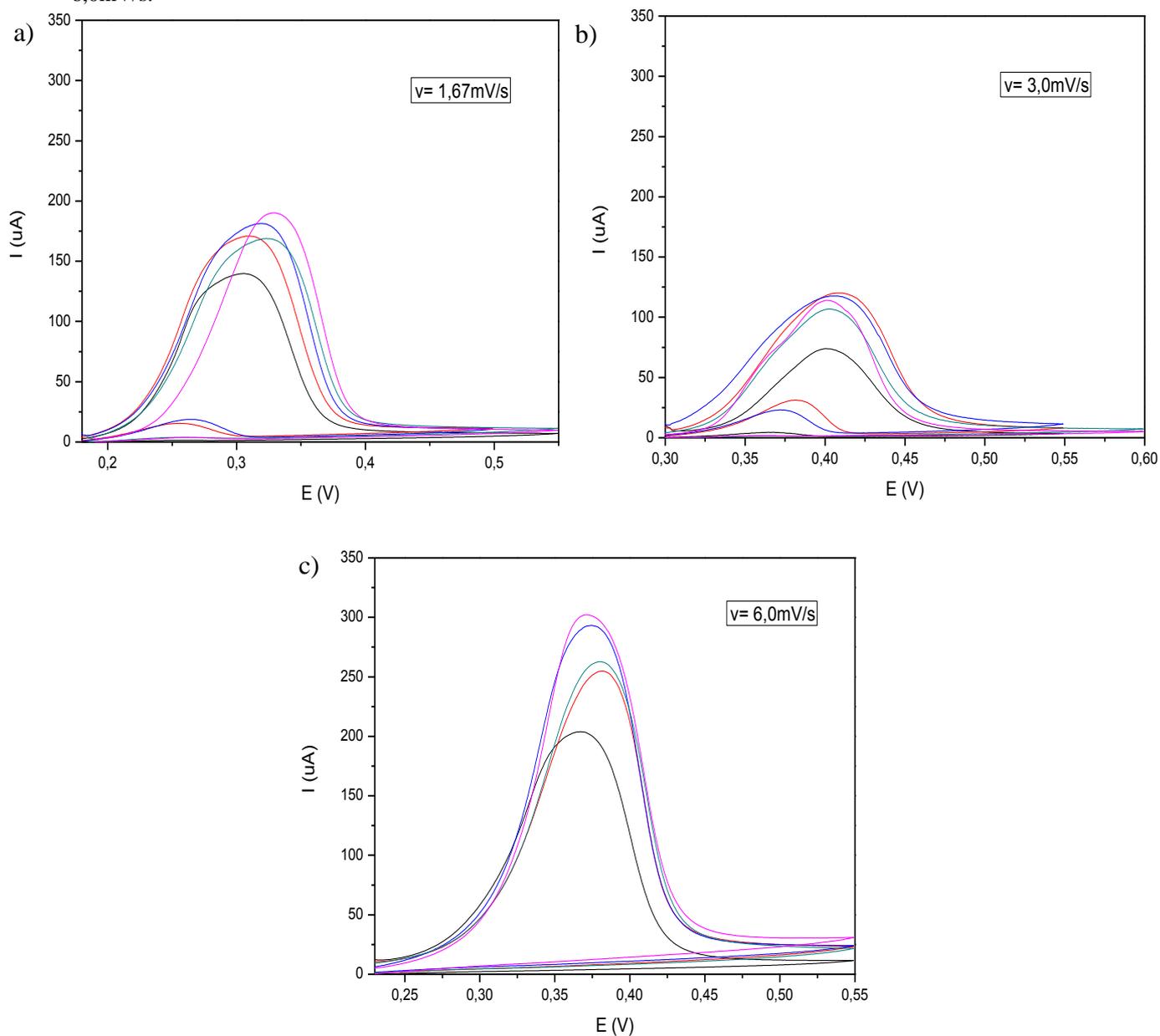
Os potenciais e correntes médias para os picos de ativação e de reativação para as velocidades de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s estão descritos na Tabela 22.

Tabela 22 - Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 10 minutos.

V(mV/s)	Ea (V)	Ia(mA)	Er ₁ (V)	Ir ₁ (mA)	Ir ₁ /Ia
1,67	0,316 ± 0,01	0,166 ± 0,018	0,257 ± 0,141	0,005 ± 0,007	0,03
3,0	0,403 ± 0,003	0,103 ± 0,0177	0,356 ± 0,19	0,012 ± 0,007	0,116
6,0	0,374 ± 0,006	0,252 ± 0,035	0	0	0

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Figura 97 - EPR-DL para o material tratado a 850°C por 10 minutos nas velocidades de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s.



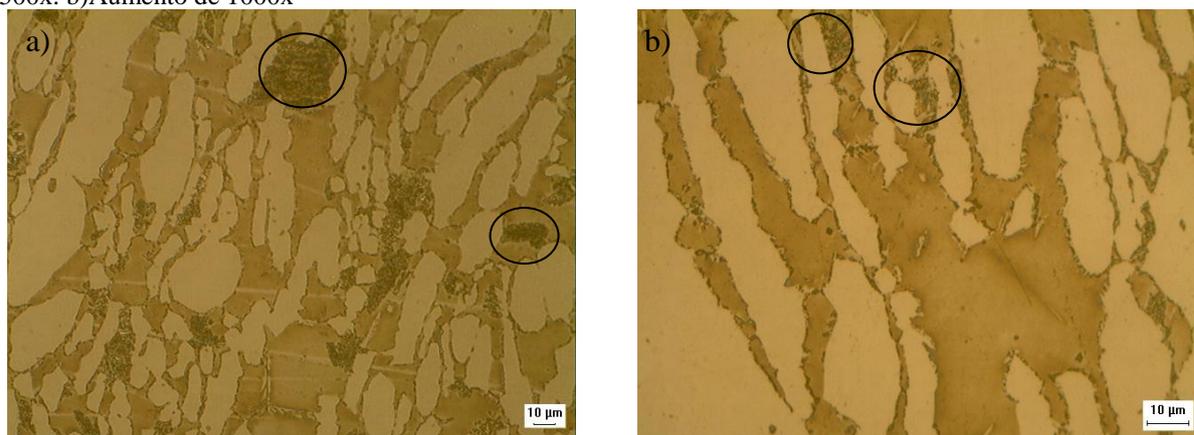
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.2.4 Aço inoxidável UNS S32760 tratado termicamente a 850°C por 1 hora.

5.2.4.1 Análise de microestrutura

O material tratado nessa condição teve a sua microestrutura analisada por MO, na qual pode ser observada na Figura 98. Nessas amostras pode ser visto a presença de precipitados no interior das lamelas de ferrita e nos contornos ferrita/austenita do AISD, provavelmente precipitados de fase sigma e fase chi que se formaram devido ao maior tempo de tratamento térmico.

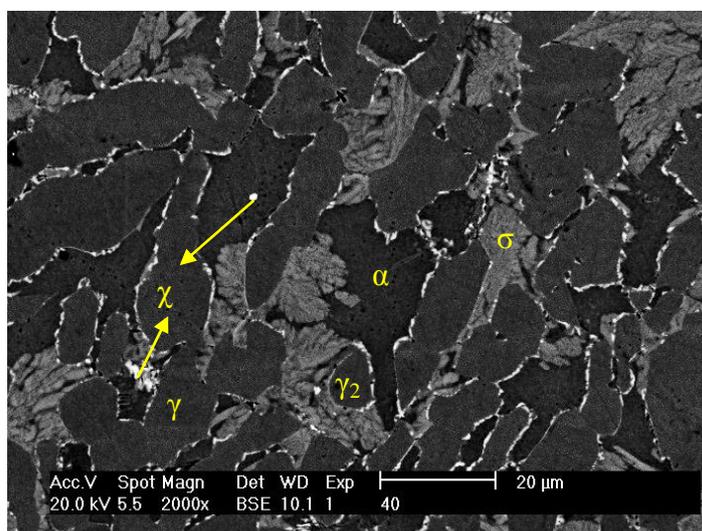
Figura 98 - Microestrutura do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 1 hora observada por MO. a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foram realizadas quantificações nessas amostras e foi visto que a microestrutura possuía $38,76 \pm 2,2\%$ de ferrita, $52,42 \pm 2,38\%$ de austenita e $8,81 \pm 1,18\%$ de fase sigma. O AISD UNS S32760 teve sua microestrutura avaliada por MEV, com o modo de imagem BSE, o resultado obtido está apresentado na Figura 99. Por MEV foi possível uma melhor visualização das fases presentes no AISD, sendo estas encontradas: fase ferrita, fase austenita, fase sigma, fase chi e austenita secundária.

Figura 99 - Microestrutura do AISD UNS S32760 analisadas por MEV. Aumento de 2000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Comparando com o resultado obtido para o AISD UNS S32750 tratado nesta mesma condição e apresentado na Figura 44, vê-se que esse aço tem uma maior quantidade de sigma e menor quantidade de fase chi precipitadas, isso se deve ao fato de o AISD UNS S32760 ter uma maior quantidade de elemento de liga, maior quantidade de Cr e a presença de cobre e tungstênio, assim seria necessária uma maior temperatura ou maior tempo de

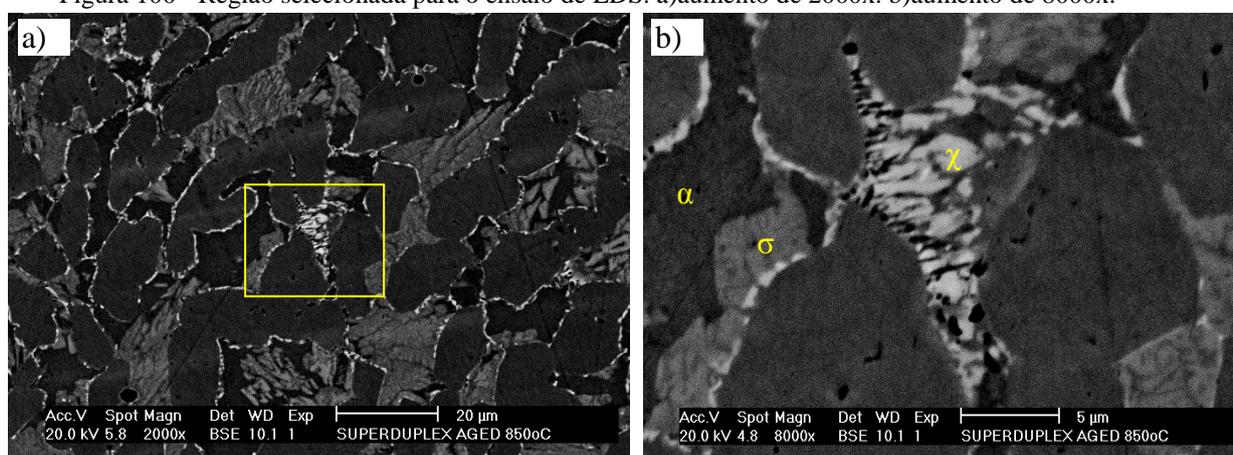
tratamento para precipitar uma quantidade equivalente de fases deletérias. A quantificação realizada por um programa e teve como os seguintes percentuais: 21,86% de fase sigma, 3,82% de fase chi, 23,43 % de ferrita e 53,23% de austenita primária e secundária.

DOMINGUEZ-AGUILAR e NEWMAN (2006) citam em seu trabalho que STRUTT e LORIMER determinaram um diagrama de fase para o AISD UNS S32760 para a fase sigma, nele foi possível determinar que a maior cinética de precipitação ocorre na temperatura de 900°C e no tempo de 5 minutos, enquanto que no UNS S32750 a temperatura seria de 850°C.

Baseando no diagrama de precipitação de fases deletérias para o AISD UNS S32750 no trabalho de NILSSON (1992) foi elaborado um diagrama TTT para as demais fases deletérias do UNS S32760, em que ficou determinado a maior temperatura de precipitação para a fase sigma referente a 900°C, para a fase chi de 800°C e para a austenita secundária e nitreto de cromo a 825°C.

Na Figura 100 tem-se a região em que foi analisada por EDS, em que a Figura 100b é a ampliação da Figura 100a. Na Figura 101 temos os espectros de EDS para as fases encontradas no AISD UNS S32760 tratado termicamente por 1 hora, sendo estas: fase chi, fase sigma, ferrita, austenita primária e austenita secundária.

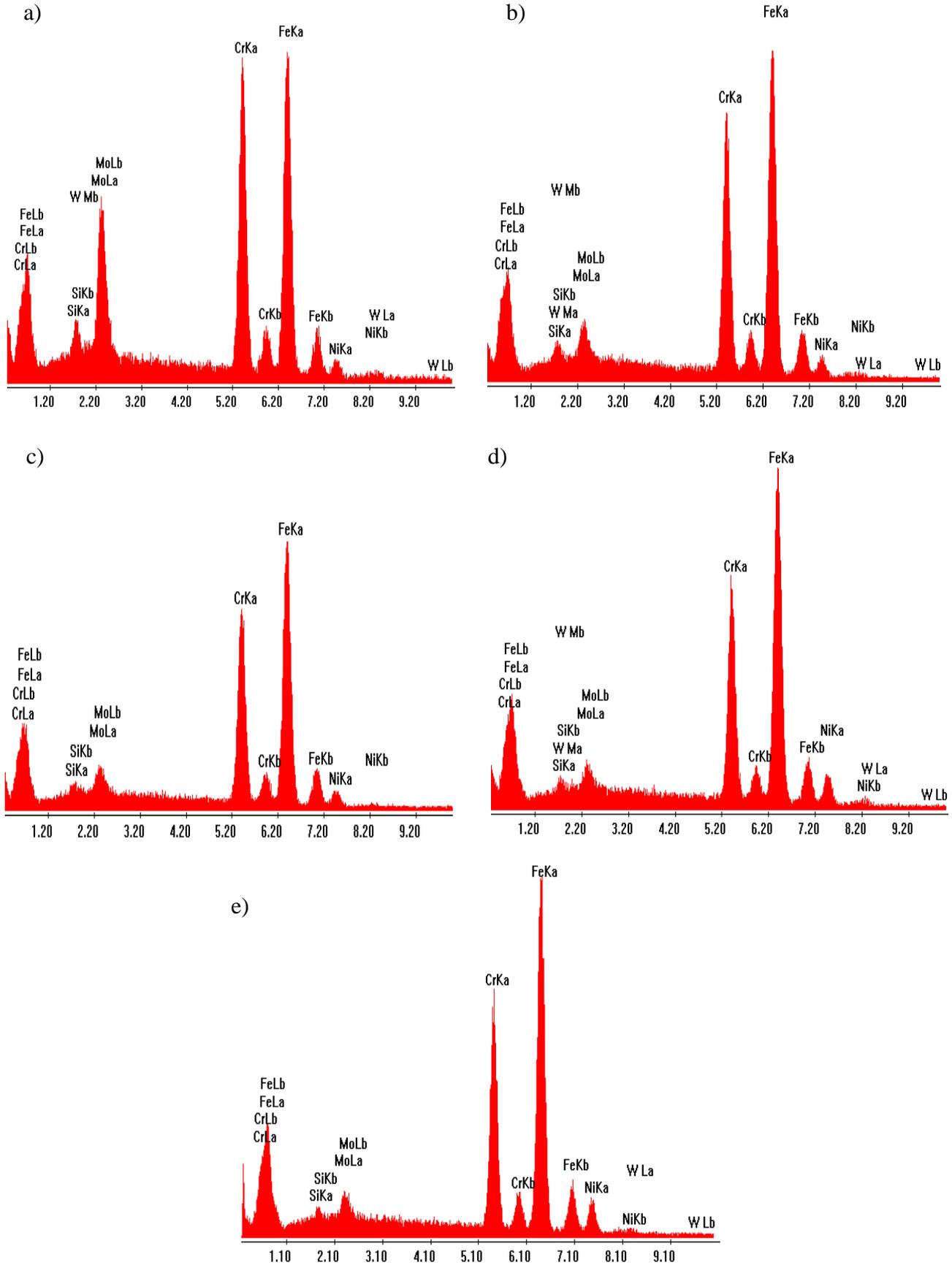
Figura 100 - Região selecionada para o ensaio de EDS. a) aumento de 2000x. b) aumento de 8000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Na Tabela 23 tem-se as médias das composições químicas para as fases encontradas no material tratado por 1 hora. Por esta tabela, pode-se notar que assim como no AISD UNS S32750 a fase mais rica em cromo é a referente a fase sigma, enquanto que a mais rica em molibdênio é a fase chi, ambas ricas por estes elementos devido ao processo de difusão para a formação das mesmas. Como há a presença de outros elementos para o UNS S32760, vê-se que fase chi e a fase sigma estão ricas em tungstênio e silício.

Figura 101 - EDS para as fases presentes no AISD UNS S32760 tratado por 1 hora. a) fase chi. b) fase sigma. c) ferrita. d) austenita primária. e) austenita secundária



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Tabela 23- Composições químicas médias obtidas por EDS para o AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 1 hora

Composição Fase	Cr	Fe	Mol	Ni	Si	W
Ferrita	26,885	64,017	3,4375	4,7675	0,89	-
Austenita	24,84	62,13	3,1975	8,6675	0,84	1,25
Sigma	28,075	59,14	6,47	5,525	0,966	2,12
Chi	26,562	48,932	16,204	3,836	1,595	3,6833
Austenita secundária	23,75	63,43	2,79	8,73	0,6	-

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

O valor da σ_{eq} utilizando a equação (3) com os dados da composição química da ferrita para este tratamento térmico foram de 31,23%. A quantificação realizada através das imagens realizadas por MEV deram um valor de sigma precipitada em torno de 22%

5.2.4.2 Análise de EPR-DL

As curvas obtidas pelo o ensaio de EPR-DL para a amostra tratada nessa condição é apresentada na Figura 102. Pode-se notar que as curvas de ativação em todas as velocidades em estudos apresentaram uma “saliência” indicando a presença de dois picos, essa fica mais evidente conforme a diminuição da velocidade.

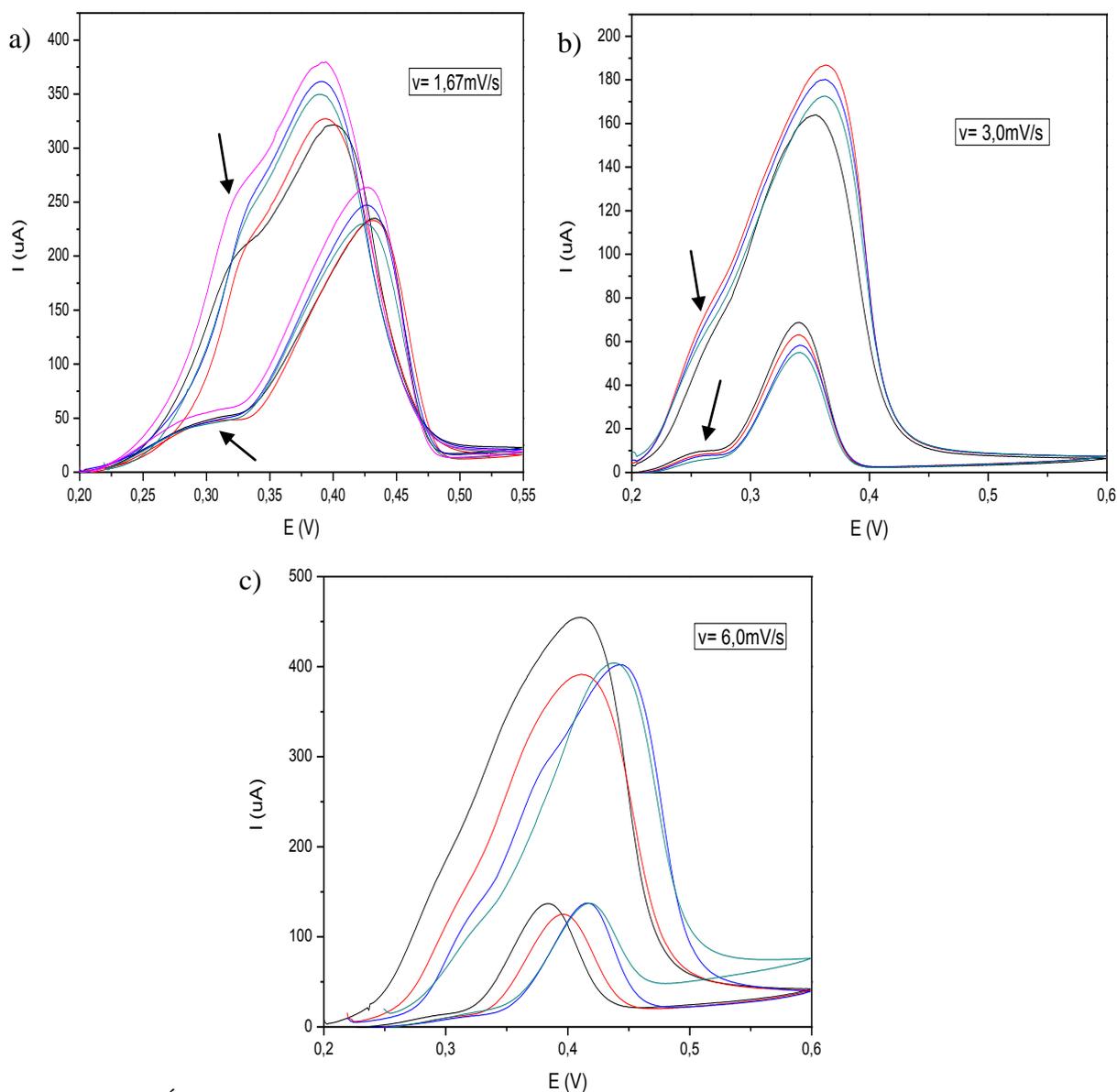
Os potenciais e as correntes médias de ativação e de reativação estão apresentados na Tabela 24. Vê-se que a faixa de potencias de ativação e de reativação são aproximados. Embora o valor de I_r da velocidade intermediária tenha sido o menor valor, como nessa condição o valor de I_a também foi baixo, a razão I_r/I_a foi encontrado em um valor esperado, entre as razões I_r/I_a das demais velocidades.

Tabela 24: Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 1 hora.

V(mV/s)	Ea (V)	Ia(mA)	Er(V)	Ir(mA)	Ir/Ia
1,67	0,393 ± 0,004	0,337 ± 0,024	0,428 ± 0,003	0,23 ± 0,014	0,683 ± 0,02
3,0	0,377 ± 0,039	0,162 ± 0,02	0,361 ± 0,047	0,064 ± 0,018	0,414 ± 0,155
6,0	0,424 ± 0,018	0,388 ± 0,032	0,403 ± 0,016	0,115 ± 0,001	0,297 ± 0,026

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Figura 102 - EPR-DL para o material tratado a 850°C por 1 hora. a) velocidade de 1,67mV/s. b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



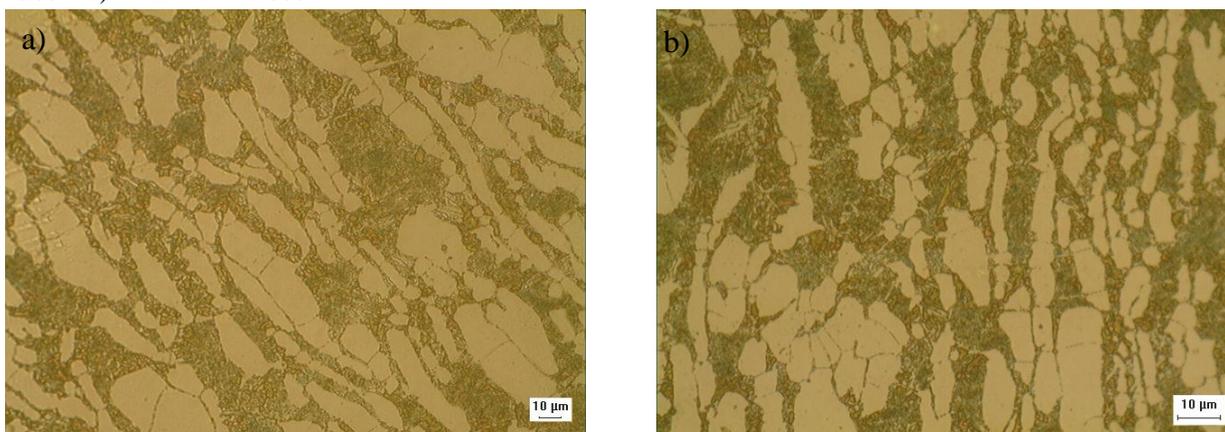
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.2.5 Aço inoxidável UNS S32760 tratado termicamente a 850°C por 10 horas.

5.2.5.1 Análise de microestrutura

A microestrutura do AISD tratado por 10 horas está apresentada na Figura 103, assim como no material AISD UNS S32750 apresentado na Figura 57 a microestrutura apresentou as fases austenita primária e secundária, fase sigma e chi. A ferrita não foi encontrada no material, indicando que possivelmente foi totalmente consumida para a formação das fases deletérias.

Figura 103 - Microestrutura do AISD observada por MO tratado termicamente por 10 horas. a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x.



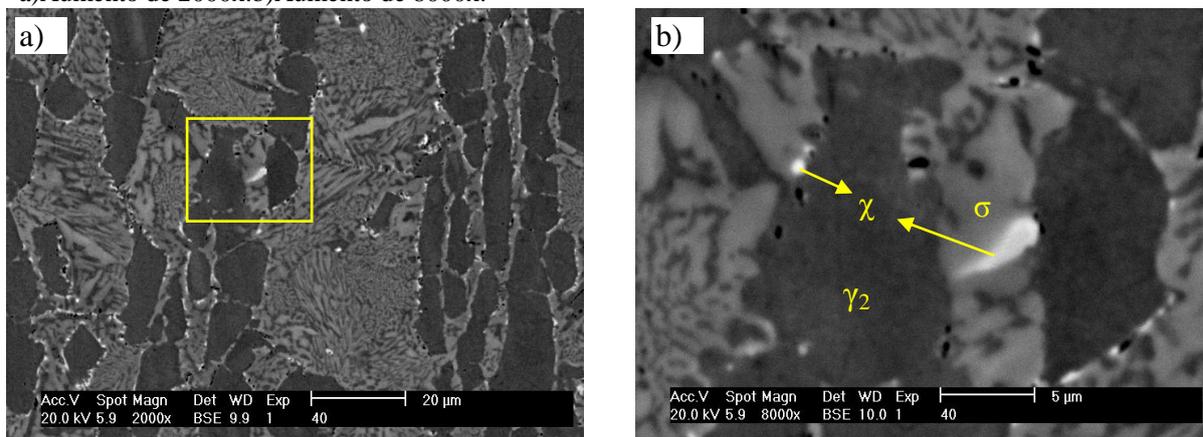
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foram realizadas quantificações nessas amostras e os resultados da análise de imagem mostrou que a microestrutura possuía $12,3 \pm 4,99\%$ de chi, $45,64 \pm 2,17\%$ de austenita e $42,06 \pm 4,00\%$ de fase sigma.

O AISD foi analisado por MEV e sua microestrutura pode ser observada na Figura 104, foi possível melhor visualizar as fases deletérias no material em que as fases sigma, chi e austenita secundária estão indicadas nessa figura.

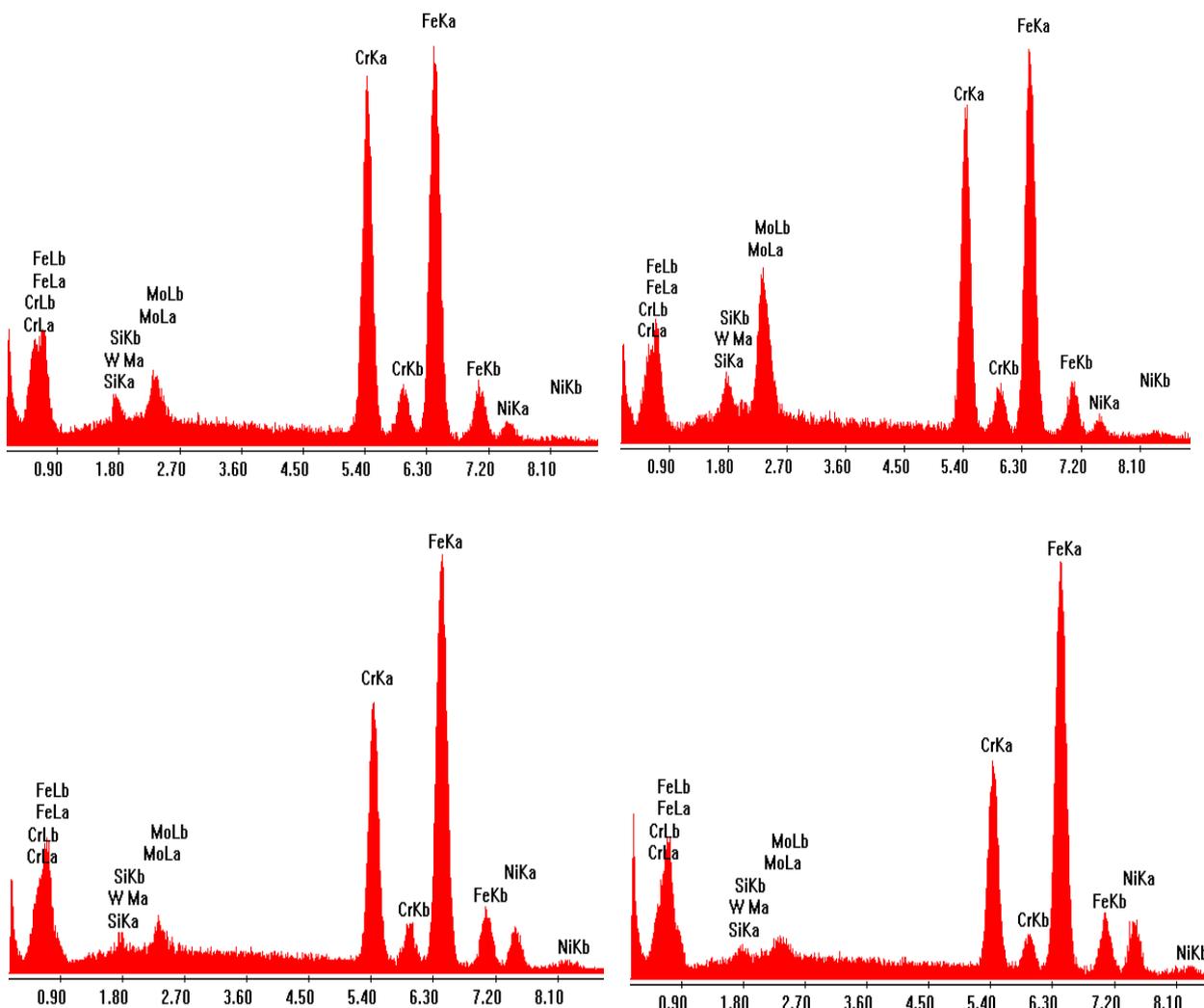
No MEV não foi encontrado a fase ferrítica, assim acredita-se que essa fase foi quase ou totalmente consumida nesse tratamento, assim não foi calculado a composição química da mesma por EDS. O EDS foi realizado na mesma região da Figura 104, os espectros obtidos estão mostrados na Figura 105.

Figura 104 - Microestrutura do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 10 horas analisada por MEV e EDS. a) Aumento de 2000x. b) Aumento de 8000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Figura 105 - EDS das fases encontradas no AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 10 horas. a) Fase sigma. b) Fase chi. c) Austenita. d) Austenita secundária.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os resultados para os EDS realizados estão apresentados na Tabela 25, por esta tabela e os espectros obtidos por EDS é possível notar que a quantidade de cromo na sigma aumentou quando comparada com o tratamento de 1 hora do mesmo AISD, subindo de 28% para 31,15% de cromo, houve a diminuição de molibdênio de todas as fases e o aumento de níquel nas fases austenita primária e secundária.

Pela Tabela 25 é possível notar que a quantidade de cromo na sigma aumentou quando comparada com o tratamento de 1 hora do mesmo AISD, subindo de 28 para 31,15% de cromo, houve a diminuição do molibdênio de todas as fases e o aumento de níquel nas fases austenita primária e secundária.

Tabela 25 - EDS para AISD UNS S32760 tratado por 10 horas

Composição Fase	Cr	Fe	Mol	Ni	Si	W
Sigma	31,15	57,285	5,12	4,145	1,005	1,29
Chi	26,595	52,295	13,25	3,76	0,55	3,55
Austenita	22,275	63,32	2,475	10,405	0,535	0,995
Aust. Secundaria	22,455	63,54	2,255	9,59	0,58	1,58

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

O AISD UNS S32760 quando comparado as composições por EDS para o UNS S32750 tratado a 850°C no mesmo tempo de 10 horas, percebe-se que a composição de cromo na fase sigma é maior para o UNS S32760 (no UNS S32750 o cromo na sigma é igual a 30,83%), e na chi é menor (no UNS S32750 o cromo na chi é 28,42%), enquanto que o molibdênio é menor na fase sigma (o molibdênio na sigma para o UNS S32750 é de 8,88%) e maior na fase chi (o molibdênio para a fase chi no UNS S32750 é de 11,9%).

Quanto à fase austenita há uma queda na quantidade de cromo e aumento na porcentagem de níquel presente, enquanto que na austenita secundária há apenas o aumento na quantidade de níquel. Não foi possível calcular o valor de sigma equivalente (σ_{eq}), pois não foi encontrado a fase ferrita no material analisado.

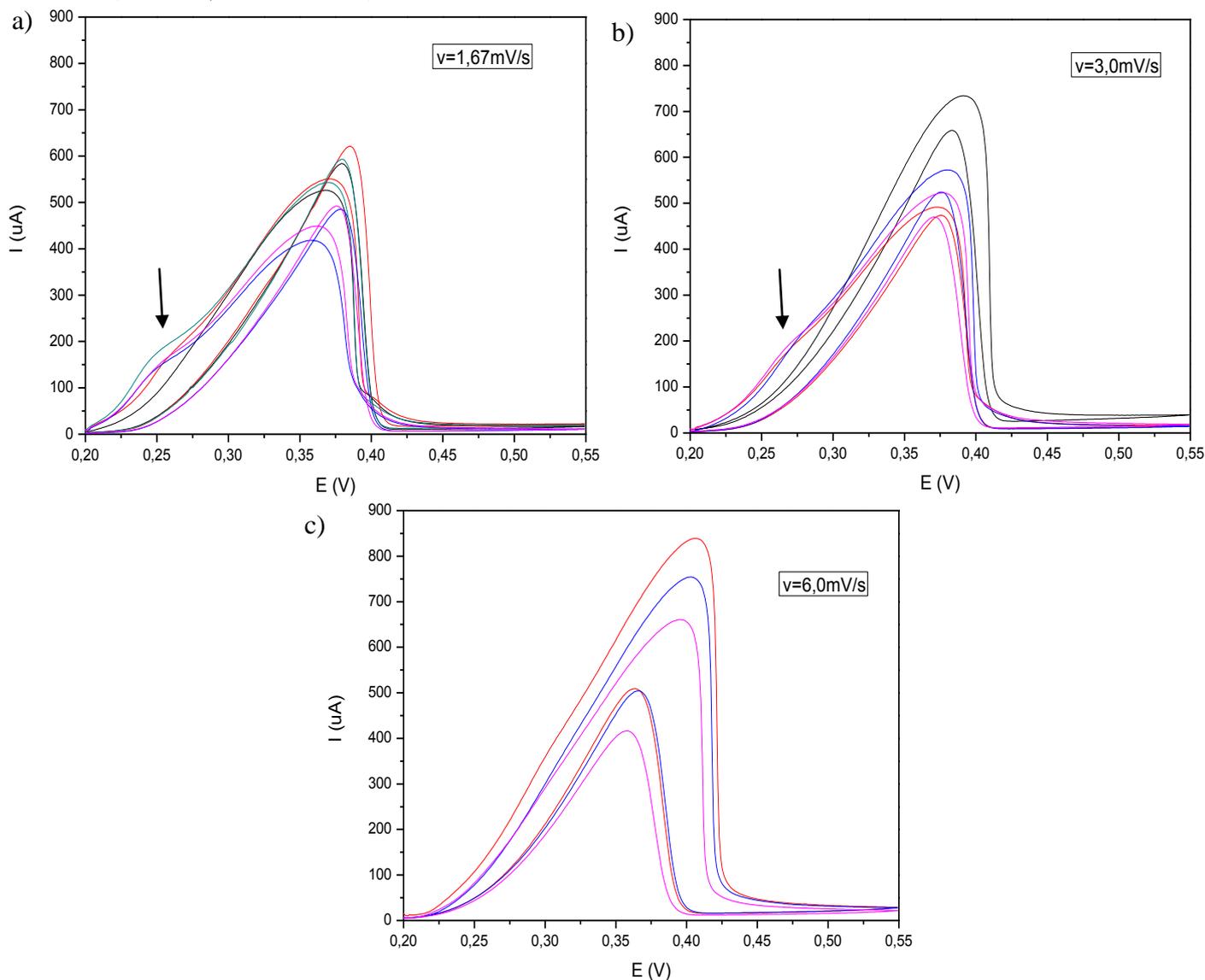
5.2.5.2 Análise de EPR-DL

O AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 10 horas foi analisado pro EPR-DL e as curvas obtidas pelo ensaio são apresentadas na Figura 106. Pode-se notar que nas velocidades de 1,67mV/s e 3,0mV/s apresentam uma ‘saliência’ na curva de ativação indicando a presença de dois picos de ativação em um mesmo intervalo de potencial.

É interessante observar que a curva de reativação para a velocidade de 1,67mV/s apresentou maior altura (I_r) que a curva de ativação. Para a velocidade intermediária as curvas de ativação e reativação se sobrepõem, e para a maior velocidade têm-se que a curva de ativação possui I_a maior que I_r , mesmo ambas possuindo valores aproximados.

Os valores médios de potencial e correntes para os picos de ativação e de reativação são apresentados na Tabela 26, além dos resultados da razão de I_r/I_a para cada velocidade de varredura estudada.

Figura 106 - EPR-DL com UNS S32760 tratado a 850°C por 10 horas. a) velocidade de 1,67mV/s . b) velocidade de 3,0 mV/s. c) velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 26: Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32760 tratado a 850°C por 10 horas.

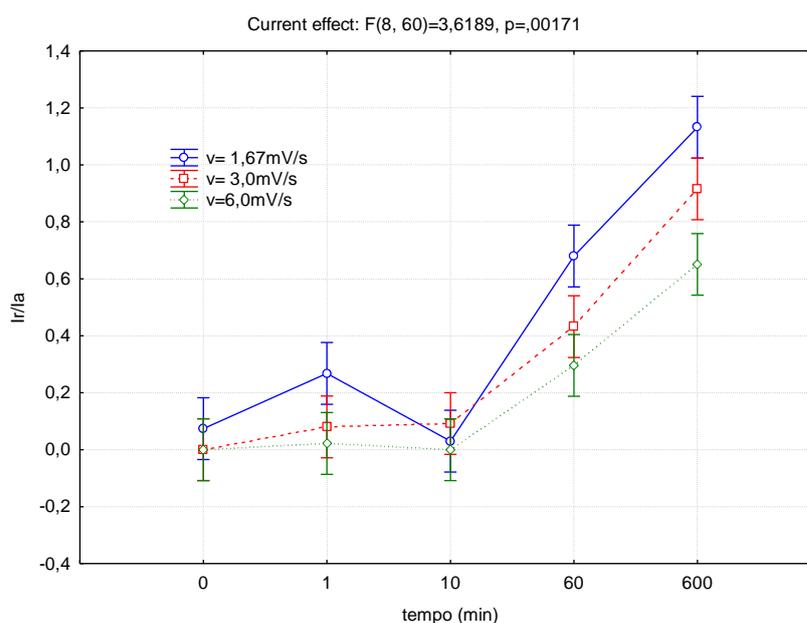
V(mV/s)	Ea (V)	Ia(mA)	Er ₁ (V)	Ir ₁ (mA)	Ir ₁ /Ia
1,67	0,366 ± 0,005	0,481 ± 0,058	0,379 ± 0,004	0,545 ± 0,06	1,133 ± 0,031
3,0	0,381 ± 0,006	0,560 ± 0,089	0,375 ± 0,004	0,512 ± 0,073	0,916 ± 0,034
6,0	0,399 ± 0,008	0,715 ± 0,088	0,362 ± 0,008	0,715 ± 0,088	0,651 ± 0,042

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Os valores obtidos nas análises de EPR-DL para as razões de Ir/Ia no AISD UNS S32760, tratados a 850°C e utilizando a solução 2, foram analisados pelo software para análise de variância para avaliar como a razão Ir/Ia é afetada em relação a velocidade de varredura e o tempo de tratamento térmico, este gráfico está apresentado na Figura 107.

Observa-se que a influência da velocidade de varredura e do tempo de tratamento térmico foram significativos, pois o p encontrado foi de aproximadamente 0,002, que é menor que o valor de variância mínimo para ser considerado significativo. Vê-se que de modo geral, que quanto maior o tempo de tratamento e menor for a velocidade de varredura utilizada maiores são as razões Ir/Ia obtidas.

Figura 107: Avaliação da influência da velocidade de varredura e do tempo de tratamento em relação a razão Ir/Ia pra o AISD UNS S32760 tratado termicamente a 850°C.



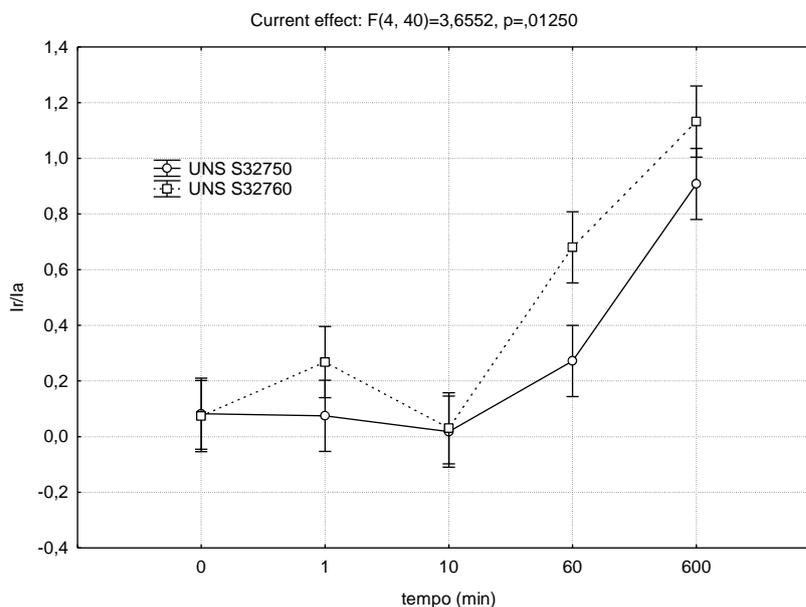
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Em ambas as análises para os AISD UNS S32750 (SAF 2507) e UNS S32760 (ZERON 100) tratados a 850°C, nota-se que houve uma diminuição do valor de Ir/Ia para o tempo de 10 minutos na velocidade de 1,67mV/s. Enquanto que nas demais condições a razão de Ir/Ia a célula portátil detectou o aumento de Ir/Ia diretamente proporcional ao tempo de tratamento térmico.

Foi analisado estatisticamente o efeito do tempo de tratamento e do tipo de aço para a razão Ir/Ia para as três velocidades de estudo isoladamente.

Na Figura 108 está apresentado o resultado para a velocidade de 1,67mV/s, em que é possível observar que o aumento da razão Ir/Ia foi maior para o AISD UNS S32760, somente na condição sem tratamento e de 10 minutos foi que esse valor foi equivalente para ambos os aços estudados.

Figura 108: Análise estatística do efeito do tempo de tratamento e do tipo de aço influenciando a razão I_r/I_a para a velocidade de 1,67mV/s.

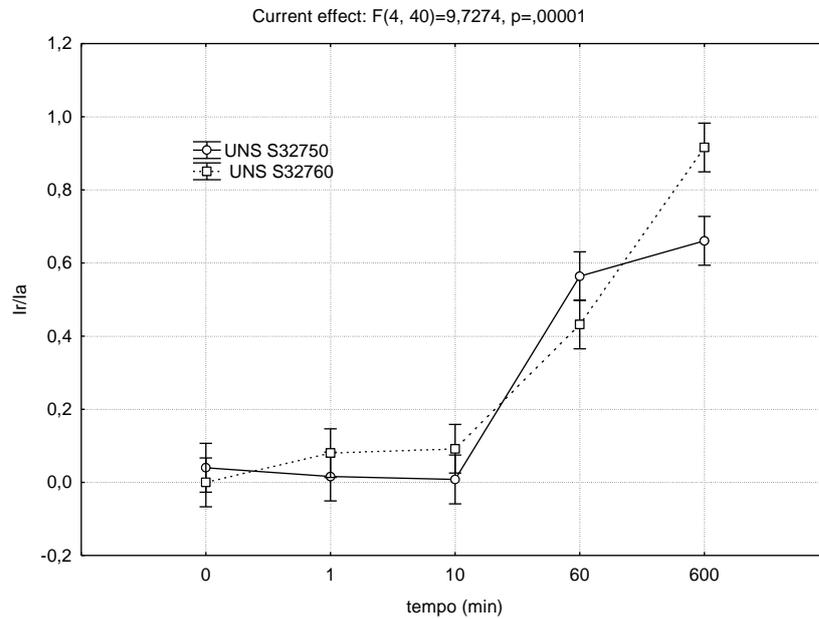


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

É possível observar pelo comportamento do gráfico que o UNS S32760 obteve em alguns pontos uma maior susceptibilidade à corrosão com o aumento do tempo de tratamento e, conseqüentemente, um maior I_r/I_a que o UNS S32750, esse fato pode ser confirmado pela observação dos resultados dos ensaios de EPR-DL com a célula portátil e através das microscopias realizadas por MO e MEV.

Na Figura 109 é apresentado os resultados para a velocidade de varredura de 3,0 mV/s, em que a razão I_r/I_a é maior para o AISD UNS S32760 em todos os tempos exceto no tempo próximo a 1 hora, em que o AISD UNS S32750 tem um aumento na precipitação.

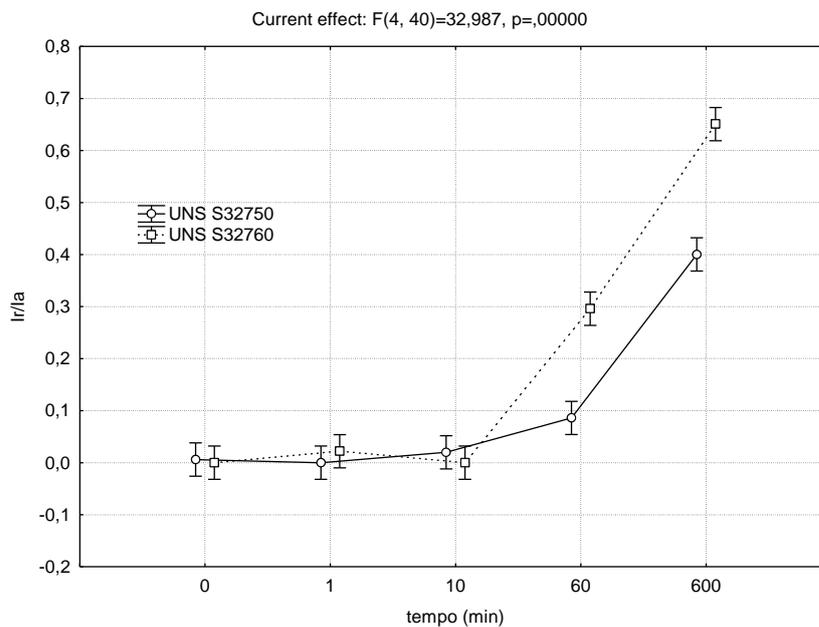
Figura 109: Análise estatística do efeito do tempo de tratamento e do tipo de aço influenciando a razão Ir/Ia para a velocidade de 3,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A análise com o ANOVA para a velocidade de 6,0 mV/s está apresentada na Figura 110. E os dados estatísticos para as três velocidades em estudo está apresentado na Tabela 27, em que percebe-se que os resultados foram todos significativos por possuírem valor de p menor que 0,05.

Figura 110: Análise estatística do efeito do tempo de tratamento e do tipo de aço influenciando a razão Ir/Ia para a velocidade de 6,0 mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 27– Dados estatísticos do ANOVA para as velocidades de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s.

Velocidade Parâmetros	1,67mV/s		3,0 mV/s		6,0 mV/s	
	F	p	F	P	F	p
Tempo	84,623	0,0000	220,70	0,0000	405,94	0,0000
AISD	17,193	0,0002	4,918	0,0323	83,211	0,0000
Tempo*AISD	3,655	0,0125	9,727	0,0000	32,987	0,0000

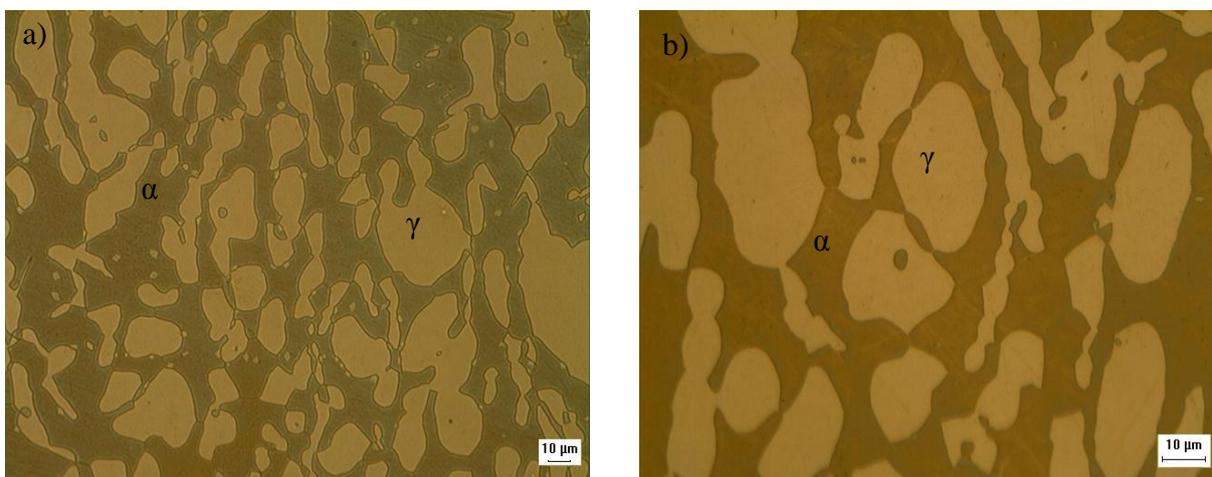
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.2.6 Aço inoxidável UNS S32760 solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 50 horas.

5.2.6.1 Análise de microestrutura

A microestrutura do AISD tratado termicamente nessa condição foi analisada por MO, como pode ser visualizado pela Figura 111, como esperado a microestrutura é a característica do AISD com a presença das fases ferrita e austenita.

Figura 111– Microestrutura do AISD observada por MO para AISD UNS S32760 solubilizado tratado a 475°C por 50 horas. a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

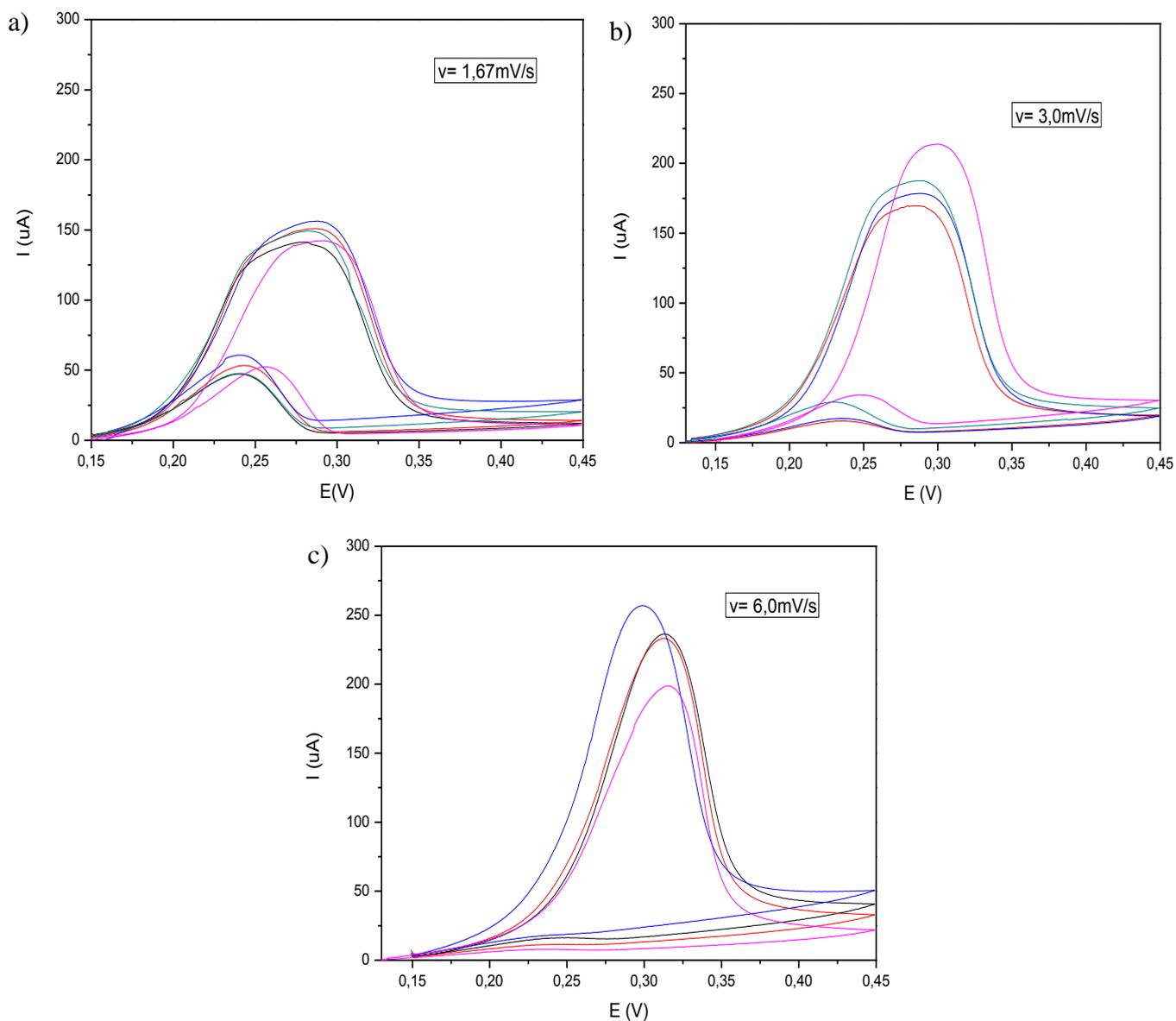
Diferentemente das amostras do UNS S32750 solubilizada e com o mesmo tratamento térmico, esse material não apresentou a presença de pontos pretos dentro dos grãos ferríticos

Foram realizadas quantificações nessas amostras e foi visto que a microestrutura possuía $62,86 \pm 4,58\%$ de ferrita e $35,39 \pm 4,82\%$ de austenita e de $1,73 \pm 1,00\%$ de fase sigma e/ou inclusões.

5.2.6.2 Análise de EPR-DL

O material tratado nessa condição foi analisado com a célula portátil e as curvas obtidas de ativação e reativação são ilustradas na Figura 113.

Figura 112: EPR-DL para o material solubilizado tratado a 475°C por 50 horas nas velocidades de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os potenciais e correntes médias para a curva de ativação e de reativação para as velocidades de varredura de 1,67mV/s, 3,0mV/s e 6,0mV/s estão apresentadas na Tabela 28. Nesta tabela, percebe-se que a razão I_r/I_a se torna mais evidente conforme há a diminuição da velocidade de varredura, enquanto que com o aumento da velocidade há o aumento da corrente de ativação.

Tabela 28: Valores médios para os parâmetros obtidos por EPR-DL do AISD UNS S32760 tratado a 475°C por 50 horas.

V(mV/s)	Ea (V)	Ia(mA)	Er(V)	Ir(mA)	Ir ₁ /Ia
1,67	0,284±0,004	0,138±0,036	0,243±0,006	0,046±0,004	0,33 ± 0,02
3,0	0,2874±0,006	0,167±0,023	0,234±0,005	0,0155±0,007	0,09 ± 0,03
6,0	0,303±0,0147	0,204±0,021	0,223±0,008	0,005±0,004	0,025 ± 0,02

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

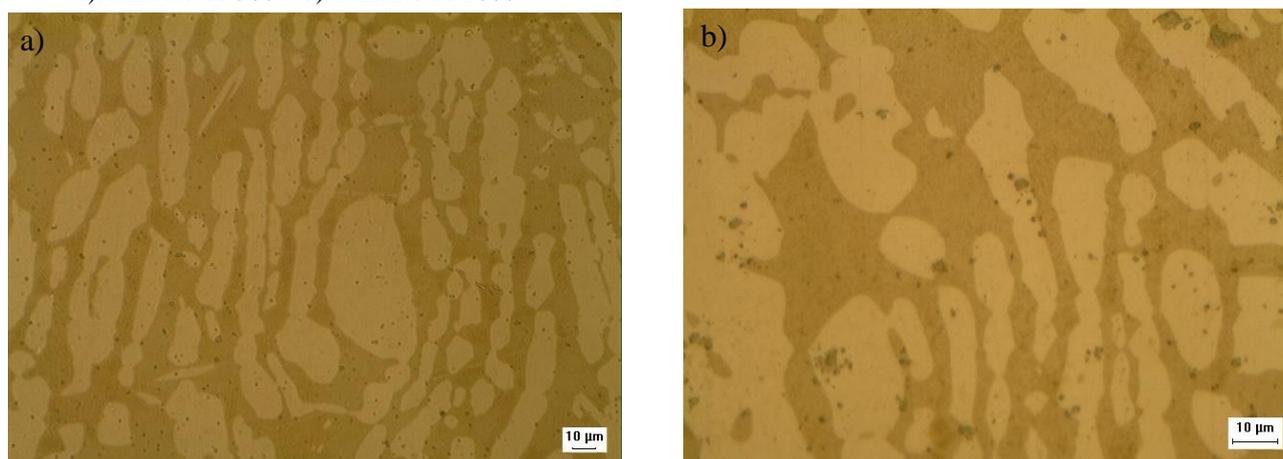
Mesmo não sendo possível identificar por microscopia a quantidade de fase precipitada no material, pode-se notar que através da análise eletroquímica foi possível identificar a susceptibilidade a corrosão, provavelmente devido a precipitação da fase α'_{Cr} , indicando que a célula portátil foi capaz de identificar essa susceptibilidade mesmo em pouco tempo de precipitação da mesma.

5.2.7 Aço inoxidável UNS S32760 solubilizado e tratado termicamente a 475°C por 250 horas.

5.2.7.1 Análise de microestrutura

O material tratado nessas condições teve sua microestrutura analisada por MO, como pode ser visto na Figura 114.

Figura 113 – Microestrutura do AISD UNS S32760 solubilizado a 475°C por 250 horas analisado por MO.
a) Aumento de 500x. b) Aumento de 1000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

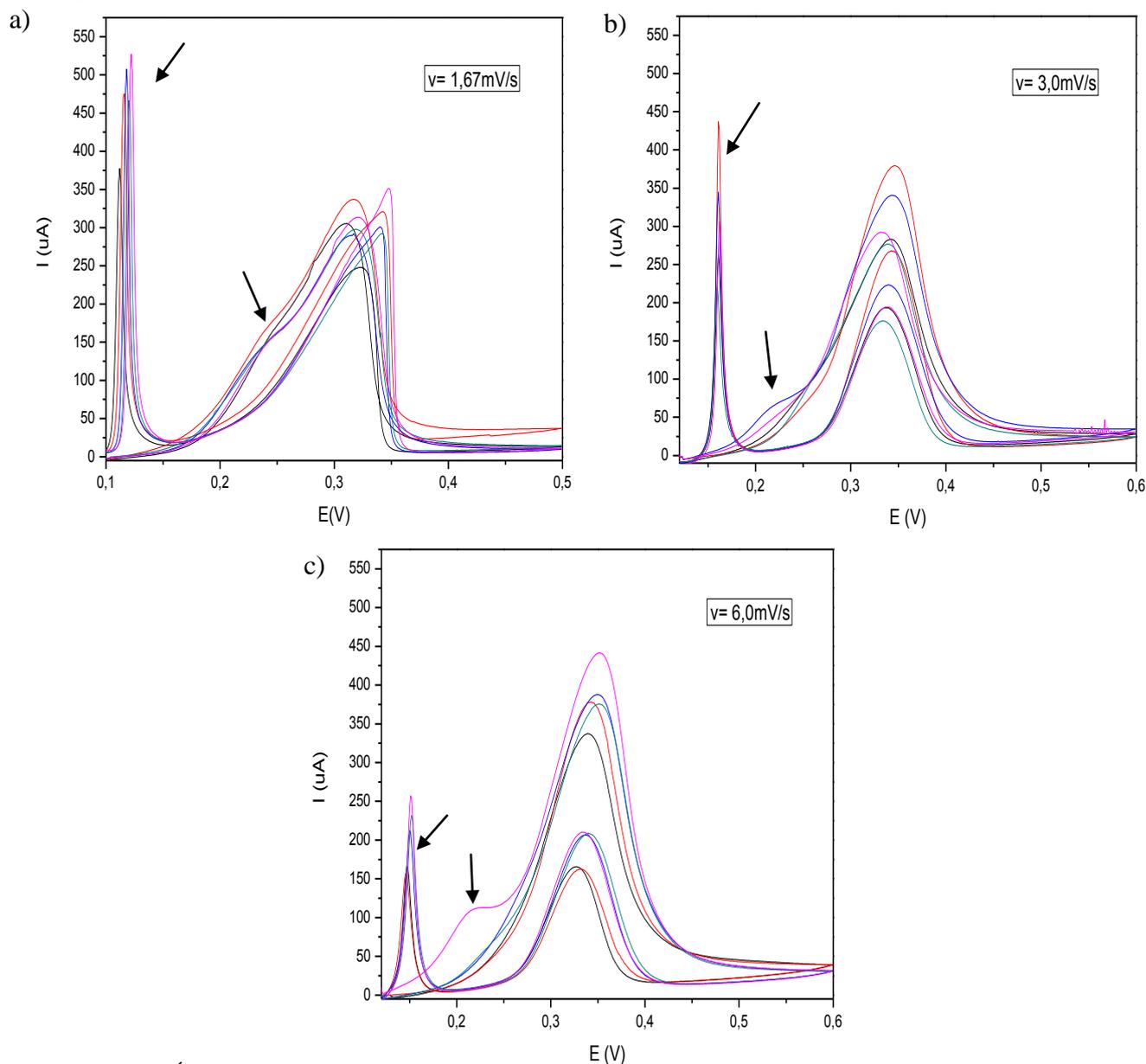
Foram realizadas quantificações nessas amostras e foi visto que a microestrutura possuía 35,86±9,22% de ferrita e 51,57±2,84% de austenita e 12,56±8,77% de inclusões e/ou outros.

5.2.7.2 Análise de EPR-DL

O ensaio realizado com a célula portátil de EPR-DL para o AISD UNS S32760 tratado termicamente nessa condição obteve-se as seguintes curvas ilustradas na Figura 114.

Através das curvas obtidas pode-se observar a presença de uma saliência no pico de ativação, além disso há a presença de dois de reativação, em que a corrente de reativação para o segundo pico (I_{r2}) ocorreu em todos os pontos estudados.

Figura 114: EPR-DL com o AISD UNS S32760 solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Baseando-se nas curvas de reativação obtidas e apresentadas na Figura 114, os picos de reativação aumentam sua altura conforme há a diminuição da velocidade de varredura no ensaio, na menor velocidade observa-se que o primeiro pico de reativação formado se iguala em altura ao pico de ativação, sendo difícil visualizar e distinguir ambos.

Em relação ao segundo pico de reativação, este surge na faixa de potencial de 0,12V a 0,19 V, alcançando a altura de aproximadamente 525uA.

Os potenciais e as correntes médias de ativação e de reativação referentes aos picos encontrados nas três velocidades estudadas estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29: Potenciais e correntes dos picos de ativação e reativação para o AISD solubilizado e tratado a 475°C por 250 horas analisado por EPR-DL.

V (mV/s)	Ea ₁	Ia ₁	Er ₁	Ir ₁	Er ₂	Ir ₂	Ir ₁ /Ia	Ir ₂ /Ia
1,67	0,316± 0,003	0,30±0, 013	0,339± 0,009	0,287± 0,03	0,117± 0,004	0,463± 0,054	0,85±0, 196	1,541± 0,196
3,0	0,338± 0,004	0,279± 0,025	0,3358 ±0,002 7	0,183± 0,017	0,159± 0,004	0,287± 0,0465	0,656± 0,023	1,025± 0,114
6,0	0,346± 0,005	0,368± 0,037	0,333± 0,004	0,179± 0,02	0,149± 0,0026	0,203± 0,04	0,487± 0,03	0,55±0 ,08

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

5.3 Quantificação por análise magnética (Ferritoscópio)

Foi realizado a quantificação por análise magnética com um ferritoscópio nos materiais tratados termicamente para avaliar a porcentagem de ferrita presente na microestrutura, como as fases deletérias se formam a partir do consumo da ferrita, logo a diminuição da sua porcentagem no material implicará no aumento das fases secundárias.

Os valores médios obtidos pela análise com o ferritoscópio para os AISD UNS S32750 (SAF 2507) e UNS S32760 (Zeron 100) estão apresentados na Tabela 30. Foram gerados gráficos para melhor visualizar o decréscimo da porcentagem da ferrita conforme aumenta-se o tempo de tratamento térmico.

Tabela 30 - Dados obtidos com ferritoscópio para os AISD em estudo.

Temperatura	Tempo	% Ferrita	
		AISD UNS S32750	AISD UNS S32760
Sem tratamento	0 min	42,7%	56,5
850°C	1 min	39,4%	51,9%
	10 min	42,4%	50,9%
	1 hora	6,0%	21,1%
	10 horas	5,2%	0%
475°C	50 horas	35,6%	-
	50 horas (solubilizado)	41,6%	45,5%
	250 horas	29,3%	-
	250 horas (solubilizado)	41,1%	30,3%

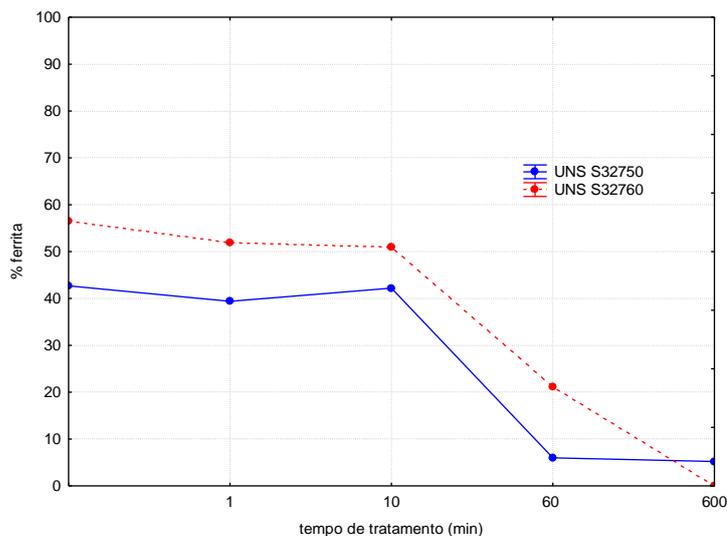
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 115 é destacado o comportamento da porcentagem de ferrita consumida ao longo do tratamento a 850°C para os AISDs em estudo, em que a quantidade de ferrita decresce ao longo do tratamento, exceto no tempo de 10 minutos para o UNS S32750 em que há um pequeno aumento na porcentagem de ferrita quando comparado ao tempo de 1 minuto.

Os valores aproximados nos tempos 0, 1 e 10 minutos provavelmente se deve a variação de ferrita e austenita no material em que em alguns pontos haviam maiores quantidades de ferrita e isto influenciou nas médias dos valores do ferritoscópio.

Pode-se notar que a quantidade inicial de ferrita é maior no UNS S32760, e ao longo do tratamento este possuiu uma maior quantidade de ferrita quando comparado ao UNS S32750, porém ao atingir o tempo de 600 minutos (10 horas de tratamento) o ferritoscópio detectou que o UNS S32760 consumiu toda a fase ferrítica do aço, enquanto que o UNS S32750 ainda apresentava um pequena quantidade de ferrita.

Figura 115 – Análise da porcentagem de ferrita consumida no tratamento de 850°C em relação ao tempo e o AISD

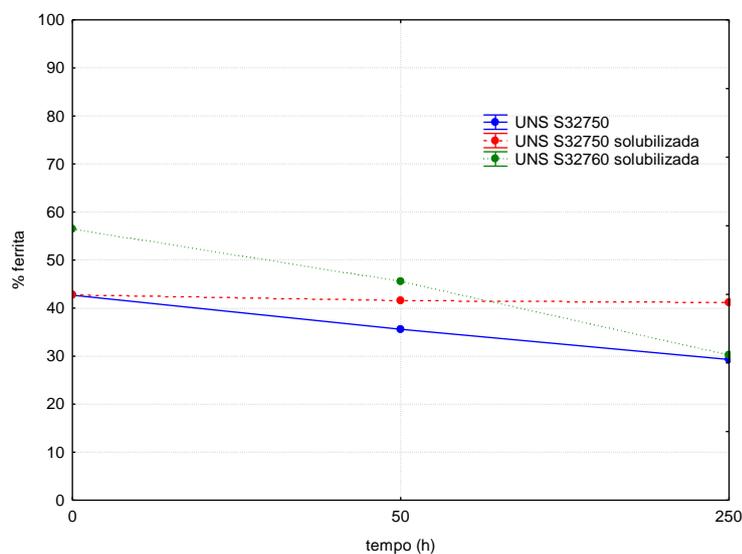


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 116, tem-se o comportamento do material tratado a 475°C em relação ao AISD e tempo de tratamento, além disso, há a distinção entre AISD UNS S32750 solubilizado e não solubilizado.

Por meio do gráfico apresentado na Figura 116 pode-se concluir que o AISD S32750 solubilizado teve uma menor quantidade de ferrita consumida quando comparada com o material não solubilizado, e que o UNS S32760 mesmo possuindo uma maior quantidade de ferrita inicialmente iguala sua porcentagem de ferrita consumida ao UNS S32750 não solubilizado no tempo de 250 horas.

Figura 116 - Análise da porcentagem de ferrita consumida no tratamento de 475°C em relação ao tempo e o AISD.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

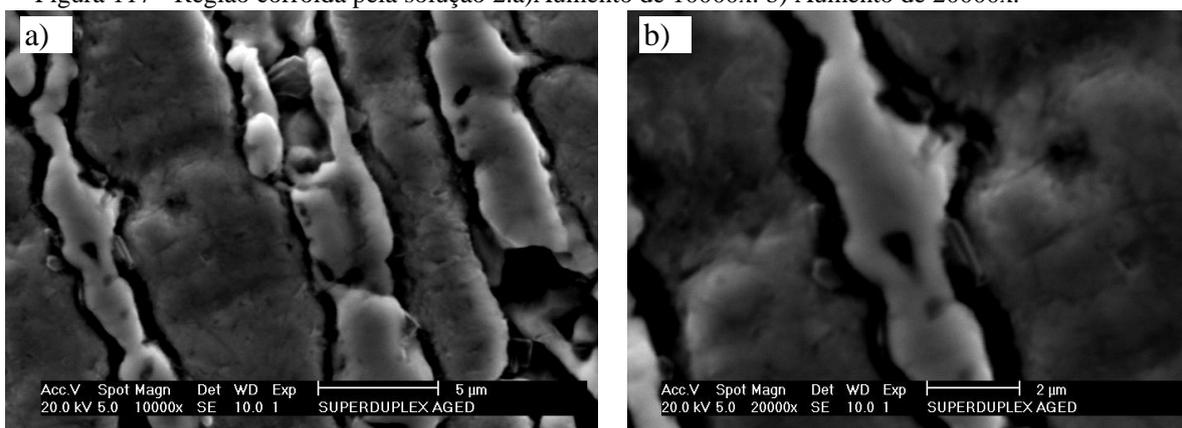
5.4 Análise por MEV/EDS das amostras corroídas nos intervalos dos picos de reativação.

As amostras corroídas dentro dos intervalos de potencial do pico de reativação, obtidos nos ensaios de EPR-DL, foram analisadas por MEV e EDS para que fossem identificadas as fases que estavam sendo corroídas durante o ensaio de EPR-DL e refletidas nas curvas obtidas nesses ensaios.

5.4.1 Amostra do AISD UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 1 hora.

Na Figura 117 tem-se uma ampliação da região que foi corroída, em que podemos ver que a corrosão ocorre ao redor da fase sigma dentro do grão ferrítico, em que estas regiões adjacentes a sigma se encontram mais pobres em cromo e molibdênio e são detectadas pela célula, como pode ser visto são as fases austenita secundária e a ferrita que não foi consumida pela fase sigma que estão sendo atacadas nesse ensaio.

Figura 117 - Região corroída pela solução 2.a)Aumento de 10000x. b) Aumento de 20000x.

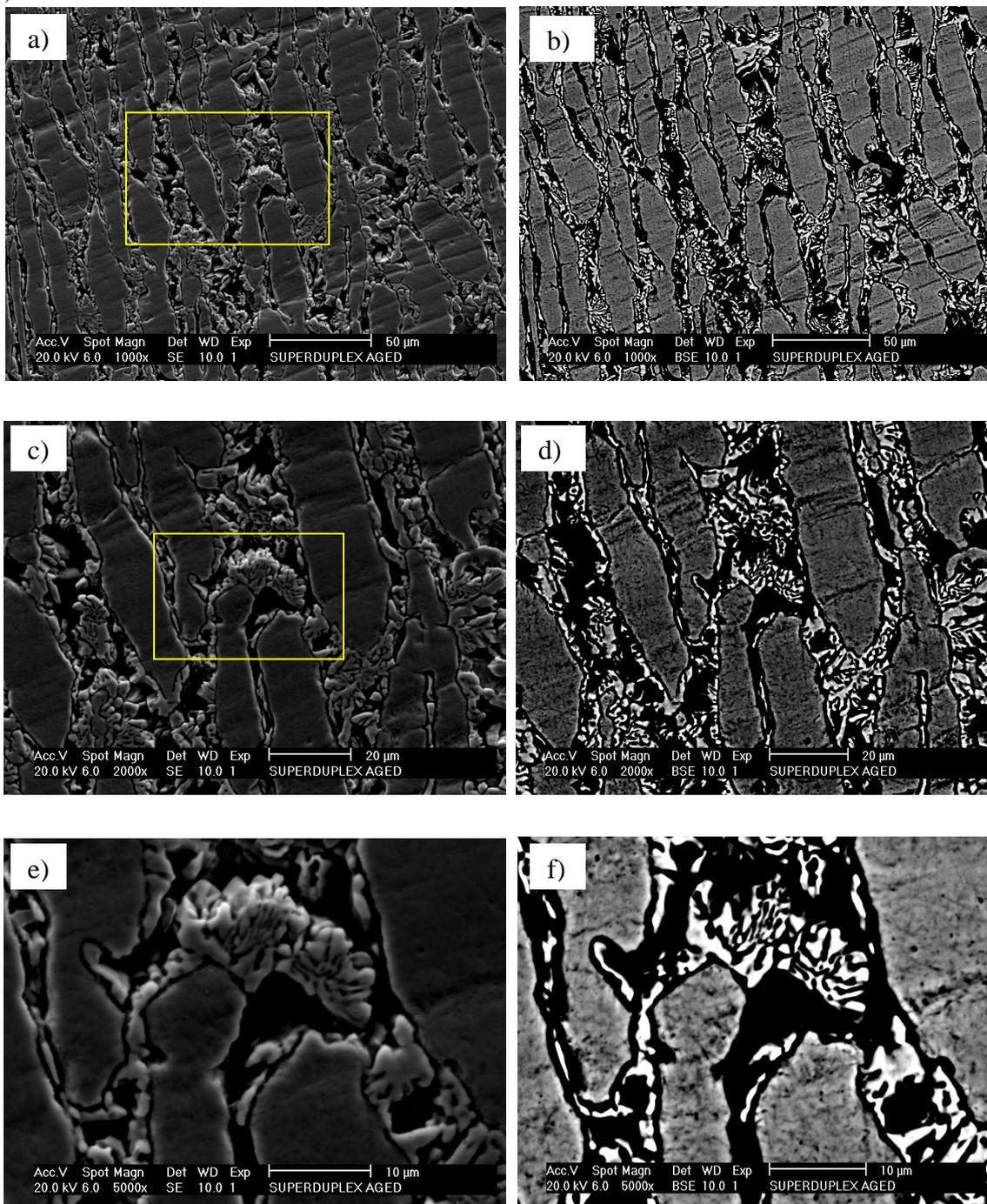


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 118 mostra a estrutura sigma eutetóide padrão, que foi encontrada no material utilizando os detectores SE e BSE em diferentes ampliações, em que o quadrado na figura mostra a ampliação da figura abaixo.

Como pode ser visto no modo SE fica melhor para visualizar a região corroída, como pode ser visualizado na Figura 118a, Figura 118c e Figura 118e, enquanto que no modo BSE fica melhor visualizar as fases ricas em Cr e Mo devido a diferença de contraste obtida por esse método devido a diferença de concentração de elementos químicos de número atômico elevado entre as fases, como pode ser visualizado na Figura 118b, Figura 118d e Figura 118f.

Figura 118 - Estrutura por MEV da sigma eutetóide no material tratado a 850°C. Aumento de 1000x. a)detector SE. b)Detector BSE. Aumento de 2000x. c)detector SE. d)Detector BSE. Aumento de 5000x. e)detector SE. f)Detector BSE.



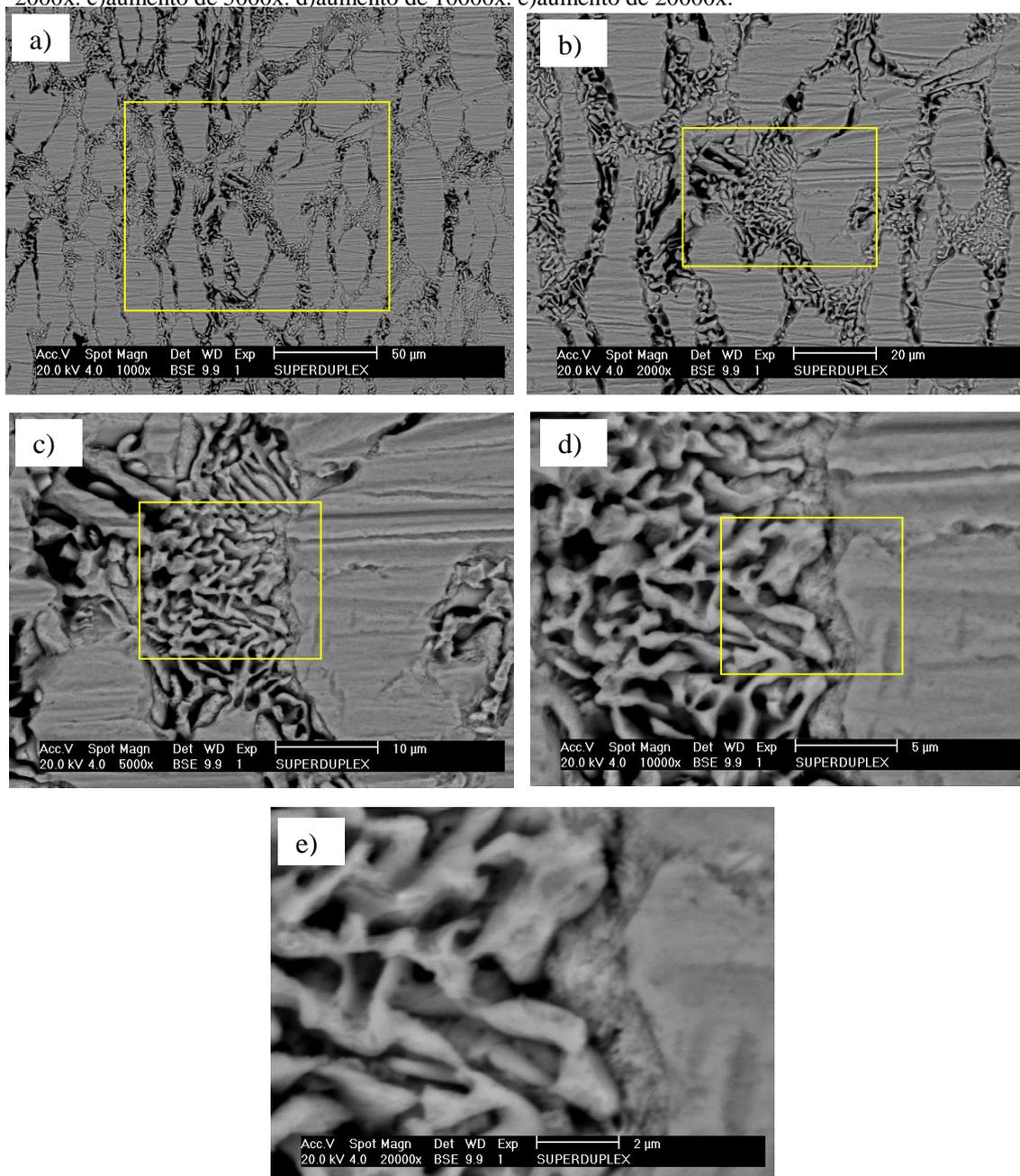
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

5.4.2 Amostra do AISD UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por 10 horas.

A amostra foi corroída pela solução 2 pelo tempo de 1 hora e meia em um intervalo dentro do potencial de reativação, as análises por MEV para essa amostra foram feitas com os detectores SE, BSE e MIX(50% de SE e 50% de BSE).

A Figura 119 apresenta uma região em que ocorreu a corrosão em diferentes aumentos, em que há a sigma e uma região ao redor da sigma que está corroída, que provavelmente é austenita secundária que se encontra pobre em cromo, já que na condição de 10 horas de tratamento não foi possível visualizar a fase ferrita no material.

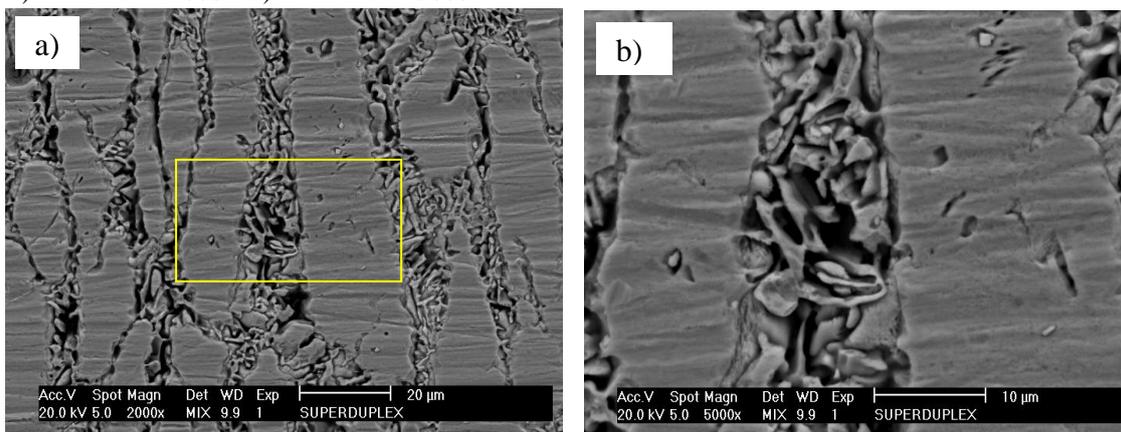
Figura 119 - Microestrutura do AISD analisado por MEV no modo BSE. a) aumento de 1000x. b) aumento de 2000x. c) aumento de 5000x. d) aumento de 10000x. e) aumento de 20000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Como pode ser visto a corrosão do material ocorreu novamente nas regiões ao redor da fase sigma, isto é, as regiões que foram empobrecidas em cromo e molibdênio.

Figura 120 - Microestrutura do AISD UNS S32750 corroída e analisada por MEV com detector MIX. a) Aumento de 2000x. b) Aumento de 5000x.

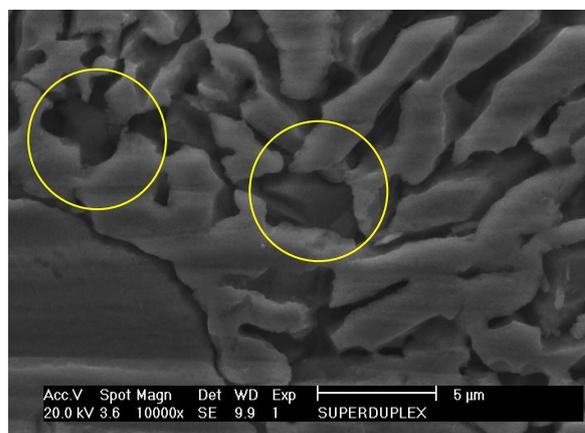


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Como foi discutido anteriormente, a fase austenita secundária para essa condição de tratamento foi a que apresentou o menor teor de Cr e Mo em sua composição química quando comparada com as demais fases, este fato foi apresentado na Tabela 10, por isso esta fase é a que se encontra mais suscetível a sofrer corrosão.

A região escolhida para a análise com EDS está representada na Figura 122, em que foram avaliados dois pontos distintos para a fase sigma e austenita secundária, as composições químicas encontradas para ambas as regiões está apresentada na Figura 122.

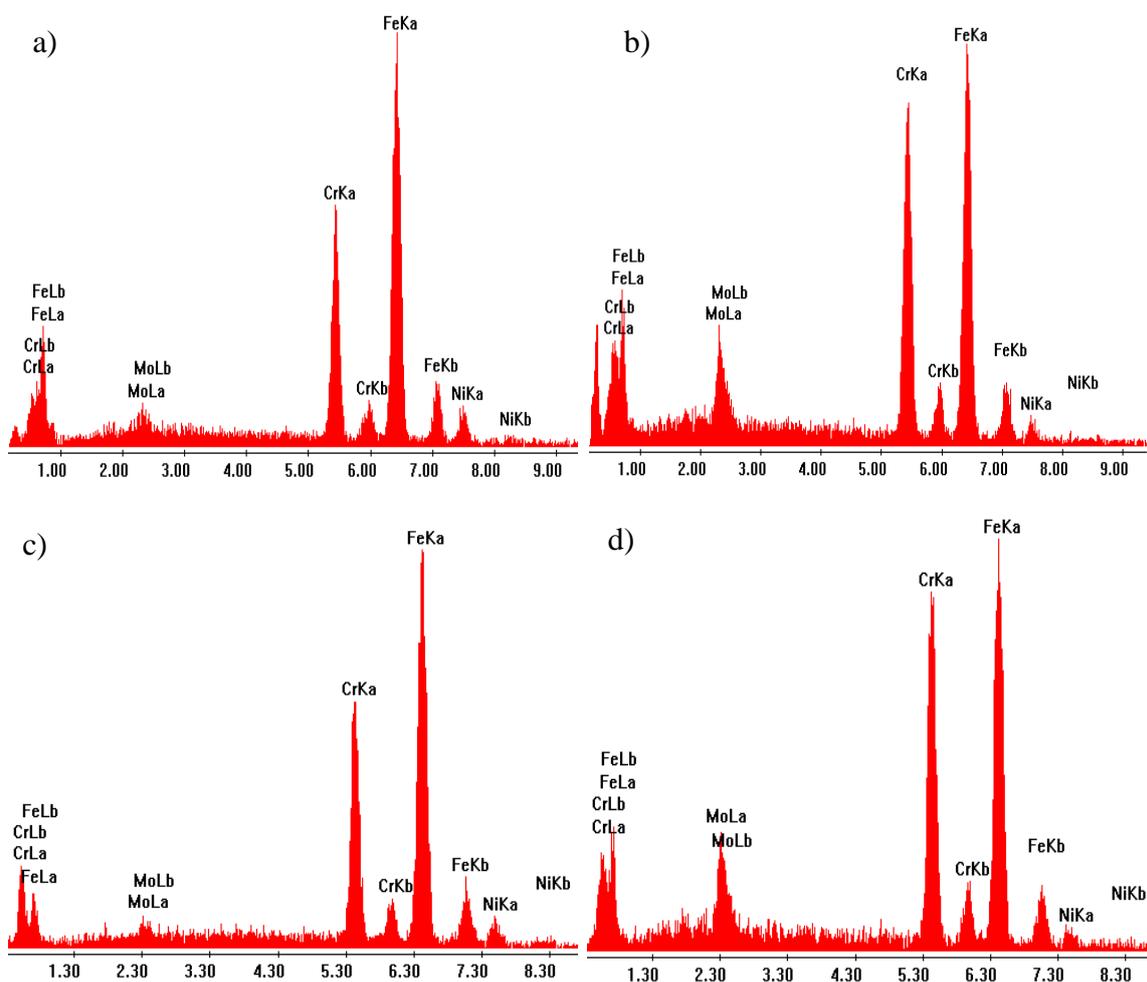
Figura 121 - Regiões corroídas e analisadas por EDS para o AISD tratado a 850°C por 10 horas



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os espectros obtidos por EDS para os dois pontos tanto para a fase austenita secundária como para a fase sigma estão apresentados na Figura 122

Figura 122 - EDS das fases encontradas no AISD UNS S32750 corroído.a)austenita secundária - ponto 1. b) fase sigma - ponto 1. c)austenita secundária - ponto 2. d) fase sigma – ponto 2.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Pela Tabela 31 vê-se que a fase que não está corroída se trata realmente da fase sigma por possuir uma quantidade média de 31% de cromo e de 8,3% de molibdênio indicando que está rica nesses elementos, enquanto que a fase corroída se trata da austenita secundária que possui a composição média de 23,8% de cromo e 2,3% de molibdênio e 6,5% de níquel.

Tabela 31 - Composição por EDS das fases encontradas no AISD

Fase	Cr	Mol	Fe	Ni
Austenita secundária (ponto1)	22,34	2,74	65,83	8,90
Sigma (ponto 1)	30,65	7,74	33,30	4,05
Austenita secundária (ponto 2)	25,31	1,85	67,40	5,43
Sigma (ponto 2)	31,46	8,86	55,74	4,14

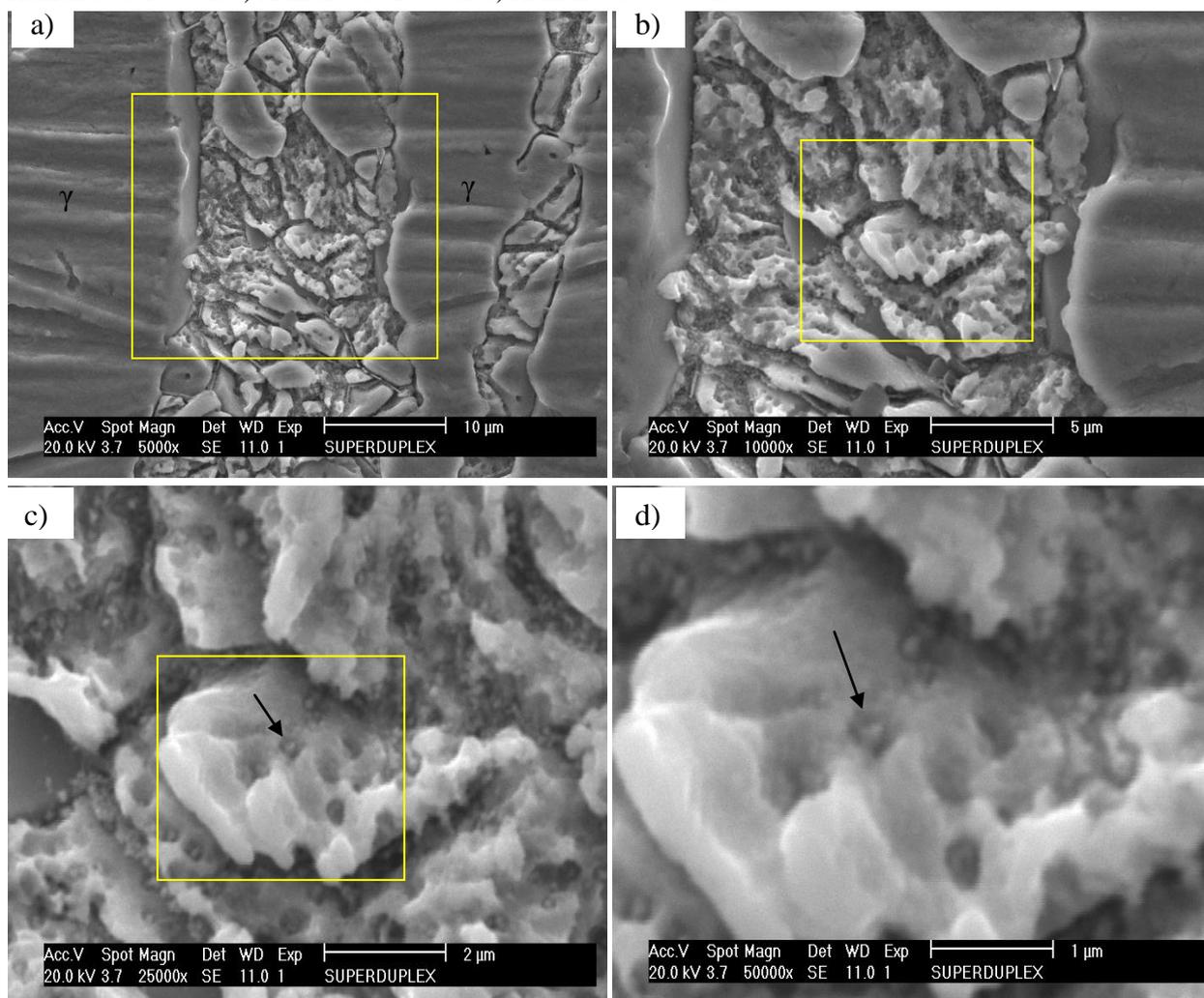
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

5.4.3 Amostra do AISD UNS S32750 tratado termicamente a 475 °C sem solubilização por 250 horas.

Nos ensaios de EPR-DL nessa condição ocorreu o surgimento de 2 picos de reativação significativos em todas as velocidades, assim foram escolhidos 2 faixas de potenciais que estavam dentro da faixa do potencial de reativação e foi realizado a corrosão com a solução 2 nessas faixas de potencial por um período de 30 minutos, pois como a fase precipitada era a fase alfa linha e por esta ter um parâmetro de rede semelhante a ferrita foi utilizado um menor tempo para a corrosão para que fosse possível uma distinção das fases.

Para a corrosão realizada dentro do primeiro pico de reativação foram obtidas as imagens por MEV em diferentes ampliações, que podem ser visualizados pela Figura 124.

Figura 123 - MEV da amostra corroída no primeiro pico de reativação no modo SE. a) Aumento de 5000x. b) Aumento de 10000x. c) Aumento de 25000x. d) Aumento de 50000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

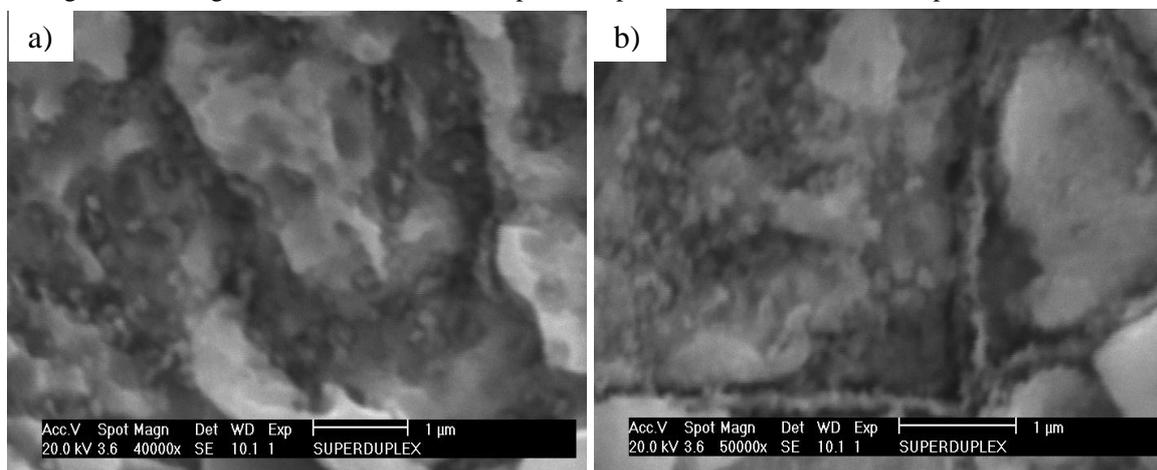
Como pode ser observada na Figura 124a, a corrosão ocorreu somente dentro da região ferrítica, região em que houve a precipitação de alfa linha, enquanto que as regiões com austenita permanecem intactas. Na Figura 124b é possível observar a presença de regiões massivas dentro do grão ferríticos com uma grande quantidade de pequenas cavidades na forma de aveólos, contendo indícios de precipitação em seu interior. Observa-se ainda a presença da matriz ferrítica que não fora atacada.

Tal observação pode ser um indicativo de formação de clusters de fase α'_{Cr} no interior da ferrita. A estrutura corroída das cavidades corresponde provavelmente às regiões de ferrita empobrecidas em cromo devido à precipitação da fase α'_{Cr} , tendo sido fortemente atacadas no ensaio de EPR e função de sua susceptibilidade à corrosão.

Esses “clusters” podem ser melhor visualizados conforme a ampliação da imagem, como mostrados nas Figura 124c e Figura 124d.

Para conhecer a composição química das regiões corroídas, foram realizadas análises de EDS em dois pontos distintos, um nas regiões dentro da ferrita, em que foram observados os clusters, e outro na região massiva que se encontra ao redor desses precipitados sem indícios de ataque, a região para análise é mostrada na Figura 124a e Figura 124b, em que a Figura 124b é uma região do contorno de grão (ou sub-grão).

Figura 124 - Regiões corroídas e analisadas por EDS para o AISD tratado a 475°C por 250 horas



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Os resultados obtidos para o ensaio de EDS são apresentados na Tabela 32, em que é possível observar que as regiões com “cluster” de precipitados de alfa linha apresentaram valores mais altos para o cromo, confirmando que esta região está rica neste elemento. Enquanto, as regiões massivas sem a presença desses precipitados, apresentaram valores de cromo próximos ao valor do aço como recebido (aproximadamente 27% de

Cr). Vale ressaltar que as regiões empobrecidas em Cr na superfície foram consumidas pelo ataque corrosivo.

Tabela 32 - Composição química por EDS das regiões corroídas no intervalo do primeiro pico de reativação.

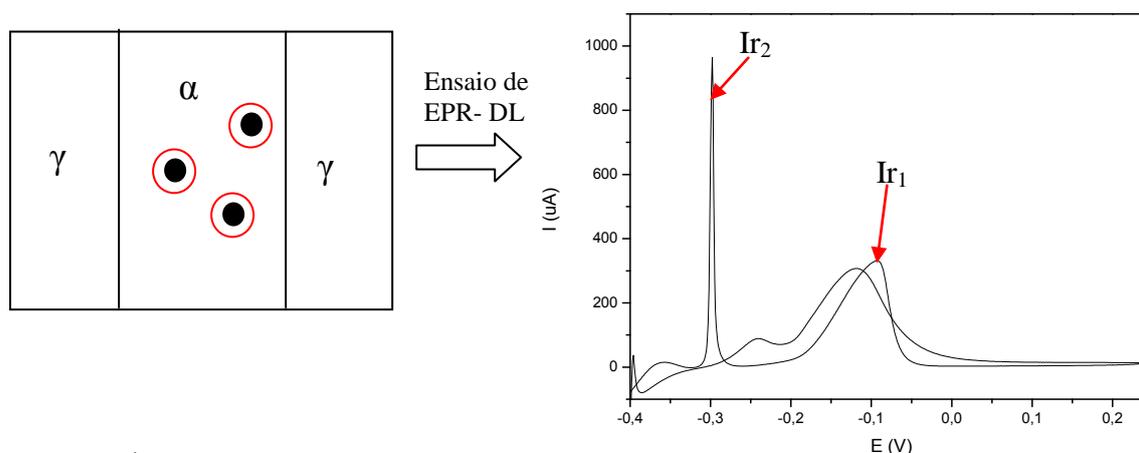
Fase	Cr	Mol	Fe	Ni
Região com cluster (ponto1)	28,39	3,47	62,96	5,18
Região com cluster (ponto2)	28,79	6,69	58,50	6,02
Região com cluster no CG(ponto3)	31,72	3,65	59,15	5,14
Região próxima ao cluster (ponto 1)	27,50	5,85	59,48	7,18
Região próxima ao cluster (ponto 2)	26,19	5,89	61,49	6,43
Região próxima ao cluster CG (ponto 3)	27,39	7,23	58,92	6,47

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A partir das observações por MEV e EDS nota-se que as regiões com prováveis precipitados de alfa linha, rica em cromo por sequestrar esse elemento da matriz do aço, tornou as regiões ao redor desses precipitados pobres nesse elemento e assim mais susceptíveis a corrosão, essas regiões susceptíveis foram corroídas no intervalo de potencial aplicado referente ao pico de reativação, e detectados pela célula portátil de EPR- DL.

Esse fenômeno está esquematizado e representado pela Figura 125, em que na microestrutura do AISD há a precipitação e a formação clusters de alfa linha (pontos pretos) na região ferrítica e ao redor desses aglomerados de precipitados (região dentro do círculo vermelho) que estão mais susceptíveis a corrosão e essa susceptibilidade é detectada pela célula portátil gerando os picos de reativação

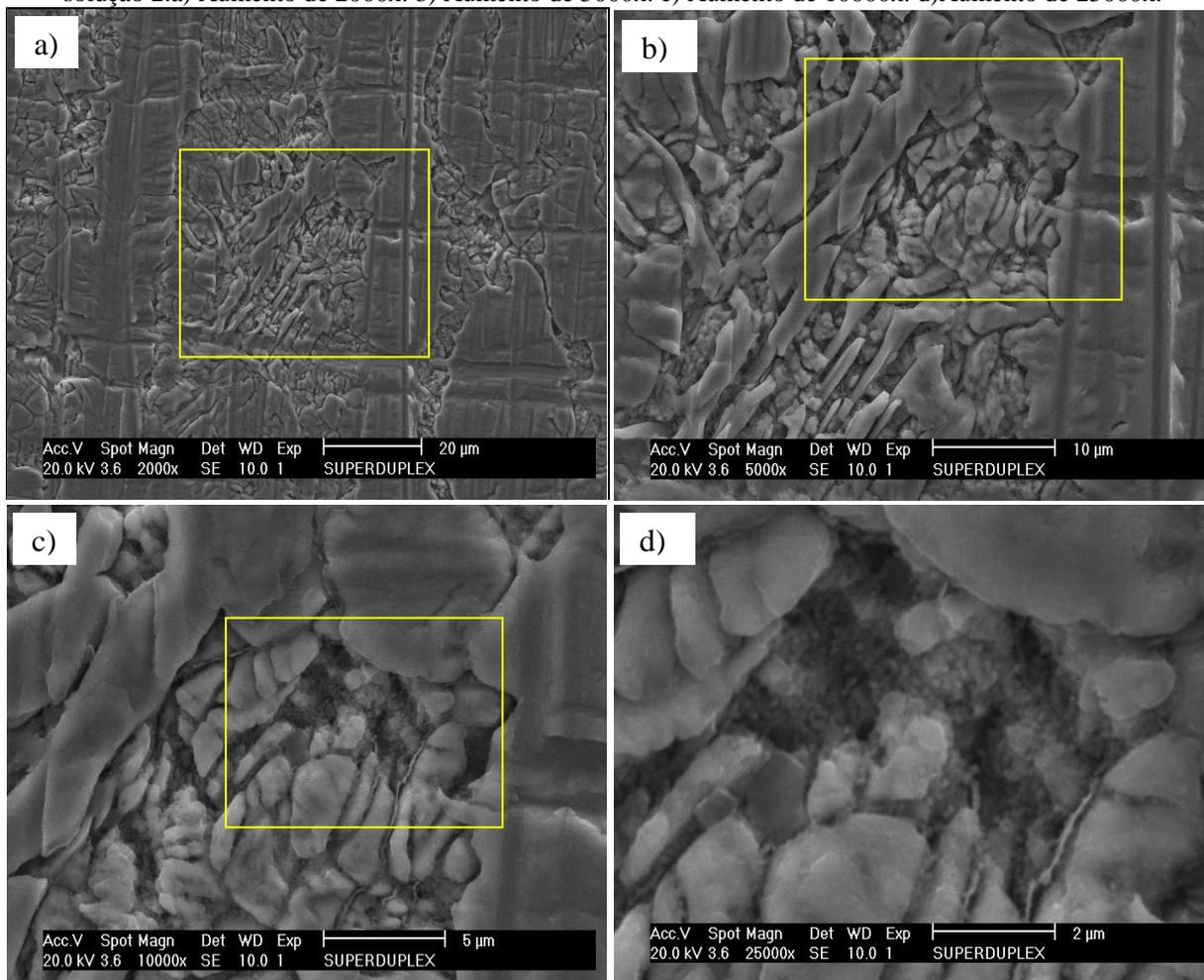
Figura 125 - Esquema de detecção da célula portátil nas regiões dos “clusters” de alfa linha.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a corrosão realizada dentro do intervalo do segundo pico de reativação, foram obtidas imagens por MEV em diferentes ampliações que podem ser visualizadas na Figura 126.

Figura 126 - Microscopia obtida por MEV das amostras tratadas a 475°C por 250 horas e corroídas com a solução 2.a) Aumento de 2000x. b) Aumento de 5000x. c) Aumento de 10000x. d) Aumento de 25000x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Pode-se notar que o mesmo comportamento encontrado para o primeiro pico de reativação é novamente observado para o segundo pico. Os resultados obtidos para o EDS realizados na região com cluster de alfa linha, na região próxima aos “clusters” e na austenita estão mostrados na Tabela 33.

Tabela 33 - Composição química por EDS da região corroída no intervalo do segundo pico de reativação.

Fase	Cr	Mol	Fe	Ni
Região dos clusters	31,38	2,19	61,13	5,30
Região próxima aos clusters	26,45	6,77	60,26	6,52
Austenita	26,54	5,14	62,76	5,57

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Novamente a região em que se encontram esses “clusters” está rica em cromo, indicando que nesse local se encontra provavelmente os precipitados de alfa linha, enquanto que na região vizinha a quantidade de cromo está próxima da matriz do material.

5.5 Análise de Dureza Vickers

Conforme descrito na metodologia, as análises de dureza Vickers foram realizadas em 5 pontos na região central do material e em 5 pontos na região próximas as bordas. Nessa seção serão discutidos apenas as durezas realizadas na região central visto que para o UNS S32750 os resultados mais interessantes ocorreram nessa região e para o UNS S32760 os resultados da região central e da borda não ocorreram grandes variações.

5.5.1 Análise de dureza Vickers para os AISD UNS S32750 e UNS S32760 tratados a 850°C

Os resultados obtidos por dureza Vickers para os tratamentos realizados a 850°C nos tempos de 1 min, 10 min, 1 hora e 10 horas para o AISD UNS S32750 estão apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 – Dureza Vickers para o AISD UNS S32750 tratado termicamente a 850°C.

Tempo	Dureza Vickers (HV)			
	Média (M)	Desvio Padrão (S)	Máximo (M+S)	Mínimo (M-S)
0 min	250,6	13,3	263,9	237,3
1 min	257,4	6,11	263,51	251,3
10 min	299,5	18,2	317,7	281,3
1 hora	357,9	13,8	371,7	344,1
10 horas	382,4	8,9	391,3	373,5

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

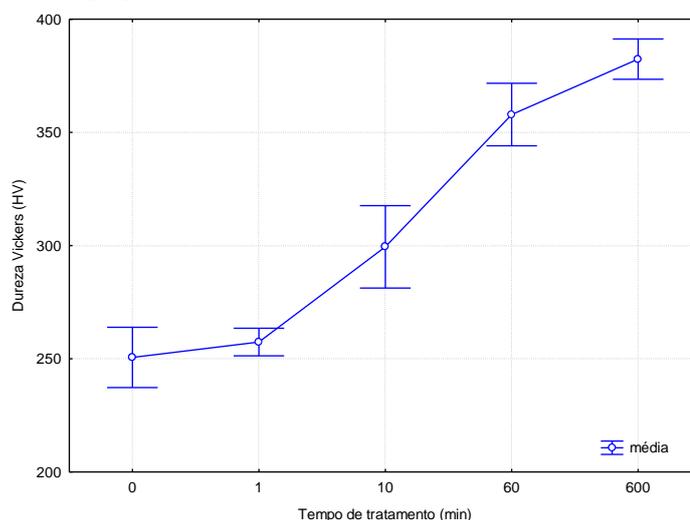
A partir dos dados apresentados na Tabela 34, foi gerado no software para análise de variância um gráfico para melhor visualização do comportamento das durezas com o tempo de tratamento, o qual está apresentado na Figura 127.

A partir dessa figura pode-se concluir que há o aumento gradual da dureza no material conforme há o aumento do tempo de tratamento. Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos nas análises de caracterização microestrutural (MO e MEV) nas quais foram observados a precipitação de fases deléterias e o seu aumento ao longo do tempo, especialmente para os tempos de 1h e 10h. Além disso através dos resultados de análises com EPR-DL discutidos anteriormente tem-se o aumento da razão Ir/Ia com o tempo, devido o aumento das fases deleterias precipitadas proporcionar uma maior susceptibilidade a corrosão nesse material.

No tempo zero (sem tratamento térmico) haviam predominantemente as fases ferrita, austenita primária, contendo ainda em algumas regiões na região central da chapa

pequena quantidade de fases sigma (e/ou chi) precipitada de forma heterogênea. Quando iniciado o tratamento térmico ao longo do tempo foram sendo formadas as fases chi, sigma e austenita secundária que aumentaram sua proporção na matriz do aço refletindo no aumento de dureza no AISD.

Figura 127–Relação dureza e tempo para o AISD UNS S32750 tratado termicamente a 850°C.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os resultados obtidos por dureza Vickers para os tratamentos realizados a 850°C nos tempos de 1 min, 10 min, 1 hora e 10 horas para o AISD UNS S32760 estão apresentados na Tabela 35.

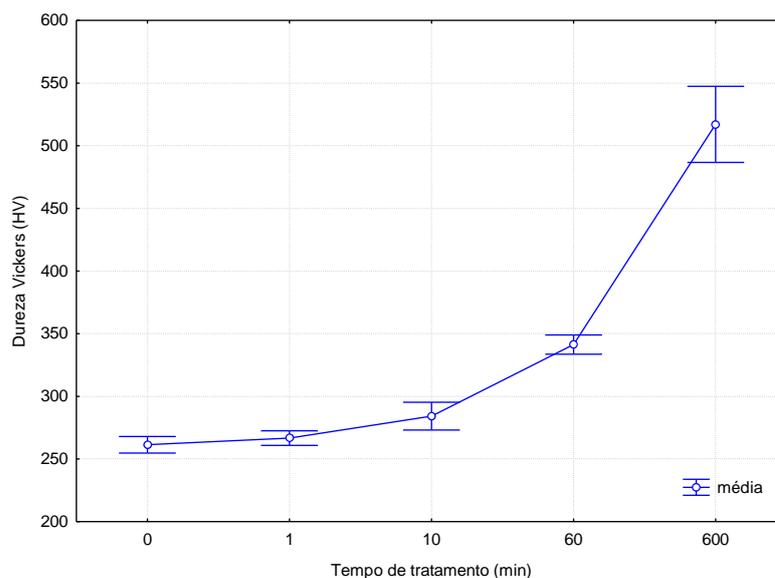
Tabela 35 - Dureza Vickers para o AISD UNS S32760 tratado termicamente a 850°C.

AISD	Tempo	Dureza Vickers (HV)			
		Média (M)	Desvio Padrão (S)	Máximo (M+S)	Mínimo (M-S)
	0 min	261,4	6,6	268	254,8
	1 min	266,7	5,8	272,5	260,9
	10 min	284,2	11,1	295,3	273,1
	1 hora	341,4	7,63	349,0	333,7
	10 horas	517,1	30,4	547,5	486,7

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Através desses dados foi gerado o gráfico apresentado na Figura 128. Pode-se observar que os valores de dureza para esse material aumentam com o tempo de tratamento térmico, assim como ocorreu no UNS S32750, porém os valores de dureza para o UNS S32760 foram maiores quando comparado ao anterior (exceto no tempo de 10 minutos que foi inferior, mas bastante aproximado).

Figura 128 - Relação dureza e tempo para o AISD UNS S32760 tratado termicamente a 850°C.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foi visto nos resultados de microestrutura por MO e MEV que o AISD UNS S32760 apresentou de forma geral maior precipitação de fases deletérias quando comparado com o UNS S32750, isto por possuir maior quantidade de elementos como cromo e tungstênio que favorecem a precipitação de fases deletérias. No entanto, vale destacar que no tempo de 1 hora o UNS S32750 apresentou uma maior precipitação devido ao consumo quase totalmente da ferrita, enquanto que para o UNS S32760 neste tempo ainda havia cerca de 20% de ferrita disponível. Vale salientar que o UNS S32760 em seu material de base sem tratamento não apresentou indícios da presença de fases deletérias.

Esse comportamento de maior precipitação também foi notado nos ensaios de EPR-DL em que para o maior tempo de tratamento nessa temperatura, a curva de reativação ultrapassa a curva de ativação, resultando num valor de I_r/I_a maior que para o UNS S32750.

Além disso, foi constatado com análise por ferritoscópio que no tempo de 1 hora haviam cerca de 21,1% de ferrita para ser consumida para a formação das fases deletérias no UNS S32760, enquanto que para o UNS S32750 haviam apenas 6,0%. Deste modo para o tempo de 10 horas, em que toda a ferrita foi consumida fato comprovado por MO e MEV, o UNS S32760 foi o que obteve maior valor de dureza chegando ao valor médio de 517,1 HV.

De fato, a fase sigma apresenta elevada dureza, podendo chegar a 940 HV dependendo da composição química. Magnabosco (2001) avaliou a evolução da dureza de um aço duplex UNS S31803 e constatou que para elevadas frações volumétricas de fase sigma a dureza do aço cresceu de 250 HV para valores da ordem de 400 HV.

5.5.2 Análise de dureza Vickers para os AISD UNS S32750 e UNS S32760 tratados a 475°C

O AISD UNS S32750 tratado a 475°C foi analisado a dureza do aço com e sem o tratamento de solubilização, novamente as análises foram realizadas no centro da chapa. Os resultados de dureza para estas condições estão apresentados na Tabela 36 e foram gerados no software para análise de variância sendo visualizadas na Figura 129, para o AISD não solubilizado e na Figura 130 para o AISD solubilizado.

Tabela 36 - Dureza Vickers para o AISD UNS S32750 tratado termicamente a 475°C.

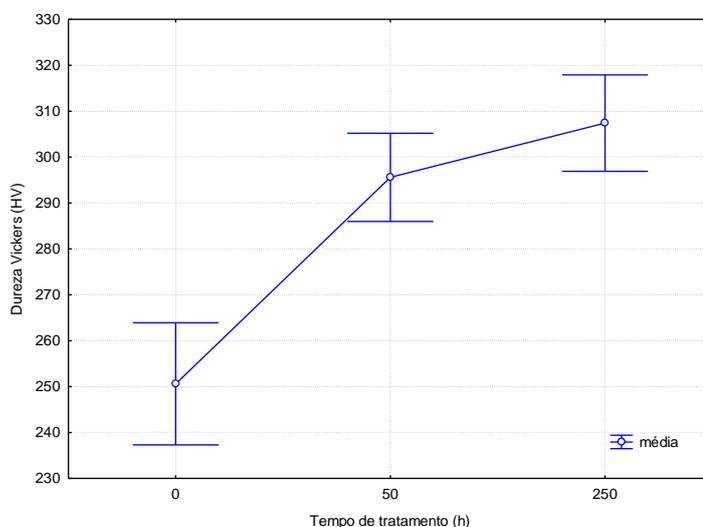
Tempo	Dureza Vickers (HV)			
	Média (M)	Desvio Padrão (S)	Máximo (M+S)	Mínimo (M-S)
0 horas	250,6	13,3	263,9	237,3
50 horas	295,6	9,58	305,2	286,0
250 horas	307,4	10,5	317,9	296,9
50 horas (solubilizado)	293,1	8,88	308,5	285,7
250 horas (solubilizado)	305,3	14,8	320,1	290,5

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Percebe-se através da Tabela 36 e das Figura 129 e Figura 130, que novamente ocorreu o aumento de dureza conforme houve o aumento de tempo de tratamento nesta temperatura, isto está diretamente relacionado ao fato de quanto mais tempo de exposição nessa temperatura maior será a quantidade de fase deletéria precipitada, neste caso especificamente a precipitação da fase alfa linha, conhecida por requerir longos tempos de exposição para sua formação.

Esse comportamento foi discutido anteriormente nas análises de MO, MEV, EDS e EPR-DL, neste último para o tempo de 50 horas quando encontrado o pico de reativação, estes possuíam valores baixos de Ir, enquanto que para o tempo de 250 horas em todas as velocidades foram encontrados e foram detectados 2 picos de reativação.

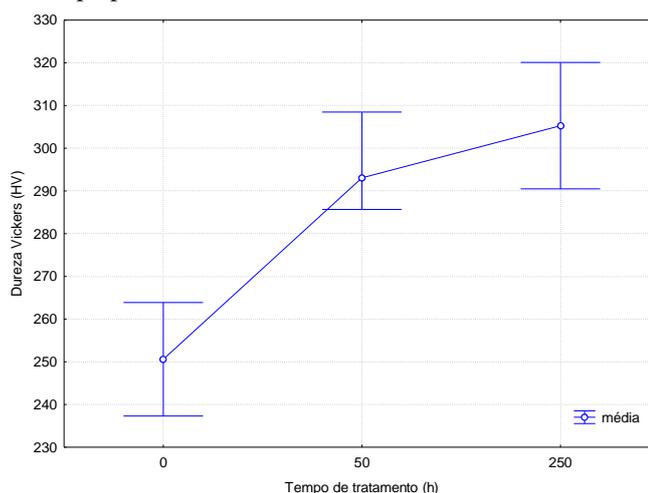
Figura 129 - Relação dureza e tempo para o AISD UNS S32750 sem solubilização e tratado termicamente a 475°C



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Quando comparado os valores de dureza do AISD UNS S32750 sem e com solubilização, tem-se que os maiores valores de dureza são encontrados para o material não solubilizado, logo estes foram que sofreram maior precipitação de fases, esse fato também foi visto na análise com ferritoscópio em que o material não solubilizado apresentou menores porcentagens de ferrita na matriz do aço e o material solubilizado também sofreu redução da fase ferrítica embora com valores de porcentagens aproximados.

Figura 130 - Relação dureza e tempo para o AISD UNS S32750 solubilizado e tratado termicamente a 475°C.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Para o AISD UNS S32760 foram realizadas as durezas somente para o material solubilizado e tratado termicamente a 475°C, os dados dessa análise estão apresentados na Tabela 37 e foram gerados e estão visualizadas na Figura 131.

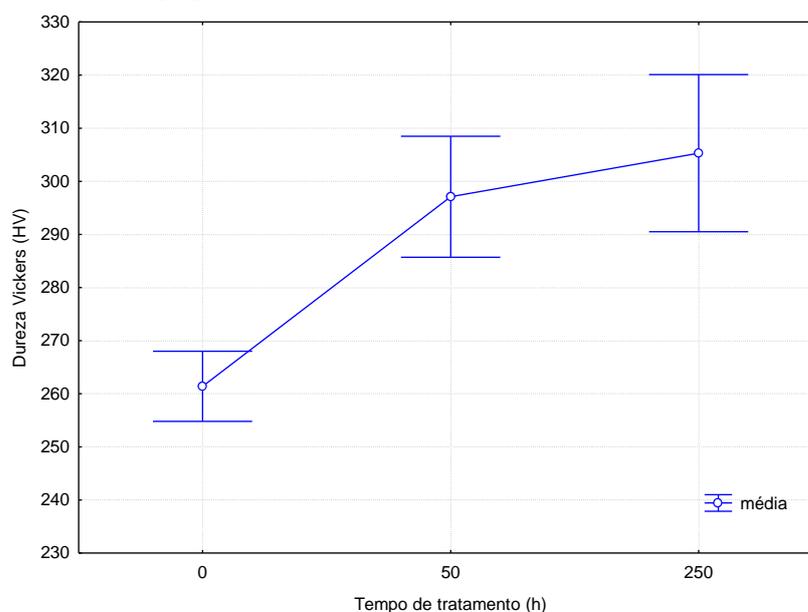
Tabela 37 - Dureza Vickers para o AISD UNS S32760 tratado termicamente a 475°C.

Tempo	Dureza Vickers (HV)			
	Média (M)	Desvio Padrão (S)	Máximo (M+S)	Mínimo (M-S)
0 min	261,4	6,6	268	254,8
50 horas (solubilizado)	297,1	11,4	308,5	285,7
250 horas (solubilizado)	305,3	14,8	320,1	290,5

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Através da Tabela 37 e da Figura 131 pode-se notar que o aumento do tempo de tratamento proporcionou um aumento na porcentagem de fase deletéria precipitada e conseqüentemente um aumento da dureza no AISD. Esse comportamento foi comprovado anteriormente através das análises de MO, MEV, EDS, EPR-DL e ferritoscópico.

Figura 131 - Relação dureza e tempo para o AISD UNS S32760 solubilizado e tratado termicamente a 475°C.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Estes resultados são importantes pois devido às características particulares da fragilização à 475°C, métodos indiretos relacionados às propriedades mecânicas como a determinação da dureza têm sido aplicados para identificação da ocorrência deste fenômeno (MILLER & RUSSEL, 1996).

Em relação aos resultados obtidos, pode-se concluir que para ambas as ligas o comportamento da dureza está de acordo com o reportado na literatura. TAVARES et al(2001) avaliou a fragilização à 475°C no aço inoxidável duplex UNS S31803 e verificou que para

tempos de exposição nesta temperatura superiores a 50h os valores de dureza tentem à valores da ordem de 300 HV como resultado da precipitação da fase α' .

Já SAHU (2009) revisando sobre a fragilização ao 475°C para aços inoxidáveis duplex destacou que dependendo da composição da liga a dureza pode alcançar valores da ordem de 400 HV, dependendo do tempo de exposição. Assim, os resultados de dureza apresentados no presente trabalho são consistentes com a literatura e corroboram com as análises de EPR-DL.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos no presente trabalho sobre a utilização de uma célula portátil para ensaio de EPR–DL em condições de campo visando a detecção da susceptibilidade à corrosão dos AISD UNS S32750 e UNS S32760 causada pela precipitação de fases deletérias, foi possível concluir que:

- A célula portátil foi eficaz na detecção da susceptibilidade à corrosão ocasionada pelo empobrecimento de cromo e molibdênio na matriz do AISD, devido a precipitação das fases deletérias (fase sigma, fase chi, austenita secundária, fase alfa linha), mesmo em condições de pouca precipitação, refletindo bem o comportamento eletroquímico do material nessas condições e sendo apta para aplicações em campo.
- Foi confirmado por análise estatística de variância (ANOVA) que o tempo de tratamento térmico, as velocidades de varredura e o tipo de AISD utilizados afetaram significativamente nos valores de I_r/I_a , e conseqüentemente, a identificação da susceptibilidade a corrosão com a célula portátil nos AISD.
- Foi observado que a utilização de uma maior a velocidade de varredura proporcionou valores de corrente de ativação (I_a) maiores e menores valores das correntes de reativação (I_r), e conseqüentemente são obtidos menores valores de I_r/I_a .
- Também foi observado que para os tratamentos a 475°C a 250 horas enquanto a solução 2 detectou a presença de dois picos de reativação com valores de I_r altos, a solução 1, quando detectou esse segundo pico, possuía valores pequenos quando comparado com a solução mais forte.
- Através das análises por MEV e EDS das amostras corroídas do AISD UNS S32750 foi comprovado que o pico de reativação encontrado para o tratamento de 850°C eram referentes ao empobrecimento de cromo na ferrita e na austenita secundária para o tempo de 1 hora, e no tempo de 10 horas, como não havia ferrita disponível no material, o empobrecimento estava diretamente ligado a fase austenita secundária que apresentou os menores valores de cromo em sua composição, indicando ser a mais susceptível a sofrer corrosão.
- Para os tratamentos a 475°C nos dois AISD avaliados foi possível identificar que a corrosão ocorreu somente na fase ferrítica, nas regiões ao redor de pequenos aglomerados que possivelmente se tratam da fase alfa linha (α'_{Cr}) e estão relacionados ao empobrecimento de cromo da ferrita devido à precipitação desta fase.

- O AISD UNS S32760 apresentou em geral uma maior quantidade de fases precipitadas que o AISD UNS S32750. Isso se refletiu nas análises de microestrutura, exceto para o tempo de 1 hora em que os valores quantificados por MO, MEV, ferritoscópio e EPR-DL, apontaram uma maior precipitação para o UNS S32750 que teve quase toda sua ferrita consumida enquanto que UNS S32760 ainda possuía cerca de 20% de ferrita disponível.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar a célula portátil de EPR-DL em diferentes aços inoxidáveis e em diferentes precipitações de fases deletérias para detectar a susceptibilidade a corrosão do material em estudo;
- Testar diferentes concentrações de eletrólitos (H_2SO_4 , KSCN, NaCl) das soluções de EPR-DL utilizadas nesse trabalho, além de estudar a utilização de outras soluções na literatura que utilizam outros eletrólitos com cloreto, brometo, entre outros;
- Avaliar através de outras velocidades de varredura e concentrações de fases deletérias precipitadas se existem limitações quanto a detecção da susceptibilidade a corrosão pela célula portátil;

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, V.H.C., SILVA, C.C., MENEZES, T.I.S., FARIAS, J.P., TAVARES, J. M.R.S. **Automatic evaluation of nickel alloy secondary phases from SEM images.** Microscopy Research and Technique, v. 74, pp. 36-46, 2011
- ANGELINI, E. DE BENEDETTI, B.; ROSALBINO, F. **Microstructural Evolution and Localized Corrosion Resistance of an Aged Superduplex Stainless Steel.** Corrosion Science. Vol 46. P. 1351-1367. 2004.
- ASM INTERNATIONAL. ASM Specialty Handbook – Stainless Steels. First printing, J.R. Davis, Ohio pp. 3-12, Dec.1999
- ASM, Metals Handbook, Corrosion, 9th ed. vol.13.pp 1200 -1315. Materials Park, Ohio, 1987
- ASTM A262 – **Detecting Susceptibility to intergranular attack in austenitic Stainless Steels.**2008.
- BALANCIN, O. HOFFMANN, W.A.M., JONAS, J.J. **Influence of Microstructure on the Flow Behavior of Duplex Stainless Steels at High Temperatures.** Metallurgical and Materials Transactions A. v. 31A, n. 5, pp. 1353-1364, may, 2000.
- BATISTA, H. J. **Avaliação da microestrutura e da resistência à corrosão na soldagem multipasse do aço inoxidável superduplex UNS S32750 pelo processo MIG/MAG.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2012.
- 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, Brasil, 1990. Proceedings. Brasil, 1990, p.135-152.
- BRAVO, I. M. ; ZEPEDA, C.M.; RODRIGUEZ, J. S.; HERNÁNDEZ, A. H. **Evolución Microestructural de un Acero Inoxidable Superdúplex Bajo Ciclos Térmicos de Corta Duración (Microstructural evolution of a superduplex stainless steel under short duration thermal cycles).** Revista Soldagem e inspeção. São Paulo, Vol. 15, No. 3, p.242-249, Jul/Set 2010.
- CALLIARI. I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E.; BERTELLI, R. **Microstructure and properties modifications after isothermal aging of a low nickel DSS.** Duplex'07, Grado, Italy. 2007
- CHAVES, R. ; WOLYNEC, S. . **Investigação da corrosão seletiva do aço inoxidável duplex UNS S31803 por meio de ensaios de reativação potenciocinética de ciclo duplo.**In: 58º Congresso Anual da ABM, p.527-536. São Paulo. 2003.
- 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.** Materials Science and Engineering. Vol.A338 (2002). P. 259-270, 2002.
- CHIAVERINI, V., **Aços e Ferros Fundidos**, 7^a ed., Publicação da Associação Brasileira de metais, 2005, pp. 381-440

COBUCCI, I.C.S. et al. "**Reativação Eletroquímica para Determinação do Grau de Sensitização dos Aços Inoxidáveis Austeníticos Tipo 304 e 316 no Campo**", CENPES/PETROBRAS, 1994

COMBRADE, P. AUDOUARD, P.P. **Duplex stainless steels and localized corrosion resistance**. In: Conference Duplex Stainless Steels'91. Beaune Bourgogne, France, 1991. Proceedings. France, 1991, pp 257-81

CORTIE, M.B.; POLLAK, H. **Embrittlement and aging at 475°C in a experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium**. Materials Science and Engineering A, [S.I.], v.199, p.153-163, 1995.

DAVIS, J.R. **ASM Specialty Handbook – Stainless Steels**. ASM International, 1996.577

DE ASSIS, K. S.; DE SOUSA, F.V.V.; MIRANDA, M.; MARGARIT-MATTOS, I.C.P., VIVIER, V.; MATTOS, O.R. **Assessment of electrochemical methods used on corrosion os duplex stainless steel**. Corrosion Science. V.59. p.71-80.2012.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura- Aplicações e preparações de amostras**. EDIPUCRS. Porto Alegre, 2007.

DEVORE, J. L. **Probabilidade e estatísticas: para engenharia e ciências**. São Paulo. 2011..

DILLON, C. P; **Corrosion Resistance of Stainless Steels**. Vol 5. Marcel Dekker. Inc. NY, 1995;

ELMER, J.W.; PALMER T.A.; SPECHT E.D. **Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction**, *Metallurgical and Materials Transactions*, v.38A, n.3, p.464-475, Mar 2007

FONTANA, M.G., GREENE, N. D. **Corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1967.

FONTES, T.F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+**. Dissertação(Mestrado)..Universidade de São Paulo - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 2009.

GENTIL, V. **CORROSÃO**. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GIRALDO. C.P.S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. São Paulo. 2001. Escola politécnica da universidade de são paulo. (dissertação)

GROEBNER. P. J. **“The 885°F (475°C) Embrittlement of Ferritic Stainless Steel”**. *Metallurgical Transformation*, Vol. 4, pp 251-260, 1973.

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

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. **Effect of “475 °C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance.** Corrosion Science. V.47.p.909-922. 2005

KARLSSON, L. **Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels and weld metals: metallurgy, influence on properties, welding and testing aspects.** WRC Bulletin. #438, 1999.

KARLSSON, L.; RIGDAL, S.; LAKE, F. **Effects of intermetallic phases in duplex stainless steel weldments.** Duplex America 2000 Conference on Duplex Stainless Steel, 2000.

KOMIZO, Y.; OGAWA, K.; AZUMA, S. **HAZ embrittlement in high Cr- Mo duplex stainless steel and the effects of Ni and N.** Welding International. v.5, n.4, p. 227-282, 1991

LEE, K.M.; CHO, H.S., CHOI, D.C. **Effect of Isothermal Treatment of SAF 2205 Duplex Stainless Steel on Migration of α/γ Interface Boundary and Growth of Austenite.** Journal of Alloys and Compounds. Vol 285. 156-161, 1999.

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.

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; AZKARATE, I.; PELAYO, A. **Application of Double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels.** Materials Science and Engineering A229 (1997), p.123-128. 1997.

LUZ, T.S; **Influência das variáveis e do processo de soldagem na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará. 2002

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço SAF 2205.** Tese (Doutorado em engenharia) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 2001. 181 p

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIRO, N. **Sigma Phase Formation and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid, Corrosion,** v.61, n.8, p. 807-814 Aug 2005.

MENEZES, J. W. A. **Análise quantitativa da fase ferrítica do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição soldada.** Fortaleza (2005). Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará.

METALS HANDBOOK, **“V1: Properties and selection. Irons, steels and high performance alloys.”** 10^a ed, Materials Park, OH, USA, ASM, 1990.

MILLER, M.K.; RUSSELL, K.F.; **Comparison of the rate of decomposition in Fe-45%Cr, Fe-45%Cr-5%Ni and duplex stainless steels.** Applied Surface Science 94–95 (1996) 398–402.

MORENO, J.R.S. **Degradação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex devido ao envelhecimento em baixas temperaturas por tempos prolongados.** São Carlos (2004). Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos.

NILSON, J.O. et al. **Structural stability of super duplex stainless weld metals and its dependence on tungsten and copper.** Metallurgical and Materials Transactions A. v. 27^a, n.8, p. 2196-2208, 1996.

NILSON. 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 . Juçy, 1993. Vol.9

NILSSON, J.-O. **Physical metallurgy of duplex stainless steels.** In: Proceedings Duplex Stainless Steel 97, 5th World Conference, Maastricht, Holanda, p. 73-82. Outubro 1997.

PALMER T.A.; et al, **Direct Observations of Sigma Phase Growth and Dissolution in 2205 Duplex Stainless Steel,** Trends in Welding Reserch, Pine Mountain, GA US, May 20, 2005.

PARDAL, J.M. **Efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex.** Tese (Doutorado). Universidade Federal Fluminense, Niterói.2009.

PARDAL, J.M., TAVARES, S.S.M.; PONZIO, E.A.; SCHITT, V.M. **Uma revisão da resistência à corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex.** Revista Virtual de Química. Vol 5. N° 4. 2013

PARK, C.J.; Kwon, H.S. **Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels.** Corrosion Science, v.44, p.2817-2830, 2002.

PIRES, R. F. ; ALONSO-FALLEIROS, N. . **Avaliação da corrosão intergranular de aço inoxidável ferrítico através de método de reativação eletroquímica.** In: 59 Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - Internacional, p. 482-491. São Paulo.2004.

RAMANATHAN L.V. **Corrosão e seu controle** São Paulo, SP. Ed Hemus Ltda.1992

RAMIREZ- LONDONO, A. J. **Precipitação de Fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.2001

REED, R.C.; JACKSON, M.P.; NA, Y.S. **Characterization and Modeling of the Precipitation of the Sigma Phase in UDIMET 720 and UDIMET 729LI,** Metallurgical and Materials Transactions, v.30A, n.3, p. 521-533, Mar 1999.

RELATÓRIO TÉCNICO UFC-PETROBRAS. **Desenvolvimento de Equipamento para Medição Qualitativa em Campo da Sensitização em Aços Inoxidáveis Através da Técnica PERC (Polarização Eletroquímica de Reativação Potenciocinética Cíclica).** Universidade Federal do Ceará, Laboratório de engenharia de Soldagem. Relatório Interno. pp. 1-31, 2007.

SAHU, J.K.; KRUPP,U.; GHOSH, R.N.; CHRIST, H.-J. **Effect of 475 °C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel.** Materials Science and Engineering A 508 (2009) 1–14.

SEDRIKS, A. J., **Corrosion of Stainless Steels**, 2 th Ed., John Wiley and Sons, New York – NY 1996.

SEDRIKS, A. J., **Corrosion of Stainless Steels**, 2 th Ed., John Wiley and Sons, New York –NY 1996.

SILVA C. CARVALHO, MACHADO J.P.S. EUFRÁSIO, SANT’ANA H.B., FARIAS, J.P., **Estudo da Sensitização causada pelo ciclo térmico de soldagem no aço inoxidável superferrítico AISI 444**, 3º Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás, Salvador BA, Brasil, 2005.

SINVAL, C. C., JUNIOR B.R., EUFRÁSIO J.P.S., SANTA’ANA H.B., **Avaliação da resistência a Corrosão de aços inoxidáveis utilizados como revestimentos de torres de destilação de petróleo.** 3º Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás, Salvador BA, Brasil, 2005.

SOLOMON, H. D.; and LEVINSON, L. **“Mössbauer Effect Study of 475°C Embrittlement of Duplex and Ferritic Stainless Steels.** Acta Metallurgical, Vol. 28, p. 429-442, 1978.

SOLOMON, H.D.; DEVINE, T.M. **Duplex stainless steels-a tale of two phases. In: Conference Duplex Stainless Steels 1984.** Proceedings. Ohio, 1984, pp 693-757.

STOULIL, J and BYSTRIANSKY, J. **Modified EPR-DL method for detection of the spinodal decomposition of 2205 duplex stainless steel.** Materials and Corrosion. 2012, 63, No. 7

TAVARES, S. S. M. ; MOURA, v.; DA COSTA, V. C.; FERREIRA, M. L. R.; PARDAL, J. M. **Microstructural Changes and Corrosion Resistance of AISI 310S Steel Exposed to 600-800°C.** Materials Characterization, 2008.

TAVARES, S.S.M.; DE NORONHA, R.F.; DA SILVA, M.R.; NETO J.M.; PAIRIS, S. **475 °C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803.** Materials Research, Vol. 4, No. 4, 237-240, 2001

TAVARES, S.S.M.; TERRA, V. F.; DE LIMA NETO, P.; MATOS, D.E. **Corrosion Resistance Evaluation of the UNS S31803 Duplex Stainless Steels Aged at Low Temperatures (350 to 555°C) Using DLEPR Tests.**Journal of Materials Science. Vol.40 (2005). 4025-4028,2005.

TERADA, M. **Estudo da fragilização de 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos DIN W.Nr. 1.475 (28%Cr – 4%Ni-2%Mo-Nb) e INCOLOY MA 956(20%Cr-5%Al-Ti-Y2O3).** 2003. Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

VAN NASSAU, L. et al. **Welding duplex and super-duplex stainless steel piping and components.** In: Conference Joining/ Welding 200. The Hague- The Netherlands, 1991. Proceedings.London, IIW, 1991, p.271-284.

VILLALOBOS, D. ALBITER, A. MALDONADO, C. **Microstructural changes in SAF 2507 superduplex stainless steel produced by thermal cycle.** Revista Matéria. Rio de Janeiro. 2009. Vol 14. p.1061-1069.