

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAULO ROBERTO STOCCO ZEMPULSKI

**CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DA FASE
SIGMA COM PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALGRÁFICAS
EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX SAF2205**

**CURITIBA
2011**

PAULO ROBERTO STOCCO ZEMPULSKI

**CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DA FASE
SIGMA COM PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALOGRÁFICAS
EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX SAF2205**

Dissertação apresentada como requisito para obter o título de Mestre em Engenharia Mecânica no Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

**CURITIBA
2011**

TERMO DE APROVAÇÃO

PAULO ROBERTO STOCCO ZEMPULSKI

CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DA FASE SIGMA
COM PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALGRÁFICAS
EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX SAF 2205

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco
FEI



Prof. Dr. Paulo Cesar Okimoto
UFPR



Dr.ª. Luciana Schmidlin Sanches
UFPR



Prof. Dr. Haraldo de Araújo Ponte
UFPR
Presidente

Curitiba, 26 de agosto de 2011.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À minha esposa, Adriana, pela compreensão, carinho e apoio.

Aos meus pais, Nelson e Joanita, e à minha irmã, Marina, pelo incentivo e colaboração.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, por me direcionar e participar na composição desta dissertação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPR (PG-Mec).

Ao técnico Rodrigo Metz, pela ajuda na realização dos ensaios mecânicos e metalográficos.

Ao Engenheiro Sergio Henke, pelo auxílio na realização do ataque químico metalográfico.

Ao prof. Dr. Paulo Okimoto, por colaborar com seus conhecimentos em processos de tratamentos térmicos e de soldagens.

Ao Dr. Alysson Diógenes, pela ajuda na realização da análise de imagens.

Às Dras. Luciana Sanches e Nice Kaminare, pelo auxílio na realização dos ensaios eletroquímicos.

E todos aqueles que de uma forma ou de outra, corroboraram para a concretização deste trabalho.

EPÍGRAFE

FAÇO O MELHOR, QUE SOU CAPAZ, SÓ PRA VIVER EM PAZ...

Marcelo Camelo

RESUMO

Este trabalho mostra que as propriedades eletroquímicas obtidas por voltametria linear para o aço inoxidável duplex SAF2205 podem ser correlacionadas às suas propriedades mecânicas e microestruturais. Diversas amostras foram envelhecidas isotermicamente a 870°C, em tempos diferentes, não ultrapassando 60 minutos, para induzir a precipitação da fase intermetálica sigma. A análise de imagens mostrou que esta fase se precipitou de forma crescente na microestrutura do material, na medida em que o tratamento térmico empregado se dava para tempos mais longos, e que os teores de sigma variaram de 0,01% a 14,2% em área superficial. Em seguida as amostras foram submetidas a ensaios de tração, de microdureza Vickers - com carregamento de 300g - e de voltametria linear, onde foi empregado uma célula eletroquímica que utilizava eletrodo de trabalho com área de 3,3mm², eletrodo de referência do tipo Calomelano Saturado, eletrodo auxiliar do tipo fio de Pt e solução eletrolítica em concentração de 5% de KOH. Os resultados obtidos pela técnica de voltametria linear se apresentaram mais sensíveis à variação do teor de sigma do que os ensaios de microdureza e de tração, podendo-se detectar, teores de sigma acima de 0,88% em área superficial. O método empregado para a técnica de voltametria linear apresentou boa repetibilidade e mostrou-se confiável, podendo ser, desde que otimizado, utilizado como um Ensaio Não Destrutível (END) para detectar a presença de precipitados intermetálicos de sigma na superfície de aços inoxidáveis em geral.

Palavras-chaves: SAF2205. SIGMA. ELETROQUÍMICA.

ABSTRACT

This work shows that electrochemical properties obtained by linear voltammetry from duplex SAF2205 stainless steel can be correlated with its mechanical and microstructure properties. Several samples were aged isothermally at 870°C, at various times, not exceeding 60 minutes, to induce precipitation of the intermetallic sigma phase. The image analysis showed that this phase had an increasing precipitation in the microstructure of the material - for heat treatments conducted to longer times - and that the levels of sigma ranged from 0.01% to 14.2% in surfacial area. Then the samples were subjected to tensile tests, microhardness Vickers - with loads of 300g - and linear voltammetry where was used an electrochemical cell, composed by: a work electrode with an area of 3.3mm², an reference electrode saturated calomel, an auxiliary electrode of platine wire type and an electrolyte solution in concentration of 5% KOH. The results obtained by linear voltammetry technique were more sensitive to changes in the level of sigma than microhardness and tension`s tests. It was possible to detected, using linear voltammetry technique, in a sensitive manner, sigma levels above 0.88% in surfacial area. The method used to the linear voltammetry technique had good repeatability and showed that is reliable, and it can be used, since optimized, as a non-destructive testing (NDT) to detect the presence of intermetallic sigma precipitates in the microstructure of stainless steels.

Key words: SAF2205. SIGMA. LINEAR VOLTAMMETRY.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 01 – Pela adição de Níquel, a estrutura cristalográfica muda de cúbica de corpo centrado (pouco ou nenhum Níquel) para cúbica de face centrada (pelo menos 6% Níquel – série 300). O aço inoxidável duplex, com seus teores intermediários de Níquel, apresenta uma microestrutura composta por grãos ferríticos e austeníticos (IMOA, 2009, p.9).....	24
FIGURA 02 – Adição do teor de Níquel gerando alterações na microestrutura dos aços inoxidáveis(IMOA, 2009, p.9).	24
FIGURA 03 – Diagrama Pseudobinário Fe-Cr-Ni (NASSAU, 1993).....	26
FIGURA 04 - Influência do Nitrogênio no Diagrama Pseudobinário Fe-Cr-Ni (IMOA, 2009, p.10).	27
FIGURA 05 – Diagrama de precipitação isotérmica para o aço inoxidável duplex SAF2205, solubilizado à 1050°C (Os duplex 2304 e 2507 estão indicados a título de comparação),(IMOA, 2009, p.11)	29
FIGURA 06 – Tomada fotográfica de pites em tubo de aço (GENTIL, 2007, CD-ROM).	35
FIGURA 07 - Processo corrosivo em fresta e a formação das pilhas (NUNES, 2007, p.59).	35
FIGURA 08 - Temperaturas críticas de corrosão para aços inoxidáveis austeníticos não soldados (à esquerda) e aços inoxidáveis duplex (à direita) recozidos. Avaliação feita em solução de cloreto férrico 6% - ASTM G 48 (IMOA, 2009, p. 15).	37
FIGURA 09 - Resistência à corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos (recozidos) e Duplex em ensaio de evaporação de gotas para soluções de NaCl à 120°C. A tensão que causou a trinca é mostrada como porcentagem da tensão de escoamento (IMOA, 2009, 16).....	40
FIGURA 10 - Corrosão do Aço Inoxidável Duplex 2205 em um ambiente com 20% de Sulfeto Hidrogenado de Cloreto de Sódio baseado em teoremas eletroquímicos e resultados experimentais (IMOA, 2009, p.17)	41

FIGURA 11 - Corrosão de Duplex e aços inox austeníticos frente a soluções em temperaturas de ebulição contendo 50% de ácido acético e proporções variadas de ácido fórmico (IMOA, 2009, p.14).	42
FIGURA 12 – Um potenciostato manual para voltametria (SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R., 2006)	44
FIGURA 13 – Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E*: potencial de corrosão. Epp: potencial de início da passivação. Etrans: potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001, p.54).	45
FIGURA 14 – Informações obtidas por meio de uma curva de tensão vs.deformação.	49
FIGURA 15 – Difração de Raio- x por um cristal (SPOMBERG, 2010).	51
FIGURA 16 – Difratoograma de raio- x em SAF2205 envelhecido a 850°C por 10min (MAGNABOSCO, 2001).	51
FIGURA 17 – Difratoograma de raio- x em SAF2205 envelhecido a 850°C por 30min(MAGNABOSCO, 2001).	52
FIGURA 18 – Difratoogramas de raios-x das amostras laminadas 60% e envelhecidas durante 5 e 60 min a 800°C (SOUZA Jr., 2008).	52
FIGURA 19 – Dimensões dos corpos de provas e pastilhas.	54
FIGURA 20 – Tomada fotográfica da composição de cada amostra.	55
FIGURA 21 – Tomada fotográfica de uma pastilha seccionada e uma não seccionada.	57
FIGURA 22 – Tomada fotográfica da cortadeira metalográfica.	57
FIGURA 23 – Tomada fotográfica da embutidora.	58
FIGURA 24 – Tomada fotográfica das peças embutidas.	58
FIGURA 25 – Tomada fotográfica da máquina politriz.	59
FIGURA 26 – Tomada fotográfica do equipamento utilizado para realizar o ensaio de dureza.	60
FIGURA 27 – Tomada fotográfica do microscópio óptico.	61
FIGURA 28 – Pontos do corpo de prova submetidos à técnica de voltametria linear.	62

FIGURA 29 – Área de exposição do eletrodo de trabalho.	63
FIGURA 30 – Detalhe da Disposição do microeletrodo de Calomelano.	64
FIGURA 31 – Detalhes da posição dos eletrodos de trabalho e auxiliar.	64
FIGURA 32 – Esquema geral da montagem dos eletrodos	65
FIGURA 33 - Tomada fotográfica do equipamento utilizado para a realização do ensaio de tração.....	66
FIGURA 34 – Imagens ópticas da amostra 01(Solubilizada a 1050°C)	68
FIGURA 35 – Imagens ópticas da amostra 02 (Envelhecido isotérmicamente a 870°C por 5min).	69
FIGURA 36 – Imagens ópticas da amostra 03(Envelhecido isotérmicamente a 870°C por 10min).	70
FIGURA 37 – Imagens ópticas da amostra 04 (Envelhecido isotérmicamente a 870°C por 15min).	71
FIGURA 38 – Imagens ópticas da amostra 05(Envelhecido isotérmicamente a 870°C por 20min).	72
FIGURA 39 – Imagens ópticas da amostra 06(Envelhecido isotérmicamente a 870°C por 25min).	73
FIGURA 40 – Imagens ópticas da amostra 07(Envelhecido isotérmicamente a 870°C por 30min).	74
FIGURA 41 – Imagens ópticas da amostra 08(Envelhecido isotérmicamente a 870°C por 60min).	75
FIGURA 42 – Gráfico de tempo de tratamento térmico empregado à 870°C vs. Porcentagem de área superficial de sigma precipitada.	77
FIGURA 43 – Difração de Raio-x para amostra 01 (Solubilizada).	78
FIGURA 44 – Difração de Raio-x para amostra 02 (870°C – 5min).	79
FIGURA 45 – Difração de Raio-x para amostra 03 (870°C – 10min).	80
FIGURA 46 – Difração de Raio-x para amostra 04(870°C – 15min).	81
FIGURA 47 – Difração de Raio-x para amostra 05(870°C – 20min).	82
FIGURA 48 – Difração de Raio-x para amostra 06(870°C – 25min).	83
FIGURA 49 – Difração de Raio-x para amostra 07(870°C – 30min).	84

FIGURA 50 – Difração de Raio-x para amostra 08(870°C – 60min).	85
FIGURA 51 - Evolução da Microdureza a medida que o tratamento térmico torna-se mais severo.	86
FIGURA 52 - Curva de Dureza vs. Porcentagem de fase sigma.	87
FIGURA 53 – Curvas Tensão vs. Deformações realizadas nos corpos de prova de cada amostra.	89
FIGURA 54 – Curva Limite de Escoamento vs. Porcentagem de sigma em área de superfície.	90
FIGURA 55 – Curva Limite de Resistência à Tração vs. Porcentagem de sigma em área.	91
FIGURA 56 – Curva Alongamento vs. Porcentagem de sigma em área.	91
FIGURA 57 - Voltamograma para os três pontos da amostra 01 (Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).	92
FIGURA 58 – Voltamograma para os três pontos da amostra 02(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).	93
FIGURA 59 – Voltamograma para os três pontos da amostra 03(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).	93
FIGURA 60 – Voltamograma para os três pontos da amostra 04(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).	94
FIGURA 61 – Voltamograma para os três pontos da amostra 05(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).	94
FIGURA 62 – Voltamograma para os três pontos da amostra 06(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).	95

FIGURA 63 – Voltamograma para os três pontos da amostra 07(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).	95
FIGURA 64 – Voltamograma para os três pontos da amostra 08(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).	96
FIGURA 65 – Sobreposição das curvas de voltametria linear das amostras 01, 05 e 07.	97
FIGURA 66 – Esquema de como foi calculado a integral de meio pico.	97
FIGURA 67 – Densidade de carga de meio pico vs. amostras.	99
FIGURA 68 – Densidade de carga de meio pico vs. Tempo de Tratamento Térmico, de cada amostra, em forno à 870 °C.	99
FIGURA 69 – Densidade de carga de meio pico vs. Porcentagem de precipitação de sigma.	100

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - Composição química de aços inoxidáveis (IMOA,2009, p.6-7).....	20
TABELA 02 – Tabela de algumas das fases formadas nos aços inoxidáveis duplex (GIRALDO, 2001)	28
TABELA 03 – Limite superior de trabalho (IMOA, 2009, p.12.	30
TABELA 04 – Faixas de Temperaturas relevantes (IMOA, 2009, p. 12)	33
TABELA 05 – Comportamento dos elementos químicos em relação à formação de Pite (GENTIL, 2007, p.49)	36
TABELA 06 – PREN para diversos aços inoxidáveis (GIRALDO,2001)	38
TABELA 07 - Tabela comparativa da resistência à corrosão sob tensão entre aços duplex não soldados e aços inoxidáveis austeníticos em testes laboratoriais acelerados (IMOA, 2009, p. 17)	39
TABELA 08 - Propriedades físicas de aços ao carbono (azul), aços inoxidáveis austeníticos (vermelho) e aços inoxidáveis duplex (preto) (IMOA, 2009, p. 26)	43
TABELA 09 – Variações das propriedades físicas do aço inoxidável SAF2205 em relação à variação de temperatura (IMOA, 2009, p. 27)	43
TABELA 10 – Técnicas de Ensaio de Dureza (CALLISTER, 1999, 95)	48
TABELA 11 - Análise Química Quantitativa do material.....	53
TABELA 12 – Tratamentos térmicos impostos a cada amostra	56
TABELA 13 – Porcentagem, em área, da precipitação de fase SIGMA para cada amostra.	76
TABELA 14 – Valores obtidos no ensaio de microdureza Vickers.....	85
TABELA 15 – Valores de parâmetros obtidos pelo ensaio de tração em cada amostra	88
TABELA 16 - Densidade de carga de meio pico obtida em cada amostra.....	98
TABELA 17 - Correlação entre a densidade de carga e o teor de sigma	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

σ - Fase sigma

δ, α - Fase Ferrítica rica em Ferro

α' - Fase alfa prime ou Ferrítica rica em Cromo

γ - Fase Austenítica

χ - Fase Chi

π - Fase PI

CTC - Critical temperature for crevice

CPT - Critical por pite temperature

DAO - Descarburação por sopro combinado de argônio e oxigênio

E_{trans} - Potencial de Transpassivação

E_{pp} - Potencial de passivação

E^* - Potencial de corrosão

END - Ensaio não destrutivo

SCE - Saturated Calomel Electrode

LAMIR - Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia

LAMATS - Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais

LEA - Laboratório de Eletroquímica Aplicada

OCP - Potencial de Circuito Aberto

PREN - Número equivalente de resistência a Por pite

R - Fase R

RPL - Resistência à Polarização Linear

CSCC - chloride stress corrosion cracking

TCP - Temperatura Crítica de Por pite

TCF - Temperatura Crítica de Fresta

ZTA - Zona termicamente afetada

SUMÁRIO

1 OBJETIVO.....	16
2 INTRODUÇÃO	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 HISTÓRICO DOS AÇOS DUPLEX (IMOA, 2009, p.4-7).....	18
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ELEMENTOS DE LIGA	22
3.2.1 Composição química de aços duplex	22
3.2.2 O papel dos elementos de liga.....	22
3.3 METALURGIA DOS AÇOS	26
3.3.1 A importância do Nitrogênio (IMOA, 2009, p.10)	27
3.3.2 Fases secundárias	28
3.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO (GENTIL, 2007, p.43-49)	34
3.4.1 Resistência à corrosão por pite e em frestas.....	34
3.4.2 Resistência à corrosão sob tensão	38
3.4.3 Resistência à fragilização por hidrogênio	40
3.4.4 Resistência aos ácidos	41
3.4.5 Resistência a substâncias básicas	42
3.5 PROPRIEDADES FÍSICAS	43
4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	44
4.1 VOLTAMETRIA LINEAR.....	44
4.2 ENSAIOS MECÂNICOS.....	47
4.2.1 Dureza (CALLISTER, 1999, P. 94-96).....	47
4.2.2 Ensaio de tração (CALLISTER, 1999, p.87-93).....	49
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	50
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
5.1 MATERIAL.....	53
5.2 CORTE DO MATERIAL.....	54
5.3 MONTAGEM DE AMOSTRAS	55
5.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS	55

5.5	SECCIONAMENTO DAS PASTILHAS	56
5.6	EMBUTIMENTO DAS PASTILHAS	58
5.7	LIXAMENTO E POLIMENTO DAS AMOSTRAS EMBUTIDAS.....	59
5.8	ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS.....	59
5.9	ATAQUE ELETROLÍTICO	60
5.10	MICROSCOPIA ÓPTICA	61
5.11	ANÁLISE DE IMAGENS.....	61
5.12	VOLTAMETRIA LINEAR.....	62
5.13	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	66
5.14	DIFRAÇÃO DE RAIO-X	67
6	RESULTADOS	68
6.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	68
6.2	DIFRAÇÃO DE RAIO-X	77
6.3	MICRODUREZA VICKERS.....	85
6.4	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	88
6.5	VOLTAMETRIA LINEAR.....	92
7	CONCLUSÃO.....	101
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
	ANEXOS.....	111

1 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi correlacionar as propriedades eletroquímicas com as propriedades mecânicas e metalográficas de aços inoxidáveis duplex SAF2205, para teores variados - porém controlados - de fase sigma neste material.

O resultado desta correlação visa criar um Ensaio Não Destrutivo (END), baseado na técnica eletroquímica de voltametria linear, para detectar e quantificar fase sigma na microestrutura de aços inoxidáveis duplex quando estes são submetidos a gradientes térmicos que proporcionam a precipitação indesejada desta fase intermetálica.

2 INTRODUÇÃO

Aços duplex são aços inoxidáveis que apresentam boa resistência à corrosão e elevada resistência mecânica.

A resistência desses aços à corrosão, tanto em fresta quanto por pite, em meios que contém íons de Cloro, deve-se à presença de Cromo, Molibdênio e Nitrogênio em sua estrutura.

Os duplex apresentam resistência à corrosão similar aos aços inoxidáveis austeníticos 6% de Molibdênio - amplamente utilizados em “*offshore*” - e superior aos aços inoxidáveis austeníticos da série 316, salvo se comparados com os duplex 2304 e os “*lean-duplex*”, como o 2101, que apresentam características similares.

Esses aços possuem maior resistência mecânica, ductilidade e dureza em relação aos aços austeníticos, além de superior resistência à corrosão sob tensão se comparados aos da série 300.

Há muitas semelhanças entre a fabricação do duplex e dos aços austeníticos, mas existem diferenças importantes. O alto teor de liga e a alta resistência dos aços duplex requerem algumas modificações no processo de fabricação. Diversas precauções - em relação ao teor de adição dos principais elementos de liga como o Cromo (Cr), o Níquel (Ni), o Nitrogênio (N) e o Molibdênio (Mo) - devem ser tomadas para que se garanta uma estrutura estável e que responda bem aos processos de fabricação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRICO DOS AÇOS DUPLEX (IMOA, 2009, p.4-7)

Inicialmente ligados a Cromo, Níquel e Molibdênio, os aços duplex, de microestrutura mista em proporções iguais de austenita e ferrita, existem há mais de 60 anos.

O primeiro duplex forjado, produzido na Suécia em 1930, era utilizado na sulfitação de papel e o desenvolveram para reduzir a corrosão intergranular dos aços austeníticos de alto carbono. Também nesse ano, na Finlândia, foi produzido o primeiro duplex fundido, o qual recebeu a patente em 1936, na França.

Um dos primeiros duplex desenvolvidos especificamente para melhorar a resistência à corrosão sob tensão (chloride stress corrosion cracking – CSCC) foi o 3RE60. Aços AISI 329 tornaram-se bem conhecidos após a Segunda Guerra Mundial, e foram amplamente utilizados em trocadores de calor tipo casco-tubo que empregavam como fluido o ácido nítrico. Nos anos seguintes, os aços duplex fundidos e forjados fizeram parte de uma grande variedade de processos industriais, tais como vasos de pressão, trocadores de calor e bombas.

Essa primeira geração de aços duplex fornecia bom desempenho, mas apresentava algumas limitações após serem soldadas. A zona termicamente afetada (ZTA) apresentava baixa dureza, devido ao excesso de ferrita, e resistência à corrosão inferior à do metal base. Estas limitações confinaram o uso dos primeiros aços duplex a poucas e específicas aplicações.

Em 1968, com a invenção do processo de refinamento dos aços inoxidáveis, através da descarburização por sopro combinado de argônio e oxigênio (DAO), propiciou-se a possibilidade de abertura de aplicações dos novos aços inoxidáveis. Entre os avanços conquistados com o DAO, está à adição deliberada de Nitrogênio como elemento de liga, o qual tornou possível o aumento de dureza na zona termicamente afetada, o ganho de resistência à corrosão dos cordões de solda e a redução da taxa de formação de compostos intermetálicos.

A segunda geração de aços duplex caracterizada pela inclusão de Nitrogênio como elemento de liga apresentava fácil fabricação, alta resistência mecânica e excelente resistência à corrosão em meios que continham Cloro. Iniciado no final dos anos 70, esse novo desenvolvimento comercial coincidiu com o de plataformas de extração de petróleo e de gás natural em alto mar, no Mar do Norte. O aço duplex 2205 tornou-se o motor da segunda geração de aços duplex e foi empregado amplamente no transporte de gás e em processos “*offshore*”.

A alta resistência dos aços inoxidáveis duplex permitiu a diminuição da espessura de parede, reduziu o peso das plataformas e forneceu incentivo considerável para o uso destes materiais.

Com o desenvolvimento dos aços duplex, por meio da adição de elementos de liga, obtêve-se ganhos consideráveis nas propriedades anticorrosivas destes materiais. Atualmente os aços inoxidáveis duplex são divididos em cinco grupos:

- Duplex sem adição deliberada de Molibdênio, como o 2304;
- Duplex Standard, representado pelos 2205, o motor, com mais de 80% das aplicações do duplex;
- 25 Cr duplex, como as ligas 255, de PREN* menor que 40;
- Super duplex, com 25-26% Cr e maior teor de Molibdênio e de Nitrogênio do que as classes com 25 Cr, como a liga 2507, de PREN* entre 40 e 45.
- Hyper duplex, com PREN¹ acima de 45.

¹ PREN = Número equivalente de resistência à corrosão por pite ($PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N$).

A **TABELA 01** lista as composições químicas de aços inoxidáveis austeníticos e duplex, tanto forjados quanto fundidos.

TABELA 01- Composição química de aços inoxidáveis (IMOA,2009, p.6-7)

Tipo	UNS N°.	EN N°.	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W
Aço Inoxidável Duplex Forjado										
Teores da Primeira Geração de Duplex										
329	S32900	1,4460	0,08	23,0 - 28,0	2,5 - 5,0	1,0 - 2,0	-	1,00	-	-
**	S31500	1,4424	0,03	18,0 - 19,0	4,3 - 5,2	2,5 - 3,0	0,05 - 0,1	-	-	-
	S32404		0,04	20,5 - 22,5	5,5 - 8,5	2,0 - 3,0	0,20	2,00	1,0 - 2,0	-
Teores da Segunda Geração de Duplex										
Sem adição deliberada de Molibdênio										
	S32001	1,4482	0,03	19,5 - 21,5	1,0 - 3,0	0,6	0,05 - 0,17	4,0 - 6,0	1,00	-
	S32101	1,4162	0,04	21,0 - 22,0	1,35 - 1,7	0,1 - 0,8	0,20 - 0,25	4,0 - 6,0	0,1 - 0,8	-
	S32202	1,4062	0,03	21,5 - 24,0	1,0 - 2,8	0,45	0,18 - 0,26	2,0	-	-
	S82011		0,03	20,5 - 23,5	1,0 - 2,0	0,1 - 1,0	0,15 - 0,27	2,0 - 3,0	0,50	-
2304	S32304	1,4362	0,03	21,5 - 24,5	3,0 - 5,5	0,05 - 0,6	0,05 - 0,20	2,5	0,05 - 0,60	-
		1,4655	0,03	22,0 - 24,0	3,5 - 5,5	0,1 - 0,6	0,05 - 0,20	2,0	1,0 - 3,0	-
Standard (Motriz)										
	S32003		0,03	19,5 - 22,5	3,0 - 4,0	1,5 - 2,0	0,14 - 0,20	2,0	-	-
2205	S31803	1,4462	0,03	21,0 - 23,0	4,5 - 6,5	2,5 - 3,5	0,08 - 0,20	2,0	-	-
2205	S32205	1,4462	0,03	22,0 - 23,0	4,5 - 6,5	3,0 - 3,5	0,14 - 0,20	2,0	-	-
25 Cr										
	S31200		0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 6,5	1,2 - 2,0	0,14 - 0,20	2,0	-	-
	S31260		0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 7,5	2,5 - 3,5	0,10 - 0,30	1,0	0,2 - 0,8	0,1 - 0,5
	S32506		0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 7,2	3,0 - 3,5	0,08 - 0,20	1,0	-	0,05 - 0,30
	S32520	1,4507	0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 8,0	3,0 - 4,0	0,20 - 0,35	1,5	0,5 - 2,0	-
255	S32550	1,4507	0,04	24,0 - 27,0	4,5 - 6,0	2,9 - 3,9	0,10 - 0,25	1,5	1,5 - 2,5	-
Super Duplex										
2507	S32750	1,4410	0,03	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	3,0 - 5,0	0,24 - 0,32	1,20	0,50	-
	S32760	1,4501	0,03	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	3,0 - 4,0	0,20 - 0,30	1,00	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0
	S32808		0,03	27,0 - 27,9	7,0 - 8,2	0,8 - 1,2	0,30 - 0,40	1,10	-	2,1 - 2,5
	S32906		0,03	28,0 - 30,0	5,8 - 7,5	1,5 - 2,6	0,30 - 0,40	0,8 - 1,5	0,80	-
	S32950		0,03	26,0 - 29,0	3,5 - 5,2	1,0 - 2,5	0,15 - 0,35	2,00	-	-
	S39274		0,03	24,0 - 26,0	6,8 - 8,0	2,5 - 3,5	0,24 - 0,32	1,00	0,2 - 0,8	1,5 - 2,5
	S39277		0,025	24,0 - 26,0	6,5 - 8,0	3,0 - 4,0	0,23 - 0,33	0,80	1,2 - 2,0	0,8 - 1,2
		1,4477	0,03	28,0 - 30,0	5,8 - 7,5	1,5 - 2,6	0,30 - 0,40	0,8 - 1,5	≤ 0,80	-
Hyper Duplex										
	S327 7		0 03	26, - 29,0	5,5 - 9,5	4,0 - 5,0	0,30 - 0,50	1,5	1,0	-
	S33207		0,03	29,0 - 33,0	6,0 - 9,0	3,0 - 5,0	0,40 - 0,60	1,5	1,0	-

Continua

Continuação

Aço Inoxidável Austenítico Forjado										
304L	S30403	1,4307	0,03	17,5 - 19,5	8,0 - 12,0	-	0,10	2,0	-	-
316L	S31603	1,4404	0,03	16,0 - 18,0	10,0 - 14,0	2,0 - 3,0	0,10	2,0	-	-
317L	S31703	1,4438	0,03	18,0 - 20,0	11,0 - 15,0	3,0 - 4,0	0,10	2,0	-	-
317LMN	S31726	1,4439	0,03	17,0 - 20,0	13,5 - 17,5	4,0 - 5,0	0,10 - 0,20	2,0	-	-
904L	N08904	1,4539	0,02	19,0 - 23,0	23,0 - 28,0	4,0 - 5,0	0,10	2,0	1,0 - 2,0	-
Aço Inoxidável Duplex Fundido										
CD4MCu Tipo 1A	J93370		0,04	24,5 - 26,5	4,75 - 6,0	1,75 - 2,25	-	1,0	2,75 - 3,25	-
CD4MCuN Tipo 1B	J93372		0,04	24,5 - 26,5	4,7 - 6,0	1,7 - 2,3	0,10 - 0,25	1,0	2,7 - 3,3	-
CD3MCuN Tipo 1C	J93373		0,03	24,0 - 26,7	5,6 - 6,7	2,9 - 3,8	0,22 - 0,33	1,2	1,4 - 1,9	-
CE8MN Tipo 2A	J93345		0,08	22,5 - 25,5	8,0 - 11,0	3,0 - 4,5	0,10 - 0,30	1,0	-	-
CD6MN Tipo 3A	J93371		0,06	24,0 - 27,0	4,0 - 6,0	1,75 - 2,5	0,15 - 0,25	1,0	-	-
CD3MN 2205 Fundido Tipo 4A	J92205		0,03	21,0 - 23,5	4,5 - 6,5	2,5 - 3,5	0,10 - 0,30	1,5	-	-
CE3MN 2507 Fundido Tipo 5A	J93404		0,03	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	4,0 - 5,0	0,10 - 0,30	1,5	-	-
CD3MWCuN Tipo 6A	J93380		0,03	24,0 - 26,0	6,5 - 8,5	3,0 - 4,0	0,20 - 0,30	1,0	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0
Aço Inoxidável Austenítico Fundido										
CF3 304L Fundido	J92500	1,4306	0,03	17,0 - 21,0	8,0 - 12,0	-	-	1,5	-	-
CF3M316L Fundido	J92800	1,4404	0,03	17,0 - 21,0	9,0 - 13,0	2,0 - 3,0	-	1,5	-	-

- Especificação não definida

** Este teor foi originalmente tomado sem adição deliberada de Nitrogênio; sem qualquer outra adição; este poderia ser considerado a primeira geração dos duplex.

3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ELEMENTOS DE LIGA

3.2.1 Composição química de aços duplex

O aço duplex é composto por duas fases primárias de estruturas cristalinas distintas, ou seja, é um aço bifásico. As fases primárias que formam sua microestrutura são a ferrita - simbolizada por α ou δ - de estrutura CCC (Cúbica de Corpo Centrado) e a austenita - simbolizada por γ - de estrutura CFC (Cúbica de Face Centrada). As propriedades favoráveis aos aços duplex são encontradas quando as fases estão balanceadas entre 30-70% de ferrita e o restante de austenita. No entanto, o aço duplex é mais comumente utilizado com quantias iguais de ferrita e austenita (IMOA, 2009, p.8).

Além do balanço de fases, uma segunda característica importante a se considerar nos aços duplex é a sua composição química. O Nitrogênio, por exemplo, é adicionado aos aços de alto teor de Cromo e Molibdênio, para que se atrase a formação das fases intermetálicas sigma e chi, quando estes são submetidos a elevadas temperaturas. As fases intermetálicas se precipitam preferencialmente nos contornos de grão e na ferrita, e são indesejáveis na microestrutura dessas ligas.

A importância dos estreitos limites de composição tem se tornado cada vez mais relevante com o aumento das experiências realizadas nos aços duplex.

O aço 2205 modificado, com uma gama de composição mais estreita foi introduzido sob o número S32205, o qual apresenta a composição típica da produção comercial dos 2205 (IMOA, 2009, p.8).

3.2.2 O papel dos elementos de liga

Segue abaixo um resumo básico dos quatro principais elementos de ligas contidos nos aços inoxidáveis duplex, são eles: Cromo (Cr); Molibdênio (Mo); Níquel (Ni) e Nitrogênio (N).

a) Cromo (Cr)

A quantidade mínima de Cromo necessária para formar um filme passivado que seja suficiente para a proteção de um aço contra a corrosão atmosférica é de 10,5%p (porcentagem em peso). Geralmente, os aços inoxidáveis possuem pelo menos 18%p de Cromo em sua composição química, e os duplex da segunda geração 22%p.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis se eleva consideravelmente com o aumento do conteúdo de Cromo, porém, quando é desejado um aço duplex de estrutura austenítica-ferrítica, deve-se também aumentar o teor de Níquel na composição química da liga. Isto acontece, pois o Cromo é um elemento alfa-gênico, formador de ferrita e estabilizador da estrutura cúbica de corpo centrado do Ferro, e o Níquel um elemento gama-gênico, formador de austenita e estabilizador da estrutura cúbica de face centrada.

O Cromo, responsável pela resistência à corrosão a elevadas temperaturas, apresenta importante influência na formação e remoção de óxido em gradientes de calor resultantes de tratamento térmico ou soldagem.

Apesar de fornecer excelente ganho em relação à corrosão, o Cromo também pode promover a precipitação indesejada de fases intermetálicas que fragilizam o material.

b) Molibdênio (Mo)

O Molibdênio atua no suporte ao Cromo promovendo resistência à corrosão nos aços inoxidáveis. Quando a quantidade de Cromo é de pelo menos 18%p, em ambientes que contenham cloretos, a adição deste elemento de liga torna-se quase três vezes mais eficaz do que a adição de Cromo no combate a corrosão por pite e em fresta.

Este elemento químico, assim como o Cromo, também é alfa-gênico, formador de ferrita e de fases intermetálicas.

O Molibdênio apresenta utilização restrita na composição dos aços inoxidáveis, nunca ultrapassando 7,5%p nos austeníticos e 4%p nos duplex.

c) Níquel (Ni)

Conforme mostra a **FIGURA 01**, o Níquel, por ser estabilizador da austenita, promove uma mudança na estrutura do cristal do aço inoxidável, passando o mesmo de cúbico de corpo centrado (ferrítico) para cúbico de face centrada (austenítico).

O Níquel apresenta-se com baixo ou nenhum teor nos aços inoxidáveis ferríticos, com teores variando de 1,5% - 7% nos aços inoxidáveis duplex e com no mínimo 6% nos aços inoxidáveis austeníticos da série 300 (**FIGURA 02**).

A adição deste elemento atrasa a formação de precipitados intermetálicos nos aços inoxidáveis austeníticos, porém para os aços inoxidáveis duplex, a adição do Nitrogênio se mostra mais eficiente e barata.

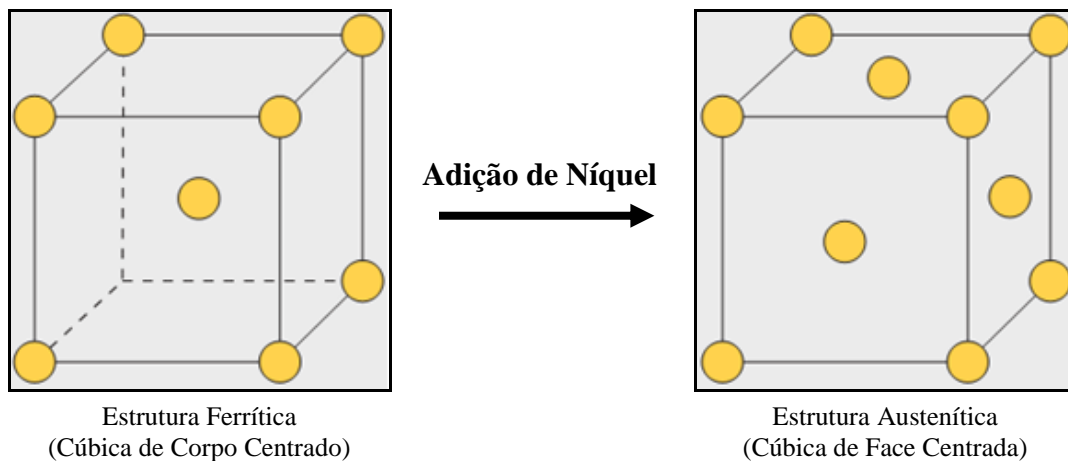


FIGURA 01 – Pela adição de Níquel, a estrutura cristalográfica muda de cúbica de corpo centrado (pouco ou nenhum Níquel) para cúbica de face centrada (pelo menos 6% Níquel – série 300). O aço inoxidável duplex, com seus teores intermediários de Níquel, apresenta uma microestrutura composta por grãos ferríticos e austeníticos (IMOA, 2009, p.9)

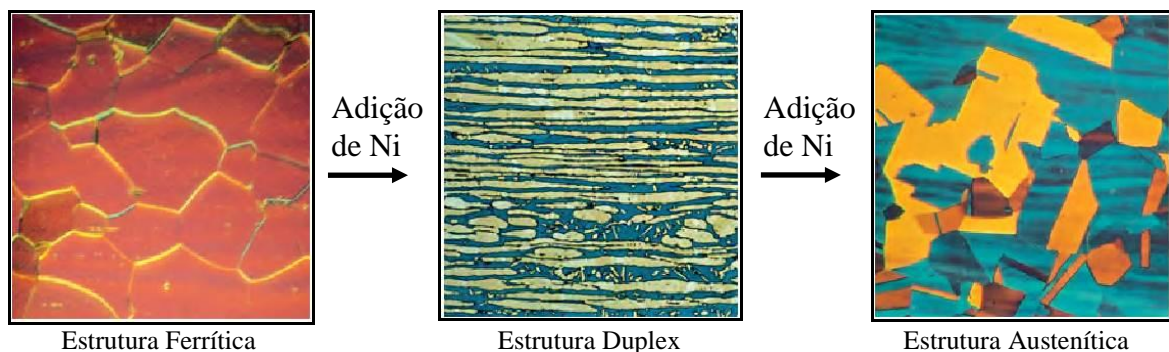


FIGURA 02 – Adição do teor de Níquel gerando alterações na microestrutura dos aços inoxidáveis (IMOA, 2009, p.9)

d) Nitrogênio (N)

O Nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pite e em fresta nos aços duplex e austeníticos e é o elemento mais efetivo no aumento da resistência da solução sólida. Este, por ser gamagênico e formador de austenita, apresenta a possibilidade de substituir as quantidades de Níquel presentes nos aços inoxidáveis.

Geralmente adicionado em aços de alta resistência à corrosão e duplex que contenham alto teor de Cromo e Molibdênio, o Nitrogênio atrasa a formação de fases intermetálicas, em especial a fase sigma, e permite o processamento e fabricação de uma grande variedade de aços duplex. Vale mencionar que a adição de Nitrogênio estabiliza a austenita e faz com que a precipitação de fases intermetálicas na mesma seja mais lenta, mas que sua adição, bem como a de Níquel, não afeta a cinética de precipitação da fase sigma na ferrita.

Para balancear as fases de um aço de estrutura duplex, adicionam-se o Cromo e o Molibdênio, formadores de ferrita, com o Níquel e Nitrogênio, formadores de austenita. Vale mencionar que o Nitrogênio é adicionado praticamente até o seu limite de solubilidade e que a quantidade de Níquel é ajustada para que se alcance o balanço de fases desejado.

3.3 METALURGIA DOS AÇOS

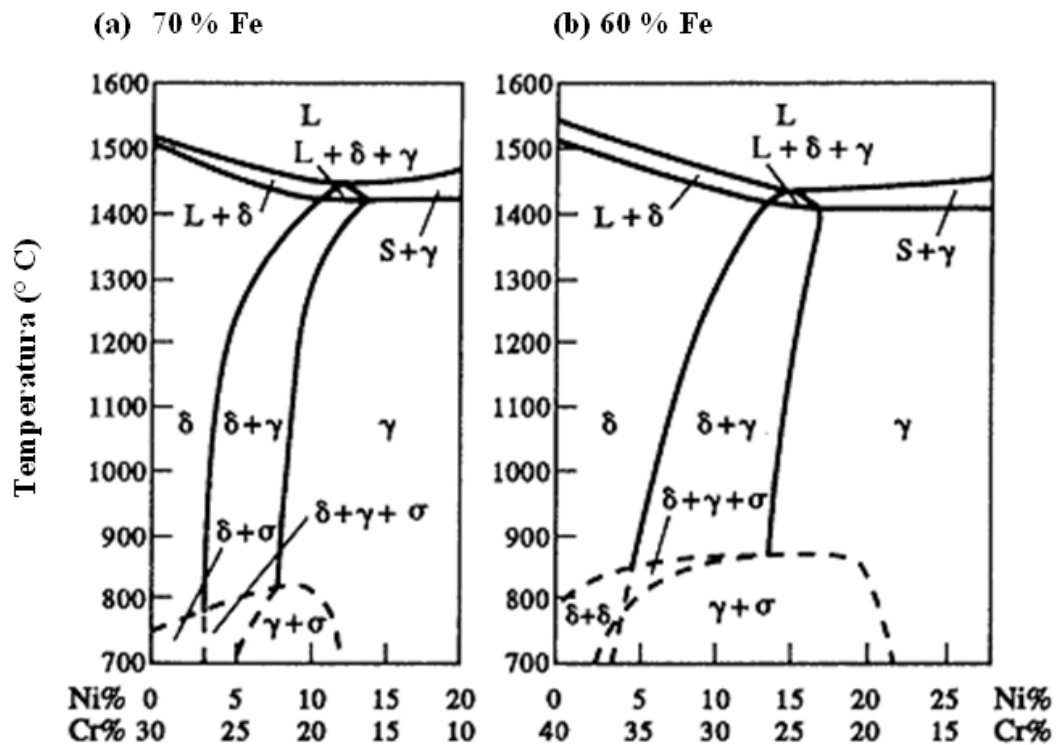


FIGURA 03 – Diagrama Pseudobinário Fe-Cr-Ni (NASSAU, 1993)

O diagrama de fases Pseudobinário Fe-Cr-Ni, indicado na **FIGURA 03** pode ser entendido como um guia do comportamento metalúrgico dos aços duplex. Uma seção através do diagrama, a 70% de Ferro, com aproximadamente 3% de Níquel e 27% de Cromo, ilustra que essa liga ao ser resfriada solidifica-se como ferrita (δ) e que ao alcançar a temperatura de 1000°C inicia uma transformação de fase com a formação de austenita (γ) a partir da ferrita. Mais adiante, a baixas temperaturas, verifica-se novamente uma pequena mudança no equilíbrio de ferrita-austenita (IMOA, 2009, p.10).

Em aços duplex, para que se balanceiem as fases desejadas, normalmente ajusta-se o conteúdo de Cromo, Molibdênio, Níquel e Nitrogênio, e controla-se a temperatura. As taxas de resfriamento e a exposição das ligas a altas temperaturas podem alterar o balanço de fases, sendo determinante na quantidade de ferrita que se transformará em austenita.

Rápidos resfriamentos favorecem a retenção de ferrita e a criação de gradientes de composição dela dentro da liga. Por exemplo, ao soldar uma seção espessa empregando baixo aporte térmico, podem-se encontrar quantidades excessivas de ferrita na ZTA.

3.3.1 A importância do Nitrogênio (IMOA, 2009, p.10)

A **FIGURA 04** apresenta um diagrama Pseudobinário Fe-Cr-Ni, com 68% de Fe, incluindo o elemento de liga Nitrogênio.

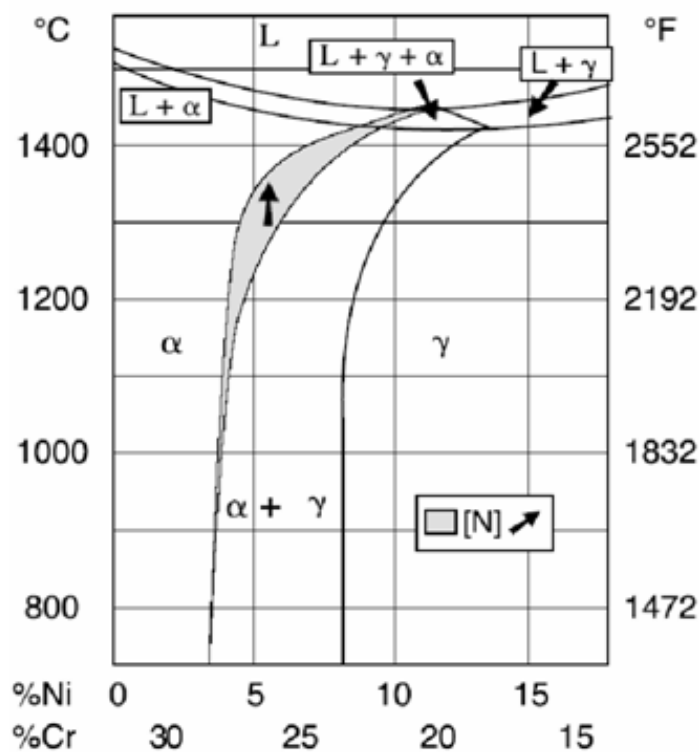


FIGURA 04 - Influência do Nitrogênio no Diagrama Pseudobinário Fe-Cr-Ni (IMOA, 2009, p.10)

Este diagrama apresenta o comportamento e a influência do Nitrogênio durante a formação das fases supracitadas. Termodinamicamente, devido à formação de austenita a partir da ferrita, é possível a este elemento de liga voltar ao seu nível de equilíbrio na austenita. Contudo, como o resfriamento procede para baixas temperaturas, carbeto, nitreto, sigma e outras fases intermetálicas são constituintes microestruturais passíveis de formação.

O Nitrogênio proporciona um aumento da temperatura de formação da austenita a partir da ferrita, de modo que, mesmo com taxas de resfriamentos elevadas, o equilíbrio do nível de austenita pode quase ser alcançado. Na segunda geração de aços duplex, este efeito reduz o problema do excesso de ferrita na ZTA.

3.3.2 Fases secundárias

Aços inoxidáveis duplex possuem fases primárias (δ e γ) e podem apresentar fases secundárias (σ , χ , carbeto, nitreto, α' , etc.), conforme ilustram a **TABELA 02** e a **FIGURA 05**.

TABELA 02 – Tabela de algumas das fases formadas nos aços inoxidáveis duplex (GIRALDO, 2001)

TIPO DE PRECIPITADO	FÓRMULA QUÍMICA	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)
α'	-	<525
δ	-	-
γ	-	-
σ	Fe – Cr – Mo	600 a 975
Cr_2N	Cr_2N	650 a 900
χ	$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$	600 a 975
R	Fe – Cr - Mo	550 a 650
π	$\text{Fe}_7\text{Cr}_{13}\text{Mo}_{14}$	550 a 600
M_7C_3	M_7C_3	950 a 1050
M_{23}C_6	M_{23}C_6	600 a 950

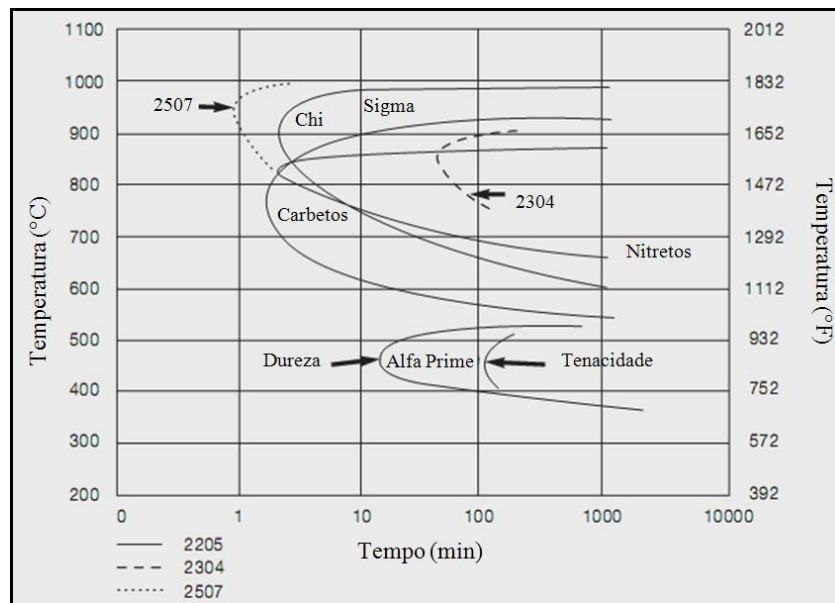


FIGURA 05 – Diagrama de precipitação isotérmica para o aço inoxidável duplex SAF2205, solubilizado à 1050°C (Os duplex 2304 e 2507 estão indicados a título de comparação). (IMO, 2009, p.11)

As fases secundárias normalmente são precipitados intermetálicos, não magnéticos, que tendem a reduzir as propriedades mecânicas (queda da tenacidade e da ductilidade e aumento de dureza) e anticorrosivas do material. As fases que mais deterioram essas propriedades são as fases intermetálicas ricas em Cr e Mo, desde que as suas formações removam quantidades significantes da matriz.

Abaixo segue uma explicação mais detalhada de algumas das fases secundárias mais relevantes para a fabricação de aços inoxidáveis duplex:

a) “Alfa-linha” ou “Ferrita rica em Cromo” - α'

Alfa-linha é uma fase estável nas ligas de duplex, formada durante envelhecimentos entre 450°C e 525°C, conhecida também como fenômeno de fragilização a 475°C (**FIGURA 05**).

Esta fase precipita-se dentro da fase ferrítica, e seus efeitos são de endurecimento, queda de tenacidade e fragilização da ferrita. Mesmo contendo 50% de sua estrutura balanceada com fase austenítica, os efeitos desta fase intermetálica são severos no material.

A perda de tenacidade, ocasionada pela precipitação de Alfa-linha, é menor do que o endurecimento, sendo ela raramente um problema de fabricação devido aos longos tempos requeridos para que ocorra. Entretanto, a temperatura limite superior de trabalho é controlada pela formação desse precipitado (**TABELA 03**).

TABELA 03 – Limite superior de trabalho (IMOA, 2009, p.12).

Tipo	Condição	ASME		TüV	
		°C	°F	°C	°F
2304	Não Soldado	315	600	300	570
2304	Soldado, metal de adição	315	600	300	570
2304	Soldado com 2205/2209	315	600	480	570
2205	Não soldado	315	600	280	535
2205	Soldado	315	600	250	480
2507	Tubos sem costura	315	600	250	480
Liga 255	Soldado ou não soldado	315	600		

b) Nitretos de Cromo - Cr₂N

O uso de Nitrogênio como um elemento de liga em aços inoxidáveis, significa que Nitretos de Cromo podem estar presentes nos contornos de grãos ferrita-ferrita e austenita-ferrita. Se formado em grande fração volumétrica e em condições nas quais áreas pobres de Cromo não possuam tempo de homogeneização durante o recozimento, estes Nitretos podem adversamente afetar a resistência à corrosão. No entanto, o Nitrogênio possui alta solubilidade na austenita, além da capacidade de estabilizá-la, de modo que os duplex pertencentes à segunda geração raramente apresentam quantidades significativas de Nitretos de Cromo.

c) Carbonetos

Os teores de carbono em aços inoxidáveis duplex são geralmente baixos (inferiores a 0,03% C). A formação de carbonetos, os quais geralmente fragilizam os aços, tipicamente não afetam as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex.

Em temperaturas elevadas (entre 950°C e 1050°C) carbonetos do tipo M_7C_3 precipitam preferencialmente nas interfaces Ferrita/Austenita (δ/γ); se o resfriamento for conduzido nesta faixa de temperaturas para tempos menores de 10 minutos, tal precipitação pode ser evitada. Abaixo de 950°C, o carboneto que precipita é o $M_{23}C_6$, este necessita de menos de um minuto para precipitar-se a 800°C. Este ainda pode ocorrer nas interfaces δ/γ , δ/δ e γ/γ , e ainda com menor incidência no interior dos grãos (MAGNABOSCO, 2001).

Os aços inoxidáveis duplex da segunda geração, por serem fabricados pelas técnicas DAO, proporcionam teores baixíssimos de carbono em suas composições. Graças à essa técnica, reduziu-se significativamente a importância deste tipo de precipitado no comportamento desses aços.

d) Sigma – σ

A fase sigma possui trinta átomos por célula unitária, estrutura tetragonal, apresenta relação próxima a 0,52 e não possui, à temperatura ambiente, propriedade magnética (MAGNABOSCO, 2001).

Esta fase apresenta enorme relevância em processos de soldagens e de tratamentos térmicos. Dependendo do gradiente térmico proporcionado pelo processo empregado, esta fase pode ocupar grande fração volumétrica no material e afetar sensivelmente as propriedades mecânicas e de resistências à corrosão do material (GIRALDO,2001).

Para os aços inoxidáveis duplex, normalmente ela se precipita em temperaturas compreendidas entre 600-975°C, de acordo com o seu tempo de exposição.

A fase sigma nos aços inoxidáveis duplex se forma principalmente pela decomposição eutetóide $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$, nucleando-se preferencialmente nos contornos de grãos ferríticos e interfaces austenita/ferrita, e crescendo subsequentemente em direção ao interior da ferrita. Elementos alfa-gênicos, estabilizadores da ferrita, como o Cromo e o Molibdênio, favorecem a formação desta fase.

De acordo com Barcik e Brzycka (1983 apud MAGNABOSCO, 2001, p.17) a composição química da fase sigma dos aços austeníticos ricos em Cromo e Níquel é expressa por $\text{Cr}_{23}\text{Fe}_{23}\text{Ni}_4$ e que se houver Molibdênio é $(\text{CrMo})_{35}(\text{FeNi})_{65}$. Para o aço duplex SAF2205, de acordo com Jackson (1993 apud MAGNABOSCO, 2001, p.17) a fase intermetálica sigma é composta por “Fe-29%Cr – 3%Ni – 10%Mo – 1%Mn”.

A precipitação da fase sigma está intimamente ligada ao:

- Tamanho de grão: Quanto maior o tamanho do grão, mais retardada torna-se a precipitação de sigma (menor área ocupada pelos contornos de grão);
- Deformação: Quanto maior a deformação, mais rápida é a precipitação de sigma (maior área ocupada pelos contornos de grão);
- Temperatura de tratamento de solubilização: Quanto maior é a temperatura de solubilização, mais lenta é a cinética de precipitação e conseqüentemente menor é a fração volumétrica de sigma.

A presença desta fase no material provoca redução das propriedades corrosivas - visto que a fase ferrita se empobrece de Cromo - e mecânicas, proporcionando queda de tenacidade e ductilidade.

Sua formação se dá através de um processo de difusão controlada, porém o seu progresso se dá de forma cumulativa, toda vez que o material se encontrar na faixa de temperatura crítica (entre 600-975°C), haverá um progresso na precipitação de sigma.

Para que se evite a formação da fase sigma no duplex deve-se atentar não apenas ao tempo de exposição do material em faixa crítica (tratamento térmicos ou processo de soldagem), mas também ao tempo de resfriamento após o recozimento na laminação do aço.

O tempo de soldagem da fabricação original e/ou qualquer subsequente reparo deve ser considerado como cumulativo no desenvolvimento de fases intermetálicas.

e) **Chi – χ** (GIRALDO, 2001)

Esta fase se precipita nos inoxidáveis duplex entre 600-975°C, assim como a fase sigma, mas em quantidades e tempos menores. A fase Chi é considerada uma fase facilitadora para a precipitação de sigma, pois para longos tempos de exposição ela se decompõe completamente nesta segunda fase.

A fase Chi possui alto teor de Cromo e Molibdênio, prejudica as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material e proporciona efeitos dificilmente separáveis daqueles produzidos pela precipitação de sigma.

f) **Fase R e π** (GIRALDO, 2001)

Estas fases de estruturas romboédrica, ricas em Molibdênio, precipitam-se no intervalo de temperatura entre 550°C à 650°C, nas interfaces austenita/ferrita, mas também se encontram nas interfaces ferrita/ferrita e austenita/austenita. Elas possuem características prejudiciais ao material, diminuem a tenacidade dos aços inoxidáveis duplex e antecedem a precipitação da fase sigma.

Segue na **TABELA 04** um resumo das faixas de temperaturas mais críticas, em termos de fases secundárias, para os aços 2205 e Super Duplex em geral.

TABELA 04 – Faixas de Temperaturas relevantes (IMOA, 2009, p. 12)

Condição	2205		Super Duplex	
	°C	°F	°C	°F
Faixa de Solidificação	1445 - 1385	2630 - 2525	1450 - 1390	2640 - 2535
Formação de Fase Sigma	600 - 975	1300 - 1800	700 - 975	1300 - 1800
Precipitação de Carbeto	450 - 800	840 - 1470	450 - 800	840 - 1470
Fragilização 475°C/885°F	350 - 525	650 - 980	350 - 525	650 - 980

3.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO (GENTIL, 2007, p.43-49)

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo.

A corrosão pode ocorrer em diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é importante nos processos corrosivos.

As formas (ou tipos) de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter a corrosão segundo:

- Morfologia;
- Causas ou mecanismos;
- Fatores mecânicos;
- Meio corrosivo;
- Localização do ataque.

A caracterização segundo morfologia auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção.

3.4.1 Resistência à corrosão por pite e em frestas

A corrosão puntiforme, também conhecida como corrosão por pite, processa-se em pontos ou em pequenas áreas localizadas, na superfície metálica, produzindo cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e a profundidade geralmente maior que o seu diâmetro.

A corrosão por pite é muito característica nos materiais metálicos formadores de películas protetoras (passiváveis) e resulta, de modo geral, da atuação da pilha ativa – passiva nos pontos em que a camada passiva é rompida.

A **FIGURA 06** mostra uma fotografia, de um tubo de aço, que apresenta diversos pontos de pite.

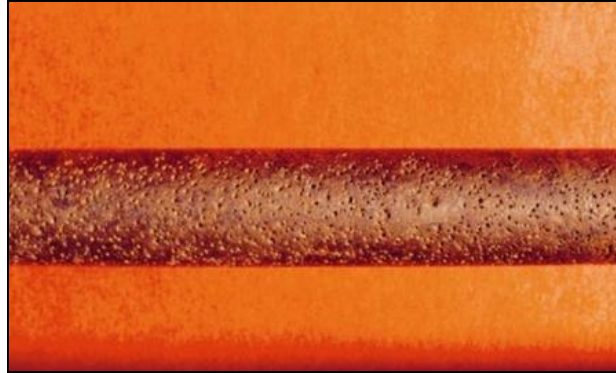


FIGURA 06 – Tomada fotográfica de pites em tubo de aço (GENTIL, 2007, CD-ROM).

A corrosão em frestas está sujeita a formação de pilhas de aeração diferencial e de concentração iônica diferencial. A **FIGURA 07** mostra, de forma esquemática, o processo corrosivo em fresta e a formação das pilhas.

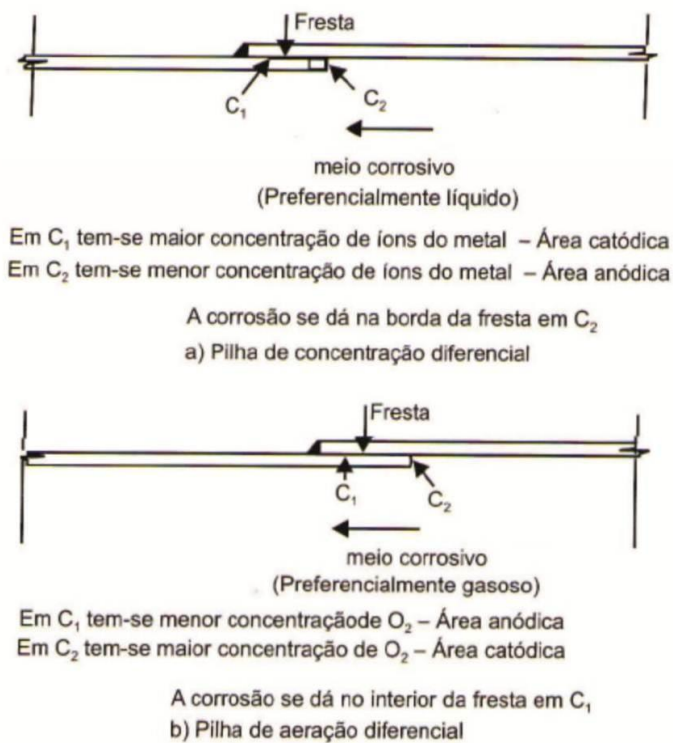


FIGURA 07 - Processo corrosivo em fresta e a formação das pilhas (NUNES, 2007, p.59).

Frestas ocorrem geralmente em juntas soldadas com chapas sobrepostas, em juntas rebitadas, em ligações roscadas, em revestimentos com chapas aparafusadas, suporte de tubulações, flanges, dentre outras situações geradoras de frestas.

A **TABELA 05** mostra que aços com elevados teores de Cromo, Molibdênio, Níquel e Nitrogênio, como os duplex, proporcionam ganho na resistência à corrosão por pites e em frestas.

TABELA 05 – Comportamento dos elementos químicos em relação à formação de Pite (GENTIL, 2007, p.49)

ELEMENTO	EFEITOS CONTRA CORROSÃO
Carbono	Diminui especialmente em aço sensitizado.
Cromo	Aumenta
Enxofre e Selênio	Diminui
Molibdênio	Aumenta
Níquel	Aumenta
Nitrogênio	Aumenta
Silício	Diminui; aumenta quando presente com Molibdênio.
Titânio e Nióbio	Diminui em FeCl ₃ ; sem efeito em outros meios

A **FIGURA 08** apresenta uma comparação entre as temperaturas críticas de corrosão por pite e em fresta para diversos aços inoxidáveis recozidos. Estas são definidas como:

- **Temperatura crítica de pite (TCP) ou “critical por pite temperature” (CPT)** é a temperatura, acima da qual, a corrosão por “*por pite*” se iniciará e se propagará no material, em uma extensão visível e detectável, dentro de aproximadamente 24 horas, em ambientes que possuem íons de cloreto.
- **Temperatura crítica de fresta (TCF) ou “critical temperature for crevice” (CTC)** é a temperatura, acima da qual, a corrosão por “fresta” se iniciará e se propagará no material, em uma extensão visível e detectável, dentro de aproximadamente 24 horas, em ambientes que possuem íons de cloreto.

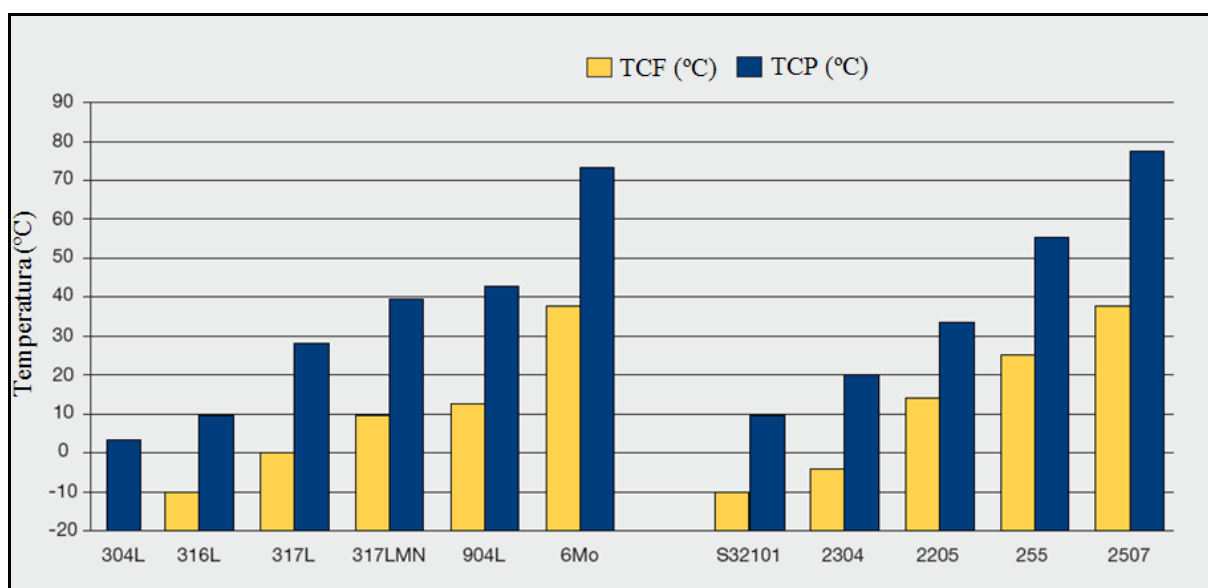


FIGURA 08 - Temperaturas críticas de corrosão para aços inoxidáveis austeníticos não soldados (à esquerda) e aços inoxidáveis duplex (à direita) recozidos. Avaliação feita em solução de cloreto férrico 6% - ASTM G 48 (IMO, 2009, p. 15).

A TCP é dependente do tipo de aço inoxidável utilizado, bem como do ambiente a ele imposto. Devido ao início da “*por pite*” ser estatisticamente aleatório e a TCP ser sensível a pequenas variações do material dentro da própria classe, normalmente ela é expressa através de faixas de temperaturas. As ferramentas descritas na norma ASTM G 150, possibilitam determiná-la através de medições de potenciais elétricos.

A TCF depende do aço inox, dos cloretos presentes no ambiente e da natureza da fenda (tensão, comprimento, etc). Usualmente assume-se a TCF como sendo de 15 a 20°C menor do que a TCP para um mesmo aço.

Os elementos de liga Cromo, Molibdênio e Nitrogênio apresentam efeito consistente na medição da TCP, conforme indicado pela equação abaixo:

$$\text{TCP} = \text{constante} + \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N}$$

A soma dos três elementos de liga multiplicados por suas constantes de regressão é comumente chamada de Resistência Equivalente de Por pite (PREN –

Pitting Resistance Equivalence). A tabela 04 apresenta a PREN para diversos aços duplex.

TABELA 06 – PREN para diversos aços inoxidáveis (GIRALDO,2001)

<i>Nome comercial</i>	<i>Denominação UNS</i>	<i>PREN</i>
SAF2304	S322304	25
UR35N	S32304	25
3RE60	S31500	29
UR 45	S31803	35
2205	S31803	35
10RE51	S32900	30
DP3	S31260	37
UR52N	S32550	38
ZERON 100	S32760	41
UR52N+	S32550	42

3.4.2 Resistência à corrosão sob tensão

Na corrosão sob tensão, tem-se a deterioração de materiais devido à ação combinada de tensões residuais ou aplicadas a meios corrosivos. Há uma ação sinérgica da tensão e do meio corrosivo, ocasionando fratura em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas de tensão e da corrosão.

As tensões residuais que causam corrosão sob tensão são geralmente provenientes de operações de soldagem e deformações a frio, como estampagem e dobramento.

O aço inoxidável duplex, apesar de apresentar boa resistência, também pode ser suscetível à corrosão sob tensão fraturante, principalmente quando exposto a ambientes que contenham íons de cloro e também a elevadas temperaturas.

A **TABELA 07** apresenta uma comparação da resistência à corrosão sob tensão, entre os aços duplex não soldados e os aços inoxidáveis austeníticos.

TABELA 07 - Tabela comparativa da resistência à corrosão sob tensão entre aços duplex não soldados e aços inoxidáveis austeníticos em testes laboratoriais acelerados (IMOA, 2009, p. 17)

Composição	42% MgCl ₂ em ebulição à 154°C (Cano curvado com perfil em "U")	35% MgCl ₂ em ebulição à 125°C (Cano curvado com perfil em "U")	Ensaio de Evaporação de Gotas 0,1 M NaCl à 120°C 0,9xY.S.	Teste Wick 1500 ppm Cl com NaCl à 100°C	35% LiCl ₂ em ebulição à 120°C (Cano curvado com perfil em "U")	40% CaCl ₂ à 100°C 0,9xY.S.	25-28% NaCl em ebulição à 106°C (Cano curvado com perfil em "U")	26% NaCl autoclave à 155°C (Cano curvado com perfil em "U")	26% NaCl autoclave à 200°C (Cano curvado com perfil em "U")	600 ppm Cl (NaCl) autoclave à 300°C (Cano curvado com perfil em "U")	100 ppm Cl (água do mar + O ₂) auto-clave à 230°C (Cano curvado com perfil em "U")
Tipo 304L Tipo 316L											
3RE60											
S32101 S32202											
2205											
25 Cr Duplex											
Super Duplex											

Corrosão sob tensão antecipada
 Corrosão sob tensão não antecipada
 Corrosão sob tensão possível
 Dados insuficientes

Por apresentar grande parte de sua estrutura austenítica, em presença de oxidantes, como Oxigênio, esse aço forma uma película constituída principalmente de Óxido de Cromo, Cr₂O₃, que apresenta como características a aderência, continuidade, alta resistividade elétrica e praticamente ausência de porosidade. Essas propriedades garantem aos aços inoxidáveis duplex elevada resistência a diversos meios corrosivos. Entretanto, existem certas substâncias e condições específicas que podem interferir na formação e integridade da película de passivação. Entre as substâncias que mesmo em pequenas concentrações danificam essa película devem-se destacar os íons de cloreto, e entre as condições devem-se destacar temperaturas elevadas, pH ácidos, solicitações mecânicas, frestas, áreas de estagnação, tempo de contato com os íons de cloreto e as áreas de concentração de tensões.

Apesar de também ser suscetível à corrosão sob tensão em ambientes que contenham cloro (CSCC – chloride stress corrosion cracking), esse material tem apresentado excelentes resultados nessas condições de trabalho. A **FIGURA 09** apresenta um gráfico de comparação de resultados obtidos, entre aços inoxidáveis austeníticos recozidos (amarelo) e aços inoxidáveis Duplex (azul), ao serem submetidos a um ensaio de evaporação de gotas em solução de Cloreto de Sódio à 120°C.

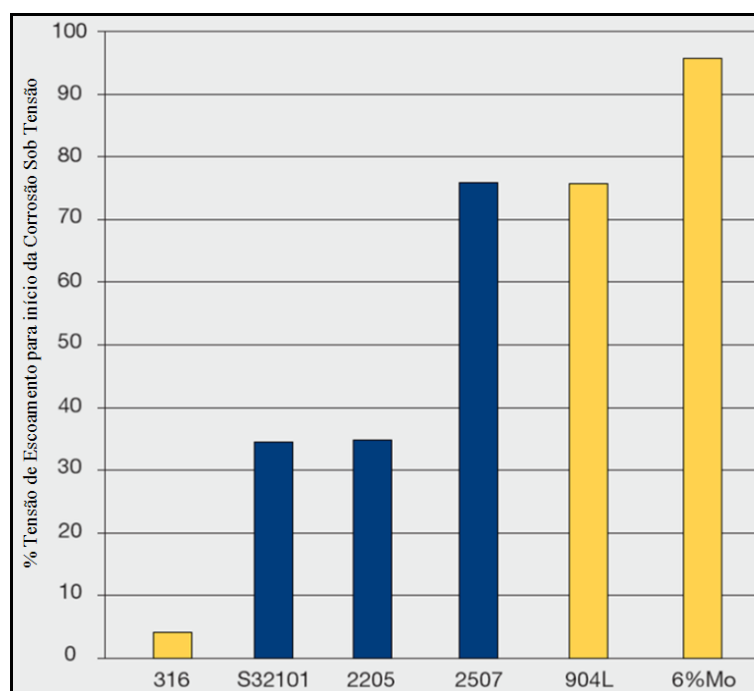


FIGURA 09 - Resistência à corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos (recozidos) e Duplex em ensaio de evaporação de gotas para soluções de NaCl à 120°C. A tensão que causou a trinca é mostrada como porcentagem da tensão de escoamento (IMO, 2009, 16).

3.4.3 Resistência à fragilização por hidrogênio

Esse tipo de fragilização é marcado, em termos morfológicos, pela formação de empolamento de Hidrogênio no material metálico.

O Hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente para regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios. Lá este se agrupa com demais átomos de mesma espécie e forma uma estrutura molecular (H_2). Esta por possuir dimensão muito maior à da estrutura atômica, exerce pressão nessa região e gera bolhas no material (empolamento).

A resistência à fragilização por Hidrogênio nos duplex é crítica, principalmente pela presença significativa de ferrita na estrutura e pelos parâmetros a serem controlados, tais como: temperatura, condições de carga e tensão aplicada.

A estrutura ferrítica sofre mais com esse tipo de processo, em relação à austenítica, visto que o coeficiente de difusão do Hidrogênio no ferro α é bem maior do que aquele encontrado no ferro γ .

A **FIGURA (10)** ilustra a corrosão dos aços SAF2205 em um ensaio realizado em ambiente com 20% de Sulfeto Hidrogenado de Cloreto de Sódio baseado em teoremas eletroquímicos e resultados experimentais.

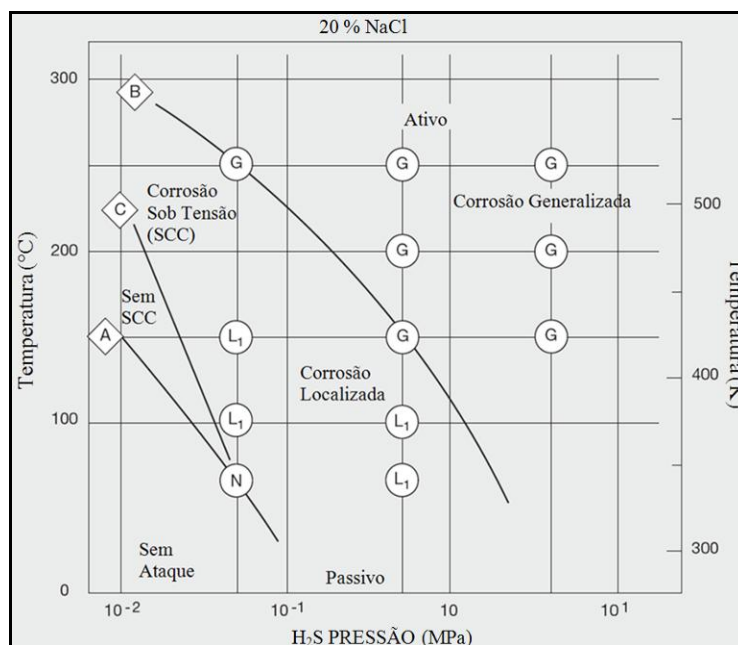


FIGURA 10 - Corrosão do Aço Inoxidável Duplex 2205 em um ambiente com 20% de Sulfeto Hidrogenado de Cloreto de Sódio baseado em teoremas eletroquímicos e resultados experimentais (IMOA, 2009, p.17)

3.4.4 Resistência aos ácidos

O aço duplex não possui quantidade de Níquel suficiente para resistir a condições fortes de redução, em soluções com meia concentração de ácido sulfúrico (50%) ou ácido hipoclorídrico.

A resistência à oxidação dos aços duplex privilegia suas aplicações em ambientes contendo ácidos nítricos e fortes ácidos orgânicos. A **FIGURA 11** ilustra essas características frente a ensaio realizado em diversas soluções com 50% de ácido acético e proporções variadas de ácido fórmico, em temperatura de ebulição.

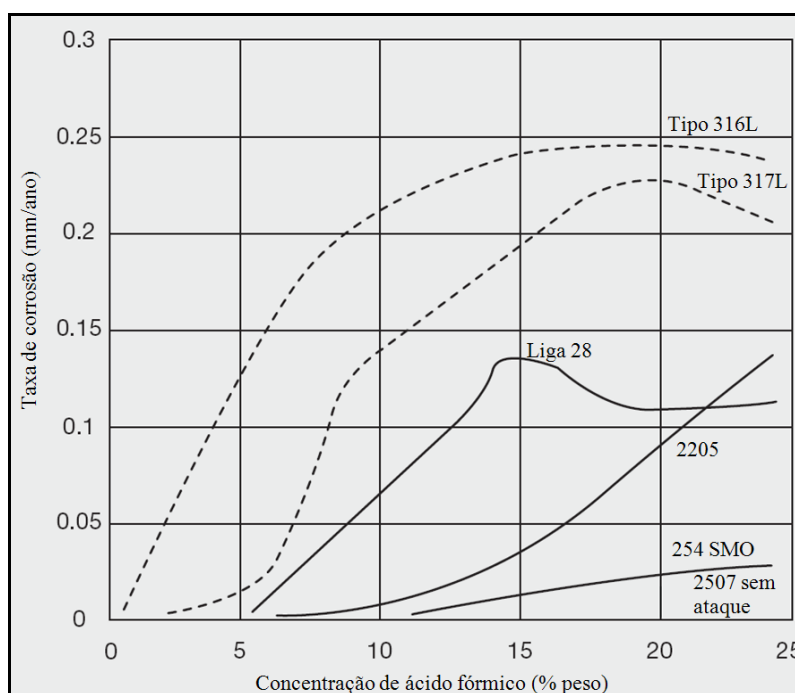


FIGURA 11 - Corrosão de Duplex e aços inox austeníticos frente a soluções em temperaturas de ebulição contendo 50% de ácido acético e proporções variadas de ácido fórmico (IMOA, 2009, p.14)

Pode-se observar que o aço duplex 2507 apresenta a menor taxa de corrosão, em torno de 0,035 mm/ano para quase 25% peso de ácido fórmico. O aço duplex, devido à sua excelente resistência a corrosão por pite e sob tensão, também é utilizado em processos que envolvem hidrocarbonetos halogenados.

3.4.5 Resistência a substâncias básicas

A presença significativa de ferrita e o elevado teor de Cromo na estrutura dos duplex garantem a esses aços excelente resistência à corrosão em ambientes cáusticos. Além do mais, em temperaturas moderadas, as taxas de corrosão dos duplex são mais lentas se comparadas aos austeníticos padrões.

Os aços duplex, em algumas situações, apresentam resistência à corrosão superior à dos aços inoxidáveis austeníticos. Isto se dá, devido ao alto teor de Cromo, benéfico para ácidos oxidantes, e de Molibdênio e Níquel, resistentes a ambientes contaminados por ácidos redutores.

3.5 PROPRIEDADES FÍSICAS

Propriedades físicas, à temperatura ambiente, dos aços inoxidáveis duplex encontram-se ilustradas na **TABELA 08**. Dados de aços ao carbono e de aços inoxidáveis austeníticos acham-se disponíveis apenas a título de comparação.

TABELA 08 - Propriedades físicas de aços ao carbono (azul), aços inoxidáveis austeníticos (vermelho) e aços inoxidáveis duplex (preto) (IMOA, 2009, p. 26)

Tipo	Nº UNS	Densidade (g/cm ³)	Calor Específico (J/kg K)	Resistividade Elétrica (micro Ω m)	Módulo de Young (GPa)	
Aço carbono	G10200	7,64	447	0,10	207	
	304	S30400	7,98	502	0,73	193
	3 6	S31600	7,98	502	0,75	193
	329	S32900	7,70	460	0,80	200
		S31500	7,75	482	-	200
		S32101	7,80	500	0,80	200
2304	S32304	7,75	482	0,80	200	
	S31803	7,80	500	0,80	200	
2205	S32205	7,80	500	0,80	200	
	S31260	7,80	502	-	200	
	S32750	7,85	480	0,80	205	
255	S32550	7,81	488	0,84	210	
	S39274	7,80	502	-	200	
	S32760	7,84	-	0,85	190	
	S32520	7,85	450	0,85	205	
2507	S32750	7,79	485	0,80	200	

Certas propriedades alteram-se à medida que a temperatura sofre variações. Para o aço 2205 podemos ter, conforme apresenta a **TABELA 09**, por exemplo:

TABELA 09 – Variações das propriedades físicas do aço inoxidável SAF2205 em relação à variação de temperatura (IMOA, 2009, p. 27)

2205 - S32205	20°C	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
Módulo de Young (GPa)	200	190	180	170	160	150
Condutividade Térmica (W/m K)	16	17	19	20	21	22

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 VOLTAMETRIA LINEAR

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica. As células eletroquímicas constituem-se basicamente de um eletrólito e de eletrodos de: trabalho, referência e contraeletrodo (ALEIXO, 2011, p.1). A **FIGURA 12** mostra os componentes de um sistema simples utilizado no desenvolvimento de medidas voltamétricas de varredura linear.

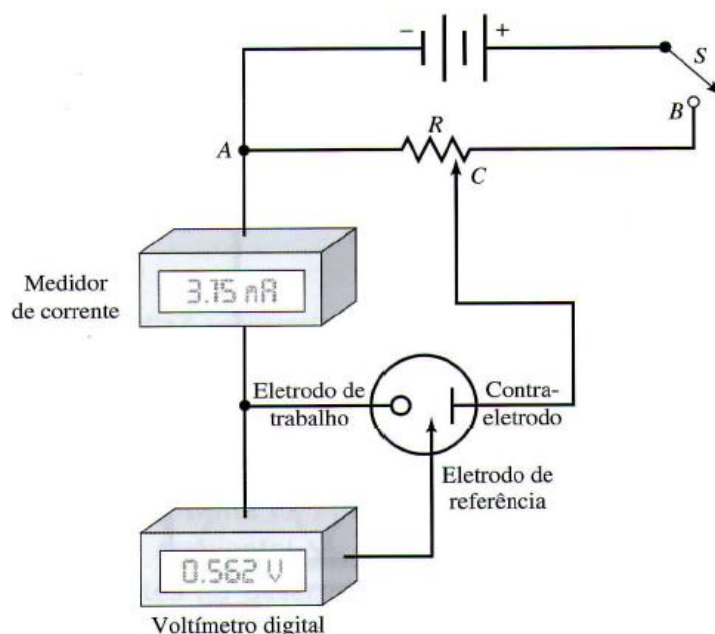


FIGURA 12 – Um potenciostato manual para voltametria (SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R., 2006)

O eletrodo de trabalho, que se oxida ou reduz no eletrólito, tem seu potencial variando linearmente com o tempo em relação ao eletrodo de referência. Vale mencionar que suas dimensões são pequenas para que se potencialize sua tendência à polarização.

O eletrodo de referência permanece com seu potencial constante durante todo o experimento, para que, entre o eletrodo de trabalho e o de referência, o potencial possa ser controlado.

O terceiro eletrodo, chamado de contraeletrodo ou eletrodo auxiliar, geralmente é constituído de um fio de platina enrolado (material inerte). Na célula eletroquímica a corrente varia sempre entre este eletrodo e o eletrodo de trabalho.

Na medida em que se varia linearmente, em função do tempo, o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, varia-se também a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. A aquisição desses dois parâmetros, feitas de forma simultânea, produz o que se chama de voltamograma, que nada mais é do que um gráfico Potencial vs. Corrente.

A **FIGURA 13** apresenta um voltamograma de um aço inoxidável, realizado em meio ácido, onde se pode verificar a presença de duas regiões bem distintas, a região anódica e a região catódica. A transição desta primeira região para a segunda ocorre no potencial de corrosão (E^*). Abaixo deste potencial encontra-se a região catódica, marcada apenas por reações catódicas e com pouca ou nenhuma dissolução de metal e acima a região anódica, que é dividida em três porções: região anódica ativa, região anódica passiva e região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001, p53).

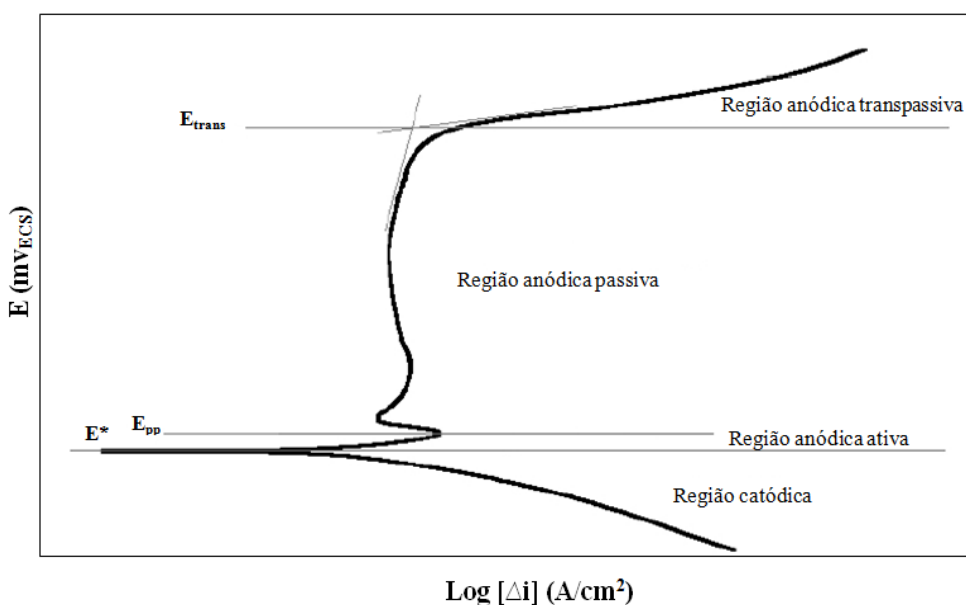


FIGURA 13 – Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001, p.54).

Segundo Rodrigo Magnabosco (2001, p.54) durante a varredura de potencial, do valor mais eletronegativo em direção ao mais eletropositivo, ao se atingir o potencial de corrosão, a densidade de corrente inverte de direção e inicia a região anódica ativa, marcada pela dissolução do metal.

Ainda de acordo com este mesmo autor, em determinado ponto de crescimento da densidade de corrente forma-se um pico no potencial, chamado de potencial de início de passivação, onde se inicia uma queda da densidade de corrente até um valor onde ela se estabiliza (Região anódica passiva). Esta queda do pico é atribuída à formação do filme de passivação que garante praticamente a anulação do processo corrosivo do metal.

Magnabosco (2001, p.54) cita ainda que, aumentando-se cada vez mais o potencial para valores eletropositivos, alcança-se o potencial de transpassivação. A partir deste o filme de passivação se rompe e gera um processo de corrosão generalizada do metal.

As películas formadas na região anódica de passivação podem ser rompidas através da precipitação de fases intermetálicas tais como: carbonetos, nitretos, sigma, entre outros. Estas fases geralmente, ao se precipitarem, removem da matriz consideráveis teores de elementos de liga tais como o Cromo e o Molibdênio e fragilizam suas propriedades mecânicas e corrosivas (SÜRY e GEIGER, 1969; ROCKEL, 1971; ALONSO-FALLEIROS *et alli*, jul. 1999 apud MAGNABOSCO, 2001, p.57).

Em relação aos máximos de densidade de corrente que se encontra em um voltamograma WEST (1970 apud MAGNABOSCO, 2001, p.57) afirma que:

Máximos de densidade de corrente podem estar associados à corrosão de uma fase particular. Em outras palavras, a curva de polarização de um material polifásico poderia ser entendida como a somatória das curvas de polarização de corpos de prova monofásicos, multiplicadas pela fração de superfície de cada fase no material polifásico, desconsiderando-se os efeitos da morfologia assumida pelo material polifásico. Deste modo, cada máximo de densidade de corrente de um material polifásico corresponderia ao máximo de densidade de corrente da região anódica ativa do material monofásico, ou seja, corresponderia à corrosão de uma dada fase[...].

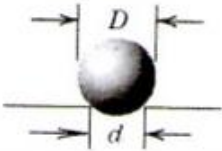
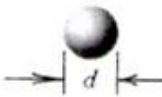







O autor SYMNIOTIS-BARRDAHL (1988 apud MAGNABOSCO, 2001, p.60) levantou curvas de polarização em aços inoxidáveis duplex de composição semelhante ao SAF 2205, em diferentes soluções, e verificou a presença de corrosão seletiva da ferrita para potenciais mais negativos, próximo ao potencial de corrosão, e de corrosão seletiva da austenita em potenciais próximo ao de passivação. Dois anos passados SYMNIOTIS (1990 apud MAGNABOSCO, 2001, p61), ainda relatou que tratamentos térmicos realizados no SAF2205 modificam a forma das curvas de polarização, em solução de 2 M de H₂SO₄ com adições de 1M de HCl e 2M de HCl, devido ao aumento da relação entre as áreas anódicas (ferrita) e catódicas (austenita).

4.2 ENSAIOS MECÂNICOS

4.2.1 Dureza (CALLISTER, 1999, P. 94-96)

A dureza é uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada, como uma impressão ou um risco. Técnicas quantitativas para determinação da dureza foram desenvolvidas ao longo dos anos, nas quais um penetrador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. Quanto mais macio o material, maior e mais profunda é a impressão e menor é o número índice de dureza. A **TABELA 10** apresenta as técnicas de ensaios de dureza mais comuns.

TABELA 10 – Técnicas de Ensaio de Dureza (CALLISTER, 1999, 95)

Ensaio	Penetrador	Forma da impressão		Carga	Fórmula para o número índice de Dureza
		Vista lateral	Vista superior		
Brinell	Esfera com 10mm em aço ou carbeto de tungstênio			P	$HB = 2P / [\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})]$
Microdureza Vickers	Pirâmide de diamante			P	$HV = 1,854P/d_1^2$
Microdureza Knoop	Pirâmide de diamante			P	$HK = 14,2P\pi^2$
Rockwell e Rockwell Superficial	Esferas de aço com 1/16, 1/8, 1/4, e 1/2 pol. de diâmetro e cone de diamante		 	60kg } 100kg } Rockwell 150kg } 15kg } 30kg } Rockwell Superficial 45kg }	

As principais diferenças entre as técnicas apresentadas são os materiais e formatos de cada penetrador, bem como as cargas a que estes são aplicados. Quando se deseja uma penetração de pequena área, visando conhecer a dureza de precipitados, grãos de uma fase e/ou películas de revestimento, normalmente utilizam-se técnicas de detecção da microdureza. Para este trabalho, que visa à obtenção de características mecânicas alteradas devido à precipitação de fases intermetálicas, trabalhar-se-á com a técnica de Microdureza Vickers.

A Microdureza Vickers trabalha com um penetrador de diamante, em formato de uma pirâmide tetragonal, onde o ângulo entre as faces opostas é de 136°. Por apresentar este formato, o penetrador incide em uma área consideravelmente pequena na superfície do material, possibilitando-se assim a avaliação da dureza em áreas

restritas, tais como: precipitados intermetálicos, grãos de uma fase, películas de revestimento, entre outras.

4.2.2 Ensaio de tração (CALLISTER, 1999, p.87-93)

O ensaio de tração pode ser utilizado para a determinação de diversas propriedades mecânicas dos materiais que são importantes em projetos. Uma amostra é tensionada, geralmente até sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova. Vale mencionar que normalmente este é um ensaio destrutivo, ou seja, a amostra é deformada de maneira permanente, sendo geralmente fraturada.

O resultado do ensaio de tração é registrado em um registrador gráfico, na forma de carga ou força em função do alongamento. Neste gráfico podemos retirar informações de tensão de escoamento, ruptura, alongamento percentual, entre outros (FIGURA 14).

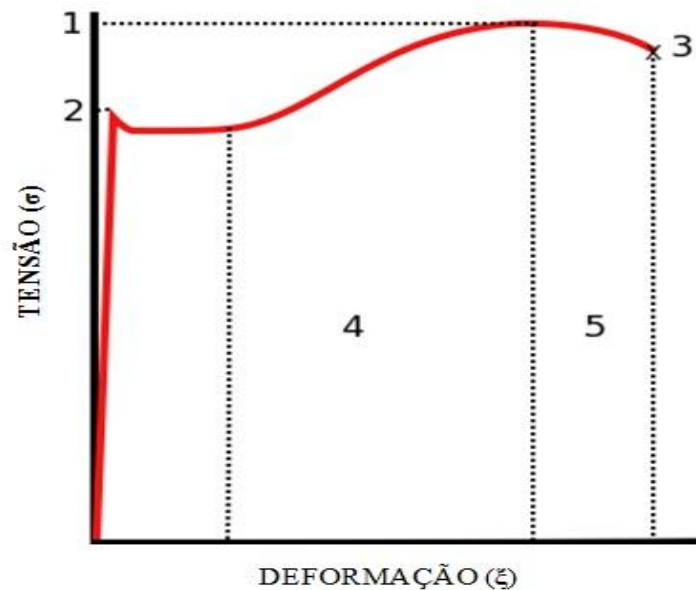


Diagrama tensão-deformação obtido por meio de um ensaio de tração

1. Tensão Máxima de Tração
2. Tensão de Escoamento
3. Tensão de Ruptura
4. Região de Encruamento
5. Região de "Estricção".

FIGURA 14 – Informações obtidas por meio de uma curva de tensão vs.deformação.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

O fenômeno da difração de Raio-x é oriundo das leis físicas que regem o movimento ondulatório. Este pode ser observado, por exemplo, quando uma onda se deforma ao colidir em um obstáculo de dimensões próximas ao seu comprimento de onda (SPOMBERG, 2010).

De acordo com CULLITY (2001 apud SPOMBERG, 2010, p.22):

A unidade de medida utilizada para comprimentos de onda de raios-X é o angstrom (Å), equivalente a 10^{-10} m, e no espectro eletromagnético, os raios-X ocupam uma faixa entre 0,01Å e 100Å. No entanto, utiliza-se em difração a faixa de 0,5 Å a 2,5Å, já que os raios-X com comprimentos de onda da ordem de 1Å são da mesma ordem das dimensões dos espaçamentos atômicos nos cristais.

O fenômeno de difração de Raio-x é descrito com base na Lei de Bragg, pela seguinte equação:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

d – distância entre os planos de rede;

θ – ângulo de difração e complementar do ângulo de incidência;

n – número inteiro chamado de ordem de difração;

λ – comprimento de onda do raio incidente.

Esta lei admite que uma onda ao incidir em planos paralelos de átomos de um cristal será refletida de forma construtiva, se o caminho óptico da onda refletida for um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio incidente. (SPOMBERG, 2010). Na prática esta lei serve para mostrar que estruturas cristalinas diferentes tendem, quando submetidas à incidência de um raio, a refletir de formas diferentes. Por exemplo: um raio de Cu ao incidir na ferrita - de estrutura cúbica de corpo centrado - deverá refletir de forma diferente da austenita - de estrutura cúbica de face centrada - que por sua vez também se refletira de forma diferente da fase sigma, de estrutura tetragonal. A representação ilustrativa desta teoria pode ser observada na **FIGURA 15**.

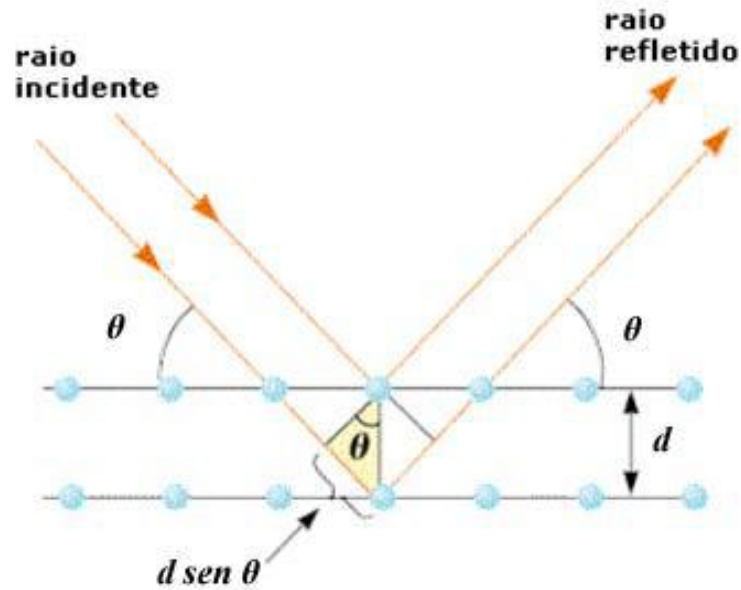


FIGURA 15 – Difração de Raio- x por um cristal (SPOMBERG, 2010)

Magnabosco (2001), em sua tese de doutorado, realizou no material SAF2205, tratamentos térmicos de envelhecimento a 850°C , em tempos 10min, 30min, 5h e 100h. Os resultados de difração de Raio-x mostraram que a partir de 10min, iniciou-se a precipitação de fase sigma na microestrutura do material.

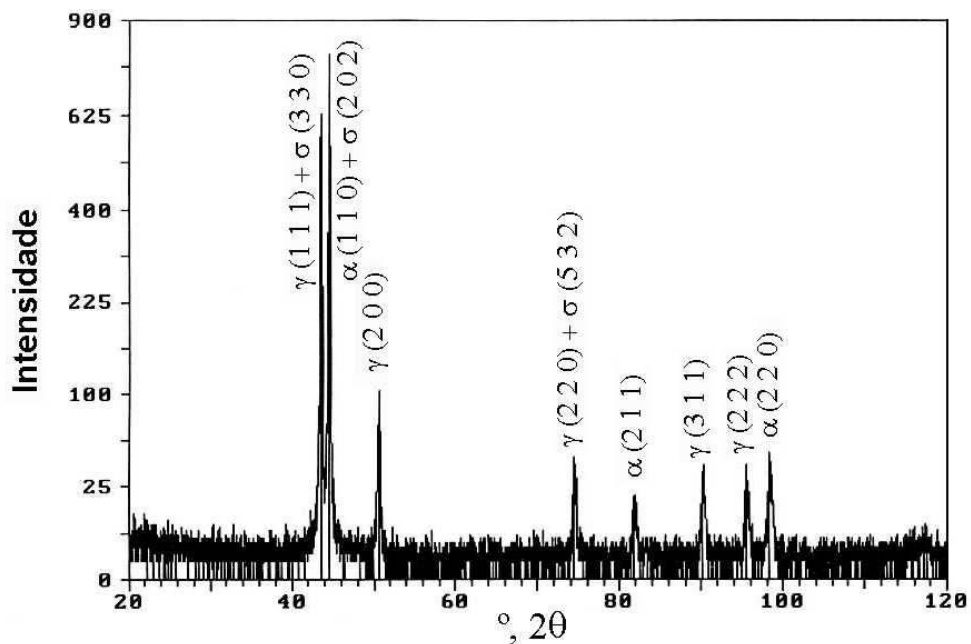


FIGURA 16 – Difratograma de raio- x em SAF2205 envelhecido a 850°C por 10min (MAGNABOSCO, 2001)

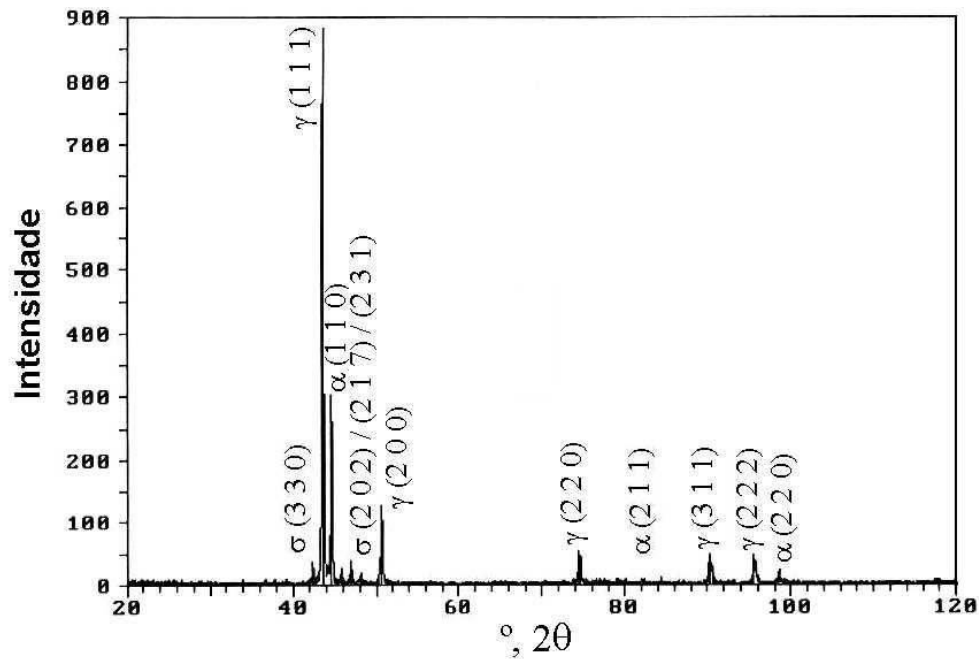


FIGURA 17 – Difratoograma de raio- x em SAF2205 envelhecido a 850°C por 30min(MAGNABOSCO, 2001)

Souza Jr. (2008), em sua tese de doutorado, realizou laminação a frio com redução de espessura de 60%, em chapas do material UNS S31803, e após os tratou termicamente na temperatura de 800°C em tempos de 5 e 60 minutos. Conforme apresenta a **FIGURA 18**, os tratamentos térmicos subsequentes à laminação geraram a precipitação de fase sigma na microestrutura do material.

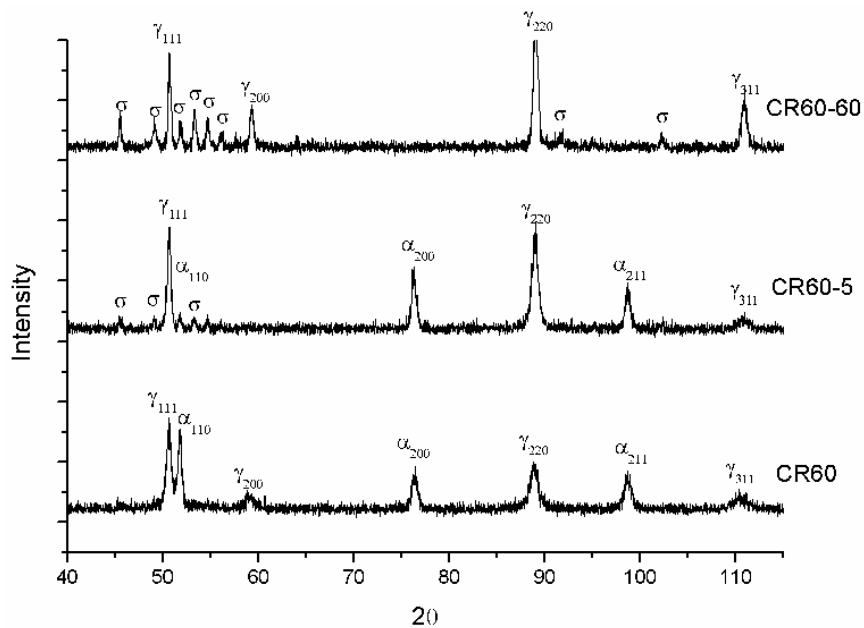


FIGURA 18 – Difratoogramas de raios-x das amostras laminadas 60% e envelhecidas durante 5 e 60 min a 800°C (SOUZA Jr., 2008)

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAL

O aço duplex utilizado nos ensaios foi cedido pela empresa “METSO DO BRASIL”, no formato de duas chapas retangulares de dimensões “275 mm x 100 mm x 5 mm”.

Trata-se de um aço inoxidável SAF2205, produzido pela Outokumpo, laminado a quente e solubilizado a 1050°C.

Este foi submetido a um ensaio de Análise Química Quantitativa, no Laboratório de Materiais Metálicos do INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ (TECPAR), e apresentou a seguinte composição:

TABELA 11 - Análise Química Quantitativa do material

ELEMENTO QUÍMICO	TEORES EM % OU (g/100g)
Carbono	0,02
Silício	0,34
Manganês	1,44
Fósforo	0,03
Enxofre	0,00
Cobre	0,24
Cromo	22,6
Níquel	5,66
Molibdênio	3,13

Vale mencionar que o método utilizado pelo TECPAR para detectar teores de elementos de liga na composição do aço não foi capaz de detectar o elemento químico Nitrogênio. Entretanto, comparando os valores de Carbono, Cromo, Molibdênio e Níquel, obtidos por esta análise laboratorial, com os valores apresentados para o aço

SAF2205 na **TABELA 01**, verificou-se que sua composição se encontra dentro dos limites de tolerância especificados para essa liga.

5.2 CORTE DO MATERIAL

As chapas foram recortadas em diversos corpos de prova e pastilhas nas dimensões e formatos conforme ilustra a **FIGURA 19**.

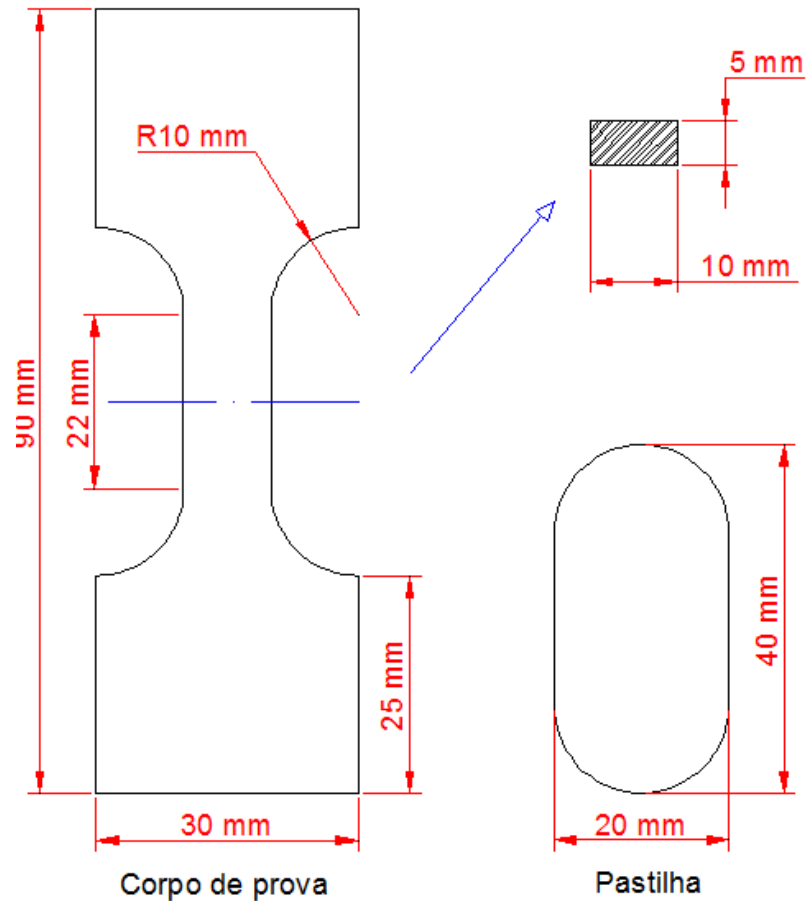


FIGURA 19 – Dimensões dos corpos de provas e pastilhas.

O método escolhido para realizar esses recortes foi o “Corte a laser”. Esta técnica proporciona zona mínima afetada pelo calor – reduzindo assim a possibilidade de ocorrer problemas microestruturais decorrentes de gradientes térmicos na peça - e também garante uma boa tolerância dimensional.

5.3 MONTAGEM DE AMOSTRAS

Visando obter o maior número de amostras possíveis com o material recortado, montaram-se 8(oito) amostras, cada uma composta por 2 (dois) corpos de prova e 1(uma) pastilha, conforme ilustra a **FIGURA 20**.



FIGURA 20 – Tomada fotográfica da composição de cada amostra.

5.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA) da Universidade Federal do Paraná, em uma mufla da marca EDG EQUIPAMENTOS, modelo FORNO MUFLA 1800 3P INOX, de fabricação brasileira, a qual opera em 220 V, 15 A, 60 Hz e em sistema bifásico. Esta mede internamente 100 mm de largura, 100 mm de altura e 163 mm de profundidade, e externamente 235 mm de largura, 375 mm de altura e 310 mm de profundidade com a tampa fechada.

Cada amostra (composta por 3 peças) foi submetida a um tratamento de envelhecimento isotérmico à 870 °C, em tempos diferentes - não ultrapassando 60 minutos - e resfriada em seguida em H₂O (sob agitação) a 25°C. Este resfriamento se mostrou necessário para que se impedissem novas transformações de fases.

As condições a que cada amostra fora submetida estão indicadas na **TABELA 12**.

TABELA 12 – Tratamentos térmicos impostos a cada amostra

<i>AMOSTRAS</i>	<i>TRATAMENTO TÉRMICO</i>
<i>AMOSTRA 01</i>	SOLUBILIZAÇÃO A 1050°C
<i>AMOSTRA 02</i>	870°C - 5 min
<i>AMOSTRA 03</i>	870°C - 10 min
<i>AMOSTRA 04</i>	870°C - 15 min
<i>AMOSTRA 05</i>	870°C - 20 min
<i>AMOSTRA 06</i>	870°C - 25 min
<i>AMOSTRA 07</i>	870°C - 30 min
<i>AMOSTRA 08</i>	870°C - 60 min

A temperatura escolhida para o envelhecimento isotérmico das amostras foi de 870°C, pois é aproximadamente a temperatura onde aparece o vértice da curva de formação da fase sigma, indicado pelo diagrama de precipitação isotérmica do aço SAF2205 (**FIGURA 05**).

Esta faixa de tempo foi admitida para que se conseguisse determinar em que tempo se alcançaria o teor de 5% de sigma na superfície do material. O último ponto escolhido, de 60 min, se deu para que se comparassem os efeitos do elevado teor de sigma em relação às demais amostras.

5.5 SECCIONAMENTO DAS PASTILHAS

Após tratamento térmico, seccionou-se um trecho da pastilha de cada amostra conforme apresenta a **FIGURA 21**. Esta operação fora realizada em uma cortadeira

metalográfica da marca AROTEC S.A. INDÚSTRIA E COMÉRCIO (**FIGURA 22**), de modelo COR-40, trifásica, que opera sob tensão de 220V, em frequência de 60 Hz, e que proporciona potência de 1,5 HP e rotação de 3420 RPM.



FIGURA 21 – Tomada fotográfica de uma pastilha seccionada e uma não seccionada.



FIGURA 22 – Tomada fotográfica da cortadeira metalográfica.

5.6 EMBUTIMENTO DAS PASTILHAS

O trecho seccionado da pastilha de cada amostra teve sua região superficial embutida em baquelite em pó desmoldante, à quente. A embutidora utilizada foi uma da marca AROTEC S.A. INDÚSTRIA E COMÉRCIO, modelo PRE-30, bifásica, que opera sob tensão 220V, em frequência de 60Hz, e que proporciona potência de 500W.



FIGURA 23 – Tomada fotográfica da embutidora.



FIGURA 24 – Tomada fotográfica das peças embutidas.

5.7 LIXAMENTO E POLIMENTO DAS AMOSTRAS EMBUTIDAS

As amostras embutidas foram lixadas e polidas em uma máquina politriz, da marca AROTEC S.A. INDÚSTRIA E COMÉRCIO, modelo APL-2, bifásica, que opera sob tensão de 220V, em frequência de 60 Hz, e que proporciona potências de 1/4 W e rotações de 300/600RPM.



FIGURA 25 – Tomada fotográfica da máquina politriz.

As lixas empregadas foram do tipo d água e nas granulometrias de 200, 400, 600, 800 e 1200. O polimento se deu na mesma máquina, e para tal, utilizou-se panos de polimento e solução de Alumina de granulometria de 1,0 μm .

5.8 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Depois de embutidas, lixadas e polidas, as amostras foram submetidas a ensaios de Microdureza Vickers, nos Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais (LAMATS) da Universidade Federal do Paraná.

Foi utilizado para tal ensaio um durômetro da marca WILSON, modelo MO, que possui um penetrador piramidal de base quadrada, de diamante, com ângulo

entre faces opostas de 136° e carga de carregamento de 300 g. Vale mencionar que para cada amostra foram realizadas três medições.



FIGURA 26 – Tomada fotográfica do equipamento utilizado para realizar o ensaio de dureza.

5.9 ATAQUE ELETROLÍTICO

Após serem submetidas ao ensaio de dureza, essas amostras foram acopladas a uma célula eletroquímica, de modo que as superfícies polidas ficassem em contato com uma solução eletrolítica de KOH 10% e, com o auxílio de uma fonte, foram submetidas a uma tensão de 2V, em corrente contínua e durante 60s (KURODA, 2005)

Este ataque se fez necessário para que a superfície revelasse, de forma seletiva, as precipitações intermetálicas de fase sigma.

Os ataques eletrolíticos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA), da Universidade Federal do Paraná.

5.10 MICROSCOPIA ÓPTICA

As amostras embutidas - atacadas eletroliticamente - foram analisadas nos Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais (LAMATS) da Universidade Federal do Paraná, em um microscópio óptico da marca OLYMPUS, modelo BX-51M, de capacidade para aumento de imagens em até 1000X, acoplado a um computador (**FIGURA 27**).



FIGURA 27 – Tomada fotográfica do microscópio óptico.

5.11 ANÁLISE DE IMAGENS

As imagens adquiridas pela câmera do microscópio foram armazenadas no computador, ao qual se encontrava acoplado, e utilizando-se do software *analySIS 5.0*, realizou-se o tratamento destas imagens por meio de técnicas de filtragem de cores.

A técnica supracitada fora aplicada apenas nas imagens ampliadas pela lente de 200x, para que se obtivesse uma maior homogeneidade da superfície, e a medição da fração de área ocupada pelos precipitados, em cada amostra, fora tomada pela média aritmética de 3 leituras.

5.12 VOLTAMETRIA LINEAR

A técnica de voltametria linear foi realizada em apenas um dos corpos de prova de cada amostra e em apenas três pontos distintos, conforme ilustra a **FIGURA 28**. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA) da Universidade Federal do Paraná.

As superfícies dos corpos de prova, antes de serem submetidas ao referido ensaio, foram lixadas com lixas d água de granulometria 80, 120, 220, 400 e 600.

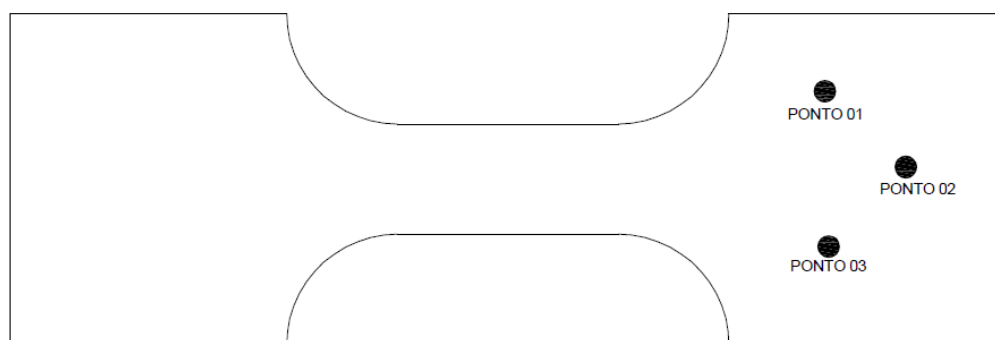


FIGURA 28 – Pontos do corpo de prova submetidos à técnica de voltametria linear.

Para esta técnica, utilizaram-se: uma solução eletrolítica de KOH, em concentração de 5%, um eletrodo de referência do tipo Calomelano Saturado, um eletrodo auxiliar constituído por um fio de Platina e uma célula eletroquímica com capacidade de 5 ml de eletrólito (**FIGURAS 29, 30 e 31**). A área de exposição do eletrodo de trabalho era igual a $3,3 \text{ mm}^2$, que dimensiona este a um sistema micro-eletrodo de trabalho.

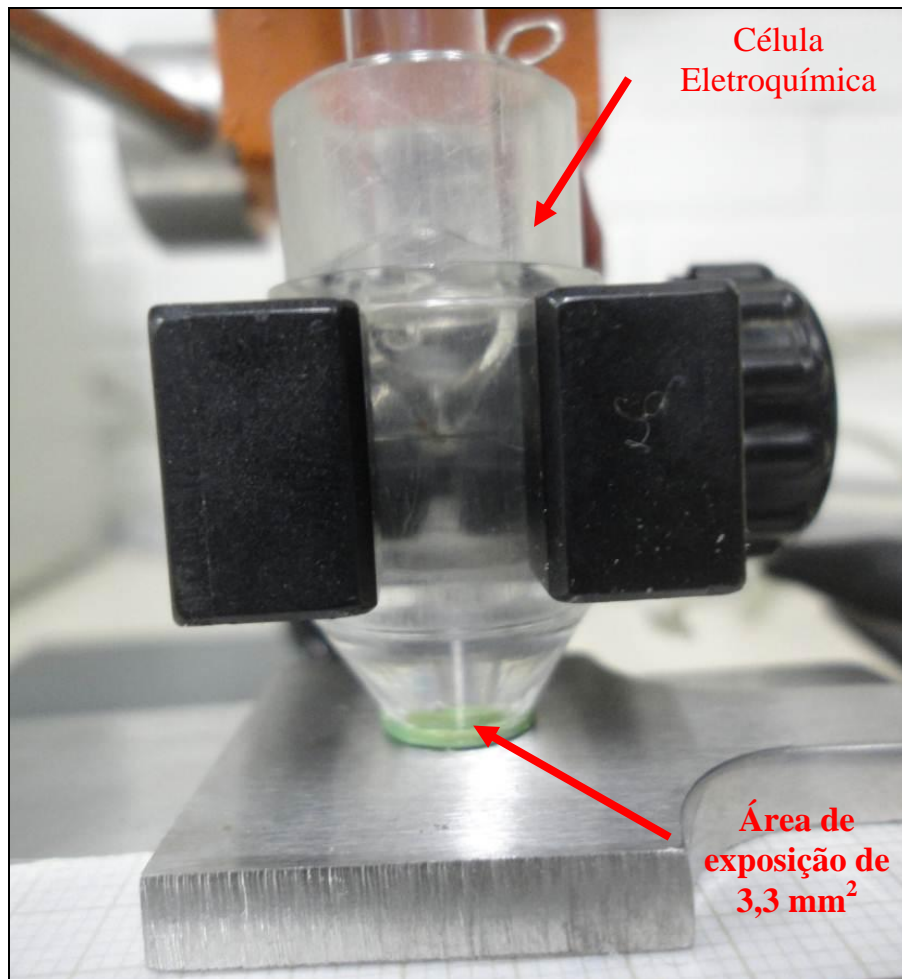


FIGURA 29 – Área de exposição do eletrodo de trabalho.

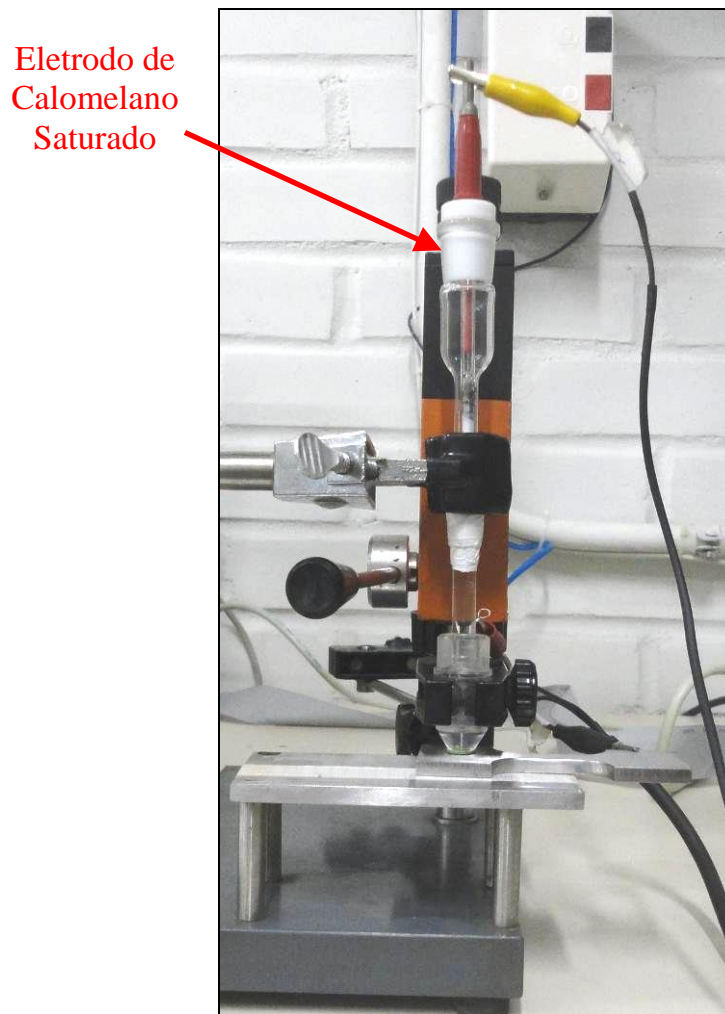


FIGURA 30 – Detalhe da Disposição do microeletrodo de Calomelano.

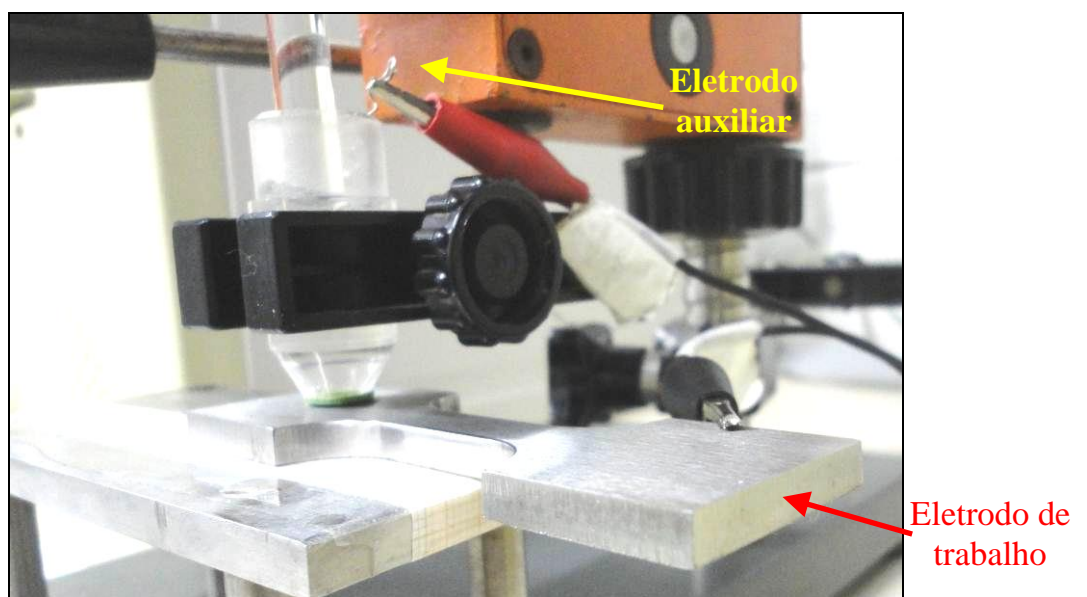


FIGURA 31 – Detalhes da posição dos eletrodos de trabalho e auxiliar.

O equipamento utilizado para realizar a varredura de potencial e a medição de corrente no corpo de prova foi o Potenciostato MQPG-01, da marca MICROQUÍMICA AUTOMAÇÃO LTDA, o qual também se encontrava acoplado a um computador responsável pela aquisição e armazenamento de dados.

A varredura de potencial foi realizada de -0,8V até 1,0 V e a uma velocidade de 5 mV/s. Os valores obtidos foram tratados no software ORIGIN 6.0 e plotados em gráficos que serão apresentados no tópico RESULTADOS.



FIGURA 32 – Esquema geral da montagem dos eletrodos

Durante esta pesquisa, não foram encontradas bibliografias sobre ensaios de voltametrias lineares realizados em aços inoxidáveis duplex SAF 2205 utilizando-se eletrodos de Calomelano Saturado e soluções eletrolíticas de KOH.

A intenção em se trabalhar com esta solução surgiu pelo fato desta ser amplamente utilizada em análises microscópicas que visam revelar seletivamente a precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis duplex. Como o objetivo deste ensaio era traçar um perfil eletroquímico desta fase, optou-se então por trabalhar com essa mesma solução.

Fez-se necessário, apenas, reduzir a concentração da solução KOH empregada no ataque eletrolítico - de 10% para 5% - para garantir que o processo de oxidação da fase sigma se desse somente em decorrência da aplicação do potencial de varredura.

5.13 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os corpos de prova, de cada amostra, foram submetidos ao ensaio de tração nos Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais (LAMATS) da Universidade Federal do Paraná.

Empregou-se para tal ensaio uma máquina da marca EMIC, modelo DL10000, com capacidade máxima de 10.000kgf, do tipo Bifuso de bancada, a qual é dotada de células de carga intercambiáveis para medição de força. Esta máquina possui duas colunas guias cilíndricas paralelas, distantes uma da outra em 400 mm, com 1920 mm de altura, 920 mm de largura, e opera sob tensão de 220V AC e em frequência de 50/60 Hz. A **FIGURA 33** ilustra maiores detalhes dessa máquina.



FIGURA 33 - Tomada fotográfica do equipamento utilizado para a realização do ensaio de tração

Todos os corpos de provas apresentavam distância útil para tração de 22 mm, espessura de 5 mm e largura de 10 mm. Vale mencionar que estes foram tracionados por uma força crescente, a uma velocidade de 10 mm/min.

5.14 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Submeteram-se as pastilhas ao ensaio de difração de raios-x, no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná, a fim de se identificar as microestruturas formadas em decorrência dos tratamentos térmicos empregados.

O difratômetro utilizado para tal foi o modelo PW-1830, da marca PHILIPS ANALITICALS. A radiação utilizada foi a de cobre (Cu), com uma fonte de 40kV e 30 mA, a varredura se deu na faixa de ângulos 30-120° e a velocidade de varredura empregada foi de 1°/min. O software utilizado para interpretação dos voltamogramas gerados pelo ensaio foi o X`-Pert HighScore, da marca PHILIPS ANALITICALS.

6 RESULTADOS

6.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

As **FIGURAS 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 e 41** apresentam as imagens ampliadas da superfície de cada amostra, após estas terem sido submetidas aos supracitados tratamentos térmicos e ataques eletrolíticos. Estas imagens se encontram representadas sob a vista de 3 (três) lentes de aumento óptico: 200x, 500x e 1000x.

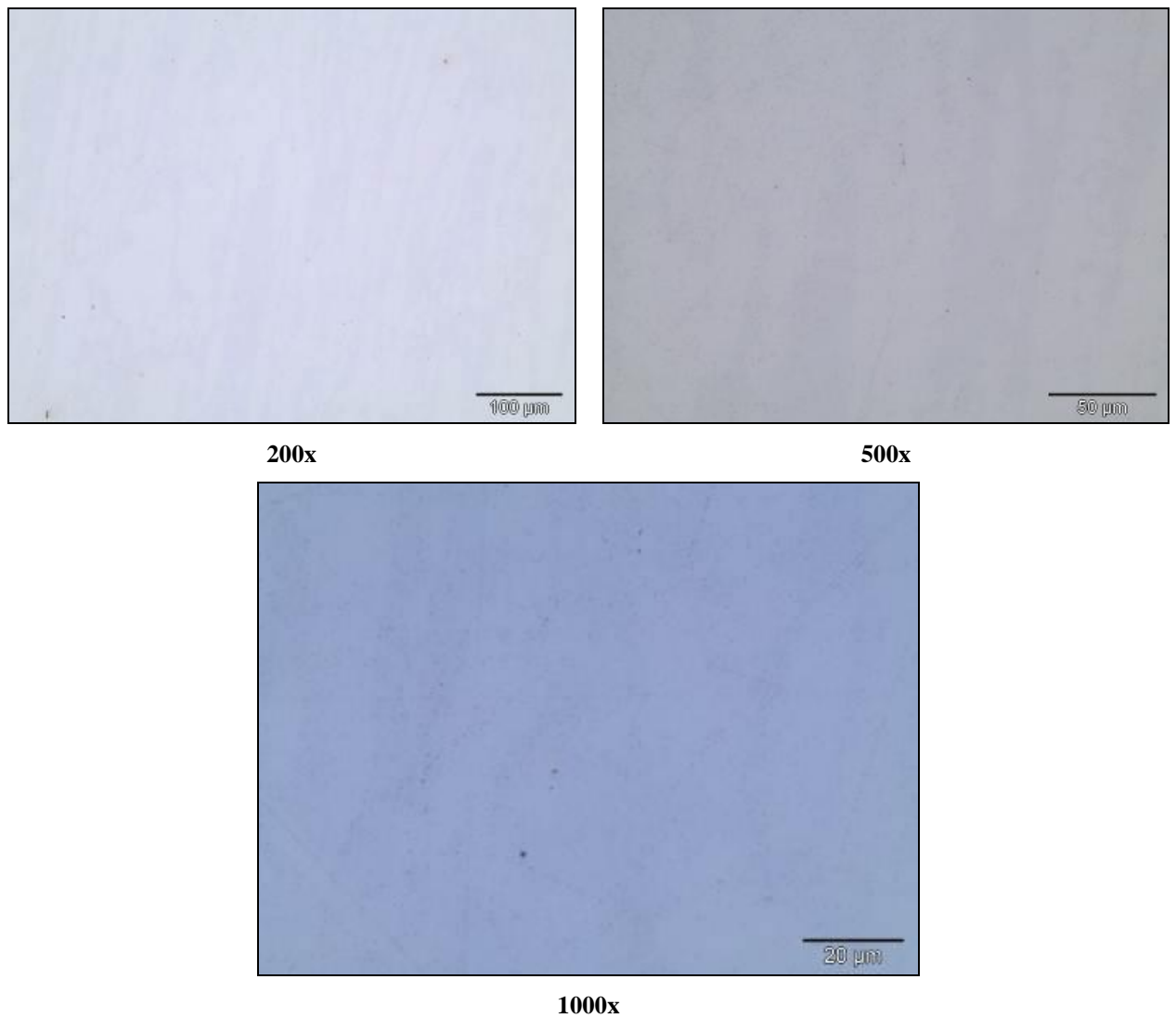
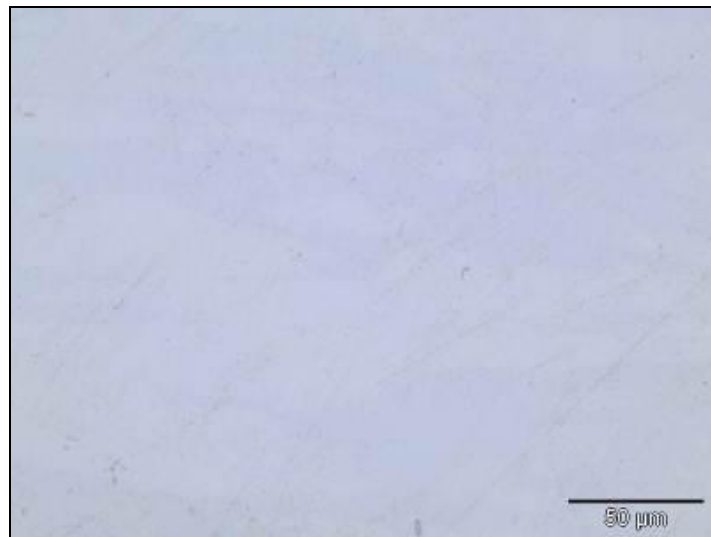


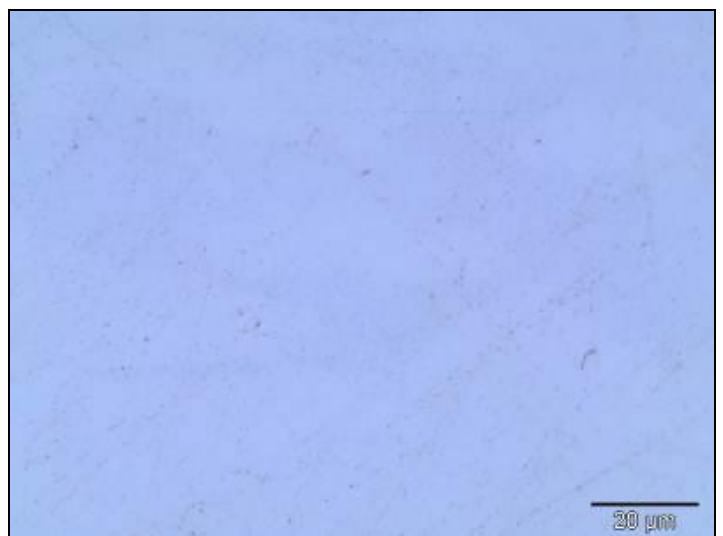
FIGURA 34 – Imagens ópticas da amostra 01(Solubilizada a 1050°C)



200x

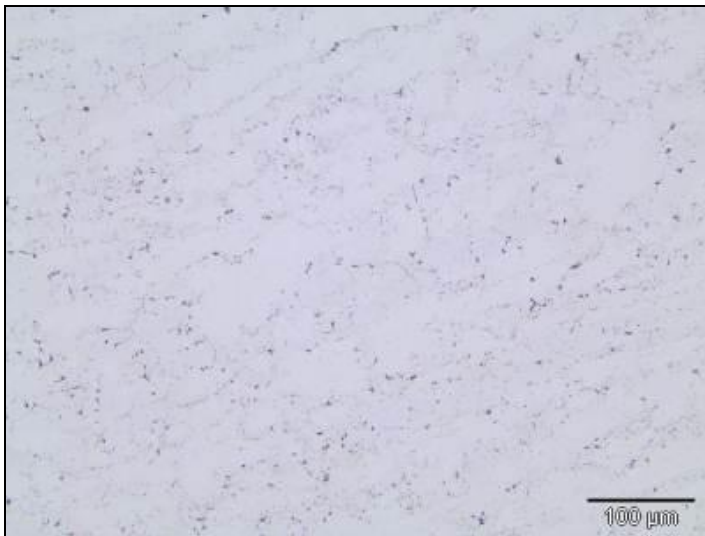


500x

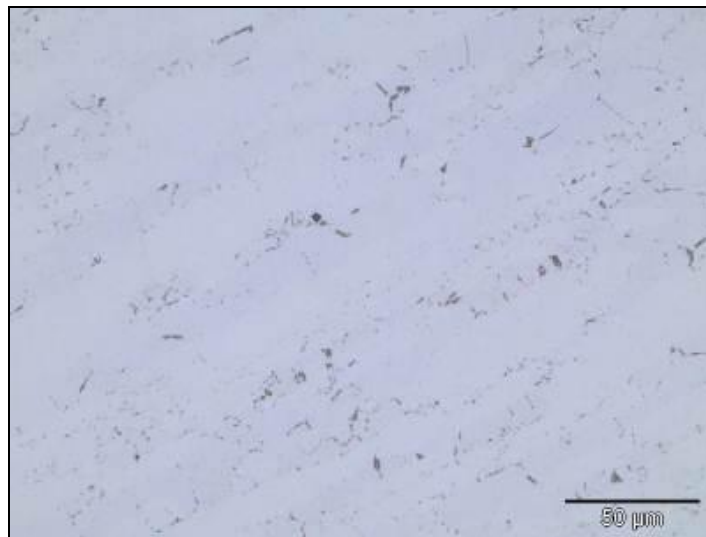


1000x

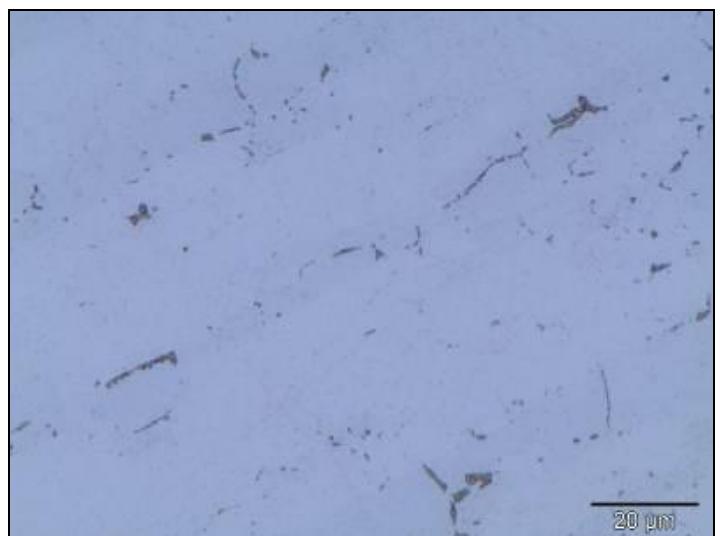
FIGURA 35 – *Imagens ópticas da amostra 02 (Envelhecido isotérmicamente a 870°C por 5min).*



200x

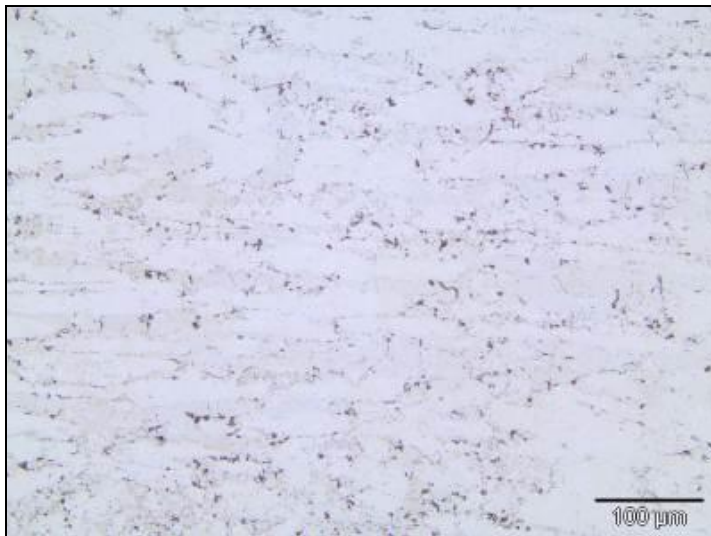


500x

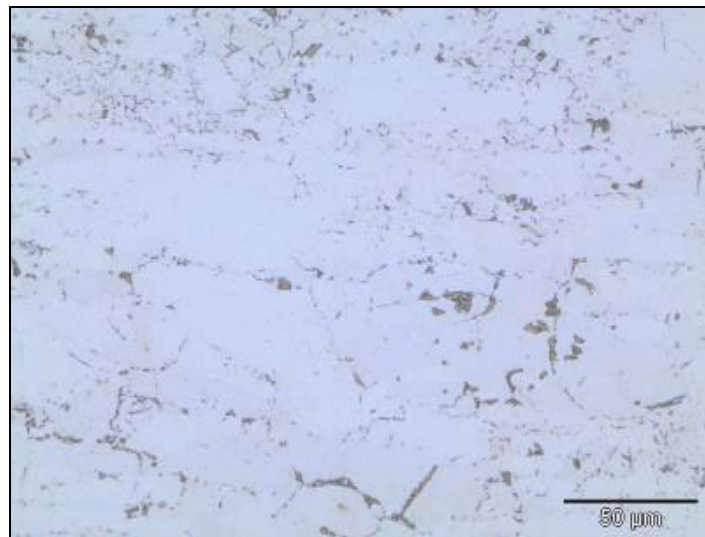


1000x

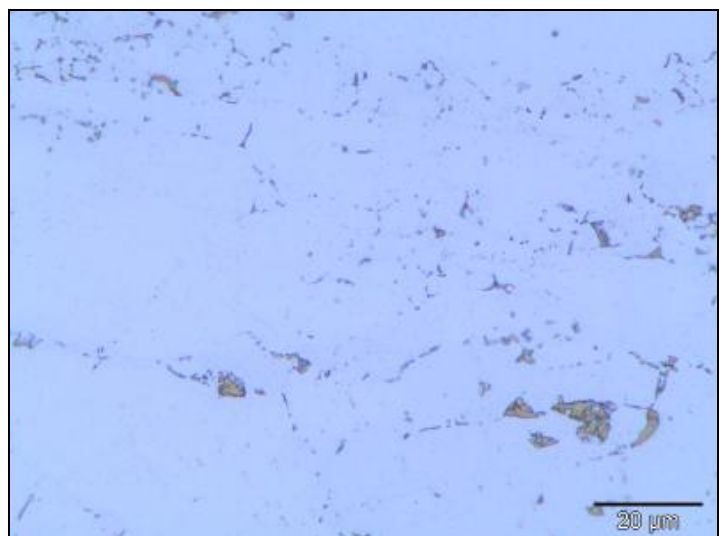
FIGURA 36 – Imagens ópticas da amostra 03(Envelhecido isotérmicamente a 870°C por 10min).



200x

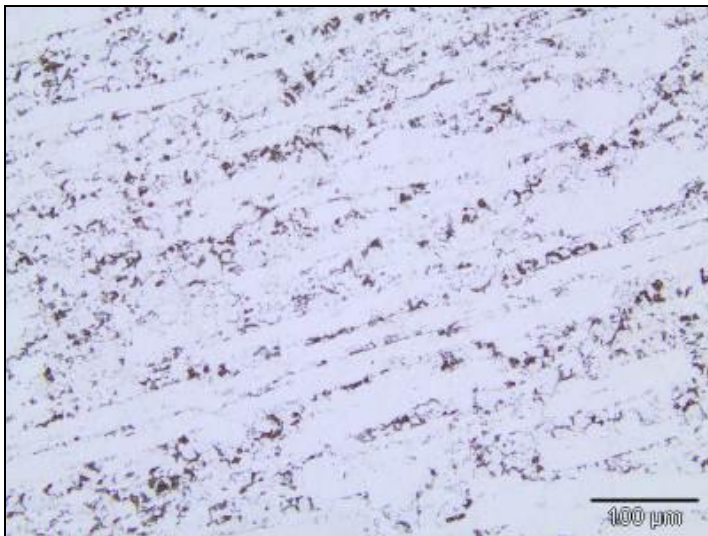


500x

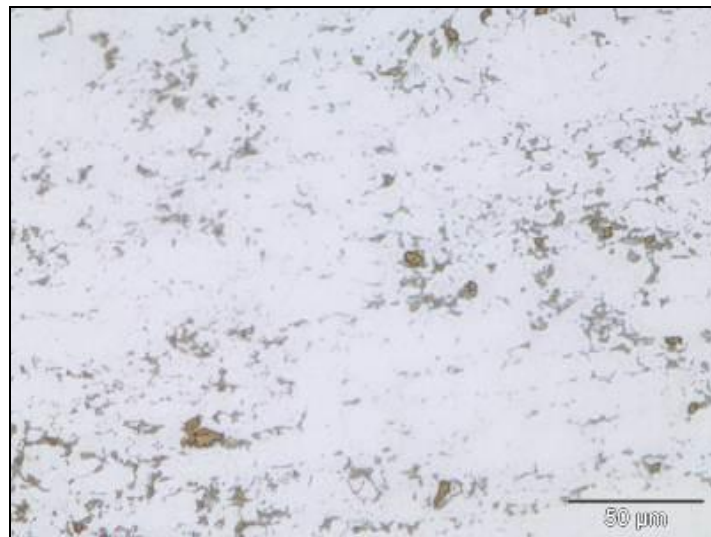


1000x

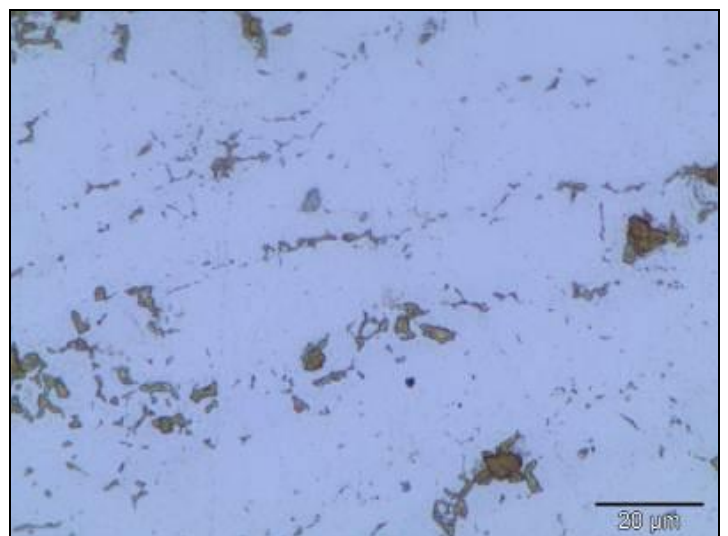
FIGURA 37 – Imagens ópticas da amostra 04 (Envelhecido isotérmico a 870°C por 15min).



200x

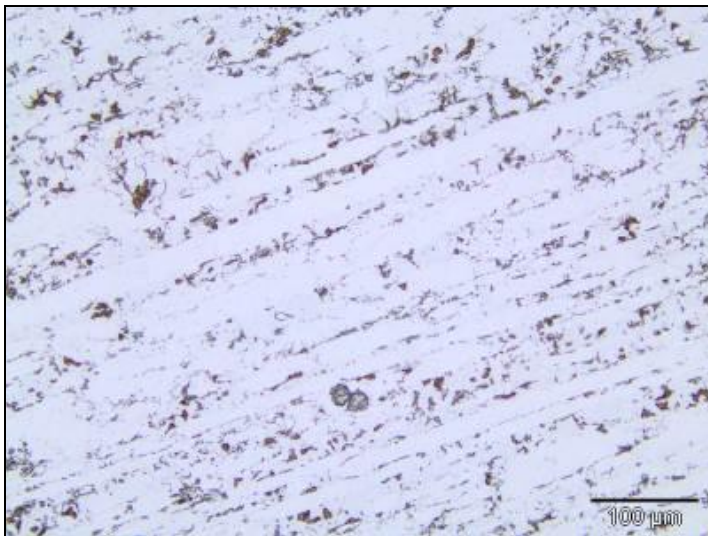


500x

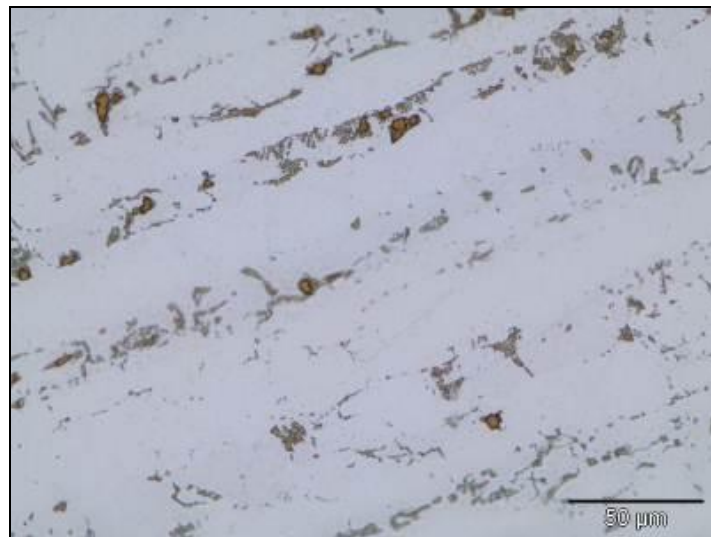


1000x

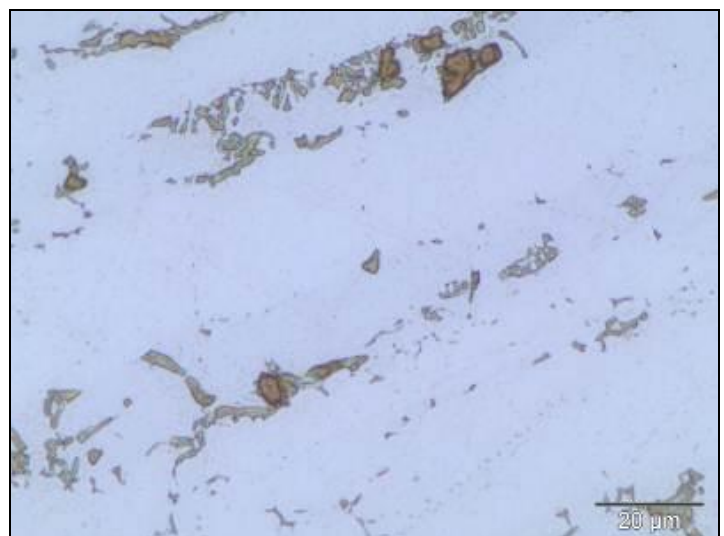
FIGURA 38 – Imagens ópticas da amostra 05 (Envelhecido isotérmico a 870°C por 20min).



200x

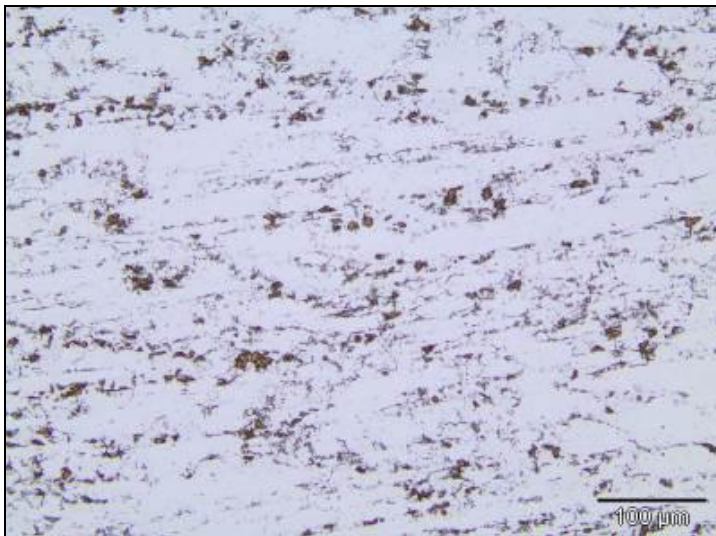


500x

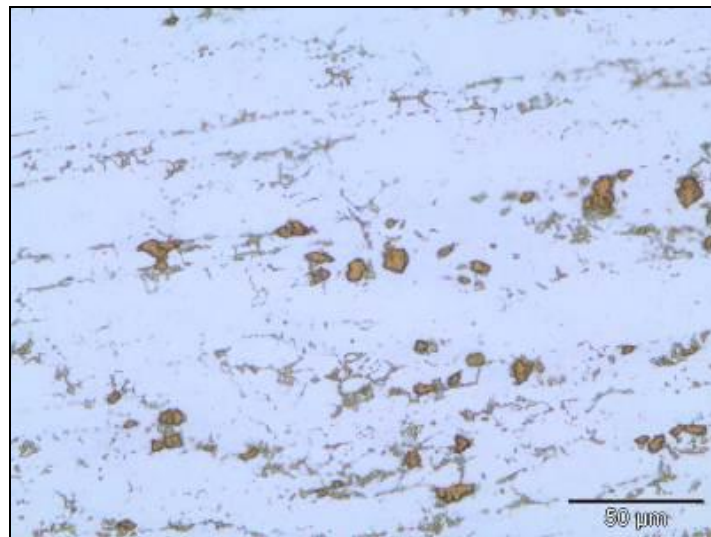


1000x

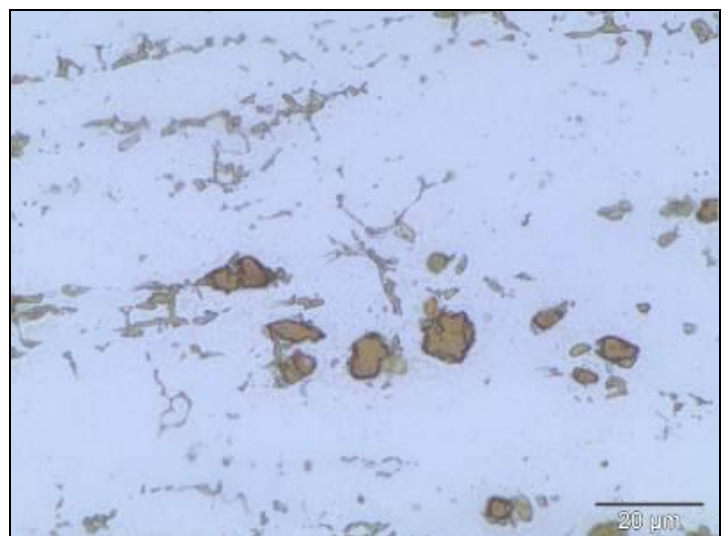
FIGURA 39 – Imagens ópticas da amostra 06 (Envelhecido isotérmico a 870°C por 25min).



200x

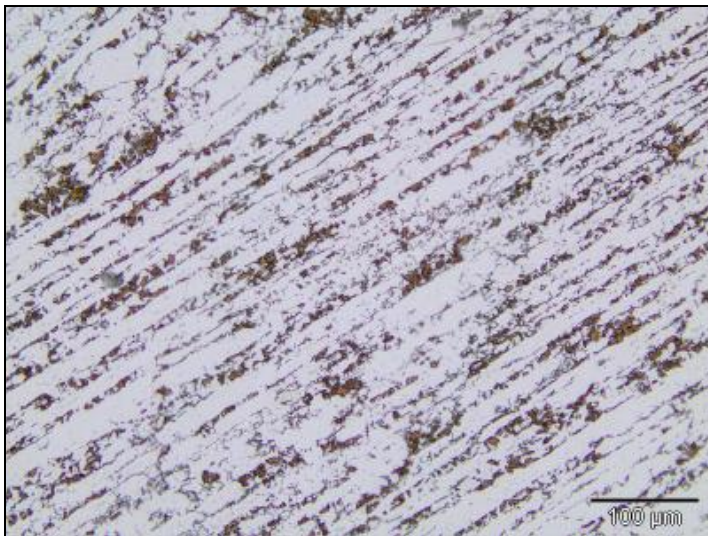


500x

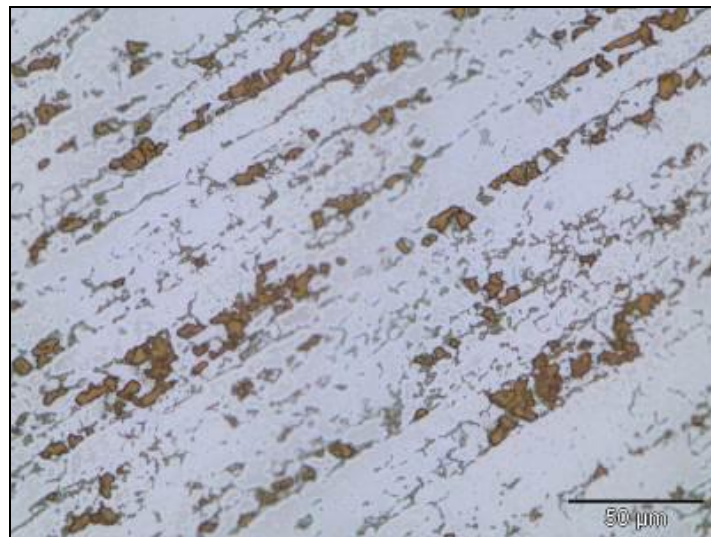


1000x

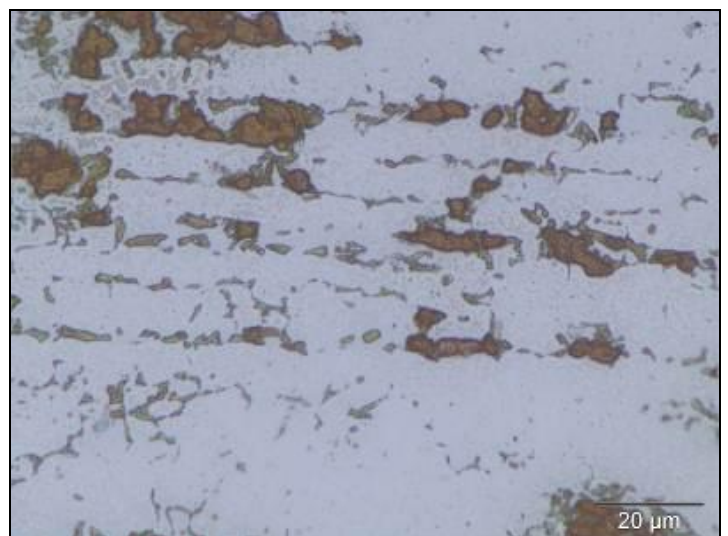
FIGURA 40 – Imagens ópticas da amostra 07 (Envelhecido isotérmico a 870°C por 30min).



200x



500x



1000x

FIGURA 41 – Imagens ópticas da amostra 08 (Envelhecido isotérmico a 870°C por 60min).

Analisando as imagens acima, verifica-se que à medida que o tratamento térmico se torna mais rigoroso, ou seja, em tempos mais longos, aumenta-se sensivelmente a fração de precipitados de sigma na superfície do material.

Ao submeter as imagens obtidas pela lente de aumento de 200x, à análise em software, pôde-se calcular em porcentagem de área a quantidade de precipitados de fase SIGMA, na superfície, decorrentes dos tratamentos térmicos realizados. A **TABELA 13** apresenta estes resultados.

TABELA 13 – Porcentagem, em área, da precipitação de fase SIGMA para cada amostra.

AMOSTRAS	% DE ÁREA PRECIPITADA NA SUPERFÍCIE
Amostra 01	0,0 ± 0,0
Amostra 02	0,0 ± 0,0
Amostra 03	0,2 ± 0,0
Amostra 04	0,9 ± 0,1
Amostra 05	4,1 ± 0,2
Amostra 06	4,9 ± 0,2
Amostra 07	6,3 ± 0,9
Amostra 08	14,2 ± 1,0

A fração de precipitados encontrados foi inferior a de trabalhos publicados, como no caso de Magnabosco (2009). Neste, aços inoxidáveis duplex UNS S31803 (Fe – 22,2%Cr – 5,70%Ni – 2,98%Mo – 1,60%Mn – 0,44%Si – 0,16%N – 0,016%C) foram envelhecidos isotermicamente a 900°C em diversos tempos, e o autor verificou que para 15min e 60 min no forno, as frações de sigma precipitadas neste aço atingiam respectivamente valores de $7,8 \pm 5,7\%$ e $32 \pm 5\%$. Esta discrepância em relação ao dos valores indicados na TABELA14 provavelmente ocorreu, pois a análise percentual de quantificação deste precipitado no presente trabalho fora feita na região superficial das pastilhas embutidas e a do trabalho supracitado nas seções transversais, onde se encontram normalmente valores superiores de sigma.

A quantificação de sigma, para o presente trabalho, foi feita na região superficial, pois a técnica eletroquímica de voltametria linear é uma técnica de superfície. Para que se pudessem correlacionar os teores sigma com a técnica de voltametria linear, em um Ensaio Não Destrutivo, fez necessário quantificar esta fase na superfície do material.

Plotando-se o gráfico de “Tempo de tratamento térmico empregado a 870°C” vs. “Porcentagem de área superficial de sigma precipitada”, conforme ilustra a **FIGURA 38**, verificou-se a tendência crescente do teor de precipitados de fase sigma na superfície do material, quando o tratamento térmico a 870°C se deu para tempos mais longos.

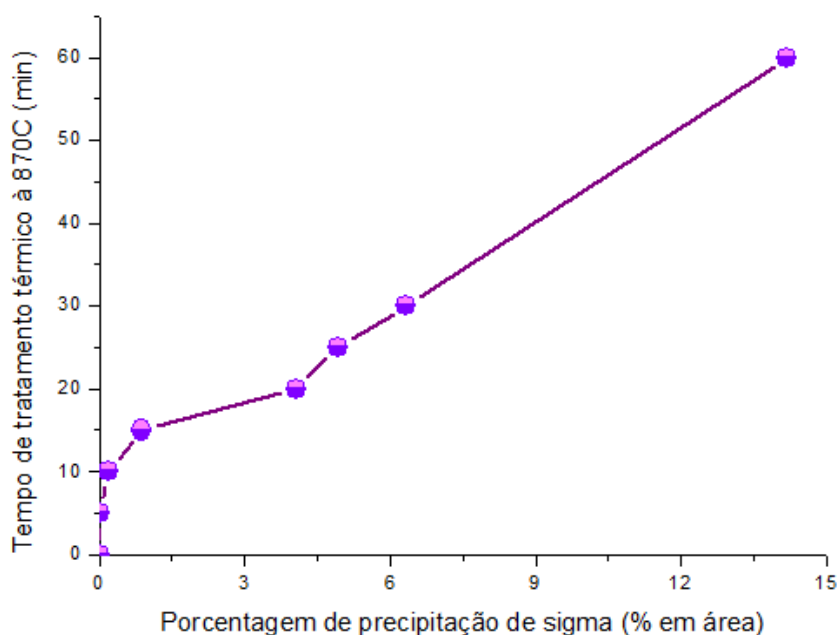


FIGURA 42 – Gráfico de tempo de tratamento térmico empregado à 870°C vs. Porcentagem de área superficial de sigma precipitada.

6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nos difratogramas das amostras submetidas ao ensaio de difração de raios-x, observou-se que:

- ✓ Na amostra 01 (SOLUBILIZADA) encontraram-se reflexões bem definidas das fases Ferrita (α) e Austenita (γ), conforme ilustra a **FIGURA 43**.

Estas foram identificadas respectivamente, pelo método de comparação, com as cartas JCPDS (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS) de referências **06-0696** e **33-0397**.

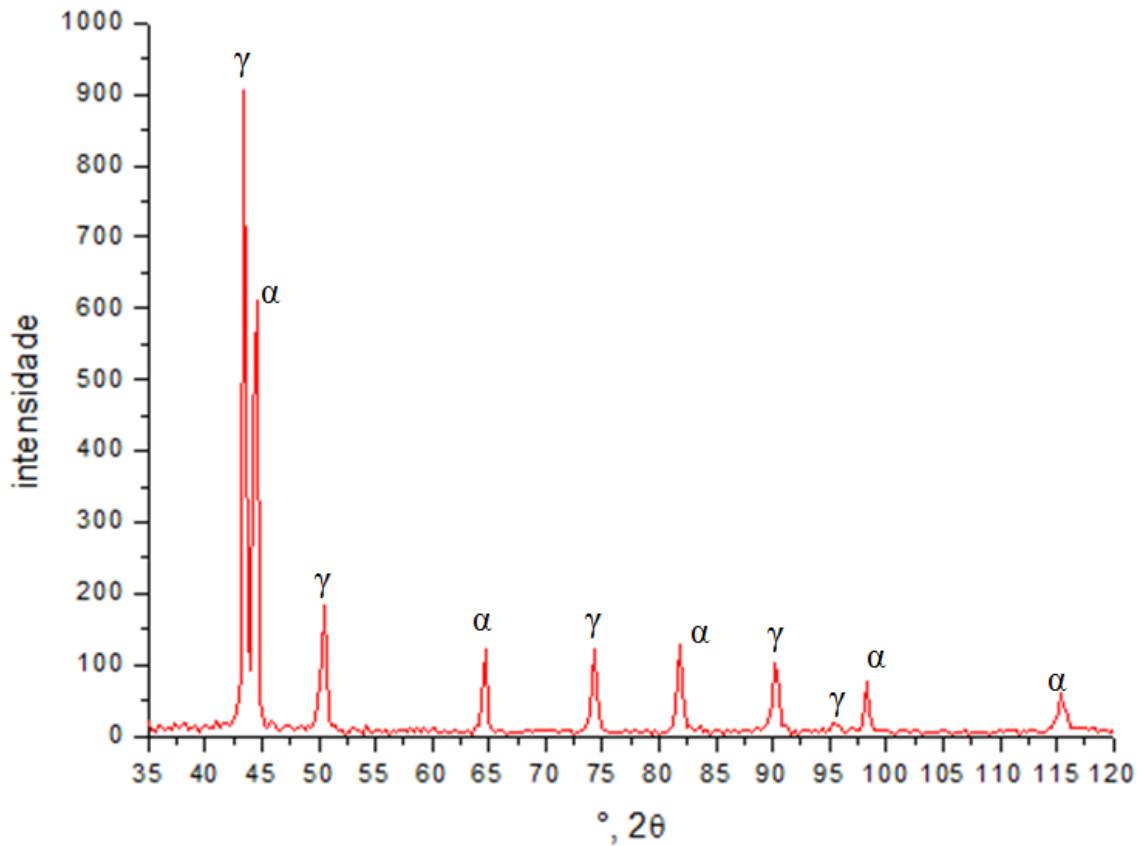


FIGURA 43 – Difração de Raio-x para amostra 01 (Solubilizada).

✓ Na amostra 02 (envelhecida isotérmicamente a 870°C por 5min e resfriada em água) além das fases α e γ , verificou-se uma reflexão de baixa intensidade ($38,2867^\circ$), que apresentava características semelhantes às encontradas na precipitação de fase sigma (σ). Ver **FIGURA 44**. Vale mencionar que a identificação deste último pico se deu por meio de sua comparação com os picos presentes na carta JCPDS de referência **05-0707**.

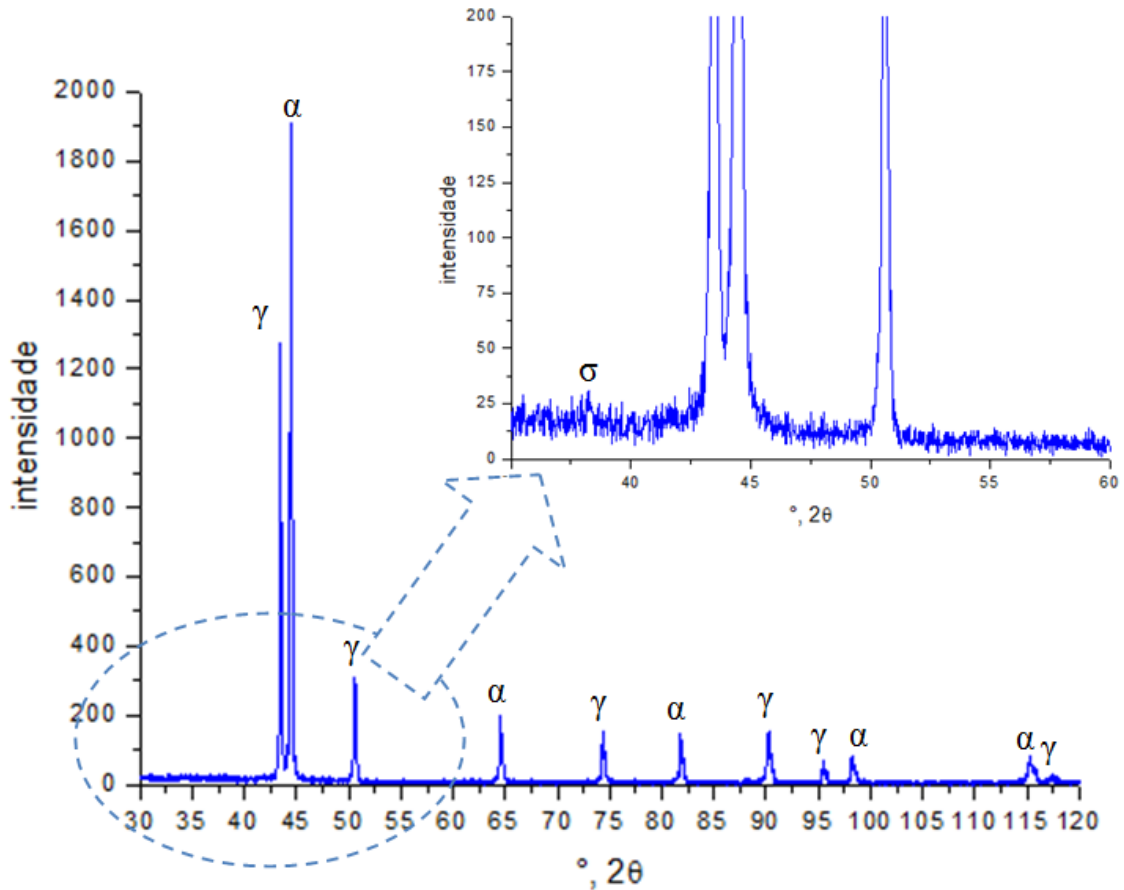


FIGURA 44 – Difração de Raio-x para amostra 02 (870°C – 5min).

- ✓ Na amostra 03 (envelhecida isotérmicamente a 870°C por 10min e resfriada em água) além das fases α e γ , identificaram-se ainda duas reflexões de sigma ($38,2622^\circ$ e $48,0937^\circ$), pela carta JCPDS de referência **05-0707**, bem como três reflexões de baixa intensidade ($52,007^\circ$, $72,5345^\circ$ e $109,0045^\circ$), as quais não puderam ser identificadas na ocasião da análise (**FIGURA 45**).

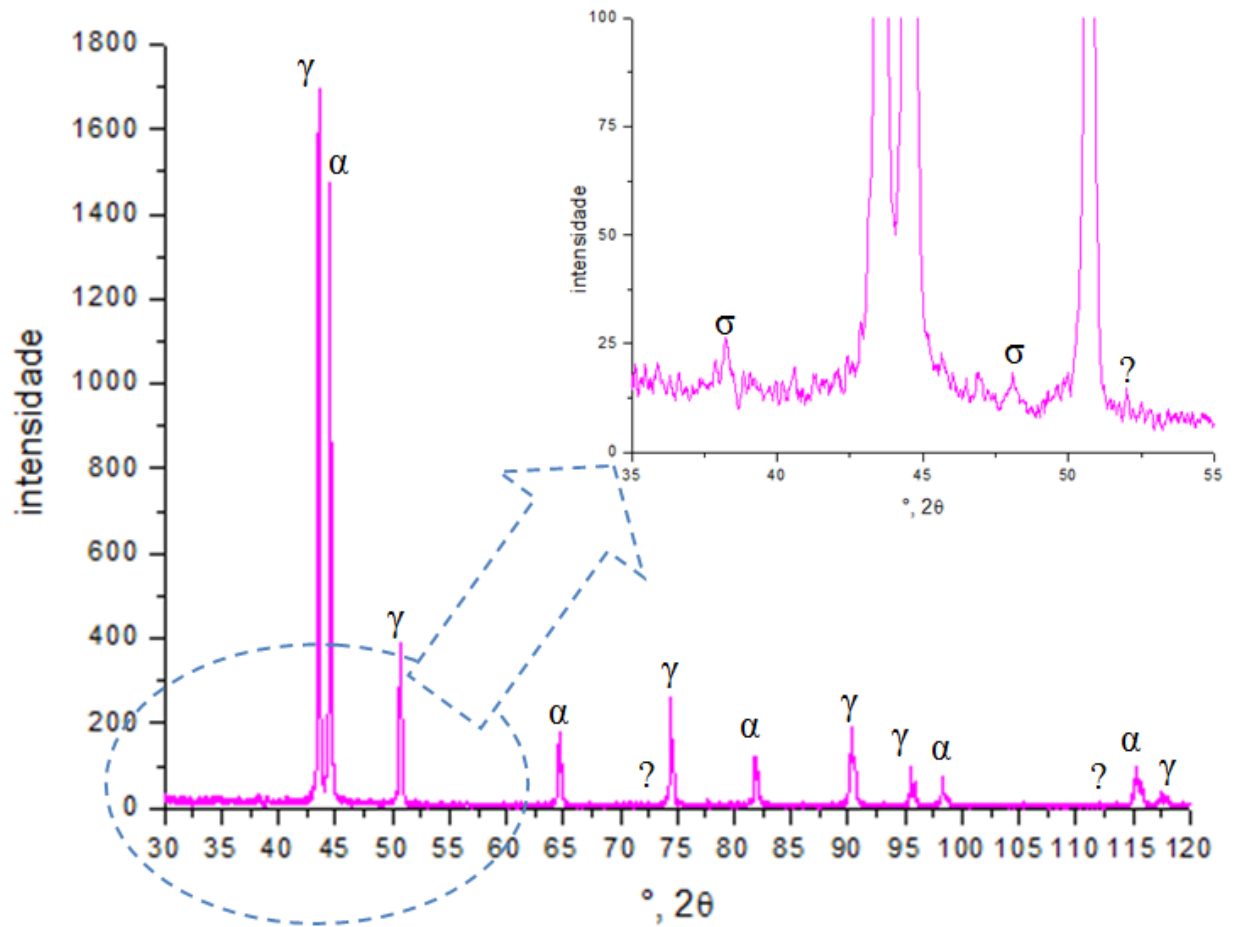


FIGURA 45 – Difração de Raio-x para amostra 03 (870°C – 10min).

- ✓ Na amostra 04 (envelhecida isotérmicamente a 870°C por 15min e resfriada em água), além das fases α , γ e das duas reflexões de σ identificadas (38,2867° e 48,0639) na amostra 03, verificou-se o surgimento de mais duas reflexões, as quais comparadas com a carta JCPDS de referência **05-0707**, mostraram ser de picos de σ (43,5020° e 46,8786°). Ver **FIGURA 46**.

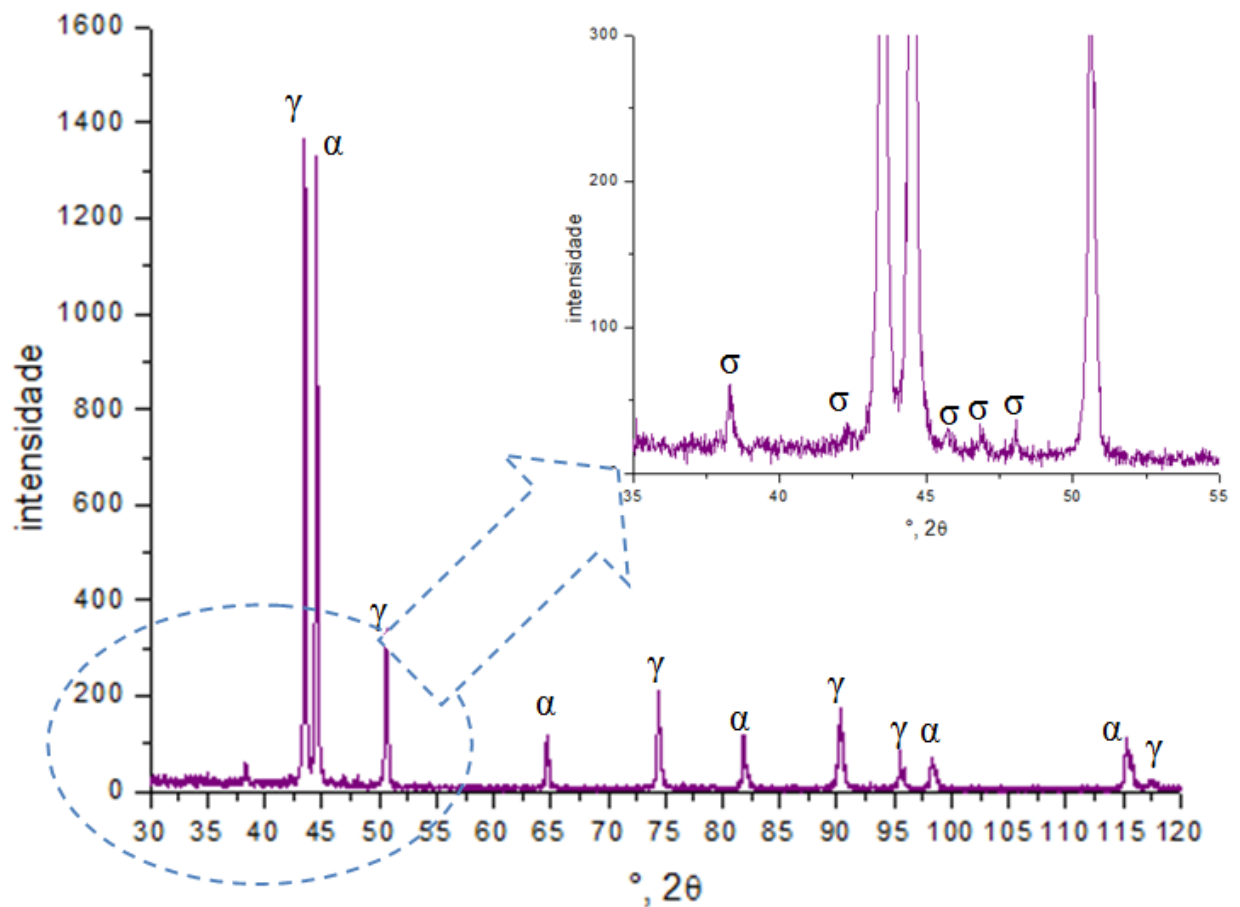


FIGURA 46 – Difração de Raio-x para amostra 04(870°C – 15min).

- ✓ Na amostra 05 (envelhecida isotérmicamente a 870°C por 20min e resfriada em água) verificou-se significativa queda da intensidade do pico máximo de α , bem como o surgimento de duas novas reflexões de σ , uma a **37,8780°** e a outra a **79,0390°**. Vale mencionar que estes novos picos de σ foram identificados pela comparação com os picos presentes nas cartas JCPDS de referência **05-0707**. Ver FIGURA 47.

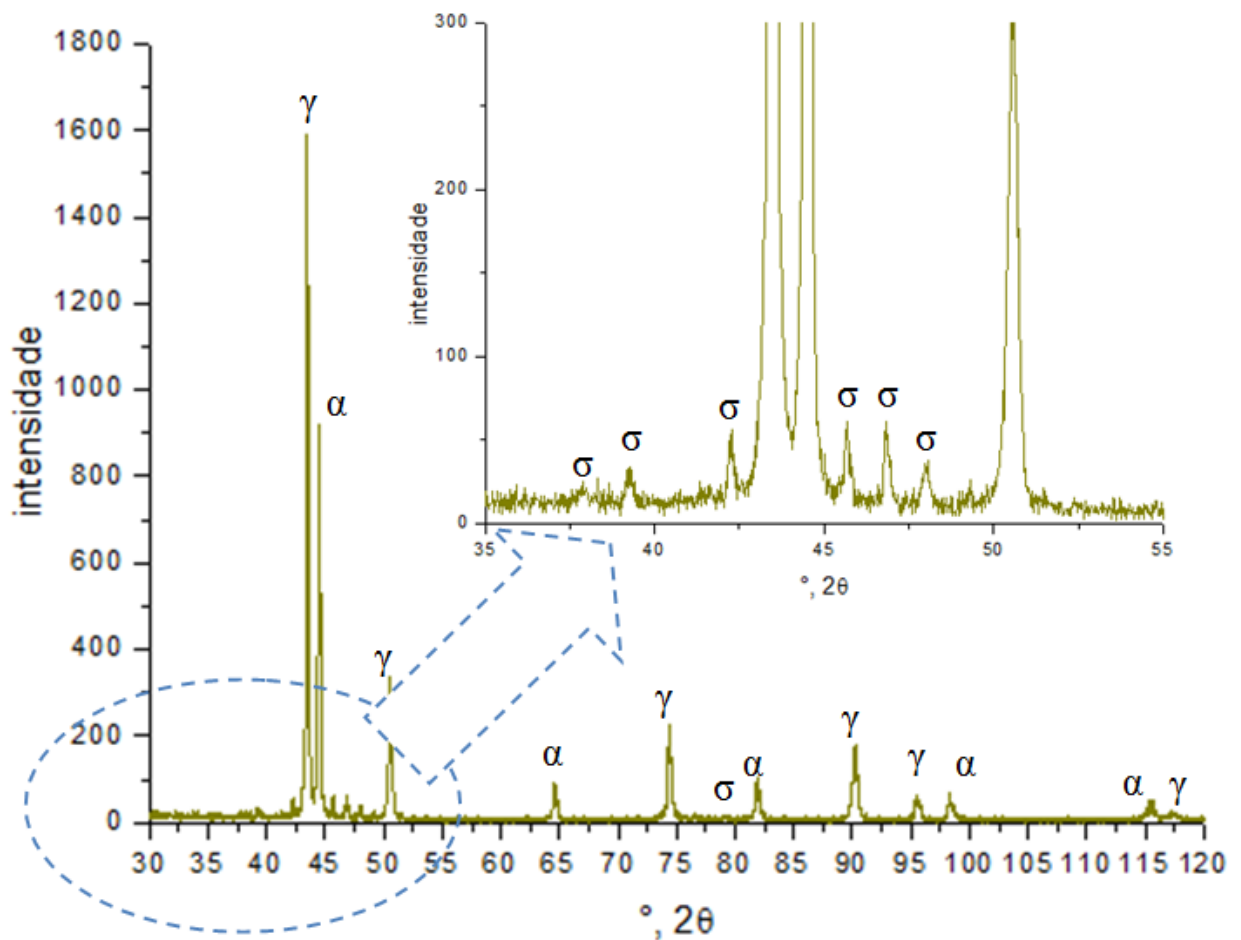


FIGURA 47 – Difração de Raio-x para amostra 05(870°C – 20min).

- ✓ Na amostra 06 (envelhecida isotérmicamente a 870°C por 25min e resfriada em água) verificou-se em relação à amostra 05, sensível intensificação dos picos de σ (38,3061°, 39,2170°, 42,2582°, 45,6876°, 46,8182°, 47,9744° e 79,2275°). Assim como nas demais amostras, o pico de σ foi identificado pela comparação com os picos presentes na carta JCPDS de referência **05-0707**. Ver **FIGURA 48**.

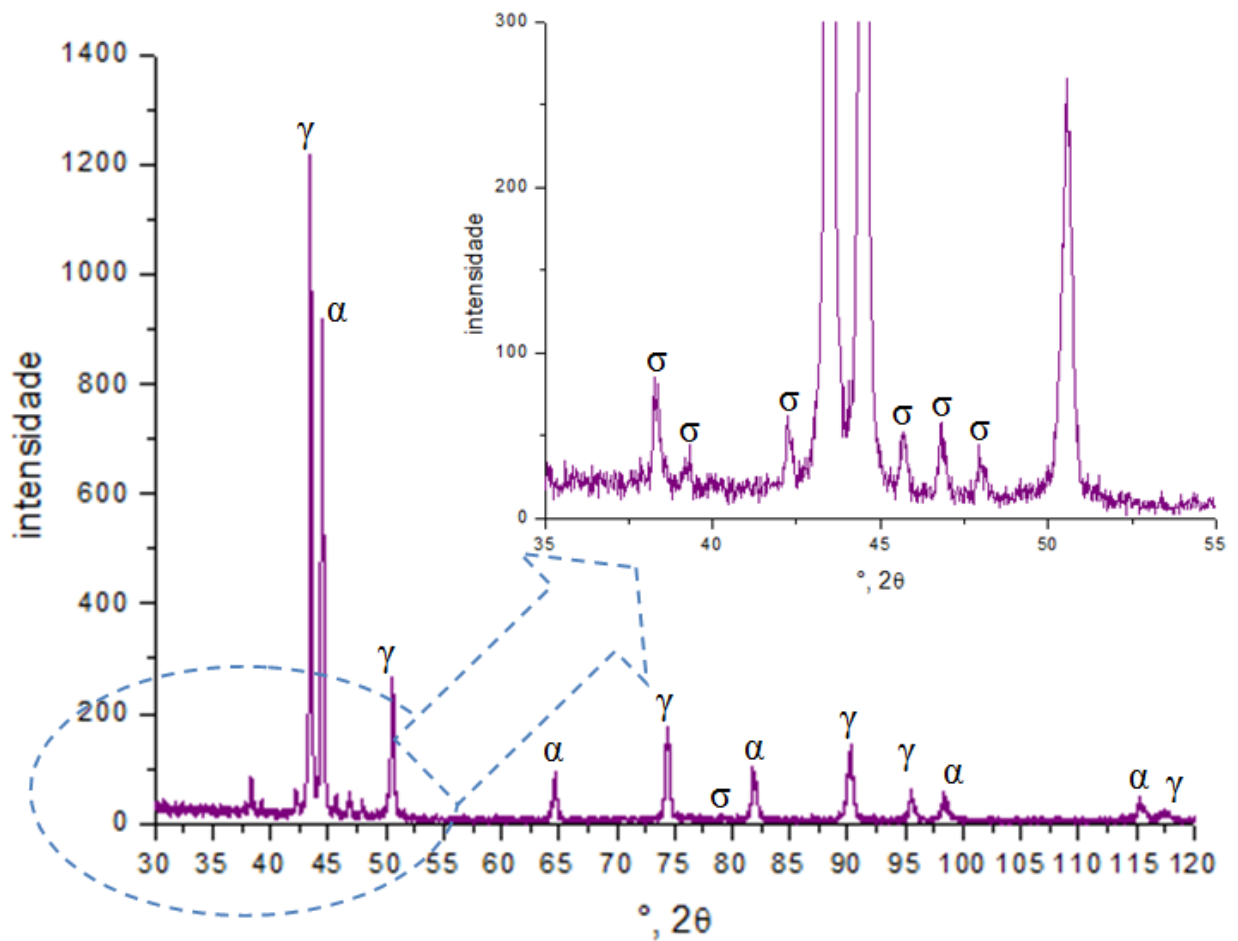


FIGURA 48 – Difração de Raio-x para amostra 06(870°C – 25min).

- ✓ Na amostra 07 (envelhecida isotérmicamente a 870°C por 30min e resfriada em água) foram verificadas, em relação à amostra 06, as seguintes reflexões: o desaparecimento do primeiro pico de σ ; uma sensível queda na intensidade do segundo pico de σ (39,1780°) e a formação de quatro picos de baixa intensidade 50,5187°, 51,5159°, 84,3036° e 90,1605, os quais por ocasião da análise não puderam ser identificados. A identificação destes picos de σ se deram respectivamente pelas suas comparações com os picos contidos nas cartas JCPDS de referências **05-0707**. Ver **FIGURA 49**.

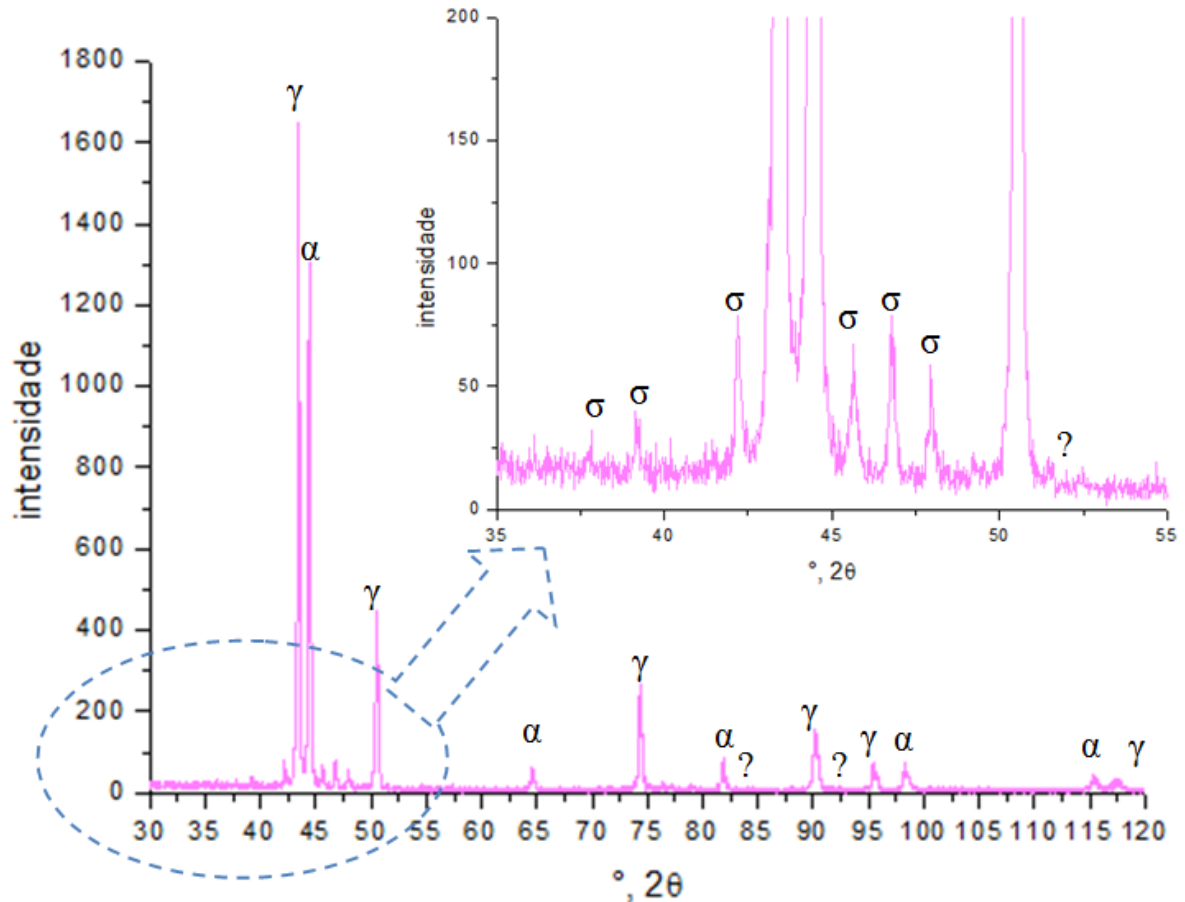


FIGURA 49 – Difração de Raio-x para amostra 07(870°C – 30min).

✓ Na amostra 08 (envelhecida isotérmicamente a 870°C por 60min e resfriada em água), ao compará-la à amostra 07, verificou-se: o reaparecimento de um pico de σ (37,9118°); o aumento significativo na intensidade das demais amostras de σ (39,2948°, 42,2934°, 45,7372°, 46,8778° e 48,0736°), o surgimento de dois novos picos de σ (76,4158° e 77,4072°) e a formação de dois picos de baixa intensidade (79,0688° e 92,2627°), os quais não puderam ser identificados. A identificação destes picos de σ se deram respectivamente pelas suas comparações com os picos contidos nas cartas JCPDS de referências 05-0707. Ver FIGURA 50.

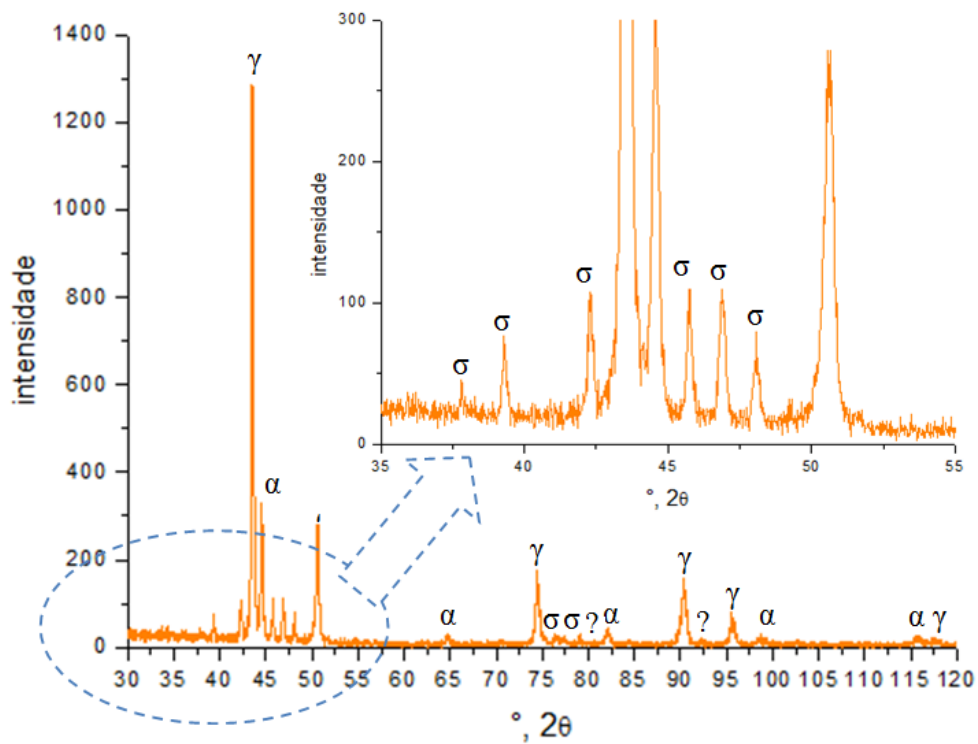


FIGURA 50 – Difração de Raio-x para amostra 08(870°C – 60min).

6.3 MICRODUREZA VICKERS

As amostras tratadas termicamente, embutidas, lixadas e polidas, ao serem submetidas ao ensaio de microdureza Vickers apresentaram os seguintes valores:

TABELA 14 – Valores obtidos no ensaio de microdureza Vickers

AMOSTRAS	MICRODUREZA VICKERS (HV0,3)
AMOSTRA 01	265 ± 3
AMOSTRA 02	260 ± 8
AMOSTRA 03	270 ± 3
AMOSTRA 04	274 ± 3
AMOSTRA 05	312 ± 4
AMOSTRA 06	296 ± 6
AMOSTRA 07	299 ± 4
AMOSTRA 08	334 ± 4

A análise desses valores indica uma tendência ao aumento da microdureza Vickers a medida que o tratamento térmico empregado torna-se mais severo. Os gráficos, contidos nas **FIGURAS 51 e 52**, apresentam melhor essa tendência encontrada:

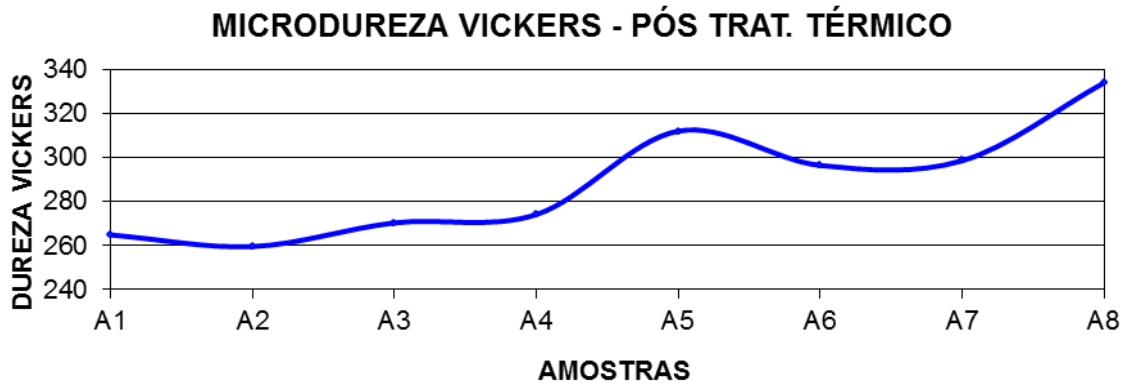


FIGURA 51 - Evolução da Microdureza a medida que o tratamento térmico torna-se mais severo.

Este perfil de dureza tende a aumentar quando o tratamento térmico se torna mais severo, fato atribuído principalmente, em decorrência do aumento em volume de sigma precipitada nos contornos de grãos das interfaces ferrita/austenita e ferrita/ferrita (ROMANA, 2009).

Com relação ao teor de fase sigma, pôde-se verificar que a medida de dureza não apresenta valores confiáveis que a possam tornar uma técnica END (Ensaio Não Destrutivo) destinada à sua quantificação na superfície do material.

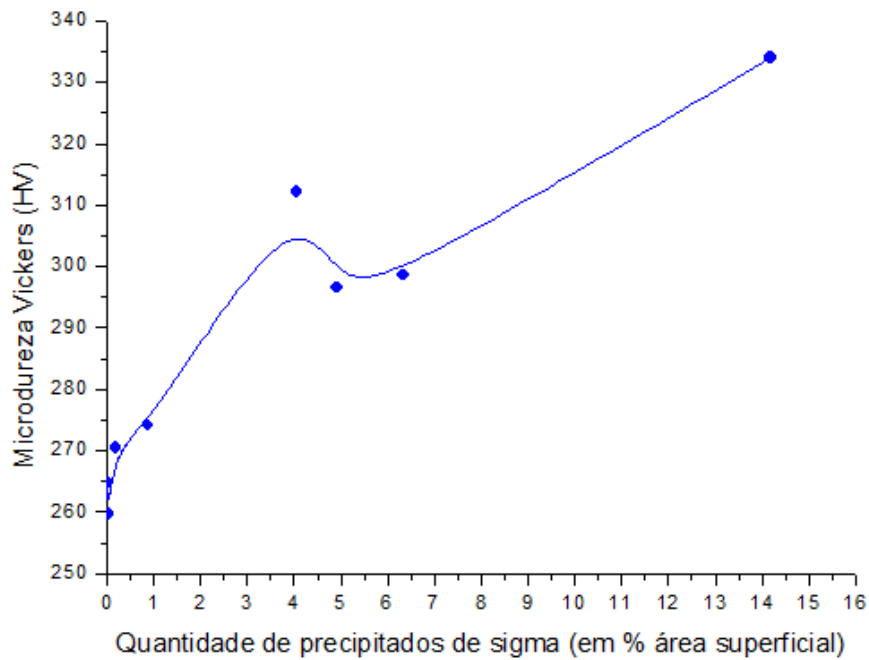


FIGURA 52 - Curva de Dureza vs. Porcentagem de fase sigma.

Observou-se ainda que a microdureza da amostra 05, a qual fora submetida a um tratamento térmico de 870°C por 20min, apresentou dureza superior às encontradas nas amostras 06(870°C - 25min) e 07(870°C - 30min).

Analisando os resultados deste ensaio concluiu-se que as amostras sofreram aumento de dureza em decorrência da precipitação de fase sigma. Porém, o porquê da amostra 05 apresentar dureza superior aos daquelas encontradas nas amostras 06 e 07, não foi avaliado.

6.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os corpos de prova, após realização dos ensaios eletroquímicos abaixo descritos, foram submetidos ao ensaio de tração a fim de verificar alterações nos comportamentos mecânicos do material pós-tratamentos térmicos. A **TABELA 15** apresenta os valores obtidos neste ensaio.

TABELA 15 – Valores de parâmetros obtidos pelo ensaio de tração em cada amostra

	FORÇA MÁXIMA EMPREGADA PELA MÁQUINA	LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	TENSÃO DE ESCOAMENTO	ALONGAMENTO [em 22 mm]
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)
AMOSTRA 01 (Solubilizado 1050°C)	41.708	834	682	51,7
AMOSTRA 02 (870°C por 5min)	40.429	809	646	53,1
AMOSTRA 03 (870°C por 10min)	41.884	838	638	49,3
AMOSTRA 04 (870°C por 15min)	42.686	854	641	43,4
AMOSTRA 05 (870°C por 20min)	43.038	861	646	34,2
AMOSTRA 06 (870°C por 25min)	43.690	874	644	35,5
AMOSTRA 07 (870°C por 30min)	43.740	875	671	33,9
AMOSTRA 08 (870°C por 60min)	45.198	904	716	24,8

A **FIGURA 53** apresenta as curvas obtidas pelo ensaio de tração realizado nos corpos de prova de cada amostra.

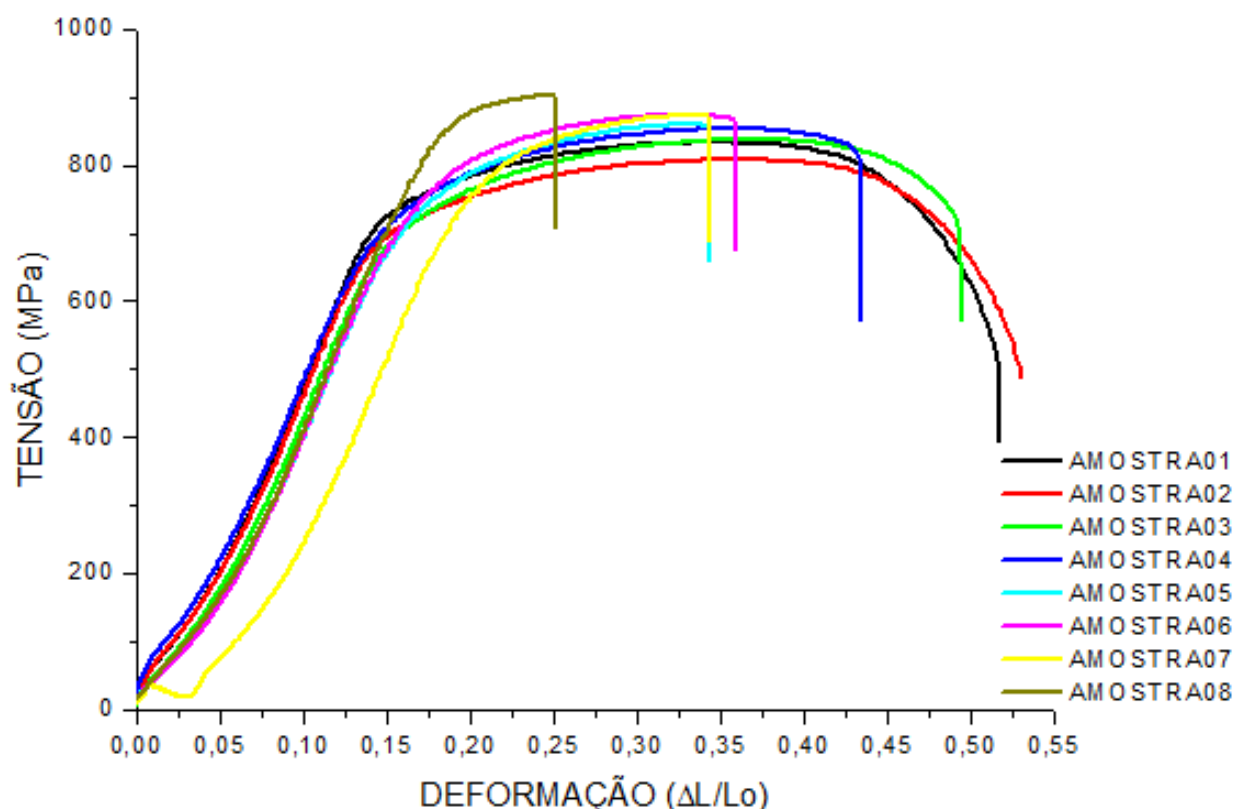


FIGURA 53 – Curvas Tensão vs. Deformações realizadas nos corpos de prova de cada amostra.

Analisando esses resultados, verificou-se pelo fato das curvas se deslocarem da direita para esquerda e de baixo para cima da amostra 01 para a amostra 08, uma tendência ao aumento dos limites de resistência à tração, bem como redução da ductilidade e tenacidade, conforme os tratamentos térmicos se tornavam mais rigorosos, ou seja, para teores maiores de sigma na microestrutura.

Verificou-se ainda neste gráfico, uma região de abaulamento no trecho elástico de tração das amostras. Por possuírem dimensões menores às especificadas pela norma NBR 6152 - que apresenta os parâmetros a serem empregados em ensaios de tração à temperatura ambiente – supõem-se que os corpos de prova, durante o ensaio, sofreram um processo de escorregamento em relação às castanhas que as fixavam na máquina universal. E, devido ao escorregamento, as tensões limites de escoamento das amostras apresentaram um perfil conforme ilustra a **FIGURA 54**.

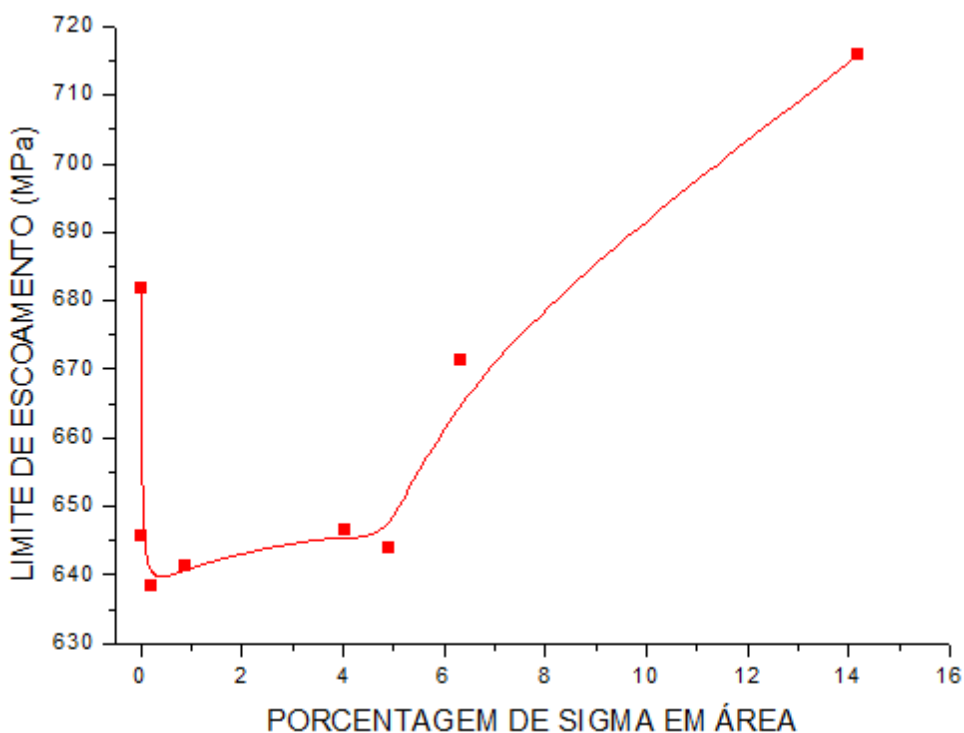


FIGURA 54 – Curva Limite de Escoamento vs. Porcentagem de sigma em área de superfície.

Interpretando os valores para tensão limite de escoamento, verificou-se: queda da amostra 01 até a amostra 03; formação de um patamar da amostra 03 à amostra 06; e, em seguida, o crescimento desta até à amostra 08. Na região intermediária, onde houve a formação de um patamar, a fase sigma variou de $0,2 \pm 0,0\%$ (amostra 03) para $4,9 \pm 0,2\%$ (amostra 06) em área na superfície. Este aumento alterou significativamente as propriedades mecânicas deste material, entretanto, sua avaliação pela tensão limite de escoamento não se mostrou sensível o suficiente para detectar essa variação.

A partir da amostra 07, quando os teores de sigma não eram inferiores a $6,3 \pm 0,9\%$ em porcentagem de área, o limite de escoamento começou a aumentar, e na amostra 08 alcançou o seu valor máximo.

Como o teor de precipitados da fase sigma está diretamente ligado ao tempo empregado nos diferentes tratamentos térmicos (**FIGURA 42**), pode ser afirmado que na medida em que estes se tornam mais rigorosos, maior é a precipitação de fase

sigma, maiores são os limite de resistência à tração, e menores são os valores de ductilidade e tenacidade (**FIGURAS 55 e 56**).

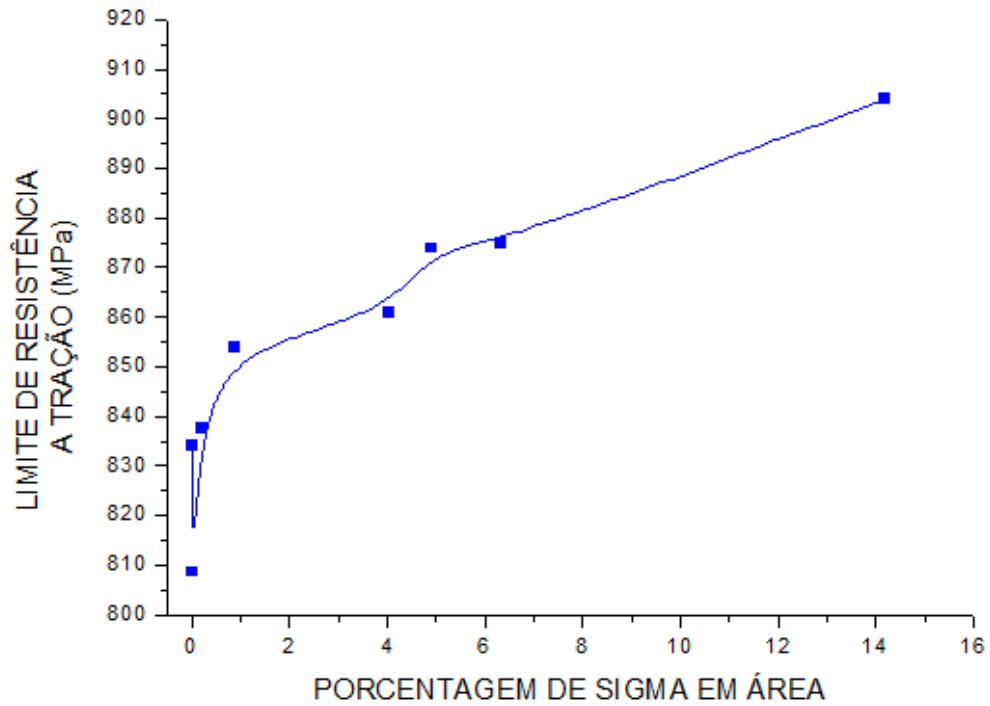


FIGURA 55 – Curva Limite de Resistência à Tração vs. Porcentagem de sigma em área.

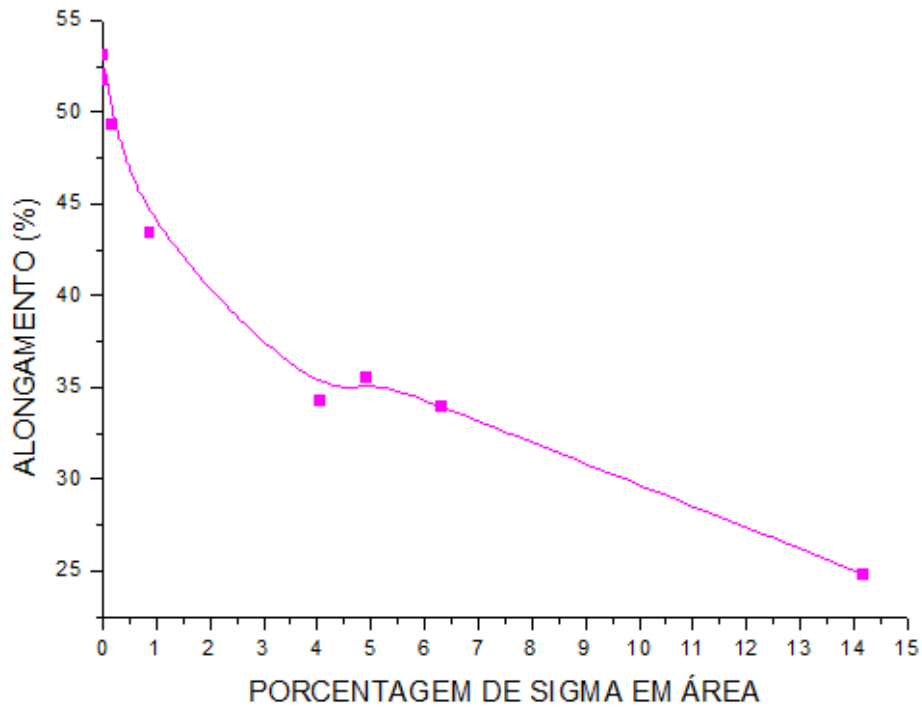


FIGURA 56 – Curva Alongamento vs. Porcentagem de sigma em área.

6.5 VOLTAMETRIA LINEAR

As amostras ao serem submetidas à técnica de voltametria linear, em soluções de KOH 5%, apresentaram os voltamogramas que se encontram representados nas **FIGURAS 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63 e 64**.

Foram realizadas três análises por amostra e em todas as leituras pelo menos duas curvas apresentaram reprodutibilidade.

Analisando-se a parte anódica destes voltamogramas, observam-se picos de dissolução, em potenciais de aproximadamente em 0,15 V. Estes eram incrementados em relação à intensidade dos picos de densidade de corrente, para valores mais positivos, na medida em que o teor de sigma aumentava nas amostras.

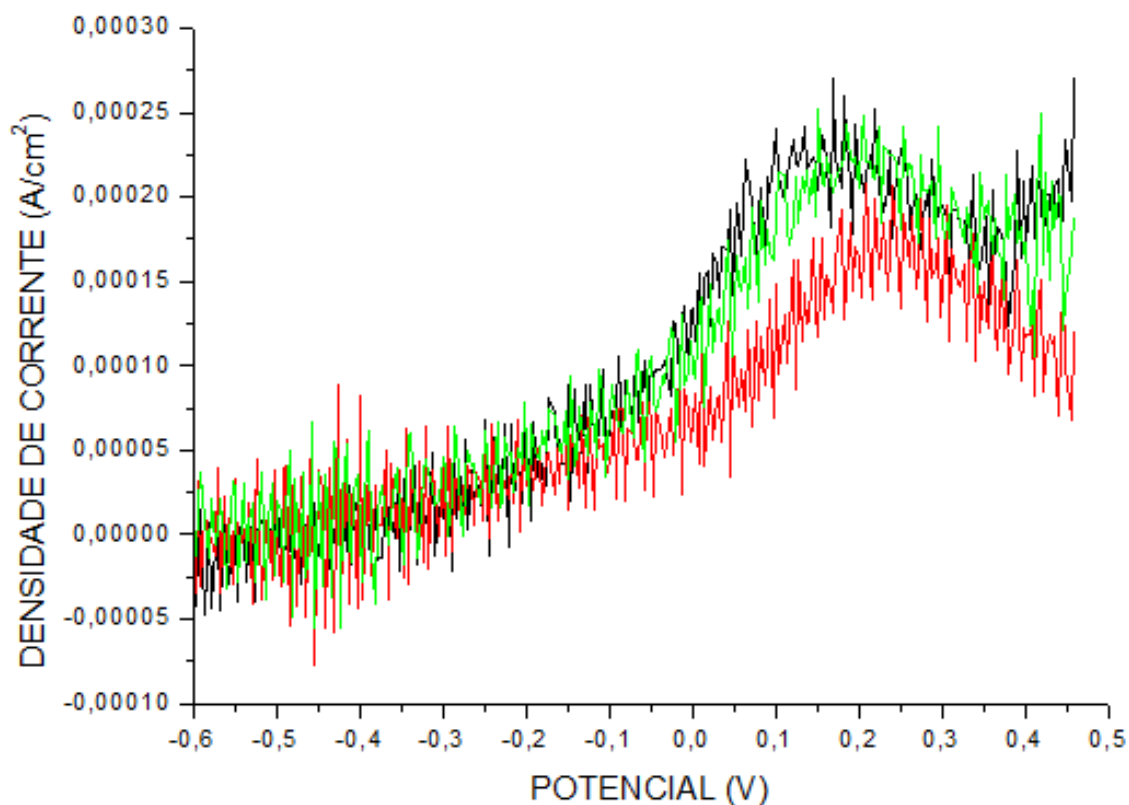


FIGURA 57 - Voltamograma para os três pontos da amostra 01 (Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s)

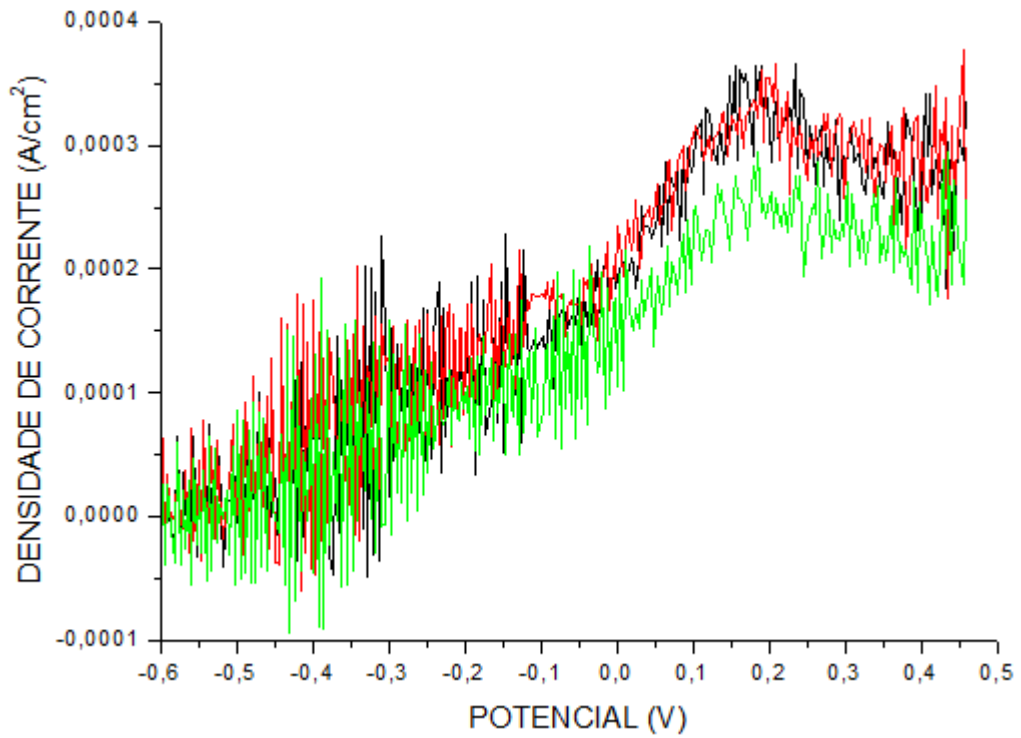


FIGURA 58 – Voltamograma para os três pontos da amostra 02(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s)

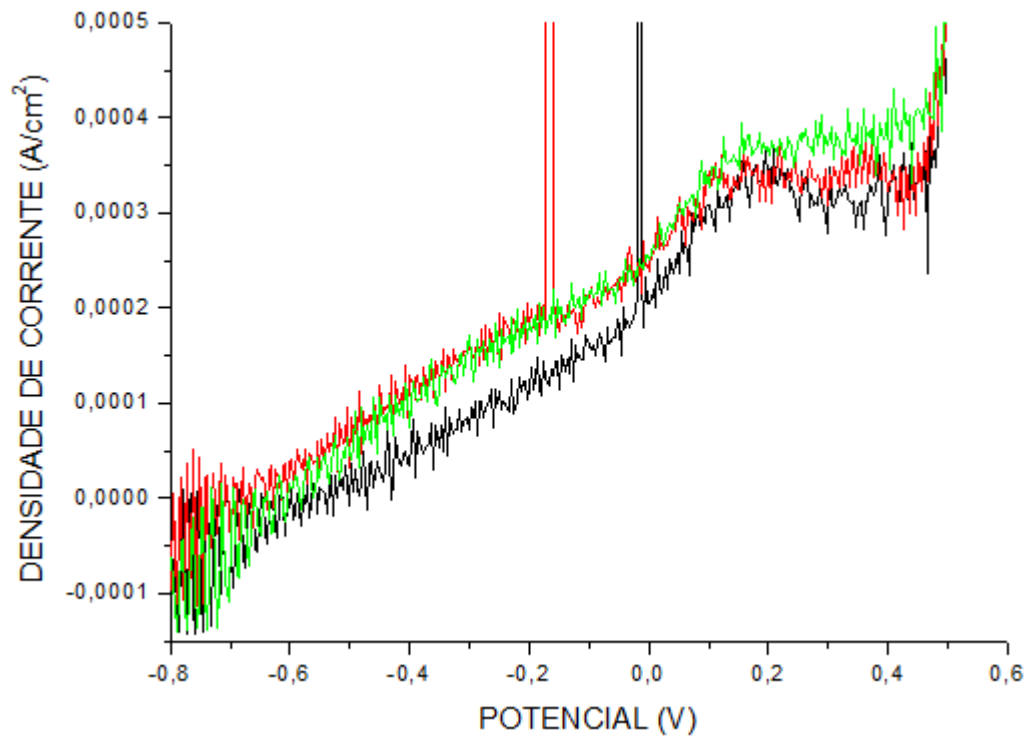


FIGURA 59 – Voltamograma para os três pontos da amostra 03(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s)

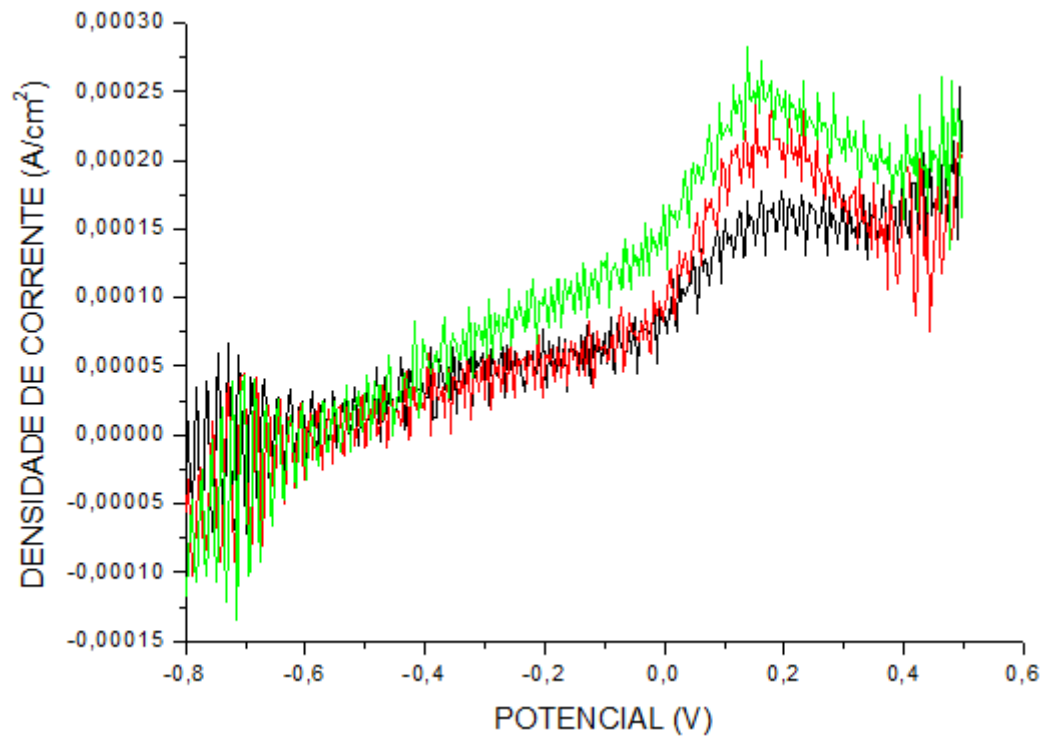


FIGURA 60 – Voltamograma para os três pontos da amostra 04(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s)

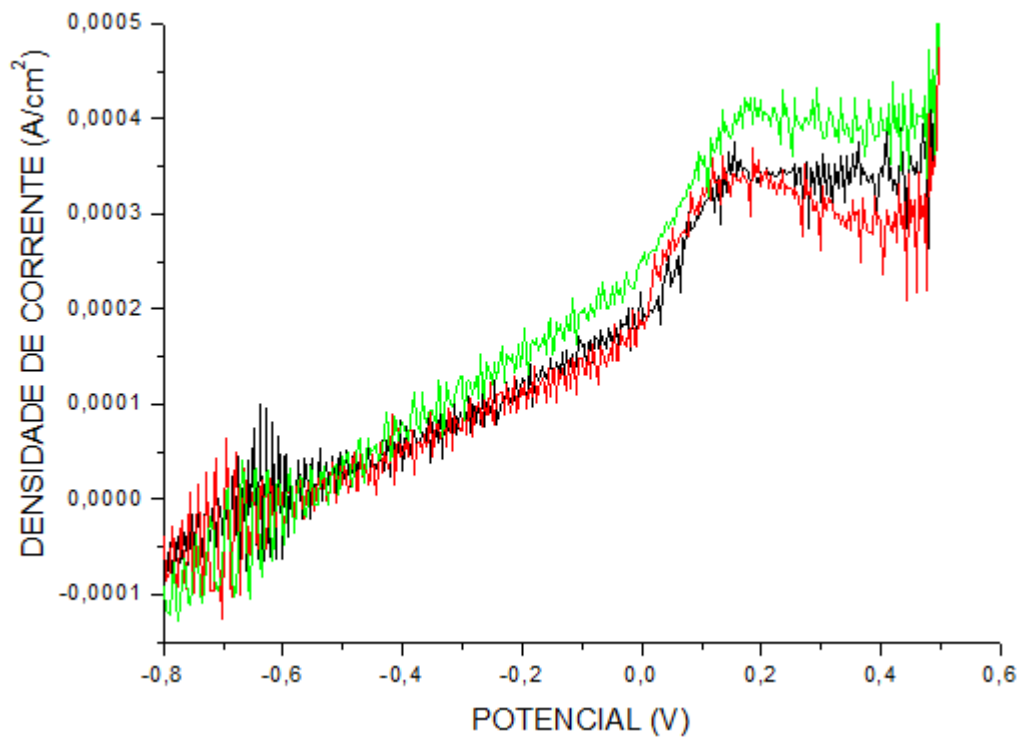


FIGURA 61 – Voltamograma para os três pontos da amostra 05(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s)

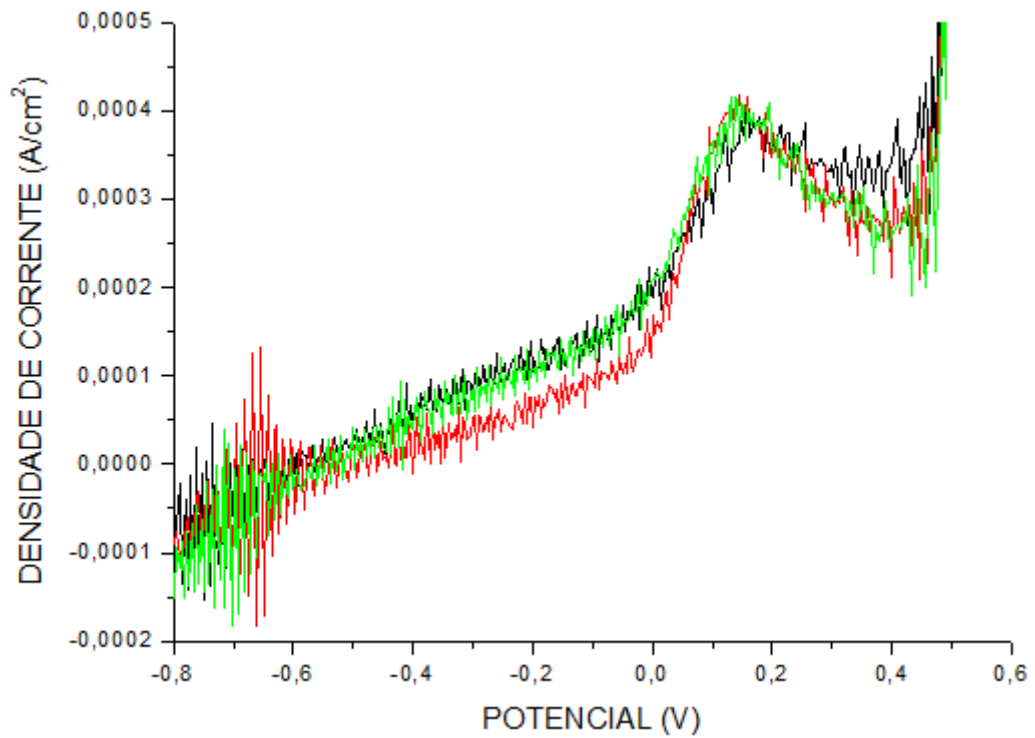


FIGURA 62 – Voltamograma para os três pontos da amostra 06(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).

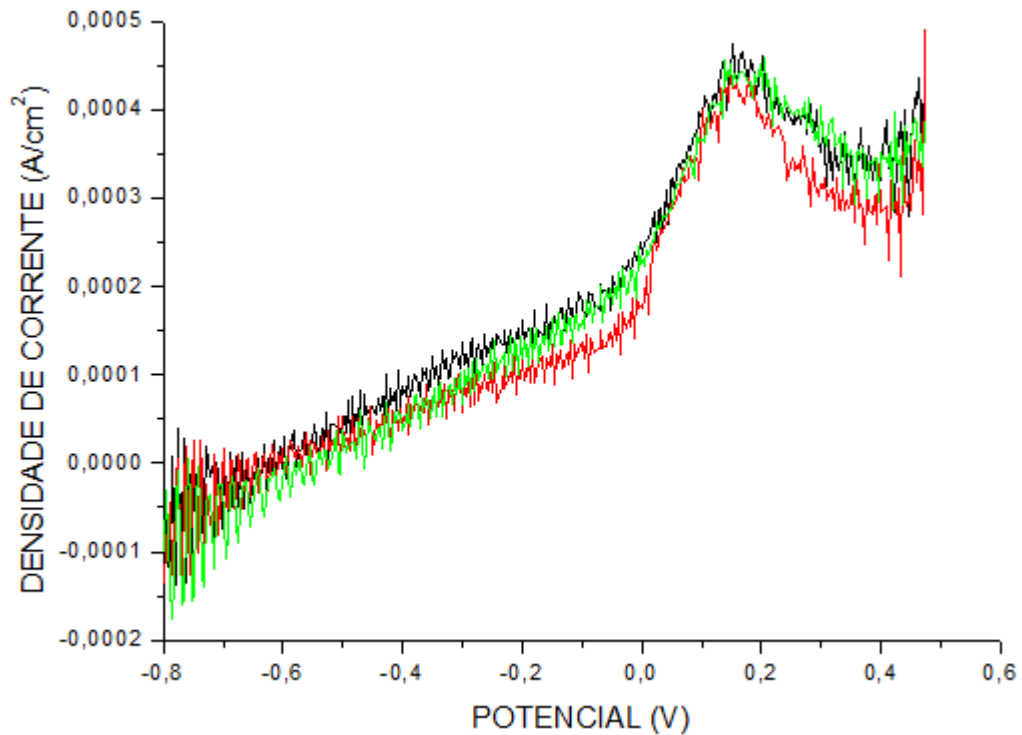


FIGURA 63 – Voltamograma para os três pontos da amostra 07(Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).

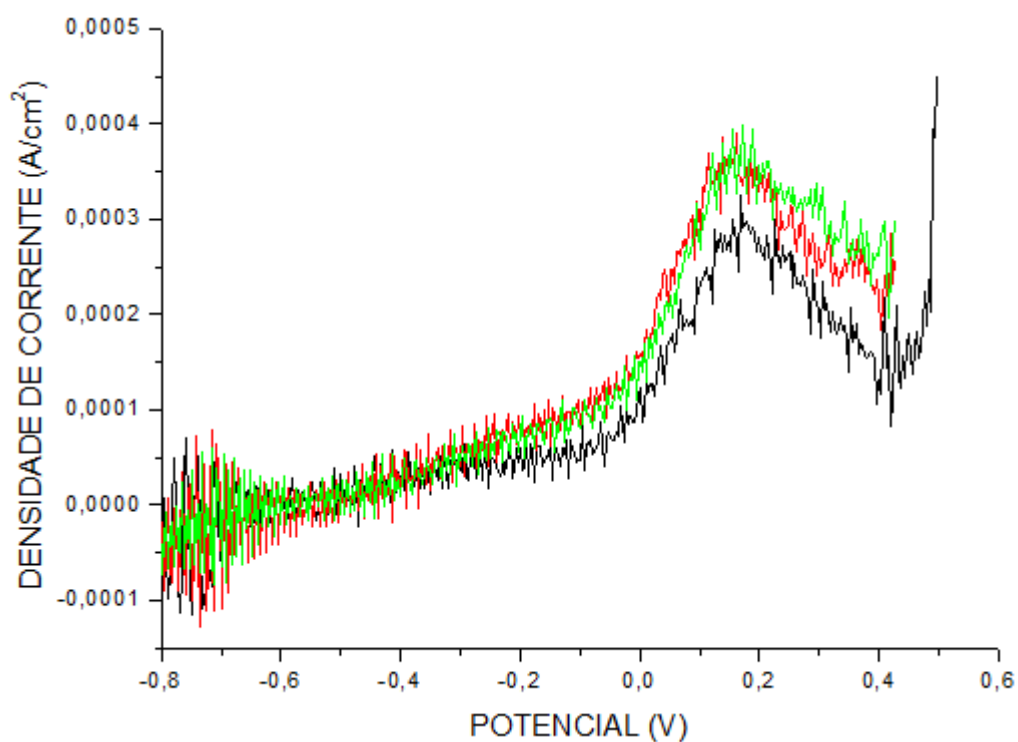


FIGURA 64 – Voltamograma para os três pontos da amostra 08 (Solução KOH 5%, eletrodo de referência: SCE, Temperatura ambiente 25°C, velocidade de varredura 5mV/s).

Sobrepondo as curvas de maior repetibilidade das amostras 01 (solubilizada à 1050°C), 05 (envelhecida à 870°C por 20min) e 07 (envelhecida à 870°C por 30min), observou-se uma tendência do crescimento da intensidade do pico de densidade de corrente, à medida em que o tratamento térmico se tornava mais severo (**FIGURA 65**). Este aumento de valores na corrente de pico pode ser atribuído à precipitação de fase sigma.

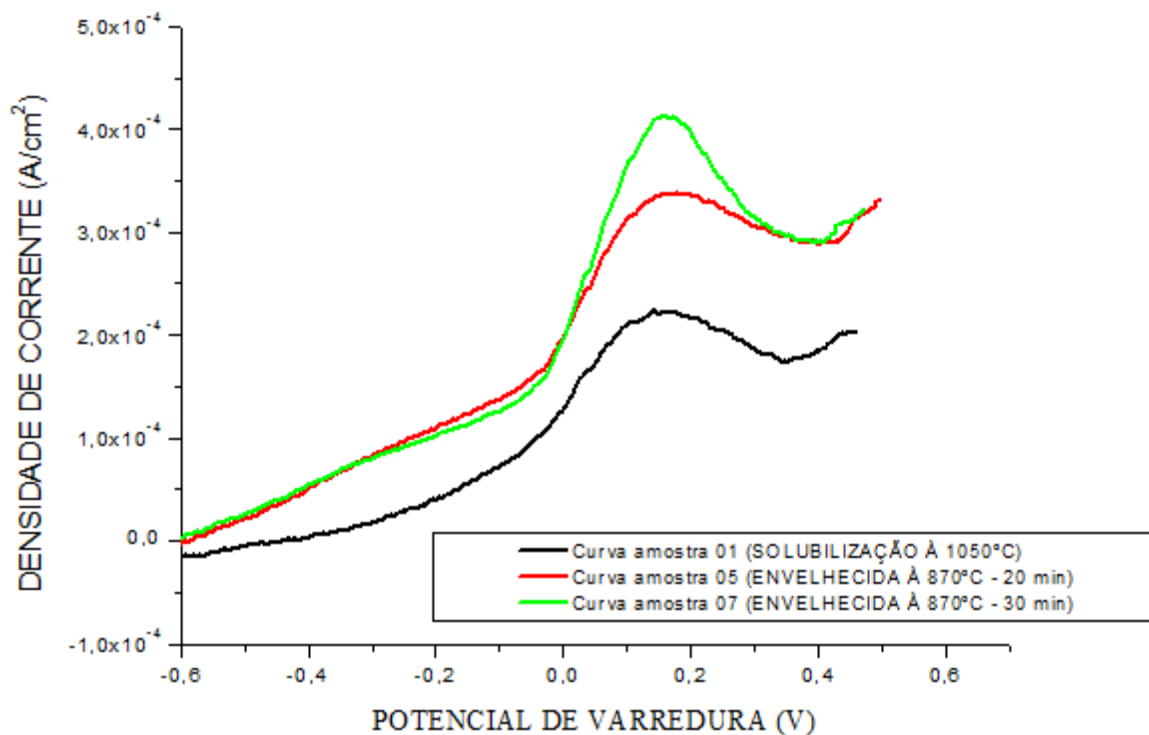


FIGURA 65 – Sobreposição das curvas de voltametria linear das amostras 01, 05 e 07.

Integrando-se a área dos picos encontrados no voltamograma das curvas Densidade de Corrente vs. Potencial e dividindo este valor pela taxa de varredura de potencial, obteve-se a densidade de carga (C/cm^2).

A integração foi calculada apenas para a primeira metade do pico da supracitada curva, para que se assegurasse que a sua formação se desse somente pela reação de oxidação da fase sigma (**FIGURA 66**).

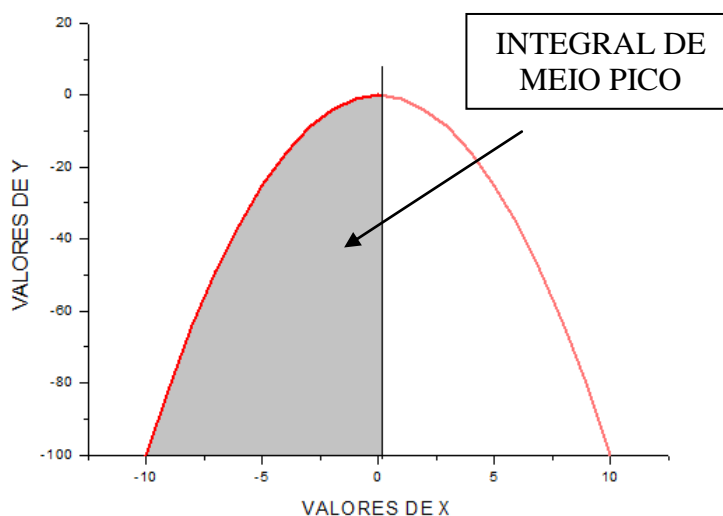


FIGURA 66 – Esquema de como foi calculado a integral de meio pico.

A segunda metade do pico não foi integrada, pois esta é influenciada tanto pela reação de oxidação de fase sigma quanto por outras reações, tais como a de evolução de O₂, por exemplo.

A **TABELA 16** apresenta os valores obtidos pelas densidades de cargas de meio pico que foram calculadas em uma das duas curvas de voltametria de maior repetibilidade em cada amostra.

TABELA 16 - Densidade de carga de meio pico obtida em cada amostra.

AMOSTRAS	DENSIDADE DE CARGA (C/cm²)
AMOSTRA 01	2,18E-03
AMOSTRA 02	2,44E-03
AMOSTRA 03	2,25E-03
AMOSTRA 04	2,30E-03
AMOSTRA 05	2,90E-03
AMOSTRA 06	3,97E-03
AMOSTRA 07	4,22E-03
AMOSTRA 08	4,55E-03

Associando-se estes resultados com aqueles obtidos pela análise de imagem e com os tempos empregados para realização de cada tratamento térmico, obtiveram-se as seguintes curvas indicadas pelas **FIGURAS 67 e 68**.

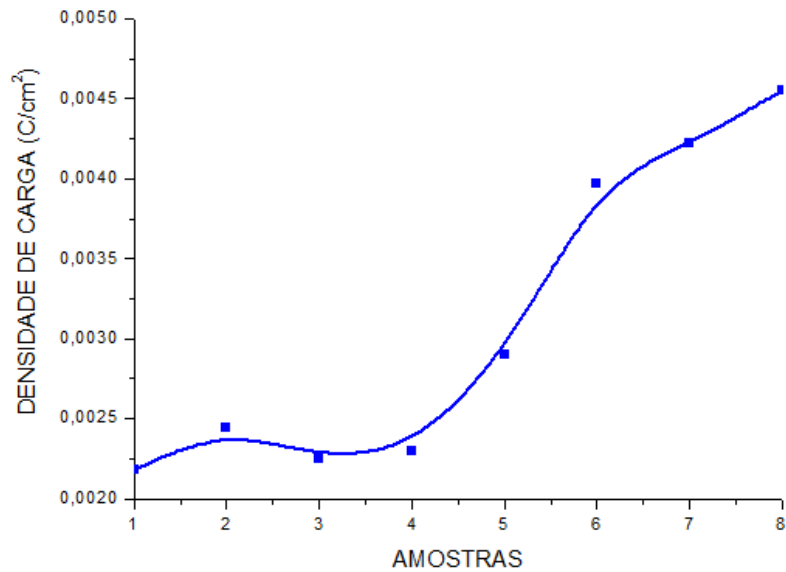


FIGURA 67 – Densidade de carga de meio pico vs. amostras.

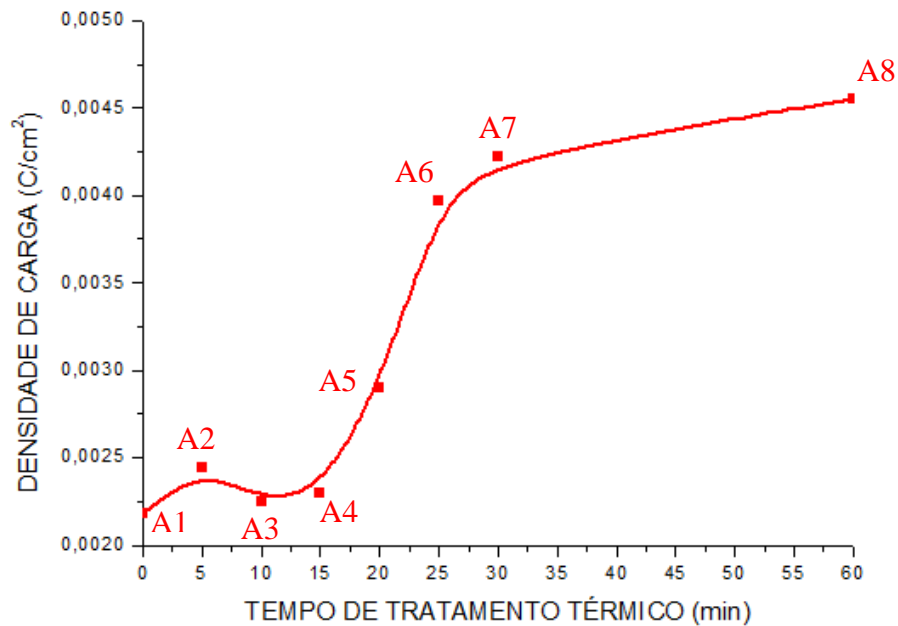


FIGURA 68 – Densidade de carga de meio pico vs. Tempo de Tratamento Térmico, de cada amostra, em forno à 870 °C.

Verificou-se ainda que correlação entre a densidade de carga de meio pico calculada e o aumento de teor de fase sigma precipitada não se deu de forma linear (**FIGURA 69**). Até a amostra 03 (0,19% de sigma em área superficial), este ensaio eletroquímico não se mostrou sensível o suficiente para a detecção de precipitados de

fase sigma. Entretanto, a partir da Amostra 04, onde o teor de precipitados não era inferior a 0,88%, a técnica eletroquímica apresentou boa sensibilidade.

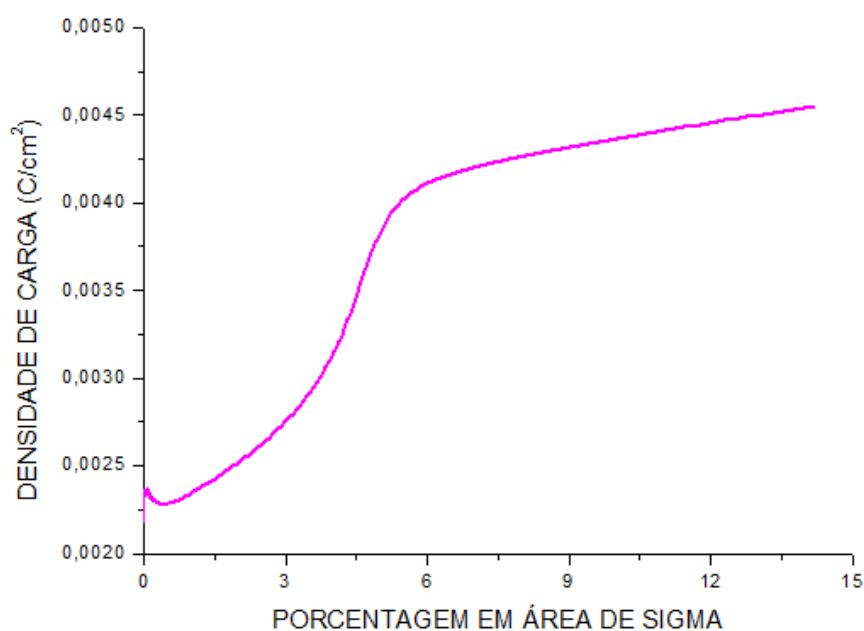


FIGURA 69 – Densidade de carga de meio pico vs. Porcentagem de precipitação de sigma.

A **TABELA 17** apresenta, com maior precisão, os valores acima da correlação entre a densidade de carga calculada e o teor de sigma medido.

TABELA 17 - Correlação entre a densidade de carga e o teor de sigma

Densidade de Carga (C/cm ²)	Teor de Sigma (em % de área)
2,18 x 10 ⁻³	0,01
2,44 x 10 ⁻³	0,01
2,25 x 10 ⁻³	0,19
2,3 x 10 ⁻³	0,88
2,9 x 10 ⁻³	4,05
3,97 x 10 ⁻³	4,92
4,22 x 10 ⁻³	6,33
4,55 x 10 ⁻³	14,19

7 CONCLUSÃO

O presente trabalho pôde, conforme objetivado, correlacionar o comportamento mecânico, metalográfico e eletroquímico do aço inoxidável duplex SAF 2205.

Este material ao ser tratado termicamente a 870°C, respectivamente em tempos de 5min, 10min, 15min, 20min, 25min, 30min e 60min, apresentou, nesta faixa de temperatura, maior teor de precipitados de fase sigma quanto maior for o seu tempo de exposição.

Verificou-se ainda que a precipitação desta fase altera drasticamente o comportamento mecânico do SAF2205, e que quanto maior for o seu teor na microestrutura, maior serão as perturbações comportamentais produzidas no material.

Em termos eletroquímicos constatou-se que, por meio da técnica de voltametria linear, na medida em que se aumenta a precipitação de sigma, geram-se alterações nos picos de densidade de corrente dos voltamogramas do material. Verificou-se ainda que a melhor forma de avaliá-los é através de suas densidades de carga.

Teoricamente todos os ensaios produziram resultados que poderiam ser associados à quantidade de sigma, em porcentagem de área, presente na microestrutura do material. Entretanto a voltametria linear foi a que se mostrou mais sensível a esta variação microestrutural.

O ensaio de microdureza gerou uma curva de valores de durezas ascendente conforme se aumentava a precipitação de sigma. Porém dentre os pontos fracos deste método destaca-se principalmente a sua baixa sensibilidade. As amostras 06 e 07, com quantidade significativa de sigma precipitada em suas microestruturas, apresentaram entre si valores muito próximos e abaixo do valor obtido pela amostra 05.

O ensaio de tração apresentou resultados satisfatórios, principalmente em relação à variação de alongamento percentual e ao limite de resistência à tração, se

comparados com os teores de fase sigma que se precipitaram. Entretanto, este é um ensaio destrutivo e que por mais que apresente resultados interessantes, nunca poderá ser utilizado em campo como um END. Além do mais, muitas vezes os materiais a serem examinados apresentam geometrias não uniformes, dificultando ainda mais a realização deste ensaio.

A voltametria linear mostrou-se a técnica mais sensível dentre os ensaios realizados para detecção de fase sigma. Nesta foi possível correlacionar os resultados obtidos na análise de imagens, referente à quantidade em porcentagem de área ocupada por sigma, com os valores encontrados de densidade de carga em cada pico de densidade de corrente.

Assim, conclui-se o presente trabalho mostrando que a voltametria linear pode ser, desde que aperfeiçoada, utilizada como um “Ensaio não destrutível” para detectar e quantificar precipitados de sigma no aço inoxidável duplex SAF2205, após estes terem sido submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento isotérmico.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar os mesmos procedimentos de ensaio no SAF2205, porém para tempos de tratamentos térmicos maiores;
- ✓ Avaliar o comportamento eletroquímico do SAF2205 para taxas de resfriamento contínuo, como soldagens;
- ✓ Avaliar a resposta do SAF 2205 ao ensaio de voltametria linear, empregando-se para tal, soluções eletrolíticas de KOH em concentrações variadas;
- ✓ Realizar análises de falha na superfície fraturada das amostras submetidas ao ensaio de tração;
- ✓ Verificar a influência de pites no ensaio de voltametria linear do aço SAF2205.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, L.M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Chemkeys**, Campinas, São Paulo, jun. 2011. Disponível em: <<http://chemkeys.com/en/2003/03/17/voltametry-concepts-and-techniques/>> Acesso em: junho 2011

ALONSO-FALLEIROS, N.; MAGRI, M.; FALLEIROS, I.G.S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests. **Journal Corrosion**, vol. 55, N° 8, pp 769-777, 1999.

BABAKR, A.M.; AL-AHMARI, A.; AL-JUMAYIAH, K.; HABIBY, F. Sigma Phase Formation and Embrittlement of Cast Iron-Chromium-Nickel (Fe-Cr-Ni) Alloys. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, Al-Jubail, Saudi Arabia, Vol. 7, N° 2, pp 127-145, 2008.

BARCIK, J.; BRZYCKA, B. Chemical composition of σ phase precipitated in chromium-nickel austenitic steels. **Metal science** vol. 17, p. 256-60, 1983.

BIAGGIO, S.R. **Estudo de processos de redução de filmes passivantes de estanho em meios moderadamente alcalinos**, São Carlos, 1986. Tese (Doutorado em Físico-Química) - IFQSC, DQFM, USP.

BOCCHI, N. **Estudos dos processos de formação e redução de filmes passivantes sobre zinco em meios moderadamente alcalinos**, São Carlos, 1986. Tese (Doutorado em Físico-Química) - IFQSC, DQFM, USP.

BOCKRIS, J.O'M.; REDDY, A.K.N.; RAO, B. An Ellipsometric Determination of the Mechanism of Passivity of Nickel **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 113, N° 11, p. 1133-1144, 1966.

CALLISTER Jr., W.D. Propriedades Mecânicas dos Metais. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5. ed. Utah: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1999. p. 78-100.

CHEN, T.H.; YANG, J.R. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **ELSEVIER**, Taipei, Taiwan, A311 (2001), pp 28-41, December 2000.

CRISTINI, S.I.; SACCHI, B.; GUERRINI, E.; TRASATTI, S.; TRASATTI, S.P. Detection of Sigma Phase in 22% Cr Duplex Stainless Steel by Electrochemical Methods. **Russian Journal of Electrochemistry**, Milan, Italia, Vol. 46, No. 10, pp. 1094–1100, 2010.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. In: **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. Michigan: Prentice-Hall, 2001.

DAVIS, J. R. **ASM specialty handbook – stainless steels**. In: ASM Metal Handbook. Ed. Metals Park 1994, p. 51-4.

DESIGN GUIDELINES FOR THE SELECTION AND USE OF STAINLESS STEEL, **American iron and steel institute & Steel Institute of North America**, 1976. Disponível em: <http://www.nickelinstitute.org/index.cfm?ci_id/3102/la_id/1/document/1/re_id/0>. Acesso em: 16 jun. 2010.

ELMER, J.; PALMER, T.; SPECHT, E. **In-Situ Observations of Sigma Phase Dissolution in 2205 Duplex Stainless Steel using Synchrotron X-Ray Diffraction**, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 2006.

FLEISCHMANN, M.; THIRSK, H.R. The Growth of Thin Passivating Layers on Metallic Surfaces. **Journal of the Electrochemical Society**, vol.110, N°.6, p.688-698, 1963.

FOURIE, J.W.; ROBINSON, F.P.A. Mechanistic aspects of selective corrosion of a 22% Cr duplex stainless steel in acid chloride mixtures. In: Proceedings of international conference on stainless steels. Chiba, Japan: jun. 1991. p. 11-24.

FRANCE, W. D.; GREENE, N. D. Interpretation of current maxima during polarization of stainless steels. **Corrosion**, vol. 24, N°.12, p. 403, 1968.

GENTIL, V. Formas de Corrosão. In: **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007, p.43-49.

GIRALDO, C.P.S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona termicamente afetada pelo calor de temperatura baixa(ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. São Paulo, 2001. 144f. Tese (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP.

GIRÃO, I.F.; **Caracterização da resistência à corrosão por pite do aço UNS S31803 após soldagem**, São Bernardo do Campo, 2008, 50f. Iniciação Científica. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, FEI.

HERBSLEB, G.; SCHWAAB, P. Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in a AF 22 duplex stainless steel and their influence on corrosion behavior in acids. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. Ohio, 1982, p.15-40.

JACKSON, E.M.L.E.M.; VISSER, P. E.; CORNISH, L. A. Distinguishing between chi and sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching. **Materials characterization**. n. 31, p. 198-90, 1993.

JOHNSON, E.; KIM Y.J.; CHUMBLEY, S., GLEESON, B. Initial phase transformation diagram determination for the CD3MN cast duplex stainless steel. **ELSEVIER**, Moline & Ames, USA, 50 (2004), pp 1351-1354, February 2004.

KIM, K.Y.; ZHANG P.Q.; HA, T.H.; LEE, Y.H. Electrochemical and Stress Corrosion Properties of Duplex Stainless Steels Modified with Tungsten Addition. **NACE International**, vol. 54, N°. 11, p. 910-921, 1998.

KIM, Y.J. **Phase transformations in cast duplex stainless steel**, Iowa State University, 2004, 144f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Iowa State University.

KURODA, T. Role of sigma phase on Hydrogen Embrittlement of Super Duplex Stainless Steel. **Joining and Welding Research Institute**, Osaka, Japan, Vol.34, N°.2, pp 63-68, November, 2005.

KURODA, T. Role of sigma phase on Hydrogen Embrittlement of Super Duplex Stainless Steel. **Joining and Welding Research Institute**, Osaka, Japan, Vol.34, N°.2, pp 63-68, November, 2005.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, São Bernardo do Campo, Brazil, Vol. 12, No. 3, pp 321-327, April 2009.

MAGNABOSCO, R.; ALLONSO-FALLEIROS N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850° Aged Duplex Stainless Steel. **NACE International**, vol. 61, N° 2, p. 130-136, 2005.

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

MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. **ELSEVIER**, Katowice, Poland, 56 (2006), pp 355-362, November 2005.

MÜLLER, W.J. On the passivity of metal. **Transactions of Faraday Society**, vol.27, p.737-751, 1931.

NAGAYAMA, N.; COHEN, M. The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 109, N° 9, p. 781-790, 1962.

NAGAYAMA, N.; COHEN, M. The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 110, N° 6, p. 670-680, 1963.

NASSAU, L. van.; MEELKER, H.; HILKES, J. Welding duplex and super-duplex stainless steels. **Welding in the world**, vol.31, N° 5, p.322-343, 1993.

NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials science and technology**, vol.8, p. 685-700, 1992.

NUNES, L.P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Ed. única. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007.

PARK, C. J.; RAO SHANKAR, V.; KWON, H.S. Effects of SIGMA phase on the initiation and Propagation of Por pite Corrosion of Duplex Stainless Steel. **NACE International**, vol. 61, N° 01, p. 76-83, 2005.

POTGIETER, J.H. Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF2205 duplex stainless steels. **British corrosion journal**, vol.27, N°. 3, p.219-23, 1992

PRACTICAL GUIDELINES FOR THE FABRICATION OF DUPLEX STAINLESS STEELS, **International Molybdenum Association (IMOA)**, 2001. Disponível em: <http://www.nickelinstitute.org/index.cfm/ci_id/2590/la_id/1/document/1/re_id/0>. Acesso em: 16 jun. 2010.

PRACTICAL GUIDELINES FOR THE FABRICATION OF DUPLEX STAINLESS STEELS, **International Molybdenum Association (IMOA)**, 2009. Disponível em: <http://www.imoa.info/_files/stainless_steel/Duplex_Stainless_Steel_2d_Edition.pdf>. Acesso em: 11 ago. 2010.

RIGGS Jr., O.L. The second anodic current maximum for type 430 stainless steel in 0,1N H₂SO₄. **Corrosion**, vol. 31, N°.11, p.413, 1975.

ROCKEL, M. B. Interpretation of the second anodic current maximum on polarization curves of sensitized chromium steels in 1N H₂SO₄. **Corrosion**, vol. 27, N°.3, p.95, 1971.

ROMANA, R. **Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável SuperDuplex UNS S32750 (SAF 2507)**. São Bernardo do Campo, 2009. 79 f. Tese (Mestrado em Engenharia) - FEI, 2009.

SIEURIN H.; SANDSTROM R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **ELSEVIER**, Stockholm, Sweden, A 444 p 271-276, august 2006.

SINDO, K. **Welding Metallurgy**, 2. Ed. Wisconsin: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. Ed. Pioneira Thomson Learning, 2006.

SOLOMON, H.D. DEVINE Jr., T.M. Duplex Stainless steels – a tale of two phases. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. Ohio, 1982, p.693-756.

SOUZA Jr, C.M. de. **Influência da deformação e do tratamento térmico na textura cristalográfica de um aço inoxidável duplex**. Rio de Janeiro, 2008. 143f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do rio de Janeiro.

SPOMBERG, S.; **Uso de difratometria de Raios-X na Quantificação de Ferrita e Austenita em aços inoxidáveis Duplex**, São Bernardo do Campo, 2010, 71f. Iniciação Científica. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, FEI.

STANSBURY, E. E. Potentiostatic etching. In: ASM Metals Handbook. **Metallography and microstructures**. Ed. Metals Park, 2004. pp 740-751.

STRADOMSKI, Z.; DYJA, D. Sigma phase precipitation in duplex phase Stainless Steels. **Polish State Committee for Scientific Research**, N°. 3 T08 B 001 26 is gratefully acknowledged.

SÜRY, P. GEIGER, T. Influence of heat treatment on the shape of the current density – potential curves for a 13% Cr Steel. *Werkst. Korros.* n. 20 1971 p.95.

SYMNIOTIS-BARRDAHL, E. Selective corrosion of duplex stainless steels. In: *Stainless steels'87*, York, UK, 14-16 sept. 1988, pp 176-185.

SYMNIOTIS, E. Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels. **Corrosion**, Houston, vol. 46, N°.1, pp 2-12, 1990.

TAVARES, S.S.M.; CASTRO, J.L.G; CÔRTE, R.R.A.; SOUZA, V.M.; PARDAL, J.M. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. **ENGEVISTA**, vol. 8, N°. 2, p. 77-82, 2006.

TOPOLSKA, S.; ŁABANOWSKI, J. Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, Gliwice & Gdansk, Poland, Vol.36, Issue 2, pp 142-149, October 2009.

TURNBULLI, A.; FRANCIS, P. E.; RYAN, M.P., ORKNEY, L.P., GRIFFITHS, A.J.; HAWKINS B. A Novel Approach to Characterizing the Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel Welds. **NACE International**, vol. 58, N°. 12, p. 910-921, 2002.

UHLIG, H.H. **Corrosion y Control de Corrosion**. Bilbao: Urmo S.A. de Ediciones, 1975, pp.79-82.

WEST, J. M. **Electrodeposition and corrosion processes**. 2. Ed. London: Van Nostrand Reinhold, 1970. p. 86-105.

WEST, J. M. **Basic corrosion and oxidation**. 2. Ed. Chichester: Ellis Horwood, 1986. p. 125-127.

ANEXOS

ANEXO A – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO

TECPAR

INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ

DIVISÃO de ANÁLISES e ENSAIOS TECNOLÓGICOS
LABORATÓRIO de MATERIAIS METÁLICOSpag. 1/2
11açoinoxduplex

LAUDO TÉCNICO nº 11açoinoxduplex

Cliente: Curso de pós graduação/Mestrado/UFPR
Endereço: UFPR, Centro Politécnico, Departamento de Eletroquímica, Lab. de Corrosão

Data de entrada: 23/12/2010 Data de início dos ensaios: 23/12/2010

Os resultados são restritos ao material recebido no TECPAR. Este documento só poderá ser reproduzido por inteiro

1.0 MATERIAL ENTREGUE:

"01 amostra de aço inoxidável identificada como: AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX".

2.0 NATUREZA DO TRABALHO:

2.1 Determinar a composição química do aço.

3.0 MÉTODOS UTILIZADOS:

3.1 Análise química quantitativa.

3.1.1 Carbono – Combustão direta (Absorção no Infravermelho), JIS G 1211/1977, IU LAMM MM08.

3.1.2 Silício – Gravimetria/Fluorização, JIS G 1212/1997, IE LAMM 010 rev B.

3.1.3 Manganês – Fotometria (Periodato de Sódio), JIS G 1213/2001, IE LAMM 005 rev E.

3.1.4 Fósforo – Fotometria (Azul de Molibdênio), JIS G 1214/1998, IE LAMM 004 rev E.

3.1.5 Enxôfre – Combustão direta (Absorção no Infravermelho), JIS G 1215/1982, IU LAMM MM08.

3.1.7 Cobre – Espectrofotometria de Absorção Atômica. JIS G 1257/1999, IE LAMM 070 rev A.

3.1.8 Cromo – Volumetria (Permanganato de Potássio), JIS G 1217/1992, IE LAMM 002 rev B.

3.1.9 Níquel – Gravimetria (Dimetil Glicoxima), ASTM E39/1990, IE LAMM 007 rev D.

3.1.10 Molibdênio – Fotometria (Tiocianato de Sódio), JIS G 1218/1994, IE LAMM 006 rev D.

4.0 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS:

4.1 Nome: Analisador de Carbono/Enxofre

Marca: HORIBA

Modelo: EMIA - 1200

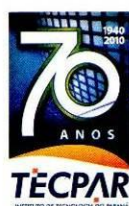
Nº de série: 510042-D

4.2 Nome: Espectrofotômetro

Marca: SHIMADZU

Modelo: UV – mini 1240V

Nº de série: A10953900335 YS



Rua Professor Algcyr Munhoz Mader, 3775
Cidade Industrial de Curitiba - CIC
CEP 81350-010 - Curitiba - PR - Brasil

Fone: 55 (41) 3316-3000
Fax: 55 (41) 3316-3061
www.tecpar.br

TECPAR

INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ

**DIVISÃO de ANÁLISES e ENSAIOS TECNOLÓGICOS
LABORATÓRIO de MATERIAIS METÁLICOS**

pag.2/2
11açoinoxduplex

4.3 Nome: Espectrofotômetro de Absorção Atômica
 Marca: SHIMADZU
 Modelo: AA-7000
 N° de série: A 306647 00454

5.0 PADRÕES UTILIZADOS:

5.1 MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO.

IPT 31 – Cr-V (6150).

IPT 98 – AÇO INOXIDÁVEL (Cr-Ni-Mo-Ti).

BCS 384 – PERMANENT MAGNET ALLOY.

JSS 604-7 – ALLOY TOOL STEEL SKD 6.

JSS 651-7 – STAINLESS STEEL SUS 304.


6.0 RESULTADOS OBTIDOS:

6.1 ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA:

Elementos:	Amostras, teores em % ou (g/100g):
Carbono	0,02
Silício	0,34
Manganês	1,44
Fósforo	0,026
Enxofre	0,001
Cobre	0,24
Cromo	22,6
Níquel	5,66
Molibdênio	3,13

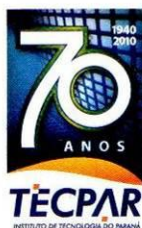
Curitiba, 07 de fevereiro de 2011


 José Luiz Olkuszewski
 Técnico Químico, CRQ nº 9.400.727


 Ladislau Nelson Zempulski
 Engenheiro Químico, CRQ nº 9.400.472
 Gerente

210-lamm/11açoinoxduplex
 LNz

FIM



Rua Professor Algacyr Munhoz Mader, 3775
 Cidade Industrial de Curitiba - CIC
 CEP 81350-010 - Curitiba - PR - Brasil

Fone: 55 (41) 3314
 Fax: 55 (41) 3316-
 www.tecpar.br

ANEXO B – CARTA JCPDS (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS) DE REFERÊNCIA 05-0707.

Name and formula

Reference code: 05-0707
 PDF index name: Iron Chromium
 Empirical formula: CrFe
 Chemical formula: FeCr

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown
 RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic
 Quality: Blank (B)

Comments

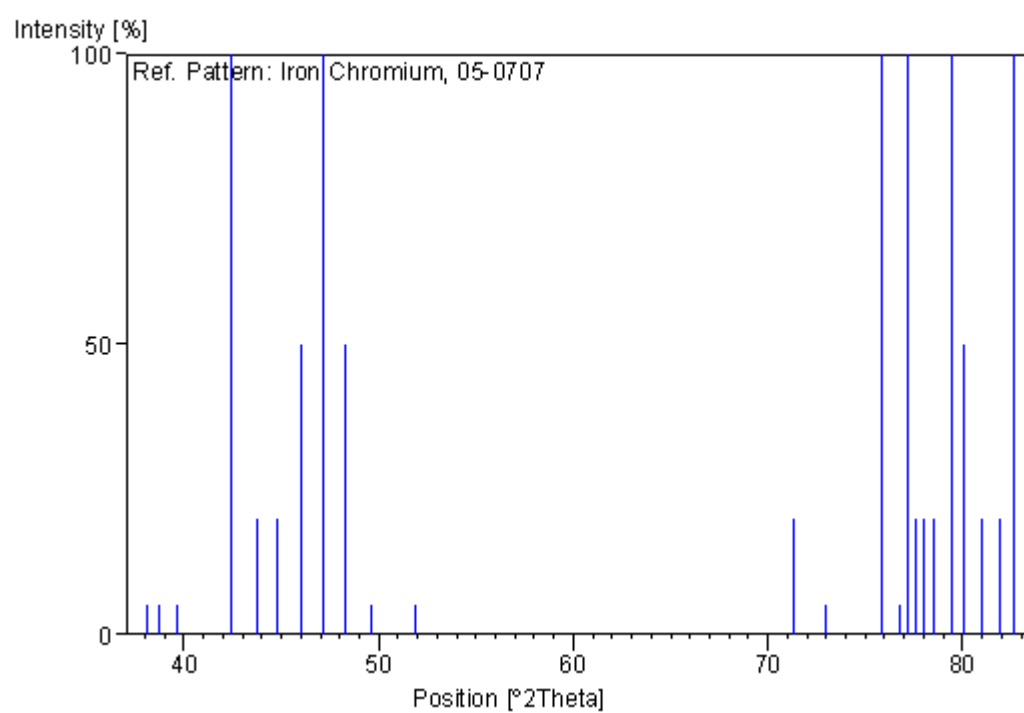
Deleted by: see Weissmann report December 31, 1955.
 General comments: Sample contains 45% Cr, and was converted entirely to sigma phase by heating at 1350 F for 20 hours.

References

Primary reference: Dulis, Smith., *ASTM Preprint*, (1950)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	I [%]
1				2,36000	5,0
2				2,32300	5,0
3				2,26800	5,0
4				2,12700	100,0
5				2,06700	20,0
6				2,02000	20,0
7				1,96800	50,0
8				1,92600	100,0
9				1,88200	50,0
10				1,83600	5,0
11				1,76200	5,0
12				1,32100	20,0
13				1,29500	5,0
14				1,25300	100,0
15				1,24000	5,0
16				1,23500	100,0
17				1,22900	20,0
18				1,22400	20,0
19				1,21800	20,0
20				1,20500	100,0
21				1,19800	50,0
22				1,18600	20,0
23				1,17500	20,0
24				1,16600	100,0

Stick Pattern

ANEXO C – CARTA JCPDS (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS) DE REFERÊNCIA 06-0696.

Name and formula

Reference code:	06-0696
Mineral name:	Iron, syn
Common name:	ferrite
PDF index name:	Iron
Empirical formula:	Fe
Chemical formula:	Fe

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Im-3m
Space group number:	229
a (Å):	2,8664
b (Å):	2,8664
c (Å):	2,8664
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density:	7,87
Volume of cell:	23,55
Z:	2,00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Common Phase Educational pattern Forensic NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Gray, light gray metallic
General comments:	Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. g-Fe (fcc)=(1390 C) □-Fe (bcc). Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: $RR_2R_e=$ 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.
Sample preparation:	The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., [Moore, G., <i>J. Met.</i> , 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H ₂ atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere.

Additional pattern: See ICSD 64795 (PDF 85-1410).
Temperature: Pattern taken at 25 C.

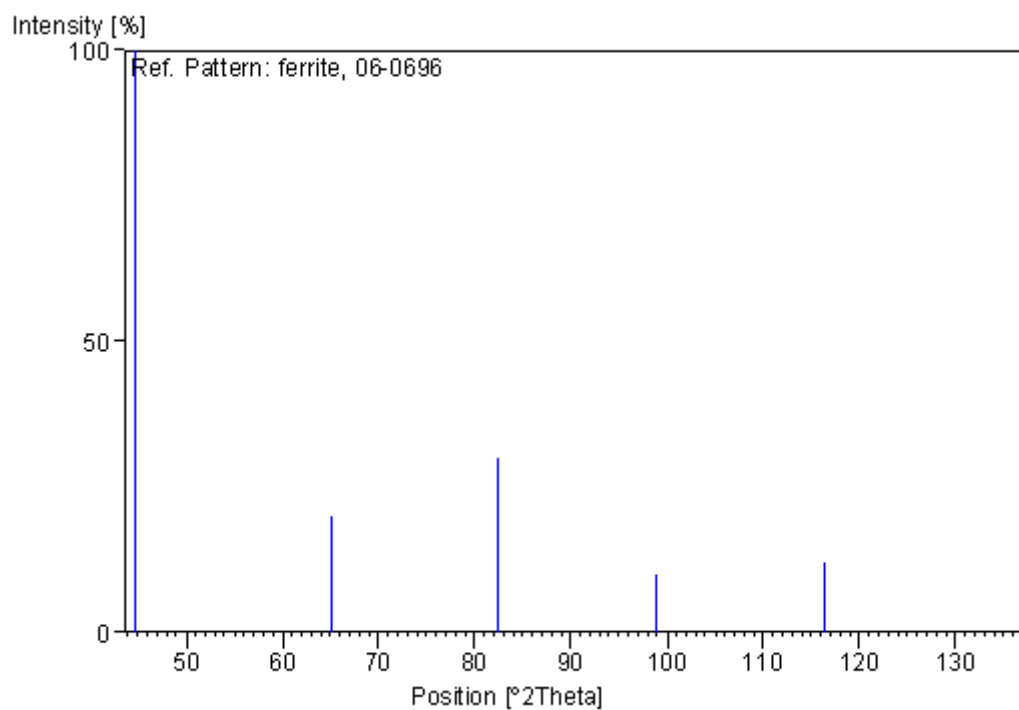
References

Primary reference: Swanson et al., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 3, (1955)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	I [%]
1	1	1	0	2,02680	100,0
2	2	0	0	1,43320	20,0
3	2	1	1	1,17020	30,0
4	2	2	0	1,01340	10,0
5	3	1	0	0,90640	12,0
6	2	2	2	0,82750	6,0

Stick Pattern



ANEXO D – CARTA JCPDS (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS) DE REFERÊNCIA 33-0397.

Name and formula

Reference code: 33-0397
 Common name: 304-stainless steel
 PDF index name: Chromium Iron Nickel Carbon
 Empirical formula: $C_{0.06}Cr_{0.29}FeNi_{0.16}$
 Chemical formula: $FeCr_{0.29}Ni_{0.16}C_{0.06}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225
 a (Å): 3,5911
 b (Å): 3,5911
 c (Å): 3,5911
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Volume of cell: 46,31
 Z: 4,00
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Quality: Star (S)

Comments

Color: Black
 General comments: Austenitic steel.
 Synthetic taenite is Ni-Fe rich analog.

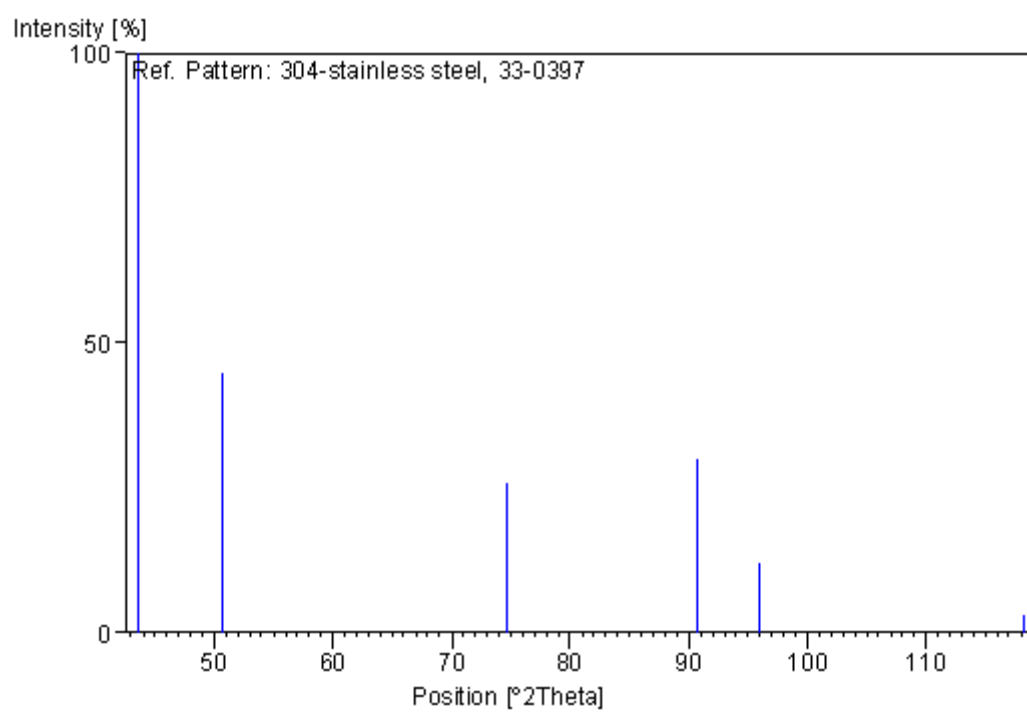
Analysis: Quantitative analysis by Atomic Absorption Spectroscopy: chromium 17.9%, nickel 11.4%, molybdenum <0.01%, silicon 0.88%, analysis incomplete.

References

Primary reference: Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1982)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	I [%]
1	1	1	1	2,07500	100,0
2	2	0	0	1,79610	45,0
3	2	2	0	1,26970	26,0
4	3	1	1	1,08280	30,0
5	2	2	2	1,03680	12,0
6	4	0	0	0,89790	3,0

Stick Pattern

ANEXO E – CARTA JCPDS (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS) DE REFERÊNCIA 35-0783.

Name and formula

Reference code: 35-0783
 PDF index name: Chromium Carbide
 Empirical formula: C_6Cr_{23}
 Chemical formula: $Cr_{23}C_6$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225

a (Å): 10,6599
 b (Å): 10,6599
 c (Å): 10,6599
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Volume of cell: 1211,32

Z: 4,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Common Phase
 Educational pattern
 NBS pattern

Quality: Star (S)

Comments

Color: Gray
 Sample source: The sample was obtained from CERAC, Incorporated, Milwaukee, Wisconsin, USA.
 Analysis: Spectrographic analysis (wt.%, CERAC, Incorporated): Al, Fe, Si 0.1; Mo 0.08; Mg 0.07; V 0.01; Ti 0.008; Ni 0.003; Ca, Cu 0.002.

Additional pattern: To replace 14-407.

Temperature: The mean temperature of data collection was 24.0 C.

References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, **21**, 62, (1984)
 Structure: Westgren, A., *Jernkontorets Ann.*, **17**, 501, (1933)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	I [%]
1	1	1	1	6,14813	1,0
2	3	1	1	3,21367	1,0
3	2	2	2	3,07725	1,0
4	4	0	0	2,66579	4,0
5	3	3	1	2,44524	1,0
6	4	2	0	2,38305	23,0
7	4	2	2	2,17615	24,0
8	5	1	1	2,05199	100,0
9	4	4	0	1,88403	20,0
10	5	3	1	1,80164	22,0
11	6	0	0	1,77666	12,0
12	6	2	0	1,68571	2,0
13	5	3	3	1,62607	2,0
14	6	2	2	1,60666	6,0
15	5	5	1	1,49301	1,0
16	6	4	0	1,47877	1,0
17	8	0	0	1,33266	2,0
18	8	2	0	1,29278	2,0
19	8	2	2	1,25603	12,0
20	7	5	1	1,23079	6,0
21	6	6	2	1,22275	15,0
22	8	4	0	1,19199	2,0
23	9	1	1	1,16983	4,0
24	9	3	1	1,11740	1,0
25	8	4	4	1,08788	6,0
26	7	7	1	1,07121	3,0
27	10	2	0	1,04525	1,0
28	10	2	2	1,02595	1,0

Stick Pattern