



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
CENTRO TECNOLÓGICO  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

### ANÁLISE DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM CONDIÇÕES NÃO ISOTÉRMICAS DE UM AÇO DUPLEX

**MESTRANDO:** Gabrielle Cristine Lemos Duarte Freitas

**ORIENTADOR:** Prof. D.Sc. Glaucio Soares da Fonseca

Volta Redonda

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA  
REDONDA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**GABRIELLE CRISTINE LEMOS DUARTE FREITAS**

**ANÁLISE DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM  
CONDIÇÕES NÃO ISOTÉRMICAS DE UM AÇO DUPLEX**

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica da Universidade Federal  
Fluminense como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Metalúrgica da Universidade Federal  
Fluminense.

Área de Concentração: Processamento  
e Caracterização de Materiais.

**Orientador:** Prof. D.Sc. Glaucio Soares da Fonseca

**Volta Redonda**

**2020**


**GABRIELLE CRISTINE LEMOS DUARTE FREITAS**

**ANÁLISE DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM  
CONDIÇÕES NÃO ISOTÉRMICAS DE UM AÇO DUPLEX**

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica da Universidade Federal  
Fluminense como requisito parcial para a  
obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Metalúrgica da Universidade Federal  
Fluminense.

Área de Concentração: Processamento  
e Caracterização de Materiais

**Aprovada em 20 de março de 2020.**




---

Prof. Gláucio Soares da Fonseca, D.Sc. (UFF)



---

Prof. Luciano Pessanha Moreira, D.Sc. (UFF)



---

Prof. Saulo Brinco Diniz, D.Sc. (CEFET-RJ)

A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas e daí? Nós devemos ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos talentosos em alguma coisa, e que essa coisa, a qualquer custo, deve ser alcançada.

Marie Curie

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta Dissertação aos meus familiares e a todos que de certa forma contribuíram para que este estudo fosse realizado e concluído.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por nos momentos de dificuldade e dúvida me proporcionar forças para continuar.

A minha Nossa Senhora Aparecida que não só neste trabalho, mas em todas as atribuições que tive ao longo da minha trajetória, sempre esteve comigo.

As minhas primas Aline, Caroline, Camila e Daise por todo suporte, apoio e confiança no que faço. Elas são a minha principal base para chegar até aqui.

As minhas tias Mirian, Guaracinéia e Valda que me criaram como filha e me deram todo amor e carinho. Ao meu padrinho José Carlos por me criar e se empenhar tanto na construção do meu estudo, me ensinando que a única coisa que ninguém pode tirar do ser humano é seu conhecimento.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sc. Gláucio Soares da Fonseca por todo apoio e ensinamento, sempre auxiliando em todos os momentos de dificuldade.

Ao Prof. Dr. Sc. Luciano Pessanha Moreira, agradeço por ter disposto seu laboratório para a realização dos experimentos desse estudo. Além disso, agradeço cada ensinamento e apoio que tive.

Ao meu amigo Duílio Norberto Ferronato Leite, por toda ajuda com os experimentos e também ao longo do mestrado.

Ao Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira por ter cedido o laboratório e equipamentos de caracterização eletroquímica e a aluna Pamela Silva Rodrigues por ter acompanhado e auxiliado nos ensaios.

A todos os professores que cruzaram meu caminho e que contribuíram na minha formação tanto acadêmica, como de vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense (PPGEM-UFF).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos e à Villares Metals, pela cessão das amostras.

## RESUMO

As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em aços inoxidáveis estão vinculadas a formação e distribuição de fases e precipitados intermetálicos. Para a compreensão da evolução microestrutural nestes aços, curvas de transformação isotérmica e não isotérmica são estudadas, sendo a segunda mais utilizada, já que grande parte das transformações de fase acontece durante o resfriamento contínuo. Assim, este trabalho aborda o comportamento microestrutural de um aço duplex, SAF 2205, contemplando uma sequência de ciclos térmicos simulados em um processador termomecânico Gleeble 3500<sup>®</sup>, com taxas de aquecimento e resfriamento. Os resultados para a construção das curvas de resfriamento e aquecimento foram obtidos utilizando a técnica de dilatometria, juntamente com análise diferencial onde foram determinadas as temperaturas de início e final de uma transformação. Esta informação está correlacionada com os resultados do estudo microestrutural realizado em cada amostra por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Sendo que a identificação e quantificação através da determinação da fração volumétrica dos microconstituintes presentes em cada caso é determinada. Ensaios de microdureza também foram realizados nas amostras. Para caracterização eletroquímica, foram geradas curvas de polarização submetendo esses aços à um meio corrosivo de 3,5% de HCl, sendo a corrosão caracterizada posteriormente através de micrografias obtidas com o auxílio do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). Como resultados dilatométricos e de caracterização microestrutural constatou-se que as taxas de resfriamento de 4°C/min, 3°C/min, 2°C/min, apresentam a formação das fases chi ( $\chi$ ) e sigma ( $\sigma$ ). Por outro lado a taxa de 5°C/min apresentou somente a formação de fase chi ( $\chi$ ). O aumento de dureza nas taxas de resfriamento está correlacionado de forma notável com o aumento da fração volumétrica das fases precipitadas. Nos ensaios de caracterização eletroquímica as amostras com menores frações volumétricas de fases precipitadas repassivaram. Todas as amostras apresentam superficialmente a formação de pites.

Palavras-Chave: Aço Inoxidável Duplex, SAF 2205, transformações de fase, transformação não isotérmica, dilatometria.

## ABSTRACT

The mechanical and corrosion resistance properties of stainless steels are linked to the formation and distribution of phases and intermetallic precipitates. In order to understand the microstructural evolution in these steels, isothermal and non-isothermal transformation curves are studied, the second most used, since most of the phase transformations occur during continuous cooling. Thus, this work addresses the microstructural behavior of a duplex steel, SAF 2205, contemplating a sequence of simulated thermal cycles in a Gleeble 3500® thermomechanical processor, with heating and cooling rates. The results for the construction of the cooling and heating curves were obtained using the dilatometry technique, together with differential analysis where the temperatures at the beginning and end of a transformation were determined. This information is correlated with the results of the microstructural study carried out on each sample by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The identification and quantification through the determination of the volumetric fraction of the microconstituents present in each case is determined. Microhardness tests were also performed on the samples. For electrochemical characterization, polarization curves were generated by subjecting these steels to a corrosive medium of 3.5% HCl, the corrosion being characterized later through micrographs obtained with the aid of SEM (Scanning Electron Microscope). As dilatometric results and microstructural characterization it was found that the cooling rates of 4 ° C / min, 3 ° C / min, 2 ° C / min, show the formation of the chi ( $\chi$ ) and sigma ( $\sigma$ ) phases. On the other hand, the rate of 5 ° C / min showed only the formation of the chi ( $\chi$ ) phase. The increase in hardness in the cooling rates is notably correlated with the increase in the volumetric fraction of the precipitated phases. In the electrochemical characterization tests, samples with smaller volumetric fractions of precipitated phases were re-passivated. All samples superficially show the formation of pits.

Keywords: Duplex Stainless Steel, SAF 2205, phase transformations, non-isothermal transformation, dilatometry.



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS .....	22
2.1 Objetivo Geral.....	22
2.2 Objetivos Específicos.....	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 Aços Inoxidáveis.....	23
3.1.1 Aços Inoxidáveis Duplex (AID).....	24
3.2 Metalurgia Física dos AID .....	25
3.2.1 Transformações de fase no AID .....	27
3.3 Microestruturas presentes no AID.....	29
3.4 Propriedades dos AID .....	33
3.5 Cinética de Transformação.....	36
3.5.1 Diagrama TTT .....	36
3.5.2 Diagrama CCT.....	40
3.5.3 Diagramas de Transformação de Fase em AID.....	41
3.6 A Técnica de Dilatometria.....	44
3.7 Corrosão .....	45
3.7.1 Corrosão por pites.....	46
3.7.2 Técnicas de Caracterização Eletroquímica .....	47
3.7.3 Polarização Potenciodinâmica .....	48
4 MATERIAL E MÉTODOS .....	53
4.1 Material .....	53
4.2 Métodos.....	53
4.2.1 Simulações de Ciclos Térmicos de Resfriamento e Aquecimento Contínuo a Gleeble.....	53
4.2.2 Preparação Metalográfica.....	58
4.2.3 Análise com Ferritoscópico.....	59
4.2.4 Microscopia Óptica .....	60
4.2.5 Metalografia Quantitativa.....	60
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	61
4.2.7 Ensaio de Dureza.....	61
4.2.8 Ensaio Eletroquímico.....	63

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
5.1 Simulações de Ciclos Térmicos de Resfriamento e Aquecimento Contínuo a Gleeble .....	65
5.2 Análise com Ferritoscópio .....	71
5.3 Caracterização Microestrutural .....	73
5.4 Ensaio de Dureza .....	81
5.5 Ensaios Eletroquímicos .....	83
6 CONCLUSÃO .....	91
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Equilíbrio do Fe-Cr. [2].	20
Figura 2. Influência do teor de Cr na resistência a corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr [24].	23
Figura 3. Representação das microestruturas de um AID durante o seu a partir de um diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni contendo 70% de ferro [27].	26
Figura 4. Seção através do diagrama de fase Fe-Ni-Cr a 19% Cr mostrando quatro mecanismos de solidificação [28].	26
Figura 5. Diagramas TTT evidenciando a decomposição da ferrita ( $\alpha$ ) em austenita ( $\gamma$ ): a) durante resfriamento e b) isotérmica ferrita/austenita de um aço inoxidável duplex (26%Cr – 5%Ni) com resfriamento após solubilização a 1300°C por 30s [29].	27
Figura 6. SAF 2205—Baixo Aporte Térmico: (A): metal base (MB); (B): MB/Zona Termicamente Afetada de baixa temperatura (LT-HAZ) [30].	28
Figura 7. Relação de elementos com a formação de precipitados típicos em aços duplex [1].	29
Figura 8. Micrografia representando um aço inoxidável duplex na condição comercial [23].	29
Figura 9. Desenho esquemático da nucleação da fase sigma na interface ferrita-austenita [38].	31
Figura 10. Morfologia “coral-like” da fase sigma após envelhecimento isotérmico a 750°C [42].	32
Figura 11. Microestrutura típica eutetóide lamelar [38].	32
Figura 12. Valores de PRE para diversos aços inoxidáveis [44].	35
Figura 13. Representação esquemática mostrando, com o auxílio do diagrama TTT, o efeito aparentemente “paradoxal” da temperatura na cinética de uma transformação. [48]	36
Figura 14. Curvas de transformação versus tempo gerado a partir da equação JMAK não linearizada [47].	37
Figura 15. Valores de $n$ da equação JMAK para transformações de fases com crescimento controlado por difusão [47].	38
Figura 16. (a) Tempo-Transformação-Temperatura (TTT) e (b) Diagrama de Transformação por Resfriamento Contínuo (CCT) de um aço eutectóide. A1: temperatura correspondente ao limite de estabilidade inferior da austenita (composição	

eutectóide), Ms: temperatura de início da martensita, MF: temperatura de acabamento da martensita. No diagrama TTT, mostrado em (a), a linha pontilhada corresponde a uma curva de resfriamento evitando a nucleação da perlita e levando à formação de martensita. No diagrama CCT, mostrado em (b), linhas finas representam curvas de resfriamento determinadas experimentalmente; as linhas de transformação do diagrama TTT correspondente mostradas em (a) também foram indicadas com linhas finas em (b) [20]. ..... 41

Figura 17. Diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) para início de precipitação de fase sigma no aço inoxidável dúplex (W. Nr. 1.4462) e no aço inoxidável superferrítico (W. Nr. 1.4575) [51]. ..... 42

Figura 18. Diagramas TTT para o aço UNS S31803 entre 700°C e 900°C obtidos (a) por Santos e (b) por Magnabosco [52] [35]. ..... 43

Figura 19. Curvas CCT calculadas de (a) CD3MN e (b) CD3MWCuN mostrando a precipitação inicial e final da fase sigma sobreposta nas curvas TTT correspondentes [22]. ..... 44

Figura 20. Procedimento adotado para a construção de um diagrama CCCT para um aço por meio da técnica dilatométrica. Onde a imagem (1) representa gráficos de dilatação vs temperatura para diferentes taxas de resfriamento [(a)-(d)] e a imagem (2) o diagrama CCT produzido com os dados obtidos a partir da imagem (1). Nos diagramas tem-se que M- campo de fase martensita, Mi- temperatura de início de transformação da martensita, Mf- temperatura de fim de transformação de martensita, B- campo de fase bainita, Bi- temperatura de início de transformação da bainita, Bf- temperatura de fim de transformação da bainita, F-campo de fase ferrita, Fi- temperatura de início de transformação da ferrita, Ff- temperatura de fim de transformação da ferrita, P-campo de fase perlita, Pi- temperatura de início de transformação da perlita e Pf- temperatura de fim de transformação da perlita [50]. ..... 45

Figura 21. 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 [68]. ..... 49

Figura 22. Modelo de película passiva e repassivação. [68] ..... 50

Figura 23. Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto. [68]. ..... 50

Figura 24. Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. $E^*$ : potencial de corrosão. $E_{prot1}$ e $2$ : potencial de proteção. $E_{pite}$ : potencial de pite. $i_{rev}$ : densidade de corrente de reversão. [68].....	51
Figura 25. Desenho técnico do corpo de prova utilizados em curvas de resfriamento e aquecimento contínuo para o simulador termomecânico Gleeble 3500 <sup>®</sup> . Medidas em milímetros (mm).....	53
Figura 26. Esquema de montagem na câmara da Gleeble 3500 <sup>®</sup> para ensaios de curvas de resfriamento e aquecimento contínuo.....	54
Figura 27. Esquema de ciclos térmicos empregados no simulador termomecânico Gleeble.....	55
Figura 28. Gráfico de ajuste linear.....	57
Figura 29. Gráfico de suavização pelo método de média adjacente.....	57
Figura 30. Sobreposição derivada $d(dL/L_0)=f(T)$ e sua derivada $d(dL/L_0)/dT=f'(T)$ para determinação de início e fim de transformação de fase. [54].....	58
Figura 31. Esquema de gráficos de correlação entre dados (a) Elevada correlação positiva (b) Moderada correlação positiva (c) Ausência de correlação (d) Moderada correlação negativa (e) Elevada correlação negativa [70].....	62
Figura 32. Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência, CE = contra eletrodo.....	64
Figura 33. Curva de Resfriamento para a taxa de resfriamento de 5°C/min e sua respectiva derivada.....	65
Figura 34. Curva de Resfriamento para a taxa de resfriamento de 4°C/min e sua respectiva derivada.....	66
Figura 35. Curva de Resfriamento para a taxa de resfriamento de 3°C/min e sua respectiva derivada.....	66
Figura 36. Curva de Resfriamento a taxa de resfriamento de 2°C/min e sua respectiva derivada.....	67
Figura 37. Curva de Resfriamento a taxa de resfriamento de 1°C/min e sua respectiva derivada.....	68
Figura 38. Comparativo de temperaturas encontradas em cada taxa de resfriamento vs Estágios de Transformação.....	69
Figura 39. Curva TTT e taxas de resfriamento de 5°C/min, 4°C/min; 3°C/min, 2°C/min e 1°C/min.....	70

Figura 40. Comparação de taxas de aquecimento de (a) 2,5°C/min, (b)5°C/min e (c) 7,5°C/min.....	71
Figura 41. Gráfico da fração volumétrica de ferrita versus amostras como recebida (CR), tratamento térmico a 1100°C (TT (1100°C)) e taxas de resfriamento de 5°C/min, 4°C/min, 3°C/min, 2°C/min e 1°C/min. ....	72
Figura 42. Micrografia da amostra como recebida (a) e tratada termicamente a 1100°C (b). (Aumento de 1000X; Ataque Behara modificado). ....	73
Figura 43. Micrografia MEV por meio de elétrons retroespalhados da amostra tratada termicamente à 1100°C. ....	74
Figura 44. Micrografia da amostra referente à taxa de resfriamento de 5°C/min (Aumento de 500X ; Ataque Behara modificado). ....	74
Figura 45. Micrografia da amostra referente à taxa de resfriamento de (a) 4°C/min, (b) 3°C/min, (c) 2°C/min e (d) 1°C/min (Aumento de 500X ; Ataque Behara modificado). ....	75
Figura 46. Micrografia comparativa de análise MEV por (a) elétrons retroespalhados (b) elétrons secundários da amostra de 5°C/min apresentando a fase chi.....	76
Figura 47. Esquema de formação de fase sigma e chi.....	77
Figura 48. Micrografia comparativa de análise MEV por (a) elétrons retroespalhados (b) elétrons secundários da amostra de 4°C/min com a evidência de fase sigma. ....	77
Figura 49. Micrografia de análise MEV por elétrons retroespalhados da amostra de 3°C/min com a presença de fase chi e sigma. ....	77
Figura 50. Micrografia de análise MEV por elétrons retroespalhados da amostra de 2°C/min com a evidência de fase chi. ....	78
. Figura 51. Micrografia comparativa de análise MEV por (a) elétrons retroespalhados (b) elétrons secundários da amostra de 1°C/min com a evidência de fase sigma e chi..	78
Figura 52. Gráfico da fração volumétrica das fases presentes ferrita e fases precipitadas nas amostras CR, tratamento térmico a 1100°C e taxas de resfriamento de 5°C/min;4°C/min; 3°C/min; 2°C/min e 1°C/min. ....	80
Figura 53. Gráfico da fração volumétrica das fases presentes ferrita e austenita nas amostras CR, tratamento térmico a 1100°C e taxas de resfriamento de 5°C/min;4°C/min; 3°C/min; 2°C/min e 1°C/min. ....	81

Figura 54. Gráfico da fração volumétrica das fases precipitadas com a dureza nas taxas de resfriamento nas amostras CR e taxas de resfriamento de 5°C/min, 4°C/min, 3°C/min, 2°C/min e 1°C/min .....	82
Figura 55. Gráfico identificando a correlação entre fração volumétrica da fase sigma e a microdureza nas amostras CR e taxas de resfriamento de 5°C/min;4°C/min, 3°C/min; 2°C/min e 1°C/min .....	82
Figura 56. Curva de Polarização – Amostra tratada termicamente a 1100°C.....	84
Figura 57. Superfície da amostra tratada termicamente após o ensaio eletroquímico. .	85
Figura 58. Curva de Polarização – Amostra com taxa de resfriamento 5°C/min.....	85
Figura 59. Superfície da amostra com taxa de resfriamento 5°C/min após o ensaio eletroquímico.....	86
Figura 60. Curva de Polarização – Amostra com taxa de resfriamento 4°C/min.....	86
Figura 61. Superfície da amostra com taxa de resfriamento 4°C/min após o ensaio eletroquímico.....	87
Figura 62. Curva de Polarização – Amostra com taxa de resfriamento 3°C/min.....	87
Figura 63. Superfície da amostra com taxa de resfriamento 3°C/min após o ensaio eletroquímico.....	88
Figura 64. Curva de Polarização – Amostra com taxa de resfriamento 2°C/min.....	88
Figura 65. Superfície da amostra com taxa de resfriamento 2°C/min após o ensaio eletroquímico.....	89
Figura 66. Curva de Polarização – Amostra com taxa de resfriamento 1°C/min.....	89
Figura 67. Superfície da amostra com taxa de resfriamento 1°C/min após o ensaio eletroquímico.....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mecanismos de solidificação e transformações envolvidas no processo [28].	27
Tabela 2. Estruturas Cristalinas e Composição encontrada em algumas fases secundárias de aços inoxidáveis duplex [32].	30
Tabela 3. Comparação entre as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis de microestrutura duplex com as ligas austeníticas [42].	34
Tabela 4. Valores de $n$ da equação JMAK para transformações de fases com crescimento controlado por difusão [47].	39
Tabela 5. Valores de $n$ da equação JMAK para transformações polimórficas, precipitação descontínua, reações eutectóides e reações com controle de interface [47].	39
Tabela 6. Especificação da composição química dos aços utilizados no estudo.	53
Tabela 7. Ciclos térmicos aplicados às amostras no simulador termomecânico Gleeble.	55
Tabela 8. Atributos relacionados ao código.	56
Tabela 9. Dados de temperaturas encontradas em cada taxa de resfriamento por estágios de transformação.	69
Tabela 10. Quantidade dos principais elementos metálicos presentes na ferrita e austenita determinado por espectroscopia de raios X por dispersão de energia na amostra recebida (peso%).	74
Tabela 11. Quantidade dos principais elementos metálicos presentes na ferrita, austenita, fase $\chi$ e fase $\sigma$ , determinado por espectroscopia de raios X por dispersão de energia na amostra recebida (peso%).	79



## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

%	Porcentagem
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Carbono
CCC	Cúbica de corpo centrado
CCT	Diagrama de Resfriamento Contínuo
CFC	Cúbica de face centrada
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cr	Cromo
Cr <sub>2</sub> N	Nitreto de cromo
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de cromo
Cu	Cobre
DRX	Difratômetro de Raios-X
EEIMVR	Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda
Fe-Cr	Sistema Ferro-Cromo
Fe-Cr-Mn-Ni	Sistema Ferro-Cromo-Manganês-Níquel
Fe-Cr-Mo	Sistema Ferro-Cromo-Molibdênio
Fe-Cr-Ni	Sistema Ferro-Cromo-Níquel
Fe-Cr-Ni-Mo	Sistema Ferro-Cromo-Níquel-Molibdênio
Fe-Cr-Ni-Ti	Sistema Ferro-Cromo-Níquel-Titânio
G	Fase G
H <sub>2</sub> O	Água
HCl	Ácido Clorídrico
HRc	Dureza Rockwell C
HV	Dureza Vickers
ISO 8249:2000	<i>Determination of ferrite number (FN) in austenite and duplex ferritic-austenitic Cr-Ni stainless steel weld metals</i>
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

k	Constante JMAK
k0	Constante pré-exponencial
K2S2O5	Metabissulfito de potássio
M23C6	Carboneto
Mo	Molibdênio
MO	Microscópio Óptico
N	Nitrogênio
<i>n</i>	Expoente JMAK
N	Número de campos
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
R	Fase R
r	Coefficiente de Correlação
r <sup>2</sup>	Coefficiente de Determinação
S	Desvio Padrão
Si	Silício
t	Tempo
T	Temperatura
Ti	Titânio
TTT	Diagrama Tempo-Temperatura- Transformação
V	Vanádio
V	Volts
V <sub>v</sub>	Fração Volumétrica
W	Tungstênio
α	Ferrita
α'	Ferrita rica em cromo
γ	Austenita
γ <sub>2</sub>	Austenita secundária
μm	Micrometros
Σ	Fase sigma
X	Fase Chi

# 1 INTRODUÇÃO

O avanço no desenvolvimento de novos materiais trouxe ao mercado a melhor combinação de propriedades mecânicas de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos ao criar o aço inoxidável duplex. Os aços inoxidáveis duplex (AID) são aços que possuem as fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) como matriz. Sua origem foi em 1933, quando J. Holtzer Company, uma empresa francesa, erroneamente adicionou um teor de cromo acima de sua composição original em uma liga, que resultou em uma alta fração volumétrica de ferrita em meio a uma matriz austenítica [1].

A matriz mista é obtida através da conjunção de vários elementos estabilizadores de fases. Os elementos níquel (Ni) e nitrogênio (N) são conhecidos como elementos estabilizadores da austenita, ou seja, aumentam a região da fase austenita no diagrama de fases. São conhecidos por melhorar as propriedades mecânicas, como por exemplo, tenacidade à fratura. Em contrapartida, elementos cromo (Cr) e molibdênio (Mo) quando adicionados produzem um campo de ferrita largo no diagrama de fases, sendo assim classificados como estabilizadores eficazes de ferrita. Em geral, o cromo possui uma alta solubilidade na ferrita, logo, os aços inoxidáveis que possuem fase predominante ferrítica têm excelente resistência à corrosão [2-20].

Devido a microestrutura apresentar a combinação destas duas fases, suas características são determinadas a um conjunto favorável das propriedades encontradas nos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, atribuindo-lhes uma alta ductilidade, proveniente da fase austenítica e uma excelente resistência à corrosão sob tensão, oriunda da fase ferrítica. Como consequência, os aços inoxidáveis duplex obtêm sua aplicação de forma satisfatória em situações onde se exige além de resistência à corrosão, uma boa resistência mecânica, resistência à tração e fadiga, alta tenacidade e ductilidade. São empregados em grande escala em indústrias químicas, de óleo e gás, petroquímica, papel e celulose e nuclear [3, 5-7].

Durante a exposição ao calor, seja através do processo de solidificação da liga, trabalhos a quente, tratamentos térmicos ou processos que envolvam um calor adicionado, além das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  primárias, fases secundárias aparecem sob a forma de compostos intermetálicos como as fases “Sigma” ( $\sigma$ ), “Chi” ( $\chi$ ), “R”, “G”, “Tal” ( $\tau$ ),

austenita secundária ( $\gamma_2$ ), nitretos de cromo e carbonetos complexos que, degradam suas propriedades e eliminam sua utilização [3-5,19].

As grandes fases intermetálicas prejudiciais às propriedades mecânicas e à corrosão são aquelas ricas em Cr e Mo, já que sua formação remove quantidades significativas desses elementos da matriz [4].

Como exemplo, a fase sigma, que se forma no contorno de grão e, por ser uma fase rica em Cr e Mo, torna a região do contorno de grão empobrecida em cromo, diminuindo a resistência à corrosão intergranular. A sua transformação, no equilíbrio, ocorre na faixa de temperatura entre 820 e 475 °C, conforme apresentado na Figura 1. Rotas para evitar a formação da fase sigma são realizadas resfriando a liga rapidamente pela faixa de temperatura de transformação [4].

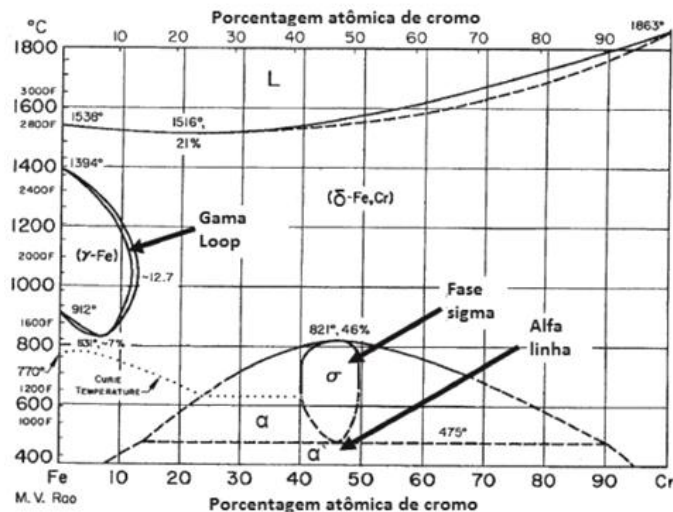


Figura 1. Diagrama de Equilíbrio do Fe-Cr. [2].

A fim de compreender a cinética de transformação destas fases intermetálicas, o uso de diagramas de tempo-temperatura-transformação e resfriamento contínuo são frequentemente utilizados. Tratamentos térmicos comerciais e indústrias de soldagem são exemplos de procedimentos nos quais os ciclos térmicos não obedecem um sistema isotérmico característico, devido a esse fator, as curvas de resfriamento contínuo (CCT) representam uma parcela de contribuição mais efetiva para análise da evolução microestrutural [3][4][21].

Por todos estes motivos, é muito importante entender os mecanismos que levam ao surgimento destas fases intermetálicas nos aços inoxidáveis dúplex para evitá-las durante a fabricação ou processamento destes aços, preservando as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão tão esperadas pelos seus usuários.

Grande parte dos estudos voltados para a cinética de transformação destas fases intermetálicas ocorrem em condições de patamares isotérmicos e resfriamento rápido para posterior caracterização microestrutural, como por exemplo, o tratamento térmico de envelhecimento, que propicia principalmente a formação da fase sigma [5,7-9,12-14,17].

Entretanto na prática a maioria das transformações de fases ocorre em condições não isotérmicas, como já citado o processo de soldagem. MITTEMEIJER ET. AL [20] empregaram um método para análise cinética de transformações no estado sólido em condições não isotérmicas para diferentes tipos de materiais. O ponto chave é encontrar a temperatura na qual ocorre a transformação de fase.

Um dos métodos usados para determinar as temperaturas de transição de fases é o método dilatométrico, através do qual é possível monitorar as mudanças de dimensões de um corpo de prova em condições de resfriamento ou aquecimento. Assim, por meio de um método empregando a derivada da curva, é possível encontrar os pontos de inflexão na curva de expansão volumétrica versus temperatura ou tempo, sendo assim, uma forma de identificar indiretamente a fase transformada [20-23].

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Visto que poucos estudos caracterizam as transformações de fases deletérias em aços inoxidáveis duplex em ciclos térmicos envolvendo taxas de aquecimento [23] e resfriamento [21,22], o objetivo deste trabalho é estudar as fases formadas ao se empregar taxas de resfriamento entre 5°C/min e 1°C/min e taxas de aquecimento de 7,5°C/min 5°C/min e 2,5°C/min.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Por meio dos dados coletados a partir dos ensaios de dilatométrica, estruturam-se os objetivos específicos abaixo:

- A construção de curvas de resfriamento e aquecimento contínuo a partir da técnica de dilatométrica, com o objetivo de determinar as temperaturas de transformações de fase em cada taxa estudada.
- Correlacionar as temperaturas encontradas com a caracterização microestrutural e ensaios de dureza e eletroquímicos experimentais e, com base na literatura comparar as transformações envolvidas em cada processo térmico.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Aços Inoxidáveis

O desenvolvimento de aços inoxidáveis demonstrou um grande progresso em relação a materiais resistentes à corrosão. São constituídos com base em sistemas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni com, no mínimo, 10,5% de cromo em solução sólida. Esse elemento tem papel fundamental na resistência à corrosão deste aço: promove em sua superfície uma camada passiva de óxidos rica em Cr, não porosa e auto-regenerativa, impossibilitando o contato do metal base com a atmosfera agressiva, protegendo o metal subjacente da corrosão. A Figura 2 ilustra a influência do cromo na resistência a corrosão.

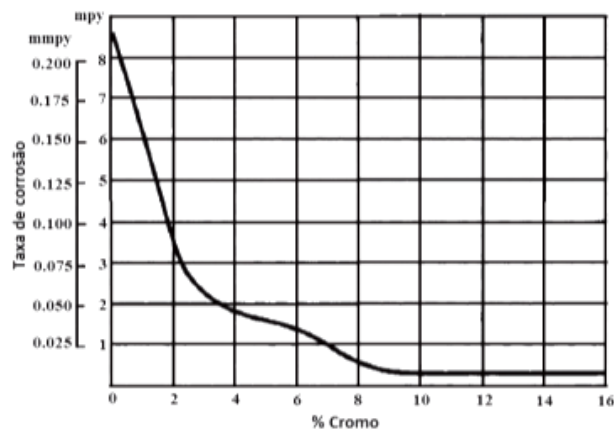


Figura 2. Influência do teor de Cr na resistência a corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr [24].

A classificação deste conjunto de aços é realizada conforme sua microestrutura apresentada. Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco famílias [25]:

- Ferríticos;
- Martensíticos;
- Austeníticos;
- Endurecíveis por precipitação;
- Duplex.

Ao se determinar a estrutura cristalina é levado em consideração os efeitos ocasionados pelos elementos de liga estabilizantes ferríticos e austeníticos no sistema básico de ferro-cromo.

### 3.1.1 Aços Inoxidáveis Duplex (AID)

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são aços de baixo teor de carbono, ligados principalmente ao cromo (18 a 27%), níquel (4 a 7%) e molibdênio (0 a 4%). Determinada composição ajustada a fim de se obter como produto final uma microestrutura mista, apresentando frações volumétricas praticamente iguais de ferrita e austenita [2-20].

Esta classificação de aço inoxidável foi introduzida no mercado durante a década de 30, quando surgiram pesquisas relacionadas à evolução nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos, quando adicionadas frações volumétricas crescentes de ferrita. Notou-se que quando acrescido certa quantidade desta fase no material estudado, características mecânicas eram aperfeiçoadas como, por exemplo, o aumento do limite de escoamento. Nesta fase inicial do desenvolvimento dos aços inoxidáveis duplex, verificou-se que a resistência mecânica dos aços duplex era bem mais alta do que a dos aços inoxidáveis austeníticos. Ao longo dos anos, novos elementos integraram à composição dos aços duplex, estabelecendo a este grupo de aços inoxidáveis uma subclassificação [26]:

1)Aços inoxidáveis duplex de baixa liga: são a classe que apresenta menores teores de liga, devido a isso são mais rentáveis. Não possuem molibdênio em sua composição. Exemplo: SAF 2304.

2)Aços inoxidáveis duplex de média liga: apresentam resistência à corrosão superior aos aços inoxidáveis austeníticos comuns. É a classe mais utilizada dentre os duplex estando entre eles o SAF 2205.

3)Aços inoxidáveis duplex de alta liga: também são conhecidos como aços inoxidáveis superduplex (AISD), dentre eles o mais comum é o SAF 2507. Apresentam resistência à corrosão similar aos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio.

As propriedades dos aços inoxidáveis duplex são intermediárias entre os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, devido à presença das duas fases. A metalurgia, as propriedades e o equilíbrio de fases dos aços inoxidáveis duplex serão discutidos em detalhes mais adiante neste capítulo.



### 3.2 Metalurgia Física dos AID

Para a compreensão da metalurgia física dos AID o sistema ternário Fe-Cr-Ni é utilizado. Já que estes elementos são os principais responsáveis pelas modificações microestruturais nestes aços. A microestrutura característica do aço duplex é definida como sendo uma mistura de ferrita  $\alpha$  e austenita  $\gamma$ , com frações volumétricas de aproximadamente 50% de cada fase. Porém, a fração volumétrica de ferrita e austenita presentes pode variar de acordo com a composição química ou através de processos termomecânicos utilizados, uma vez que a taxa de resfriamento determina a quantidade de ferrita que pode ser transformada em austenita quando expostos a altas temperaturas.

Através de uma análise da seção vertical do diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni, com teor de Fe de 70%, evidenciado na Figura 3, é possível observar a mudança no comportamento microestrutural de um aço inoxidável duplex em seu processo de solidificação até a obtenção da microestrutura bifásica de ferrita e austenita a temperatura ambiente. Presente na faixa de temperatura de 1440 a 1490°C observa-se a solidificação da ferrita ( $\alpha$ ) no metal líquido. Com o decaimento da temperatura, aproximadamente à 1200°C, ocorre a precipitação de austenita no estado sólido pelos mecanismos de nucleação e crescimento. Como esta reação é lenta, ainda é possível observar um elevado teor de ferrita [27].

O sistema Fe-Cr-Ni para aços inoxidáveis duplex apresentam o campo ferrítico concentrando-se em regiões próximas às composições ricas em cromo e o campo austenítico, nas regiões ricas em níquel, entretanto, entre as duas regiões há um campo de coexistência das duas fases, com composições intermediárias. O limite das regiões amplia-se com a diminuição da temperatura. Também é possível através do diagrama, observar a relação das variações de fases primárias ( $\gamma$  e  $\alpha$ ) com diferentes concentrações de cromo e níquel, onde concentrações ricas em Cr formam  $\alpha$  primária e regiões com elevados teores de Ni formam  $\gamma$  primária [26].

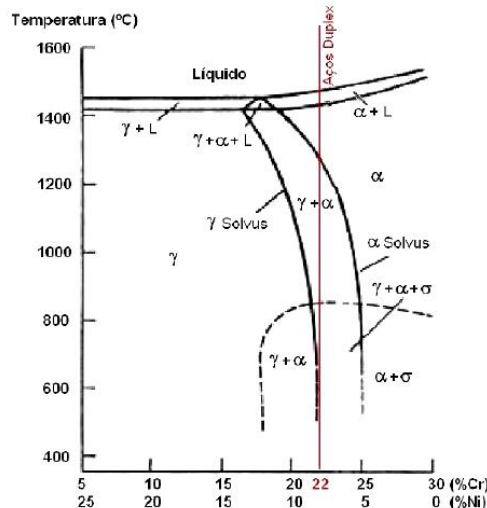


Figura 3. Representação das microestruturas de um AID durante o seu a a partir de um diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni contendo 70% de ferro [27].

Os aços inoxidáveis podem se solidificar por quatro métodos, conforme apresentado na Figura 4. A solidificação completa do aço inoxidável duplex é dada por volta de 1400 °C. Normalmente esses aços apresentam uma microestrutura completamente ferrítica após a solidificação, que pode ser apresentada pelas sequencias de transformações envolvidas de acordo com o método (a) presente na Tabela 1 e ilustrado na Figura 4. No caso dos aços inoxidáveis duplex com alto teor de carbono, a primeira fase a solidificar também é a ferrita. O líquido residual enriquecido em elementos estabilizadores de austenita (carbono, nitrogênio, níquel e manganês) solidifica formando austenita e o carboneto rico em cromo do tipo  $M_{23}C_6$  (sendo  $M = Cr, Fe, Mo$ )[26-28].

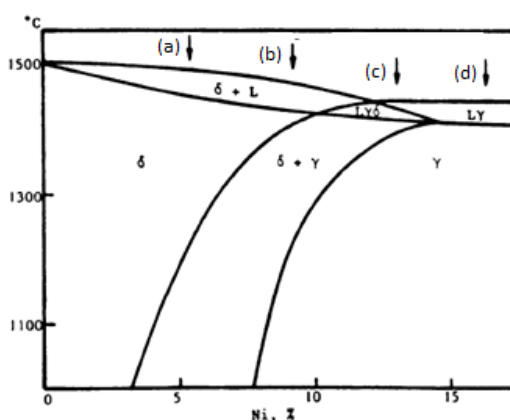


Figura 4. Seção através do diagrama de fase Fe-Ni-Cr a 19% Cr mostrando quatro mecanismos de solidificação [28].

Tabela 1. Mecanismos de solidificação e transformações envolvidas no processo [28].

Transformações envolvidas no processo de solidificação	Métodos
$L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$	a
$L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$	b
$L \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$	c
$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$	d

### 3.2.1 Transformações de fase no AID

Por volta de 1300°C, o AID é completamente ferrítico ( $\delta$ ) e com o decaimento da temperatura ocorre o aumento da precipitação de austenita, que é um processo reversível. Esse fenômeno ocorre na faixa de temperatura de 1200 a 650°C é de caráter difusional, promovidos por mecanismos de nucleação e crescimento, enquanto na faixa de temperatura de 650 a 300°C apresenta algumas características de uma transformação martensítica. Por outro lado, o resfriamento rápido a partir de 1300°C pode evitar a transformação  $\delta \rightarrow \gamma$ , como pode ser observado na Figura 5 [27-28].

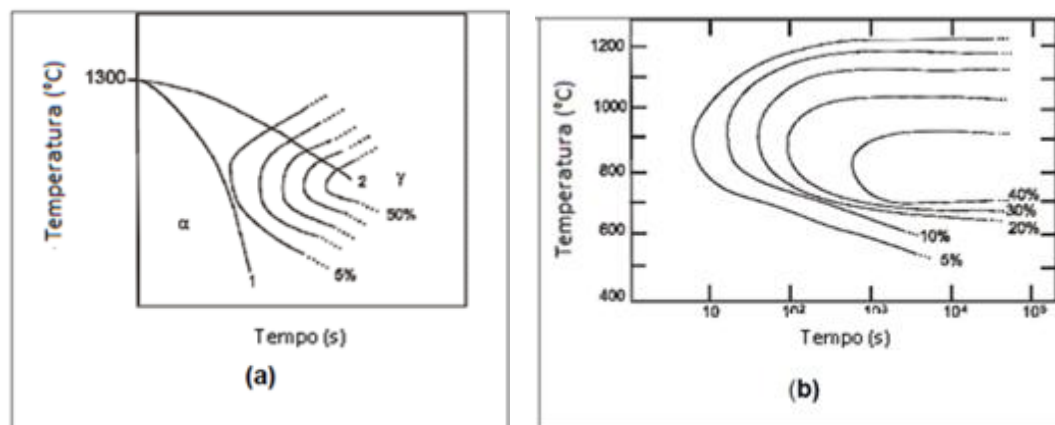


Figura 5. Diagramas TTT evidenciando a decomposição da ferrita ( $\alpha$ ) em austenita ( $\gamma$ ): a) durante resfriamento e b) isotérmica ferrita/austenita de um aço inoxidável duplex (26%Cr – 5%Ni) com resfriamento após solubilização a 1300°C por 30s [29].

A fração volumétrica de ferrita e austenita presentes depende tanto da composição química quanto dos processos termomecânicos utilizados, uma vez que a taxa de resfriamento determina a quantidade de ferrita que pode ser transformada em austenita quando expostos a altas temperaturas, como no exemplo da soldagem[30].

Como exemplo, as micrografias apresentadas na Figura 6 são de um aço duplex SAF 2205, onde foi realizado um processo de soldagem TIG Autógeno, utilizando um baixo aporte térmico. A Figura 6 (a) apresenta a microestrutura do metal base (MB) laminado, que possui estrutura lamelar e é composta de camadas alternadas de ferrita (camadas escuras) e austenita (camadas claras). A Figura 6(b) apresenta a microestrutura do metal base laminado e a formação de uma nova microestrutura na região da zona termicamente afetada, onde com o aumento de temperatura em uma determinada seção da chapa, ocorre o crescimento do campo ferrítico nesta região [30].

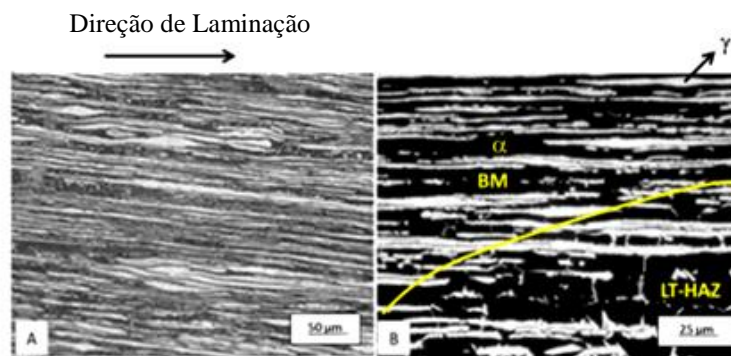


Figura 6. SAF 2205—Baixo Aporte Térmico: (A): metal base (MB); (B): MB/Zona Termicamente Afetada de baixa temperatura (LT-HAZ) [6].

O diagrama de fase ternário do sistema Fe-Cr-Ni prevê uma coexistência de outras fases além da austenita e ferrita. Assim, sob tratamento térmico, a microestrutura básica dos aços inoxidáveis duplex provenientes de trabalho a quente ou por tratamento de solubilização se torna instável podendo se transformar em outras fases. Sob essas condições, tanto a ferrita como a austenita são suscetíveis de se decompor em fases secundárias [31-32].

Três fases são soluções sólidas: austenita ( $\gamma$ ), de estrutura cúbica de faces centradas; ferrita ( $\alpha$ ), de estrutura cúbica de corpo centrado e ferrita linha ( $\alpha'$ ), de estrutura cúbica de corpo centrado e rica em cromo. A quarta fase é intermetálica chamada sigma ( $\sigma$ ), de estrutura tetragonal, sendo extremamente dura, frágil e não magnética [31].

As fases intermetálicas são prejudiciais às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão nos AID/AISD em função da faixa aproximada de temperatura em

que ocorrem e dos elementos que influenciam sua cinética de transformação. A Figura 7 mostra que as regiões de precipitação estão claramente relacionadas às adições de molibdênio, de cromo e de tungstênio, evidenciando que estes elementos tornam os aços mais propensos a transformar a ferrita nas fases já citadas anteriormente [32].

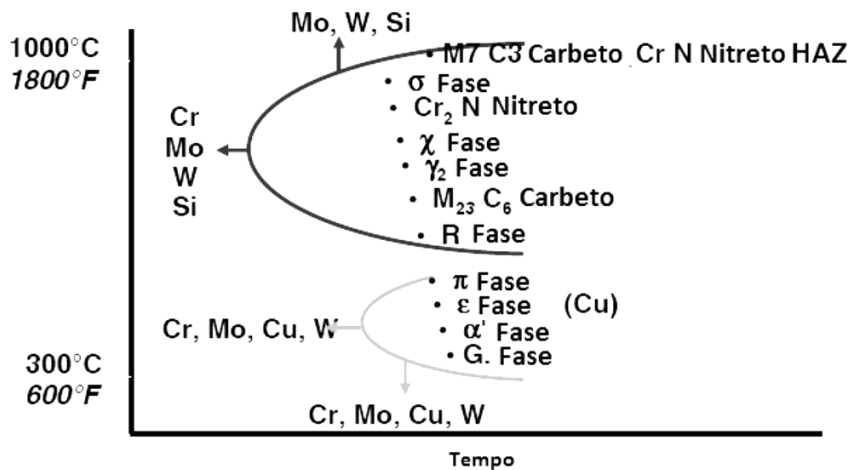


Figura 7. Relação de elementos com a formação de precipitados típicos em aços duplex [1].

### 3.3 Microestruturas presentes no AID

Os aços inoxidáveis duplex possuem como característica em sua microestrutura de formação, também chamadas de fases primárias: ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ). Estas compõem frações volumétricas de aproximadamente 50% de cada fase. A Figura 8 representa uma micrografia de um aço inoxidável duplex na condição comercial, onde a ferrita é representada com uma coloração escura e austenita com uma coloração clara.



Figura 8. Micrografia representando um aço inoxidável duplex na condição comercial [23].

Outras precipitações indesejáveis podem ocorrer no estado sólido além da transformação de fases ferrita/austenita. Estas ocorrem quando estes aços são submetidos por um período de tempo determinado, entre a faixa de temperatura de 600°C a 1000°C. Sendo denominadas como fases secundárias: austenita secundária ( $\gamma_2$ ), fases sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ) e pi ( $\pi$ ), carbonetos, nitretos entre outras [31-36]. A Tabela 2 mostra algumas estruturas cristalinas e composições de fases secundárias presentes nos aços inoxidáveis duplex.

Tabela 2. Estruturas cristalinas e composição encontrada em algumas fases secundárias de aços inoxidáveis duplex [32].

Fase	Estrutura Cristalina	Faixa de Temperatura (°C)	Composição Química (% peso)			
			Fe	Cr	Ni	Mo
Ferrita ( $\alpha$ )	CCC	-	54,5	27,9	8,4	2,9
Ferrita ( $\alpha'$ )	CCC	350-750	12	72	3	10
Austenita ( $\gamma$ )	CFC	-	55,5	27	10	3,6
Austenita Secundária ( $\gamma_2$ )	CFC	600-1000	56,8	25,3	11,2	2,4
Sigma ( $\sigma$ )	Tetragonal	650-1000	55	29	5	11
Chi ( $\chi$ )	CCC	400-950	48,2	26,7	3,5	21,8
Nitreto ( $\text{Cr}_2\text{N}$ )	Trigonal	550-1000	4,6	85,5	-	4,8
Carboneto ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ )	CFC	550-1000	35	60	2	3

Como fases intermetálicas retiram Cr e Mo das fases primárias, regiões próximas a de nucleação, entre as interfaces de  $\alpha$  e  $\gamma$ , ficam severamente empobrecidas de tais elementos. Classificando estas fases secundárias como quebradiças e prejudiciais tanto à resistência à corrosão quanto a propriedades mecânicas [33] [34].

A fase sigma é a fase que mais prejudica as propriedades presentes nos aços inoxidáveis duplex e superduplex, pois surge mais facilmente graças a sua rápida cinética de formação e por ser rica em cromo (30% em peso) e molibdênio (8% em peso), prejudicando a resistência à corrosão e tenacidade nestes materiais, porém pode

ser de interesse por elevar a dureza da liga de alto cromo quando esta característica for desejável [3] [34] [37].

A fase sigma é uma fase não magnética e possui estrutura cristalina tetragonal. Possui quantidades de cromo superiores se comparadas a da matriz. Sua nucleação ocorre nos contornos de grão  $\alpha$ - $\gamma$  e seu crescimento se dá no interior do grão de ferrita, conforme Figura 9. Outro fator de grande representatividade para a precipitação na ferrita é o fato de o cromo ter velocidade de difusão muito maior nesta fase do que na austenita [38].

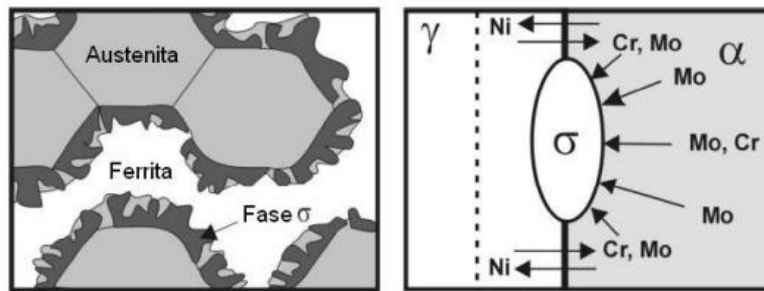


Figura 9. Desenho esquemático da nucleação da fase sigma na interface ferrita-austenita [38].

Em geral o crescimento da fase sigma está correlacionado com a redução da ferrita. Os elementos estabilizadores da ferrita como Cr e Mo, aceleram a formação da fase sigma, enquanto elementos estabilizadores da austenita como Ni, retardam este processo [35] [39] [40].

O aparecimento desta fase na estrutura dos aços inoxidáveis duplex é identificado em três maneiras distintas.

A primeira é por sua nucleação e crescimento na matriz ferrítica, podendo apresentar sua morfologia contínua ou descontínua. A ferrita presente no aço inoxidável se transforma em sigma e ferrita empobrecida em cromo e molibdênio. Esta ferrita empobrecida em seus elementos estabilizadores pode tornar-se enriquecida em níquel (elemento estabilizador da austenita) e ficar instável, transformando-se em austenita secundária, assim chamada por apresentar composição química diferente da austenita original [41]. Quando o crescimento de sigma é descontínuo (ou celular), apresenta-se na estrutura do aço como uma formação de corais, como ilustrado na Figura 10.

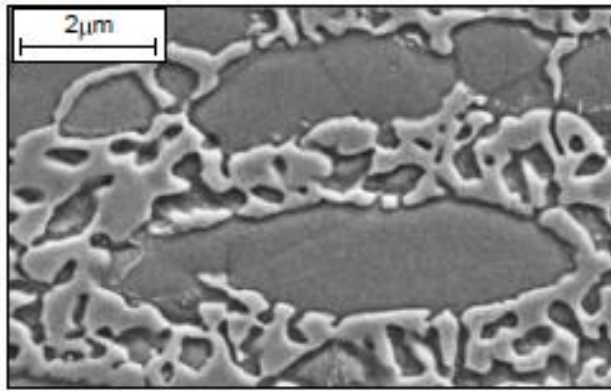


Figura 10. Morfologia “coral-like” da fase sigma após envelhecimento isotérmico a 750°C [42].

A segunda é relacionada à decomposição eutetóide, podendo se classificar em eutetóide lamelar, exemplificada na Figura 11, e eutetóide divorciada. Na decomposição lamelar há crescimento cooperativo de sigma, formando lamelas das fases sigma e austenita dentro da estrutura da ferrita, usando o cromo cedido pela ferrita. Este processo foi observado em materiais expostos a temperaturas entre 700°C e 800°C. Na decomposição eutetóide divorciada, sigma aparece em partículas isoladas e bem distribuídas na estrutura do aço inoxidável, envoltas pela austenita [42].

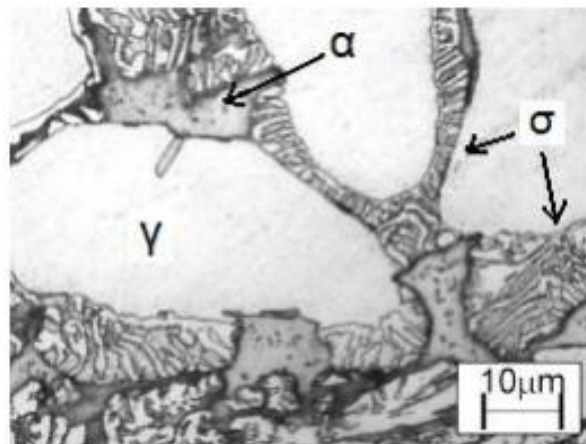


Figura 11. Microestrutura típica eutetóide lamelar [38].

A terceira possível formação de sigma é a partir da estrutura da fase austenita: após total consumo da ferrita da matriz, a fase sigma começa a precipitar na estrutura da austenita, uma vez que esta fase também possui os elementos cromo e molibdênio. Este mecanismo acontece quando toda a ferrita da estrutura se esgota durante a formação de sigma.



Uma outra importante fase intermetálica é a fase Chi ( $\chi$ ). Ela também é uma fase secundária de natureza frágil e precipita em temperaturas entre 400°C e 950°C em AID, com frações volumétricas inferiores as de sigma, além de sua precipitação ocorrer para tempos mais curtos. É uma fase rica em cromo e, contém maiores teores de molibdênio se comparado a fase sigma. É considerada como uma fase metaestável formada nas interfaces ferrita/austenita e, após longos tempos de exposição, tem sua nucleação e crescimento a partir da decomposição do campo ferrítico, agindo como agente facilitador para a formação de fase sigma. A fase chi ( $\chi$ ) é termodinamicamente instável, e quando a fase sigma inicia sua precipitação, chi se solubiliza lentamente na estrutura de sigma. POHL ET AL. [42] notaram que com o progresso da precipitação de sigma, verificou-se que a fase chi encontrava-se parcialmente solubilizada em sigma, e o restante encontrava-se nas regiões próximas aos contornos de grãos. Assim como a fase sigma, a fase  $\chi$  também é uma fase deletéria as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Porém, como a fase  $\chi$  sempre é acompanhada pela fase  $\sigma$ , estes efeitos são difíceis de serem distinguidos como consequência de determinada fase, seja ela  $\chi$  ou  $\sigma$  [31].

Apesar da presença de carbonetos comumente gerar fragilidade nos aços, o teor de carbono no AID é geralmente muito baixo (menos de 0,03% em peso), logo a formação de carbonetos neste aço aparece de forma reduzida, normalmente não afetando de maneira significativa as propriedades mecânicas do AID. Porém é relatado que estes precipitados intermetálicos auxiliam na formação da morfologia de fase dupla com  $\gamma_2$  e  $\sigma$  [30].

Relacionado aos nitretos, os AID não têm na sua composição química elementos com uma elevada capacidade de formação de nitretos (Ti, Nb ou V). O limite de solubilidade do nitrogênio é dado pelo equilíbrio entre a matriz e o  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Portanto, quando o teor de nitrogênio supera esse limite, a liga se torna termodinamicamente instável e nitretos podem precipitar entre 600 e 1050°C [31].

### **3.4 Propriedades dos AID**

O desempenho mecânico dos aços inoxidáveis duplex está fortemente ligado às características das fases matriz. Por isso o equilíbrio entre as frações volumétricas de austenita e ferrita deve estar próximo de 50% para cada uma das fases, a fim de se

aprimorar as propriedades mecânicas. A combinação entre os elevados valores de alongamento da austenita com o elevado limite de escoamento da ferrita nos AIDs forma um conjunto de notáveis propriedades mecânicas. Os aços inoxidáveis duplex apresentam elevado limite de escoamento, na ordem de duas vezes o valor dos aços austeníticos. Além disso, apresenta um alongamento mínimo em torno de 25%. A Tabela 3 compara as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis de microestrutura duplex com os aços inoxidáveis austeníticos [40] [42].

Tabela 3. Comparação entre as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis de microestrutura duplex com as ligas austeníticas [42].

AISI/UNS	Resistência ao escoamento MPa	Resistência à tração MPa	Alongamento Mínimo,%	Dureza Vickers	Microestrutura
304L	210	515-680	45	155	Austenita
316L	220	515-690	40	160	Austenita
S 32304	400	600-820	25	230	Duplex
S 31803	450	680-880	25	260	Duplex
S 32750	550	800-1000	25	290	Duplex

Relacionado a propriedades físicas estes aços possuem alta condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e, por possuírem quantidades significativas de ferrita são ferromagnéticos [43]. Estas propriedades permitem seu uso em condições de ciclos térmicos em temperaturas abaixo de 300°C, tornando-os ótimos candidatos para utilização em trocadores de calor.

A resistência à corrosão destes aços advém de uma película passivante que protege a superfície do aço no ambiente a que estiver exposto. Essa propriedade está relacionada, principalmente, aos elementos de liga, embora fatores como tamanho de grão, distribuição e morfologia de inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície também exerçam influência [42].

Dentre os mecanismos de corrosão mais comuns está a corrosão por pites. Nos aços inoxidáveis a susceptibilidade à corrosão por pites pode ser relacionada com o índice PRE (*pitting resistance equivalent*), demonstrada na Equação 1, baseando-se unicamente na composição química do material de acordo com a Equação 1: [42].

$$PRE = \%Cr + 3.3 \times (\%Mo) + 16 \times (\%N) \quad \text{Equação 1}$$

A Figura 12 compara os valores típicos de PRE dos AID e dos demais aços inoxidáveis.

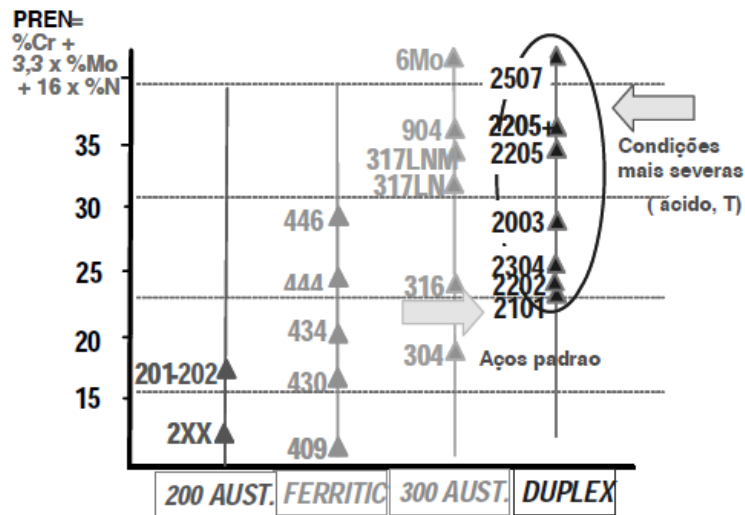


Figura 12. Valores de PRE para diversos aços inoxidáveis [44].

Estes aços apresentam boa soldabilidade, desde que parâmetros de soldagem e especificação de materiais de adição sejam respeitados. Um resfriamento rápido na região soldada pode promover um aumento na quantidade de ferrita, já que a taxa de resfriamento rápido inibe a transformação ferrita/austenita. Consequentemente o nitrogênio disponível, pela não formação da austenita, auxilia a precipitação de nitretos de cromo na zona termicamente afetada (ZTA) e zona fundida (ZF), o que prejudica a tenacidade e a resistência à corrosão da solda. Já um resfriamento muito lento e a manutenção por tempos longos a temperaturas entre cerca de 1000 e 600°C pode levar a precipitação de compostos intermetálicos que também prejudicam as propriedades mecânicas e químicas da região soldada [45].

### 3.5 Cinética de Transformação

#### 3.5.1 Diagrama TTT

A taxa total de transformação está estritamente relacionada com o efeito da temperatura nas velocidades de nucleação e crescimento. Como a taxa de difusão e o grau de sub-resfriamento desempenham papéis críticos na determinação da taxa de transformação, o tempo total necessário para a transformação de fase segue curvas em forma de C em gráficos de temperatura versus tempo [46].

Este tipo de diagrama de transformação é comumente referido como um diagrama de tempo-temperatura-transformação (TTT). Para efeito de análise, o diagrama será dividido em duas partes, superior e inferior com relação ao “nariz” da curva. Na parte superior, no qual uma diminuição da temperatura aumenta a velocidade da transformação, predomina o efeito do super-resfriamento ou supersaturação na nucleação. A redução de temperatura aumenta a supersaturação, reduz o raio crítico e a barreira de ativação crítica, facilitando a nucleação.

Na parcela inferior, a diminuição da temperatura reduz a velocidade da transformação, predominando o efeito da temperatura no coeficiente de difusão ou difusividade, diminuindo tanto a velocidade de nucleação como a de crescimento [47].

A Figura 13 ilustra a porcentagem de transformação versus o tempo para diferentes temperaturas de transformação.

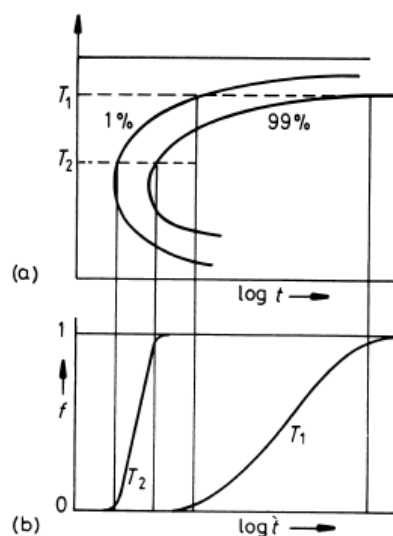


Figura 13. Representação esquemática mostrando, com o auxílio do diagrama TTT, o efeito aparentemente “paradoxal” da temperatura na cinética de uma transformação. [48]

As curvas TTT podem ser construídas plotando as mudanças que ocorrem nas propriedades do material, ou observando diretamente a quantidade de material transformado ao se fixar diversas temperaturas e posteriormente realizar o resfriamento [47].

A taxa de transformação de fase é determinada pelas taxas de nucleação e crescimento, pela densidade e distribuição de locais de nucleação, a sobreposição de campos de difusão e o impacto de volumes transformados vizinhos [47].

A equação empírica para a fração transformada a uma dada temperatura que leva em consideração os efeitos mencionados acima é apresentada pela Equação 2, conhecida como uma equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, ou simplesmente JMAK.

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $f$  é a fração transformada,  $n$  é um expoente numérico cujo valor pode variar de 1 a 4. Desde que não haja mudança no mecanismo de nucleação,  $n$  é independente da temperatura. Já  $k$ , por outro lado, depende das taxas de nucleação e crescimento e é, portanto, muito sensível à temperatura, pode ser descrita pela Equação 3:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Equação 3}$$

Nesta expressão,  $k_0$  é uma constante pré-exponencial,  $Q$  é a energia de ativação da transformação (J/mol), incluindo a força motriz tanto para nucleação quanto para crescimento,  $R$  é a constante dos gases (J/mol.K) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

A equação JMAK gera gráficos com curvas sigmoidais típicas para uma transformação de fases heterogênea, como mostra a Figura 14.

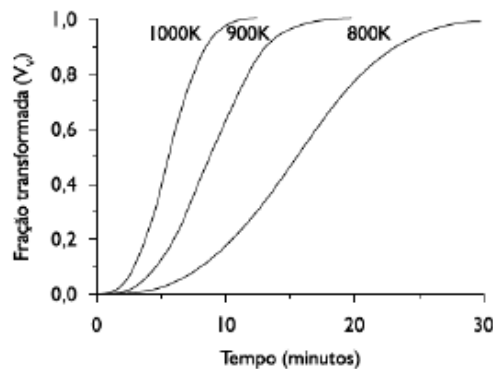


Figura 14. Curvas de transformação versus tempo gerado a partir da equação JMAK não linearizada [47].

As curvas TTT podem ser determinadas para todas as temperaturas empregando a equação JMAK , com a substituição das frações numéricas de volume obtidas experimentalmente. A linearização da equação possibilita que se obtenha o valor do expoente  $n$  a partir da curva de dados sobre essas coordenadas. A Equação 4 apresenta a forma linearizada da equação JMAK:

$$\ln \left( \ln \left( \frac{1}{1-V_v} \right) \right) = \ln(k) + n \ln(t) \quad \text{Equação 4}$$

A Figura 15 exemplifica as curvas obtidas através da linearização da equação JMAK.

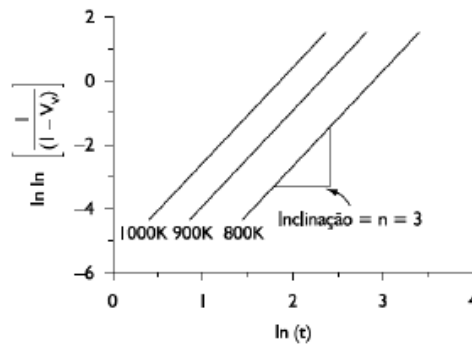


Figura 15. Valores de  $n$  da equação JMAK para transformações de fases com crescimento controlado por difusão [47].

O expoente numérico  $n$  da equação JMAK é utilizado como um indicador do comportamento dos fenômenos de nucleação e crescimento. Os valores de  $n$  para diferentes transformações de fases regidas por difusão podem ser observados nas Tabela 4 e Tabela 5 [47].

Tabela 4. Valores de  $n$  da equação JMAK para transformações de fases com crescimento controlado por difusão [47].

Condições	Valor de $n$
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação crescente.	>2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação constante.	2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação decrescente.	1,5-2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação zero.	1,5
Crescimento de partículas com volume inicial apreciável.	1,0-1,5
Agulhas e plaquetas com dimensões finitas, longas, mas pequenas em comparação com a distância entre as mesmas.	1,0
Engrossamento de cilindros longos (agulhas), por exemplo, após colisão completa de pontas.	1,0
Engrossamento de plaquetas muito grandes, por exemplo, após colisão completa de arestas.	0,5
Precipitação em discordâncias, estágios bem iniciais.	0,67 (2/3)

Tabela 5. Valores de  $n$  da equação JMAK para transformações polimórficas, precipitação descontínua, reações eutectóides e reações com controle de interface [47].

Condições	Valor de $n$
Taxa de nucleação crescente	>4
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação decrescente	3-4
Taxa de nucleação zero 0 (saturação de sítios)	3
Nucleação em arestas de grãos (junções triplas) após saturação	2
Nucleação em contornos de grãos após saturação	1

Quando ocorre uma transformação de fase, não só mudanças na microestrutura do material são evidenciadas. O surgimento ou a ausência de uma fase pode acarretar mudanças nas propriedades, como por exemplo, o volume específico, resistividade elétrica e permeabilidade magnética. A variação de uma destas propriedades em uma determinada condição empregada pode ser utilizada para deduzir as curvas TTT. Os métodos mais utilizados são dilatométrica e análise térmica diferencial (DTA) [49].

A dilatométrica é uma técnica na qual se realiza a análise térmica in situ para registrar mudanças de volume. Como os coeficientes de expansão térmica ( $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)$ ) variam para cada fase, pode-se construir um gráfico mostrando a

expansão térmica em função da temperatura, que terá declives diferentes à medida que as fases se formam e / ou desaparecem.

### **3.5.2 Diagrama de Transformação sob Resfriamento Contínuo**

Ao contrário das curvas de transformação isotérmicas que são fundamentadas somente em temperaturas fixas, os diagramas de transformação em resfriamento contínuo (CCT) estão relacionados tanto com o tempo de transformação quanto com a temperatura sob certas taxas de resfriamento [50].

Os principais fatores que influenciam a posição dessas curvas são: a composição química (em geral, aumentando-se o teor dos elementos de liga, atrasa-se o início das transformações) e o tamanho de grão (aumentando-se o tamanho de grão atrasa-se o começo e o fim da transformação) [50].

No entanto, em comparação com o diagrama TTT, as curvas representando os as coordenadas de  $f(T(t))$  são deslocadas para tempos mais longos e temperaturas mais baixas no diagrama CCT, como pode ser observado na Figura 16.

Após o resfriamento contínuo, o sub-resfriamento é inicialmente muito pequeno, menor que o maior sub-resfriamento durante o resfriamento isotérmico. Portanto, o tempo necessário para atingir o mesmo grau de transformação a uma determinada temperatura durante o resfriamento contínuo será maior do que para a transformação isotérmica nessa temperatura. Da mesma forma, para o mesmo tempo de transformação, maior a temperatura de sub-resfriamento no caso da transformação de resfriamento contínuo, em comparação com a transformação isotérmica, porque na primeira parte do intervalo de transformação-tempo o sub-resfriamento no caso do experimento do resfriamento contínuo é menor do que no caso do experimento de transformação isotérmica [20].



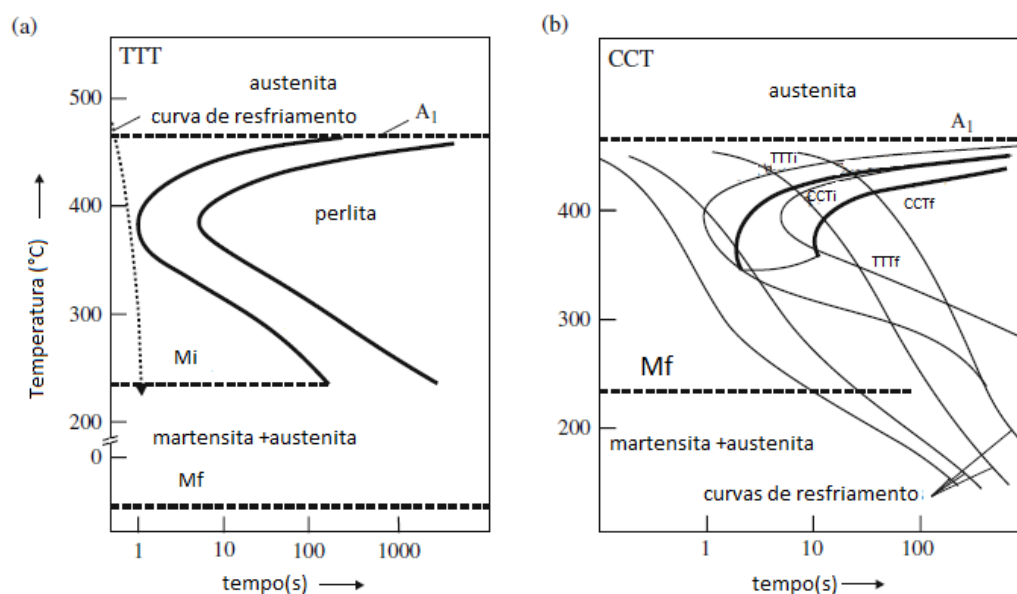


Figura 16. (a) Tempo-Transformação-Temperatura (TTT) e (b) Diagrama de Transformação por Resfriamento Contínuo (CCT) de um aço eutectóide. A<sub>1</sub>: temperatura correspondente ao limite de estabilidade inferior da austenita (composição eutectóide), M<sub>s</sub>: temperatura de início da martensita, M<sub>f</sub>: temperatura de acabamento da martensita. No diagrama TTT, mostrado em (a), a linha pontilhada corresponde a uma curva de resfriamento evitando a nucleação da perlita e levando à formação de martensita. No diagrama CCT, mostrado em (b), linhas finas representam curvas de resfriamento determinadas experimentalmente; as linhas de transformação do diagrama TTT correspondente mostradas em (a) também foram indicadas com linhas finas em (b) [20].

Assim como as curvas TTT a técnica de dilatométrica também pode ser utilizada na obtenção de curvas CCT. Esta é construída realizando uma série de taxas de resfriamento variáveis e, com base nos dados experimentais encontrados, é então possível determinar os tempos e temperaturas de transformação. Um diagrama de CCT pode ser determinado por comparação de observações metalográficas aos dados de experimentos de dilatométrica.

### 3.5.3 Diagramas de Transformação de Fase em AID

Muitos diagramas de transformação envolvendo aços inoxidáveis duplex e superduplex foram publicados. JÚNIOR, REICK E PADILHA [51], correlacionam curvas TTT para início da precipitação da fase sigma em um aço inoxidável superferrítico (W. Nr. 1.4575) e em um com microestrutura duplex (W. Nr. 1.4462) observado na Figura 17. A pesquisa revelou que o cotovelo (ou nariz) da curva TTT e a temperatura limite superior de formação de sigma foram deslocados para temperaturas

mais altas no aço duplex, em comparação com o aço superferrítico, pois a ferrita presente no duplex era mais rica em molibdênio que a ferrita do aço superferrítico, propondo que maiores concentrações destes elementos de liga favorecem a precipitação da fase sigma. Também foi levado em consideração o fato da microestrutura inicial dos aços, o aço duplex foi caracterizado com uma microestrutura refinada e com grande quantidade de interfaces  $\alpha/\gamma$  disponíveis para nucleação de sigma, já no aço superferrítico encontrava-se uma morfologia de grãos maiores, ocasionando a precipitação de sigma mais lenta nestes aços.

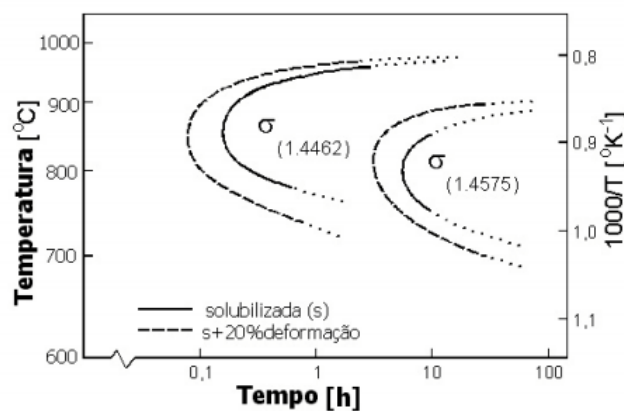


Figura 17. Diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) para início de precipitação de fase sigma no aço inoxidável duplex (W. Nr. 1.4462) e no aço inoxidável superferrítico (W. Nr. 1.4575) [51].

SANTOS [52] comparou as curvas TTT de aços UNS S31803, inicialmente solubilizados de maneiras distintas, e mostrando diferentes cinéticas de formação para a fase sigma, como mostra a Figura 18. Além disso, indica dois mecanismos principais nas etapas de nucleação de fase sigma, sendo o de decomposição eutetóide da ferrita para temperaturas superiores a 800°C e precipitação direta da ferrita em temperaturas mais baixas.

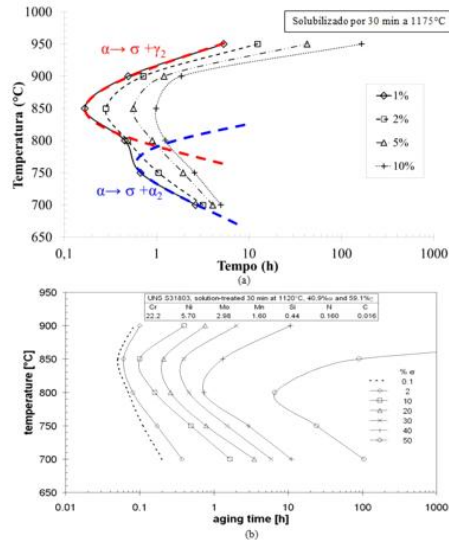
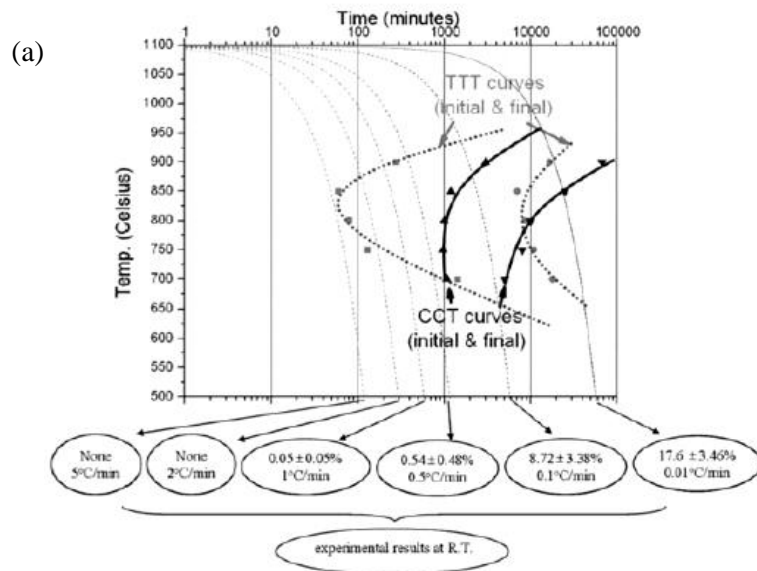


Figura 18. Diagramas TTT para o aço UNS S31803 entre 700°C e 900°C obtidos (a) por Santos e (b) por Magnabosco [52] [35].

KIM ET. AL. [22] fizeram o levantamento de curvas TTT e CCT em um aço inoxidável duplex CD3MN ilustradas na Figura 19(a), e superduplex CD3MWCuN, Figura 19(b). A curva CCT foi plotada utilizando modelo matemático levando em consideração a equação de Avrami modificada, já a curva TTT foi obtida através do método experimental.



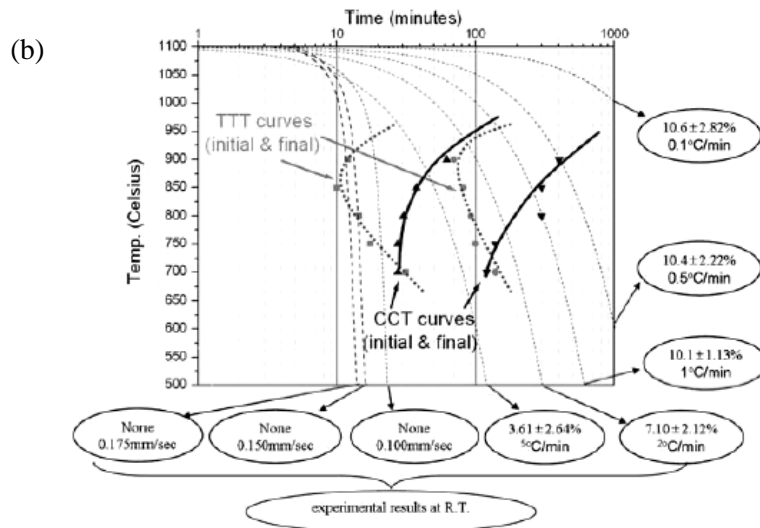


Figura 19. Curvas CCT calculadas de (a) CD3MN e (b) CD3MWCuN mostrando a precipitação inicial e final da fase sigma sobreposta nas curvas TTT correspondentes [22].

### 3.6 A Técnica de Dilatometria

Uma das principais técnicas comumente aplicada para a análise de transformações de fases em aços é a dilatometria, já que, quando um aço passa por uma transformação de fase, sua estrutura cristalina muda e, em princípio, esta mudança é acompanhada por variação no volume específico [53].

As curvas de transformações de fase encontradas através de tratamentos isotérmicos ou por resfriamento contínuo permitem que através de intervalos de tempos e temperaturas de transformação obter o comportamento microestrutural do material a ser investigado. Isso permite o reconhecimento das faixas de temperaturas a serem trabalhadas em ciclos térmicos, optando pelas temperaturas mais adequadas para determinado processo [53].

O método dilatométrico juntamente com a análise térmica diferencial e análise quantitativa de microestruturas é aplicado para determinar as temperaturas de transformações de fases (pontos críticos), onde as variações de comprimento de um corpo de prova cilíndrico de dimensões padronizadas são registradas, podendo ser empregado tanto em condições isotérmicas quanto em condições não isotérmicas de aquecimento ou resfriamento. As variações no comprimento do corpo de prova indicam as variações volumétricas que acompanham a transformação no metal, já que cada fase

possui um volume específico diferente, sendo assim uma forma viável de identificação da fase transformada [54].

Através da curva de dilatação versus a temperatura são observadas as transformações de fases nos pontos onde a curva se desvia da linearidade (pontos de inflexão), seja esta curva de aquecimento ou de resfriamento. A interpretação destas curvas é baseada nestas inflexões, onde é possível determinar as temperaturas de início e fim de transformação, como esquematizado na Figura 20.

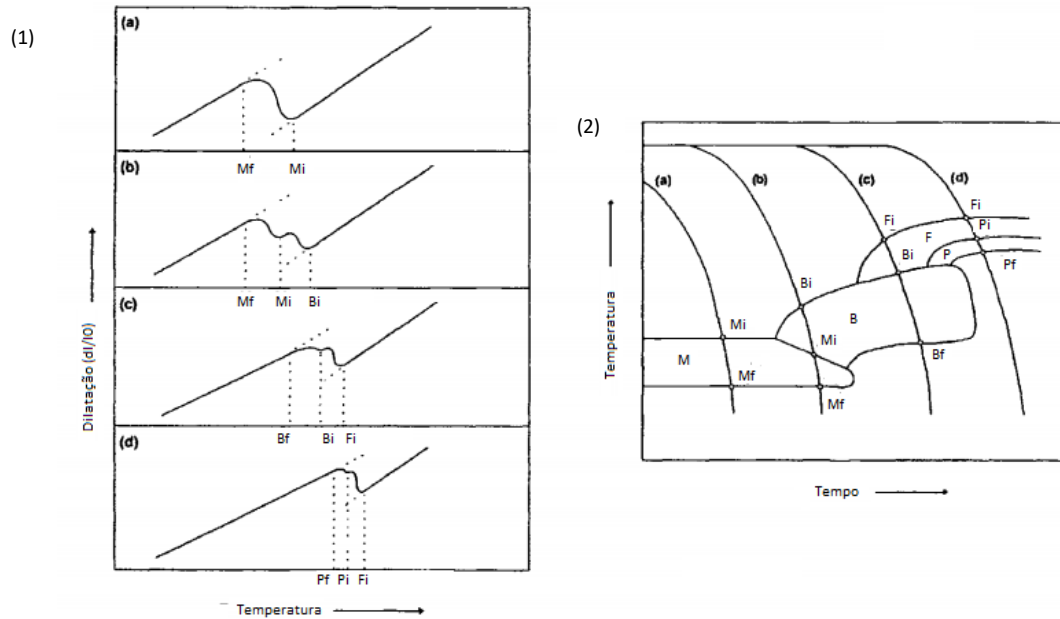


Figura 20. Procedimento adotado para a construção de um diagrama CCCT para um aço por meio da técnica dilatométrica. Onde a imagem (1) representa gráficos de dilatação vs temperatura para diferentes taxas de resfriamento [(a)-(d)] e a imagem (2) o diagrama CCT produzido com os dados obtidos a partir da imagem (1). Nos diagramas tem-se que M- campo de fase martensita, Mi- temperatura de início de transformação da martensita, Mf- temperatura de fim de transformação de martensita, B- campo de fase bainita, Bi- temperatura de início de transformação da bainita, Bf- temperatura de fim de transformação da bainita, F-campo de fase ferrita, Fi- temperatura de início de transformação da ferrita, Ff- temperatura de fim de transformação da ferrita, P-campo de fase perlita, Pi- temperatura de início de transformação da perlita e Pf- temperatura de fim de transformação da perlita [50].

### 3.7 Corrosão

A corrosão tem efeitos nos materiais metálicos afetando suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade e ductilidade. As reações básicas da corrosão em meio aquoso são de natureza essencialmente eletroquímica, onde os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra. De uma

maneira sucinta, este processo subdivide-se em três etapas: processo anódico (passagem dos íons para a solução), deslocamento de elétrons e íons (transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução), e processo catódico (recepção dos elétrons pelos íons ou moléculas da solução) [55].

Dentre os vários tipos de corrosão existentes, podem-se citar os mais importantes: corrosão uniforme (processo em que há perda uniforme ou regular da espessura do material); corrosão alveolar e por pite (ocorrem em pequenas áreas - os alvéolos são cavidades na superfície metálica, de fundo arredondado e profundidade menor que seu diâmetro, enquanto os pites têm as mesmas características dos alvéolos, mas com profundidade maior que o diâmetro); corrosão intergranular (localizada entre os grãos da microestrutura); corrosão transgranular, (ocorre nos grãos da microestrutura); e corrosão filiforme (mais frequente sob as películas de tintas ou outros revestimentos, em meios úmidos, e caracterizada pelo aspecto de filamentos que toma o produto da corrosão) [56].

O processo de corrosão em água do mar profunda é caracterizado por baixas temperaturas, alta concentração de cloreto, baixa quantidade de oxigênio, presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, micro-organismos e alta concentração de sais dissolvidos. Dentre os 37 tipos de corrosão, a formação por pites é muito comum em água do mar e mais difícil de controlar por ser um processo auto catalítico [57].

### **3.7.1 Corrosão por pites**

Muitos metais sofrem corrosão por pites em soluções com alta concentração de cloretos, dentre eles, estão incluídos aços inoxidáveis, ferro, níquel, cobre, magnésio, zircônio, estanho, cádmio, alumínio e suas ligas. Alguns metais são resistentes ao pite induzido por cloretos, tais como titânio, cromo e tântalo, porém, não são imunes a ele[55].

A corrosão por pite é caracterizada por um ataque altamente localizado e se inicia em diferentes pontos da superfície de aços inoxidáveis passivos na presença de cloretos. Pode ser uma forma destrutiva de corrosão uma vez que causa perfuração do equipamento [55].

O pite ocorre devido ao rompimento da película passiva, causado por agentes químicos ou esforços mecânicos. O motivo deste tipo de corrosão ser de tamanha seriedade está no fato de que uma vez iniciado o pite, ele tem uma forte tendência a continuar seu crescimento uma vez que o pH no interior do pite se altera substancialmente no sentido ácido, dificultando a restituição da passivação inicial [56].

O aparecimento do pite está relacionado à presença de certos ânions agressivos ao meio. O mesmo metal pode apresentar diferentes potenciais de pite em diferentes ânions, mas, em geral, o íon cloreto é o mais agressivo de todos já que ele exibe o mais baixo potencial de pite e também por ser um dos mais extensivamente presentes na natureza. [58].

Em soluções de alta concentração de cloreto, o pite é caracterizado por um potencial mínimo, chamado potencial de pite. Abaixo desse potencial, o metal permanece passivo e, acima dele, o pite é observado, sendo este um critério usado para sua detecção, embora um exame detalhado da região passiva mostre que a corrente de passivação é mais ruidosa em soluções de cloreto do que em soluções em que este íon esteja ausente. Os pites no aço inoxidável são bastante afastados entre si e a maior parte da superfície é passiva. Entretanto, a velocidade de propagação do pite é muito rápida [59][60].

O mecanismo de formação de pites é de difícil detecção devido ao pequeno tamanho que eles possuem, requerendo um tempo razoável para a sua visualização, ocorrendo em locais de defeitos que podem ter sido originados pelo rompimento do filme de óxido protetor sobre a superfície do metal, por descontinuidades mecânicas e ainda por heterogeneidades microestruturais [61]. Nesse período de tempo, necessário para a formação e crescimento dos pites, é suposto que inúmeras reações anódicas e catódicas ocorram, ocasionando a dissolução do metal [62]. O potencial de pite é uma função da composição do meio, da concentração do íon agressivo, da temperatura, da composição da liga e do tratamento superficial.

### **3.7.2 Técnicas de Caracterização Eletroquímica**

Para uma caracterização eletroquímica, é indispensável o uso de um potenciostato. Este é descrito como um circuito elétrico capaz de manter constante uma diferença de potencial entre o corpo-de-prova em estudo (chamado eletrodo de trabalho)

e um eletrodo inerte, chamado de contra eletrodo, usualmente construído de grafite ou platina; um eletrodo de referência (como o de calomelano) permite a leitura do potencial a que está submetido o eletrodo de trabalho. Esta informação, e a corrente registrada no sistema, permitem caracterizar as reações eletroquímicas que se estabelecem, ajudando por exemplo na compreensão da passividade dos aços inoxidáveis [63][64].

O potenciostato permite que o eletrodo de trabalho seja polarizado tanto positivamente quanto negativamente. Aplica-se uma diferença de potencial entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho, gerando corrente elétrica pelo eletrólito. O eletrodo de referência faz a leitura do potencial aplicado no eletrodo de trabalho, permitindo a correção deste no caso de desvios acentuados. O circuito elétrico que compõe o potenciostato deve ter baixa resistência interna e deve ser construído prevendo reações rápidas, permitindo a precisão no ajuste de potencial [65][66].

### **3.7.3 Polarização Potenciodinâmica**

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material [67] [68].

A polarização potenciodinâmica é uma técnica utilizada para se levantar características corrosivas. A técnica é usada para obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial. Inicia-se a varredura ou no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto), estabelecido ao imergir o material na solução, ou em potenciais onde há predominância de reações catódicas, com valores menores que o potencial de corrosão [67] [68].

A Figura 21 mostra o esquema de uma curva de polarização típica para o aço inoxidável, submetido a meio ácido. Na região catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão ( $E^*$ ), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido à predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ( $2H^+ + 2e = H_2$ ). Ao aumentar o potencial, ocorre a reversão de corrente, marcando o início do



trecho anódico da curva. Este, subdividido em três partes - região ativa, passiva e transpassiva - representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a corrosão do metal ou reações de interface metal/solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada [68].

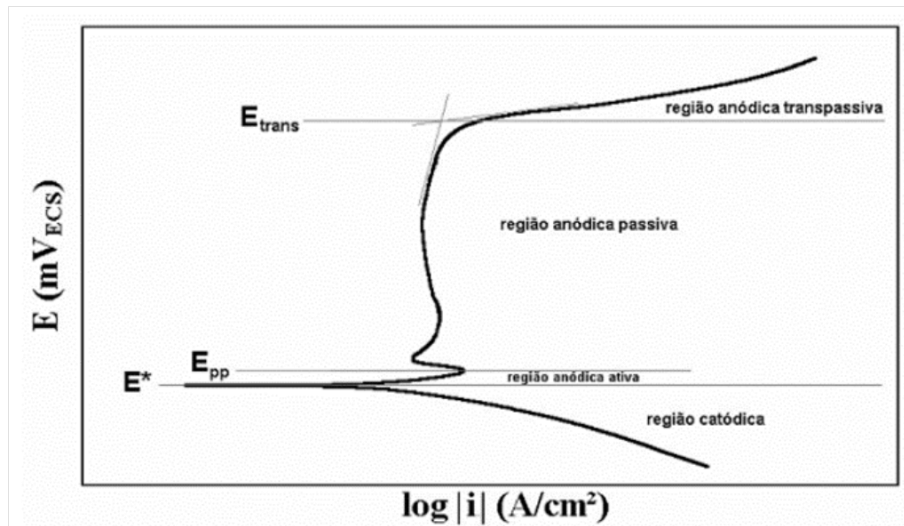
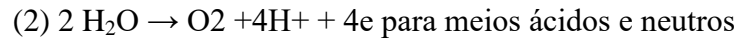
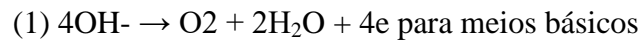


Figura 21. Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido.  $E^*$ : potencial de corrosão.  $E_{pp}$ : potencial de início da passivação.  $E_{trans}$ : potencial de início da região anódica transpassiva [68].

Na região anódica ativa, a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando uma faixa onde há ocorrência de corrosão. Em alguns metais, ao se atingir um máximo valor de corrente, devido à formação de películas aderentes ou estabilização de um equilíbrio, há uma redução da densidade de corrente. Este ponto marca o início da região anódica passiva, a qual, no caso dos aços inoxidáveis, ocorre a partir do potencial indicado por  $E_{pp}$ , e é caracterizado por baixa corrente e, portanto, baixa, ou praticamente nenhuma taxa de corrosão. Tal efeito só é possível pela formação da película passiva. SEDRIKS [68] esquematiza um modelo de película passiva, mostrado na Figura 8: um filme de óxidos hidratados, de espessura próxima a de um gel, protege o metal do contato com a solução corrosiva. Quando ocorre a quebra desta película, expondo o metal base à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente a base de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo  $MOH^+$ ; este tipo de composto é “capturado” por moléculas de água e se liga ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons  $H^+$ , e isto marca a regeneração da película passiva. Quando ocorre a quebra da película passiva e a conseqüente passagem para a região anódica transpassiva ( $E_{trans}$ ), há um aumento na densidade de corrente causado

pela desestabilização do equilíbrio ou da película passiva, iniciando assim novamente o processo corrosivo [68].

Nos aços inoxidáveis, as películas formadas predominantemente por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  podem se dissolver na forma de íons cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Pode ainda ocorrer a reação de evolução do oxigênio, de acordo com as reações (1) e (2). [6]



SEDRIKS [68] ainda afirma que uma das causas da quebra da película passiva é a presença de íons cloreto, que podem substituir as moléculas da água nas regiões não recobertas (pontes  $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{OH}_2$ , mostradas na Figura 22, criando complexos cloreto/metálico, como segue na Figura 23 . Estes complexos são solúveis e facilmente removidos da película, expondo mais uma vez o metal base ao meio corrosivo, liberando íons cloreto. É um processo auto catalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, os pites.

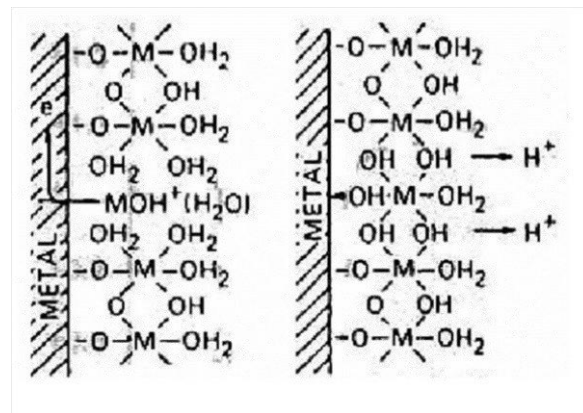


Figura 22. Modelo de película passiva e repassivação. [68]

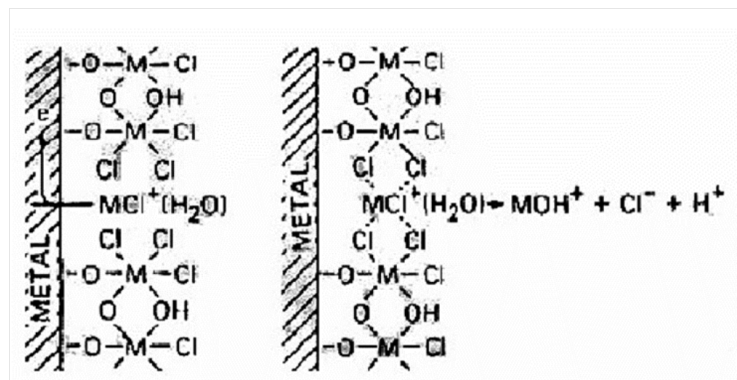


Figura 23. Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto. [68]

Na presença de íons agressivos e de baixa resistência do aço à corrosão, o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$  - potencial eletroquímico onde se inicia o aparecimento de pites) ocorre em valores inferiores ao potencial de início da região transpassiva. Assim, quanto mais elevado é o potencial de pite, maior é a resistência do material à formação de pites de corrosão. O estudo mais aprofundado da corrosão localizada pode ser realizado através da análise de curvas de polarização cíclica do material, retratada na Figura 24.

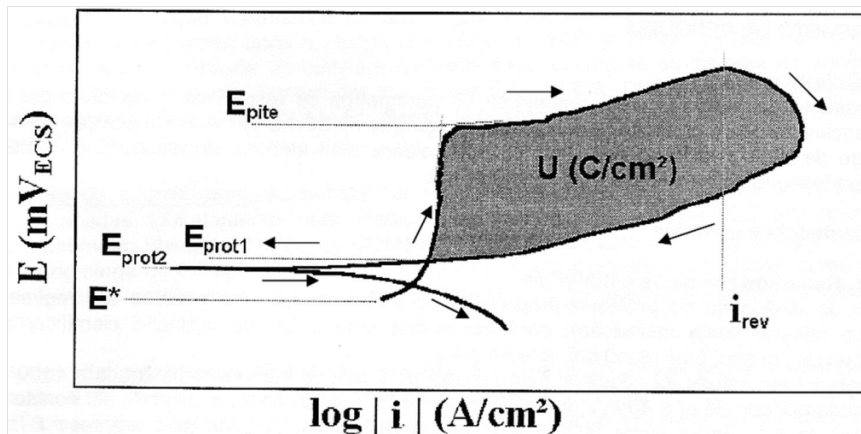


Figura 24. Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto.  $E^*$ : potencial de corrosão.  $E_{\text{prot1}}$  e  $E_{\text{prot2}}$ : potencial de proteção.  $E_{\text{pite}}$ : potencial de pite.  $i_{\text{rev}}$ : densidade de corrente de reversão. [68]

O ensaio começa no potencial de corrosão ( $E^*$ ) e caminha no sentido das setas. O potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) representa a resistência do material ao início da corrosão [69]. Quando há formação de pites, a densidade de corrente sofre um brusco aumento causado pela desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva. A varredura de potencial é revertida no momento em que se atinge a densidade de corrente de reversão previamente determinada. No momento em que a curva descendente cruza com a curva original, tem-se o chamado potencial de proteção ( $E_{\text{prot1}}$ ), caracterizado por ser o patamar máximo de possibilidade de corrosão, ou seja, abaixo deste valor não existe quebra da película passiva ou sua não-regeneração. No entanto, alguns estudiosos consideram como o potencial de proteção o potencial de reversão de corrente para valores catódicos ( $E_{\text{prot2}}$ ) [67][68].

Entre a reversão de varredura de potencial e  $E_{\text{prot1}}$  ocorre a repassivação dos pites formados: assim, a área destacada na Figura 24 corresponde ao trabalho elétrico ( $U$ ) necessário para a repassivação do pite formado, e, portanto, para o impedimento de

seu crescimento. Pode-se concluir, portanto, que quanto maior o trabalho elétrico, menor a resistência do material à propagação dos pites formados [69].

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

Para o estudo foi utilizado um cilindro sólido com dimensões iniciais iguais a 35 mm de diâmetro e 260 mm de altura. O material do cilindro utilizado é um aço inoxidável duplex padrão UNS S31803, comumente chamado de SAF 2205. O aço para análise, de origem industrial, contém a composição química descrita na Tabela 6.

Tabela 6. Especificação da composição química dos aços utilizados no estudo.

Designação UNS	SAF	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%N
S31803	2205	0.023	0.320	1.85	0.030	0.001	22.50	5.30	2.90	0.030	0.166

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Simulações de Ciclos Térmicos de Resfriamento e Aquecimento Contínuo a Gleeble

Para a execução da simulação térmica os corpos de prova foram usinados de acordo com a Figura 25.

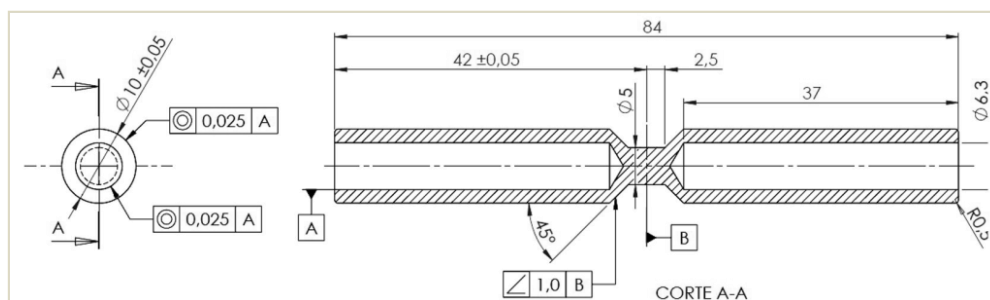


Figura 25. Desenho técnico do corpo de prova utilizados em curvas de resfriamento e aquecimento contínuo para o simulador termomecânico Gleeble 3500<sup>®</sup>. Medidas em milímetros (mm).

O sistema de montagem é apresentado na Figura 26, onde a amostra é montada dentro de uma câmara bombeada a vácuo, possuindo os modos alto e baixo vácuo. Para a realização deste ensaio foi escolhido o modo baixo vácuo. A pressão encontrada na câmara para a realização do ensaio é de aproximadamente da ordem de  $10^{-1}$  Torr. O aquecimento é feito pelo efeito Joule, que fornece taxas de aquecimento de até 10.000

°C/s. Para resfriamento, a máquina conta com garras de cobre que favorecem o resfriamento acelerado e acessórios que permitem o uso de água, gás inerte ou nitrogênio líquido a taxas ainda mais altas.

O resfriamento neste ensaio foi realizado por ar comprimido, já que as taxas de resfriamento empregadas eram lentas, não sendo necessário o uso dos acessórios descritos anteriormente. O monitoramento de temperatura foi feito através de um termopar do tipo K (chromel vs alumel), possuindo um range de temperatura de trabalho de 0 a 1250°C. Já o acompanhamento da variação dilatométrica do material foi realizado através do dilatômetro de modelo 39018, possuindo duas hastes de quartzo com range de temperatura de operação entre 11°C a 1300°C.

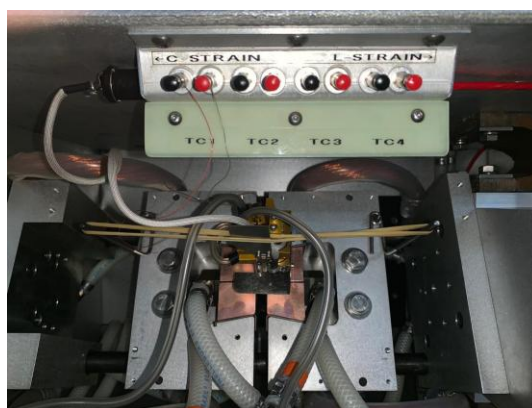


Figura 26. Esquema de montagem na câmara da Gleeble 3500<sup>®</sup> para ensaios de curvas de resfriamento e aquecimento contínuo.

Para a aplicação em resfriamento e aquecimento contínuo foram esquematizados cinco ciclos térmicos conforme a Figura 27 e Tabela 7, baseada no referencial de KIM ET. AL [21,22] e RIVOLTA ET. AL [23].

Para as amostras 1, 2 e 3 foram realizados ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento, os corpos de prova foram aquecidos à taxa de 20°C/s até 500°C (Aquecimento 1). Pois, segundo a literatura, as precipitações das fases deletérias, tais como: chi, sigma, etc., neste tipo de aço ocorrem acima de 500°C [5-28]. Posteriormente, foi empregada em cada corpo de prova uma taxa de aquecimento distinta de 2,5°C/min (amostra 1), 5°C/min (amostra 2) e 7,5°C/min (amostra 3). Com foco na comparação microestrutural e das curvas dilatométricas voltada somente para as taxas de resfriamento, o objetivo desta etapa (Aquecimento 2) é apenas avaliar o comportamento das curvas dilatométricas de aquecimento e não sua microestrutura neste estágio. Para garantir que não houve influência desta etapa na subsequente, os

corpos de prova foram homogeneizados a 1100°C durante 30 min (Homogeneização), onde se obtém de forma parcial as duas fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) na matriz [22]. Em seguida empregaram-se em cada amostra taxas de resfriamento de 5°C/min, 4°C/min e 3°C/min, de 1100°C a 400°C (Resfriamento 1). Após 400°C realizadas as têmperas (Resfriamento 2).

Para as amostras 4 e 5 onde foram feitas somente a aplicação em resfriamento contínuo, os corpos de prova foram aquecidos a taxa de 20°C/s e homogeneizados a 1100°C durante 30 min (Homogeneização). O resfriamento foi realizado em diferentes taxas 1,0°C/min e 2,0°C/min de 1100°C até 400°C (Resfriamento 1) e posteriormente a esta temperatura foram realizadas as têmperas (Resfriamento 2).

Tabela 7. Ciclos térmicos aplicados às amostras no simulador termomecânico Gleeble.

Amostras	Aquecimento 1	Aquecimento 2	Homogeneização	Resfriamento 1	Resfriamento 2
1	20°C/s até 500°C	2,5°C/min	1100°C à 30 min	5°C/min	Têmpera à 400°C
2	20°C/s até 500°C	5°C/min	1100°C à 30 min	4°C/min	Têmpera à 400°C
3	20°C/s até 500°C	7,5°C/min	1100°C à 30 min	3°C/min	Têmpera à 400°C
4	20°C/s	-	1100°C à 30 min	2°C/min	Têmpera à 400°C
5	20°C/s	-	1100°C à 30 min	1°C/min	Têmpera à 400°C

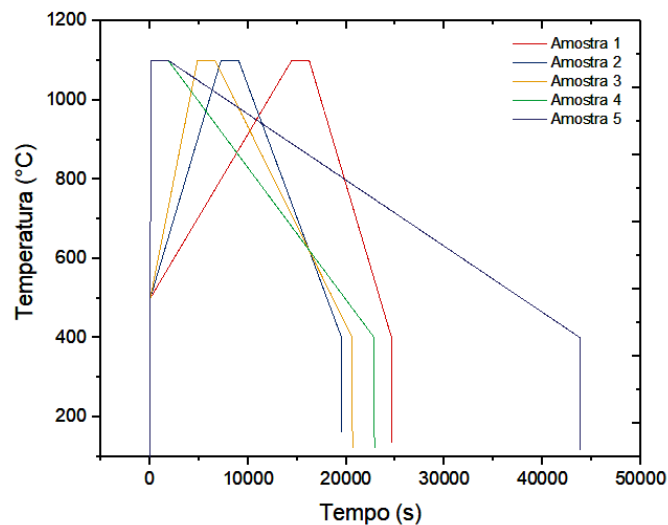


Figura 27. Esquema de ciclos térmicos empregados no simulador termomecânico Gleeble.

A análise deste estudo se baseia nas transformações decorrentes no resfriamento e aquecimento, inicialmente é extraído dos dados simulados os valores de  $\Delta d/d_0$  e T (°C).

Uma vez que determinados ciclos térmicos apresentam tempos de duração relativamente longos para esse determinado equipamento, sua captação de dados é expressiva, sendo necessária após a captação realizar uma tratativa de dados.

A primeira etapa envolve a tratativa por meio de supressão através do código utilizando o software Matlab.

A Tabela 8 apresenta as características envolvendo o código. O número de intervalo entre os pontos amostrados foi escolhido por meio do número de dados iniciais de cada ensaio.

Tabela 8. Atributos relacionados ao código.

<b>Taxas de Resfriamento</b>	<b>Número de Intervalo entre Pontos Amostrados</b>	<b>Número de Pontos após Filtro no Matlab</b>
Aquecimento 2,5°C/min	6	3601
Resfriamento 5°C/min	3	4400
Aquecimento 5°C/min	6	1797
Resfriamento 4°C/min	3	5499
Aquecimento 7,5°C/min	6	1201
Resfriamento 3°C/min	3	7331
Resfriamento 2°C/min	6	5500
Resfriamento 1°C/min	6	10999

Após esta seleção, a segunda etapa consistiu em um ajuste linear da curva plotada destes dados, conforme Figura 28.

Mesmo após o ajuste linear, as curvas ainda apresentam ruídos. Portanto, na terceira etapa é aplicada uma suavização de curva pelo método de média adjacente, que utiliza o procedimento de cálculo de média mais simples possível: cada dado de saída é a média dos pontos de dados dentro da janela móvel, evidenciado na Figura 29.

A parte avaliada neste gráfico são as etapas onde ocorrem os desvios de inclinação na curva e, portanto, um panorama relevante de um indício de transformação



de fase. Para constatar os pontos de início e fim de transformação de fase, emprega-se o método derivativo.

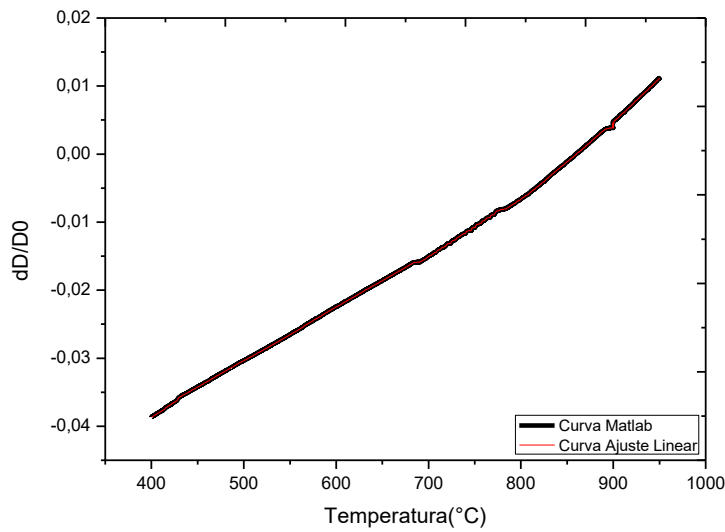


Figura 28. Gráfico de ajuste linear.

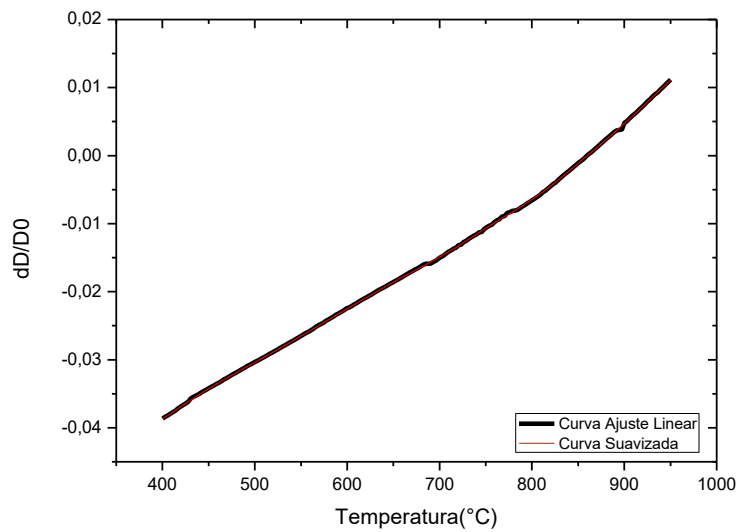


Figura 29. Gráfico de suavização pelo método de média adjacente.

As temperaturas de início e fim de transformação de fases, tanto no aquecimento como no resfriamento, são estabelecidas pela sobreposição das curvas  $dL/L_0=f(T)$  e sua derivada  $d(dL/L_0)/dT= f'(T)$ , conforme ilustra a Figura 30.

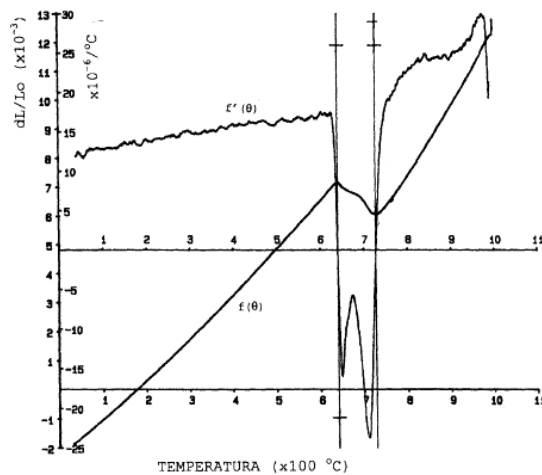


Figura 30. Sobreposição derivada  $d(L/L_0)=f(T)$  e sua derivada  $d(L/L_0)/dT=f'(T)$  para determinação de início e fim de transformação de fase. [54]

A fim de comparar dados metalográficos nesta estrutura com os dados obtidos nos ensaios através da Gleeble, foi realizado tratamento térmico de homogeneização em uma outra amostra do cilindro recebido à 1100°C por 30 minutos e posterior têmpera, no forno BRASIMET tipo K250 N2.

#### 4.2.2 Preparação Metalográfica

Após os ensaios realizados, todas as amostras foram lixadas com lixas d'água de carbeto de silício de granulometria de 240 a 2500 mesh, em uma lixadeira metalográfica manual.

Posteriormente ao lixamento as amostras foram polidas em uma politriz manual utilizando pano de polimento, com alumina e água destilada, de 1  $\mu$  e 0,05  $\mu$ .

Subsequente, para revelar as microestruturas presentes, foi realizado o ataque químico Behara, composto por 20 mL de ácido clorídrico (HCl), 80 mL de água destilada (H<sub>2</sub>O) e, a cada 100 mL desta solução estoque, adiciona-se 0,3 g de metabissulfito de potássio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), com tempo de imersão em torno de 20 à 30 s.

### 4.2.3 Análise com Ferritoscópio

O ferritoscópio é um equipamento de medida utilizado para verificação do teor de fases ferromagnéticas em amostras, apresentando seu funcionamento por método de indução magnética.

Aços que, em trabalho suportam calor, substâncias agressivas e de alta pressão, o controle do teor de ferrita em campo se torna primordial. No caso dos aços inoxidáveis duplex, o aumento de temperatura gera transformações de fases no material, que têm sua formação a partir da ferrita. Como estas novas fases são paramagnéticas, sua precipitação deve provocar uma queda no sinal de leitura de fase ferromagnética no ferritoscópio. [56]

Para avaliar este método de medida, as amostras foram lixadas e polidas (sem ataque) seguindo o sequenciamento descrito no item de preparação metalográfica. Posteriormente, foram analisadas com o ferritoscópio da marca Helmut Fischer®. Em cada amostra foram feitas quinze medições com o ferritoscópio. O aparelho conta com uma faixa de medição de 0,1 a 80% de ferrita e padrões de calibragem de acordo com os requisitos das normas ISO 8249:2000.

Para a obtenção do valor de fração volumétrica de austenita ( $V_{V\gamma}$ ) a partir do valor de fração volumétrica de ferrita ( $V_{V\alpha}$ ) obtido via ferritoscópio da amostra como recebida e tratada termicamente (homogeneização), foi utilizada a seguinte relação descrita pela Equação 5:

$$V_{V\gamma}(\%) = 100\% - V_{V\alpha}(\%) \quad \text{Equação 5}$$

Já o cálculo para a fração volumétrica de fases precipitadas ( $V_{V_{fpi}}$ ) para cada ensaio foi realizada a partir da diferença entre valor de fração volumétrica de ferrita ( $V_{V_{\alpha TT}}$ ) da amostra tratada termicamente (homogeneização) e o valor de fração volumétrica de ferrita no ensaio ( $V_{V_{\alpha i}}$ ) ambos os dados mensurados através do ferritoscópio, fazendo o uso relação descrita pela Equação 6 :

$$V_{V_{fpi}}(\%) = V_{V_{\alpha TT}}(\%) - V_{V_{\alpha i}}(\%) \quad \text{Equação 6}$$

#### 4.2.4 Microscopia Óptica

Após a preparação metalográfica, item 4.2.2, as micrografias das amostras como recebida e as simuladas fisicamente foram analisadas por meio do microscópio óptico Olympus Modelo BX51M. As micrografias obtidas foram então analisadas pelo software de domínio público *ImageJ*.

A partir das micrografias obtidas via microscópio óptico com aumento de 500x, cerca de 20 micrografias por amostra, passaram pela quantificação de fração volumétrica pela área ocupada através da estatística do valor de pixels de seções definidas pela fase na micrografia.

#### 4.2.5 Metalografia Quantitativa

A partir da quantificação de fases presentes, sendo realizada via ferritoscópio ou através de micrografias obtidas a partir do microscópio óptico, foi feito por amostra um levantamento estatístico das fases presentes para determinar um valor considerado válido para os resultados. Assim, foi calculada uma média dos percentuais encontrados nas micrografias, apresentada pela Equação 7:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n Vv}{n} \quad \text{Equação 7}$$

Onde,  $\bar{x}$  representa a média da fração volumétrica,  $Vv$  é a fração volumétrica medida em cada campo e  $n$  representa o número de campos em uma amostra.

Posteriormente é calculado o desvio padrão (S), que é uma medida de dispersão, ou seja, é uma medida que indica o quanto o conjunto de dados é uniforme, indicado pela Equação 8:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Equação 8}$$

É feito então o cálculo de um intervalo de confiança, que é uma estratégia estatística que considera a amostragem de erro. A dimensão do resultado do estudo e seu intervalo de confiança caracterizam os valores presumíveis de medida real. O cálculo para intervalo de confiança de 95% (CI) é demonstrado pela Equação 9:

$$CI(95\%) = \frac{1,96S}{\sqrt{n}}$$

Equação 9

#### 4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise mais detalhada da superfície das amostras simuladas fisicamente foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Carl Zeiss, modelo EVO MA 10 com filamento de hexaboreto de lantânio, envolvendo duas etapas.

A primeira etapa ocorre após a preparação metalográfica e envolve a distinção das fases secundárias encontradas, já que através do ataque utilizado (Behara) e fazendo uso do microscópio óptico não foi possível tal discriminação. Portanto, as amostras foram analisadas por meio de feixes de elétrons secundários (MEV-SE) e feixes de elétrons retroespalhados (MEV-BSE) e posterior análises químicas semi-quantitativas por espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

A segunda etapa acontece após o ensaio eletroquímico e envolve a análise de formação ou não formação de corrosão na superfície da amostra, sendo feita através de feixes de elétrons retroespalhados (MEV-BSE).

#### 4.2.7 Ensaio de Dureza

Os ensaios de Microdureza Vickers (HV) foram realizados nas amostras como recebida, após o tratamento térmico de homogeneização e após os ciclos térmicos empregados, utilizando o durômetro com microidentação HMV – 2 Shimadzu, com carga de 0,1 kgf (9,807N), com um tempo de indentação de 20 s.

Foram realizadas 15 medições ao longo de cada amostra. Destas medições, foi feita a média dos valores encontrados, como na Equação 7, depois foram feitos os cálculos do desvio padrão, conforme Equação 8, com os cálculos do intervalo de confiança sendo feitos logo após, conforme Equação 9.

A fim de constatar se de fato existia correlação entre o aumento da fração volumétrica das fases precipitadas e o aumento da dureza, após a coleta de dados, determinou-se o coeficiente de correlação de Pearson, que mede o grau de relação entre duas variáveis quantitativas e tem seus dados representados por  $(x, y)$ , onde  $x$  é a

variável independente e  $y$  é a variável dependente. A Equação 10 que determina este coeficiente é dada por:

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{nx^2 - (\sum x)^2} \sqrt{n \sum y^2 - (\sum y)^2}} \quad \text{Equação 10}$$

O coeficiente expressa o grau de correlação através de valores localizados entre -1 e 1. Quando o coeficiente de correlação se aproxima de 1, nota-se um aumento no valor de uma variável quando a outra também aumenta, ou seja, há uma relação linear positiva. Quando o coeficiente se aproxima de -1, também é possível dizer que as variáveis são correlacionadas, mas nesse caso quando o valor de uma variável aumenta o da outra diminui. Isso é o que é chamado de correlação negativa ou inversa [70].

Um coeficiente de correlação próximo de zero indica que não há relação entre as duas variáveis, e quanto mais eles se aproximam de 1 ou -1, mais forte é a relação. O esquema ilustrado na Figura 31 abaixo exemplifica esses tipos de correlação.

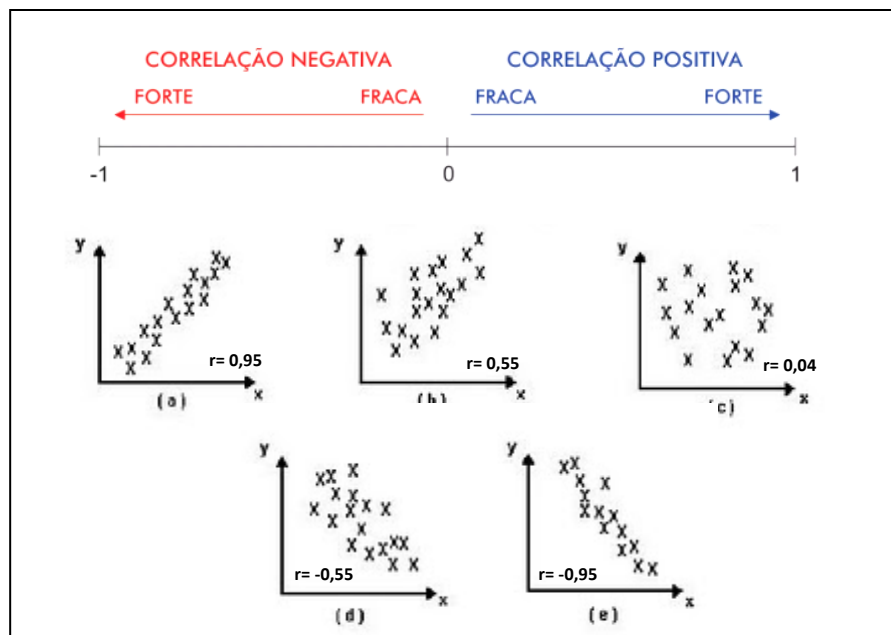


Figura 31. Esquema de gráficos de correlação entre dados (a) Elevada correlação positiva (b) Moderada correlação positiva (c) Ausência de correlação (d) Moderada correlação negativa (e) Elevada correlação negativa [70].

#### 4.2.8 Ensaio Eletroquímico

Para realização do ensaio foi utilizada uma célula eletroquímica do tipo Tait com eletrodo de trabalho sendo o aço inoxidável duplex SAF 2205 com área variando entre 1 cm<sup>2</sup> (para as amostras simuladas na Gleeble) e 1,2 mm<sup>2</sup> (para a amostra tratada termicamente), com contra eletrodo auxiliar de platina de área de 2 cm<sup>2</sup> e de referência eletrodo de prata/cloreto de prata. Os eletrodos de trabalho foram lixados e polidos (sem ataque) seguindo o sequenciamento descrito no item de preparação metalográfica. A solução utilizada foi de 3,5% de cloreto de sódio (NaCl) de pH 7 para avaliação sob caráter neutro e água deionizada a 18,2 MΩ.cm a 25°C.

O ensaio consiste em duas etapas, onde a primeira é realizada medidas de pontencial aberto. Esta etapa define o potencial de corrosão, que se estabelece espontaneamente à superfície de um metal quando entra contato com um meio, sem a aplicação de corrente externa. Assim que este potencial se encontra estabilizado dá-se início a segunda etapa, onde são definidas as curvas de polarização cíclica.

Para as medidas de potencial de circuito aberto, os valores de tensão em cada amostra foram monitorados utilizando potenciostato modelo EmSat acoplado ao software OS Trace 4.2 durante um período de 30 minutos dos eletrodos imersos na solução descrita anteriormente.

Na Figura 32 o aço inoxidável SAF 2205, o qual o potencial de corrosão vai ser medido, é denominado eletrodo de trabalho (ET). As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) são conectadas diretamente aos terminais de um potenciostato que envia sinal para um software, sendo assim possível medir diretamente o potencial de corrosão.

Para a obtenção das curvas de polarização, foi fixado no software como início da varredura um valor 0,5V abaixo do potencial de corrosão encontrado, e como um valor de 1,5V acima do potencial encontrado para reverter o sentido da varredura. A velocidade de varredura foi definida como 1mV/s. O tempo de duração do ensaio para definição da curva de polarização cíclica foi de aproximadamente 36 min.

Ao final do ensaio as amostras foram lavadas com água destilada seguido de álcool isopropílico. Posteriormente com o objetivo de avaliar a superfície após o ensaio, as amostras foram submetidas à análise no microscópio eletrônico de varredura.

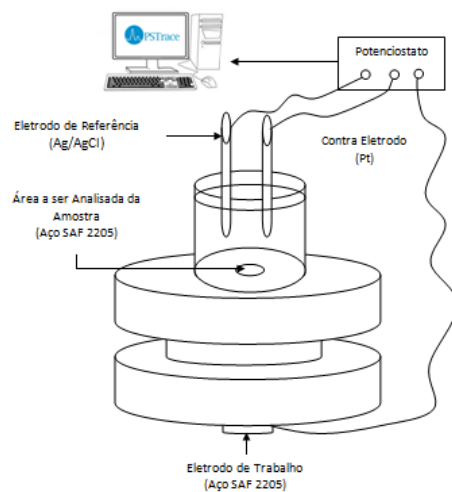


Figura 32. Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência, CE = contra eletrodo.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Simulações de Ciclos Térmicos de Resfriamento e Aquecimento Contínuo a Gleeble

Após as amostras sofrerem o ciclo térmico no processador termomecânico Gleeble, as curvas dilatométricas e suas respectivas derivadas foram obtidas. Em cada figura subsequente, Figuras 33, 34, 35, 36 e 37, apresentam-se a  $\Delta d/d_0$  em função da temperatura em ( $^{\circ}\text{C}$ ) onde nota-se às temperaturas inicial e final da transformação de fases, que são identificadas e determinadas com base em seus desvios de inclinação.

Na Figura 33, observa-se que à taxa de resfriamento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  retrata o comportamento de um pico único pico negativo, ou seja, uma única transformação de fase, correspondente à faixa de temperatura entre aproximadamente  $730$  a  $670^{\circ}\text{C}$ .

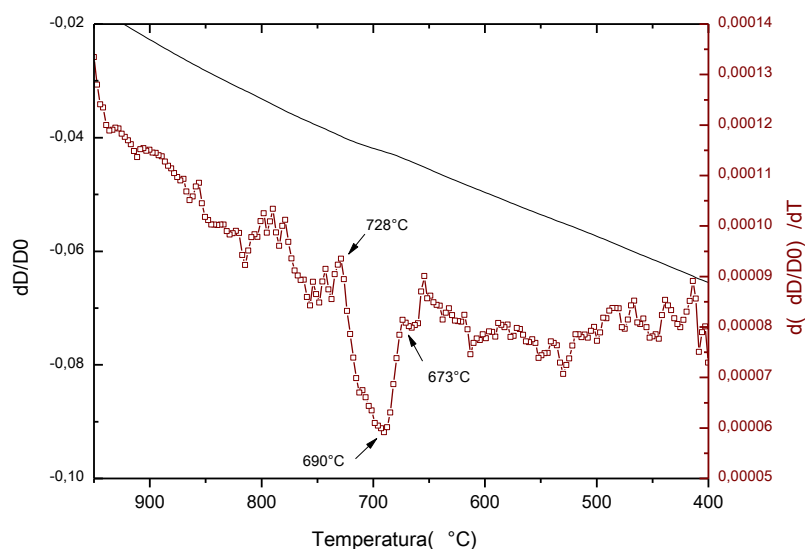


Figura 33. Curva de Resfriamento para a taxa de resfriamento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e sua respectiva derivada.

Em contrapartida, entre as taxas de resfriamento de  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  é possível constatar a presença de dois picos negativos. A Figura 34 apresenta a curva referente à taxa de  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , onde se tem no primeiro pico a faixa de temperatura entre  $825$  a  $760^{\circ}\text{C}$  e no segundo a faixa entre  $710$  e  $670^{\circ}\text{C}$ , concluindo que nesta amostra houve duas transformações.

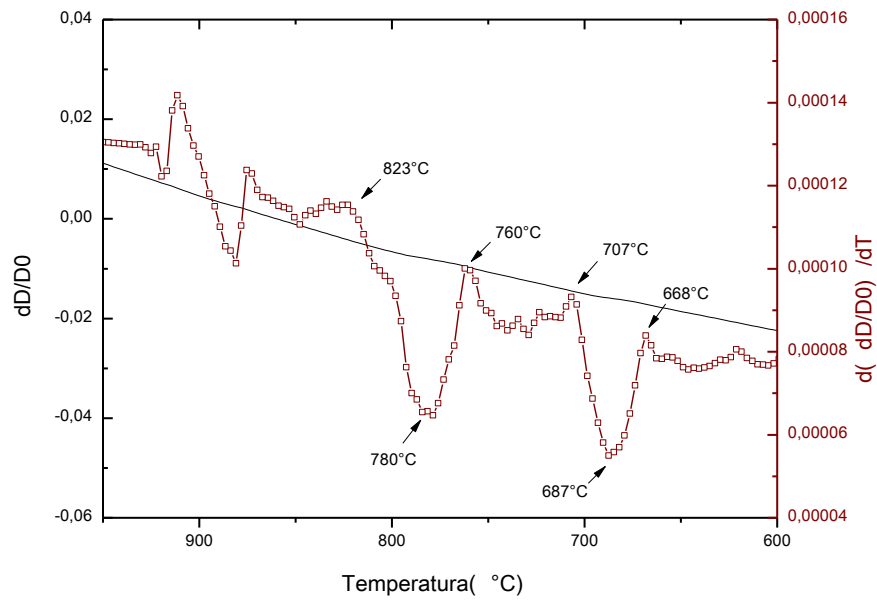


Figura 34. Curva de Resfriamento para a taxa de resfriamento de 4°C/min e sua respectiva derivada.

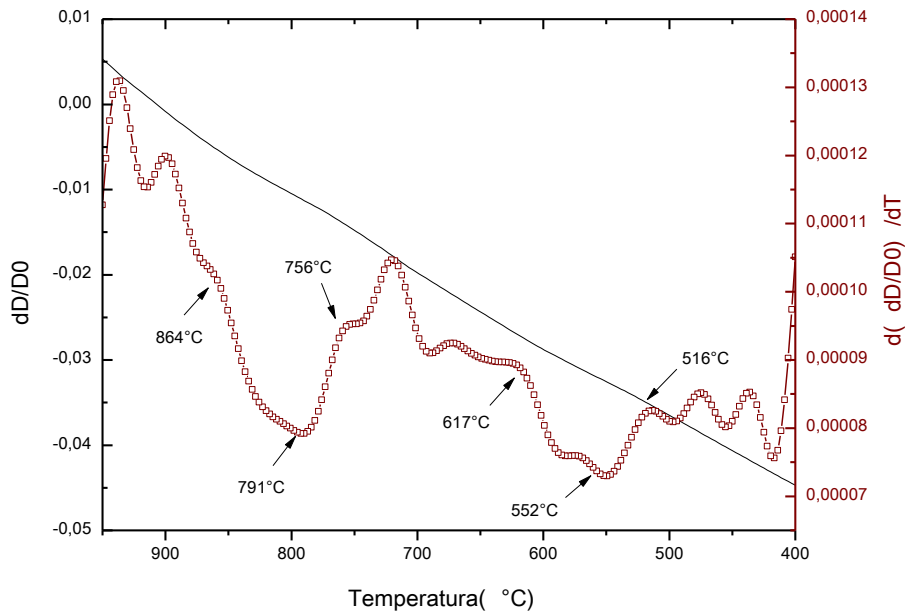


Figura 35. Curva de Resfriamento para a taxa de resfriamento de 3°C/min e sua respectiva derivada.

O mesmo ocorre com a taxa de resfriamento de 3°C/min é observada na Figura 35, onde se tem no primeiro pico a faixa de temperatura entre 865 a 765°C e no segundo a faixa entre 620 e 520°C. Já na taxa de 2°C/min, apresentada na Figura 36 as

transformações ocorrem no primeiro momento entre 880 e 730°C e posteriormente entre 695 e 670°C.

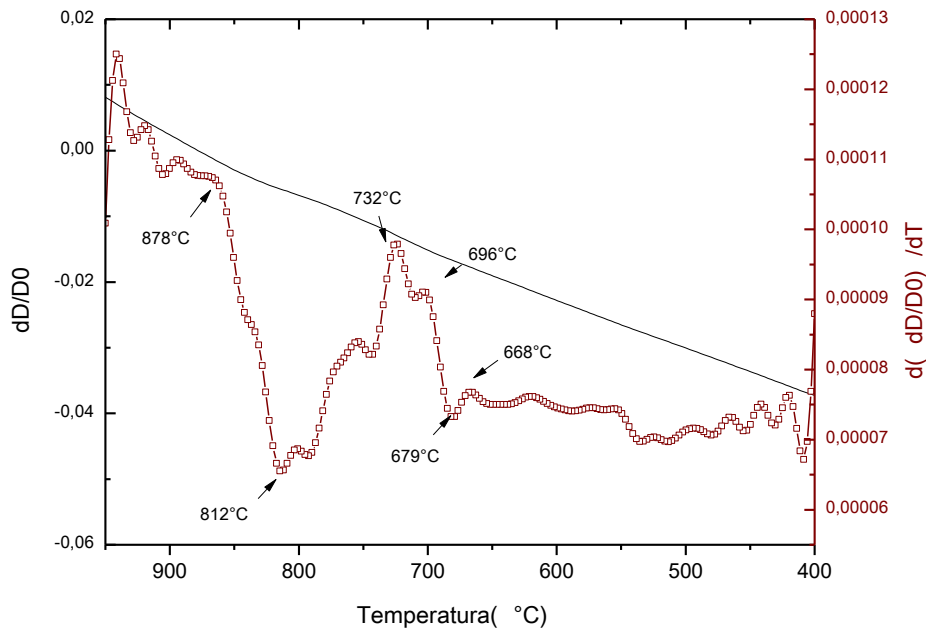


Figura 36. Curva de Resfriamento a taxa de resfriamento de 2°C/min e sua respectiva derivada.

Analisando as faixas, por meio de resultados relatados na literatura de referência, constata-se que a nucleação da fase sigma ocorre em temperaturas de 700°C a 900°C [5-28]. Logo, é aparentemente a fase que precipitou na primeira transformação das amostras que foram submetidas as taxas de 4, 3 e 2°C/min.

Já o primeiro intervalo de temperatura de transformação a 5°C/min e o segundo das demais taxas ocorrem em faixas de temperaturas mais baixas nos quais a precipitação da fase chi se faz mais presente.

Entretanto, esta é uma análise aparente do estudo, visto que, para validar tal afirmação se fez necessário o uso da microscopia eletrônica de varredura acoplada com detector de espectro de energia dispersiva (EDS).

A Figura 37, indica a taxa de resfriamento de 1°C/min apresenta um comportamento diferente das taxas abordadas anteriormente, apresentando um pico negativo somente entre a faixa de temperatura de 745 a 630°C. Uma hipótese aqui levantada é que o simulador não captou o range de temperatura da primeira transformação (poderia estar próximo a temperatura de homogeneização), obtendo somente a segunda faixa de temperatura de transformação.

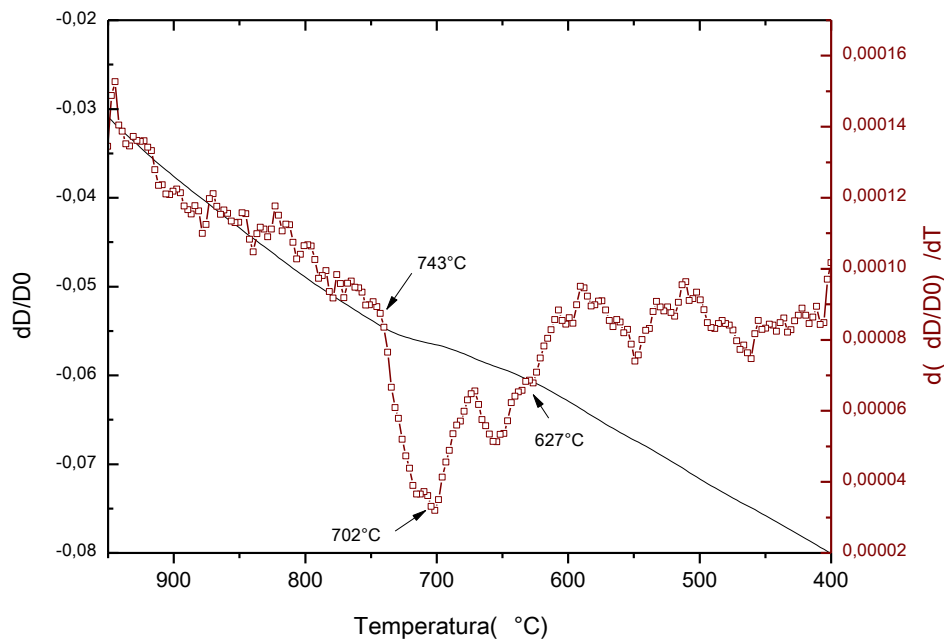


Figura 37. Curva de Resfriamento a taxa de resfriamento de 1°C/min e sua respectiva derivada.

Outra particularidade a ser observada do ensaio é a comparação da temperatura de formação relativa a cada taxa, evidenciada na Figura 38 e Tabela 9. Nota-se que na primeira transformação de fase nas taxas de 4°C/min, 3°C/min e 2°C/min tem-se um padrão crescente na temperatura de pico de transformação, ou seja, para maiores taxas de resfriamento, menores são as temperaturas de transformação em resfriamento contínuo. Isso ocorre, pois diferentemente de uma transformação isotérmica, durante o resfriamento contínuo, a força motriz para o início da transformação aumenta de maneira contínua e às vezes gradual com o resultado do resfriamento.[47]

Acredita-se que este argumento não pode ser sustentado na segunda transformação, já que os pontos de início e fim de transformação e picos não são bem definidos, sendo possível somente constatar que houve de fato uma transformação. Isso pode estar relacionado a quantidade de fração volumétrica desta segunda fase presente, em pequenas frações, não apresenta variação dilatométrica significativa a fim de ser captada de forma correta pelo equipamento.

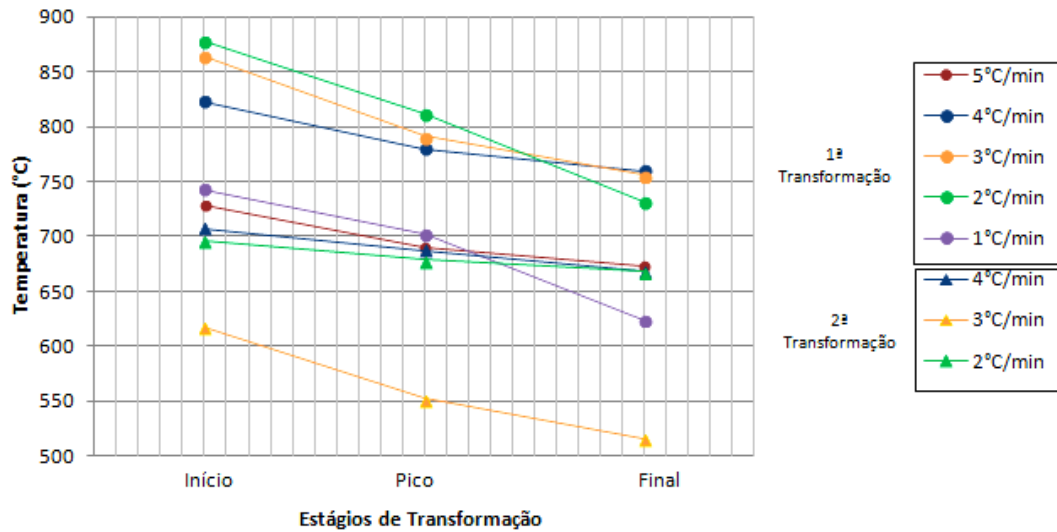


Figura 38. Comparativo de temperaturas encontradas em cada taxa de resfriamento vs Estágios de Transformação.

Tabela 9. Dados de temperaturas encontradas em cada taxa de resfriamento por estágios de transformação.

	1ª transformação		
	Início (°C)	Pico (°C)	Final (°C)
5°C/min	728	690	673
4°C/min	823	780	760
3°C/min	864	791	756
2°C/min	878	812	732
1°C/min	743	702	624
	2ª transformação		
	Início (°C)	Pico (°C)	Final (°C)
4°C/min	707	687	668
3°C/min	617	552	516
2°C/min	696	679	668

Utilizando os dados da referência base de KIM et. al [22], foram reproduzidas suas curvas TTT e CCT a fim de comparar com os intervalos de temperatura dos ciclos térmicos obtidos no ensaio, conforme a Figura 39.

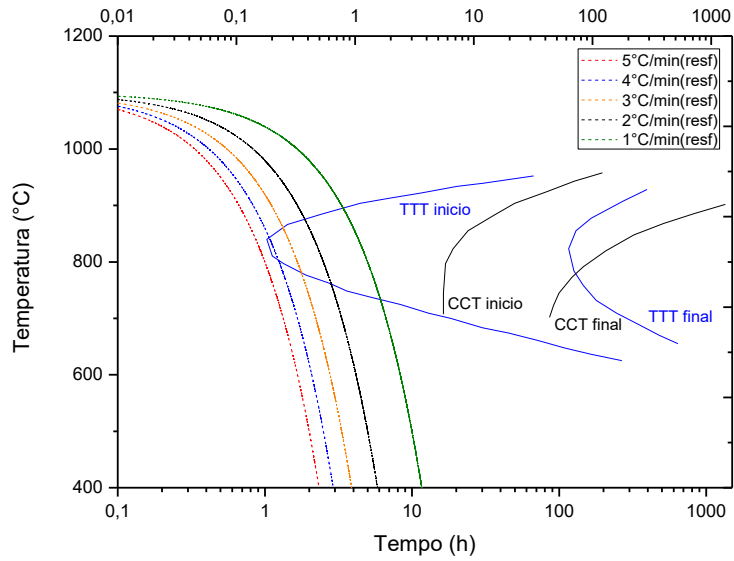


Figura 39. Curva TTT e taxas de resfriamento de 5°C/min, 4°C/min; 3°C/min, 2°C/min e 1°C/min.

As regiões de TTT e CCT, Figura 39, demarcam a região de transformação de fase sigma pelos autores KIM et. al. [22]. Nota-se que, avaliando a taxa de resfriamento de 5°C/min a transformação desta fase não ocorreu. No entanto, nas demais taxas é provável o surgimento desta fase.

A Figura 40 apresenta as curvas de aquecimento de 2,5°C/min, 5°C/min e 7,5°C/min. Foi observado que em ambos os ensaios não foi constatado nenhuma transformação de fase.

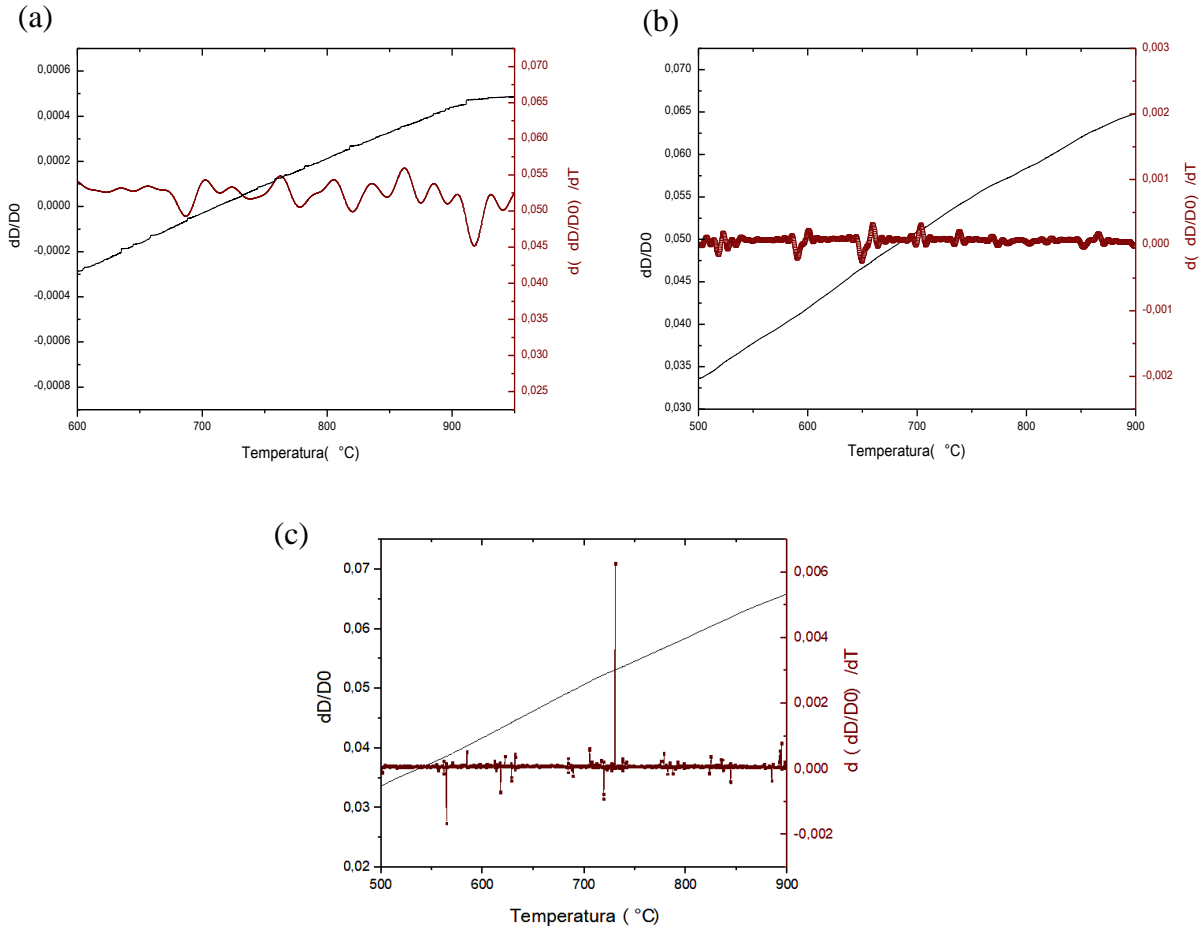


Figura 40. Comparação de taxas de aquecimento de (a) 2,5°C/min, (b)5°C/min e (c) 7,5°C/min.

## 5.2 Análise com Ferritoscópio

Através da análise com o ferritoscópio são obtidas informações sobre as diferenças de fração volumétrica de fase ferrita na amostra como recebida, posterior tratamento de homogeneização a 1100°C e após as taxas de resfriamento empregadas, Tabela 7. A ideia inicial é que com a formação de fases precipitadas no material, a ferrita é consumida, já que como citado, esta fase matriz serve de sítio para a nucleação. A Figura 41, fornece essas informações de forma simplificada, onde se pode ver a

média de fração volumétrica e desvio padrão de ferrita e das fases precipitadas para cada amostra.

Nota-se a variação de fração volumétrica de ferrita entre as amostras como recebida e de tratamento térmico a 1100°C, tendendo a aproximar da relação 50% ferrita e 50% austenita como era de esperado pela literatura após a homogeneização. Comparando a fração volumétrica de ferrita, referente as taxas de resfriamento, é possível ver que a fração volumétrica de ferrita decresce progressivamente. O que constata que durante menores taxas, mais lento o processo de resfriamento, esperando ocorrer maiores precipitações das fases deletérias, conseqüentemente um decaimento de ferrita.

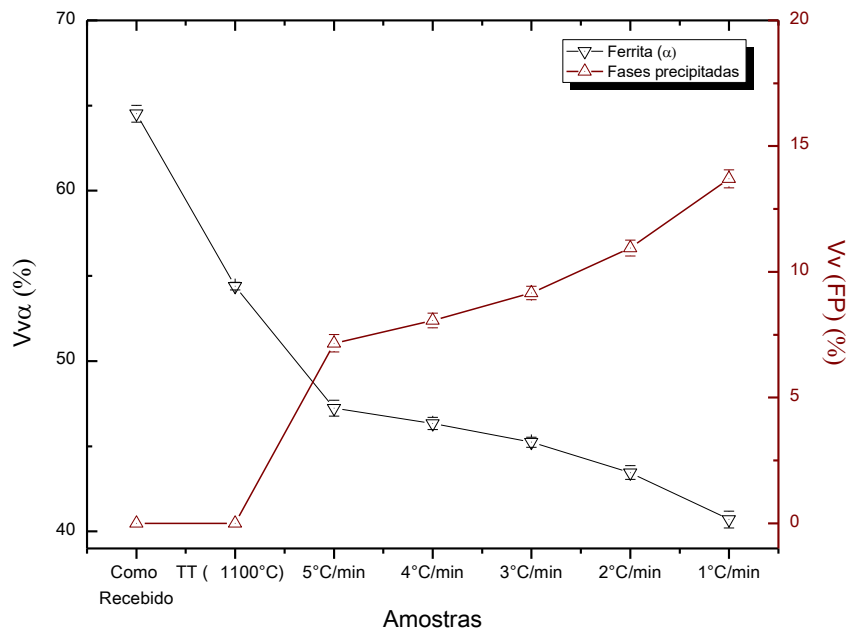


Figura 41. Gráfico da fração volumétrica de ferrita versus amostras como recebida (CR), tratamento térmico a 1100°C (TT (1100°C)) e taxas de resfriamento de 5°C/min, 4°C/min, 3°C/min, 2°C/min e 1°C/min.

Porém, mesmo as medidas através do ferritoscópio serem obtidas de forma prática, estas de fato não confirmam de forma exata que a ferrita consumida se transformou em sigma, devido a este fator, foram feitas análises via microscopia óptica através de análise de imagem, que será apresentado no próximo item.



### 5.3 Caracterização Microestrutural

A micrografia apresentada na Figura 42 mostra as fases como recebida (a) do aço estudado e a amostra após sofrer o tratamento térmico de homogeneização a 1100°C (b). É constatado de forma clara as fases presentes por meio do ataque químico Behara, onde a fase ferrita ( $\alpha$ ) é apresentada em uma tonalidade escura, uma vez que é sobre ela que o filme de óxido se forma e a austenita ( $\gamma$ ) aparece sempre com coloração mais clara, já que não sofre de maneira efetiva o ataque. A amostra apresenta uma microestrutura característica de aço duplex, com a matriz ferrita com ilhas de austenita e seus grãos apresentam uma morfologia de estado recozido.

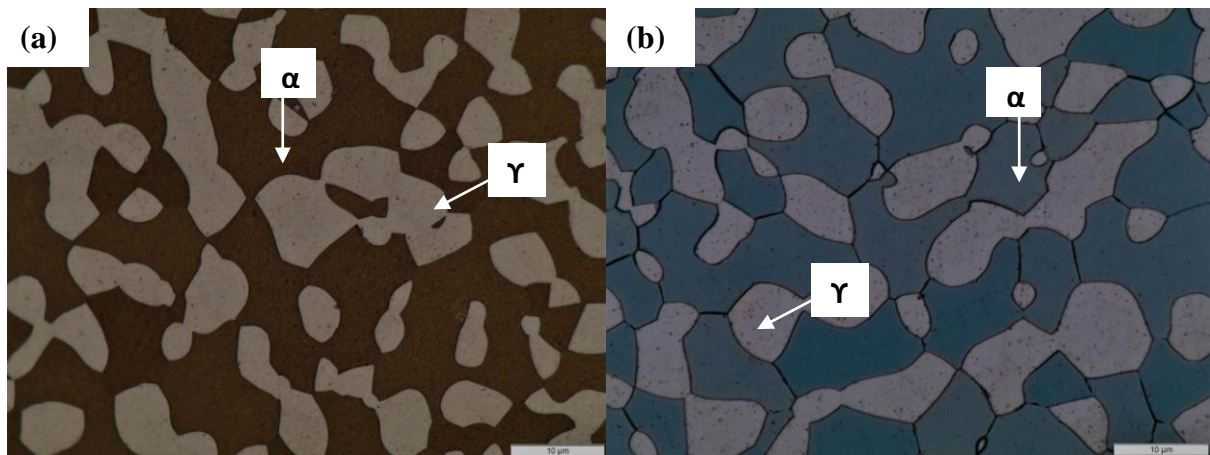


Figura 42. Micrografia da amostra como recebida (a) e tratada termicamente a 1100°C (b). (Aumento de 1000X; Ataque Behara modificado).

Com o suporte do MEV, acoplado ao EDS, a análise química foi obtida para as fases identificadas na amostra tratada termicamente, conforme Figura 43. É observado que a ferrita contém níveis mais altos de compostos de cromo e molibdênio relacionados à fase de austenita, como visto na Tabela 10.

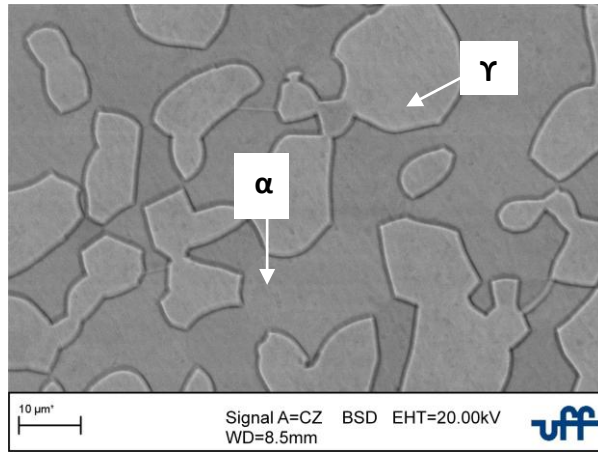


Figura 43. Micrografia MEV por meio de elétrons retroespalhados da amostra tratada termicamente à 1100°C.

Tabela 10. Quantidade dos principais elementos metálicos presentes na ferrita e austenita determinado por espectroscopia de raios X por dispersão de energia na amostra recebida (peso%).

Fase	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)
$\alpha$	22,51± 0,22	4,17± 0,01	3,79 ± 0,09
$\gamma$	20,04± 0,24	2,30± 0,06	5,58± 0,09

A Figura 44 representa a micrografia da amostra resfriada na taxa de 5°C/min. Nota-se que a microestrutura ainda apresenta um perfil similar ao encontrado nas amostras anteriores representadas na Figura 42, tendo a ferrita presente como fase escura e austenita como fase clara. Não foi observada a alteração na morfologia dos grãos. É evidenciado o início da formação de uma nova fase precipitada (FP) que, aparece de forma pontual na matriz com a coloração branca, localizada entre os contornos de grão.

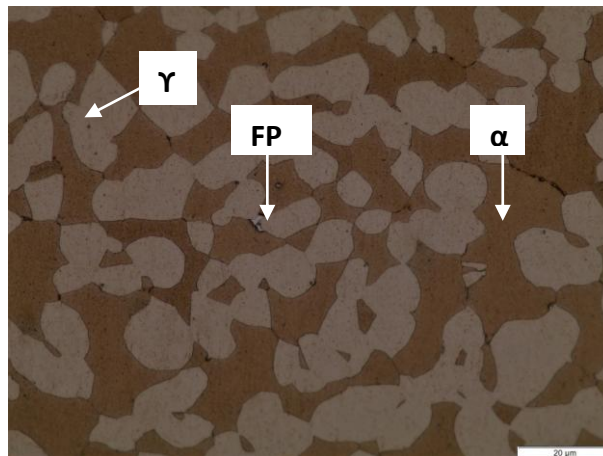


Figura 44. Micrografia da amostra referente à taxa de resfriamento de 5°C/min (Aumento de 500X ; Ataque Behara modificado).

Ao analisar as micrografias das taxas subsequentes, apresentadas na Figura 45, observa-se novamente o surgimento deste novo precipitado, com sua formação presente nos contornos de grão. Esta nova formação não indica necessariamente que uma única fase foi formada e sim, possivelmente talvez um conjunto de fases secundárias que, por se apresentarem ricas em certos elementos não são atacadas, mantendo nestas fases a coloração branca. Verifica-se que com a redução da taxa de resfriamento houve o aumento visível da quantidade dos precipitados presentes na Figura 45. Visto que o decaimento de temperatura ocorre de uma forma mais lenta com a redução da taxa de resfriamento e, como o processo de difusão é termoativado, este fator auxilia neste processo de forma positiva, promovendo uma maior difusão dos elementos Cr e Mo da ferrita para a nova fase formada.

A fim de constatar se houve ou não uma ou mais fases formadas nesse conjunto de amostras, fez-se o uso da microscopia eletrônica de varredura acoplada com detector de espectro de energia dispersiva (EDS).

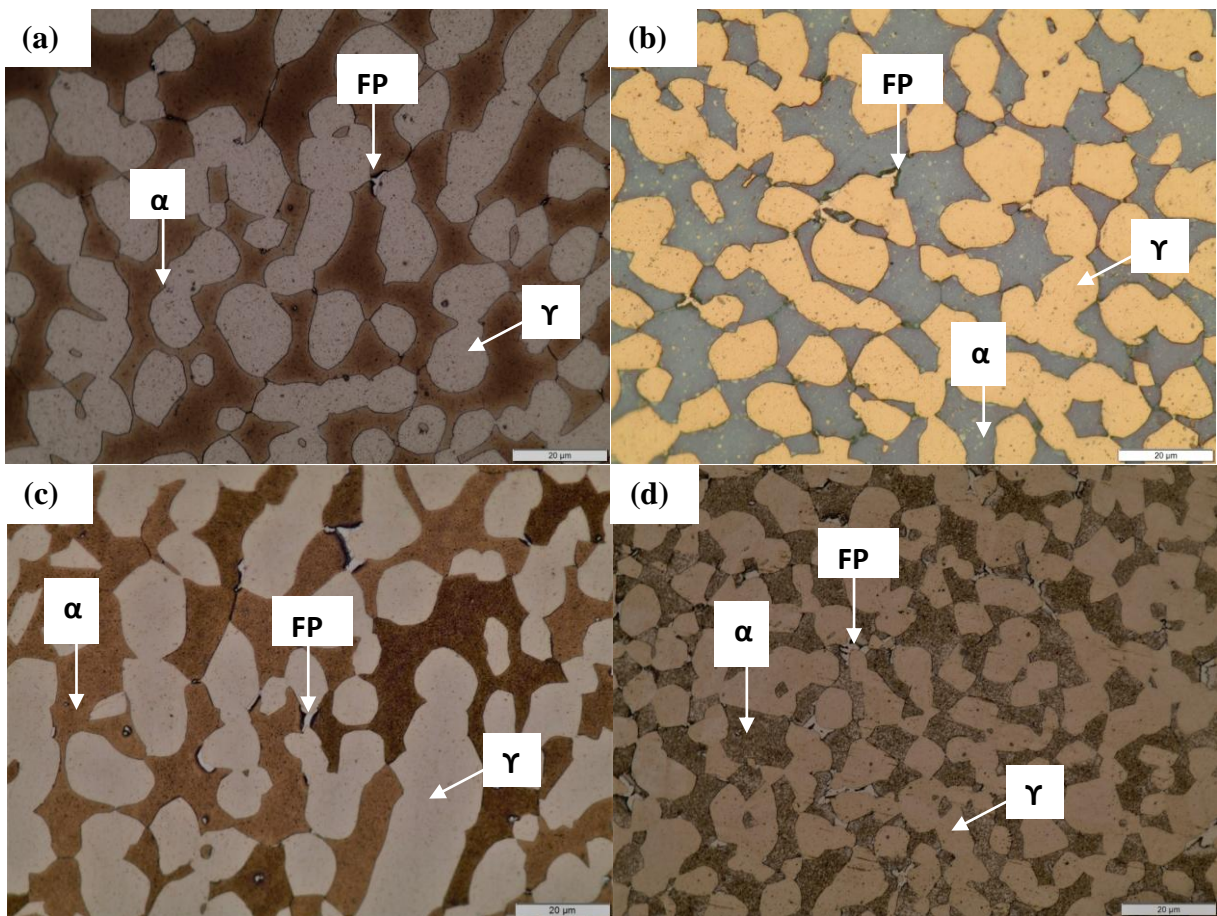


Figura 45. Micrografia da amostra referente à taxa de resfriamento de (a) 4°C/min, (b) 3°C/min, (c) 2°C/min e (d) 1°C/min (Aumento de 500X ; Ataque Behara modificado).

A Figura 46 apresenta uma topografia da superfície da amostra de 5°C/min por meio de feixes de elétrons secundários (SE), onde não é possível diferenciar efetivamente as fases formadas. O detector de elétrons retroespalhados foi então configurado para permitir a identificação de diferentes fases, isso é possível maximizando o contraste do número atômico. Como consequência, quanto maior a porcentagem de peso de elementos como Cr, Ni, Mo da fase, sua cor é claramente apresentada. Portanto, a identificação de ferrita, austenita, fase  $\sigma$  e fase  $\chi$  são possíveis, de mais escura a mais clara na ordem mencionada.

Na primeira simulação física conforme a Figura 33, na taxa de 5°C / min, é possível observar a formação de uma única nova fase formada,  $\chi$ , evidenciada entre os limites dos grãos ferrita-ferrita, consumindo os elementos dessa fase para sua formação e crescimento. A análise química desta fase está representada na Tabela 11, onde o teor de Mo e Cr é maior em comparação com ferrita e austenita.

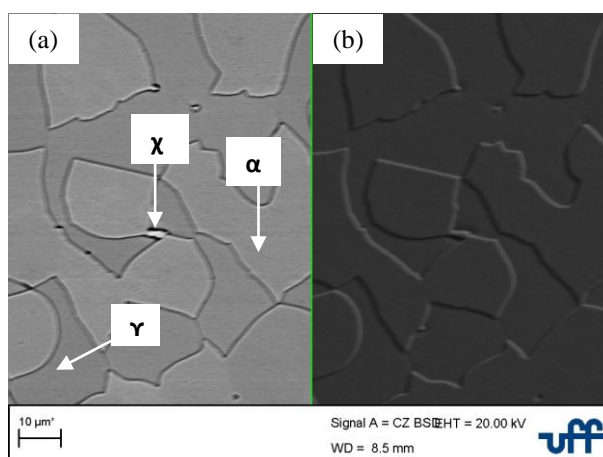


Figura 46. Micrografia comparativa de análise MEV por (a) elétrons retroespalhados (b) elétrons secundários da amostra de 5°C/min apresentando a fase chi.

As taxas de resfriamento subsequentes 4°C/min, 3°C/min, 2°C/min e 1°C/min mostraram o surgimento da fase sigma.

A distinção entre sigma e chi é feita pela variação da porcentagem de elementos Cr e Mo via EDS, conforme visto na Tabela 11. A fase  $\chi$  presente nas amostras apresenta uma porcentagem média ponderada de cromo, molibdênio e níquel de 24,58%, 10,53% e 2,95%. Enquanto a fase  $\sigma$  possui a porcentagem média em peso de cromo, molibdênio e níquel de 27,08%, 5,90% e 3,30%.

Tanto as composições das fases na amostra tratada termicamente quanto as das amostras sob resfriamento controlado estão de acordo com as composições apresentadas na literatura [5,10,11,13-15,17,21,23,25,26]. Geralmente chi tem mais molibdênio quando comparada a fase sigma.

A localização dessas fases é semelhante à encontrada na literatura para testes de envelhecimento isotérmico, onde ocorre precipitação nos contornos de grão que apresentam a fase chi nos contornos de ferrita-ferrita e sigma nos contornos de ferrita-ferrita e ferrita-austenita, como esquematização na Figura 47 e observado experimentalmente nas Figuras 48 a 51.

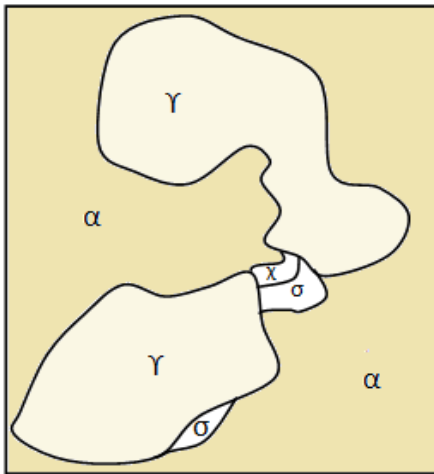


Figura 47. Esquema de formação de fase sigma e chi.

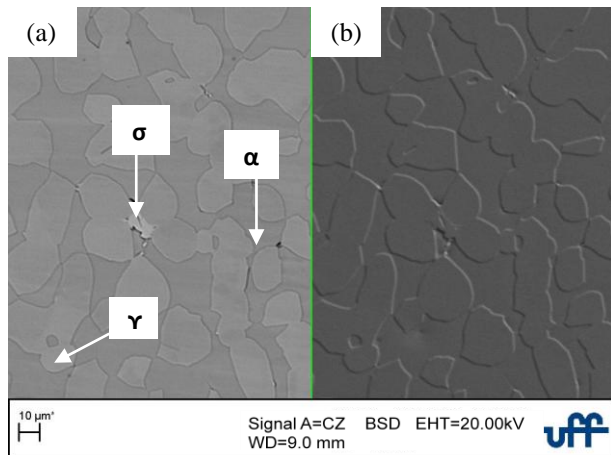


Figura 48. Micrografia comparativa de análise MEV por (a) elétrons retroespalhados (b) elétrons secundários da amostra de 4°C/min com a evidência de fase sigma.

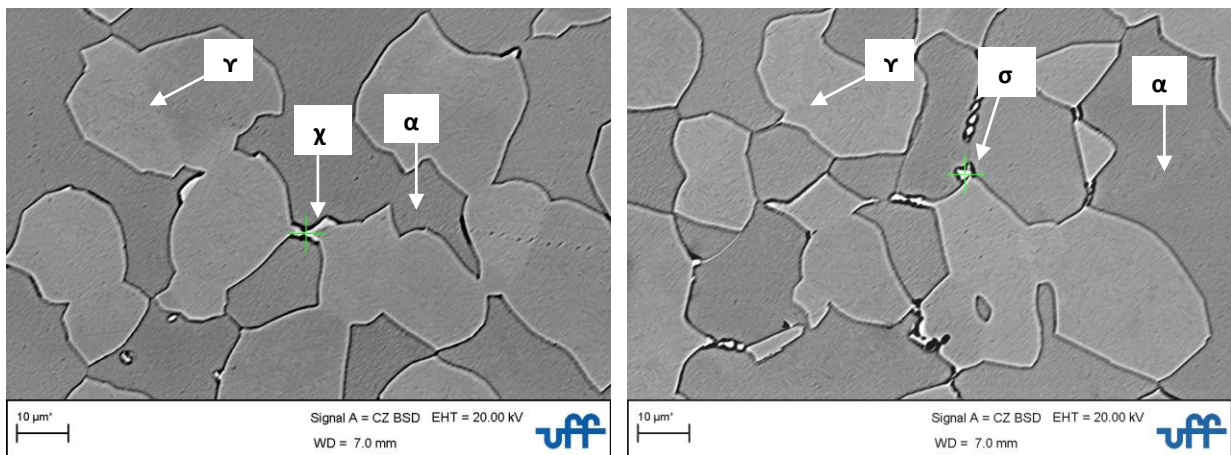


Figura 49. Micrografia de análise MEV por elétrons retroespalhados da amostra de 3°C/min com a presença de fase chi e sigma.

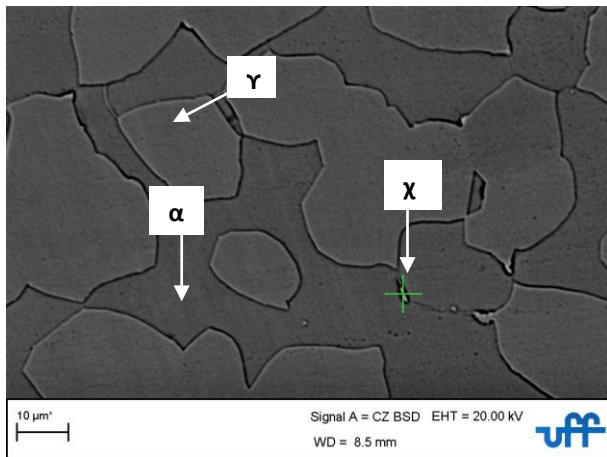


Figura 50. Micrografia de análise MEV por elétrons retroespalhados da amostra de 2°C/min com a evidência de fase chi.

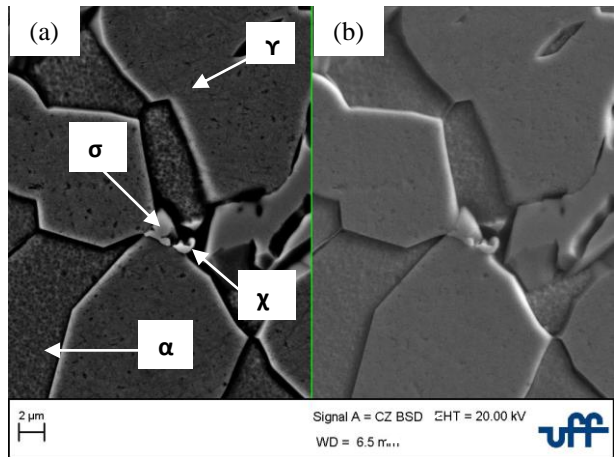


Figura 51. Micrografia comparativa de análise MEV por (a) elétrons retroespalhados (b) elétrons secundários da amostra de 1°C/min com a evidência de fase sigma e chi.

Tabela 11. Quantidade dos principais elementos metálicos presentes na ferrita, austenita, fase  $\chi$  e fase  $\sigma$ , determinado por espectroscopia de raios X por dispersão de energia na amostra recebida (peso%).

Taxas de Resfriamento (°C/min)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)
<b><math>\alpha</math></b>			
5	23,29± 0,16	4,52± 0,16	3,58± 0,20
4	23,7± 0,08	4,32± 0,13	3,42± 0,06
3	23,66± 0,45	3,74± 0,26	3,59± 0,05
2	23,5± 0,42	3,96± 0,17	3,24± 0,27
1	22,96± 0,40	4,8± 0,00	3,17± 0,06
<b><math>\Upsilon</math></b>			
5	19,95± 0,78	2,30± 0,23	5,65± 0,04
4	20,57± 0,08	2,31± 0,01	5,98± 0,06
3	20,52± 0,69	1,93± 0,05	6,05± 0,06
2	20,06± 0,46	2,00± 0,06	6,07± 0,80
<b><math>\chi</math></b>			
5	24,15± 1,29	10,70± 0,67	3,10± 0,37
4	25,00± 0,87	10,93± 1,25	2,79± 0,24
3	24,15± 0,60	9,28± 1,36	3,19± 0,55
2	25,30± 1,74	8,65± 0,09	3,09± 0,31
1	24,31± 0,63	13,07± 1,01	2,56± 0,13
<b><math>\sigma</math></b>			
5	-	-	-
4	29,16± 0,91	7,10± 0,52	2,89± 0,06
3	25,02± 1,36	5,34± 0,27	3,88± 0,31
2	25,65± 2,06	4,67± 0,72	3,43± 0,4
1	28,49± 1,53	6,50± 0,42	3,01± 0,24

Durante a quantificação de fases foram encontradas frações volumétricas de ferrita e austenita e das fases precipitadas, conforme os gráficos da Figura 52 e Figura 53. Estes exibem os resultados obtidos através da quantificação das fases por meio de estereologia utilizando-se o software Image J.

Por meio da Figura 52 nota-se que as amostras como recebida e com o tratamento térmico de homogeneização não apresentam variações significativas de fração volumétrica de ferrita, sendo de  $59,57 \pm 0,86$  e  $62,61 \pm 0,85$  (%). Entretanto, se comparando as taxas subsequentes é possível observar que a fração volumétrica de ferrita decaiu ao passo que a fração volumétrica das fases precipitadas aumentou, ligando assim o crescimento desta fase diretamente ao consumo da ferrita existente.

Na amostra com taxa de resfriamento de 5°C/min os valores de fração volumétrica de ferrita e da fase precipitada (%) são de 46,90±0,89 e 0,09±0,11, já na taxa de 1°C/min os valores são de 45,03±0,93 e 0,48±0,18. É observado que o erro padrão nas amostras de maiores taxas são altos, já que a fase aparece em pouca quantidade e em alguns campos.

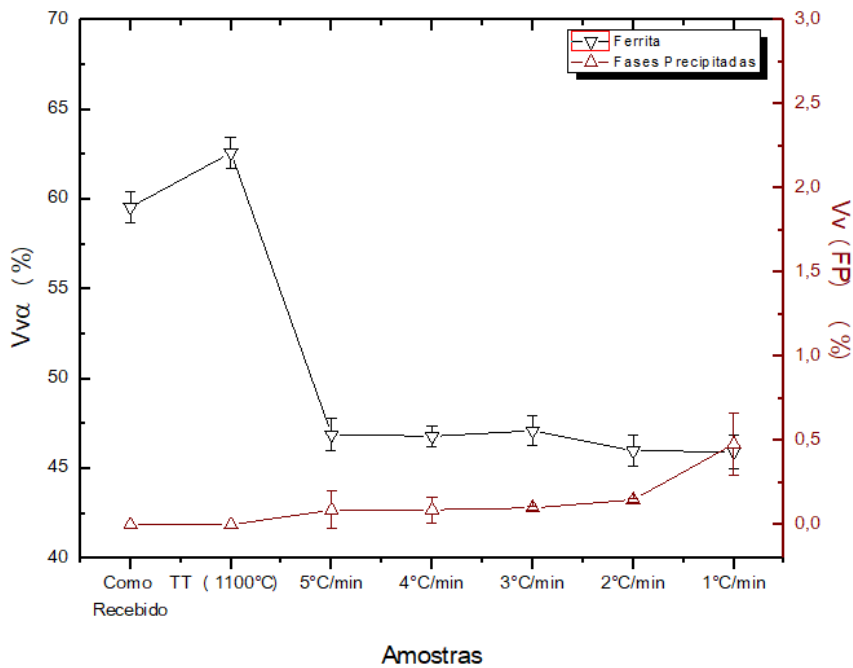


Figura 52. Gráfico da fração volumétrica das fases presentes ferrita e fases precipitadas nas amostras CR, tratamento térmico a 1100°C e taxas de resfriamento de 5°C/min;4°C/min; 3°C/min; 2°C/min e 1°C/min.

A Figura 53 evidencia uma queda na fração volumétrica de ferrita e o aumento da fração volumétrica de austenita, presente entre a amostra tratada termicamente e as decorrentes das taxas de resfriamento. Observando também os valores de fração volumétrica de austenita entre as taxas de resfriamento não se altera, provando que o real decaimento da fração volumétrica de ferrita se deve pela formação da austenita. Os resultados obtidos indiretamente pelo ferritoscópio, Figura 41, não poderia ser usado para estimar as frações de fases deletérias precipitadas. Pois pelos resultados apresentados nas Figura 52, na parte de caracterização microestrutural, indica uma pequena precipitação destas fases.



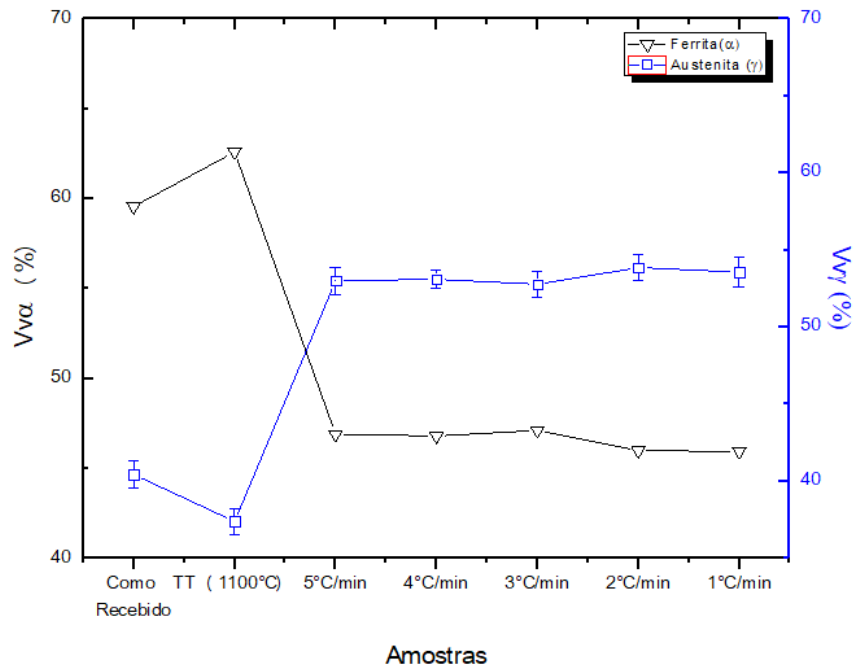


Figura 53. Gráfico da fração volumétrica das fases presentes ferrita e austenita nas amostras CR, tratamento térmico a 1100°C e taxas de resfriamento de 5°C/min;4°C/min; 3°C/min; 2°C/min e 1°C/min.

## 5.4 Ensaio de Dureza

Apresentando dureza inicial de 249,7 HV na amostra como recebida, as amostras ensaiadas foram aumentando de maneira gradativa suas durezas de acordo com a redução da taxa de resfriamento empregadas, e consequentemente, com o aumento de fração volumétrica das fases precipitadas, como pode ser visto na Figura 54. Mesmo em pequenas quantidades as fases deletérias causam um aumento na dureza.

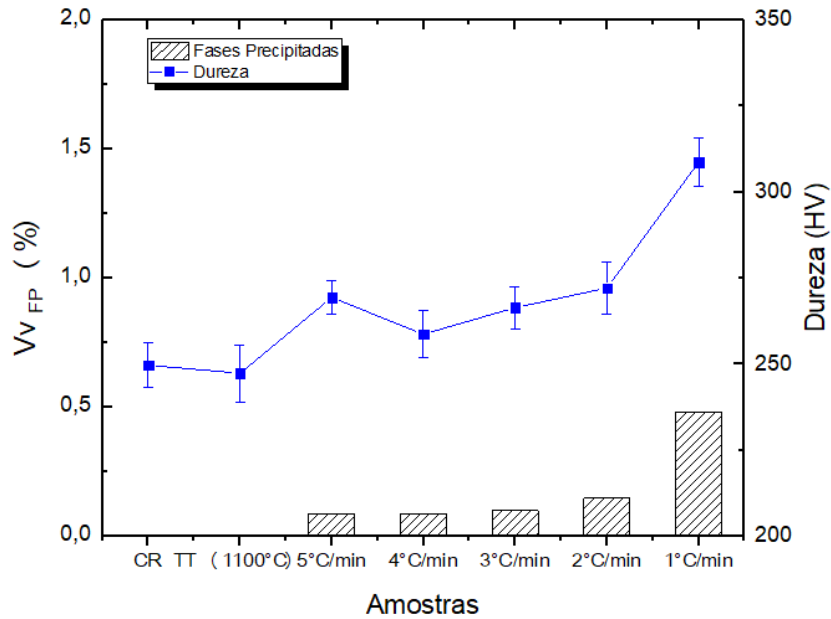


Figura 54. Gráfico da fração volumétrica das fases precipitadas com a dureza nas taxas de resfriamento nas amostras CR e taxas de resfriamento de 5°C/min, 4°C/min, 3°C/min, 2°C/min e 1°C/min .

Com os dados de dureza da amostra CR e ensaiadas, foi realizado um ajuste linear que fornece o coeficiente de determinação ( $R^2$ ). A partir do valor de  $R^2$ , é possível observar que a variância da dureza está relacionada em 95 % com a variância da fase sigma, como apresentado na Figura 55, indicando que o aumento da dureza está diretamente relacionado com o aumento da porcentagem de fase sigma para estas taxas.

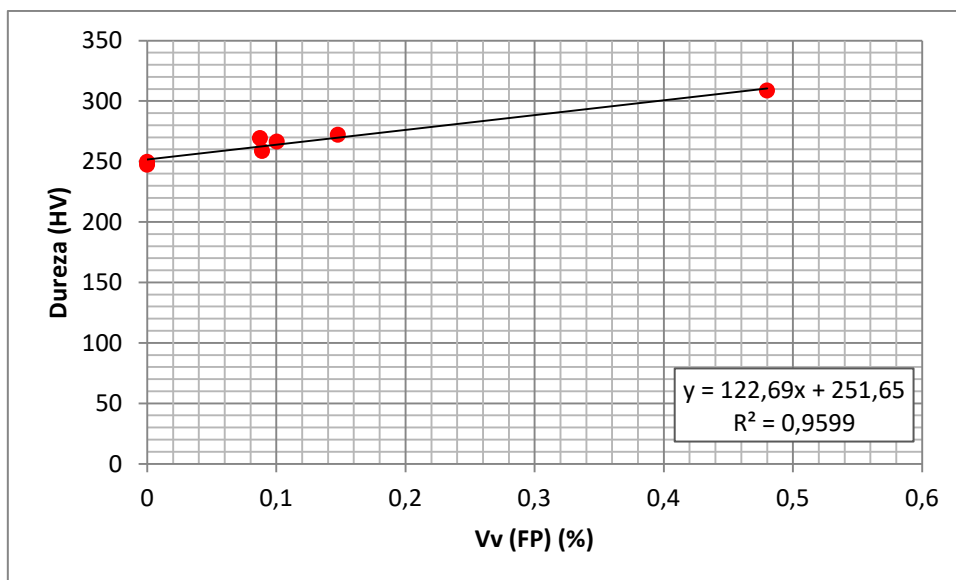


Figura 55. Gráfico identificando a correlação entre fração volumétrica da fase sigma e a microdureza nas amostras CR e taxas de resfriamento de 5°C/min;4°C/min; 3°C/min; 2°C/min e 1°C/min .

## 5.5 Ensaio Eletroquímicos

Na sequência são apresentadas as curvas de polarização obtidas através do ensaio de polarização cíclica. Os ensaios foram realizados na amostra tratada termicamente e amostras as quais sofreram os ciclos térmicos simulados. Acompanhando cada curva são apresentadas as imagens obtidas no MEV das regiões ensaiadas, servindo como auxílio para caracterização eletroquímica.

Em todos os gráficos será possível notar alguns ruídos presentes nas curvas, estes são consequência do próprio potenciostato utilizado. Outro aspecto que será notado se dá logo após o início da transpassivação, onde ocorre a quebra da película passivada. Nessa região há um aumento exponencial da corrente, o que indica o início da corrosão do material, porém o equipamento utilizado não possuiu capacidade de leitura de correntes tão altas, dessa forma, houve um valor de corrente constante apresentado no gráfico. Essa constância se manteve até a inversão do sentido de varredura, onde a corrente medida voltou a um valor dentro da capacidade do equipamento.

Em todos os ensaios realizados observa-se que os valores obtidos com o potencial de circuito aberto, ou seja, os potenciais de corrosão são valores muito próximos.

Nota-se na Figura 56 uma extensa faixa de passivação que se inicia ao passar da região catódica para anódica, tendo como ponto de mudança o potencial de corrosão. Este tipo de comportamento apresentado mostra que a amostra tratada termicamente é resistente à corrosão e que praticamente nenhuma propriedade corrosiva foi perdida.

Com o auxílio de um comando no MEV é capaz de constatar se de fato superfície analisada existe uma depressão, aparecendo em formato gráfico com um pico negativo. É traçada um perfil da topografia. A Figura 57 apresenta a superfície da amostra após o ensaio, onde é possível observar alguns pontos de corrosão por pite. Apesar de o ensaio demonstrar que não houve corrosão, é possível que esta região analisada já apresentasse anterior ao ensaio ser realizado.

A curva de polarização das amostras com as taxas de resfriamento foram estudadas. É possível observar que o comportamento da região passivada se mantém amplo para todas as taxas, Figuras 58, 60, 62, 64 e 66. O aumento exponencial na corrente caracterizado nas curvas mostra a quebra da camada passivada. Nessa região, segundo a literatura, é onde se inicia a formação de pites. Após a inversão do sentido de

varredura ocorre uma diminuição da corrente. Segundo SEDRIKS [54] esta etapa é conhecida como a repassivação dos pites formados, e nesse caso pode explicar o aparecimento de pites nas imagens realizadas, Figuras 59, 61, 63, 65 e 67.

O fenômeno de repassivação foi observado nas amostras resfriadas por 5°C/min e 4°C/min, Figuras 58 e 60. As amostras resfriadas com taxas de 3°C/min, 2°C/min e 1°C/min não apresentaram repassivação, Figuras 62,63 e 64. Avaliando a superfície das amostras nota-se a formação de pontos de pites em todas as superfícies.

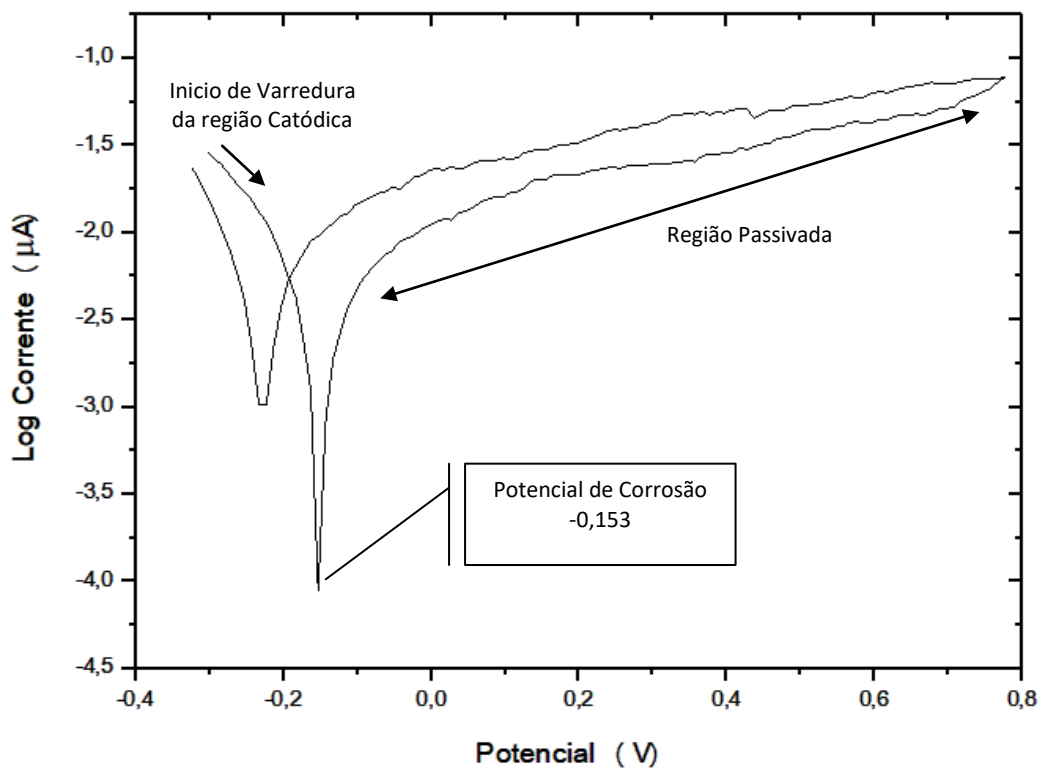


Figura 56. Curva de Polarização – Amostra tratada termicamente a 1100°C.

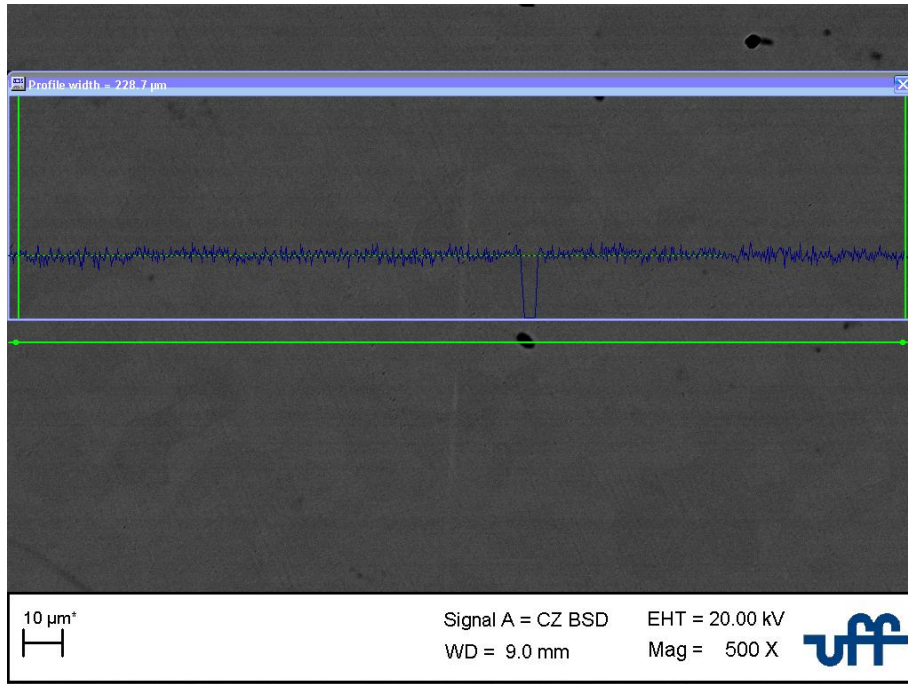


Figura 57. Superfície da amostra tratada termicamente após o ensaio eletroquímico.

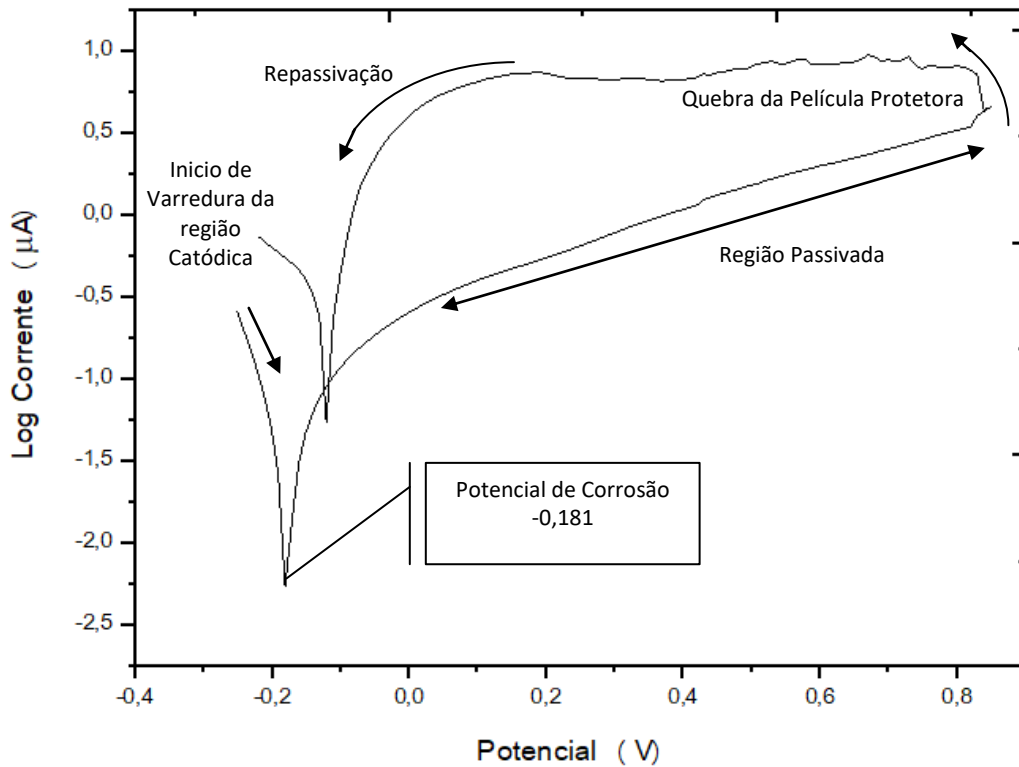


Figura 58. Curva de Polarização – Amostra com taxa de resfriamento 5°C/min.

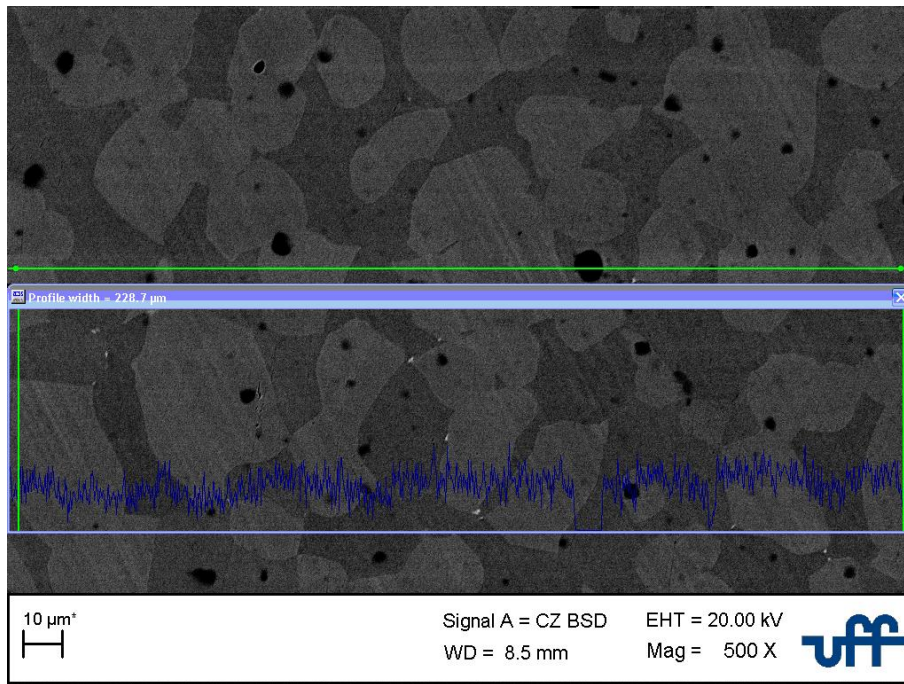


Figura 59. Superfície da amostra com taxa de resfriamento 5°C/min após o ensaio eletroquímico.

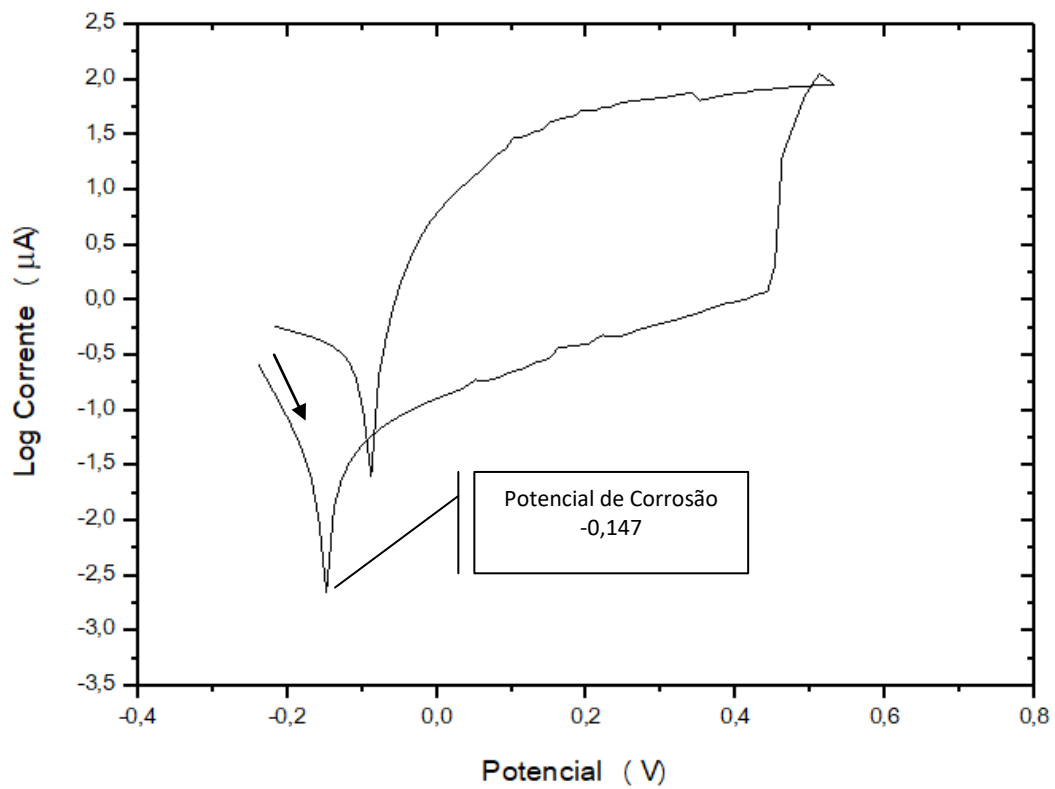


Figura 60. Curva de Polarização – Amostra com taxa de resfriamento 4°C/min.

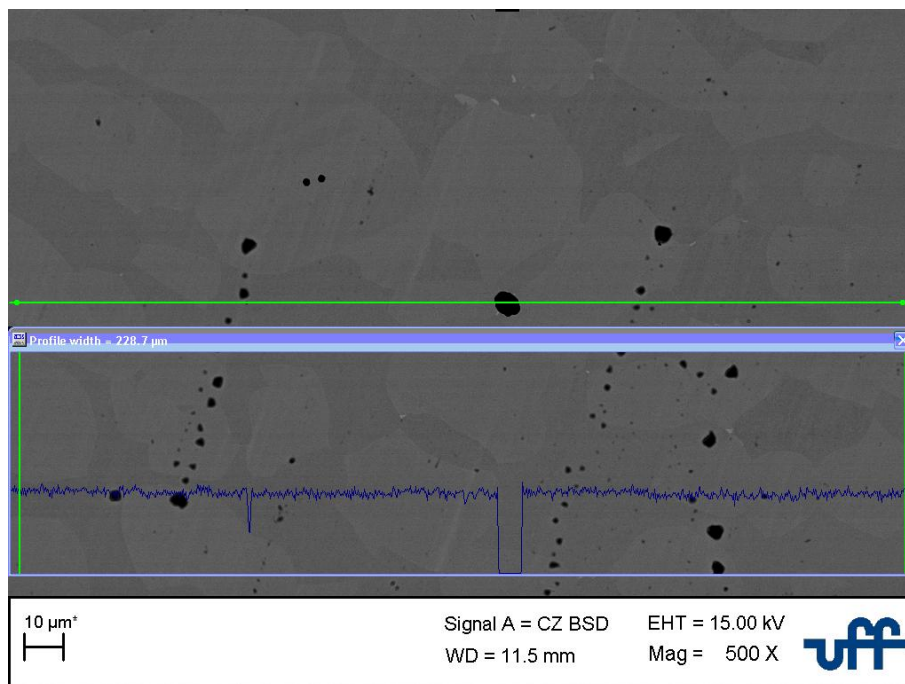


Figura 61. Superfície da amostra com taxa de resfriamento 4°C/min após o ensaio eletroquímico.

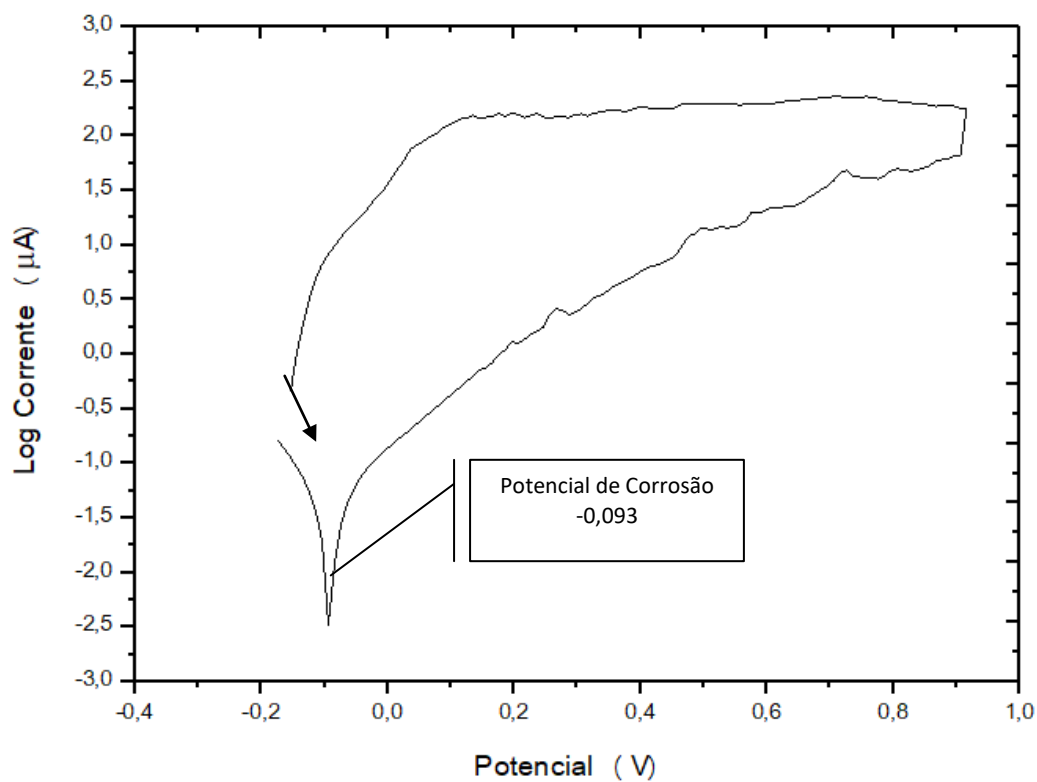


Figura 62. Curva de Polarização – Amostra com taxa de resfriamento 3°C/min.

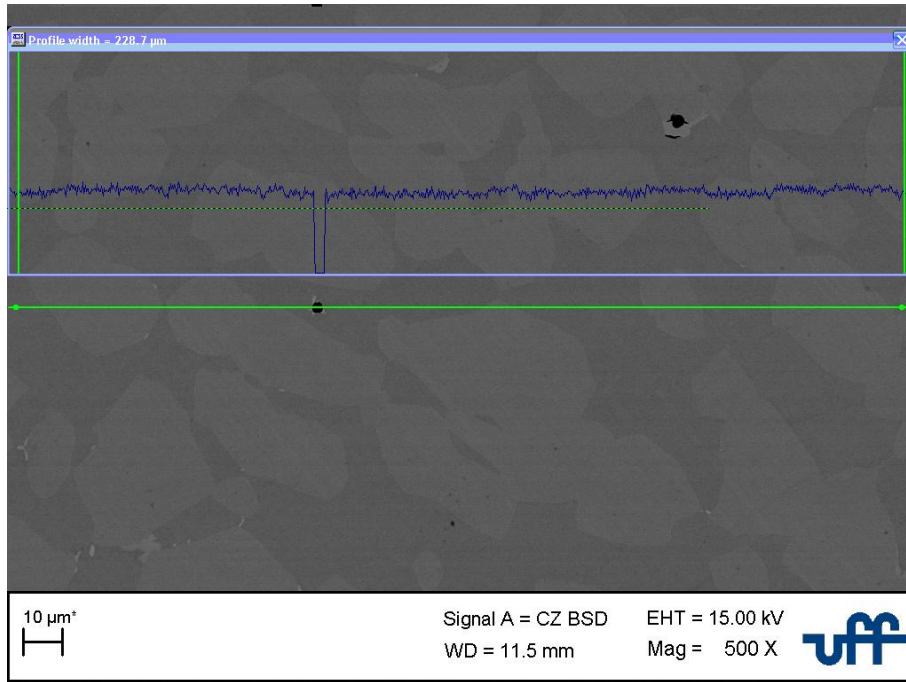


Figura 63. Superfície da amostra com taxa de resfriamento 3°C/min após o ensaio eletroquímico.

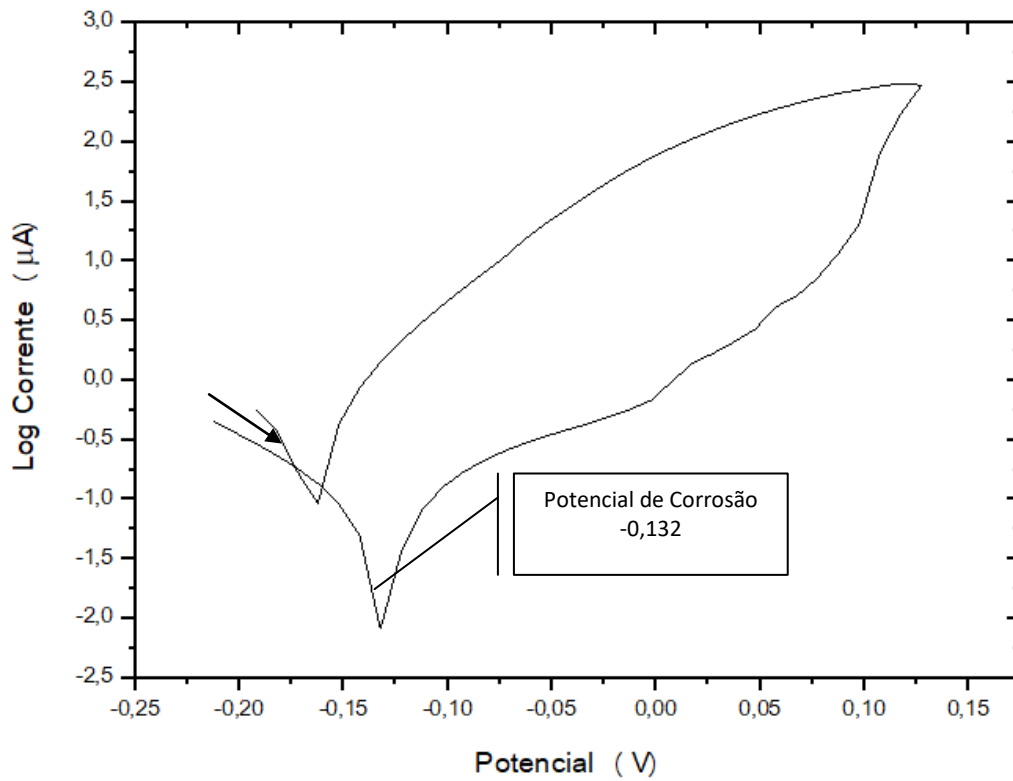


Figura 64. Curva de Polarização – Amostra com taxa de resfriamento 2°C/min.



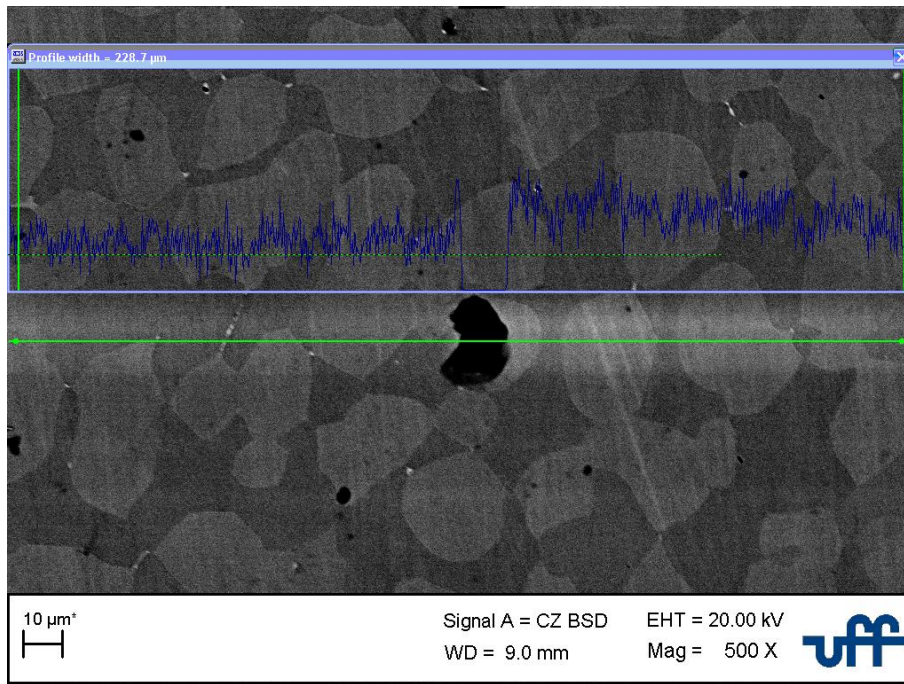


Figura 65. Superfície da amostra com taxa de resfriamento 2°C/min após o ensaio eletroquímico.

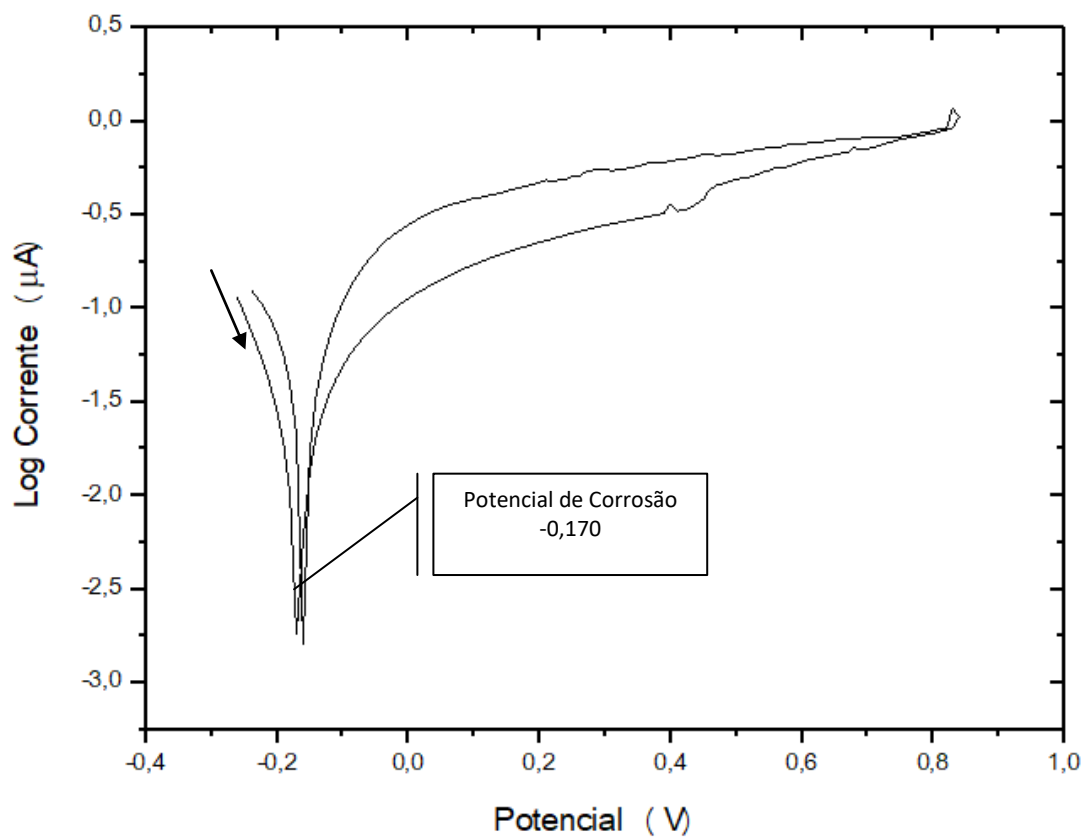


Figura 66. Curva de Polarização – Amostra com taxa de resfriamento 1°C/min.

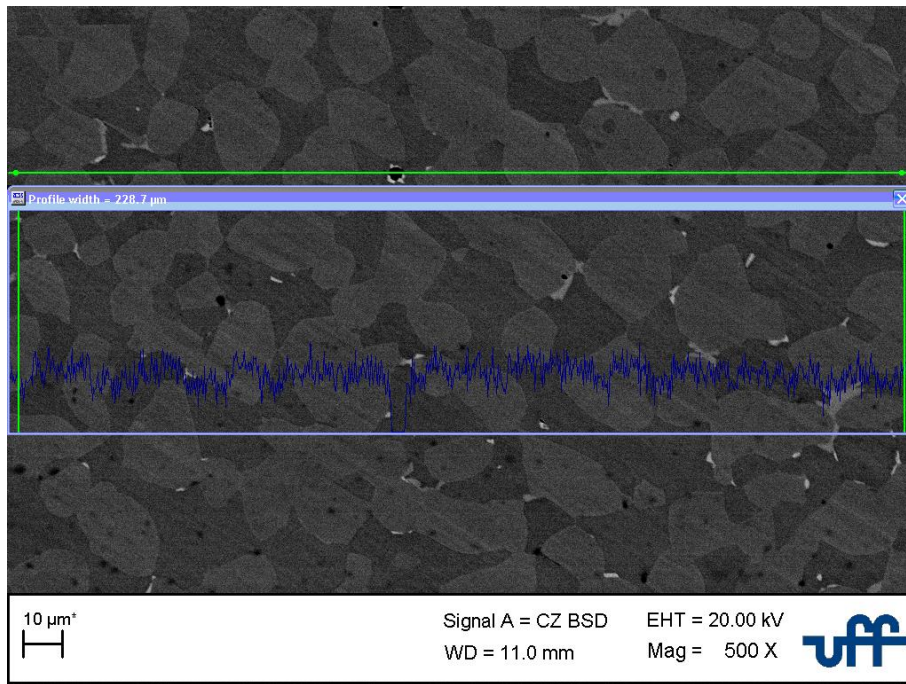


Figura 67. Superfície da amostra com taxa de resfriamento 1°C/min após o ensaio eletroquímico.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho analisou as transformações de fase em condições não isotérmicas para um aço inoxidável duplex. As principais conclusões foram:

- Pelos dados dispostos através da simulação térmica, foi possível notar que o primeiro pico negativo da primeira derivada dos dados dilatométricos das taxas de 4°C/min, 3°C/min e 2°C/min experimentam a mesma transformação de fase. Suas temperaturas seguem um padrão de resfriamento, já que para maiores taxas de resfriamento menores são as temperaturas de pico de transformação.
- Este mesmo conjunto de taxas apresenta um segundo pico negativo de derivada, porém este se situa em uma faixa de temperatura inferior e, não segue o padrão apresentado recorrente no primeiro vale negativo de derivada. Acredita-se que a relação com uma fase formada em menor fração volumétrica pode ocasionar este tipo de efeito.
- As temperaturas de transformação analisadas nestas amostras se encontram na faixa de formação de precipitados intermetálicos como a fase sigma ( $\sigma$ ), representada no primeiro pico negativo e, chi ( $\chi$ ) representada no segundo pico. Sendo estas fases verificadas através do microscópio óptico pela aparência de uma fase precipitada de coloração branca e, que através da análise pela microscopia eletrônica de varredura/EDS foi possível validar o surgimento das fases  $\sigma$  e  $\chi$ .
- A amostra com taxa de 5°C/min apresentou um único pico negativo de primeira derivada, situado numa faixa de baixa temperatura que difere do patamar encontrado no primeiro pico de derivada das taxas citadas anteriormente. Com isso, constatou-se que esta amostra sofreu a transformação de fase similar à do segundo pico das taxas de 4°C/min, 3°C/min e 2°C/min que, foi confirmado por meio da análise pela microscopia eletrônica de varredura/EDS onde se observou a formação da fase  $\chi$ .
- A amostra de 1°C/min também apresentou um único pico negativo de primeira derivada também situado numa faixa de baixa temperatura. Porém, sua análise via microscopia eletrônica de varredura/EDS revelou as fases  $\sigma$  e  $\chi$ . Acreditando-se então que este pico é referente a transformação da fase  $\chi$  e, o

pico referente a fase  $\sigma$  que segundo a literatura ocorreria em um maior estágio de temperatura não foi captado pelo equipamento.

- Nota-se por meio de microscopia óptica que em todas as taxas de resfriamento que a formação das fases precipitadas ocorre nos contornos de grão de ferrita-ferrita e ferrita-austenita.
- Com a redução da taxa de resfriamento tem-se um aumento da fração volumétrica de fases precipitadas presentes, já que o resfriamento ocorre de uma forma lenta favorecendo a difusão dos elementos Cr e Mo da ferrita da matriz para o novo precipitado intermetálico formado.
- Com os resultados de dureza Vickers obtidos concluiu-se que a fração volumétrica das fases precipitadas está correlacionada de forma influente no aumento da dureza e fragilização do aço inoxidável duplex.
- Com os resultados do ensaio de caracterização eletroquímica foi possível observar o fenômeno de repassivação nas amostras de 5°C/min e 4°C/min, já as amostras com as taxas de 3°C/min, 2°C/min e 1°C/min não apresentaram repassivação. Nota-se em todas as superfícies da amostra a formação de pontos de pites.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHARLES, J.; FARIA, R. A. Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: uma revisão incluindo a nova oferta da Arcelormittal. *Publicado nos Anais do IX Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável*, 2008.
- [2] LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. New Jersey: Wiley Interscience, p. 357, 2005.
- [3] MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Aços inoxidáveis duplex e super duplex—obtenção e caracterização. *Revista Fundição e Serviços*, v. 17, n. 169, 2007.
- [4] ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. *Recent Patents on Mechanical Engineering*, v. 1, n. 1, p. 51-57, Jan. 2008. Disponível em: . Acesso em: 29 nov. 2016.
- [5] FONSECA, G. S.; MENDES, P. S. N.; SILVA, A. C.M. Sigma phase: nucleation and growth. *Metals*. v.9, n.1,p. 34, jan. 2019.
- [6] FONSECA G, BARBOSA L, FERREIRA E, XAVIER C, CASTRO J. Microstructural, mechanical, and electrochemical analysis of duplex and superduplex stainless steels welded with the autogenous TIG process using different heat input. *Metals*. v. 7, n. 12, p.538, dez 2017.
- [7] FONSECA, G. S.; OLIVEIRA P. M.; DINIZ M. G.; BUBNOFF D.V.; CASTRO J.A. Sigma phase in superduplex stainless steel: formation, kinetics and microstructural path. *Materials Research*. v. 20, n.1, pg.249-255, nov. 2016.
- [8] GENNARI C, PEZZATO L, PIVA E, GOBBO R, CALLIARI I. Influence of small amount and different morphology of secondary phases on impact toughness of UNS S32205 Duplex Stainless Steel. *Materials Science and Engineering A.*, vol.729, pg. 149-156, 2018.
- [9] SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R. Kinetic study to predict sigma phase formation in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*.v.47,n.4, pg.1554-1565, 2016.
- [10] SATHIRACHINDA, N.; PETTERSSON, R.; PAN, J. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. *Corrosion Science*, v.51, n.8, pg.1850-1860, 2009.
- [11] ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization*, vol.60, n.11, pg.1214-1219, 2009.
- [12] MAGNABOSCO R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. *Materials research*, v. 12, p. 321-327, 2009.
- [13] CALLIARI I, ZANESCO M, RAMOUS E. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. *Journal of Materials Science*. v. 41, n.22, pg. 7643-7649, 2006..

- [14] DOBRANSZKY, J.; SZABO, P.J.; BERECZ, T.; HROTKO, V.; PORTKO, M. Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, v.59, pg. 1781-1788,2004.
- [15] VILLANUEVA, D.M.E.; JUNIOR, F.C.P.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. *Materials Science and Technology*. v. 22(9), pg.1098-1104, 2006.
- [16] ELMER, J. W., PALMER T. A., SPECHT E. D. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels using In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 38, n. 3, p. 464–475, 2007.
- [17] BADJI R, BOUABDALLAH M, BACROIX B, KAHLOUN C, BELKESSA B, MAZA H. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Characterization*. v. 59(4), pg.447-453, 2008.
- [18] FAN K, LIU F, MA YZ, YANG GC, ZHOU YH. Modeling of  $\sigma$ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel using an analytical soft impingement treatment. *Materials Science and Engineering A*. v. 527(18-19), pg. 4550-4553, 2008.
- [19] PADILHA AF, RIOS PR. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. *ISIJ International*. v. 42(4), pg. 325-327, 2002.
- [20] MITTEMEIJER E. J. Analysis of the kinetics of phase transformations. *J Mater Sci*, v. 27, p. 3977-3987, 1992.
- [21] KIM Y. Phase transformation in cast duplex stainless steels [thesis]. Ames: Iowa State University; 2004.
- [22] KIM, Y.-J.; CHUMBLEY, L.S.; GLEESON B. Continuous Cooling Transformation in Cast Duplex Stainless Steels CD3MN and CD3MWCuN, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 17, p. 234-239, 2007.
- [23] RIVOLTA, B.; GEROSA, R.; TAVASCI, F. The dilatometric technique for studying sigma phase precipitation kinetics in F55 steel grade. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 132, p. 869–877, 2018.
- [24] DAMIN, K. V. S.; GENEROSO, D. J. ; NETO, F. C. Aços inoxidáveis duplex: uma breve visão. *Revista Liberato*, v. 18, n. 29, p. 01-132, 2017.
- [25] MODENESI, P. Soldabilidade de algumas ligas metálicas. Disponível em <<http://demet.eng.ufmg.br/wp-content/uploads/2012/10/soldabilidade.pdf>> Acesso em 11 de maio 2017.
- [26] SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo Comparativo entre os Aços Inoxidáveis Dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. *Revista de Minas*, Ouro Preto, v.60, n.1, p.175-181, 2007.
- [27] OLSSON, J, SNIS, M. Duplex – A new generation of stainless steels for desalination plants. *Desalination*, v. 205, p. 104-113, 2007.

- [28] PADILHA, A. F.; AGUIAR, D. J. M.; PLAUT, R. L. Duplex stainless steels: a dozen of significant phase transformation. *Defect and Diffusion Forum*, Switzerland, Trans Tech Publications, v. 322, p. 163-174, 2012.
- [29] NILSSON, J. O. Super Duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.
- [30] BARBOSA, L. O. R. ; FONSECA, G. S.; XAVIER, C. R. ; FERREIRA, E. A. Characterization Electrochemical Duplex Steel UNS S31803 Welded By TIG Autogenous. *IOSR JOURNAL OF MECHANICAL AND CIVIL ENGINEERING*, v. 14, p. 97-101, 2017.
- [31] NILSSON, J.O. The physical metallurgy of duplex stainless steel. In: Conference duplex stainless steel 97. Proceedings. p 73-82, The Netherlands, 1997.
- [32] NUNES, E. B., *Propriedades Mecânicas e Caracterização Microestrutural na Soldagem do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 (SAF 2205)*. Dissertação (Mestrado). – Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 2009.
- [33] SANTOS, D. C. *Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C*. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos-SP, 2013.
- [34] CALLIARI, I, *et al.* Investigation of secondary phases effect on 2205 DSS fracture toughness. *La metallurgia italiana*. Lulio – p. 5-8, 2008.
- [35] MAGNABOSCO, R. *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo - SP, 2001.
- [36] LONDOÑO, A. J. R. *Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex*. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 1997.
- [37] CHEN, T. H., WENG, K. L., YANG, J. R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering*, v. A338, p. 259 – 270, 2002.
- [38] SIEURIN, H., SANDSTROM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. *Materials Science & Engineering*, v. A444, p. 271-276, 2006.
- [39] HUANG, C.S., SHIH, C.C. Effects of nitrogen and high temperature aging on sigma phase precipitation of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering*, v. A402, p. 66-75, 2005.
- [40] SOUZA JR., C.M., ABREU, H.F.G., TAVARES, S.S.M., REBELLO, J.M.A. The sigma phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: texture aspects. *Materials characterization*, v. 59, p. 1301-1306, 2007.

- [41] WAGNER, G. H.; ZWILLING, G. On the characterization of sensitized high alloy chromium nickel steels by potentiostatic etching in the active region. *Pract. Met.* v. 21, p. 190-9, 1984.
- [42] POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization*, v. 58, p. 65-71, 2007.
- [43] GIRALDO, C. P. S. *Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis dúplex*. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2001.
- [44] OLIVEIRA, R. G. *Produção e reciclagem de aços inoxidáveis*. Monografia - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2009.
- [45] MODENESI, P. J. *Soldagem de ligas metálicas*. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Minas Gerais, 2001. 28 p.
- [46] KIM, Y.-J.; CHUMBLEY, L.S.; GLEESON B. Determination of Isothermal Transformation Diagrams for Sigma-Phase Formation in Cast Duplex Stainless Steels, *Metall. Trans. A*, v. 35A, p 3377–3386, 2004.
- [47] RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. *Transformações de fase*. São Paulo, SP: Artliber, 2007. 215p.
- [48] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. *Phase transformations in metals and alloys*. Chapman & Hall, 2 ed., 1992. 528 p.
- [49] ZHAO, J. –C.; NOTIS, M. R. Continuous cooling transformation kinetics versus isothermally ... of experimental observations. *Materials Science and Engineering R*, v. 15, p. 135-208, 1995.
- [50] ZHANG, Z.; FARRAR, R. A. *An Atlas of Continuous Cooling Transformation (CCT) Diagrams Applicable to Low Carbon Low Alloy Weld Metals*, London, UK, Institute of Materials, 1995.
- [51] JUNIOR, F. C. P.; REICK, W. ; PADILHA, A. F. Estudo Comparativo entre a Precipitação da Fase Sigma em um Aço Inoxidável Superferrítico e em um Aço Inoxidável Dúplex. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, v. 14, 2000, São Pedro - SP.
- [52] SANTOS, R. G. *Transformações de fases em Materiais Metálicos*. São Paulo, Fundação de Desenvolvimento da Unicamp - Funcamp (UNICAMP), 2017. 432 p.
- [53] ANDRÉS, C. G.; CABALLERO, F.G.; CAPDEVILA, C. ; ÁLVAREZ L.F. Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels. *Materials Characterization*, v. 48, n. 1, p. 101-111, 2002.
- [54] SAMUEL JOSÉ CASARIN *Caracterização da temperabilidade de um aço C-Mn microligado ao Boro, através de dilatométrica e curvas de transformações de fases por*



*resfriamento contínuo* . Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Área Interunidades EESC - IFSC – IQSC. Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 1996.

[55] SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steel. John Wiley. New York, 1996. Cap 1.

[56] CIENTÍFICO. Corrosão: o micro universo de destruição. Disponível em: <<http://moreedu.vilabol.uol.com.br/cientifico.htm>>. Acesso em 20 dez 2019.

[57] GENTIL, Vicente. Corrosão. 4ª edição, Rio de Janeiro, 2005.

[58] GALVELE, J.R. Pitting corrosion (J.C.Scully, ed.) Treatise on Materials Science and Technology, New York: Academic Press., v. 23, p. 1 – 53, 1983.

[59] ISAACS, H. S. et al. Advances in localized corrosion. NACE. Houston, Texas, p. 393, 1990.

[60] PISTORIUS, P. C., BURSTEIN, G. T. Phil. Trans. Roy. SOC. Lond. series A, 341, 531, 1992.

[61] DEXTER, S.C. Localized corrosion. In Corrosion, v. 13, ASM International, p.104, 1987.

[62] FONTANA, M.G. Corrosion engineering. McGraw-Hill Book Company, p. 282, 1986.

[63] EDELEANU, C. The potentiostat as a metallographic tool. Journal of the iron and steel institute. abr. p. 482-8, 1957.

[64] EDELEANU, C. A potentiostat technique for studying the acid resistance of alloy steels. Journal of the iron and steel institute. fev. p. 122-32, 1958.

[65] CIHAL, V. PRAZAK, M. Corrosion and metallographic study of stainless steels using potentiostatic techniques. Journal of the iron and steel institute. dez. p. 360-7. 1959.

[66] HABRAKEN DeBROUWER De ferri metalografia I CNRM, Bruxeles : Presses Academiques Europeennes, S. C. p. 111-4, 1968.

[67] STANSBURY, E. E. Potentiostatic etching. IN: METALS Handbook 9. ed. Metals Park : ASM, v. 9: Metallography and microstructures p.143-7, 1985.

[68] SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. Corrosion n. 7 v. 42 jul. p. 376-89, 1986.

[69] POTGIETER, J. H. Influence of  $\sigma$  phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. British corrosion journal v. 27 n. 3 p. 219-23, 1992.

[70] FARBER, L. *Estatística aplicada*. Ed. Pearson – 4a ed. São Paulo, 2010.527 p.

