



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

**MARIA DO SOCORRO DA SILVA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FASE SIGMA NA FRAGILIZAÇÃO DO AÇO**  
**INOXIDÁVEL SUPERAUSTENÍTICO ASTM A744 Gr. CN3MN: MICRODUREZA E**  
**RESISTÊNCIA A CORROSÃO LOCALIZADA.**

**FORTALEZA**  
**2016**

**MARIA DO SOCORRO DA SILVA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FASE SIGMA NA FRAGILIZAÇÃO DO AÇO  
INOXIDÁVEL SUPERAUSTENÍTICO ASTM A744 Gr. CN3MN: MICRODUREZA E  
RESISTÊNCIA A CORROSÃO LOCALIZADA.**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: propriedades físicas e mecânicas dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva

**FORTALEZA  
2016**

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

- 
- S581e Silva, Maria do Socorro da.  
Estudo da influência da fase sigma na fragilização do aço inoxidável superaustenítico ASTM A744 Gr. CN3MN: microdureza e resistência a corrosão localizada / Maria do Socorro da Silva. – 2016.  
77 f. : il. color.
- 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, 2016.  
Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.  
Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.
1. Ciência dos materiais. 2. Solubilização. 3. Corrosão por pite. I. Título.

MARIA DO SOCORRO DA SILVA

**Estudo da Influência da Fase Sigma na Fragilização do Aço Inoxidável  
Superaustenítico ASTM A744 Gr. CN3MN: Microdureza e Resistência à  
Corrosão Localizada**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia e Ciência de Materiais.  
Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Aprovado em: 31/3/ 2016.

BANCA EXAMINADORA



---

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



---

Prof. Walney Silva Araújo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

**FORTALEZA  
2016**

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu marido Wellington e  
Ao meu filho Erick John.

## **AGRADECIMENTOS**

A quem devo o dom supremo da vida, pela capacidade de aprender, e assim concluir mais uma etapa, a Ele toda honra e toda glória.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva pelas sugestões necessárias para elaboração e conclusão deste trabalho.

Ao Professor Dr. Walney Araújo pelas sugestões ao longo das análises eletroquímicas.

Ao meu marido pelo incentivo na busca pelo conhecimento.

Ao Eng. Dr. Flávio Herculano, pela ajuda técnica, fundamental para a conclusão.

Aos colegas do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) em especial ao Tiago, Igor e Hana pela ajuda técnica.

Aos colegas integrantes do laboratório de pesquisa em Corrosão (LPC), principalmente ao doutorando Arquimedes Avelino que contribui para a realização das análises eletroquímicas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo aporte financeiro.

Ao Marcelo Martins pelas informações sobre o material.

A *SULZER BRASIL S.A*, pelo fornecimento do material para pesquisa.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Motivação.....	15
1.2 Objetivos.....	16
1.2.1 Objetivo geral.....	16
1.2.2 Objetivos específicos.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Aços inoxidáveis.....	18
2.2 Aço inoxidável superaustenítico.....	18
2.3 Efeitos dos elementos de liga.....	19
2.4 Aços superausteníticos e precipitação de fases.....	23
2.4.1 Fase chi ( $\chi$ ).....	24
2.4.2 Fase de Laves ( $\eta$ ).....	25
2.4.3 Fase sigma ( $\sigma$ ).....	25
2.4.3.1 Cinética de formação da fase sigma.....	27
2.5 Resistência a corrosão.....	28
2.6 Corrosão em meios contendo CO <sub>2</sub> e Cl <sup>-</sup> .....	30
2.7 Corrosão por pites.....	31
2.8 Trabalhos publicados envolvendo o aço inoxidável superaustenítico ASTM A744 Gr. CN3MN.....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 Materiais.....	36
3.1.1 Composição química.....	36
3.2 Métodos.....	37
3.2.1 Simulação Termodinâmica.....	37
3.2.2 Análise termodinâmica.....	37
3.2.3 Caracterização microestrutural.....	38
3.2.3.1 Preparação das amostras.....	38
3.2.3.2 Caracterização microestrutural das amostras, Microscopia óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
3.2.3.3 Análise por difração de elétrons retroespalhados (EBSD).....	39
3.2.4 Microdureza Vickers.....	40
3.2.5 Ensaio eletroquímico.....	40
3.2.5.1 Potencial de circuito aberto (OCP).....	40

3.2.5.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica.....	41
3.2.5.3 Temperatura Crítica de pite (CPT) .....	41
3.2.6 Caracterização após ensaios eletroquímicos.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Análise Termodinâmica.....	43
4.2 Caracterização microestrutural da amostra.....	44
4.2.1 Composição química e mapa de fase da amostra como recebida.....	47
4.2.2 - Composição química e mapa de fase da amostra solubilizada a 1170 °C por 2h. ....	51
4.2.3 - Composição química e mapa de fase da amostra solubilizada a 1200 °C por 4h. ....	54
4.2.4 - Composição química e mapa de fase da amostra solubilizada a 1200 °C por 8h. ....	57
4.3 Potencial de circuito aberto (OCP).....	60
4.4 Polarização Cíclica .....	61
4.5 Caracterização microestrutural após polarização cíclica.....	63
4.6 Temperatura Crítica de Pite.....	67
4.7 Caracterização microestrutural após CPT .....	68
4.8 Microdureza Vickers .....	69
5 CONCLUSÕES .....	71
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	73
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	74

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Modificações de composição do aço inoxidável 304 para obtenção de aços com características específicas.....	19
Figura 2 - Efeito do cromo no campo austenítico. ....	20
Figura 3 - Efeito do manganês no campo austenítico.....	20
Figura 4 - Tendência dos elementos de liga em termos de entalpia para formação da austenita.....	21
Figura 5 - Influência do cromo na curva de polarização do aço inoxidável superaustenítico.....	22
Figura 6 - Influência da temperatura de solubilização nas frações volumétricas dos precipitados no aço ASTM A744 Gr. CN3MN.....	23
Figura 7 - Estrutura cristalina da fase sigma na composição ordenada, nas ligas Fe-Cr, onde A corresponde ao cromo e B ao ferro. ....	26
Figura 8 - Representação de sítio tetraédrico. ....	26
Figura 9 - Esquema de precipitação da fase sigma em aços austeníticos contendo ferrita $\delta$ ...	27
Figura 10 - Identificação da fase sigma nos contornos de grão e nos pontos triplos de grão do aço austenítico. ....	28
Figura 11 - Desenho esquemático do empobrecimento do cromo. ....	29
Figura 12 - Influência da concentração de íons cloretos na curva de passivação de aços inoxidáveis.....	29
Figura 13 - Taxas de corrosão em função da temperatura para o aço carbono e aços inoxidáveis com diferentes teores de cromo em meio contendo NaCl 5% e pressão parcial de CO <sub>2</sub> igual a 435psi [33].....	31
Figura 14 - Processo de propagação da corrosão por pite. ....	32
Figura 15 - Diferentes formas de corrosão por pites, segundo ASTM G46-94.....	33
Figura 16 - Gráfico qualitativo que corresponde às taxas de falha em serviço para cada tipo de corrosão. ....	33
Figura 17 - Microscopia ótica – amostra solubilizada a 1170 °C – ataque com água régia. ....	34
Figura 18 - Microscopia ótica – amostra envelhecida por 48 horas a 900 °C - ataque com água régia.....	35
Figura 19 - fluxograma referente a caracterização microestrutural.....	39
Figura 20 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica: A- eletrodo de referência, B - contra eletrodo, C- Eletrodo de trabalho e D - pHmetro. ....	41

Figura 21 - Fluxograma representativo das análises eletroquímicas e caracterização pós ensaios eletroquímicos.....	42
Figura 22 - Diagrama de quantificação de fases para o aço ASTM A744 CN3MN obtido por simulação pelo Thermo calc.....	43
Figura 23 - Caracterização microestrutural do aço ASTM A744 CN3MN. Imagens obtidas por microscopia óptica após ataque químico com água régia modificada: a) como recebido; b) solubilizado 1170 °C 2h; c) solubilizado 1200 °C 4h; d) solubilizado 1200 °C 8h.....	45
Figura 24 - Caracterização microestrutural do aço ASTM A744 CN3MN. Imagens obtidas com o uso da microscopia eletrônica de varredura após ataque químico com água régia modificada. a) e b) como recebido; c) e d) solubilizado 1170 °C 2h; e) e f) solubilizado 1200 °C 4h; g) e h) solubilizado 1200 °C 8h.....	46
Figura 25 - Imagem obtida com MEV da microestrutura da amostra como recebida com precipitados dispersos na matriz.....	47
Figura 26 - Mapa representativo da composição química para uma das fases encontrada na amostra como recebida. ....	49
Figura 27 - Fases deletérias obtido com EDS para a amostra como recebida do aço inoxidável ASTM 744 CN3MN. ....	50
Figura 28 - Imagem obtida com MEV da microestrutura da amostra solubilizada a 1170 °C por 2h com precipitados dispersos na matriz.....	52
Figura 29 - Mapa representativo da composição química para a fase encontrada na amostra solubilizada a 1170 °C por 2h. ....	53
Figura 30 - Mapa de (a) contraste por orientação cristalográfica com figuras de polo inversa para estrutura CFC (superior) e TCC (inferior), e (b) fases para as fases austenita (preto) e sigma (vermelho) para a condição solubilizada a 1170 °C por 2h.....	54
Figura 31 - Imagem obtida com MEV da microestrutura da amostra solubilizada a 1200 °C por 4h com precipitados dispersos na matriz.....	55
Figura 32 - Mapa representativo da composição química para a fase encontrada na amostra solubilizada a 1200 °C por 4h. ....	56
Figura 33 - Mapa de contraste por orientação cristalográfica para a fase sigma (vermelho) para a condição solubilizada a 1200 °C por 4h.....	57
Figura 34 - Imagem obtida com MEV da microestrutura da amostra solubilizada a 1200 °C por 8h com precipitados dispersos na matriz.....	58

Figura 35 - Mapa representativo da composição química para a fase encontrada na amostra solubilizada a 1200 °C por 8h. ....	59
Figura 36 - Curva comparativa de potencial de circuito aberto obtido para o aço inoxidável superaustenítico ASTM 744 CN3MN na condição: como recebido, solubilizado a 1170 °C por 2h, solubilizado a 1200 °C por 4h e solubilizado a 1200 °C por 8h. ....	60
Figura 37 - Curva de polarização cíclica comparativa das amostras: como recebida, solubilizada 1170 °C 2h, solubilizada 1200 °C 4h e solubilizada 1200 °C 8h. ....	62
Figura 38 - Micrografia pós polarização cíclica evidenciando a dissolução de precipitados na amostra como recebida. ....	63
Figura 39 - Micrografia pós polarização cíclica evidenciando a dissolução de matriz em torno do precipitado na amostra solubilizada a 1170 °C por 2 h. ....	64
Figura 40 - Micrografia pós polarização cíclica evidenciando a dissolução da matriz em torno de precipitados na amostra solubilizada a 1200 °C por 4 h. ....	65
Figura 41 - Micrografia pós polarização cíclica evidenciando a dissolução da matriz em torno de precipitados na amostra solubilizada a 1200 °C por 8h. ....	66
Figura 42 - Curva de Temperatura crítica de pite obtido para ao aço inoxidável ASTM 744 nas condições: a) como recebida, b) solubilizada 1170 °C 2h, c) solubilizada 1200 °C 4h e d) solubilizada 1200 °C 8h. ....	67
Figura 43 - Micrografia pós CPT obtida com microscópio óptico para ao aço inoxidável ASTM 744 nas condições: a) como recebida, b) solubilizada 1170 °C 2h, c) solubilizada 1200 °C 4h e d) solubilizada 1200 °C 8h. ....	69
Figura 44 - Dureza Vickers das amostras como recebida, solubilizada a 1170 °C por 2h, 1200°C 4h e 1200 °C 8h. ....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fases encontradas nos superausteníticos e suas características.....	24
Tabela 2 - Composição química do aço utilizado.....	36
Tabela 3 - Tratamento térmico realizado antes da caracterização microestrutural .....	37
Tabela 4 - Percentual em massa das fases secundárias obtido pela simulação do Thermo calc.....	44
Tabela 5 - Composição química via EDS % em peso das regiões 1, 2 e 3 indicadas na figura 25.....	48
Tabela 6 - Composição química das fases encontradas via EDS % em peso da região 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 indicada na figura 27.....	51
Tabela 7 - Composição química via EDS apresentando % em peso das regiões 1, 2, e 3 indicadas na figura 28.....	53
Tabela 8 - Composição química via EDS apresentando % em peso das regiões 1, 2 e 3 indicadas na figura 31.....	55
Tabela 9 - Composição química via EDS apresentando % em peso das regiões 1, 2 e 3 indicadas na figura 34.....	58
Tabela 10 - Composição química via EDS % em peso das regiões 1, 2 e 3 obtidas após polarização cíclica da amostra como recebida indicadas na figura 38. ....	63
Tabela 11 - Composição química via EDS % em peso das regiões 1 e 2, obtidas após polarização cíclica da amostra solubilizada a 1170 °C por 2h, indicadas na figura 39. ....	64
Tabela 12 - Composição química via EDS % em peso das regiões 1 e 2, obtidas após polarização cíclica da amostra solubilizada a 1200 °C por 4h, indicadas na figura 40. ....	65
Tabela 13 - Composição química via EDS % em peso das regiões 1 e 2, obtidas após polarização cíclica da amostra solubilizada a 1200 °C por 8h, indicadas na figura 41. ....	66

## RESUMO

Aços inoxidáveis superausteníticos são caracterizados principalmente por sua alta resistência à corrosão em diversos ambientes. A temperatura do ambiente de trabalho pode favorecer a formação de fases que podem afetar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão desses aços. Em decorrência da quantidade de Mo, Ni e Cr ocorre precipitação de fases secundárias, sendo mais comuns as fases sigma ( $\sigma$ ) e qui ( $\chi$ ). Para avaliação da resistência a corrosão por pites em decorrência da quantificação da fase  $\sigma$  no superaustenítico estudado, foram realizados os seguintes tratamentos térmicos de solubilização: 1170°C por 2h e 1200°C 4h e 8h (para formação de diferentes frações volumétricas da fase  $\sigma$ ). Foram realizadas caracterizações por meio das técnicas de microscopia óptica e eletrônica antes e após a polarização cíclica, assim como a utilização da técnica de dispersão de elétrons retroespalhados (EBSD), além do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), verificação da temperatura crítica de pite (CPT) e medidas de microdureza Vickers para avaliação do efeito da precipitação de fases nas propriedades mecânicas. Os resultados obtidos foram comparados ao estado como recebido do material (bruto de fusão) que também foi submetido às mesmas análises. Verificou-se a presença da fase  $\sigma$  em todas as condições, havendo diferença quanto a fração volumétrica em função do tratamento aplicado, pode-se então perceber que o aumento da temperatura de solubilização promove o aumento da fração volumétrica da fase sigma, acarretando a redução da resistência do material e aumento da microdureza Vickers. Após a polarização cíclica não foi verificado pite em nenhuma das amostras. Para a amostra com o recebida a temperatura crítica de pite verificada foi de 55 °C, para as demais condições não foi possível verificar pite. Com o aumento da fração volumétrica da fase sigma foi possível verificar o aumento da dureza na amostra solubilizada a 1200 °C por 4 horas.

**Palavras chaves:** Aço inoxidável superaustenítico, tratamento de solubilização, fase sigma, corrosão por pites e microdureza Vickers.

## ABSTRACT

Super austenitic stainless steels are mainly characterized by their high resistance to corrosion in different environments. The work environment temperature may favor the formation of phases that may affect the mechanical and corrosion-resistance properties of these steels. As a result of the amount of Mo, Ni and Cr, the precipitation occurs in secondary phases, being more common the phases sigma ( $\sigma$ ) and chi ( $\chi$ ). In order to evaluate the pit corrosion resistance as a result of  $\sigma$  phase quantification in the super austenitic studied, the following solubilization treatments were conducted: 1170 °C for 2h and 1200 °C for 4h and 8h (for formation of different volumetric fractions of the  $\sigma$  phase). Characterizations by means of optical and electron microscopy techniques were carried out before and after the cyclic polarization, as well as the use of the electron backscatter diffraction (EBSD), in addition to the open circuit potential (OCP) monitoring, verification of critical pit temperature (CPT) and measures of Vickers microhardness of phase precipitation in evaluate the effect mechanical properties. The results obtained were compared to the material as-received state (gross fusion), which was to subject to similarly analyzed. The presence of phase  $\sigma$  was verified in all conditions, with difference as regards the volumetric fraction as a result of the treatment applied. It may be then perceived that the solution annealing temperature increase promotes the volumetric fraction sigma phase increase, resulting in the material resistance reduction and Vickers microhardness increase. After the cyclic polarization unverified pit corrosion in any sample. For the sample with received the verification of critical pit temperature was 55 ° C, could not be verified pit corrosion other conditions. With the increase in the volume fraction of sigma phase it was possible to check the increase in hardness in the solubilized sample at 1200 ° C for 4 hours.

**Key-words:** Super austenitic stainless steel, solution treatment, sigma phase, pit corrosion, and Vickers microhardness.

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão consiste num processo de transformação do material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio onde está inserido [1], podendo ou não inutilizar os materiais. Segundo Gentil [2], o processo corrosivo tem atrelado ao cotidiano uma série de problemas, sejam com as explosões de caldeiras, rompimentos de adutoras de água, na construção civil, nos derramamentos de petróleo, provocados por furos em oleodutos e tanques, nas instalações de refino de petróleo e nas petroquímicas, onde cerca de 50% das falhas de materiais estão relacionadas à corrosão.

A corrosão por dióxido de carbono aparece como um dos problemas que atingi a indústria de petróleo e gás e vem sendo uma das preocupações deste setor, pois na extração além do petróleo e do gás natural estes vêm acompanhado das impurezas dentre elas o dióxido de carbono. Este dissolvido em água do mar é altamente corrosivo, ocasionando danos aos equipamentos desde a extração, transporte e estocagem acelerando dessa forma a troca de partes do equipamento, parada na produção até danos irreparáveis e acidentes de proporções gigantes.

O fato é que os prejuízos causados pela corrosão, do ponto de vista econômico, atingem custos extremamente altos, tanto diretos como indiretos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento. Vale lembrar que, além disso, ocorrem acidentes com perdas de vidas humanas, provocadas por explosões, contaminações, poluição e falta de segurança dos equipamentos.

Mesmo com os grandes avanços tecnológicos no desenvolvimento de novos materiais, produtos químicos, processos ou adequações de processos tradicionais, os problemas de corrosão persistem, exigindo novos estudos, como é o caso de ligas especiais de alta resistência mecânica ou de materiais compósitos. Bem como, a supervisão e o controle de instalações e equipamentos como uma preocupação constante nas indústrias, além da pesquisa de novos materiais e suas possíveis condições de operação por parte de pesquisadores. Estas ações mostram o quanto é significativo o combate à corrosão, visto que se constitui ainda um grande desafio criar mecanismos de controle para evitar perca e danos que muitas vezes são quase irreversíveis.

Nesse contexto, um olhar diferenciado é apontado para os aços inoxidáveis superausteníticos por apresentarem níveis progressivamente maiores de resistência à corrosão e resistência mecânica. O aumento da resistência a corrosão é decorrente da adição controlada de elementos de liga, cada um deles originando características específicas com relação a

resistência mecânica e possibilidade de aumentar a resistência a diferentes meios de exposição e trabalho. Sendo, portanto um material indicado para trabalhos que envolvam meios agressivos como o ambiente marinho.

Admitindo que este venha a ser utilizado nas carcaças de bombas de perfuração de poços de petróleo, surge uma preocupação com essas peças uma vez que sua espessura propicia no processo de fundição, durante o resfriamento, a formação de fases deletérias, essas fases indesejáveis estando presente alteram as boas características desses materiais [3,4]. Sendo a fase sigma ( $\sigma$ ) umas das que requer atenção especial, pois, provoca o empobrecimento da matriz reduzindo a resistência a corrosão [5].

Tendo em vista a importância dos aços superausteníticos, é necessário compreendermos a variação de suas características diante da presença e quantificação da fase sigma. Assim o presente trabalho faz um estudo da influência da fase sigma na resistência a corrosão do aço inoxidável superaustenítico ASTM A744 CN3MN no material como recebido, uma vez que este apresenta a fase sigma decorrente do processo de fundição, comparando a variação das características de resistência a corrosão e microdureza, com o material solubilizado a 1170 °C por 2 horas, 1200 °C por 4h e 8h, sob polarização catódica e anódica na presença de CO<sub>2</sub> em solução 3,5% NaCl, onde espera-se que a variação na quantidade da fase sigma possa produzir respostas diferenciadas e assim obter-se parâmetros comparativos.

## 1.1 Motivação

Os aços superausteníticos apresentam características que os tornam resistentes a meios corrosivos extremamente agressivos, sendo empregado em meios sulfurosos, fosfóricos, hidrolóricos, na indústria de fertilizantes, instalações “*offshore*”, indústria química e petroquímica, assim como na indústria de papel e celulose [6].

Uma das preocupações atuais diz respeito à corrosão em ambientes com CO<sub>2</sub>, em decorrência do advento do pré-sal e da necessidade de novos materiais para indústria petroquímica. Sabe-se que a presença de CO<sub>2</sub> em solução sob determinada pressão causa a sua dissolução ocorrendo a formação do ácido carbônico, provocando assim a redução do pH, consequentemente facilitando a corrosão generalizada e localizada.

A indústria petroquímica se depara com outro agravante que são sais de cloreto normalmente encontrados na produção do petróleo, a presença destes sais em qualquer concentração altera a formação de produtos de corrosão, isso ocorre devido a incorporação

dos cloretos na estrutura dos produtos de corrosão e a desestabilização da superfície dos aços. O aumento da temperatura também é um fator que contribui para o aumento da corrosividade, pois tende a aumentar a cinética da reação.

Por se tratar de peças fabricadas no molde, e por serem espessas, as carcaças de bombas de extração de petróleo, estão susceptíveis a apresentarem as fases deletérias em sua constituição, pois o processo de resfriamento de peças de grande espessura é mais lento favorecendo a formação da fase sigma, que estando presente poderá modificar as características desses materiais tornando-o susceptível a corrosão [7, 8], de forma que, atenção especial deve ser dispensada a estas peças uma vez que serão expostas em ambientes extremamente agressivos como o ambiente marinho.

Assim pretende-se estudar nesse trabalho os efeitos do tratamento térmico de solubilização na microestrutura do aço superaustenítico ASTM A744 CN3MN, bem como a caracterização da fase sigma e sua influência na resistência a corrosão quando expostos a meios contendo CO<sub>2</sub> em solução de 3,5% de NaCl, comparando com amostra como recebida. O meio escolhido faz uma simulação do ambiente marinho uma vez que existe grande preocupação no que diz respeito a corrosão nesses ambientes.

## **1.2 Objetivos**

### ***1.2.1 Objetivo geral***

Estudar a influência da precipitação da fase sigma na microdureza e resistência a corrosão localizada do aço inoxidável superaustenítico ASTM A744 Gr.CN3MN, após exposição a diferentes tratamentos térmicos de solubilização, comparando com as características apresentadas no material como recebido que traz a fase sigma presente na matriz oriunda do processo de fundição.

### ***1.2.2 Objetivos específicos***

- Realizar caracterização microestrutural e análise de fases no aço inoxidável superaustenítico ASTM A744 Gr.CN3MN no estado como recebido.
- Realizar caracterização microestrutural e análise de fases no aço inoxidável superaustenítico ASTM A744 Gr.CN3MN após tratamentos térmicos de solubilização sob três condições: 1170 °C 2h, 1200 °C 4h e 1200 °C 8h.

- Calcular a fração volumétrica de precipitados, utilizando o software Thermo-Calc<sup>®</sup>.
- Caracterizar a fase sigma após a solubilização do material a 1170 °C 2h, 1200 °C 4h e 1200 °C 8h.
- Avaliar a microdureza Vickers no aço estudado como recebido e solubilizado a 1170 °C 2h, 1200 °C 4h e 1200 °C 8h.
- Determinar a temperatura crítica de pite do aço ASTM A744 Gr.CN3MN nas condições analisadas.
- Avaliar a resistência a corrosão por pites do aço superaustenítico ASTM A744 Gr.CN3MN na presença de CO<sub>2</sub> em solução 3,5% NaCl em todas as condições de tratamento térmico e no material como recebido.
- Realizar caracterização microestrutural no aço inoxidável superaustenítico ASTM A744 CN3MN após a polarização cíclica em todas as condições de tratamento térmico e no material como recebido.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Aços inoxidáveis**

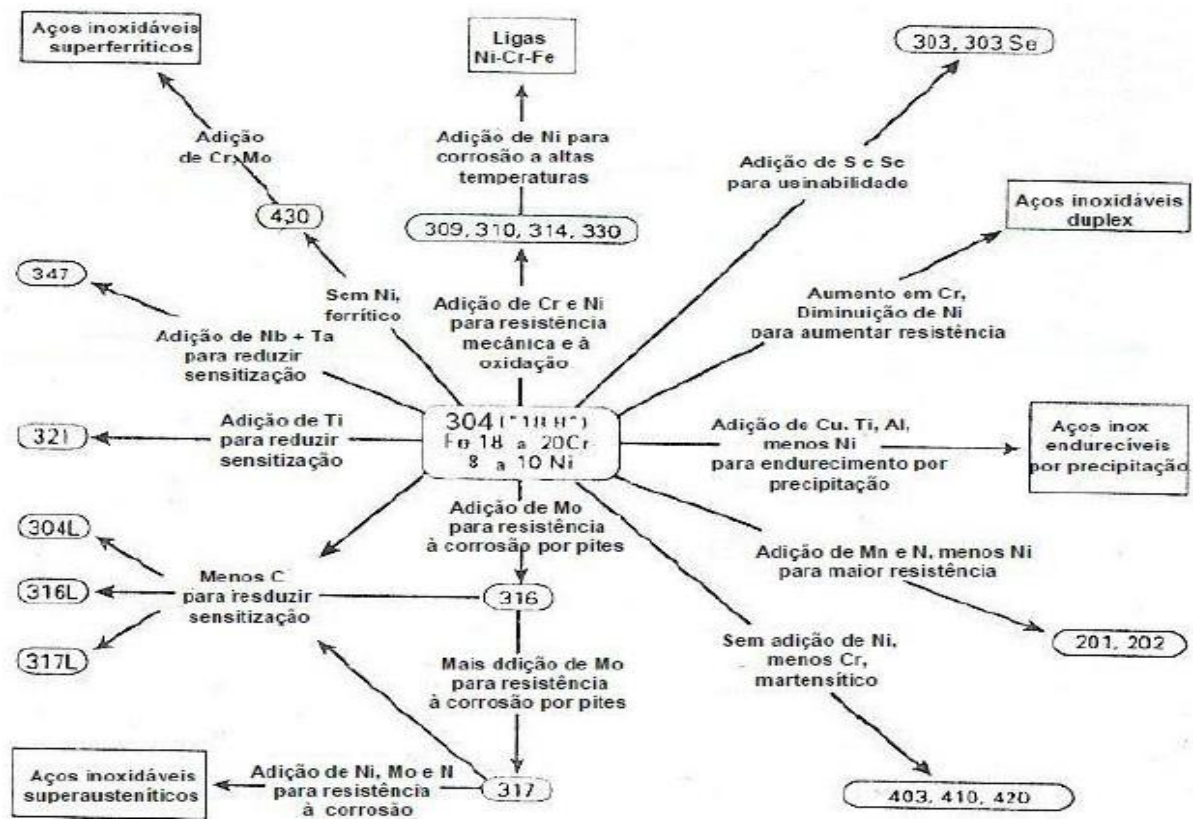
Os aços inoxidáveis constituem basicamente ligas de ferro-cromo, apesar de outros elementos atuarem como elementos de liga, sendo o cromo o mais importante e o mínimo de 11% deste elemento é necessário para que os aços inoxidáveis sejam resistentes à corrosão, podendo ainda conter elementos de liga como níquel e molibdênio [9,10, 11]. De acordo com a microestrutura o aço inoxidável pode ser classificado em ferrítico, martensítico, duplex e austenítico. O aumento do teor dos elementos de liga Cr, Ni e Mo, nos aços austeníticos originam os superausteníticos.

### **2.2 Aço inoxidável superaustenítico**

O aumento dos teores de níquel, molibdênio e nitrogênio ao aço austenítico 317 deu origem aos aços inoxidáveis superausteníticos, conforme pode-se observar a seguir na figura 1, que mostra a o desenvolvimento dos aços a partir do aço inoxidável austenítico 304.

Os aços inoxidáveis superausteníticos, apresentam elevada resistência à corrosão por pites em meios agressivos, no entanto a exposição a altas temperaturas acarreta a formação da fase sigma e modifica a tenacidade tornando frágil. Podem ser produzidos com bom aspecto superficial, não são magnéticos e podem ser endurecidos por deformação a frio, alcançando valores muito altos nos limites de tração e fluência [12].

Figura 1- Modificações de composição do aço inoxidável 304 para obtenção de aços com características específicas.



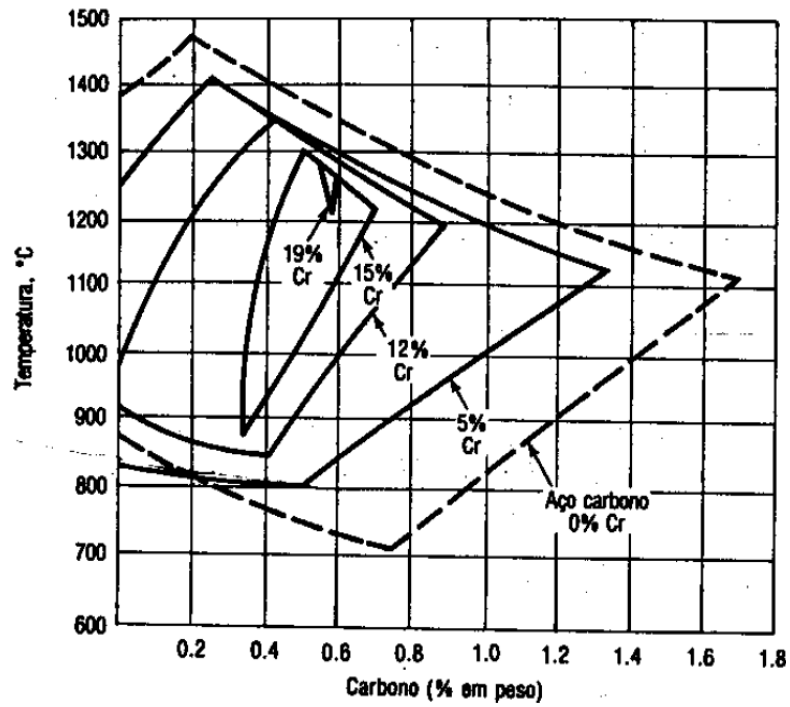
Fonte: [9]

### 2.3 Efeitos dos elementos de liga

Além da alteração de fases ou constituintes presentes em equilíbrio os elementos de liga influenciam na velocidade e maneira com que as fases se formam podendo ainda alterar suas características [11]. Logo, o conhecimento de como atuam os elementos de liga além complexo é necessário para que se possa compreender o que acontece nos aços que apresentam estes constituintes.

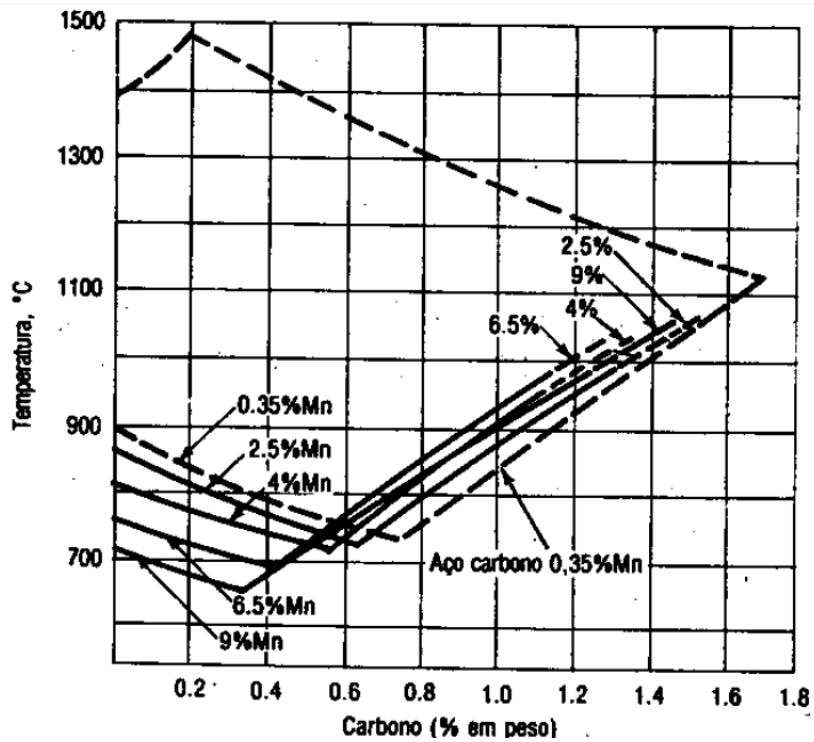
Os elementos podem ser estabilizadores da austenita, aumentando a faixa de temperatura na qual a austenita é estável como o Ni, Mn e Co, neste caso o Ni e Mn quando adicionado em grandes quantidades formam somente a austenita em temperatura ambiente [11]. Enquanto o Si, Ti Cr e Mo restringem o campo austenítico com o aumento de suas concentrações. As figuras a 2 e 3 apresentam a variação do campo austenítico em relação a concentração de Cr e Mn respectivamente.

Figura 2 - Efeito do cromo no campo austenítico.



Fonte: [11]

Figura 3 - Efeito do manganês no campo austenítico.



Fonte: [11]

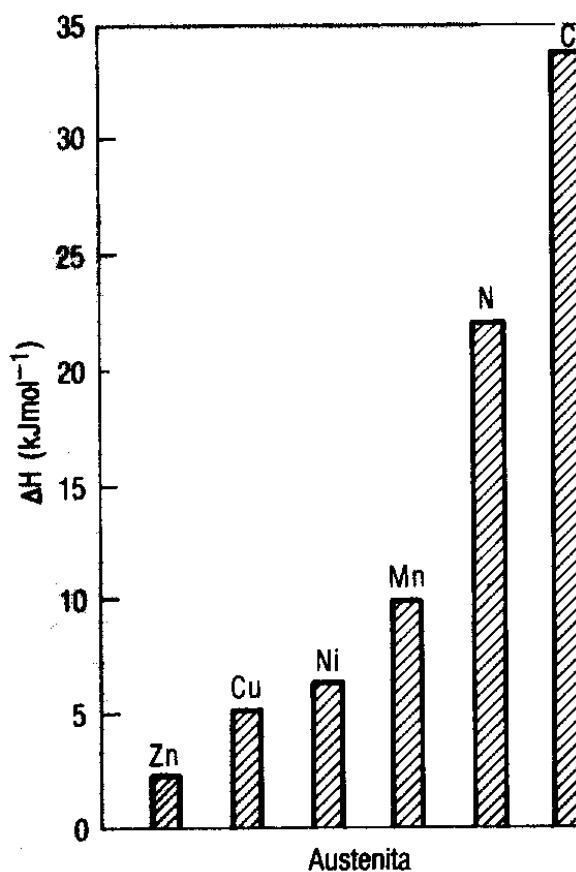
Nos aços inoxidáveis austeníticos o alto teor de Cr além de desestabiliza a austenita, favorecendo a formação de fases intermetálicas, propicia formação de carbonetos como  $M_2C_6$  em decorrência do aumento da atividade do carbono [9].

Aços com concentração de Nitrogênio entre 0,1 e 0,6% apresentam precipitação de  $Cr_2N$ , nos limites e no interior de grãos, quando exposto a temperaturas superiores a 600 °C [9]. Ainda de acordo com Padilha o nitrogênio nas concentrações citadas anteriormente reforçam a matriz austenítica melhorando a resistência mecânica e a corrosão.

O níquel é um estabilizador da austenita e aumenta a atividade do carbono [9, 13, 14], no entanto, sua influência na corrosão localizada é muito pequena.

A figura 4 mostra a tendência de alguns elementos de liga em formar a austenita em termos de energia de entalpia, quanto maior a energia maior a tendência a formar a austenita.

Figura 4 - Tendência dos elementos de liga em termos de entalpia para formação da austenita.



Fonte: [11]

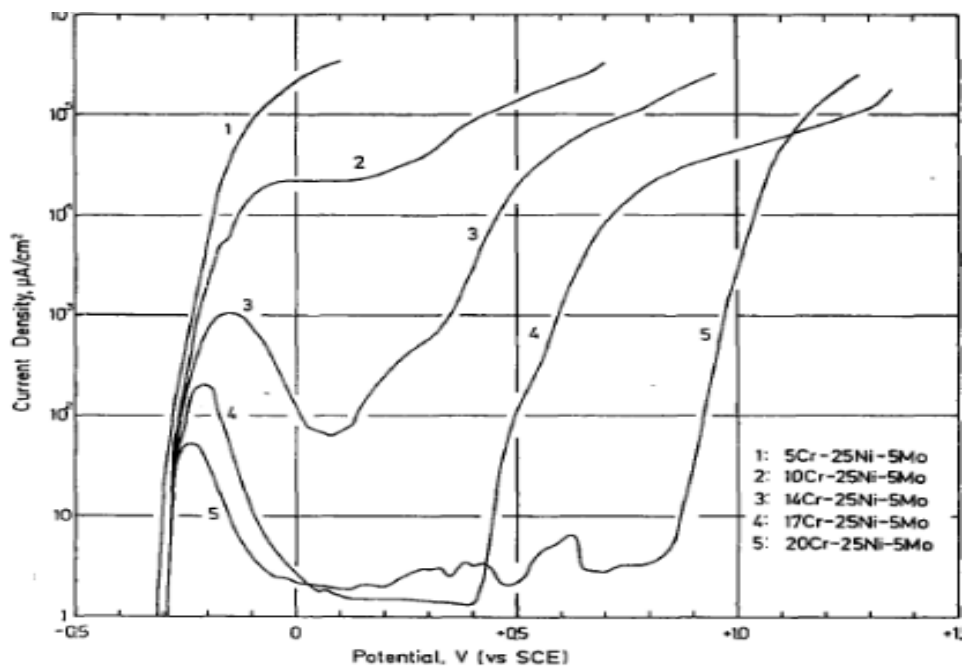
A adição de Molibdênio além de reduzir a incidência de corrosão por pites e a corrosão sob tensão, melhora consideravelmente o comportamento dos aços inoxidáveis

austeníticos em água do mar [9]. No entanto, o molibdênio favorece à precipitação das fases intermetálicas, fase sigma ( $\sigma$ ), de Laves ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) e fase chi ( $\chi$ ) [15].

Em decorrência da quantidade alta de Mo e Cr a temperatura de 900 °C ocorre o fenômeno da sensitização, onde a matriz fica empobrecida desses elementos reduzindo a resistência a corrosão [16]. Os autores Sugimoto e Sawada [17] concluíram que a concentração de molibdênio era essencial para a formação da camada passiva, e diretamente proporcional a camada passiva em meios contendo cloretos.

Através da figura 5 podemos observar que a adição de cromo aumenta a região de passivação do material em estudo [17], conseqüentemente aumenta a temperatura crítica de pite.

Figura 5 - Influência do cromo na curva de polarização do aço inoxidável superaustenítico.



Fonte: [17]

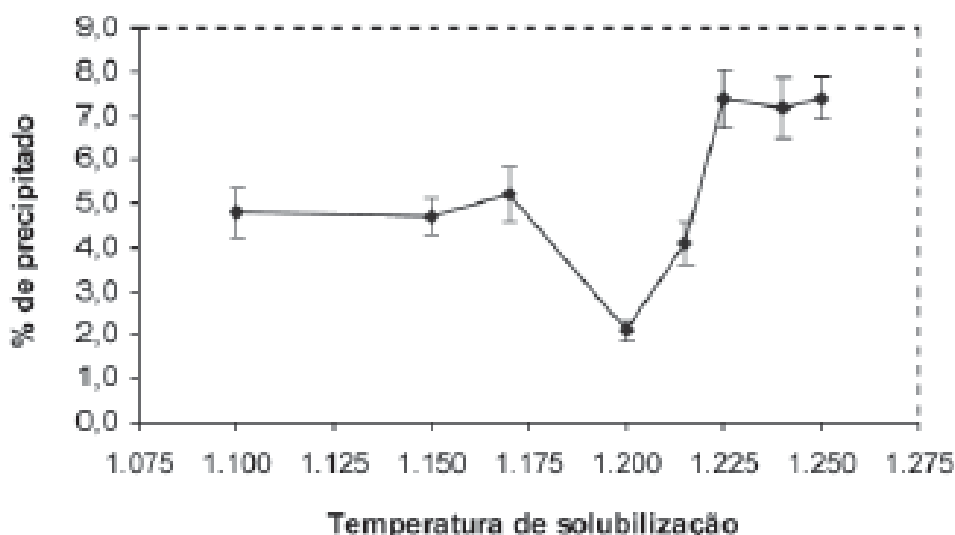
Sabe-se ainda que a cinética de precipitação de fases intermetálicas é altamente influenciada pelos elementos de liga, de forma que uma atenção especial deve ser dada aos aços superausteníticos, visto que são expostos a condições de trabalho agressivos, e apresentam alta concentração desses elementos.

## 2.4 Aços superausteníticos e precipitação de fases

Os aços inoxidáveis superausteníticos, apresentam ampla utilização em ambientes severos que exigem materiais com alta resistência a corrosão localizada, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas, conformabilidade e soldabilidade dentro de ampla faixa de temperatura [18]. Essas características estão amplamente relacionadas a temperatura de solubilização, visto que a quantidade de precipitados varia com a temperatura, conforme observado na figura 6.

No entanto, fenômenos indesejáveis podem acontecer em decorrência do ambiente de trabalho, como a formação de precipitados que podem afetar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [19, 20]. Na figura a seguir pode-se observar a influência da temperatura na quantidade de precipitados formados.

Figura 6 - Influência da temperatura de solubilização nas frações volumétricas dos precipitados no aço ASTM A744 Gr. CN3MN.



Fonte: [20]

As principais fases intermetálicas formadas são as fases sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ) e a fase de Laves ( $\eta$ ). Uma vez presente estas acarretam perda da tenacidade e redução da resistência a corrosão localizada [21]. De acordo com o trabalho de Ritoni, (2010) [22] para amostras solubilizadas a 1200 °C e 1240 °C a composição química de precipitados encontrados corresponde a composição química das fases sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ), indicando que os precipitados que existem na amostra pode ser dessas duas fases. A presença das fases sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ )

normalmente estão associadas a fragilização do material e ao empobrecimento dos elementos de liga nióbio, cromo e molibdênio na matriz. Uma das formas de reduzir esses precipitados é através de tratamento térmico de solubilização, uma vez que diluirá os precipitados formados durante a solidificação, (Ritoni, 2010) [22]. A tabela seguinte apresenta uma caracterização dos principais precipitados formados no aço inoxidável superaustenítico.

Tabela 1 - Fases encontradas nos superausteníticos e suas características.

FASE	TIPO	FÓRMULA	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	CÉLULA UNITÁRIA
SIGMA ( $\sigma$ )	$A_xB_y$	$(Fe,Ni)_x$ $(Cr,Mo)_y$	550-1050 °C	TCC
CHI ( $\chi$ )	A48B10	Fe36Cr12Mo10	600-900 °C	CCC
LAVES ( $\eta$ )	$A_2B$	$(Cr,Fe)_2$ $(Mo,Nb,Ti,Si)$	550-900 °C	HC
NITRETO DE CROMO	$M_2N$	$(Cr,Fe)_2 N$	650-950 °C	Hexagonal

Fonte: [11].

#### 2.4.1 Fase chi ( $\chi$ )

A fase chi apresenta estrutura cúbica com 58 átomos por célula unitária, sua precipitação depende do teor de Mo no aço sendo relativamente mais estreita do que a fase sigma. A fase chi é observada precipitando coerentemente com a matriz, maclas, discordâncias, quando o material é deformado a frio e nos contornos de grão. A fase chi apresenta facilidade em dissolver carbono e fácil nucleação, em decorrência disso precipita antes da fase sigma em condições específicas, além de poder ser coerente com a matriz ao contrário da fase sigma [23].

### 2.4.2 Fase de Laves ( $\eta$ )

A fase de Laves mais comum nos austeníticos apresenta estrutura hexagonal compacta e estequiometria basicamente formada por dois elementos químicos do tipo  $A_2B$ . A fase de laves apresenta estabilidade abaixo de  $815\text{ }^\circ\text{C}$  e depende do teor de Mo, Nb e Ti.

### 2.4.3 Fase sigma ( $\sigma$ )

A formação de um composto de cinética lenta no sistema ferro cromo foi sugerido em 1907 por Tammann e Treischke, em 1927 Bain e Griffiths identificaram a existência de uma fase muito frágil no sistema ferro cromo níquel e deram o nome de constituinte B do termo brittleness (fragilidade), citado por Padilha [24]. Somente em 1936 o nome fase sigma foi designado para esse composto e finalmente em 1951 Bergman e Shoemaker, citados por Ramirez-Londoño [25], estudaram a fase sigma em detalhes.

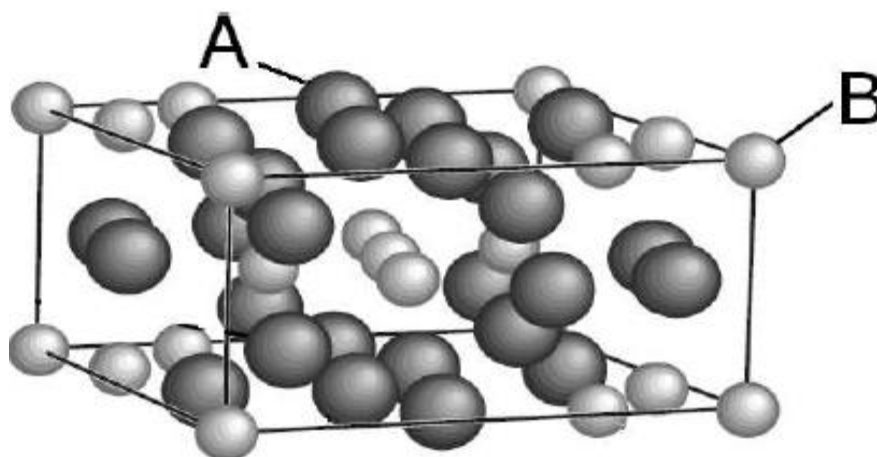
A fase sigma apresenta estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) com 30 átomos por célula unitária [26]. A fase sigma é uma fase rica em elementos estabilizadores da ferrita, cromo molibdênio e silício. A precipitação da fase sigma se inicia nos contornos de grão ou nas regiões de interface e é intensificada pela exposição a altas temperaturas. Adições de vanádio, titânio, tungstênio e nióbio promovem a formação da fase sigma [27], pois promovem o empobrecimento da matriz através da precipitação de carbonetos, sendo necessário, pois ela não dissolve elementos intersticiais. Sua formação nos aços austeníticos ocorre com comprometimento da resistência a corrosão em decorrência do empobrecimento de cromo e molibdênio ao redor da fase sigma precipitada na matriz.

A fase sigma está presente em diversos sistemas binários, sendo formada por dois elementos de transição da tabela periódica, denominados normalmente A e B, Sendo o A pobre em elétrons da camada “d” e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), de modo geral apresenta maior raio atômico que o segundo elemento e preferência por sítios com menor número de coordenação, o elemento B é rico em elétrons “d” apresenta estrutura cristalina de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC).

A figura 7 mostra os elementos A e B dispostos numa estrutura cristalográfica complexa denominada fase de Frank-Kasper, que se caracteriza por ser tetragonal de corpo centrado (TCC), com trinta átomos por célula unitária, esta apresenta interstícios com estequiometria  $A_2B$ . Nos sistemas binários, nem todos os sítios da fase sigma são ocupados e

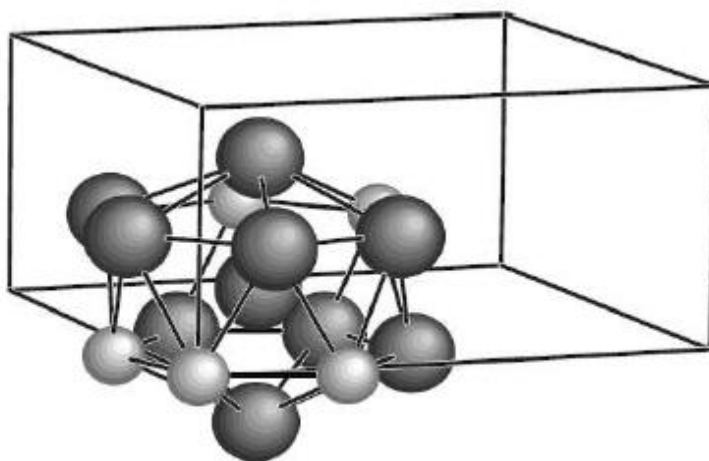
a estequiometria não é fixa e depende do sistema, da razão A/B pois mesmo centrada em 1,05 sofre variações entre 0,96 e 1,11 [26].

Figura 7 - Estrutura cristalina da fase sigma na composição ordenada, nas ligas Fe-Cr, onde A corresponde ao cromo e B ao ferro.



Fonte: [26]

Figura 8 - Representação de sítio tetraédrico.



Fonte: [26]

A fase sigma apresenta efeito de redução das propriedades de resistência a corrosão e merece especial atenção visto que reduzem as características do material em termos de propriedades mecânicas. Borges [28] cita em seu trabalho em análise feita por DRX, refinamento de Rietveld, a presença da fase sigma como a responsável por uma pequena alteração na dureza da superfície do aço austenítico por ele estudado, no entanto, para maiores profundidades na foi percebido essa mesma alteração.

### 2.4.3.1 Cinética de formação da fase sigma

A cinética de precipitação da fase sigma decresce dentro das classes de aços inoxidáveis na seguinte ordem: duplex > ferrítico > austenítico. O aço estudado neste trabalho tem como matriz a austenita.

Nos aços inoxidáveis austeníticos a cinética de precipitação da fase sigma é muito lenta, sendo necessário centenas de horas para que ocorra a formação significativa da fase conforme trabalhos publicados [29]. Para Padilha et al. [24] existem três motivos que justificam essa característica.

- 1- A fase sigma é precipitada após a precipitação de carbonetos e/ou nitretos, já que o carbono e o nitrogênio são insolúveis na fase sigma;
- 2- A fase sigma é formada por elementos de solução sólida substitucional no aço e a difusão deste elemento é muito lenta na austenita;
- 3- A fase sigma possui uma estrutura cristalina complexa, incoerente com a austenita, acarretando em formação mais lenta do precipitado.

A figura 9 apresenta um esquema de precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos contendo ilhas de ferrita delta.

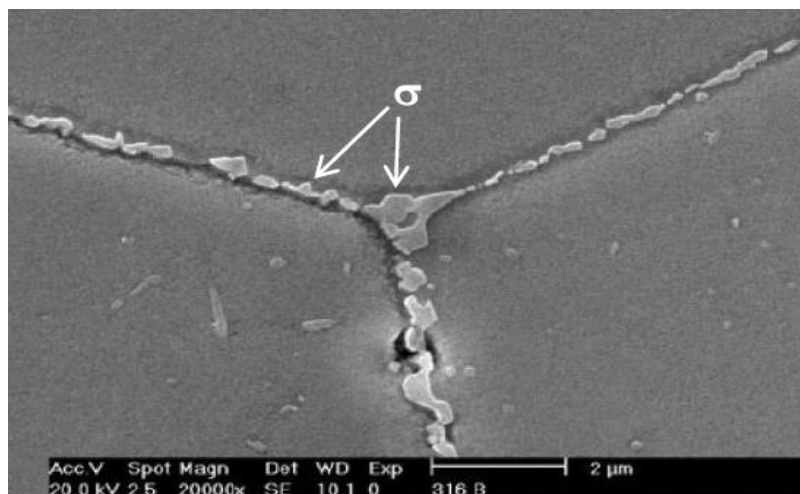
Figura 9 - Esquema de precipitação da fase sigma em aços austeníticos contendo ferrita  $\delta$ .



Fonte: [29]

Ainda de acordo com Padilha [24] nos aços sem ferrita delta a fase sigma precipita nos contornos de grão, nos pontos triplos e apresentam morfologia de plaquetas conforme pode-se observar na figura 10.

Figura 10 - Identificação da fase sigma nos contornos de grão e nos pontos triplos de grão do aço austenítico.



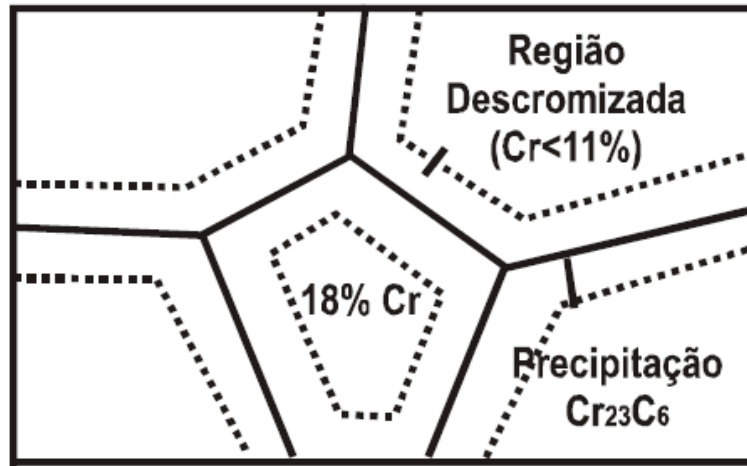
Fonte: [29]

## 2.5 Resistência a corrosão

Os aços inoxidáveis superausteníticos apresentam a capacidade de formar uma película de proteção, que surge a partir da reação do elemento cromo com o oxigênio da atmosfera e tem como característica não ser porosa, estes apresentam ainda maior resistência a corrosão localizada, em decorrência do alto teor de Mo, Ni e Cr, embora o aumento do teor desses elementos reduza suas propriedades mecânicas.

A precipitação de fases deletérias promove a sensitização do material deixando regiões pobres em cromo, uma vez empobrecidas essas regiões ficam susceptíveis ao ataque em meios agressivos. Em temperaturas onde ocorre a sensitização dos aços austeníticos, estes podem ser afetados pela corrosão sob tensão por cloretos [30], Um desenho esquemático do empobrecimento de cromo pode ser observado na figura 11.

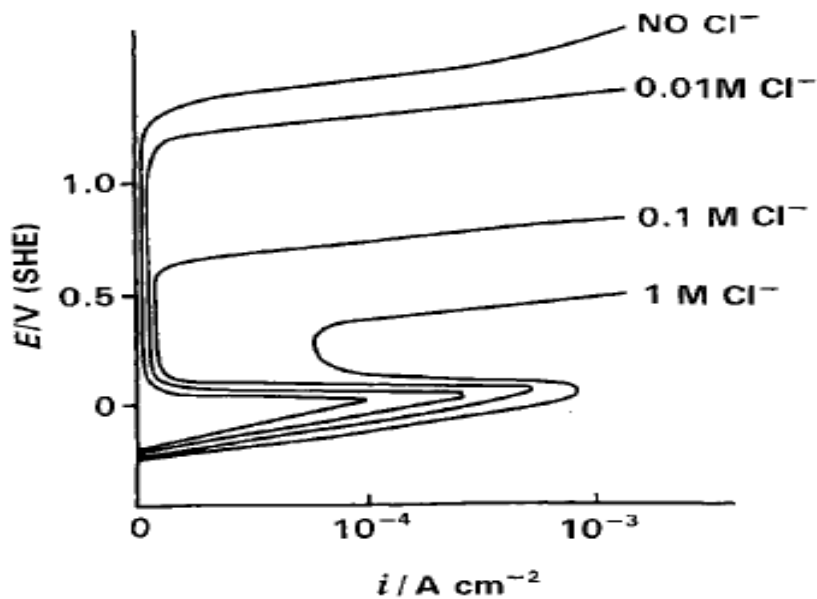
Figura 11 - Desenho esquemático do empobrecimento do cromo.



Fonte: [30]

A figura 12 mostra a influência do cloreto no intervalo da região de passivação dos aços inoxidáveis, onde pode-se observar a redução da região de passivação e o aumento da corrente de corrosão com o aumento da concentração de íons cloretos.

Figura 12 - Influência da concentração de íons cloretos na curva de passivação de aços inoxidáveis.



Fonte: [30]

## 2.6 Corrosão em meios contendo CO<sub>2</sub> e Cl<sup>-</sup>.

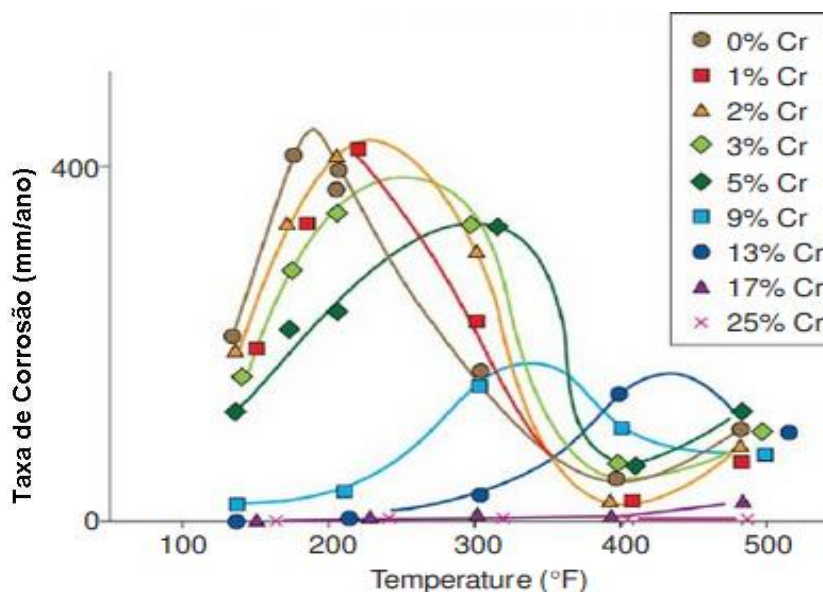
A corrosão de materiais pode ser significativamente alterado por fatores externos entre estes fatores podemos citar os meios no qual estão inseridos e as particularidades destes ambientes. A corrosão por pites é muito comum em materiais que possuem a capacidade de formar uma camada protetora de óxido. O início desse tipo de corrosão ocorre com a quebra da película de proteção, e a propagação de pequenas falhas. Esse tipo de problema é agravado quando o material está presente em um meio rico em íons cloretos, assim como outros halogenetos [31]. Isso ocorre, pois estes elementos são responsáveis pela desestabilização da camada de óxidos em determinados pontos, favorecendo assim o ataque localizado. Aços inoxidáveis que formam um filme protetor de óxido de cromo, em meios que apresentam alta concentração de cloretos, apresentam tendência a corrosão localizada.

A corrosão por CO<sub>2</sub> também conhecida como *sweet corrosion*, ocorre principalmente, em decorrência da natureza ácida do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A influência do ácido carbônico no pH depende da pressão parcial do CO<sub>2</sub>, embora seja um ácido fraco, dependendo do pH este ácido se torna mais corrosivo do que alguns ácidos fortes como o HCl por exemplo. Isso acontece pois o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> possui a capacidade de se dissociar rapidamente na superfície do metal promovendo a geração de íons hidrogênio [32] necessárias no catodo possibilitando assim reações no anodo.

A corrosão por CO<sub>2</sub> possui influência da temperatura devido a natureza da formação dos produtos de corrosão, que podem ser estáveis, capazes de promover proteção ao metal, ou produtos de corrosão instáveis sendo prejudiciais ao material.

Em meios contendo CO<sub>2</sub>, a adição de cromo nos aços resulta em um aumento significativo da proteção, pois o cromo contribui para a formação de um produto de corrosão mais resistente e aderente com menor condutividade, em baixas temperaturas, no entanto, em altas temperaturas esse efeito é reduzido, pois o produto de corrosão das ligas contendo alto teor de cromo apresenta baixa estabilidade, em meios contendo CO<sub>2</sub>. A figura 13 mostra a taxa de corrosão para o aço carbono e diversos aços inoxidáveis contendo teor de cromo diferente em diferentes temperaturas.

Figura 13 - Taxas de corrosão em função da temperatura para o aço carbono e aços inoxidáveis com diferentes teores de cromo em meio contendo NaCl 5% e pressão parcial de CO<sub>2</sub> igual a 435psi [33].



Fonte: [33]

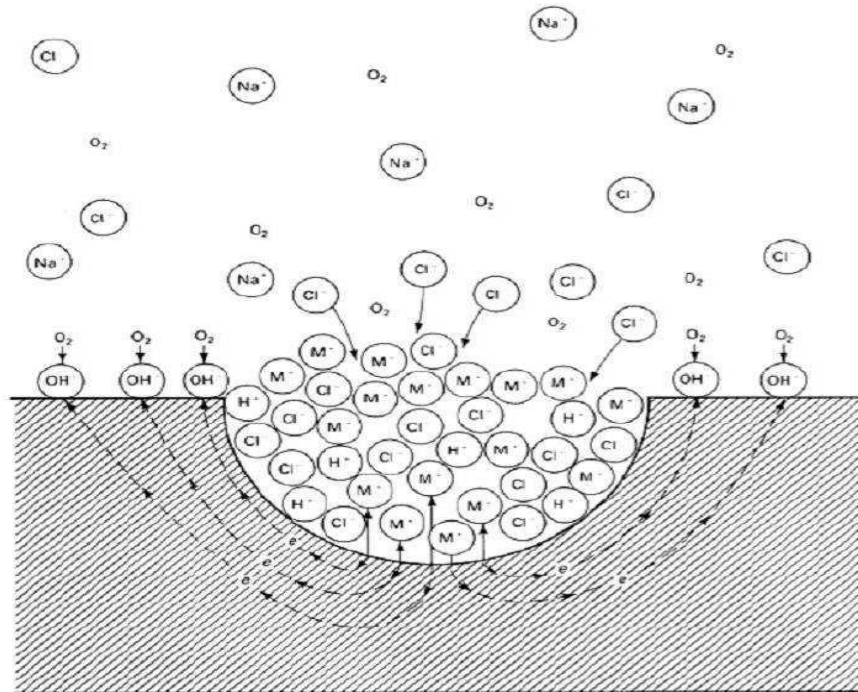
## 2.7 Corrosão por pites

O tipo de ataque localizado, em que a destruição fica confinada a pequenas áreas é conhecido como corrosão por pites, este tem como resultado furos de pequenas dimensões e profundidade considerável mesmo com áreas do metal permanecendo passivadas [34]. Muitos metais sofrem corrosão por pites em soluções com alta concentração de cloretos, entre eles estão incluídos os aços inoxidáveis [35].

A corrosão por pite é resultado da quebra da película passiva normalmente em pontos que apresentem inclusões, acúmulo de discordâncias, contornos de grãos, ou outro defeito pontual [2]. O aparecimento de pites está relacionado a presença de ânions agressivos como o cloreto, que promove a quebra da camada passivadora do metal [36]. Na presença de altos teores de cloreto em solução ocorre a migração deste íon para esta região que apresenta os defeitos mencionados anteriormente dificultando a sua repassivação, ocorrendo dissolução local e assim um aumento dos cátions em solução, mais íons cloretos (ânions) migraram para o local para balancear o ataque, assim a hidrólise do cloreto forma o ácido clorídrico, com posterior aumento da corrosão e migração de maior quantidade de íons cloreto para o pite,

esse processo ocorre de forma contínua, um esquemático é apresentado a seguir na figura 14 como forma ilustrativa da corrosão onde o ataque ocorre por cloretos.

Figura 14 - Processo de propagação da corrosão por pite.

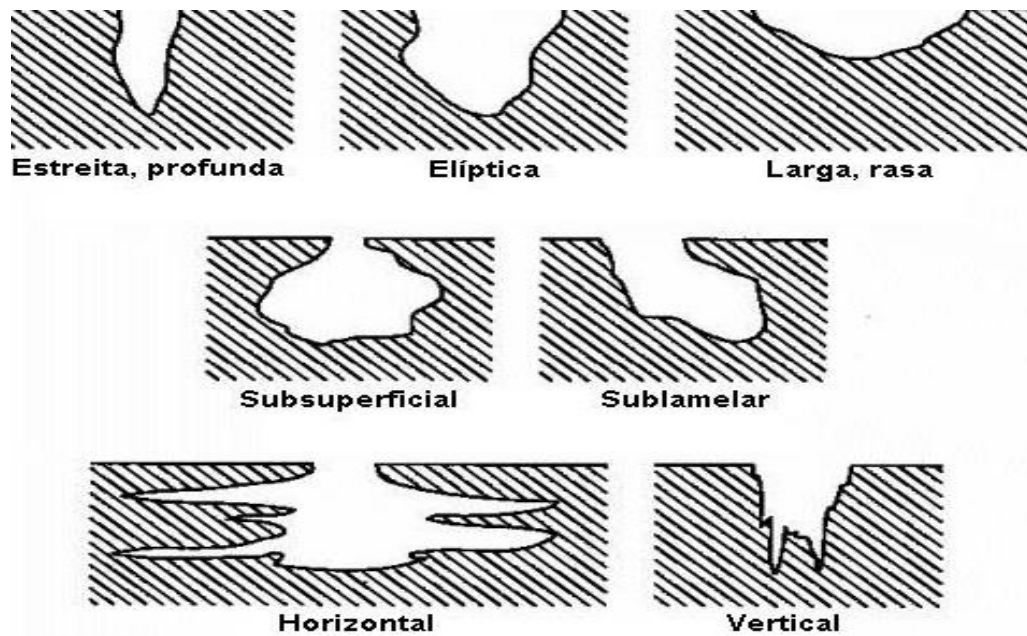


Fonte: [37]

A reação de dissolução do metal ( $M \rightarrow M^{+n} + ne^-$ ) pode ser equilibrada pela reação catódica ( $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ) na superfície onde o filme permanece intacto. Assim a formação excessiva de íons  $M^+$  na parte inferior do pite resultará na migração de íons  $Cl^-$  formando  $M^+Cl^-$  para manter a neutralidade. Esse cloreto metálico será hidrolisado pela água, formando hidróxido e ácido clorídrico ( $M^+Cl^- + H_2O \rightarrow M^+OH^- + H^+Cl^-$ ). O pH dessa região será reduzido para valores em torno de 1,5 contribuindo para a propagação contínua do pite.[37]

O pite é caracterizado por um potencial mínimo, denominado potencial de pite, onde abaixo desse potencial o metal permanece passivo, acima desse potencial ocorre o pite. O potencial de pite é uma função da composição do meio, da concentração do íon agressivo, da temperatura, da composição da liga e do tratamento superficial. A corrosão por pites apresenta diversas configurações (figura 15) em seu crescimento dentro do metal podendo ser identificada através de metalografia, onde uma amostra corroída é transversal a sua forma, o tamanho e a profundidade da penetração pode ser determinada de acordo com a norma ASTM G46-94 [39].

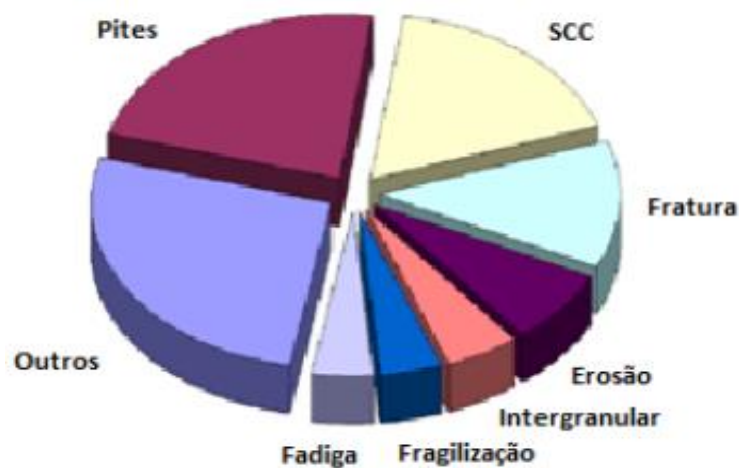
Figura 15 - Diferentes formas de corrosão por pites, segundo ASTM G46-94.



Fonte: [39].

Segundo Baroux [40], uma grande parte das falhas em serviço das peças é decorrente dos fenômenos de corrosão localizada (Figura 16).

Figura 16 - Gráfico qualitativo que corresponde às taxas de falha em serviço para cada tipo de corrosão.



Fonte: [40]

Assim, por ser um fenômeno que proporciona muitos prejuízos para as indústrias, muitos pesquisadores desenvolveram e continuam desenvolvendo teorias com o objetivo de

explicar os mecanismos de aparecimento e propagação dos pites como forma de minimizar através de estudos esses danos.

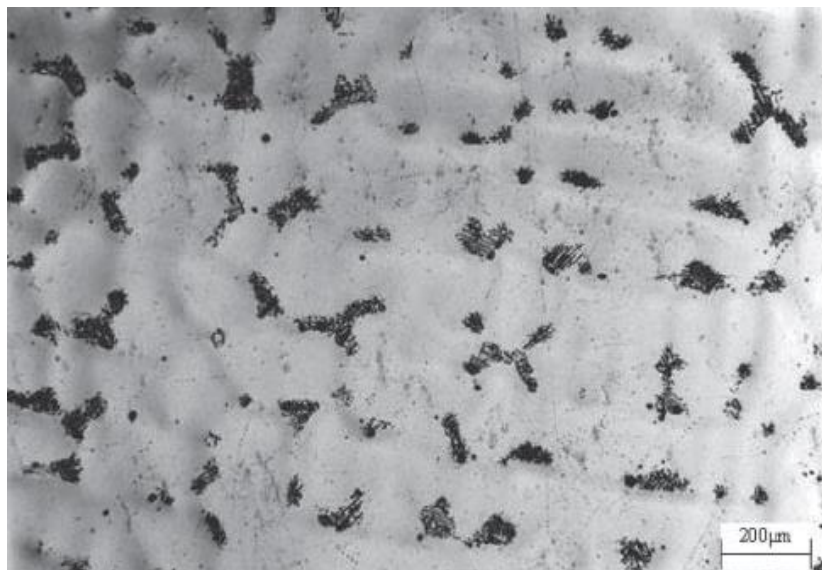
## 2.8 Trabalhos publicados envolvendo o aço inoxidável superaustenítico ASTM A744 Gr. CN3MN.

Ritoni observou que mesmo expondo o aço superaustenítico em temperaturas de solubilização 1240 °C não era possível dissolver os precipitados eutéticos formados durante a solidificação. No entanto como forma de maximizar a resistência ao impacto a solubilização deveria ser feita entre 1050 °C e 1200 °C e o alívio de tensões até 500 °C, pois acima desta temperatura causa perda da tenacidade ao impacto [16].

Koutsoukis verificou que a exposição a elevadas temperaturas 550 °C-1050 °C, favorece a precipitação de fases que afetam as excelentes propriedades mencionadas [40]. Nessas temperaturas além da fase sigma ( $\sigma$ ), formam-se também as fases chi ( $\chi$ ) e a fase de Laves, em decorrência da quantidade elevada de Mo e N existente nesses aços [22].

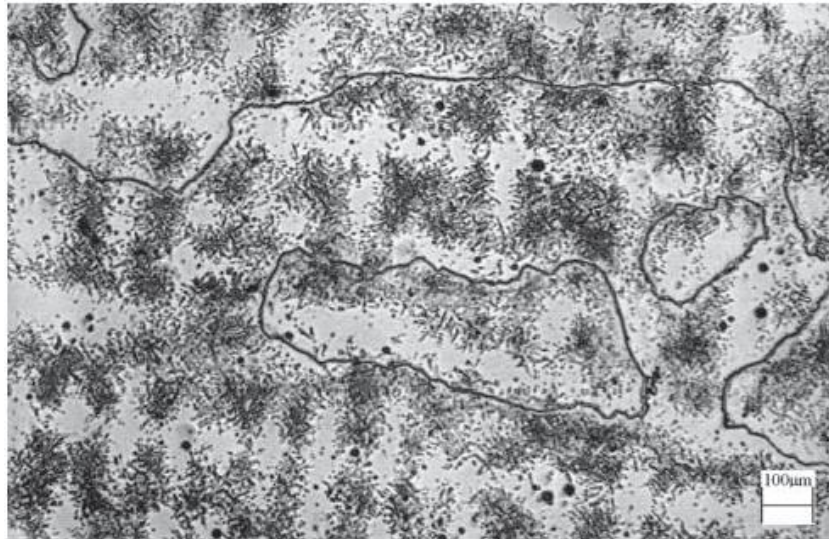
Ritoni [22] obteve após solubilização a 1170 °C precipitados dispersos pela matriz, já para a temperatura de envelhecimento de 900 °C obteve uma rede de precipitados espalhados pelo contorno dos grãos formando uma rede e na matriz austenítica, conforme pode ser observado nas figuras 17 e 18.

Figura 17 - Microscopia ótica – amostra solubilizada a 1170 °C – ataque com água régia.



Fonte: [22]

Figura 18 - Microscopia ótica – amostra envelhecida por 48 horas a 900 °C - ataque com água régia.



Fonte: [22]

Em estudos recentes Koutsoukis, observou em aços superausteníticos a formação de quatro diferentes tipos de precipitados durante os tratamentos térmicos. A fase sigma ( $\sigma$ ) se formando rapidamente em altas temperaturas nos contornos de grãos e em seguida de dentro dos grãos austeníticos, quantidade pequena da fase chi ( $\chi$ ), esta necessita de maior tempo para se formar, em temperaturas elevadas a fase metaestável se transforma em seguida na fase sigma ( $\sigma$ ), além destes foi observado a fase de Laves e  $\text{Cr}_2\text{N}$  [18]. A precipitação da fase sigma nos aços austeníticos provoca perda de tenacidade e resulta em uma matriz empobrecida de cromo e molibdênio [18].

O capítulo 3 a seguir apresenta a caracterização do material e a descrição dos métodos utilizados nesta pesquisa.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo do aço inoxidável superaustenítico ASTM 744 CN3MN foi dividido em três etapas. Foi realizada uma caracterização microestrutural, e a verificação da microdureza Vickers seguido do estudo do comportamento do aço em meio contendo CO<sub>2</sub> e 3,5% NaCl através de técnicas eletroquímicas, e novo estudo da microestrutura para verificar a influência da fase sigma na resistência a corrosão por pites . Vale ressaltar que a pesquisa foi iniciada pela construção do diagrama de fases que permitiu estabelecer as condições de tratamento térmico em que apenas a fase sigma e a austenita estejam presentes, seguido da preparação das amostras, análises metalográficas, técnicas eletroquímicas e microdureza Vickers. Os procedimentos foram realizados com os equipamentos disponíveis no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM-UFC), exceto as técnicas eletroquímicas que foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC-UFC).

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Composição química

Neste trabalho foi utilizado o aço fundido ASTM A744 Gr. CN3MN fornecido pela Empresa *Sulzer* Brasil, cuja composição é apresentada na tabela 2. O aço em estudo é classificado como um aço inoxidável superaustenítico em decorrência alto teor de cromo e molibdênio, que confere a ele um elevado valor de PRE (resistência equivalente a pite).

Tabela 2 - Composição química do aço utilizado.

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	PRE**
Norma	0,03*	2,00*	1,00*	0,04*	0,01*	20,0- 22,0	23,5- 25,5	6,0- 7,0	0,75	0,18- 0,26	≥ 40
Aço utilizado	0,019	0,88	0,69	0,02	0,006	21,98	24,84	6,35	0,01	0,23	46,6

\*Valores máximos permitidos pela norma ASTM A744 Gr CN3MN

\*\* PRE = Cr + 3.3Mo + 16N [42]

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Simulação Termodinâmica

Para obtenção do diagrama de quantificação de fases e fração volumétrica dos precipitados no aço superaustenítico ASTM A744 CN3MN foram utilizados os dados da tabela 2 no simulador termodinâmico Thermo-calc, base de dados TCFE6. A análise termodinâmica do aço em estudo foi realizada através da construção do diagrama de fases variando-se o percentual em massa do cromo em função da temperatura tendo como objetivo identificar a temperatura de solubilização onde teremos apenas a matriz e a fase sigma.

Para tanto foi utilizado o software TCW4 Thermo-Calc, este programa possibilita cálculos no equilíbrio termodinâmico, e a construção do diagrama de fases. Através do diagrama de fase pode-se perceber as fases mais estáveis em função da temperatura e composição. O resultado obtido através do Thermo-Calc é teórico e serve como base para iniciar os trabalhos pretendidos.

### 3.2.2 Análise termodinâmica

O aço analisado passou por tratamento térmico de solubilização na temperatura de 1070 °C 2h, 1200 °C 4h e 1200 °C 8h, em seguida foram feitas as observações quanto a sua modificação microestrutural e possíveis alterações quanto a resistência a corrosão, mediante a quantidade da fase sigma, presente no aço nas condições de solubilização estudadas comparando com as características apresentadas na forma como recebida.

Dessa forma foi feito uma análise comparativa que permitiu avaliar a resistência a corrosão por pite mediante a precipitação da fase sigma e quais as possíveis implicações que acarretam sobre a microdureza do material.

Tabela 3 - Tratamento térmico realizado antes da caracterização microestrutural

Temperatura (°C)	Tempo (h)
1170 °C	2
1200 °C	4
1200 °C	8

Fonte: próprio autor

As temperaturas escolhidas para o tratamento térmico tiveram como base a simulação termodinâmica obtida através do software TCW4 Thermo-Calc – disponível no LACAM e os trabalhos de Borges e Mei, [28]. Assim o material foi solubilizado nas temperaturas indicadas, com objetivo de produzir estrutura homogênea, sendo resfriado rapidamente com o intuito de evitar a precipitação de fases indesejáveis.

### ***3.2.3 Caracterização microestrutural***

A caracterização microestrutural foi realizada em três etapas distintas, conforme os procedimentos descritos a seguir.

#### ***3.2.3.1 Preparação das amostras***

A preparação metalográfica tem como objetivo revelar as fases presentes na superfície da mostra, para tanto após o corte das amostras nas dimensões 10,0 x 10,0 x 5,00 mm<sup>3</sup>, foi realizado o embutimento a quente em baquelite nas mostras tratadas termicamente a 1170 °C por 2h, 1200 °C (4h e 8h) e na amostra como recebida. Em seguida o material foi lixado com lixas de granulometria n° 80, 100, 200, 400, 600, 1200 e 2000 mesh, seguido de polimento com pasta de diamante 6µm, 3µm, 1µm, sendo lavada com álcool e secas com vapor quente, em seguida para garantir um polimento perfeito com uso de uma politriz automática foi feito polimento com sílica coloidal. Com objetivo de revelar a microestrutura do material foi realizado um ataque químico com água régia modificada (HCl, CH<sub>3</sub>COOH e HNO<sub>3</sub>, 3:1:1), nas amostras como recebida, solubilizada a 1170 °C por 2 h, 1200 °C por 4 h e 1200 °C 8h.

#### ***3.2.3.2 Caracterização microestrutural das amostras, Microscopia óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

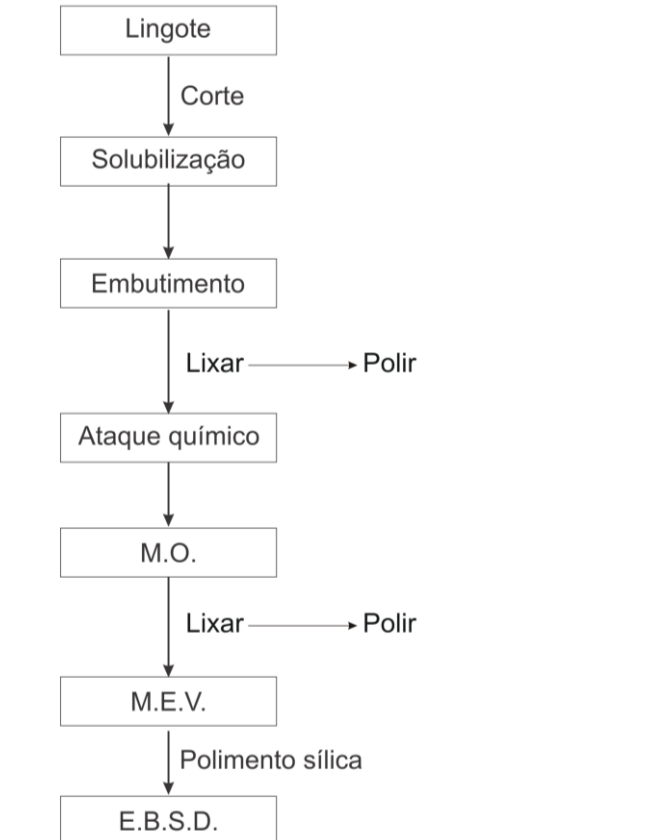
A análise metalográfica tem a finalidade de identificar as características microestruturais, revelando a microestrutura de superfície e a fase sigma, para tanto as amostras como recebida, e solubilizadas a 1170 °C por 2 h e 1200 °C por 4 h e 8h após a preparação descrita no item anterior, foram visualizadas e fotografadas utilizando um microscópio óptico da marca Olympus modelo BX51M *Olympus* modelo *BX51M* do laboratório de caracterização de materiais (LACAM) e um microscópio eletrônico de

Varredura modelo Vega XMV da marca Tescan com utilização do software Veja TC, acoplado a um sistema de microanálise química por energia dispersiva de elétrons (EDS) pelo detector EDX Bruker AXS do IPDI.

### 3.2.3.3 Análise por difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Com o intuito de identificar e quantificar a fase sigma formada durante a solidificação e que não foi dissolvida com o tratamento térmico utilizou-se a técnica de EBSD que detecta através da mudança de orientação cristalográfica. Para realização da técnica de EBSD foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura *Philips XL-30* (MEV) acoplado com uma câmera para análise de energia dispersiva de raios com a utilização do *software Tango* e auxílio da técnica X-EDX e o *software Bruker* para aquisição e análise da imagem, Oxford Instrumentos INCA. A figura 19 apresenta um diagrama com o resumo da caracterização microestrutural.

Figura 19 - fluxograma referente a caracterização microestrutural



**Fonte: próprio autor**

### **3.2.4 Microdureza Vickers**

As medidas de microdureza foram realizadas em um microdurômetro digital modelo HMV da marca Shimadzu de acordo com a norma NBRNM – ISO 6507-1[43], este método estabelece a determinação da microdureza através da micropenetração feito por um penetrador de Vickers, a carga aplicada foi de 9,8N (HVI) com tempo de penetração de 15 s conforme sugerido por Borges [28].

Foram realizadas medidas de microdureza nas amostras tratadas termicamente a 1170 °C por 2h, 1200 °C (4h e 8h) e na amostra como recebida. Foram realizadas 10 medidas para cada amostra analisada, a maior e a menor foram descartadas sendo feito a média das outras medidas, obtendo assim o resultado final para microdureza dessas amostras.

### **3.2.5 Ensaios eletroquímicos**

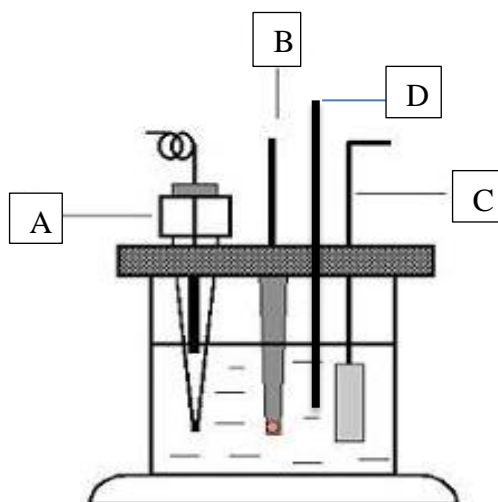
Para os ensaios eletroquímicos nas amostras de dimensões 10,0 x 10,0 x 5,00 mm<sup>3</sup>, após serem devidamente solubilizadas, foi fixado um fio de cobre na face oposta a que será exposta no eletrólito, sendo em seguida embutido em resina polimerizante, em molde de 21,0 mm de diâmetro por 15,0 mm de espessura de modo que uma face da amostra ficou exposta para a realização da análise.

Para realização dos ensaios eletroquímicos as amostras foram lixadas em lixas de granulometria 100, 220, 300, 400 e 600 mesh, após o lixamento foi aplicado uma camada de esmalte na interface entre o eletrodo e a resina como forma de evitar a corrosão por frestas. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### **3.2.5.1 Potencial de circuito aberto (OCP).**

Os ensaios foram realizados em uma célula conforme mostrado na figura 20. A amostra foi imersa em uma solução de NaCl 3,5% na presença de CO<sub>2</sub>, onde foi realizada a medição do potencial em relação ao tempo. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente, após ocorrer estabilização do pH, para garantir que o nível de CO<sub>2</sub> permaneça constante. Os dados foram obtidos através Software Nova 1.10.

Figura 20 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica: A- eletrodo de referência, B - contra eletrodo, C- Eletrodo de trabalho e D - pHmetro.



#### 3.2.5.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica

O ensaio de polarização foi realizado utilizando uma célula semelhante a apresentada na figura 21, onde o eletrodo de trabalho é a amostra do aço em estudo, o contra eletrodo foi um fio platina e o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. O ensaio foi realizado em solução de NaCl 3,5 % e borbulhamento constante de CO<sub>2</sub>. Com o objetivo de verificar a formação de pites após a corrente atingir aproximadamente 1mA/cm<sup>2</sup>, foi efetuado a reversibilidade do processo. Para realização das medidas foi utilizado um Potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC-UFC). A varredura da curva de polarização compreendeu um intervalo de -0,4V a 1V com velocidade de 1mV/s.

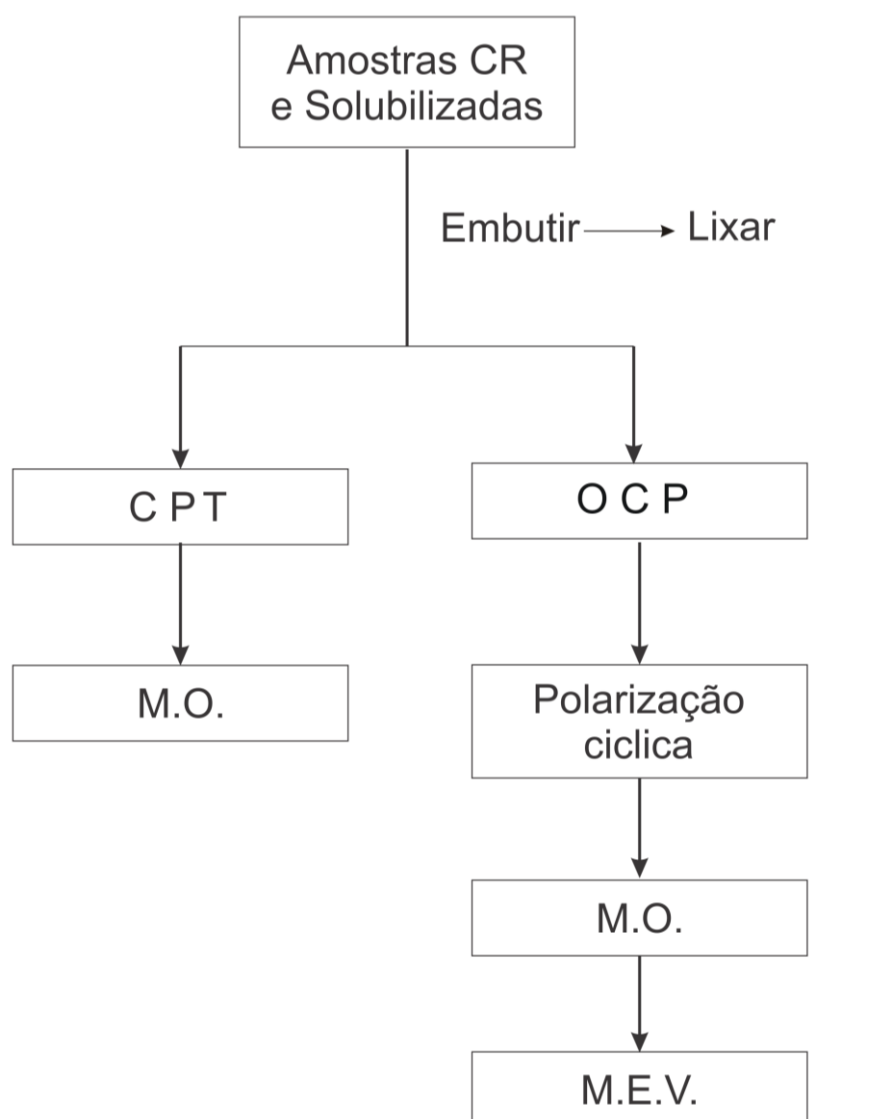
#### 3.2.5.3 Temperatura Crítica de pite (CPT)

A temperatura na qual o meio se torna susceptível a corrosão denominada Temperatura Crítica de Pites (CPT) foi realizada de acordo com a norma ASTM G150-99 [44]. Esta determina o meio de NaCl 1M, onde após aplicar um potencial de 700 mV foi observado a corrente em função do potencial, quando a corrente atingir 100 mA/cm<sup>2</sup> permanecendo constante por 60s encerra a medida a temperatura observada é a CPT. Para o aquecimento foi utilizado banho maria com controlador de temperatura.

### 3.2.6 Caracterização após ensaios eletroquímicos

Após a polarização cíclica as amostras foram fotografadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura, com objetivo de visualizarmos os pites formados. As amostras após serem submetidas a análise da temperatura crítica de pite foram observadas em um microscópio óptico Leica modelo DMI 3000M para visualização dos pites formados, sendo fotografadas em seguida. A figura 21 apresenta um diagrama com o resumo das análises eletroquímicas e caracterização microestrutural após as citadas análises.

Figura 21 - Fluxograma representativo das análises eletroquímicas e caracterização pós ensaios eletroquímicos



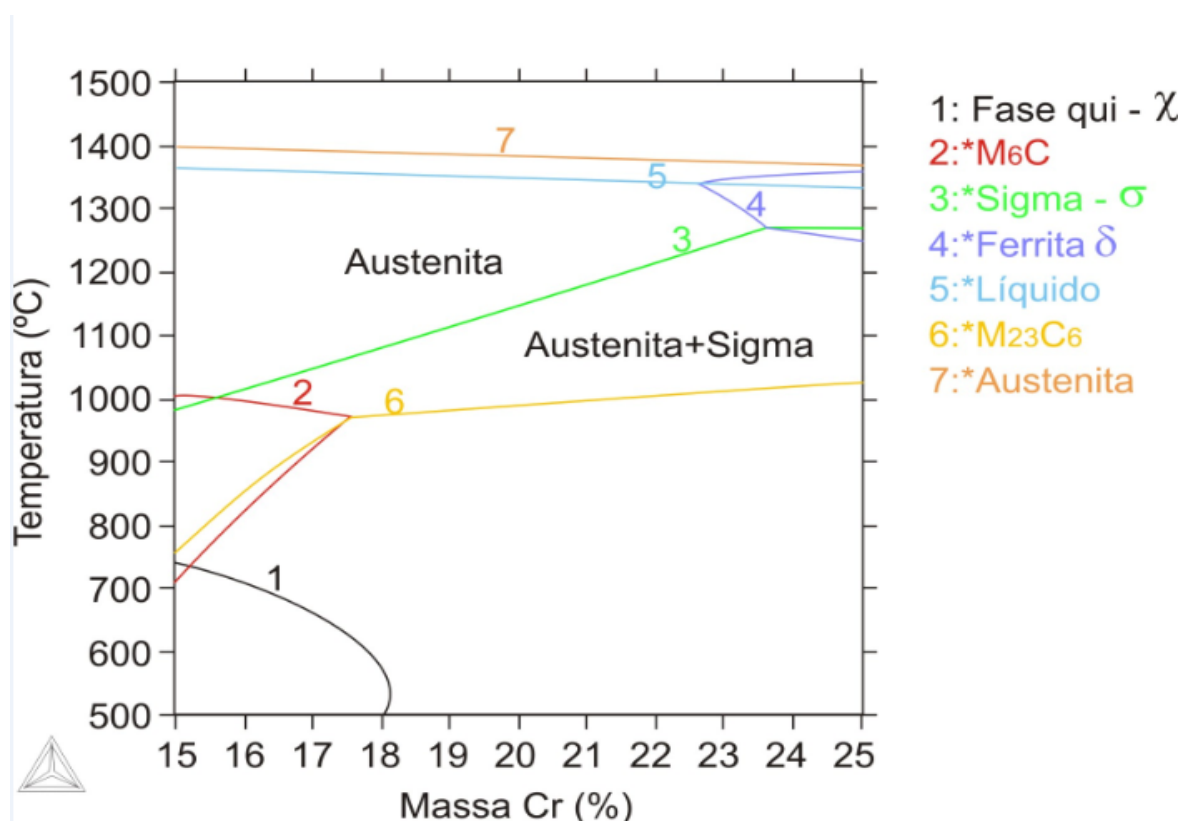
Fonte: Próprio autor

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Termodinâmica

O diagrama de fases obtido através do software Thermo-Calc utilizando os dados contidos na tabela 2 pode ser observado na figura 22. Através da simulação termodinâmica e considerando o percentual de cromo presente na mostra foi possível observar que na faixa de temperatura de 1070 °C a 1200 °C as fases estáveis são a austenita e a fase sigma, a simulação prevê ainda que o campo austenítico se encontra em temperaturas a partir de 1200 °C.

Figura 22 - Diagrama de quantificação de fases para o aço ASTM A744 CN3MN obtido por simulação pelo Thermo calc.



Fonte: Próprio autor

A tabela 4 apresenta o percentual em massa das fases secundárias para as respectivas temperaturas, permitindo assim uma melhor visualização das fases estáveis para cada temperatura.

Tabela 4 - Percentual em massa das fases secundárias obtido pela simulação do Thermo calc.

Fase →						
Temperatura (°C)	Austenita	Sigma ( $\sigma$ )	Laves	Chi ( $\gamma$ )	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Líquido
↓						
1373	0,2421	0	0	0	0	0,7579
1353	0,8398	0	0	0	0	0,1602
1214	1	0	0	0	0	0
1206	0,9960	0,0040	0	0	0	0
1176	0,9818	0,0182	0	0	0	0
1076	0,9353	0,0647	0	0	0	0
1005	0,9024	0,0975	0	0	4,98E+01	0
876	0,8412	0,1528	0,0026	0	0,0034	0
500	0,7263	0,1853	0,0840	0	0	0

Fonte: Próprio autor

## 4.2 Caracterização microestrutural da amostra

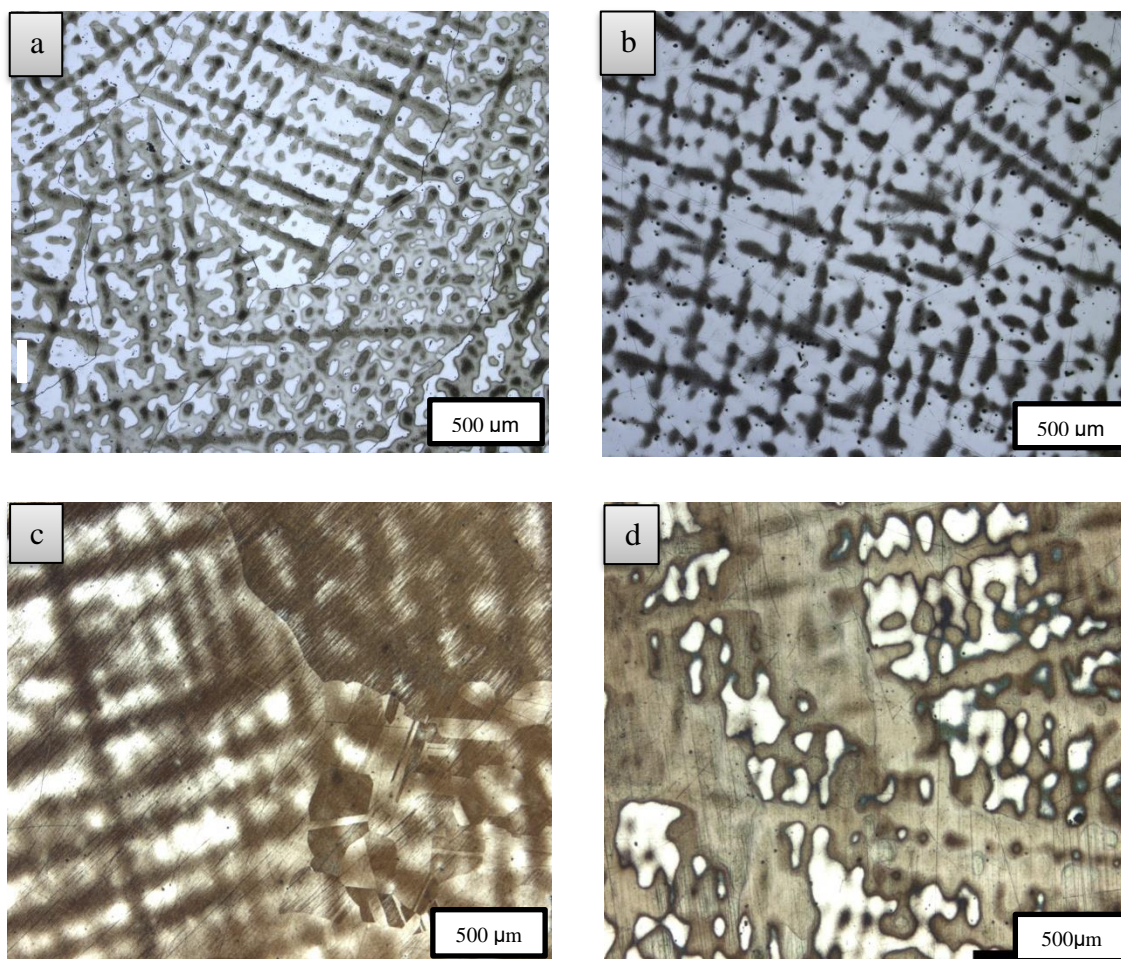
A análise microestrutural foi realizada com ataque químico com água régia modificada (HCl, HNO<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>COOH, 3:1:1). O tempo necessário para revelar a microestrutura do material foi diferenciado sendo necessário cerca de 1 minuto para o material como recebido, 2 min para a amostra solubilizada a 1170 °C por 2h, 3 min para a amostra solubilizada 1200 °C 4h e cerca de 5 minutos para a amostra solubilizada a 1200 °C 8h, mostrando que o aumento do tempo e da temperatura de solubilização aumenta o tempo necessário para o ataque do reagente, isso acontece em decorrência da amostra como recebida ser mais heterogênea apresentando portanto mais regiões anódicas facilitando assim o ataque pelo reagente, a medida que essa amostra se torna mais homogênea reduz as regiões anódicas aumentando o tempo para que ocorra o ataque do reagente.

A microestrutura do material como recebido é apresentada na figura 23 a), onde é possível observar a estrutura dendrítica que se forma durante a solidificação do material fundido. É possível observar a estrutura dendrítica para todas as condições de tratamento, a figura 23 b) mostra a microestrutura da amostra tratada a 1170 °C onde é possível observar a maior espessura das dendritas, além da segunda fase interdendrítica, este aumento das dendritas acontece também nas temperaturas 1200 °C para o tratamento de 4 horas e para o

tratamento de 8 horas como pode ser observado na a figura 23 c) e d) respectivamente. Para a amostra tratada a 1200 °C por 4 horas foi possível observar grãos austeníticos maclados.

O aumento na espessura das dendritas torna a peça mais uniforme, contribuindo assim para a melhoria de qualidades do material, conforme pode ser constatado através da polarização.

Figura 23 - Caracterização microestrutural do aço ASTM A744 CN3MN. Imagens obtidas por microscopia óptica após ataque químico com água régia modificada: a) como recebido; b) solubilizado 1170 °C 2h; c) solubilizado 1200 °C 4h; d) solubilizado 1200 °C 8h.

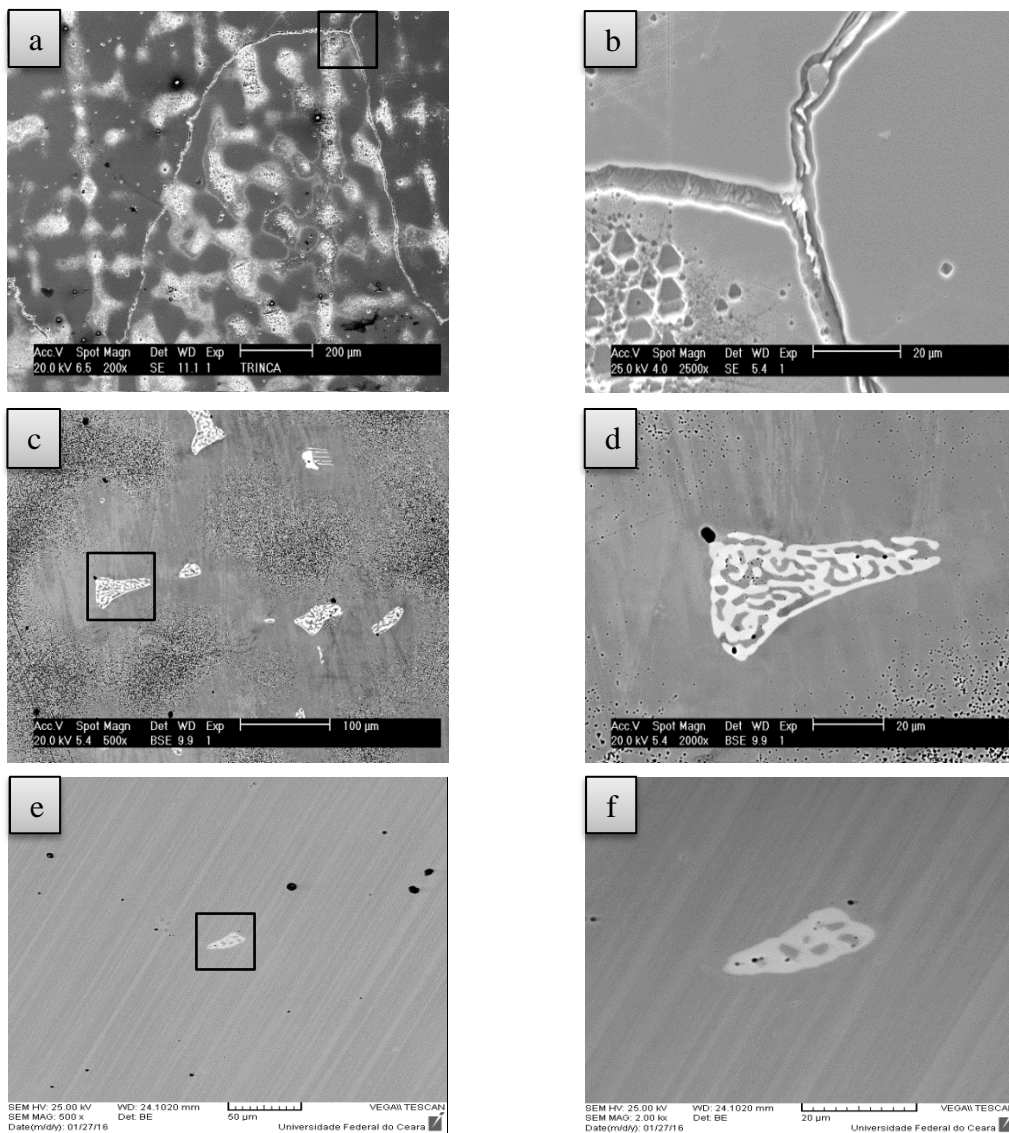


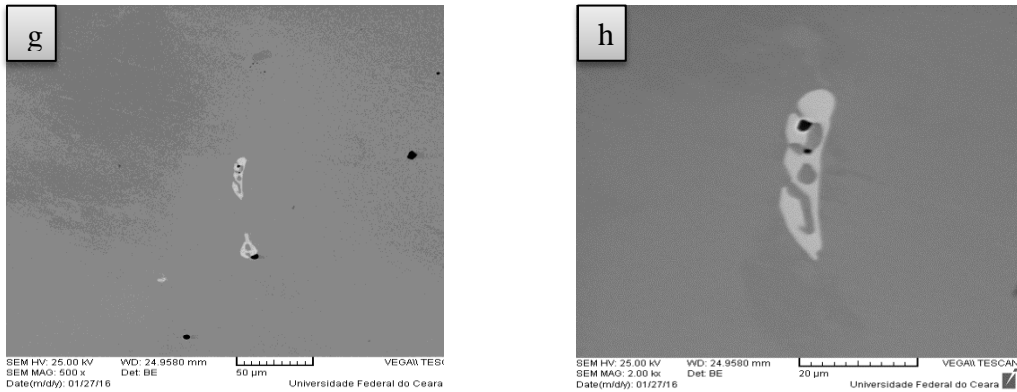
Fonte: Próprio autor

Para observação de maiores detalhes e visualização das fases presentes foi utilizado a microscopia eletrônica de varredura. Na amostra como recebida foram observados a fase sigma presente nos contornos de grão, além de outras fases deletérias dispersas na matriz figura 24 a) e b). Na mostra tratada a 1170 °C 2h foi possível observar a presença da fase sigma no interior dos grãos conforme figura 24 c) e d). Para as temperaturas de 1200 °C

4h e 1200 °C 8h foi possível identificar a presença da fase sigma conforme figura 24 e), f), g) e h) respectivamente. Assim através da microestrutura foi possível observar a solubilização das fases deletérias com o tratamento térmico a 1170 °C (2h) permanecendo presentes no material apenas a fase sigma que continua presente também no material que foi solubilizado a 1200 °C 4h e 1200 °C 8h.

Figura 24 - Caracterização microestrutural do aço ASTM A744 CN3MN. Imagens obtidas com o uso da microscopia eletrônica de varredura após ataque químico com água régia modificada. a) e b) como recebido; c) e d) solubilizado 1170 °C 2h; e) e f) solubilizado 1200 °C 4h; g) e h) solubilizado 1200 °C 8h.





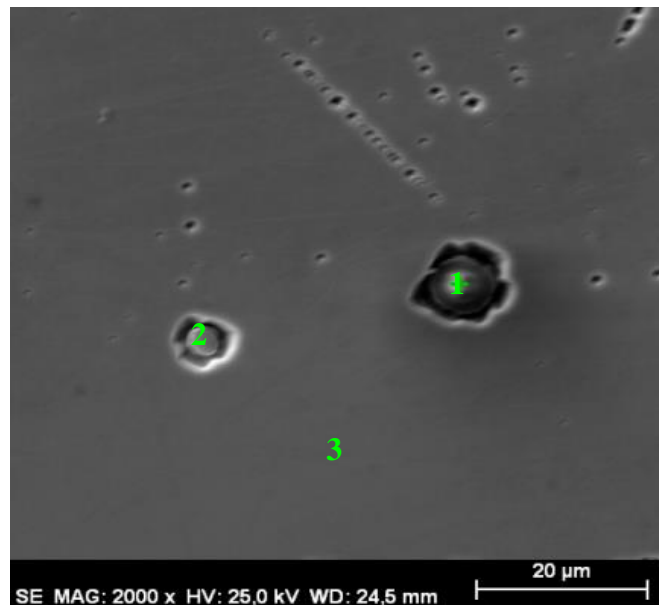
Fonte: Próprio autor

A seguir será apresentado a composição química com respectivos mapas de fase das amostras na condição como recebida e tratadas termicamente.

#### 4.2.1 Composição química e mapa de fase da amostra como recebida.

Por meio da análise química pontual utilizando a técnica de EDS com energia de 25kV, determinou-se a composição química da matriz e das fases encontradas na amostra como recebida que pode ser visualizado na figura 25.

Figura 25 - Imagem obtida com MEV da microestrutura da amostra como recebida com precipitados dispersos na matriz.



Fonte: Próprio autor

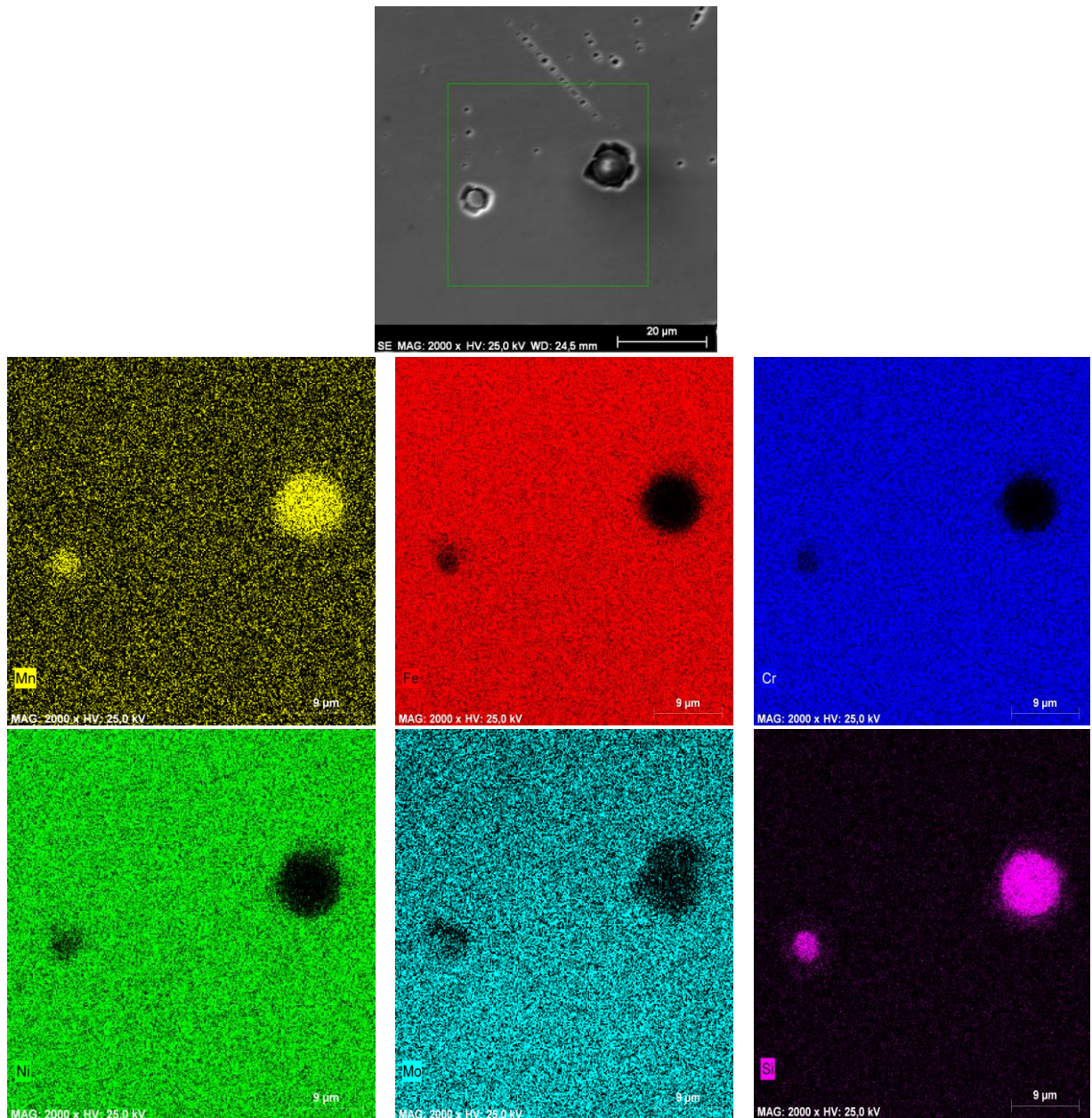
A composição química após análise via EDS por região dos pontos 1, 2 e 3 obtidos na amostra como recebida indicados na figura 25 estão apresentados na tabela 5. Para melhor visualização obteve-se por meio da análise de EDS o mapa da composição química das fases encontradas que pode ser visualizado na figura 26. Através da composição química foi possível observar diferença da matriz (ponto 3) e os demais pontos analisados, onde no ponto 1 ocorreu a redução significativa de ferro, cromo e molibdênio e o acréscimo de manganês alumínio e silício, provavelmente essa quantidade significativa de silício seja decorrente do molde de areia durante o processo de fundição, já para o ponto 2 embora tenha ocorrido uma redução de cromo e molibdênio o aumento de silício, manganês e alumínio não são tão expressivos, levando a acreditarmos se tratar de fases diferentes por apresentarem composição química específica, conforme pode ser observado na tabela 5.

Tabela 5 - Composição química via EDS % em peso das regiões 1, 2 e 3 indicadas na figura 25.

Ponto da análise	1	2	3
Elemento	% peso	% peso	% peso
Ferro	3,89	24,97	43,77
Cromo	4,45	16,73	21,35
Molibdênio	3,16	6,58	9,18
Níquel	1,74	10,69	21,88
Silício	31,14	16,77	0,59
Alumínio	15,69	7,93	0,23
Titânio	2,12	1,14	0,67
Manganês	32,63	13,90	1,82
Cálcio	5,16	1,27	0,51

Fonte: próprio autor

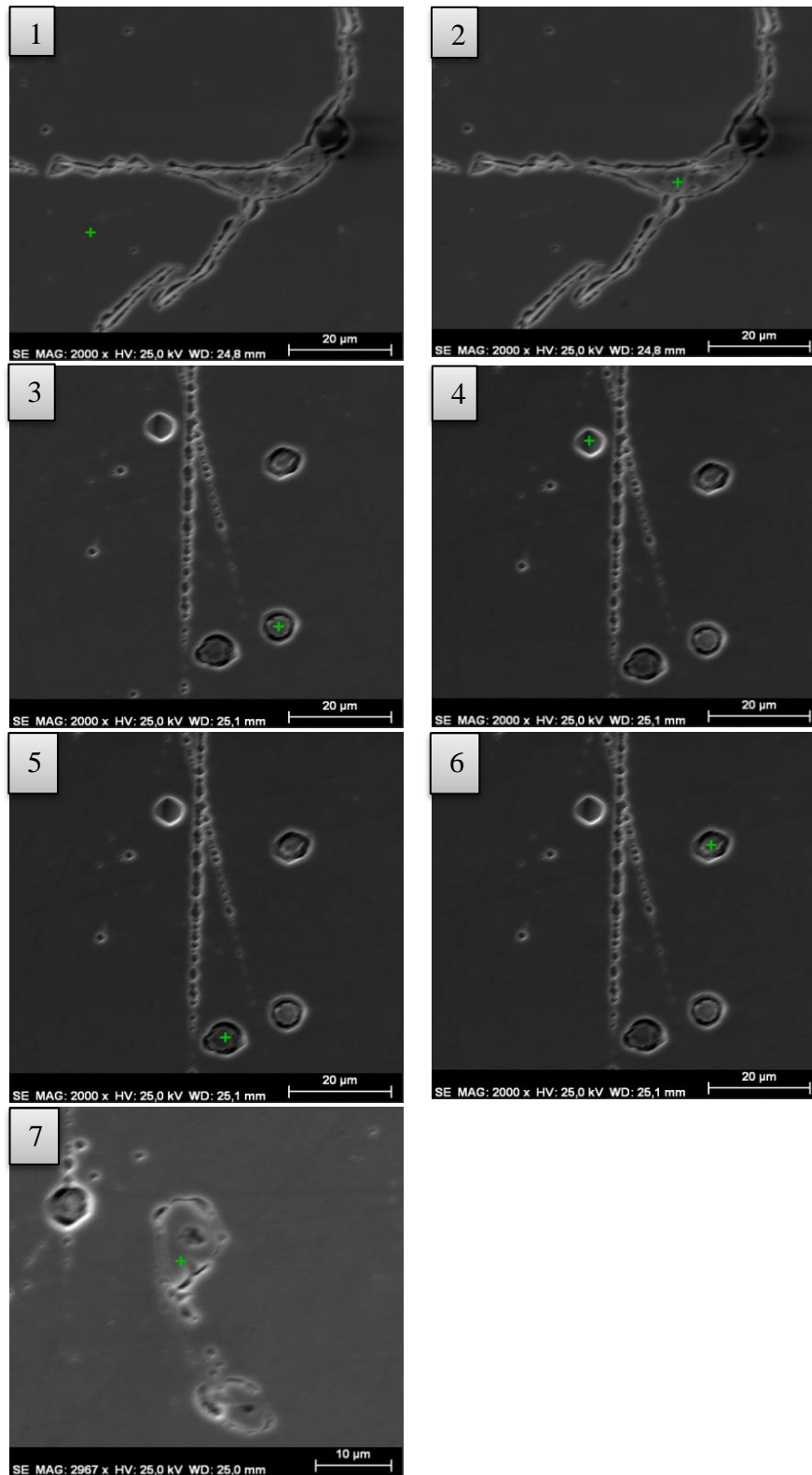
Figura 26 - Mapa representativo da composição química para uma das fases encontrada na amostra como recebida.



Fonte: Próprio autor

Utilizando a técnica de EDS foi possível ainda observar na amostra como recebida diferentes precipitados, que são apresentados na figura 27, com respectivo espectro do ponto analisado. A tabela 6 apresenta a composição química das fases observadas, sendo possível afirmar que durante o processo de fundição possivelmente o resfriamento proporcionou a formação destas fases indesejáveis.

Figura 27 - Fases deletérias obtido com EDS para a amostra como recebida do aço inoxidável ASTM 744 CN3MN.



Fonte: Próprio autor

A composição química após análise de EDS por região dos pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 obtidos na amostra como recebido indicados na figura 27 estão especificados na tabela 6. Os precipitados apresentam diferenças nas composições químicas levando a inferir que se tratam de precipitados diferentes uma vez que estas apresentam composições definidas, de forma que através desta análise foi possível identificar a heterogeneidade da peça na condição como recebida. Vale ressaltar que nos pontos 3, 5, 6 o teor expressivo de silício provavelmente seja decorrente de inclusões presentes no material.

Tabela 6 - Composição química das fases encontradas via EDS % em peso da região 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 indicada na figura 27.

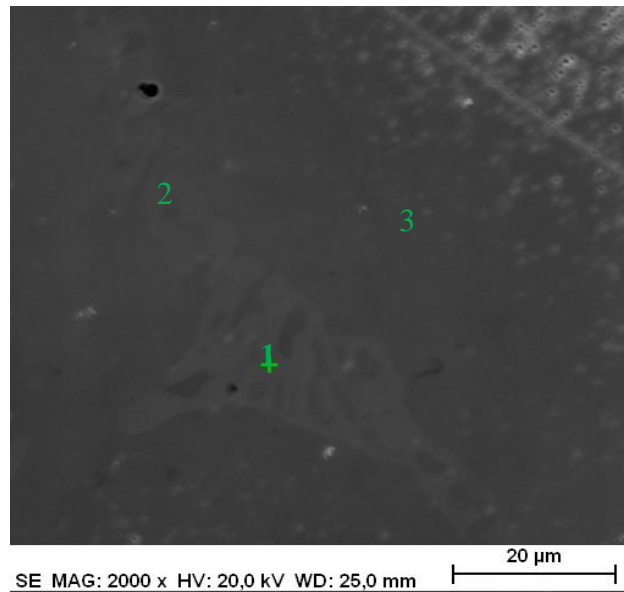
Ponto da análise	1	2	3	4	5	6	7
Elemento	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso
Ferro	45,20	39,37	19,54	50,57	9,21	28,32	36,77
Cromo	22,95	27,41	14,83	24,35	14,28	18,71	24,13
Molibdênio	8,30	18,38	4,02	2,83	4,03	1,47	21,17
Níquel	22,90	14,04	7,84	22,18	3,13	11,03	14,07
Silício	0,66	0,82	25,77	0,08	28,05	13,35	0,75
Alumínio	-	-	7,94	-	10,12	5,32	0,33
Titânio	-	-	1,55	-	2,50	1,76	0,66
Manganês	-	-	17,80	-	28,67	18,46	1,62

Fonte: Próprio autor

#### **4.2.2 - Composição química e mapa de fase da amostra solubilizada a 1170 °C por 2h.**

Por meio da análise química pontual utilizando a técnica de EDS com energia de 25kV, determinou-se a composição química da matriz e das fases encontrados na amostra solubilizada a 1170 °C por 2 horas que pode ser visualizado a seguir na figura 28.

Figura 28 - Imagem obtida com MEV da microestrutura da amostra solubilizada a 1170 °C por 2h com precipitados dispersos na matriz.



Fonte: Próprio autor

A composição química após análise via EDS por região dos pontos 1, 2 e 3 obtidos na amostra solubilizada a 1170° C por 2 horas indicados na figura 28 estão especificado na tabela 7, para melhor visualização obteve-se ainda através do EDS o mapa da composição química das fases encontradas que pode ser visualizado na figura 29. Na tabela 7, observa-se o aumento mais acentuado do teor de molibdênio da fase sigma (pontos 1 e 2) em relação a austenita (ponto 3) e um aumento embora menor do teor de cromo observados posteriormente através do mapa de fases figura 29, além disso foi possível observar a redução de Fe e Ni nos pontos 1 e 2. De acordo com Padilha [9] a fase sigma pode apresentar diferentes composições para diferentes tipos de aços, além de morfologias variáveis.

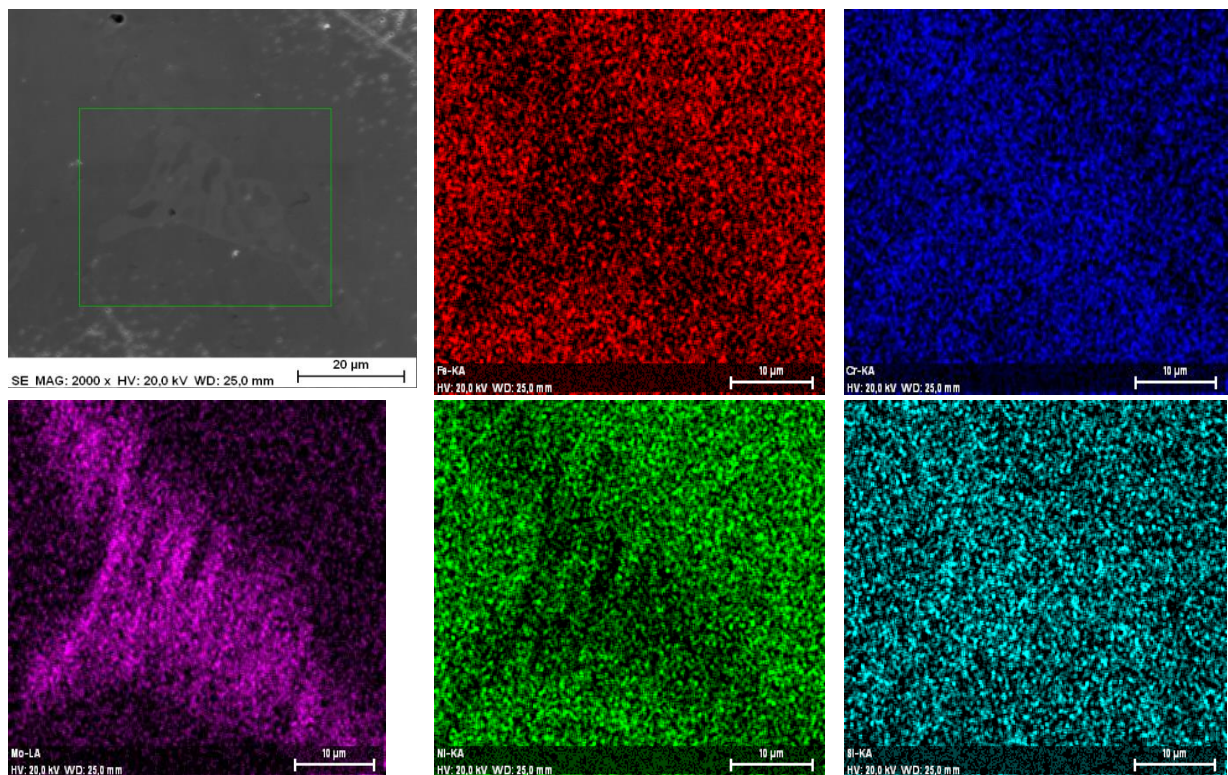
É importante que o supraustenítico apresente apenas a austenita sem a presença das fases secundárias, no entanto, quando exposto a altas temperaturas ocorre a formação da fase sigma, rica em cromo e molibdênio, além de outras fases, estas reduzem a quantidade de cromo e molibdênio nas regiões adjacentes a sua formação [45] tornando o material mais susceptível a ataques corrosivos. Para a amostra solubilizada a 1170 °C foi possível observar uma redução considerável das fases deletérias observadas anteriormente na amostra como recebida, no entanto, a fase sigma continua presente conforme a composição química obtida pela técnica EDS tabela 7 e confirmado com EBSD figura 30.

Tabela 7 - Composição química via EDS apresentando % em peso das regiões 1, 2, e 3 indicadas na figura 28.

Ponto da análise	1	2	3
Elemento	% peso	% peso	% peso
Ferro	35,47	36,02	44,74
Cromo	27,50	27,90	22,56
Molibdênio	23,15	22,93	9,02
Níquel	12,90	12,95	22,80
Silício	0,98	0,99	0,88

Fonte: Próprio autor

Figura 29 - Mapa representativo da composição química para a fase encontrada na amostra solubilizada a 1170 °C por 2h.

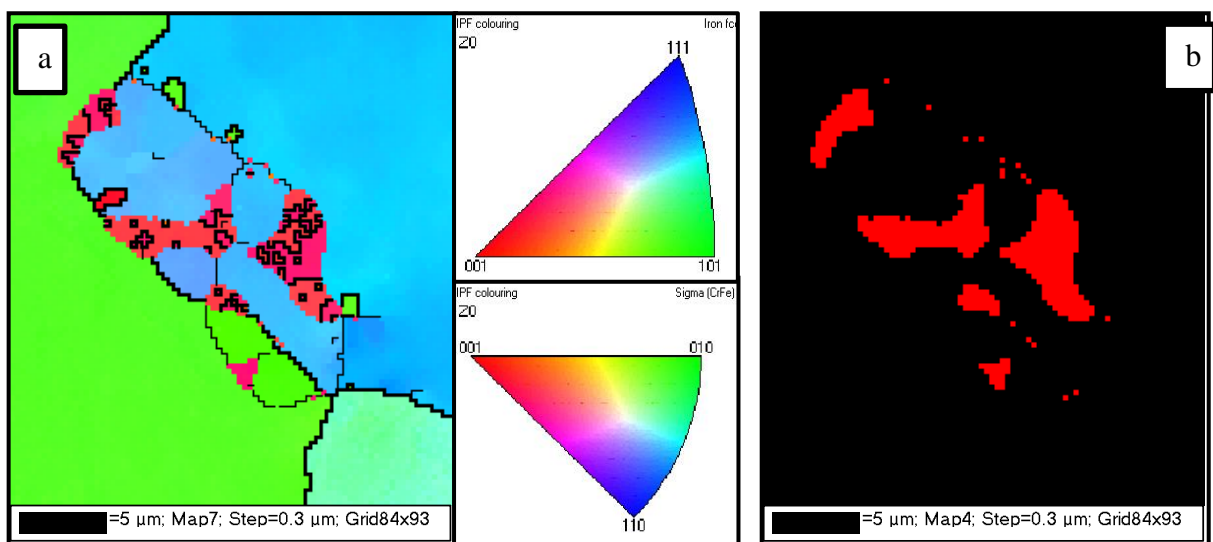


Fonte: Próprio autor

A Figura 30 mostra o mapa de orientação cristalográfica e de fases, obtido pela técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) que permite a análise da orientação individual de grãos. Para as fases austenita e sigma na amostra solubilizada a 1170 °C por 2h nota-se, pela Figura 30(a), a presença da fase sigma (coloração vermelha) próxima a grãos austeníticos (coloração azul e verde) com orientação (111) e (101). A fase sigma, por sua vez, apresenta

orientação (001). Observa-se ainda através da figura 30 (b), a quantificação das fases sigma e austenita, na região analisada, obteve-se aproximadamente 93% de austenita e 7 % de sigma, confirmando assim a presença da fase sigma para a composição química antes verificada pela técnica EDS apresentada na figura 28 e tabela 7. Outro fator que observamos é a presença dessa fase na junção tripla de grãos que está em acordo com as informações encontradas na literatura, Padilha [9].

Figura 30 - Mapa de (a) contraste por orientação cristalográfica com figuras de polo inversa para estrutura CFC (superior) e TCC (inferior), e (b) fases para as fases austenita (preto) e sigma (vermelho) para a condição solubilizada a 1170 °C por 2h.

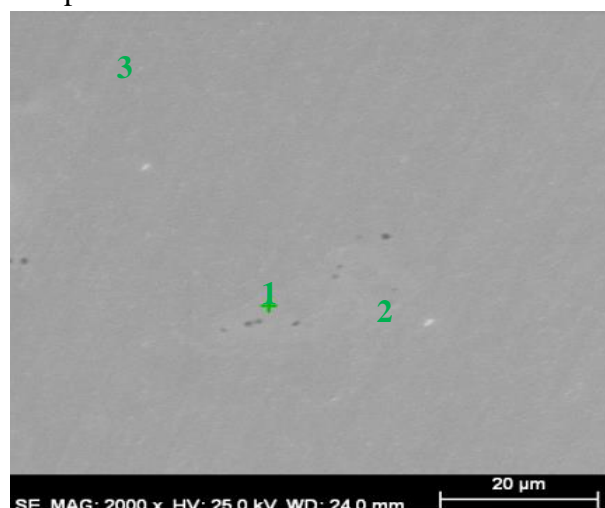


Fonte: Próprio autor

#### 4.2.3 - Composição química e mapa de fase da amostra solubilizada a 1200 °C por 4h.

Por meio da análise química pontual utilizando a técnica de EDS com energia de 25kV, determinou-se a composição química da matriz e da fase encontrada na amostra solubilizada a 1200 °C por 4 horas que pode ser visualizado na figura 31.

Figura 31 - Imagem obtida com MEV da microestrutura da amostra solubilizada a 1200 °C por 4h com precipitados dispersos na matriz.



Fonte: Próprio autor

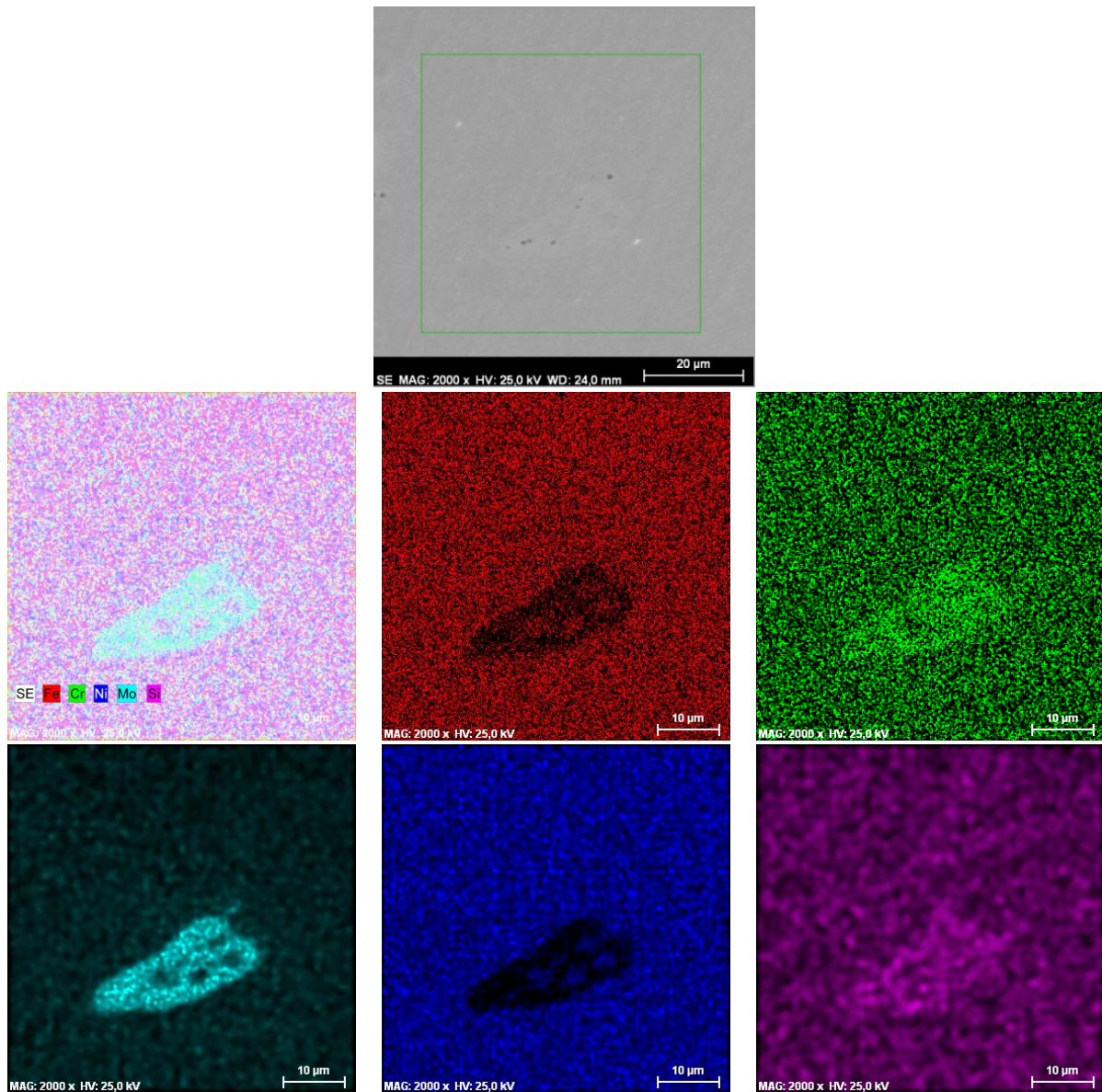
A composição química após análise via EDS por região dos pontos 1, 2 e 3 obtidos na amostra solubilizada a 1200 °C por 4 horas indicados na figura 31 estão apresentados na tabela 8 para melhor visualização obteve-se ainda através do EDS o mapa da composição química das fases encontradas que pode ser visualizado na figura 32. Neste foi possível observar, um aumento significativo do teor de molibdênio assim como ocorreu um aumento de teor de cromo e a redução do teor de níquel e ferro levando a acreditarmos se tratar da fase sigma, uma vez que a composição está muito próxima da composição encontrada para a amostra solubilizada a 1170 °C e que já foi confirmada por EBSD. O aumento dos elementos químicos molibdênio e cromo assim como a redução do níquel e ferro pode ser facilmente observado através do mapa de fases visualizados na figura 32.

Tabela 8 - Composição química via EDS apresentando % em peso das regiões 1, 2 e 3 indicadas na figura 31.

Ponto da análise	1	2	3
Elemento	% peso	% peso	% peso
Ferro	37,31	36,96	47,52
Cromo	27,19	28,09	22,09
Molibdênio	22,36	22,27	7,84
Níquel	12,45	12,00	21,89
Silício	0,69	0,68	0,65

Fonte: Próprio autor

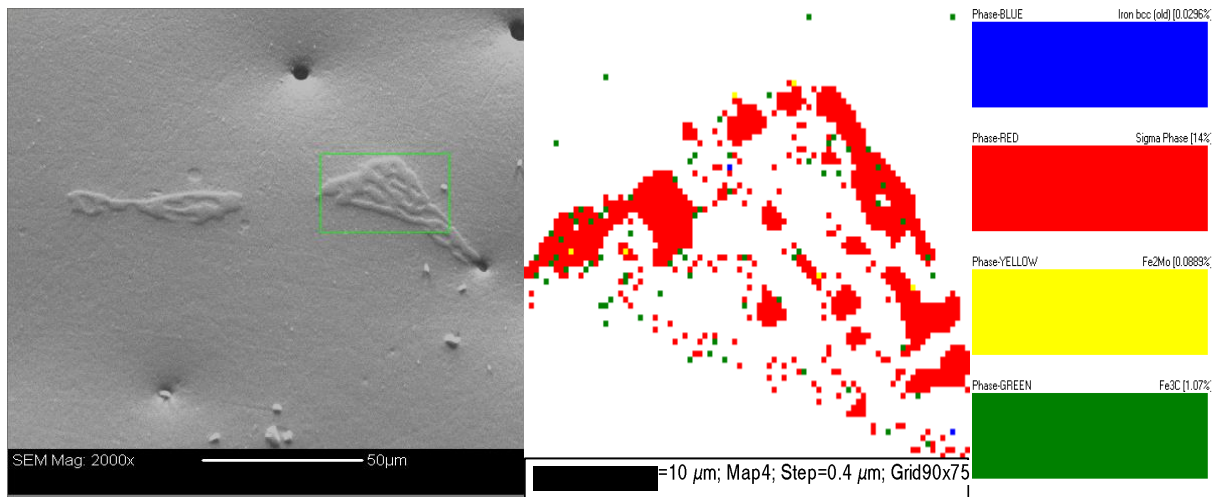
Figura 32 - Mapa representativo da composição química para a fase encontrada na amostra solubilizada a 1200 °C por 4h.



Fonte: Próprio autor

A Figura 33 mostra o mapa de orientação cristalográfica e de fases, obtido pela técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) que permite a análise da orientação individual de grãos na amostra solubilizada a 1200 °C por 4h. Nota-se, pela figura 33 a presença da fase sigma (coloração vermelha), na região analisada, o aumento da temperatura de solubilização promoveu o aumento da fase sigma, obtendo-se 14 % de sigma, confirmando assim aumento da fase sigma em relação a amostra solubilizada a 1170 °C.

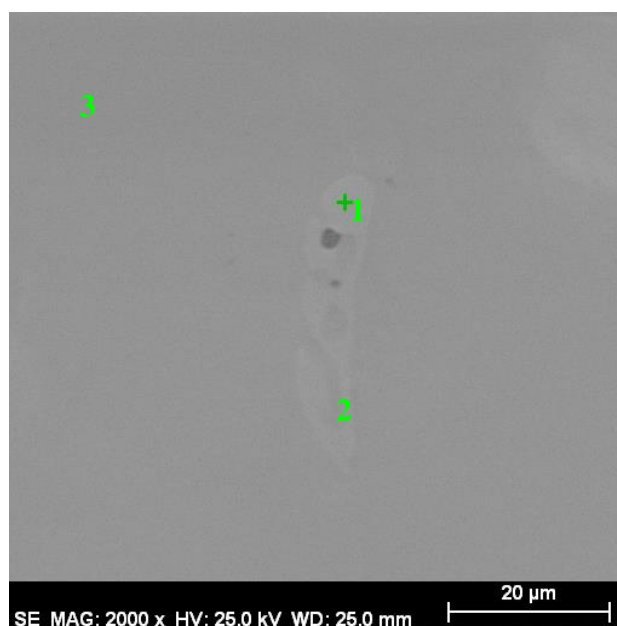
Figura 33 - Mapa de contraste por orientação cristalográfica para a fase sigma (vermelho) para a condição solubilizada a 1200 °C por 4h.



#### 4.2.4 - Composição química e mapa de fase da amostra solubilizada a 1200 °C por 8h.

Por meio da análise química pontual utilizando a técnica de EDS com energia de 25kV, determinou-se a composição química da matriz e do precipitado encontrado na amostra solubilizada a 1200 °C por 8 horas que pode ser observado a seguir na figura 34. Assim como na amostra solubilizada a 1170 °C por 2h e na amostra solubilizada a 1200 °C por 4 horas, foi possível observar para a amostra 1200 °C por 8 horas o aumento no teor de molibdênio e teor de cromo e a redução no teor de níquel e ferro, levando a inferir se tratar da fase sigma. O aumento dos elementos químicos molibdênio e cromo assim como a redução do níquel e ferro pode ser facilmente observado através do mapa de fases visualizados na figura 35.

Figura 34 - Imagem obtida com MEV da microestrutura da amostra solubilizada a 1200 °C por 8h com precipitados dispersos na matriz.



Fonte: Próprio autor

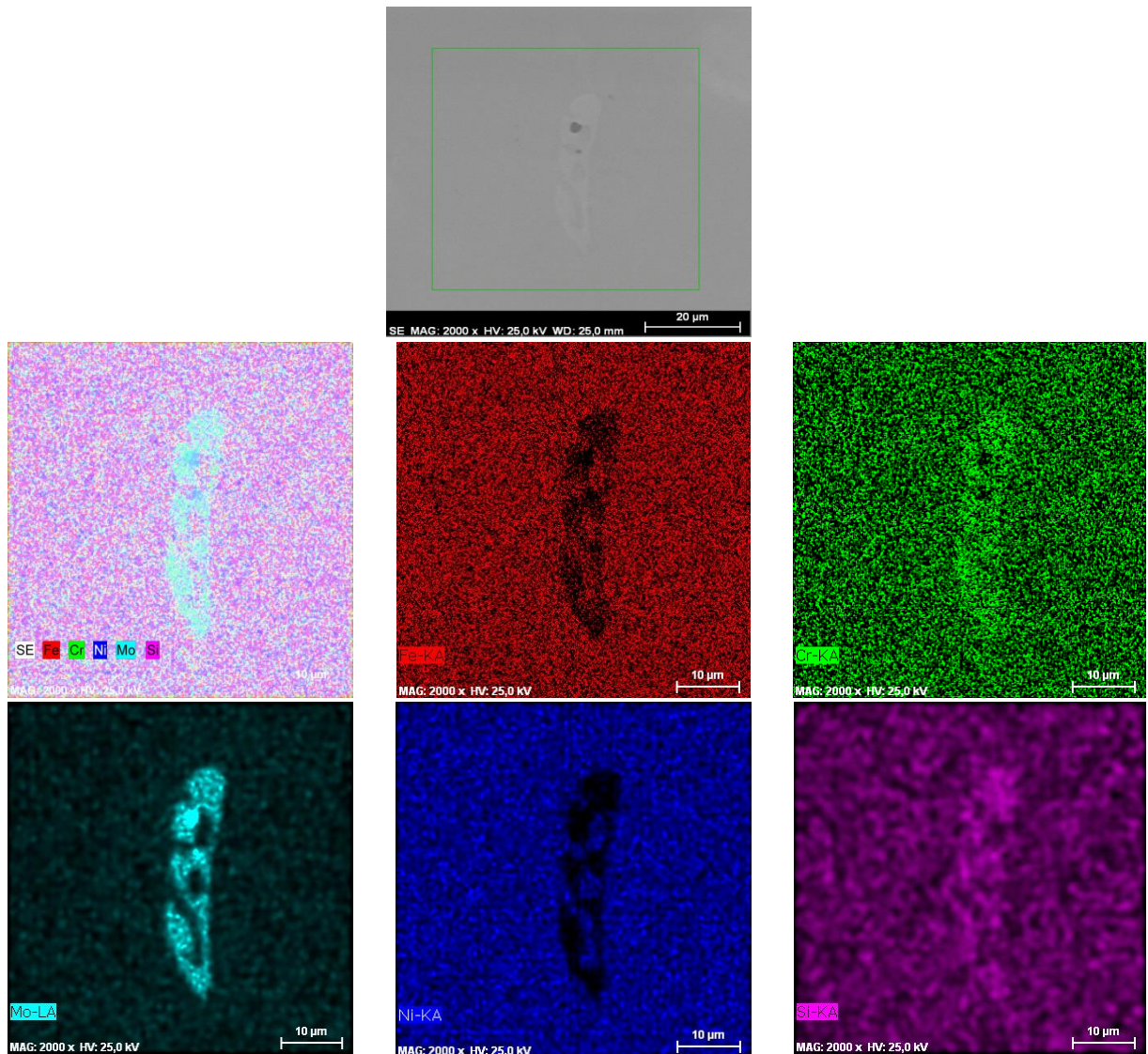
A composição química após análise via EDS por região dos pontos 1, 2 e 3 obtidos na amostra solubilizada a 1200 °C por 8 horas indicados na figura 34 estão especificados na tabela 9 para melhor visualização obteve-se ainda por meio da técnica EDS o mapa da composição química das fases encontradas que pode ser visualizado na figura 35.

Tabela 9 - Composição química via EDS apresentando % em peso das regiões 1, 2 e 3 indicadas na figura 34.

Ponto da análise	1	2	3
Elemento	% peso	% peso	% peso
Ferro	36,48	36,35	45,84
Cromo	27,60	28,35	22,36
Molibdênio	22,58	22,59	8,55
Níquel	12,24	12,01	22,61
Silício	0,75	0,70	0,64

Fonte: Próprio autor

Figura 35 - Mapa representativo da composição química para a fase encontrada na amostra solubilizada a 1200 °C por 8h.



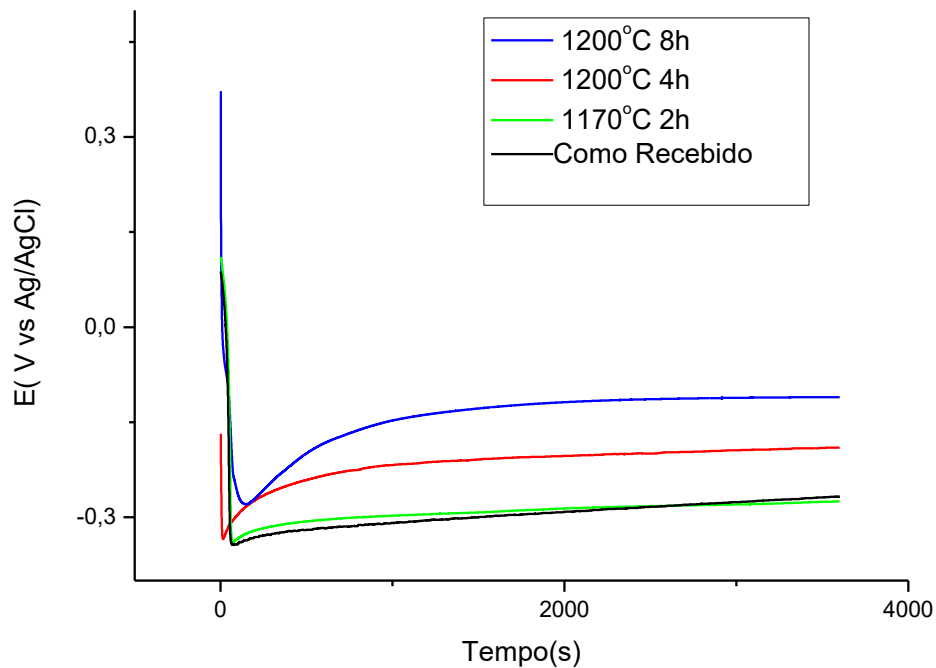
Fonte: Próprio autor

Através da caracterização microestrutural foi possível observar que o processo de solubilização a que o material foi submetido promove a dissolução de fases deletérias encontradas no material como recebido, no entanto com o aumento da temperatura de 1170 °C para 1200 °C ocorre um aumento da fração volumétrica da fase sigma. As diferenças na microestrutura no que diz respeito as fases encontradas assim como a fração volumétrica, acarretará mudanças nas propriedades dos materiais (resistência a corrosão e microdureza) que poderão ser negativas, conforme apresentado nas seções seguintes.

### 4.3 Potencial de circuito aberto (OCP)

Na figura 36 é apresentado o monitoramento do potencial de circuito aberto ( $E_{oc}$ ) das amostras como recebida e das amostras tratadas termicamente. Inicialmente ocorre a queda do potencial para todas as amostras, quanto ao potencial de estabilização a amostra como recebida apresenta comportamento semelhante a amostra solubilizada a 1170 °C mostrando que essa temperatura de tratamento embora altere a microestrutura não acarreta inicialmente aumento da nobreza do material. Com o aumento da temperatura e do tempo de solubilização ocorreu um aumento do potencial de estabilização para valores mais positivos indicando que ocorreu alteração dos processos eletroquímicos na superfície do eletrodo. A amostra solubilizada a 1200 °C por 8h apresenta estabilidade em potenciais mais nobres do que a amostra solubilizada a 1200 °C por 4 h.

Figura 36 - Curva comparativa de potencial de circuito aberto obtido para o aço inoxidável superaustenítico ASTM 744 CN3MN na condição: como recebido, solubilizado a 1170 °C por 2h, solubilizado a 1200 °C por 4h e solubilizado a 1200 °C por 8h.



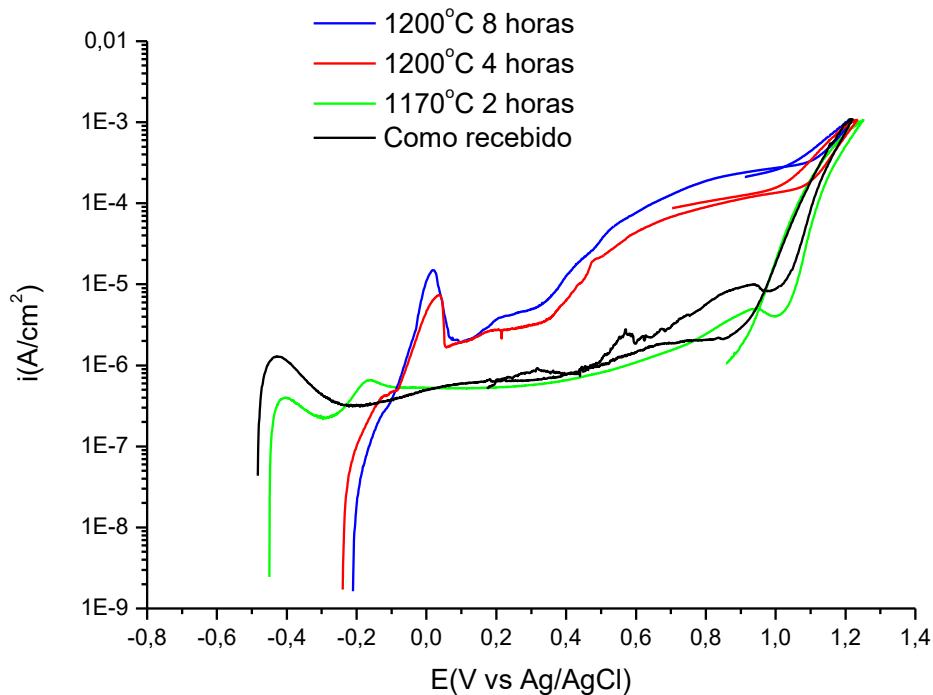
Fonte: próprio autor.

#### 4.4 Polarização Cíclica

A figura 37 apresenta as curvas de polarização cíclica para as amostras solubilizadas a 1170 °C (2h), 1200 °C (por 4h e 8h) e amostra como recebida. As amostras foram imersas em um eletrólito de NaCl 3,5% com borbulhamento constante de CO<sub>2</sub>, a reação foi iniciada quando ocorreu estabilização do pH como forma de garantir a concentração constante de CO<sub>2</sub> em solução, a taxa de varredura de potencial foi de 1mV/s e a corrente retornando em 1mA. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de Ag/AgCl e como contra eletrodo utilizou-se um fio de platina.

Observando as curvas obtidas podemos perceber o bom comportamento de resistência a corrosão por pite do aço estudado dentro das condições de ensaio utilizadas, pois não foi observado histerese positiva, sendo um indicativo da inexistência de pites. Embora a amostra como recebida e a amostra tratada a 1170 °C por 2h apresente potencial de corrosão menos nobre do que as amostras solubilizadas a 1200 °C (4h e 8h) é possível observar para as duas condições (como recebida e tratada a 1170 °C por 2h) a região de passivação que comprova a formação de um filme protetor na superfície do material [46]. Para as amostras solubilizadas a 1200 °C (4h e 8h) embora apresente potencial de corrosão em valores mais positivos não foi possível observar a região de passivação, provavelmente a sensitização do material interfira na formação do filme passivo. Nas regiões em torno do precipitado rico em cromo e molibdênio ocorre a dissolução da matriz, ocasionando possivelmente o aumento da corrente. Não foi possível observar a ocorrência de pite em nenhuma das amostras.

Figura 37 - Curva de polarização cíclica comparativa das amostras: como recebida, solubilizada 1170 °C 2h, solubilizada 1200 °C 4h e solubilizada 1200 °C 8h.



Fonte: próprio autor.

A significativa resistência à corrosão por pites observada para o aço estudado pode ser atribuída aos elementos de liga cromo e molibdênio que estão presentes em alta quantidade, a menor nobreza do aço como recebido provavelmente se deve a quantidade de fases deletérias presentes no mesmo, conforme foi observado nas micrografias visualizadas anteriormente. Para o aço solubilizado a 1170 °C por 2h foi observado, pela composição química feita através da técnica EDS figura 28 e confirmado pelo EBSD figura 30, a presença da fase sigma. A presença dessa fase reduz a resistência a corrosão pelo empobrecimento de cromo e molibdênio na matriz através do processo de sensibilização fato constatado através da polarização cíclica onde foi confirmado a menor nobreza através do potencial de corrosão da amostra em relação a condição 1200 °C por 4h 1200 °C por 8h. Embora a cinética de precipitação da fase sigma seja lenta [47, 48] por depender da difusão dos elementos formadores (Fe, Cr e Mo) [49], o processo de solubilização para as condições 1200 °C por 4h 1200 °C por 8h promoveu um aumento da quantidade da fase sigma, o que justifica o aumento da corrente em relação as amostra solubilizada a 1170 °C por 2 horas de forma que a

sensitização tornou o material menos nobre para a condição solubilizada em maior temperatura.

#### 4.5 Caracterização microestrutural após polarização cíclica

Após a polarização cíclica, com o auxílio do MEV, as amostras foram fotografadas onde foi possível observar a dissolução da matriz em torno de precipitados com composição diferente da matriz para as condições em que a amostra foi solubilizada, na amostra como recebida observa-se a dissolução do precipitado, as imagens podem ser visualizadas nas figuras 38, 39, 40 e 41. Não houve visualização de pites em nenhuma das condições trabalhadas.

Figura 38 - Micrografia pós polarização cíclica evidenciando a dissolução de precipitados na amostra como recebida.



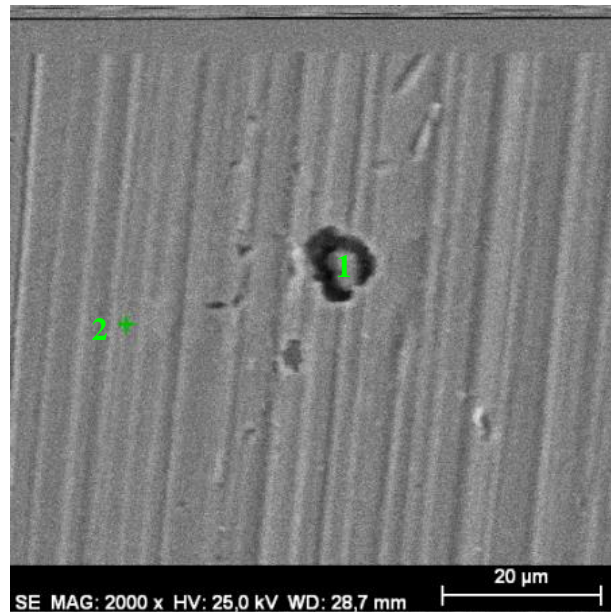
Fonte: próprio autor.

Tabela 10 - Composição química via EDS % em peso das regiões 1, 2 e 3 obtidas após polarização cíclica da amostra como recebida indicadas na figura 38.

Ponto da análise	1	2	3
Elemento	% peso	% peso	% peso
Ferro	47,09	46,08	43,24
Cromo	26,50	22,79	19,90
Molibdênio	2,34	7,57	7,78
Níquel	24,07	22,92	26,25
Silício	-	0,63	1,04
Alumínio	-	-	1,80

Fonte: próprio autor.

Figura 39 - Micrografia pós polarização cíclica evidenciando a dissolução de matriz em torno do precipitado na amostra solubilizada a 1170 °C por 2 h.



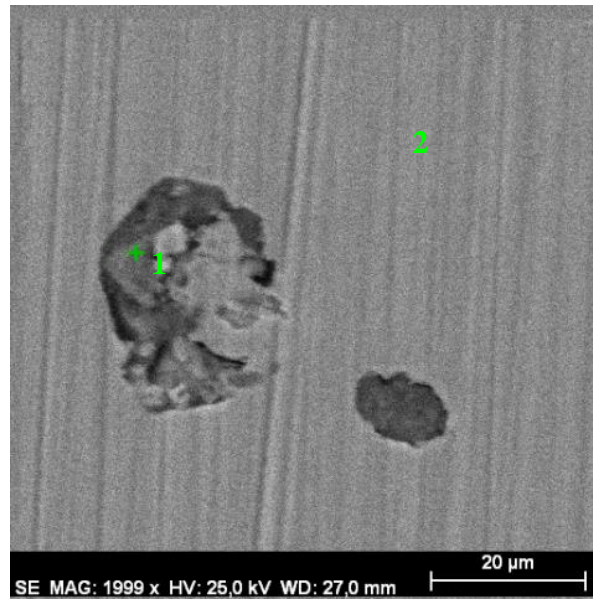
Fonte: próprio autor.

Tabela 11 - Composição química via EDS % em peso das regiões 1 e 2, obtidas após polarização cíclica da amostra solubilizada a 1170 °C por 2h, indicadas na figura 39.

Ponto da análise	1	2
Elemento	% peso	% peso
Ferro	19,44	46,08
Cromo	65,23	22,45
Molibdênio	5,67	8,70
Níquel	5,58	21,76
Silício	6,22	0,72

Fonte: próprio autor.

Figura 40 - Micrografia pós polarização cíclica evidenciando a dissolução da matriz em torno de precipitados na amostra solubilizada a 1200 °C por 4 h.



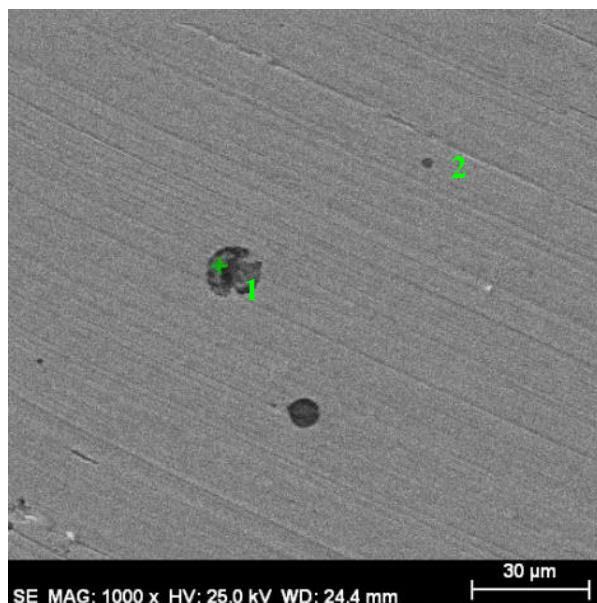
Fonte: próprio autor.

Tabela 12 - Composição química via EDS % em peso das regiões 1 e 2, obtidas após polarização cíclica da amostra solubilizada a 1200 °C por 4h, indicadas na figura 40.

Ponto da análise	1	2
Elemento	% peso	% peso
Ferro	8,04	45,46
Cromo	71,02	22,15
Molibdênio	3,06	8,39
Níquel	2,15	23,08
Silício	2,67	0,70

Fonte: próprio autor

Figura 41 - Micrografia pós polarização cíclica evidenciando a dissolução da matriz em torno de precipitados na amostra solubilizada a 1200 °C por 8h.



Fonte: próprio autor.

Tabela 13 - Composição química via EDS % em peso das regiões 1 e 2, obtidas após polarização cíclica da amostra solubilizada a 1200 °C por 8h, indicadas na figura 41.

Ponto da análise	1	2
Elemento	% peso	% peso
Ferro	10,50	46,52
Cromo	70,81	21,76
Molibdênio	3,02	8,11
Níquel	3,69	22,85
Silício	3,28	0,77

Fonte: próprio autor.

Para as amostras solubilizada a 1170 °C por 2h, 1200 °C por 4h e 1200 °C por 8h foi observado um aumento significativo da composição química da fase em termos percentuais de cromo, e redução de molibdênio e níquel (tabela 11, 12 e 13), a sensitização da região próxima a este precipitado torna mais sensível ocorrendo assim dissolução da matriz em detrimento do precipitado conforme observamos nas figura 39, 40 e 41.

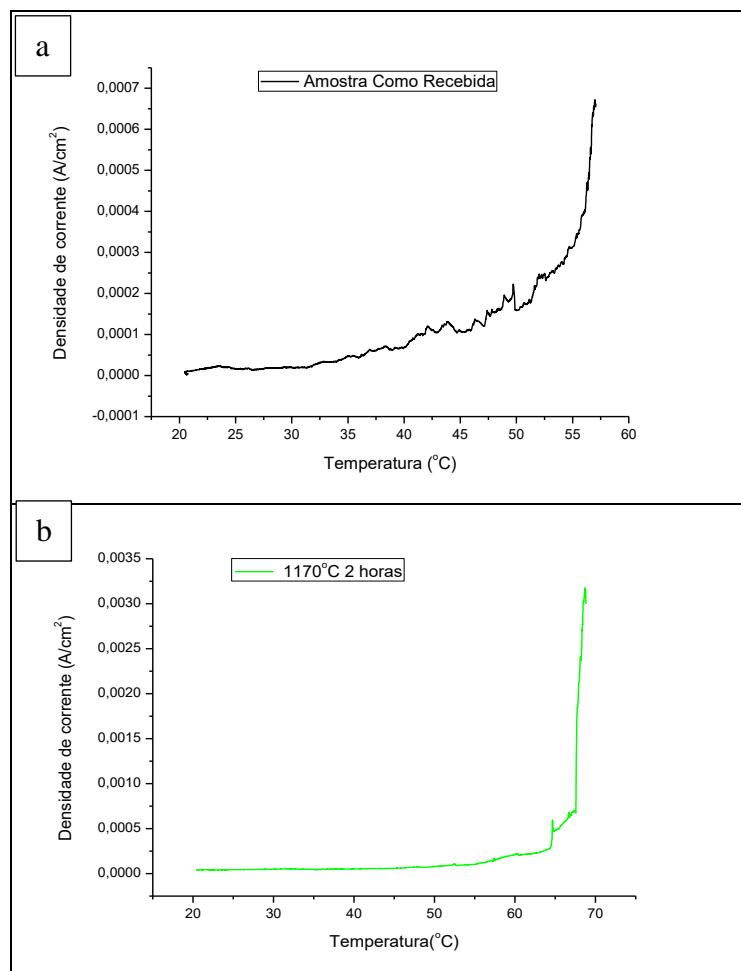
Nas amostras que passaram por tratamento térmico foi observado a formação de um pico de corrente para o potencial próximo de 0,2 V, West [50] afirma que as curvas de polarização experimentais são altamente dependentes da microestrutura do material, o mesmo constatou que cada pico observado tratava-se de uma fase presente na microestrutura, assim

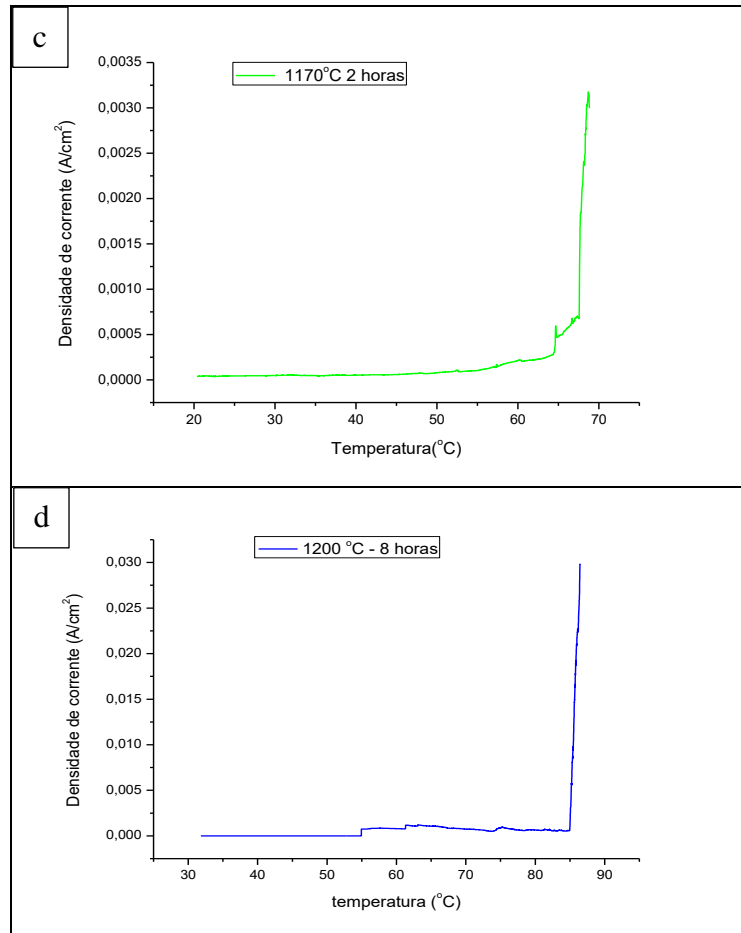
podemos inferir que o pico formado refere-se a austenita, segundo Wolyneec [51] através de uma análise comparativa dessas curvas é possível inferir pelo menos qualitativamente, as curvas individuais de cada um dos componentes microestruturais desses aços.

#### 4.6 Temperatura Crítica de Pite

Após serem lixadas com lixas de granulometria de 600 mesh as amostras foram submetidas a um ensaio em meio de NaCl 1M, onde após aplicar um potencial de 700 mV será observado a corrente em função do potencial, para tanto a temperatura é acrescida de 1 grau a cada minuto até a corrente atingir  $100 \text{ mA/cm}^2$ , a corrente permanecendo constante por no mínimo 60s, indica o fim da análise, a temperatura observada é a CPT. A figura 42 apresenta as curvas da temperatura crítica de pite para a amostra como recebida e as amostras que passaram por tratamento de solubilização.

Figura 42 - Curva de Temperatura crítica de pite obtido para ao aço inoxidável ASTM 744 nas condições: a) como recebida, b) solubilizada  $1170^\circ\text{C}$  2h, c) solubilizada  $1200^\circ\text{C}$  4h e d) solubilizada  $1200^\circ\text{C}$  8h.



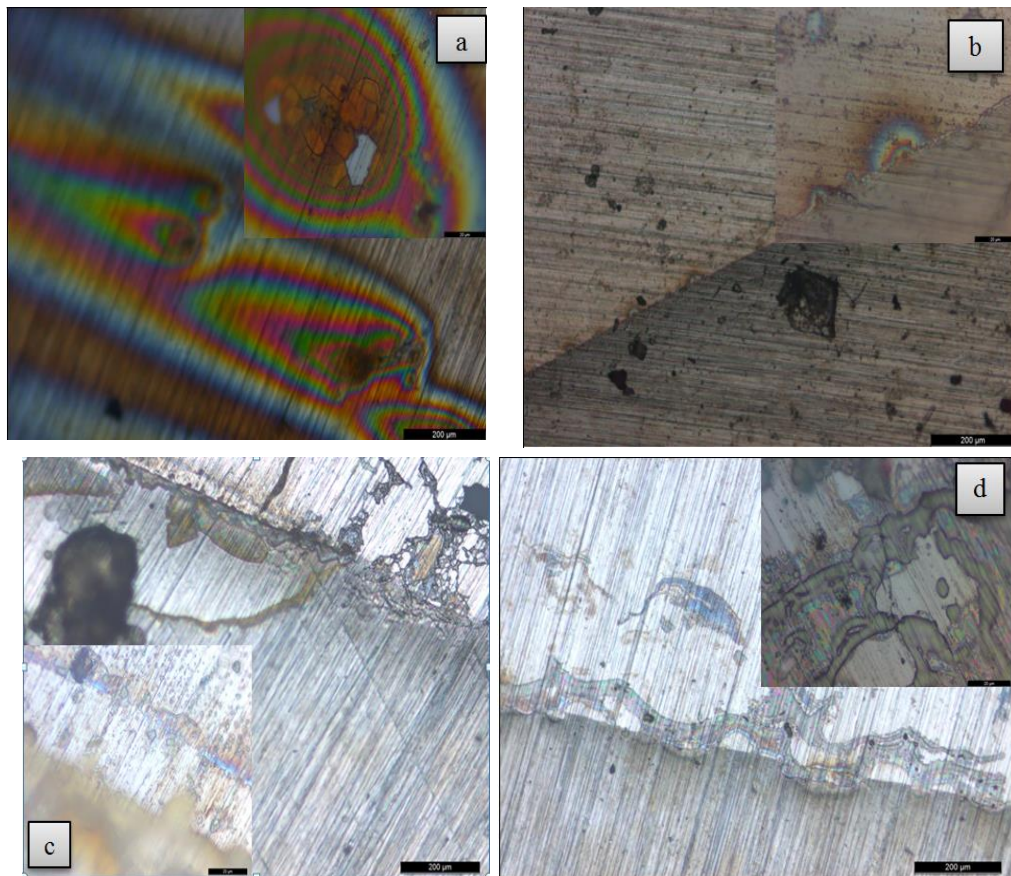


Fonte: próprio autor.

#### 4.7 Caracterização microestrutural após CPT

Para as condições analisadas somente a amostra como recebida apresentou a temperatura crítica de pite conforme pode ser observado através da figura 43 a), sendo para esta condição a CPT igual a 55 °C conforme figura 42 a). Para as demais condições não foi possível determinar a temperatura crítica de pite, pois embora tenha ocorrido um aumento abrupto da corrente foi detectado em seguida situações diferenciadas que elevaram a corrente, portanto a interrupção da análise ocorreu antes de atingirmos a temperatura crítica de pite, e assim obtivemos um resultado falso. A caracterização da superfície das amostras realizadas através das micrografias obtidas por microscopia óptica revelou para a amostra solubilizada a 1170 °C que o aumento da corrente se deve a tendência a corrosão por fresta, já para a amostra solubilizada a 1200 °C 4h e solubilizada a 1200 °C 8h foi observado a tendência a corrosão generalizada conforme pode-se observar na figura 43 b), c) e d).

Figura 43 - Micrografia pós CPT obtida com microscópio óptico para ao aço inoxidável ASTM 744 nas condições: a) como recebida, b) solubilizada 1170 °C 2h, c) solubilizada 1200 °C 4h e d) solubilizada 1200 °C 8h.

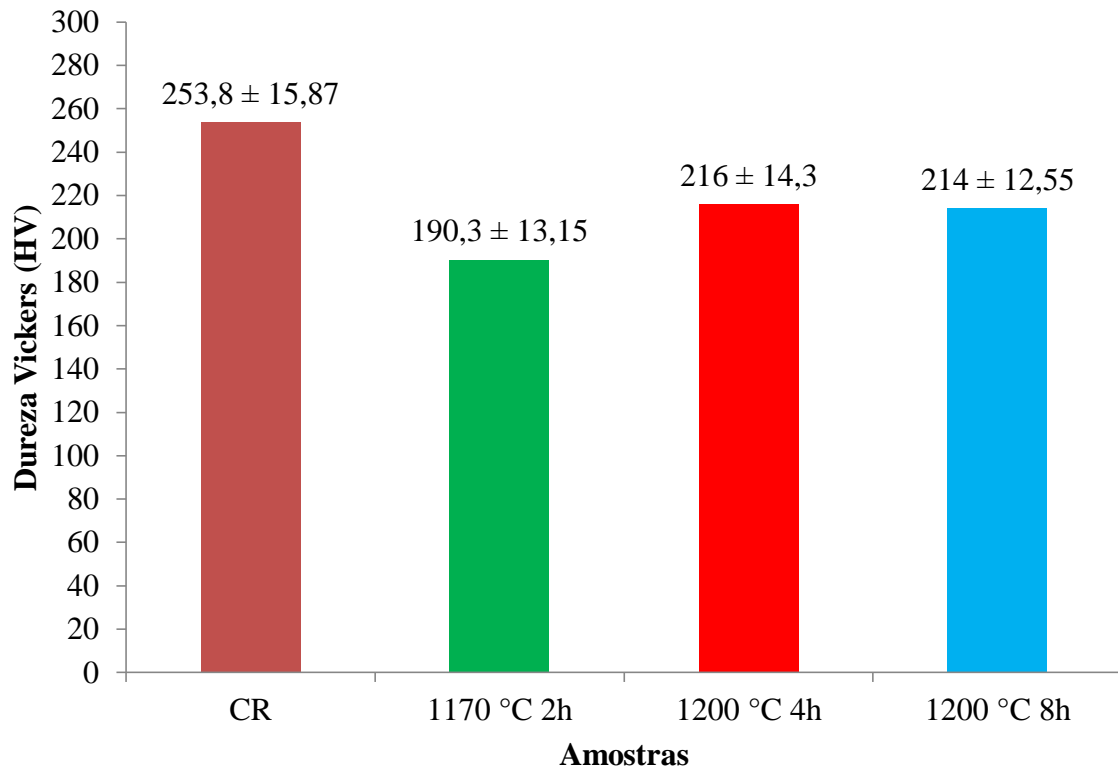


Fonte: próprio autor.

#### 4.8 Microdureza Vickers

A figura 44 apresenta a microdureza Vickers das amostras como recebida, solubilizada a 1170 °C por 2h, 1200 °C por 4h e 1200 °C por 8h onde é possível observar a maior dureza para a amostra como recebida, este resultado está possivelmente relacionado a quantidades de fases deletérias presentes. A exposição a temperatura de 1200 °C por 4h e 8h promoveu o aumento da fase sigma em relação ao material solubilizado a 1170 °C de forma que este apresenta menor dureza por apresenta menor quantidade de fase sigma, esse resultado se encontra de acordo com a literatura no que diz respeito ao aumento da dureza com o aumento da fração volumétrica da fase sigma, pois segundo os registros o tratamento térmico a temperaturas elevadas por períodos longos ocasiona a precipitação da fase sigma, esta presente na austenita acarreta o aumento da dureza [52] e ocasiona a fragilização do material.

Figura 44 - Dureza Vickers das amostras como recebida, solubilizada a 1170 °C por 2h, 1200°C 4h e 1200 °C 8h.



Fonte: Próprio autor

## 5 CONCLUSÕES

- A amostra como recebida apresenta em sua microestrutura além da fase sigma outras fases deletérias observadas através da diferença de composição química obtida através de EDS. Essas fases não apresentam significativas contribuições para a resistência a corrosão do material. Este fato pode ser observado através da polarização cíclica onde a resposta obtida para a amostra na condição como recebida apresenta pequena diferença quanto ao potencial de corrosão em relação a amostra solubilizada a temperatura de 1170 °C que apresentou em sua microestrutura uma redução das fases deletérias.

- A amostra solubilizada a 1170 °C apresenta em sua microestrutura 7% de fase sigma e 93% de austenita de acordo com a composição química via EDS e confirmada com a técnica EBSD, em decorrência do tratamento térmico a fase sigma para esta condição se encontra nos contornos de grãos e sobre os grãos austeníticos. Para a amostra como recebida a fase sigma foi observada nos contornos e cantos de grão.

- As amostra solubilizadas a 1200 °C por 4 e 8 horas apresentam em sua microestrutura além da austenita a fase sigma que aumentou em decorrência da temperatura de solubilização e do tempo de tratamento.

- Através da polarização cíclica foi possível observar o potencial de corrosão mais nobre do material que passou por tratamento térmico de solubilização a temperatura de 1200 °C por 4h e 8h, no entanto, estes não apresentam região de passivação provavelmente em decorrência da sensitização do material que ao reduzir o cromo e o molibdênio impedem que o filme de proteção seja formado.

- Não foi detectado em nenhuma das amostras tratadas a formação de pites, portanto para as condições de trabalho desenvolvidas nesta pesquisa é possível inferir que as amostras solubilizadas apresentam resistência a corrosão por pites.

- Não foi possível determinar a temperatura crítica de pite para as amostras que passaram por tratamento de solubilização. Nesses casos obtivemos um falso resultado onde o responsável pela elevação da corrente cumprindo a norma ASTM G150 não foi o pite formado. O responsável pela elevação da corrente foi a corrosão por frestas para amostra solubilizada a 1170 °C por 2h e corrosão generalizada para amostra solubilizada a 1200 °C por 4h e 8h. Para a amostra como recebida a temperatura crítica de pite é de 55 °C.

- O material como recebido apresenta maior dureza Vickers em relação ao material tratado termicamente, a maior dureza possivelmente se deve as fases deletérias presentes.

- O material solubilizado a 1170 °C por 2 horas apresenta características diferentes no que diz respeito a corrosão localizada e microdureza Vickers em relação ao material solubilizado a 1200°C por 4 horas assim é possível afirmar que essas diferenças existam em decorrência da quantidade de fase sigma presente.

- A temperatura de solubilização de 1170 °C por 2 horas promoveu no material diferenças significativas em termos de microestrutura do material comparando ao material como recebido, no entanto, essas alterações não foram suficientes para tornar o material mais resistente a corrosão fato que foi observado através da curva de polarização cíclica.
- O material solubilizado a 1200 °C por 4 horas apresenta, quanto a resistência a corrosão e a microdureza Vickers, características muito próximas do material solubilizado a 1200 °C por 8 horas assim é possível afirmar que o tempo de tratamento não promoveu diferenças significativas quanto a fração volumétrica da fase sigma.

## 6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da variação da fração volumétrica da fase sigma no aço inoxidável ASTM A744 CN3MN solubilizado a temperatura 1260 °C tratado por 2, 4 e 8 horas, produzindo assim parâmetros comparativos.
- Avaliar a cinética de formação da fase sigma.
- Verificar a resistência a corrosão em meio NaCl 3,5% sem a presença do CO<sub>2</sub>.
- Realizar ensaios de tenacidade e tração para conhecimento de características mecânicas.
- Verificar a resistência a corrosão através da técnica de impedância.
- Analisar os filmes formados nas amostras como recebida e solubilizada a 1170 °C por 2 horas por espectroscopia Raman.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] PANOSSIAN, Zehbour., **Corrosão e proteção em equipamentos e estruturas metálicas**, V.1 / São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, p.3-4, 1993.
- [2] GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.
- [3] J. ANBURAJ, S.S.M. NAZIRUDEEN, R. NARAYANAN, B. ANANDAVEL, A., **Ageing of forged superaustenitic stainless steel: Precipitate phases and mechanical properties** Mater. Sci. Eng. A, 535 (2012), pp. 99–107, 2011.
- [4] BORGES, F. C. N. E MEI, P. R., “**Caracterização das propriedades estruturais, e mecânicas e tribológicas do aço superaustenítico ASTM A744 Gr, CN3MN**”. 11º Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – INOX 2012. São Paulo, SP, 23 a 25 de Outubro de 2012, p. 01-09.
- [5] RITONI, M.; MARTINS, M.; MEI, P. R. **Efeito do tratamento térmico na estrutura e nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável superaustenítico**. Revista Escola de Minas, v. 60, n.1, p. 155/161, jan./mar., 2007.
- [6] MARTIN, M. E. R. AND ZARATE, E. M. R., “**Estudio de Soldabilidad del Acero Inoxidable AISI 904L**” Proyecto Titulación Eng. Mecánico. Universidad de Tarapaca, 1992.
- [7] RABENSTEINER G. **The welding of austenitic CrNi stainless with high Mo-contente for seawater application**. Doc. IIS/ Iiw-800-84. Publ. In Welding in the world, Vol 23. 1985.
- [8] PERTENECER E., RABENSTEINER G., TOESCH J.,SCHABEREITER H. **Metalurgia de soldagem de aços inoxidáveis austeníticos com elevado teor de Mo**. Anais XV Encontro Nacional de Tecnologia de Soldagem. 1990.
- [9] PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: Microestrutura e propriedades**. Editora Hemus, São Paulo, 2004.
- [10] DENNY, A J., **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. New Jersey: Prentice Hall, Inc., 1996.
- [11] MEI, P.; SILVA, A. L. C.; **Aços e Ligas Especiais**- 2ª ed. Sumaré, SP: Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1998
- [12] WHITEMAN, N. B. AND TROIANO, A. R., **Corrosion**, v.21, p. 53-56, 1965.
- [13] LIMA, L. I. L. **Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço inoxidável ferrítico AISI 439 soldado**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 93.2007.
- [14] LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. L. **Recent developments in stainless steels**. Materials Science and Engineering R, v. 65, p. 39-104, 2009.

- [15] ALVAREZ, A. I. **Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys**. Recent Patents on Mechanical Engineering, V.1, p. 51-57, 2008.
- [16] RITONI, M.; MARTINS, M.; MEI, P. R. **Efeito do tratamento térmico na estrutura e nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável superaustenítico**. Revista Escola de Minas, v. 60, n.1, p. 155/161, jan./mar., 2007.
- [17] SUGIMOTO, K. SAWADA, Y. **The role of molybdenum additions austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions**. Pag. 245, Corrosion Science, 1977.
- [18] KOUTSOUKIS, T., REDJAIMIA, A., FOURLARIS G., **Characterization of precipitation sequences in superaustenitic stainless steels**, Diffusion and Defect Data Pt. B: Solid State Phenomena, A172, p.493-498, 2011.
- [19] RABENSTEINER G. **The welding of austenitic CrNi stainless steel with high Mo-content for seawater application**. Doc. IIS/ Iiw-800-84. Publ. In Welding in the world, Vol 23. 1985.
- [20] PERTENECER E., RABENSTEINER G., TOESCH J.,SCHABEREITER H. **Metalurgia de soldagem de aços inoxidáveis austeníticos com elevado teor de Mo**. Anais XV Encontro Nacional de Tecnologia de Soldagem. 1990.
- [21] PADILHA A. F., PLAUT R. L., RIOS P. R. In: Totten GE(editor). **Stainless steels heat treatment (chapter 12). Steel heat treatment handbook**. 2 ed. Boca Raton (FL, USA):CRC Press; p. 695-739, 2007.
- [22] RITONI, M. MARTINS, M. e MEI, P. R. – “**Efeito do tratamento térmico de solubilização na microestrutura e nas propriedades de impacto do aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN**”. Revista Escola de Minas, v. 63, n.1, p. 013/020, jan.mar., 2010.
- [23] PADILHA, A. F.; & RIOS, P.R. **Decomposition of Austenite Stainless Steels**. ISIJ Internacional, 42 (2002) pp.325-337.
- [24] PADILHA, A.F.; ESCRIBA, D.M.; MATERNA-MORRIS, E.; KILMENKOV, M. **Precipitation in 316L (N) during creep tests at 550 and 600°C up to 10 years**. Journal of Nuclear Materials, v.362, 132-138, 2007.
- [25] RAMIRES-LONDOÑO, A. J. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de engenharia metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 1997.
- [26] JOUBERT, J.M. **Crystal Chemistry and calphad modeling of the sigma phase**. Progress in Materials Science 53 (2008) 528-583.
- [27] FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of Stainless Steels**. Springer Verlag, Wien. N. York, 1988.

- [28] BORGES, F. C. N. E MEI, P. R., “**Caracterização das propriedades estruturais, e mecânicas e tribológicas do aço superaustenítico ASTM A744 Gr, CN3MN.** 11º Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – INOX 2012. São Paulo, SP, 23 a 25 de Outubro de 2012, p. 01-09.
- [29] VILLANUEVA, D.M.E.; JUNIOR, F.C.P.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F.; **Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex.** Materials Science and Technology, v.22, n.9,1098-1104, 2006.
- [30] TALBOT, D. TALBOT, J., **Corrosion Science and technology.** Editora CRC Press LLC. Florida EUA, 1998.
- [31] UHLIG, H. H, **Uhlig’s Corrosion Handbook.** Ottawa, Ontario, Canadá. Edited by R. Winston Revie. Editora John Wiley Sons, Inc. 2000.
- [32] KERMANI, M.B. e MORSHED, A. **Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium.** Corrosion, NACE international, Vol. 59, p. 1-25, 2003.
- [33] BELLARBY, J. **Well completion Design.** Editora Elsevier. 2009.
- [34] GALVELE, J.R. **Passivity of metals.** In: FRANKENTHAL, R. P., KRUGER, J. (eds.). New Jersey: The Electrochemical Society, Inc., p.285-296, 1978.
- [35] ISAAC, H. S. et al. **Advances in localized corrosion.** NACE. Houston, Texas, p.393, 1990.
- [36] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels.** 2. ed. New York: John Wiley, 1996.
- [37] ASM **Metals Handbook** Volume 13 Corrosion
- [38] FONTANA, G. M.,**Corrosion Engineering.** McGraw-Hill, International Editions, Third Edition, 1987.
- [39] ASTM G46-94(2013), **Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [40] BAROUX, B., Lacomme, P., Beranger, G. **Les Aciers Inoxidables.** Les Éditions de Physique, Les Lis, isbn 2-86883-189 -3 1993.
- [41] KOUTSOUKIS, T., REDJAIMIA, A., FOURLARIS G., **Phase transformations and mechanical properties in heat treated superaustenitic,** Mater. Sci. Eng. A 561, 477-485, 2013.
- [42] ASTM A890/A890M – 91. **Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molibdenum corrosion-resistant, duplex (Austenitic/ferritic) for general application.** American Society for Testing and Materials. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloyos, p.556-569.

- [43] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBRNM-ISO6507-1: Materiais Metálicos- Ensaio de dureza Vickers** – Parte 1: Método de ensaio, 08/2008. 22p.
- [44] ASTM G150 - 99, **Standard Test Method for Electrochemical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels**, U.S.A, 1997, Reapproved 2010.
- [45] MAYO, E.W. **Predicting IGSCC/IGA Susceptibility of Ni-Cr-Fe Alloys by modeling of Grain Boundary Chromium Depletion**, Materials Science and Engineering A, A252, pp. 129-139, 1997.
- [46] MARSHALL, P. **Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties**. England: elsevier, 1984.
- [47] CUI, Y., LUNDIN, C. D. **Austenite-preferential corrosion attack in 316 austenitic stainless steel weld metal**. Materials and design, 28, p. 324-328, 2007.
- [48] JANG, A. Y.; LEE, H. W. **Influence of Sigma Phase on Pitting Resistance Depending on Solidification Mode in AISI 316L Weld Metal**. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and materials Science, v. 43A, n. 6, p.1736-1741, Jun 2012.
- [49] PHILLIPS, N. S. L. **Phase transformations in cast superaustenitic stainless steels**. Dissertação de mestrado. Iowa State University, 2006.
- [50] WEST, J. M. **Electrodeposition and corrosion processes**. Department of Metallurgy, University of sheffield. Verlag Van Nostrand Reinhold Company ltd., London, 1970.
- [51] WOLYNEC, S. . **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1<sup>a</sup> ed.- São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo, EDUSP. 2003. Vol. 1. 166 p.
- [52] NILSSOM, J.O.; KANGAS, P.; KARLSSON, T.; WILSON, A. **Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of  $\sigma$  Phase Formation in a 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex Stainless Steel**. Metallurgical Materials Transactions Acta, v.31<sup>a</sup>, pp. 35-45, 2000.