

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EFEITO DO ENVELHECIMENTO EM BAIXA TEMPERATURA NAS  
PROPRIEDADES DE AÇOS INOXIDÁVEIS LEAN DUPLEX

Rodrigo da Silva

São Carlos  
2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO EM BAIXA TEMPERATURA NAS  
PROPRIEDADES DE AÇOS INOXIDÁVEIS LEAN DUPLEX**

Rodrigo da Silva

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sebastião Elias Kuri

Co-orientador: Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos  
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586e Silva, Rodrigo da  
Efeito do envelhecimento em baixa temperatura nas  
propriedades de aços inoxidáveis lean duplex /  
Rodrigo da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
82 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Aço inoxidável lean duplex. 2. Envelhecimento  
térmico. 3. Corrosão. I. Título.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à Deus, que me abençoou por mais esta benção em minha vida, à minha família e amigos

## **VITAE DO CANDIDATO**

Licenciado em Química pela UFSCar (2013)

Técnico em Química pelo colégio Diocesano La Salle (2007)



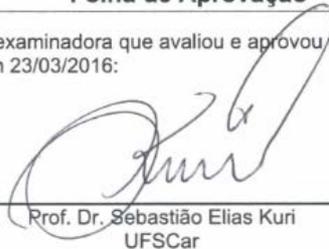


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rodrigo da Silva, realizada em 23/03/2016:



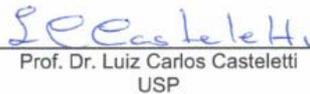
---

Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri  
UFSCar



---

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa  
UFSCar



---

Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti  
USP



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri e Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere pela orientação, ideias fornecidas, apoio e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Corrosão – Prof. Munir Rachid, Cristie Luis Kugelmeier, Guilherme dos Santos Vacchi, Felipe Sverzut Baroni, Maria Eurenice Cronemberger e Silvia Midori Higa, por todo apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Conrado Afonso Ramos e a amiga Mariana dos Reis Silva pela amizade em primeiro lugar, e por todo apoio nas análises de microscopia eletrônica de transmissão no decorrer deste trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa-UFSCar), pela colaboração e por todo conhecimento fornecido para realização desse trabalho.

Aos técnicos Rover Belo e José Luiz dos Santos, por toda colaboração, paciência e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) e à Comissão de Pós-Graduação CPG-CEM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A empresa Outokumpu Stainless AB, pelo material fornecido para a realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.



## RESUMO

Neste trabalho, as propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços *lean duplex* (AILD) 2101 e 2404 envelhecidos a 475 °C por até 2000 h foram avaliadas, e os resultados obtidos foram comparados com o aço inoxidável duplex (AID) padrão 2205. As mudanças microestruturais foram analisadas por meio de microscopia ótica (MO), difração de raios X (DRX), medidas por ferritoscópio e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As propriedades mecânicas foram avaliadas com base em medidas de microdureza Vickers e ensaios de impacto Charpy. A resistência à corrosão foi avaliada por testes de reativação eletroquímica potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR), polarização anódica em solução de NaCl 3,5% e ensaios de imersão em solução de cloreto férrico. As análises em microscópio ótico e difração de raios X das amostras solubilizadas e envelhecidas por 2000 h dos materiais estudados não revelaram nenhuma alteração microestrutural em função do envelhecimento térmico. No entanto, as medidas por ferritoscópio mostraram uma diminuição na permeabilidade magnética da ferrita com o prolongamento do tempo de envelhecimento por 2000 h. As análises de MET das amostras envelhecidas por 2000 h mostraram que a formação da fase  $\alpha'$  ocorre em todos os materiais. No entanto, a precipitação da fase G é muito maior no AID 2205. As medidas de dureza indicaram que o efeito endurecedor provocado pela formação da fase  $\alpha'$  é maior no AID 2205. Os ensaios de impacto revelaram que o AILD 2404 possui a menor propriedade de tenacidade ao impacto das ligas estudadas em função do envelhecimento térmico. Os resultados de DL-EPR mostraram que o AILD 2101 apresenta o maior grau de empobrecimento em Cr com o envelhecimento por 2000 h. As medidas de polarização anódica dos materiais estudados revelaram que o envelhecimento térmico por 2000 h promove uma diminuição nos  $E_{\text{pite}}$ , causando um aumento na densidade e no tamanho dos pites. Os ensaios de imersão em solução de cloreto férrico mostraram uma maior taxa de corrosão para o AID 2205 em função do tempo de envelhecimento por 2000 h. Palavras-chave: aço inoxidável lean duplex, envelhecimento térmico, corrosão.



## EFFECT OF AGING AT LOW TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF LEAN DUPLEX STAINLESS STEEL

### ABSTRACT

In this work, the mechanical and corrosion properties of two lean duplex steels (LDSS) 2101 and 2404 aged at 475 °C for up to 2000 h were assessed, and the obtained results were compared with the standard duplex stainless steel (DSS) 2205. The microstructural changes were analyzed by means of optical microscopy (OM), X ray diffraction (XRD), measured by ferritescope and transmission electron microscopy (TEM). The mechanical properties were assessed based on Vickers microhardness measurements and Charpy impact tests. The corrosion resistance was assessed by double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR), anodic polarization in 3.5% NaCl solution and immersion tests in ferric chloride solution. The analysis by optical microscope and X ray diffraction of the samples solution treated and aged for 2000 h of the studied materials do not reveal microstructural change as a function of thermal aging. However, the measurements by ferritescope show a decrease in magnetic permeability of the ferrite with the extension of aging time for 2000 h. TEM analysis of the samples aged for 2000 h show that the formation of  $\alpha'$  phase occurs in all materials. However, precipitation of G phase is much greater in the AID 2205. Hardness measurements show that the hardening effect caused by the formation of  $\alpha'$  phase is higher in DSS 2205. On the other hand, impact tests show that the LDSS 2404 has the smaller impact toughness property of the studied alloys as a function of thermal aging. DL-EPR results show that the LDSS 2101 has the greater degree of Cr depletion with aging for 2000 h. Anodic polarization measurements of the materials studied show that the thermal aging for 2000 h promotes a decrease in  $E_{pit}$ , causing an increase in the density and size of pits. Immersion tests in ferric chloride solution showed a higher corrosion rate for the DSS 2205 as a function of aging time for 2000 h

Keywords: lean duplex stainless steel, thermal aging, corrosion.



## PUBLICAÇÕES

SILVA, R.; BARONI, L. F. S.; SILVA, M. B. R.; Afonso, C. R. M. Kuri, S. E. Della Rovere, C. A. Effect of thermal aging at 475 °C on the properties of lean duplex stainless steel 2101. **Materials Characterization**, v. 114, p. 211-217, 2016.

SILVA, R.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E. Effect of thermal aging at low temperature on the mechanical properties and corrosion resistance of LDX 2404 duplex stainless steel. (Artigo aceito para publicação na revista **Materials Science Forum**)

SILVA, R.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E.; BARONI, L. F. S.; AFONSO, C. R. M. Effect of precipitation of the alpha phase line ( $\alpha'$ ) in the resistance to localized corrosion of lean duplex stainless steel UNS S32101. In: XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat). **Anais.....** Rio de Janeiro – RJ. Outubro, 2015.

SILVA, R.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E. Efeito do envelhecimento térmico em baixa temperatura sobre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão do aço inoxidável duplex LDX 2404. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat). **Anais.....** Cuiabá - MT. Novembro, 2014.

SILVA, R.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E. Avaliação da resistência à corrosão e propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex LDX 2404 envelhecido termicamente em baixa temperatura. In: INTERCORR. **Anais.....** Fortaleza – CE. Maio, 2014.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVO .....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Aços inoxidáveis duplex .....	5
3.2 Microestrutura de aços inoxidáveis duplex.....	6
3.3 Envelhecimento de aços inoxidáveis duplex .....	12
3.4 Resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex .....	17
3.4.1 Corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex.....	19
3.5 Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex .....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
4.1 Materiais.....	27
4.2 Caracterização Microestrutural.....	28
4.2.1 Microscopia Ótica (MO).....	28
4.2.2 Difração de raios X (DRX) e medidas do ferritoscópio .....	28
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	29
4.3 Ensaio Mecânicos .....	29
4.4 Ensaio Eletroquímicos .....	30
4.4.1 Reativação eletroquímica potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) .....	32
4.4.2 Polarização anódica .....	32
4.5 Ensaio de imersão em solução de cloreto férrico (FeCl <sub>3</sub> ).....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35

5.1 Caracterização Microestrutural.....	35
5.2 Ensaio Mecânico .....	43
5.3 Ensaio Eletroquímico .....	49
5.4 Ensaio de imersão em solução de cloreto férrico (FeCl <sub>3</sub> ).....	65
6 CONCLUSÕES .....	69
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	71
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Detalhes de algumas das várias fases e precipitados que podem se formar nos aços inoxidáveis.....	13
Tabela 4.1 Composição química das ligas (% em peso). .....	27
Tabela 5.1 Composição química (% em peso) obtida por EDS do precipitado na matriz ferrítica dos materiais estudados.....	43
Tabela 5.2 Composição química (% em peso) nas fases ferrita e austenita das amostras solubilizadas do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205, obtida por EDS. ....	62
Tabela 5.3 Valores calculados do PRE das fases ferrita e austenita das amostras solubilizadas do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205. ....	63



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Isopleta do sistema Fe-Ni-Cr contendo 65% de Fe.....	6
Figura 3.2 Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis com relação às faixas de composição química para obtenção de microestruturas ferríticas, martensíticas, austeníticas e austeno/ferríticas. ....	8
Figura 3.3 Classificação de aços inoxidáveis com relação ao PREN .....	11
Figura 3.4 Diagrama esquemático de fases que podem vir a precipitar nos aços inoxidáveis duplex.....	12
Figura 3.5 Diagrama TTT para precipitação de fase $\alpha'$ .....	16
Figura 3.6 Influência da temperatura no limite de escoamento de aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e AIDs.....	24
Figura 4.1 Corpos de prova utilizados no ensaio de impacto Charpy. ....	30
Figura 4.2 (a) Vista esquemática da célula eletroquímica e (b) eletrodo de trabalho utilizado na realização dos ensaios.....	31
Figura 4.3 Sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos. ....	31
Figura 4.4 Corpos de prova utilizados no ensaio de imersão em solução de $\text{FeCl}_3$ .....	33
Figura 5.1 Micrografias óticas típicas das amostras solubilizadas: (a) AILD 2101, (b) AILD 2404 e (c) AID 2205.....	36
Figura 5.2 Espectros de DRX das amostras solubilizadas e envelhecidas termicamente a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2404 e (c) AID 2205. ....	37
Figura 5.2 (continuação) Espectros de DRX das amostras solubilizadas e envelhecidas termicamente a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2404 e (c) AID 2205.....	38
Figura 5.3 Efeito do envelhecimento térmico no teor de ferrita do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205 (c) medido por ferritoscópio.....	40
Figura 5.4 Imagens de MET do AILD 2101 envelhecido a 475 °C por 2000 h: (a) interface ferrita/austenita e (b) matriz ferrítica.....	41
Figura 5.5 Imagens de MET do AILD 2404 envelhecido a 475 °C por 2000 h: (a) interface ferrita/austenita e (b) matriz ferrítica.....	42

Figura 5.6 Imagens de MET do AID 2205 envelhecido a 475 °C por 2000 h: (a) interface ferrita/austenita e (b) matriz ferrítica.....	42
Figura 5.7 Efeito do tratamento de envelhecimento sobre os valores de microdureza das fases ferrita e austenita: (a) AILD 2101, (b) AILD 2404 e (c) AID 2205.....	44
Figura 5.7 (continuação) Efeito do tratamento de envelhecimento sobre os valores de microdureza das fases ferrita e austenita: (a) AILD 2101, (b) AILD 2404 e (c) AID 2205.....	45
Figura 5.8 Energia absorvida durante ensaio de impacto Charpy em função do tempo de envelhecimento a 475 °C por até 2000 h para o AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205.....	47
Figura 5.9 MEV da superfície de fratura do AILD 2101 após ensaio de impacto: (a) solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.....	48
Figura 5.10 MEV da superfície de fratura do AILD 2404 após ensaio de impacto: (a) solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.....	48
Figura 5.11 MEV da superfície de fratura do AID 2205 após ensaio de impacto: (a) solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.....	49
Figura 5.12 Curvas de DL–EPR obtidas a partir das amostras solubilizada e envelhecida a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2101 e (C) AID 2205.....	50
Figura 5.12 (continuação) Curvas de DL–EPR obtidas a partir das amostras solubilizada e envelhecida a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2101 e (C) AID 2205.....	51
Figura 5.13 Efeito do envelhecimento térmico sobre o grau de empobrecimento em Cr ( $(Q_r/Q_a) \times 100$ ) para o AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205.....	53
Figura 5.14 MEV do aspecto superficial do AILD 2101 após ensaio de DL-EPR: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida a 475 °C por 2000 h.....	56
Figura 5.15 MEV do aspecto superficial do AILD 2404 após ensaio de DL-EPR: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida a 475 °C por 2000 h.....	56
Figura 5.16 MEV do aspecto superficial do AILD 2205 após ensaio de DL-EPR: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida a 475 °C por 2000 h.....	57

Figura 5.17 Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% obtidas a partir das amostras solubilizada e envelhecida a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2101 e (C) AID 2205. ....	58
Figura 5.17 (continuação) Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% obtidas a partir das amostras solubilizada e envelhecida a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2101 e (C) AID 2205. ....	59
Figura 5.18 Valores médios de $E_{p_{ite}}$ obtidos a partir das curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% para o AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205. ....	60
Figura 5.19 MEV do aspecto superficial do AILD 2101 após ensaios de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h. ....	64
Figura 5.20 MEV do aspecto superficial do AILD 2404 após ensaios de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h. ....	64
Figura 5.21 MEV do aspecto superficial do AID 2205 após ensaios de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h. ....	65
Figura 5.22 Taxa de corrosão em função do tempo de envelhecimento a 475 °C por 200 h em solução de cloreto férrico do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205. ....	66
Figura 5.23 MEV do aspecto superficial do AILD 2101 após ensaio de imersão em solução de cloreto férrico: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h. ....	67
Figura 5.24 MEV do aspecto superficial do AILD 2404 após ensaio de imersão em solução de cloreto férrico: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h. ....	68
Figura 5.25 MEV do aspecto superficial do AID 2205 após ensaio de imersão em solução de cloreto férrico: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h. ....	68



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

### Letras latinas e abreviações

AID aço inoxidável duplex

AILD aço inoxidável lean duplex

AOD descarburização por sopro combinado de oxigênio e argônio

CCC estrutura cúbica de corpo centrado

DL-EPR reativação eletroquímica potenciocinética de ciclo duplo

DRX difração de raios X

$E_{\text{corr}}$  potencial de corrosão

$E_{\text{pite}}$  potencial de pite

ECS eletrodo de referência de calomelano saturado

MDD miligrama decímetro dia

MET microscopia eletrônica de transmissão

MEV microscopia eletrônica de varredura

### Letras gregas

$\alpha$  fase ferrítica

$\alpha'$  fase alfa linha rica em Cr

$\gamma$  fase austenítica

$\gamma_2$  austenita secundária

$\varepsilon$  fase épsilon rica em Cu

$\pi$  fase pi

$\sigma$  fase sigma

$\tau$  fase tau

$\chi$  fase chi



## 1 INTRODUÇÃO

Devido à grande gama de aplicações nas quais os aços inoxidáveis duplex (AIDs) têm sido utilizados, estes aços inoxidáveis se tornaram de suma importância para diversos segmentos da indústria, tais como: indústrias químicas, petroquímicas, de geração de energia e de alimentos. Sua vasta aplicabilidade se deve à combinação de excelentes propriedades mecânicas aliadas a uma alta resistência à corrosão. A elevada resistência à corrosão é proveniente de um alto teor de Cr associado a adições substanciais de Mo e N, que aumentam a estabilidade do filme passivo e têm um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão localizada, especialmente na corrosão por pites e frestas em ambientes industriais e marinhos.

Os AIDs exibem propriedades ótimas quando sua microestrutura é composta de quantidades aproximadamente iguais de ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) e não há outras fases terciárias presentes. Entretanto, quando estes aços são empregados em temperaturas de 300 a 1000 °C, ficam sujeitos à precipitação de diversas fases que prejudicam seriamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão.

Estes aços têm sido utilizados como uma alternativa para substituição dos aços inoxidáveis austeníticos em aplicações que exigem elevadas resistências mecânica e corrosão. Além disso, o elevado custo do níquel tornou esta classe de aço inoxidável economicamente atraente, uma vez que o teor de níquel presente em aços inoxidáveis austeníticos é elevado quando comparado aos AIDs.

Recentemente foram desenvolvidos AIDs contendo menores teores de níquel que os AIDs convencionais, esta nova classe é denominada de aços inoxidáveis *lean* duplex (AILD). Para estabilizar a fase austenítica na microestrutura duplex destas ligas, o baixo teor de Ni é compensado por um aumento nas quantidades de Mn e N. O teor de Mo também é significativamente reduzido para limitar a precipitação de fases deletérias nestes aços.

A literatura indica que tratamentos térmicos de curto prazo na faixa de 400 – 475 °C podem ser utilizados para melhorar a resistência ao desgaste e a

dureza nos AIDs, devido ao endurecimento da ferrita, que é ocasionado pela precipitação da fase  $\alpha'$  ou G. Por outro lado, tratamentos térmicos prolongados nesta faixa de temperatura diminuem a resistência à corrosão, a ductilidade e a tenacidade destes aços.

Deve ser mencionado que existem muitos trabalhos já publicados sobre os efeitos do tratamento térmico e da precipitação de fases em temperaturas baixas (300 – 500 °C) nas propriedades mecânicas e de corrosão dos AIDs comumente utilizados, como o AID 2205 (UNS S32205), AID 2304 (UNS S32304) e AID 2507 (UNS S32507). Porém pouca informação está disponível sobre influência do envelhecimento térmico prolongado a 475 °C sobre as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão de aços inoxidáveis lean duplex. Deste modo, os fatores citados acima são a motivação para o desenvolvimento deste trabalho.

## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do envelhecimento térmico a 475 °C por até 2000 h sobre as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão de aços inoxidáveis *lean* duplex comparando-as com um aço inoxidável duplex padrão 2205.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica feita sobre o assunto proposto ao trabalho. Inicialmente são descritos os detalhes do desenvolvimento dos AIDs, a presença da microestrutura bifásica nestas ligas e sua evolução para as demais classes com relação a resistência à corrosão localizada. Posteriormente, é abordado o efeito do tratamento térmico e da precipitação de fases em temperaturas de (300 a 1000 °C) na resistência à corrosão e propriedades mecânicas.

#### 3.1 Aços inoxidáveis duplex

Os AIDs são materiais de engenharia de grande importância tecnológica, devido a sua atrativa combinação de propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão (corrosão generalizada, frestas, pites, intergranular e sob tensão) [1,2].

A palavra duplex se refere a materiais que apresentam duas fases com frações volumétricas aproximadamente iguais em uma liga. Esta estrutura de composição Fe-Ni-Cr foi descrita pela primeira vez por Bain e Griffiths em 1927 [3]. Embora, somente na década de 1930 tornou-se economicamente disponível com a produção industrial e de pesquisa realizada na Suécia, França e Estados Unidos. Porém, a inexistência de processos adequados na época para produzir uma fração equilibrada de austenita/ferrita e a impossibilidade da adição de nitrogênio na liga, não permitia que esta classe fosse qualificada como material de engenharia, tendo sua fabricação limitada a fundidos e possíveis forjados. Somente no início dos anos de 1970, surgiu a classe duplex com baixo teor de carbono, aliada a altos teores de cromo (Cr) e nitrogênio (N), e um apropriado balanço de austenita/ferrita, como resultado da inserção do processo AOD (descarburação por sopro combinado de oxigênio e argônio). A primeira classe comercial foi desenvolvida pelo alemão produtor de aço Krupp e denominada como AID 2205 [4].

Devido à vasta aplicabilidade destas ligas, que é resultado da excelente combinação de resistência mecânica, resistência à corrosão, baixo teor de níquel (elemento de elevado custo), soldabilidade e tenacidade, estes aços são frequentemente usados em indústrias químicas, petroquímicas, marinhas, de geração de energia e alimentos, indústrias nucleares, óleo e indústrias de papel [4–9].

### 3.2 Microestrutura de aços inoxidáveis duplex

A microestrutura bifásica presente nos AIDs é oriunda da mistura das fases ferrita e austenita em frações volumétricas aproximadamente iguais. Deste modo, um controle rigoroso de composição química é necessário para que ocorra um balanço correto de elementos de liga estabilizadores de ferrita e austenita, nesta microestrutura, que é essencialmente determinada pela adição dos teores de Fe, Ni e Cr na liga [10]. Por meio, de um diagrama para aço inoxidável duplex (AID) é possível estabelecer faixas de composições químicas para se obter as duas fases austenita/ferrita presentes na microestrutura. A Figura 3.1 apresenta um diagrama de fases para os AIDs, considerando-se somente Fe, Ni e Cr na composição contendo 65% de Fe.

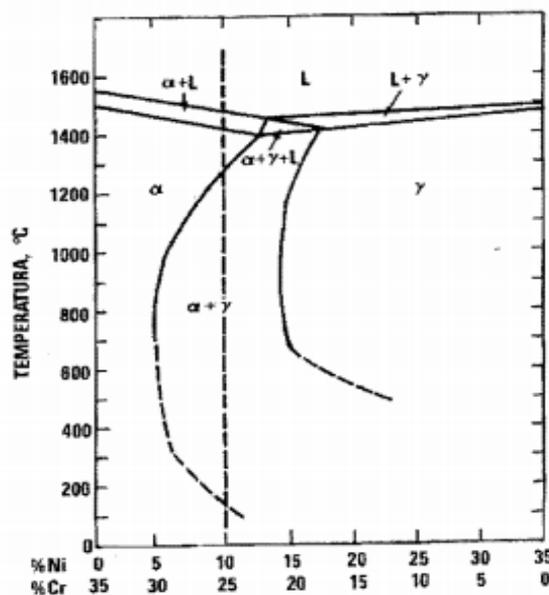


Figura 3.1 Isopleta do sistema Fe-Ni-Cr contendo 65% de Fe [2].

Para uma liga com 25% Cr e 10% de Ni, nota-se que a primeira fase a se formar no decorrer da solidificação é a ferrita ( $\text{Fe-}\alpha$ ), somente em baixas temperaturas (1200 – 650 °C) ocorre à formação de austenita ( $\text{Fe-}\gamma$ ) [10]. Entretanto, a fração volumétrica ferrítica na microestrutura destas ligas varia com a temperatura. Dependendo da composição química e da taxa de resfriamento a liga pode se solidificar como ferrita ou austenita. Quanto mais lenta for a taxa de resfriamento, o sistema se aproximará cada vez mais do equilíbrio e maior será a quantidade de austenita formada.

A quantidade das fases ferrita e austenita na microestrutura pode ser modificada pela proporção de elementos diferentes de Ni, Fe e Cr, alterando o volume das fases presentes. Schaeffler [3], separou em dois grupos os elementos de liga estabilizadores de ferrita e austenita, e desenvolveu equações de cromo e níquel equivalente ( $\text{Cr}_{\text{eq}}$  e  $\text{Ni}_{\text{eq}}$ ), utilizando estas equações para prever, de acordo com uma dada composição química do aço, as diferentes microestruturas resultantes durante o processo de soldagem.

A Figura 3.2 apresenta o diagrama de Schaeffler, no qual é possível observar, por meio das proporções de  $\text{Cr}_{\text{eq}}$  e  $\text{Ni}_{\text{eq}}$  as diferentes microestruturas que podem ser formadas para cada tipo de aço. Pode-se notar através deste diagrama que teores de Cr inferiores a 20% possibilitam uma microestrutura constituída de austenita, ferrita e martensita. Indicando que é muito pouco provável desenvolver ligas com uma microestrutura austenítica/ferrítica com teores <20% de Cr, mesmo que o material seja resfriado rapidamente em água. Como decorrência de uma possível deformação plástica deste material quando solicitado em uso, ocasionando a transformação da microestrutura para austenita/martensita [12].

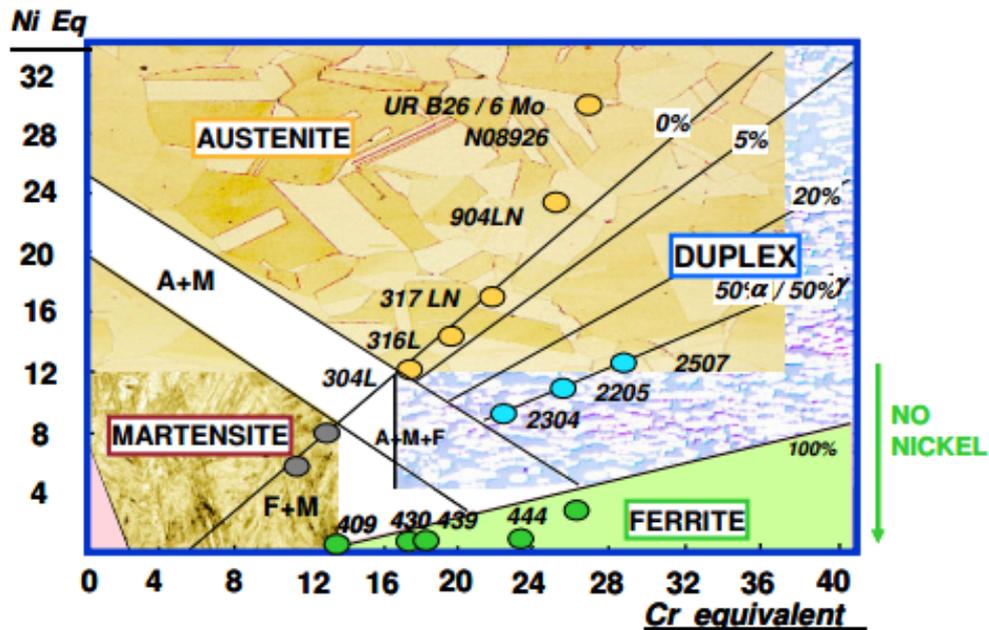


Figura 3.2 Diagrama de Schaeffler adaptado [12], para aços inoxidáveis com relação às faixas de composições químicas para obtenção de microestruturas ferríticas, martensíticas, austeníticas e austeno/ferríticas.

DeLong modificou o diagrama de Schaeffler adicionando o nitrogênio, um dos estabilizadores da fase austenítica [2]. Além da adição deste elemento possibilitar a expansão do campo bifásico permitindo maiores adições de Cr [11]. As equações de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  são apresentadas pelas equações 3.1 e 3.2.

Equações de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  (% em peso)

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\% Si + 0,5\% Nb \quad (3.1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\% Mn + 30 (\%C + \%N) \quad (3.2)$$

Deve-se mencionar que estes diagramas permitem uma análise rudimentar em função da composição química. Devido ao fato de não considerarem a taxa de resfriamento, tratamentos térmicos e condições de envelhecimento [3].

Os elementos alfacênicos (Cr, Mo e Si) são aqueles que possuem a capacidade de estabilizar a ferrita; e os gamagênicos: Ni, N, Mn, Cu e C estabilizam a austenita. Estes elementos de liga além de promoverem a estabilização das fases, quando adicionados em balanço correto, resultam no aprimoramento das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

O Mo melhora a estabilidade da camada passiva aumentando a resistência à corrosão em ambientes contendo cloretos [2]; o Cr além de ser um elemento essencial para conferir aos aços a propriedade de inoxidável, quando adicionado em teores superiores a 11%, promove endurecimento da ferrita e da austenita por solução sólida [13]; o N aumenta a resistência à corrosão por pite, reduz o índice de precipitação de carbonetos de cromo, diminuindo a susceptibilidade a sensitização [13]; o C aumenta a resistência ao desgaste e propriedades mecânicas [2] e o Mn eleva a resistência mecânica e elimina as impurezas que prejudicam os aços, tais como: oxigênio e enxofre presentes no Ni [13].

Existe a tendência de um determinado elemento concentrar-se preferencialmente em uma determinada fase. Na fase ferrítica se concentram os elementos: P, Cr, Si, Mo, W, Nb e Ti, enquanto os elementos: C, Ni, N, Mn, Co, Cu e Al concentram-se preferencialmente na austenita [2].

A adição controlada destes elementos de liga, visa buscar melhoria na resistência à corrosão localizada destes materiais e aumento na resistência mecânica. Desta forma, parâmetros empíricos foram criados através da composição química para medir a resistência à corrosão localizada. Um desses parâmetros é o PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), representado pela equação 3.3. Este parâmetro também é utilizado para classificar os diferentes tipos de aços inoxidáveis duplex [14].

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3(\%Mo + \%W) + 16\%N \quad (3.3)$$

Deste modo:

- **Lean duplex:** possuem o valor de PREN próximo de 30, e apresentam em sua composição baixos teores de Mo.

- **Padrão 2205:** ligas que apresentam o teor de Cr na faixa de 20 - 23%. Possui valor de PREN de 35.
- **25% de Cromo:** possuem o valor de PREN inferior a 40 e elevado teor de Cr de 24 a 27%.
- **Super duplex:** apresentam o valor de PREN entre 40 - 45 e teores de N e Mo superiores ao das ligas 25% de Cr.
- **Hiper duplex:** estes aços possuem o valor de PREN superior a 45 e elevados teores de elementos de liga (Cr, Mo, Ni e N).

A Figura 3.3 apresenta a classificação de aços inoxidáveis com relação ao PREN, é possível observar que a classe de aços inoxidáveis duplex se encontra entre as mais resistentes em ambientes contendo elevadas quantidades de cloretos. E também que a série de menor PREN, ou seja, a série *lean* apresenta valores de PREN superiores aos aços austeníticos 304 e 316 que apresentam valores de PREN entre 18 e 24, respectivamente. Desta forma, esta classe de aço inoxidável pode ser uma alternativa de substituição destes aços em ambientes que necessitam de materiais com elevada resistência à corrosão localizada.

Apesar dos benefícios proporcionados pela adição de elementos de liga nos AIDs, dependendo do elemento de liga e da sua quantidade este pode vir a encarecer o produto final. Como por exemplo o Ni, elemento de elevado custo que nos últimos anos sofreu grandes oscilações de preço [7,15]. Deste modo, pesquisas têm sido realizadas para desenvolver novos AIDs rentáveis com baixos teores de Ni e Mo [16]. Este é o caso do AILD 2101 e AILD 2404 que possuem baixo teor de Ni, quando comparados ao padrão 2205. Nestas ligas o baixo teor de Ni é compensado por um aumento nas quantidades de Mn e N que também são elementos estabilizadores da austenita, bem como o teor de Mo também é reduzido para limitar a precipitação de fases deletérias [17].

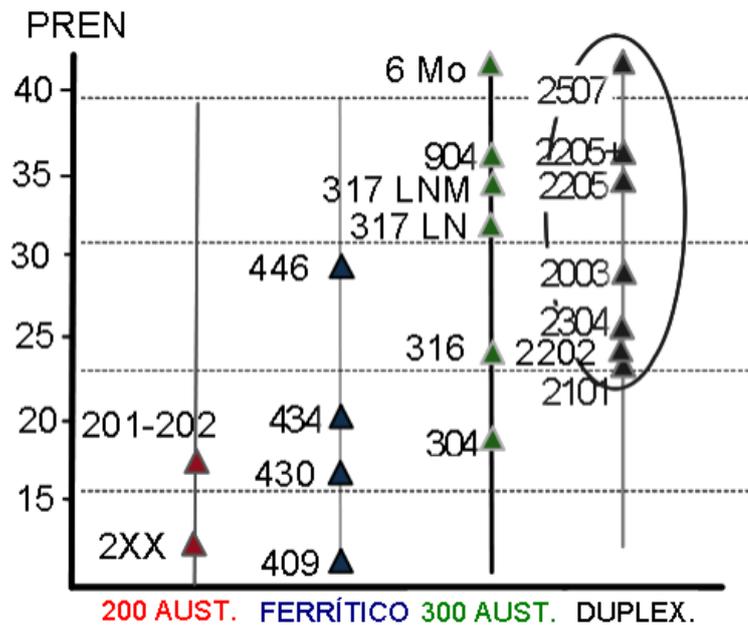


Figura 3.3 Classificação de aços inoxidáveis com relação ao PREN [18].

Como mencionado anteriormente, existe a preferência por um determinado elemento de liga concentrar-se preferencialmente numa determinada fase, ocorrendo assim o enriquecimento de Cr e Mo na ferrita e de Ni e N na austenita. Desta forma, a diferença de solubilidade presente nas fases do AID, indica que as fases apresentam valores de PREN diferentes, fato que não é considerado, uma vez que o valor de PREN global é utilizado nas especificações do produto. De acordo com Leal [11], o cálculo do valor do PREN deve ser feito localmente ( $PREN_{\alpha}$  e  $PREN_{\gamma}$ ), e o seu valor correspondente à média ponderada das medidas realizadas na proporção volumétrica de cada fase.

Tendo em vista a importância da adição de elementos de liga nos AIDs e a diferença de solubilidade que os mesmos apresentam em ambas as fases, fica evidente que precauções de uso devem ser tomadas com relação à temperatura de exposição, tratamentos térmicos e ciclos térmicos devido a operações de soldagem, uma vez que estes fatores podem influenciar no volume das fases presentes, na concentração de elementos de liga em cada uma das fases e na precipitação de fases intermetálicas, deteriorando assim a resistência à corrosão e propriedades mecânicas do material.

### 3.3 Envelhecimento de aços inoxidáveis duplex

Devido à complexidade da estrutura duplex que é resultado da adição de diversos elementos de liga e de uma ferrita metaestável, os AIDs quando empregados em temperaturas de 300 - 1000 °C podem apresentar problemas, ficando suscetíveis à precipitação de diversas fases, tais como carbonetos e nitretos de Cr, fases intermetálicas [i.e., fase sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ )] e a fase rica em Cr, denotada por  $\alpha'$ . A precipitação destas fases terciárias pode vir a prejudicar seriamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos AIDs [2,6,19].

A maioria das precipitações de fases ocorre preferencialmente na ferrita [20]. O enriquecimento na ferrita de Cr e Mo promove a precipitação de intermetálicos e diminui a solubilidade de C, N, Cu e W na mesma com a diminuição da temperatura [2]. A Figura 3.4 apresenta as fases que podem precipitar nos aços inoxidáveis duplex. A Tabela 3.1 apresenta detalhes de algumas das várias fases e precipitados que podem se formar nos aços inoxidáveis.

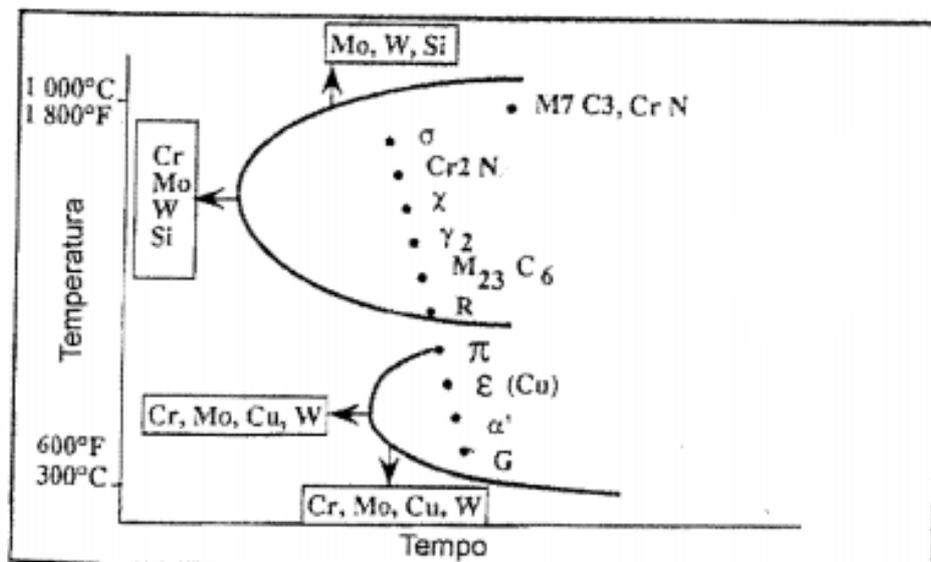


Figura 3.4 Diagrama esquemático de fases que podem vir a precipitar nos aços inoxidáveis duplex [2].

Tabela 3.1 Detalhes de algumas das várias fases e precipitados que podem se formar nos aços inoxidáveis [3,15].

Fase	Fórmula química	Estrutura	Faixa de temperatura de formação (°C)	Grupo espacial (nm)	Parâmetro de rede
$\alpha$		CCC		Im3m	0,286–0,288
$\alpha'$ Cr		CCC	300 - 525	Im3m	0,286-0,288
$\gamma$		CFC		Fm3m	0,358-0,362
$\sigma$	Fe-Cr-Mo	Tetragonal	600 - 1000	P4 <sub>2</sub> /mnm	a= 0,879 c= 0,454
$\chi$	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	CCC	700 - 900	I43m	0,892
R	Fe-Cr-Mo	Trigonal	550- 650	R3	a= 1,0903 c= 1,934
$\pi$	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	Cúbica	550 - 600	P4 <sub>1</sub> 32	0,647
$\tau$		Ortorrômbica	550 - 650	Fmmm	a= 0,405 b= 0,484 c=0,286
G	Ti <sub>6</sub> Ni <sub>12</sub> Si <sub>10</sub>	CFC	<500		1,14
Cr <sub>2</sub> N	Cr <sub>2</sub> N		700 - 900	P31m	a= 0,4795 c= 0,4469
CrN	CrN	Cúbica		Fm3m	0,413-0,447
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>		CFC	600 - 950	Fm3m	1,056-1,065

A precipitação da fase  $\sigma$  pode ocorrer com alto enriquecimento dos precipitados em Cr e Mo, e sua precipitação diminui a ductilidade, a tenacidade e a resistência à corrosão. A precipitação desta fase ocorre nos contornos de fase ou junções triplas de ferrita/austenita [1]. Os teores de Cr e Mo influenciam na posição do nariz da curva TTT. De modo que, maiores teores destes elementos aumentam a cinética de precipitação desta fase.

Existe uma fase com maior teor de Mo (acima de 2% em peso) e menor teor de Cr que a fase  $\sigma$ , chamada de fase  $\chi$ . Este intermetálico possui menor fração em volume que a fase  $\sigma$ , devido ao fato destas fases coexistirem. No entanto, o aumento de N auxilia no aumento de sua quantidade, a precipitação desta fase ocorre nos contornos de grãos austenita/ferrita, ferrita/ferrita e

também dependendo da composição química pode ocorrer antes ou após a formação da fase  $\sigma$ , promovendo redução na tenacidade e na resistência à corrosão [11].

Nos intervalos de temperaturas de 950 – 1050 e 600 – 950 °C ocorre à precipitação de carbonetos  $\text{Cr}_7\text{C}_6$  e  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , que se formam rapidamente nos contornos de fase ferrita/austenita, interior dos grãos e contornos de ambas as fases [1,21]. Apesar da precipitação de carbonetos ocorrer nos contornos de fase, os aços inoxidáveis duplex apresentam elevada resistência à corrosão intergranular, como consequência do alto teor de Cr e elevada taxa de difusão da ferrita.

A precipitação de nitretos do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$ , pode ocorrer nos contornos de grãos ferrita/austenita, ferrita/ferrita ou nos contornos de grãos ferríticos. Esta fase se forma quando o teor de Mo presente é baixo [22]. A precipitação destes nitretos ocasiona o empobrecimento em Cr e diminui a resistência à corrosão por pites. Existe um nitreto de Cr e Mo pouco conhecido que se forma na faixa de temperatura de 550 – 600 °C denominado fase pi ( $\pi$ ) [2].

A precipitação de austenita secundária ( $\gamma_2$ ) ocorre com empobrecimento de elementos de liga, decorrentes da formação de outras fases deletérias (fase  $\sigma$ , carbeto do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e nitretos de Cr), que se formam como resultado de transformações eutetóides que ocorrem na ferrita ao se decompor. Apesar de relatos de melhoria da tenacidade de juntas soldadas contendo austenita secundária, a precipitação desta fase diminui a resistência à corrosão do material, tornando susceptíveis estas regiões à formação de pites. Durante a precipitação de intermetálicos ocorre o enriquecimento preferencial dos precipitados em Cr e Mo, diminuindo a concentração destes elementos na ferrita. Simultaneamente ocorre a difusão de Ni para a ferrita, a diminuição no teor de elementos estabilizadores de ferrita nas regiões adjacentes, e o enriquecimento de elemento estabilizador de austenita na mesma origina uma ferrita instável que se transforma em  $\gamma_2$  [11].

A fase R é um composto intermetálico enriquecido com Mo, sua precipitação influencia a fragilização e a resistência à corrosão localizada em aços inoxidáveis duplex envelhecidos de 500 – 700 °C [23]. Redjaimia et al. [23],

observaram a precipitação das fases  $\tau$  e R, no intervalo de temperaturas de 550 - 650 °C após 336 h de envelhecimento. Os autores trabalhando com um aço duplex Z3CND-22-05 partindo de uma estrutura totalmente ferrítica solubilizada em alta temperatura, seguida de resfriamento em água, verificaram através de análise em microscópio de transmissão, que a fase  $\tau$  apresentava formato de agulhas e a fase R apresentava-se na forma de partículas muito finas dispersas, que adotavam aspecto lenticular com o aumento do tempo de envelhecimento, atingindo formato de blocos com o seu engrossamento.

Em temperaturas inferiores a 525 °C, a ferrita pode se decompor em uma fase rica em Cr e baixo teor de Fe de estrutura CCC conhecida como fase  $\alpha'$  e uma rica em Fe e baixo teor de Cr denotada por fase  $\alpha$ . Com cinética máxima de precipitação desta fase a 475 °C, este fenômeno é denominado de fragilização a 475 °C, como consequência do efeito acentuado nesta temperatura [2,10,13,24].

Esta fase muito fina (da ordem de poucos nanômetros), que se situa dispersa na ferrita rica em Cr, é resultado de uma alta taxa de difusão da ferrita e o seu elevado teor de Cr. Através de um diagrama TTT (Figura 3.5) é possível observar que maiores teores de Cr nos AIDs possibilitam a formação da fase  $\alpha'$  em menor tempo. Devido ao fato da fase  $\alpha'$  ser muito fina, sua detecção não é possível de ser realizada por microscópio eletrônico de varredura ou ótico, uma técnica que possibilita sua identificação é a microscopia de transmissão (MET) [13].

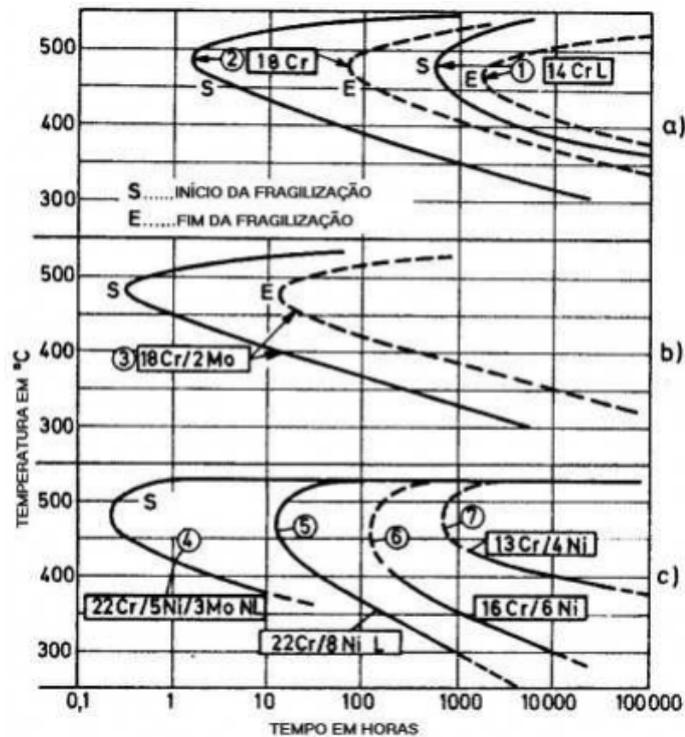


Figura 3.5 Diagrama TTT para precipitação de fase  $\alpha'$  [13].

A formação de  $\alpha + \alpha'$  ocorre devido à decomposição da ferrita, que é decorrente da lacuna de miscibilidade entre Fe e Cr. Sua formação pode ocorrer por nucleação e crescimento ou decomposição espinodal, variando em função da temperatura e composição química [2,24]. Quando a curvatura de energia livre é positiva, a decomposição da ferrita ocorre por nucleação e crescimento. Por outro lado, quando esta é negativa não existe barreira para nucleação, ocorrendo à decomposição espinodal [25,26].

Segundo Grobner [27], a formação da fase  $\alpha'$  ocorre por nucleação e crescimento em aços contendo teores de Cr < 17% em peso, e que acima deste teor sua formação se dará por decomposição espinodal. Por outro lado Hatterstrand et al. [28], trabalhando com AID SAF 2507 contendo teor de Cr de 25% em peso na faixa de temperatura de 450 – 500 °C, verificaram que a formação da fase  $\alpha'$  no AID SAF 2507 pode ocorrer tanto por nucleação e crescimento como por decomposição espinodal, sendo sua formação dependente da temperatura de envelhecimento e a presença de deformação plástica.

De acordo com Santos [2], envelhecimentos em temperaturas inferiores a 400 °C podem ocasionar a precipitação de diversas fases, tais como a fase  $\alpha'$ , austenita secundária, carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , e a fase G. Também pode ocorrer a precipitação nas interfaces ferrita/austenita de carbonetos  $M_{23}C_6$  e nitretos  $Cr_2N$ , segregações de elementos para a interface e decomposição espinodal da austenita.

Estudos realizados por Mateo et al. [29] indicam que há um efeito cooperativo de formação da fase G e a decomposição espinodal. Com o enriquecimento em Cr e Fe e fluxo dos elementos Ni, Mn, Mo e Si, altera-se a composição do interdomínio entre  $\alpha'$  e  $\alpha$ , ocorrendo a precipitação da fase G. O empobrecimento de Ni na matriz ferrítica, ocasionado por agrupamentos de Ni-Si, Ni-Si-Mo e a presença da fase G, retardam a decomposição espinodal [30]. Embora a precipitação da fase G a 475 °C necessita de um tempo muito longo de envelhecimento para sua uniformidade na matriz ferrítica [24]. Ademais, a decomposição espinodal apresenta um efeito endurecedor mais pronunciado que o ocasionado pela formação de fase G [26,31].

A decomposição espinodal pode ocasionar a formação da fase  $\epsilon$  em aços que contém relativamente elevado teor de cobre (Cu), promovendo uma diminuição na resistência à corrosão por pite [15].

### **3.4 Resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex**

Apesar da precipitação de fases deletérias nos AIDs ser uma das mais importantes causas de corrosão localizada, a diferença de composição química presente nas duas fases do AID torna estes materiais passíveis de apresentarem corrosão seletiva, podendo ocorrer a dissolução preferencial tanto da fase austenítica quanto da matriz ferrítica.

Della Rovere et al. [6], estudaram a influência do envelhecimento a 300 e 400 °C por até 7000 h nas propriedades de microdureza e corrosão do AID 2205. Os autores verificaram através do ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de  $H_2SO_4$  0,1 M, que não havia diferenças significativas no comportamento anódico das amostras solubilizadas e envelhecidas

termicamente, ou seja, o envelhecimento aparentemente pouco influencia na resistência à corrosão generalizada. Por outro lado, o comportamento de corrosão seletiva (corrosão localizada) variava em função do envelhecimento. Os resultados de DL-EPR apresentados pelos autores são um forte indicativo de que a resistência à corrosão localizada é severamente degradada pelo envelhecimento térmico.

Resultados semelhantes foram encontrados por Wang et al. [32], que realizaram testes de polarização anódica em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M no AID Z3CN20.09M solubilizado e envelhecido a 400 °C por até 3000 h, e não observaram diferenças significativas na resistência à corrosão generalizada das amostras solubilizada e envelhecida. No entanto, os autores notaram uma queda considerável na resistência à corrosão localizada (por pites e intergranular), destas amostras quando avaliadas por polarização em meio de cloretos e DL-EPR.

Lo e colaboradores [33], estudaram a dissolução seletiva do AID 2205 por meio de polarizações anódicas em soluções mistas  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$  com diferentes concentrações. Os autores observaram a presença de dois picos distintos antes da passivação, o primeiro pico correspondente a dissolução preferencial da ferrita e o segundo pico, em uma região de maior potencial, correspondente a dissolução da austenita. Em potenciais inferiores ao de dissolução da ferrita ambas as fases corroíam, embora, a dissolução na ferrita fosse mais acentuada. Em potenciais acima do pico de maior potencial pertencente a dissolução da austenita, ambas as fases se encontravam passivas. Os autores verificaram que maiores ou menores concentrações na mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$  variava a corrente associada aos picos de dissolução das duas fases. De modo que o aumento na concentração de HCl elevava a densidade de corrente de pico pertencente a austenita, o mesmo ocorria com a ferrita com o aumento na concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Este fato foi relacionado com a influência do eletrólito na dissolução das fases durante transições ativo-passivas.

Alterações na microestrutura, como variações nas frações volumétricas de cada fase, na composição química da ferrita e austenita e a presença de fases

intermetálicas diminuem a resistência à corrosão generalizada, por pite, intergranular e sob tensão [2,34].

### **3.4.1 Corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex**

Os aços inoxidáveis são de suma importância em diversas aplicações na indústria, devido a sua resistência à corrosão que é oriunda de uma fina película de óxido de Cr (camada passiva) da ordem de poucos nanômetros de espessura, formada sobre a superfície metálica do material que reduz a taxa de corrosão [10]. Dependendo da aplicação e do meio de exposição, classes diferentes de aços inoxidáveis (contendo maiores teores de Cr e adições de outros elementos de liga) são utilizadas para garantir a integridade do material no meio exposto [10]. De acordo com Leiva-Garcia et al. [35], existem duas camadas interpenetrantes que compõem o filme passivo. Uma camada interna composta essencialmente de óxido de Cr compacta denominada camada de barreira, e uma camada porosa externa composta basicamente de óxidos e hidróxidos de Fe. No entanto, a eficiência deste filme protetor pode ser diminuída com o empobrecimento em Cr em algumas regiões da microestrutura, como resultado da precipitação de fases intermetálicas.

Estas regiões podem apresentar ruptura localizada por pites ou frestas, podendo ocasionar falhas do material por fragilização por hidrogênio ou fadiga relacionada à corrosão, como também pode gerar vazamentos em tubulações, recipientes ou tanques [2].

Este tipo de corrosão ocorre em ambientes contendo espécies aniônicas agressivas (cloretos), a presença de agentes oxidantes em elevados potenciais também favorece a nucleação de pites. Após a formação do pite, o mesmo começa a crescer, ocorrendo o empobrecimento de oxigênio (agente catódico) e aumento na quantidade de cátions metálicos e cloretos, que se movimentam para o interior do pite mantendo a eletroneutralidade. No interior do pite o pH torna-se ácido, como resultado da hidrólise de cátions metálicos. Esta diminuição do pH e a presença de cloretos torna susceptível o crescimento dos pites [2].

O processo de corrosão por pite é dividido em uma série de etapas: nucleação devido à quebra do filme passivo; crescimento de pequenos poços metaestáveis (estes podem parar de crescer nesta fase); crescimento estável dos pites atingindo grandes tamanhos e repassivação ou interrupção do ataque corrosivo [36,37].

A formação dos pites ocorre em heterogeneidades químicas e físicas da microestrutura do material, tais como inclusões, discordâncias, segregações de soluto em contornos de grão, partículas de segunda fase e defeitos mecânicos [38]. De acordo com Ryan et al. [39], os pites nucleiam em inclusões de sulfeto de manganês (MnS), sendo este o precursor do processo de corrosão localizada. Através de análises de espectroscopia de massa de íons secundários os autores mostraram que ao redor de precipitados de MnS ocorre uma redução na razão de Cr:Fe no aço 316F, e nestas regiões onde há um empobrecimento significativo de Cr, a dissolução torna-se efetiva ocorrendo a nucleação do pite.

Della Rovere e colaboradores [40], investigando a influência de elementos de liga nas propriedades de corrosão de aços inoxidáveis com memória de forma contendo elevados teores de Mn, verificaram que estes aços apresentam menor resistência à corrosão por pite que o aço austenítico 304, e que os pites preferencialmente nucleavam nas bordas de inclusões de óxidos de Fe, Mn, Cr e Si, como resultado do menor teor de Cr na matriz ao redor destas inclusões não metálicas.

Nos AIDs geralmente a nucleação de pites pode ocorrer na austenita por esta apresentar menor solubilidade de Cr e Mo que a ferrita, na ferrita devido a presença de MnS, ou na interface entre as fases ferrita/austenita [41].

O acréscimo de Mo nos AIDs aumenta a resistência à corrosão localizada. A literatura apresenta diferentes interpretações para o mecanismo de atividade deste elemento, tais como bloqueio de sítios ativos da superfície, ligação do Mo com S equilibrando os efeitos deletérios deste elemento, adsorção de molibdatos e redução do fluxo de vacâncias catiônicas [2,42].

É sabido que o N também aumenta a resistência à corrosão localizada dos AIDs. Estudos mencionam diversos mecanismos para este feito, como o da formação de amônia através da reação do N com  $H^+$  da solução, ocasionando o

aumento dos valores de pH que favorece a repassivação e o da repulsão entre  $\text{Cl}^-$  e N, impedindo a corrosão por pites [2].

Segundo Sriram e Tromans [43], a nucleação de pites na microestrutura duplex depende do particionamento de Cr, Mo e N nas fases presentes. Os autores avaliaram AIDs contendo N e sem N e verificaram a formação de pites na austenita no AID sem N, como consequência dos maiores teores de Cr e Mo na ferrita. Por outro lado, o aço que continha N apresentou a formação preferencial de pites na ferrita, devido ao efeito benéfico da concentração de N na austenita. Ademais, maiores potenciais de repassivação e de pite foram observados no aço que continha N.

A resistência à corrosão por pite diminui severamente em AIDs na presença de fases secundárias. Zhang et al. [7], investigaram o efeito do envelhecimento a 700 °C por até 240 min na resistência à corrosão do AILD 2101, e observaram através de testes de polarização potenciodinâmica que, após poucos minutos (15 min) de envelhecimento o aço torna-se susceptível à corrosão localizada, ocorrendo um decréscimo no potencial passivo e um aumento considerável na densidade de corrente passiva, especialmente para maiores tempos de envelhecimento (120 - 240 min). Estes resultados foram associados ao aumento na quantidade de precipitados de  $\text{Cr}_2\text{N}$  ricos em Cr, e também a precipitação de  $\gamma_2$  formada na ferrita, como consequência da instabilidade gerada pelo empobrecimento em Cr nas regiões adjacentes aos precipitados formados.

Resultados semelhantes foram observados por Zhang et al. [8], trabalhando com AID UNS S82441 envelhecido a 700 °C por até 100 h, verificaram que o aumento no tempo de envelhecimento aumenta a precipitação de fases secundárias, e este aumento diminui a resistência à corrosão localizada do material.

Wang et al. [32], estudaram a resistência à corrosão por pite de um AID comercial Z3CN20.09M envelhecido a 400 °C por até 3000 h, e concluíram que o aumento do tempo de envelhecimento diminui severamente a resistência à corrosão localizada, devido a precipitação da fase  $\alpha'$  e ao aumento da sua

quantidade, ocasionado pelo tempo prolongado de exposição do aço nesta temperatura.

Conforme mencionado, a exposição dos AIDs na faixa de temperatura de 300 – 1000 °C pode originar a precipitação de diversas fases intermetálicas, que durante sua formação consomem Cr e Mo da matriz ferrítica, ocasionando o empobrecimento destes elementos em áreas adjacentes. Uma vez formados estes precipitados, com a permanência do material nesta faixa de temperatura, os mesmos tendem a crescer consumindo gradativamente estes elementos. Desta forma, regiões ao redor dos precipitados que apresentarem teores de Cr inferiores a 14%, estarão susceptíveis a uma maior dissolução, tornando-se locais preferenciais para a nucleação dos pites [44].

Neste sentido a literatura mostra uma grande divergência de resultados, no que se refere à precipitação de fases secundárias e o empobrecimento em Cr da matriz duplex. Muitos autores indicam a existência de um mecanismo de auto cura (*healing*), que pode ocorrer em aços inoxidáveis, ocasionando a migração de átomos de Cr do interior do grão para regiões empobrecidas em Cr próximas a carbonetos. Tavares et al. [44], envelheceram um AID 2205 em temperaturas de 350, 400, 475 e 550 °C por até 1000 h, e através de testes de DL-EPR relataram que a amostra envelhecida a 475 °C após 500 h apresentava uma diminuição no grau de empobrecimento em Cr, o mesmo foi observado na amostra envelhecida a 550 °C após 300 h. Os autores atribuíram este fato ao mecanismo de auto cura, associando-o a difusão do Cr eliminando ou reduzindo o gradiente de concentração deste elemento.

Por outro lado Della Rovere et al. [6], avaliaram a influência do envelhecimento térmico na faixa de 300 - 400 °C por até 7000 h do AID 2205, e verificaram através de testes de DL-EPR que o grau de empobrecimento em Cr aumenta consideravelmente a 400 °C, e mesmo após 7000 h de envelhecimento o mecanismo de auto cura não é observado, indicando que durante o envelhecimento térmico regiões empobrecidas em Cr continuam a progredir. Estes resultados corroboram com os relatados por Lo et al. [45], que envelheceram um aço inoxidável duplex 7MoPLUS na faixa de 300 a 500 °C por

até 15000 h, e verificaram que o processo de auto cura não ocorre mesmo após 15000 h de envelhecimento térmico nesta faixa de temperatura.

De acordo com Della Rovere et al. [6], se a formação da fase  $\alpha'$  ocorrer por decomposição espinodal (processo *up-hill diffusion*), ocasionado pela difusão de Cr contra o gradiente de concentração. O mecanismo de auto cura após a formação da fase  $\alpha'$  não é plausível, uma vez que após a formação da fase  $\alpha'$ , com o aumento do tempo de envelhecimento o enriquecimento desta fase em Cr só tende a aumentar, não ocorrendo à difusão deste elemento para regiões empobrecidas em Cr.

A diferença de pontos de vista apresentada por estes autores, indica que novos trabalhos devem ser realizados para sanar a veracidade do mecanismo de auto cura em AIDs envelhecidos em baixa temperatura, uma vez que, como já discutido anteriormente regiões empobrecidas em Cr são locais preferenciais para nucleação de pites.

### **3.5 Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex**

As propriedades mecânicas dos AIDs estão relacionadas com as propriedades que cada fase exhibe separadamente, principalmente a ferrita, que apresenta limite de escoamento superior ao da austenita, porém este é mais influenciado pela ação da temperatura. Deste modo, o aumento na proporção de ferrita na austenita elevam o limite de escoamento de um AID, especificamente em baixas temperaturas [13]. A Figura 3.6 apresenta a influência da temperatura no limite de escoamento de aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e AIDs, sendo possível observar que o limite de escoamento de um AID rico em ferrita é influenciado semelhantemente a um aço ferrítico puro pela temperatura.

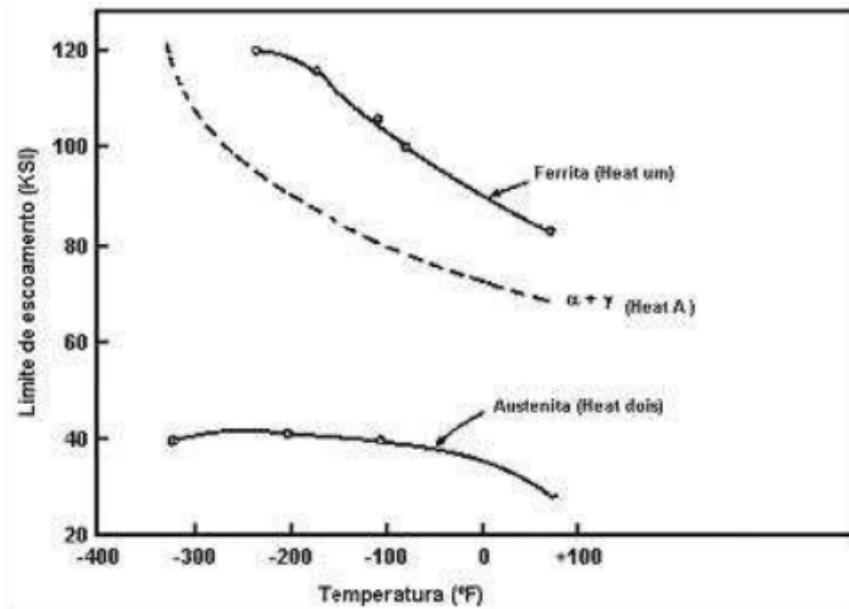


Figura 3.6 Influência da temperatura nos limites de escoamento de aços inoxidáveis austenítico, ferrítico e AID [13].

A elevada resistência mecânica da ferrita é decorrente dos mecanismos que ocorrem simultaneamente, tais como endurecimento por solução sólida intersticial (N) para teores de N inferiores <0,1%. Para teores acima <0,2% de N a austenita torna-se mais resistente mecanicamente que a ferrita [46]; devido ao endurecimento por solução sólida substitucional (Cr, Mo e Ni) e refino dos grãos por ação mútua entre as fases. No entanto a boa ductilidade e tenacidade a fratura é conferida pela fase austenítica [47].

Desta forma, fica evidente que elementos de liga adicionados nos aços inoxidáveis duplex, além de conferirem uma maior proporção entre as fases (quando adicionados em balanço correto) promovem melhorias na resistência à corrosão como também aumento na resistência mecânica do material, possibilitando a produção destes materiais com espessuras menores, reduzindo o peso das peças e custo.

A literatura indica que tratamentos térmicos de curto prazo em baixas temperaturas (até 500 °C) podem ser utilizados para melhorar a resistência ao desgaste e a dureza nos AIDs, com o endurecimento da ferrita que é ocasionado pela precipitação da fase  $\alpha'$  ou G. Wasserman et al. [14], trabalhando com AID UNS S32205 e AILD UNS S32304 na faixa de temperatura de 400 – 475 °C

verificaram que tratamentos térmicos com exposição de até 8 h podem ser utilizados para melhorar as propriedades mecânicas, sem alterações significativas na ductilidade e na tenacidade destes materiais. Por outro lado, tratamentos térmicos prolongados nesta faixa de temperatura diminuem a resistência à corrosão, a ductilidade e a tenacidade destes aços. Sahu apud Sahu et al. [24] estudando um AID DIN W Nr. 1.4462 averiguou que após 100 h de envelhecimento térmico a 475 °C, a fragilização atinge saturação para esta classe de aço investigado, obtendo o mesmo valor (8 J) para os demais tempos de envelhecimento de 200 e 300 h.

Chandra et al. [5], estudaram um AID 2205 envelhecido na faixa de temperaturas de 335, 365 e 400 °C por até 5000 h, e evidenciaram que a tenacidade do material diminui com o aumento do tempo de envelhecimento em todas as temperaturas, obtendo o mesmo valor (4 J) para as diferentes temperaturas após o envelhecimento até 5000 h, indicando que o aumento da dureza da ferrita diminui a energia absorvida por impacto. Os autores observaram que a energia absorvida diminui até um determinado ponto, saturando-se quando a dureza excede 365, 378, 483 HV para os tempos de envelhecimento de 335, 365 e 400 °C por 5000 h, respectivamente. Estes resultados foram atribuídos a decomposição espinodal da ferrita, onde a mesma se decompõe em uma fase  $\alpha'$  rica em Cr e uma fase  $\alpha$  rica em Fe.

Devillers–guerville et al. [48], trabalhando com uma classe de AID contendo 20% em peso de ferrita fragilizada a 400 °C demonstraram o micromecanismo de fratura ao impacto em temperatura ambiente dividindo-o em três etapas:

- (i) Nucleação de fissuras de clivagem agrupadas em aglomerados milimétricos na fase ferrítica;
- (ii) Crescimento das cavidades pela deformação plástica da fase austenítica;
- (iii) Coalescência de cavidades para formar uma trinca macroscópica.

É sabido que na faixa de temperatura 400 – 500 °C a ferrita presente na estrutura duplex pode vir a endurecer, ocorrendo fragilização do material, devido a formação da fase  $\alpha'$ , que promove aumento da resistência mecânica e diminuição da ductilidade. Isto ocorre devido ao impedimento do movimento de discordâncias, que é dificultado pela formação de micro espaços adjacentes aos precipitados enriquecidos em Cr da fase  $\alpha'$  na matriz ferrítica [13]. No entanto, de acordo com Tucker et al. [49], os AILDs são mais resistentes à fragilização por causa do seu menor teor de Cr e Ni equivalente.

Trabalhos realizados por Della Rovere et al. [6] e Yao et al. [50], mostram que somente a ferrita é endurecida com o tempo de envelhecimento, e a fase austenítica permanece com sua dureza inalterada. Estes resultados indicam que a ductilidade de AIDs fragilizados é conferida pela austenita presente na microestrutura duplex.

Segundo Sahu et al. [24], apenas a fase ferrítica é fragilizada com o envelhecimento a 475 °C, a deterioração das propriedades mecânicas está diretamente relacionada com o estado da ferrita. A precipitação e o nível de fragilização são afetados pelo tamanho dos grãos e sua forma, distribuição na matriz e a fração volumétrica da ferrita.

A resistência mecânica dos AIDs também pode ser aumentada com uma significativa queda na ductilidade, através de adições de Cu seguido de tratamentos térmicos de envelhecimento para precipitação da fase  $\epsilon$ , porém como mencionado anteriormente a precipitação desta fase diminui significativamente a resistência à corrosão localizada do material

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e o procedimento experimental utilizado para a realização deste trabalho.

### 4.1 Materiais

Os materiais utilizados foram dois AILDs, 2101 UNS S32101 e 2404 UNS S82441 e um AID 2205 UNS S32205. As composições químicas das ligas foram obtidas por meio de análise em espectrômetro de emissão óptica por centelha, modelo Spectromaxx da marca Spectra e o teor de N determinado por diferença de termo condutividade, em equipamento LECO TC-436 DR. A Tabela 4.1 apresenta a composição das ligas em porcentagem em massa.

Tabela 4.1 Composição química das ligas (% em peso).

Material	C	S	N	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	P
AILD 2101	0,030	0,005	0,23	21,49	1,60	4,41	0,25	0,64	0,37	0,020
AILD 2404	0,023	0,005	0,28	24,36	3,49	2,75	1,60	0,41	0,50	0,021
AID 2205	0,025	0,005	0,19	22,61	5,83	1,51	3,26	0,44	0,20	0,022

Os materiais foram fornecidos pela empresa *Outokumpu Stainless AB* na forma de chapas laminadas a quente com espessura de 6,1 mm para o AILD 2101 e AILD 2404 e 4,0 mm para o AID 2205. As chapas foram solubilizadas a 1050 °C por 1 h e resfriadas em água a temperatura ambiente. Em seguida, foram usinados corpos de prova cilíndricos ( $\Phi = 6$  mm). Posteriormente, os corpos de prova foram envelhecidos a 475 °C com intervalos de tempo de 100, 300, 600, 1100 e 2000 h em forno elétrico em atmosfera não controlada.

## 4.2 Caracterização Microestrutural

A caracterização dos corpos de prova foi realizada pelas seguintes técnicas:

- Microscopia Ótica (MO) após ataque químico das amostras com o reagente Beraha modificado para análise das fases da microestrutura, quanto à sua morfologia e características;
- Difração de raios X (DRX);
- Medidas da porcentagem de ferrita por meio de ferritoscópio;
- Microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

### 4.2.1 Microscopia Ótica (MO)

Para a caracterização microestrutural foi realizado um ataque químico. Os corpos de prova foram embutidos em resina poliéster de cura a frio, cuidadosamente lixados até granulação 2000 e polidos com suspensão de alumina 1,0  $\mu\text{m}$  e atacados de acordo com as recomendações da norma ASTM E407 [51], usando o reagente Behara modificado (80 mL  $\text{H}_2\text{O}$  + 20 mL 37%  $\text{HCl}$  + 1.0 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  + 2.0 g  $\text{NH}_5\text{F}_2$ ), as microestruturas resultantes foram observadas em MO.

### 4.2.2 Difração de raios X (DRX) e medidas do ferritoscópio

Para identificar e quantificar as fases presentes na microestrutura duplex, foram realizadas análises de DRX da amostra solubilizada e envelhecida termicamente por 2000 h. As amostras foram lixadas até grana 1200, posteriormente polidas em suspensão de alumina 1,0  $\mu\text{m}$ . Os difratogramas foram feitos usando um difratômetro de raios X Rigaku – Rotaflex modelo RV-2008, operando com radiação  $\text{K}\alpha$  Cu a 50 KV e 100mA, com ângulo de varredura ( $2\theta$ ) de 5° a 100° e velocidade de varredura de 2°/min.

Medidas em um ferritoscópio (Fischer-modelo GAB.3D-Fe, fabricado na Alemanha) também foram realizadas de modo a determinar a porcentagem de ferrita nas amostras solubilizadas e envelhecidas termicamente. Os valores médios e os desvios padrões foram obtidos com base em dez medidas em cada amostra.

#### **4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A presença da fase  $\alpha'$  e a disposição das discordâncias na ferrita foi observada por MET em microscópio TECNAI<sup>™</sup> G2 F20 fabricado pela FEI COMPANY<sup>™</sup> operado em 200 kV – equipado com um analisador de raios X (EDX – *energy dispersive X-ray*) da EDAX modelo TECHNA. Após ensaio de impacto Charpy, uma das extremidades das amostras envelhecidas por 2000 h de cada liga livre de deformação foi usinada por eletroerosão para obtenção de lâminas de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, as espessuras das amostras foram reduzidas através da sequência de lixamento (400, 600, 1200). Em seguida as lâminas foram cortadas em círculos de  $\Phi$  3 mm e polidas até sua perfuração por polimento eletrolítico em equipamento da Struers<sup>™</sup> modelo Tenupol III em solução de 95% de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 5% de  $\text{HClO}_4$ .

#### **4.3 Ensaios Mecânicos**

A dureza das fases ferrita e austenita foram medidas por meio de ensaios de microdureza Vickers e correlacionada com o tempo de envelhecimento. As impressões foram realizadas com carga de 25 g e tempo de carregamento de 15 s de acordo com as recomendações da norma ASTM E384 [52]. As médias e os valores de desvio padrão foram obtidos com base em 10 impressões de cada fase. Para a realização das análises foram utilizadas as amostras anteriormente preparadas para caracterização microestrutural, que devido ao ataque químico já apresentavam suas fases reveladas. Na realização das medidas foi utilizado um microdurômetro da Shimadzu, modelo HMV-2.

Para avaliar a tenacidade ao impacto e correlacioná-la com o tempo de

envelhecimento, foram realizados ensaios de impacto Charpy a temperatura ambiente, de acordo com as recomendações da norma ASTM E23 [53]. Foram utilizados corpos de provas de seção reduzida (5 mm x 10 mm x 55 mm) para o AILD 2101 e AILD 2404 e 4 mm x 10 mm x 55 mm para o AID 2205. Os entalhes do tipo “V” foram feitos após os tratamentos térmicos das amostras. Os ensaios foram realizados em triplicata. Após os ensaios, as superfícies de fratura foram analisadas por MEV. A Figura 4.1 mostra corpos de prova utilizados nos ensaios de impacto Charpy.

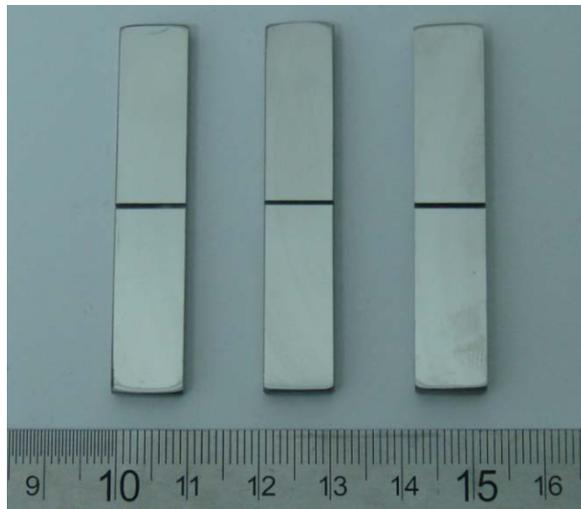


Figura 4.1 Corpos de prova utilizados no ensaio de impacto Charpy.

#### 4.4 Ensaios Eletroquímicos

Na realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com contra-eletródo de platina (área  $>5 \text{ cm}^2$ ) e eletródo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de trabalho foram construídos com os corpos de prova embutidos a frio em resina poliéster de alta fluidez para evitar a formação de bolhas e frestas, como ilustrado pela Figura 4.2. Antes de cada medida, os eletrodos de trabalho foram cuidadosamente lixados até granulação 600, limpos com água destilada e imersos na solução adequada utilizada para cada tipo de ensaio. A Figura 4.3 ilustra o sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

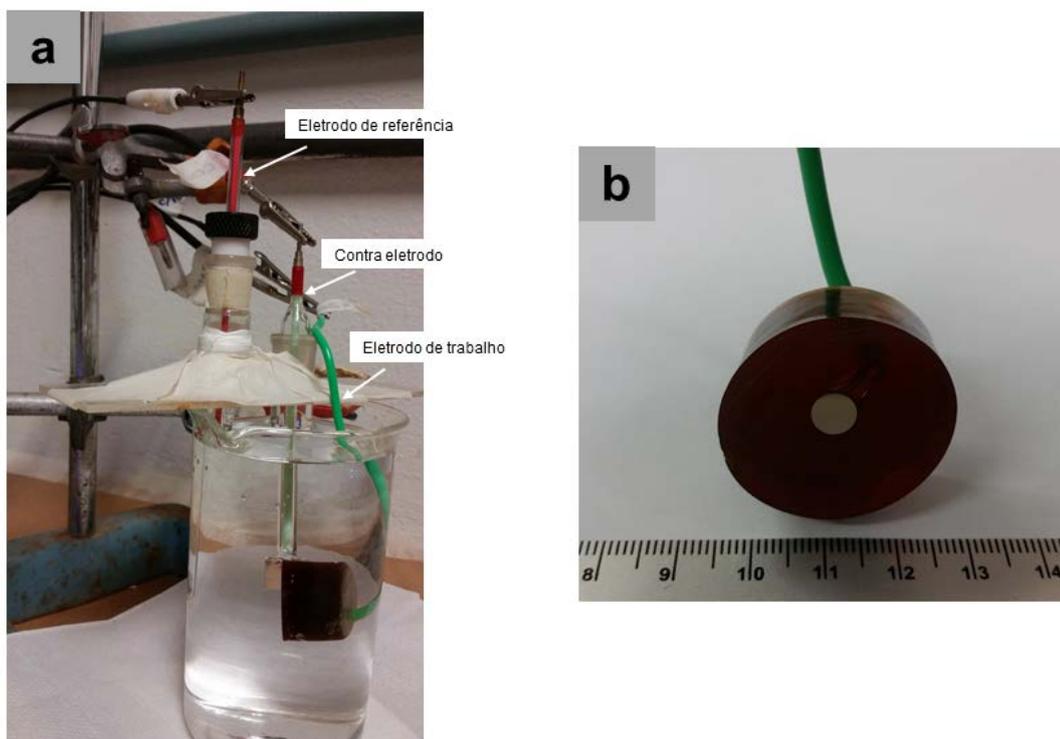


Figura 4.2 (a) Vista esquemática da célula eletroquímica e (b) eletrodo de trabalho utilizado na realização dos ensaios.

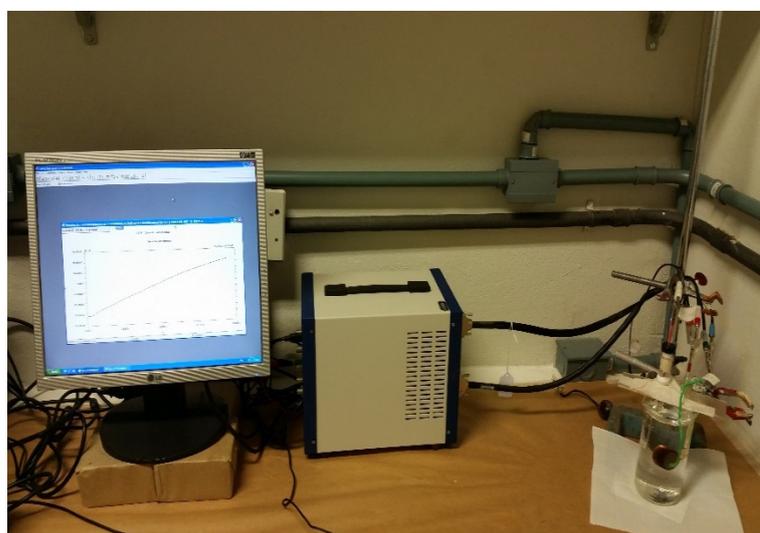


Figura 4.3 Sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

#### 4.4.1 Reativação eletroquímica potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR)

Para quantificar o grau de empobrecimento de Cr nas amostras, os ensaios de DL-EPR foram realizados em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + 0,01 M KSCN a 25 °C. Foram feitas 3 medidas para cada amostra, sendo as medidas programadas para iniciarem após 10 minutos de imersão. Foi utilizada uma velocidade de varredura de 1,67 mV/s, partindo-se de -500 mV (ECS) até 300 mV (ECS). Em 300 mV (ECS) a varredura de potenciais foi revertida para o sentido catódico, terminando a varredura em -500 mV (ECS). O grau de empobrecimento de Cr foi avaliado em termos da relação de cargas  $Q_r/Q_a \times 100$  em combinação com a observação da microestrutura por MEV após as medidas.

As medidas de DL-EPR foram realizadas em um sistema solartron (potenciostato/galvanostato, modelo SI 1287, juntamente com os softwares Corrware para a aquisição dos dados e, Corrview, para a visualização e tratamento dos dados.

#### 4.4.2 Polarização anódica

Para determinar o  $E_{\text{pite}}$ , foram realizados ensaios de polarização potenciocinética cíclica em solução de cloreto de sódio 3,5% (NaCl) naturalmente aerada a 25 °C. Todas as medidas foram programadas para iniciarem após 1 h de estabilização no potencial de circuito aberto. Este potencial de início das medidas foi definido como potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ). Os eletrodos de trabalho ficaram imersos em solução até que o  $E_{\text{corr}}$  fosse atingido. Em seguida, iniciou-se uma varredura de potencial partindo do  $E_{\text{corr}}$ , no sentido anódico, a uma taxa de 1mV/s, a varredura foi finalizada quando a densidade de corrente atingiu  $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ . Os valores de  $E_{\text{pite}}$  foram tomados no potencial em que a densidade de corrente sofreu um aumento brusco e repentino excedendo  $100 \mu\text{A/cm}^2$ . Foram realizadas 7 curvas para cada condição. Os locais preferenciais de nucleação e a morfologia dos pites após os ensaios foram observados por MEV. As medidas foram realizadas em um potenciostato Gamry, modelo Reference 3000, juntamente com os softwares DC105™ DC Corrosion,

para aquisição dos dados, e Echem Analyst™, para visualização e tratamento dos dados.

#### 4.5 Ensaio de imersão em solução de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ )

Com o intuito de detectar a presença de fases intermetálicas deletérias nos AIDs, foram realizados ensaios de imersão em solução de cloreto férrico (100 g de  $\text{FeCl}_3$  em 900 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Todos os ensaios de imersão foram realizados em triplicata em temperatura ambiente por um período de imersão de 24 h. Os ensaios de imersão e o cálculo da taxa de corrosão foram realizados conforme recomendações da norma ASTM A923 [54]. Deve ser mencionado que a solução utilizada para o teste de imersão (100 g de  $\text{FeCl}_3$  em 900 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ), não é apropriada para avaliar a presença de fases intermetálicas deletérias em AILDs. No entanto, esta solução foi utilizada a fim de verificar o desempenho destes materiais em função de envelhecimento térmico, uma vez que esta solução é utilizada para o AID padrão 2205. Para a realização dos ensaios foram utilizadas amostras com as seguintes dimensões 2,30 mm x 9,80 mm x 24,5 mm. Após os ensaios, os locais preferenciais de nucleação de pites e alterações da superfície das amostras foram analisados por MEV. A Figura 4.4 mostra corpos de prova utilizados no ensaio de imersão em solução de  $\text{FeCl}_3$ .

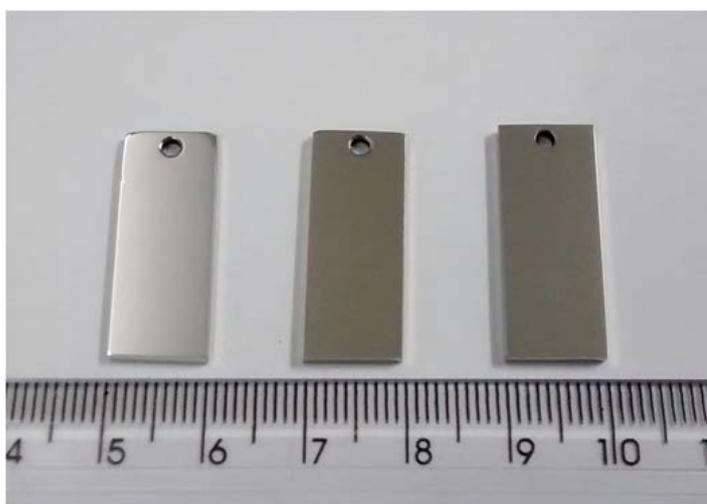


Figura 4.4 Corpos de prova utilizados no ensaio de imersão em solução de  $\text{FeCl}_3$ .



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados, inicialmente, os resultados experimentais da caracterização microestrutural das ligas estudadas. A seguir, são apresentados os resultados experimentais dos ensaios eletroquímicos e ensaios de imersão.

### 5.1 Caracterização Microestrutural

As Figuras 5.1 (a), (b) e (c) mostram micrografias óticas típicas das amostras solubilizadas do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205, respectivamente. Nota-se uma microestrutura formada por uma matriz ferrítica (fase escura) e a presença de austenita (fase clara) dispersa na matriz, sendo também possível verificar que as fases estão alongadas na direção de laminação. Através das imagens obtidas por MO das amostras solubilizadas e envelhecidas termicamente a 475 °C por 2000 h, não é possível observar qualquer alteração microestrutural em função do envelhecimento térmico. Estes resultados corroboram com Della Rovere et al. [6] e Iacoviello et al. [55], que avaliaram a influência do envelhecimento térmico em baixas temperaturas em AIDs através de imagens por MO e MEV, e não observaram alterações microestruturais. Isto se deve ao fato, de que as fases que podem ser precipitadas em baixas temperaturas nos AIDs como  $\alpha'$  e G, são muito finas (da ordem de alguns nm), tornando muito difícil sua detecção por meio de MO ou MEV.

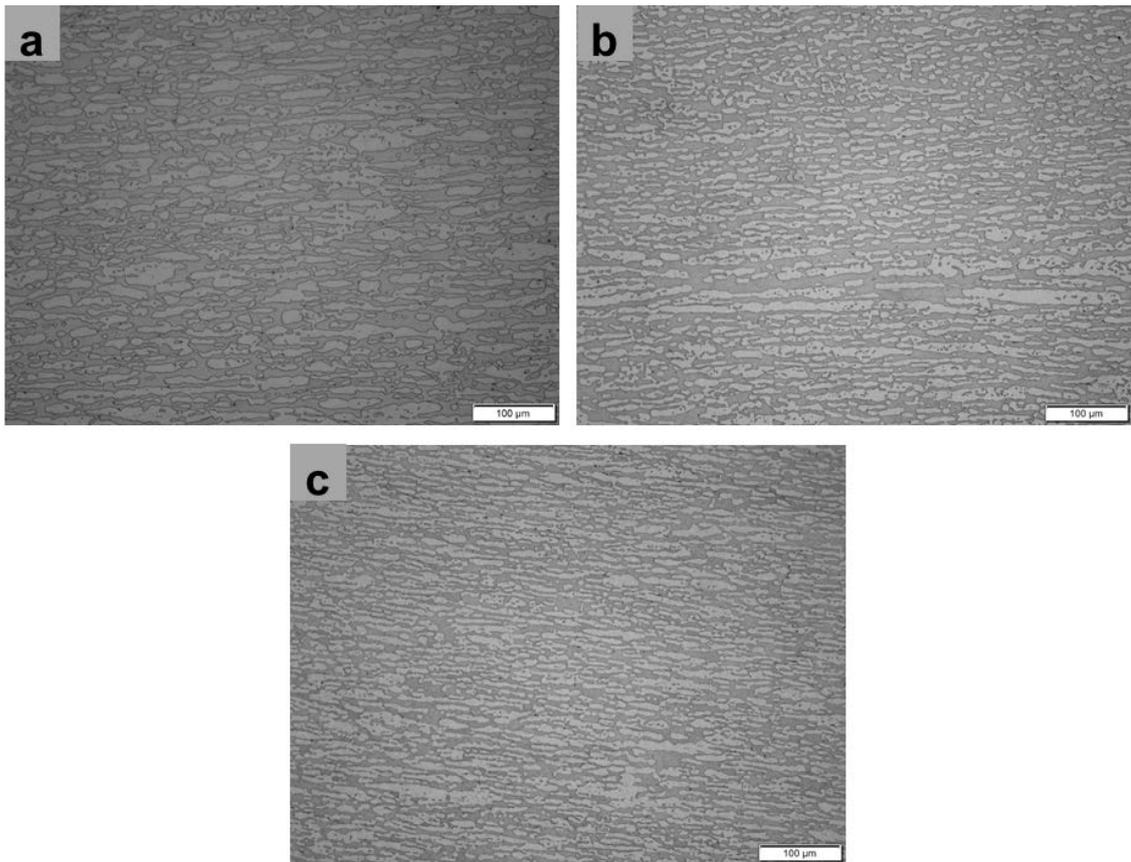


Figura 5.1 Micrografias óticas típicas das amostras solubilizadas: (a) AILD 2101, (b) AILD 2404 e (c) AID 2205.

As Figuras 5.2 (a), (b) e (c) mostram os espectros de DRX das amostras solubilizadas e envelhecidas termicamente a 475 °C por 2000 h do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205, respectivamente. É possível observar através dos espectros que somente as fases ferrita/austenita estão presentes na microestrutura duplex, e também que os espectros não apresentam indicações de outras fases presentes.

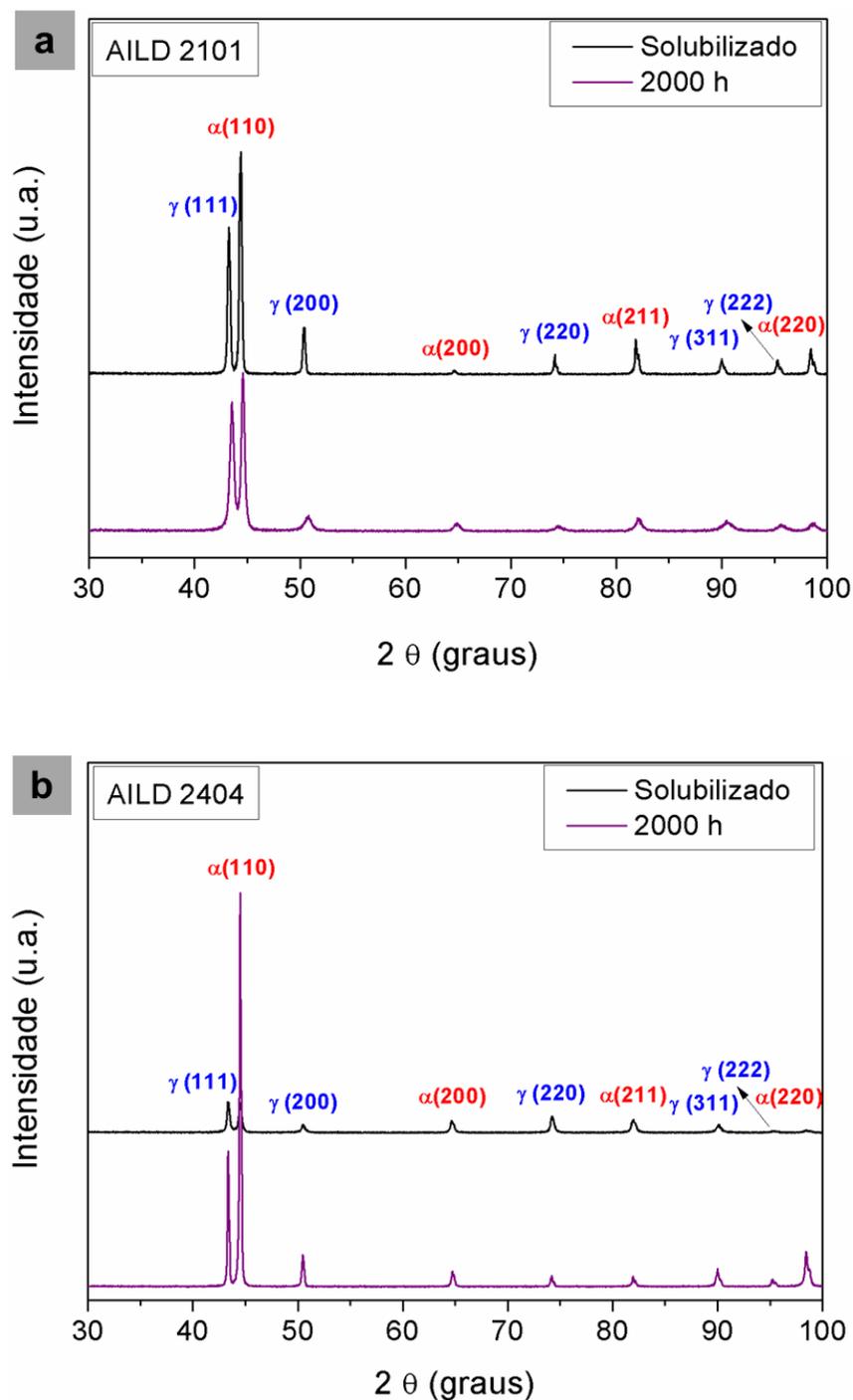


Figura 5.2 Espectros de DRX das amostras solubilizadas e envelhecidas termicamente a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2404 e (c) AID 2205.

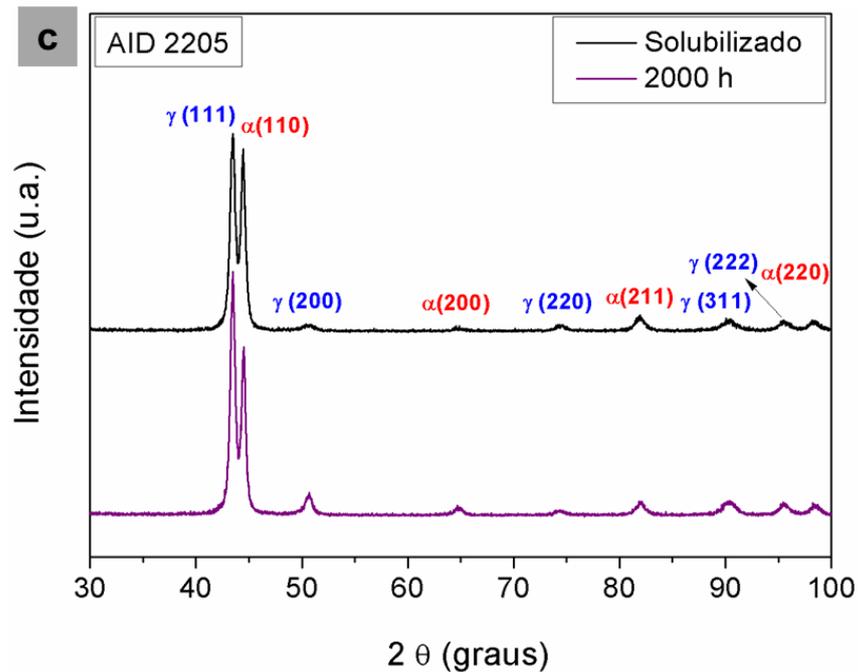


Figura 5.2 (continuação) Espectros de DRX das amostras solubilizadas e envelhecidas termicamente a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2404 e (c) AID 2205.

Os resultados das medidas por ferritoscópio estão apresentados na Figura 5.3. Nota-se que o teor de ferrita, que neste caso é representado pela permeabilidade magnética, inicialmente estava em torno de 46,6% para o AILD 2101, 48,7% para o AILD 2404 e 45,5% para o AID 2205 para as amostras solubilizadas, e continuamente decresceu para tempos de envelhecimento superiores a 600 h, atingindo valores para as amostras envelhecidas por 2000 h de 40,5%, 36,2% e 33,3%, respectivamente. No entanto, como nenhuma alteração microestrutural foi observada através das análises de MO e DRX, fica evidente que o envelhecimento térmico promoveu alterações na permeabilidade magnética dos materiais estudados, como resultado da precipitação da fase  $\alpha'$ , que possui um comportamento paramagnético [15]. De acordo com Lo e Lai [56], a diminuição do ferromagnetismo da ferrita é atribuída a dois fatores: (1) a decomposição da ferrita que é ferromagnética em  $\alpha'$  (paramagnética) e  $\alpha$  (ferromagnética), e (2) morfologia gerada pela decomposição espinodal que gera bloqueios para o movimento das paredes de domínio magnético, diminuindo a

susceptibilidade magnética da ferrita. Resultados semelhantes foram relatados por Kawaguchi et al. [57], que estudaram as mudanças microestruturais de um AID CF8M fundido, após o envelhecimento de 300 - 450 °C por até 10000 h por meio de metalografia quantitativa e análises no ferritoscópio. Através da metalografia quantitativa, os autores não observaram uma correlação entre o teor de ferrita e tempo de envelhecimento para qualquer temperatura estudada. No entanto, as medidas realizadas por ferritoscópio indicaram que o teor de ferrita não se alterava com o envelhecimento de 300 - 350 °C por até 10000 h, mas diminuía continuamente com o envelhecimento de 400 – 450 °C, diminuindo de 15 para 9%.

Através dos resultados obtidos por ferritoscópio, é possível observar que o AILD 2101 obteve a menor perda da permeabilidade magnética em função do envelhecimento térmico por 2000 h (13,09%). Este fato pode estar associado com a menor cinética de formação da fase  $\alpha'$  neste material. Por outro lado, para o AILD 2404 e AID 2205 a perda na permeabilidade magnética para ambos os materiais foi muito próxima (cerca de aproximadamente 26%), o que sugere que não existe diferença significativa na evolução da fase  $\alpha'$  nestes materiais com o prolongamento do tempo de envelhecimento por 2000 h.

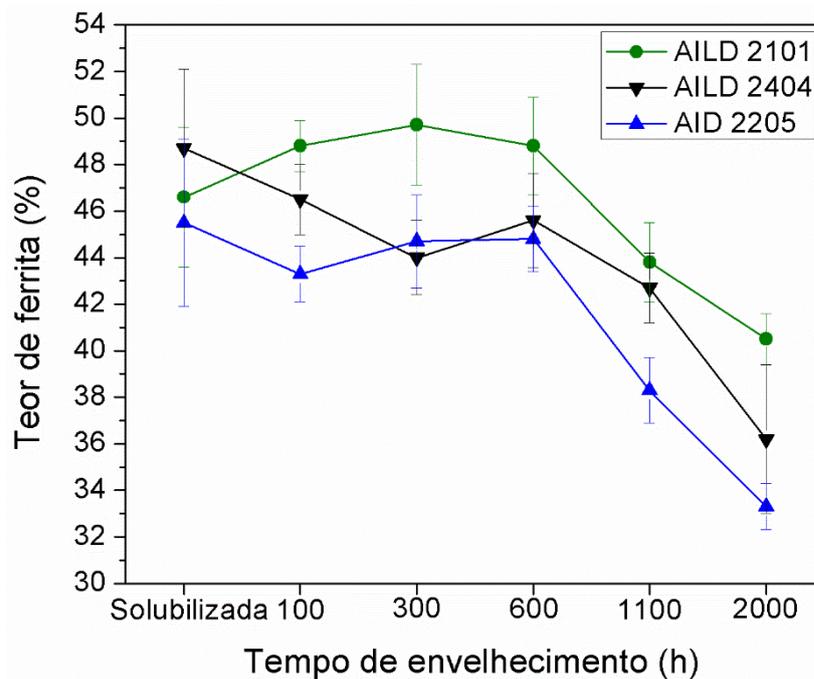


Figura 5.3 Efeito do envelhecimento térmico no teor de ferrita do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205 medido por ferritoscópio.

As Figuras 5.4 (a) e (b); 5.5 (a) e (b); 5.6 (a) e (b) mostram imagens de MET (a) interface ferrita/austenita e (b) matriz ferrítica das amostras envelhecidas a 475 °C por 2000 h do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205, respectivamente. Pelas Figuras 5.4 (a), 5.5 (a) e 5.6 (a) é possível notar que a fase austenítica não apresenta nenhuma variação microestrutural, sendo somente verificado uma baixa densidade de discordâncias resultantes do trabalho mecânico, que possivelmente foram geradas durante o preparo das amostras para MET. Também é possível notar nas interfaces ferrita/austenita dos materiais estudados a presença de precipitados, e que estes são maiores no AILD 2404. No entanto, através de análises de composição química por EDS não foi possível verificar diferenças significativas de composição química entre os precipitados formados e a microestrutura dos materiais estudados. Nas matrizes ferríticas dos materiais estudados (Figura 5.4 (b), 5.5 (b) e 5.6 (b)) verifica-se um contraste mosqueado (regiões cinza claro), que tem sua origem devido a flutuações na composição, com a formação de uma fase rica em Cr ( $\alpha'$ ) e uma fase pobre neste elemento ( $\alpha$ ) [45,58]. Outra característica que pode ser

claramente vista nas micrografias de MET é um número de outros precipitados nanométricos (regiões escuras), que de acordo com as análises de composição química por EDS (Tabela 5.1) apresentam um enriquecimento preferencial de Cr e Ni no AILD 2101 e de Si e Mn no AILD 2404 e AID 2205. Embora os padrões de difração de elétrons a partir dos precipitados não foram precisamente determinados, os resultados obtidos podem ser tomados como uma boa indicação de que estes são precipitados de fase G. Esta suposição é baseada na literatura [58–60], que tem reportado que esta fase é enriquecida nesses elementos. Também deve ser mencionado que esta precipitação é mais severa no AID 2205 (Figura 5.6 (b)), onde é possível observar a formação de linhas grosseiras de precipitados da fase G. O AID 2205 possui um maior Teor de Mo e Ni quando comparado com o AILD 2101 e AILD 2404, que de acordo com a literatura contribui para uma maior cinética de precipitação desta fase [60,61].

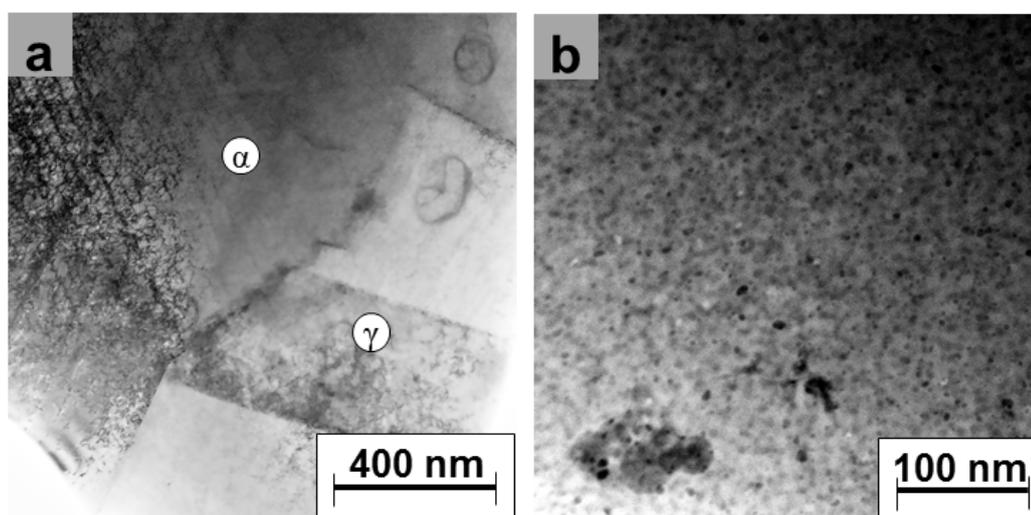


Figura 5.4 Imagens de MET do AILD 2101 envelhecido a 475 °C por 2000 h: (a) interface ferrita/austenita e (b) matriz ferrítica.

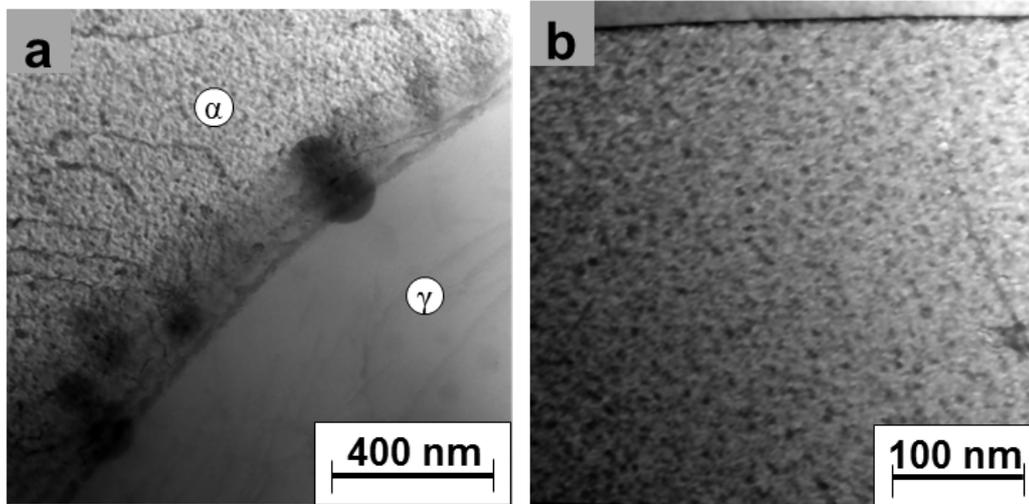


Figura 5.5 Imagens de MET do AILD 2404 envelhecido a 475 °C por 2000 h: (a) interface ferrita/austenita e (b) matriz ferrítica.

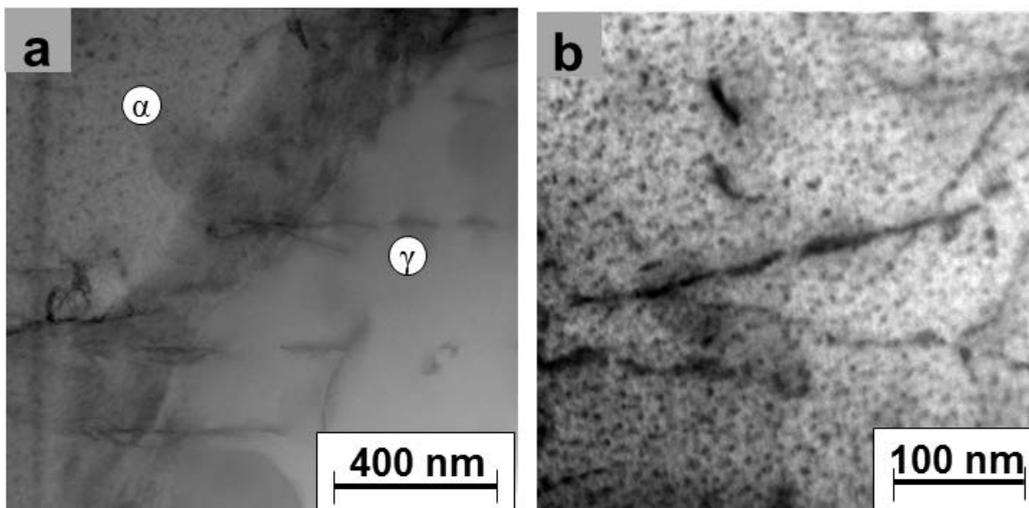


Figura 5.6 Imagens de MET do AID 2205 envelhecido a 475 °C por 2000 h: (a) interface ferrita/austenita e (b) matriz ferrítica.

Tabela 5.1 Composição química (% em peso) obtida por EDS do precipitado na matriz ferrítica dos materiais estudados.

<b>Amostra</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>
Precipitado na matriz ferrítica do AILD 2101	3,03	22,45	4,90	----	1,12	68,48
Precipitado na matriz ferrítica do AILD 2404	1,69	19,79	3,25	0,62	25,13	47,91
Precipitado na matriz ferrítica do AID 2205	2,34	22,23	4,22	2,03	16,02	53,05

## 5.2 Ensaio Mecânicos

As Figuras 5.7 (a), (b) e (c) mostram os valores de durezas das fases ferrita e austenita em função do tempo de envelhecimento térmico para o AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205, respectivamente. Note que o envelhecimento térmico a 475 °C promove endurecimento da ferrita dos materiais estudados, fato que está diretamente relacionado com impedimento do movimento de discordâncias que ocorre devido a precipitação em escala manométrica da fase  $\alpha'$  de estrutura modulada [5,62,63]. Pelas figuras, também pode ser notado que o comportamento de endurecimento da matriz ferrítica das ligas estudadas é diferente. Para o AILD 2101 observa-se que após 100 h de envelhecimento ocorre um aumento acentuado na dureza da ferrita (aproximadamente 10,94%), aumento que se mantém gradual por até 600 h. Quando o tempo de envelhecimento atinge 1100 h, ocorre uma saturação nos valores de dureza que se mantém parcialmente inalterados por até 2000 h. Por outro lado, para o AILD 2404 e AID 2205 com 100 h de envelhecimento ocorre um elevado aumento nos valores de dureza de aproximadamente 42,51% para o AILD 2404 e 45,89% para o AID 2205. Após 100 h de envelhecimento a dureza de ambos os materiais apresenta uma saturação que permanece essencialmente inalterada por até 2000 h. Este resultado de saturação na dureza da ferrita também foi observado por Tavares et al. [64], que envelheceram um AID 2205 a 475 °C por até 500 h e observaram que após 100 h de envelhecimento, o material apresentava um

elevado valor de dureza que se mantinha constante com o prolongamento do tempo de envelhecimento por 500 h. Através dos resultados obtidos de microdureza Vickers, é possível verificar que com 100 h de envelhecimento o efeito endurecedor causado pela formação da fase  $\alpha'$  é maior para o AID 2205. Estes resultados estão de acordo com as análises realizadas por MET, onde é possível observar que a cinética de formação da fase  $\alpha'$  é maior para o AID 2205. Por outro lado, os menores valores de dureza obtidos para o AILD 2101 indicam que este material pode ser exposto a 475 °C por um maior período de tempo antes que se torne frágil [65].

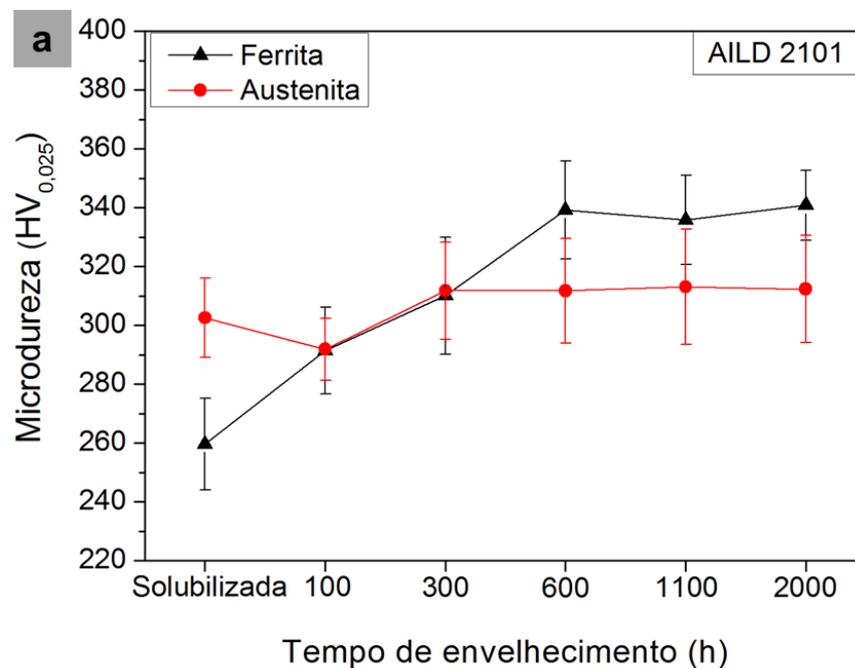


Figura 5.7 Efeito do tratamento de envelhecimento sobre os valores de microdureza das fases ferrita e austenita: (a) AILD 2101, (b) AILD 2404 e (c) AID 2205.

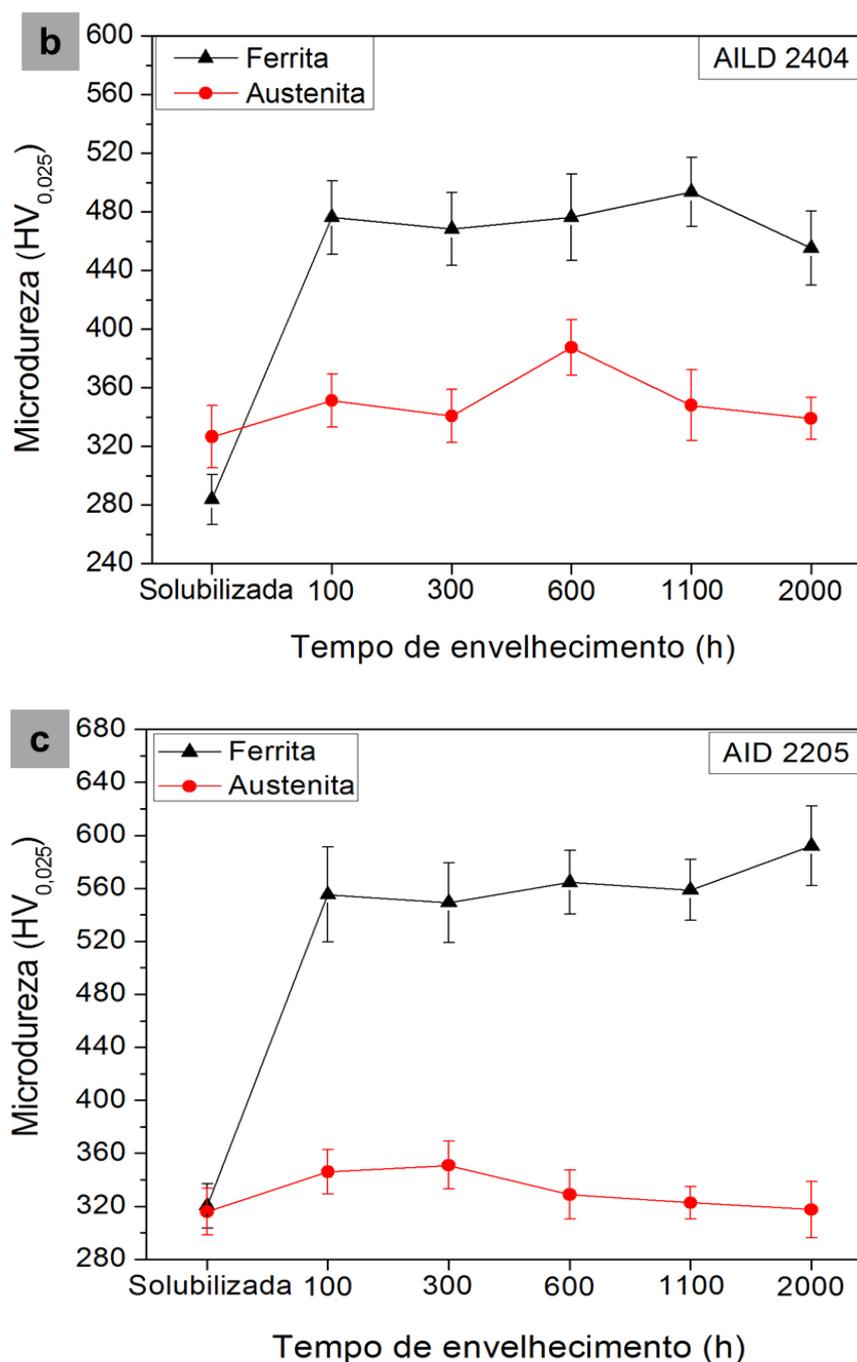


Figura 5.7 (continuação) Efeito do tratamento de envelhecimento sobre os valores de microdureza das fases ferrita e austenita: (a) AILD 2101, (b) AILD 2404 e (c) AID 2205.

As Figuras 5.8 (a), (b) e (c) mostram os gráficos da energia absorvida no ensaio de impacto em função do tempo de envelhecimento a 475 °C por até 2000 h para o AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205, respectivamente. Note que o

comportamento de energia absorvida durante ensaio de impacto é similar para o AILD 2101 e AID 2205. Para ambos os materiais a energia absorvida sofre um decréscimo gradual com o envelhecimento térmico, saturando após 600 h de envelhecimento para o AILD 2101 atingindo aproximadamente 17 J, e para o AID 2205 após 1100 h de envelhecimento atingindo 3 J. Por outro lado, o AILD 2404 perde drasticamente sua capacidade de absorver energia logo após as primeiras 100 h de envelhecimento e satura após 300 h em torno de 7 J. Deve ser mencionado que os valores mais elevados de energia absorvida durante o teste de impacto para as amostras do AILD 2101 e AILD 2404 são devido à maior espessura das amostras utilizadas (5 mm) com relação ao AID 2205 no qual foi utilizado amostras com 4 mm de espessura.

Pelas Figuras 5.8 (a), (b) e (c), também é interessante notar que AILD 2404 tem propriedades significativamente mais pobres de tenacidade ao impacto que o AILD 2101 e o AID 2205. No entanto, de acordo com os resultados obtidos de dureza, o esperado era um comportamento de energia absorvida durante ensaio de impacto similar ou aproximado aos observados para o AID 2205, uma vez que, as medidas realizadas por ferritoscópio não revelam diferenças significativas na evolução da fase  $\alpha'$  nestes materiais. A diferença nos resultados obtidos de impacto para o AILD 2404 sugerem que outro mecanismo de fragilização está presente, como discutido abaixo.

O elevado teor de N presente no AILD 2404, pode contribuir para uma possível precipitação de nitreto de Cr nas interfaces ferrita/austenita ou nos contornos de grãos ferríticos causando uma maior perda na tenacidade com poucas horas de envelhecimento [66]. Em elevadas temperaturas, especialmente 1150 e 1200 °C ocorre uma supersaturação de N na fase ferrítica. Alguns estudos [17,67], mostram que um rápido resfriamento (resfriamento em água) a partir da temperatura de solubilização provoca supersaturação de N na ferrita e leva à formação de nitreto de Cr. Além disso, os precipitados de nitreto de Cr podem também ter sido gerados durante o envelhecimento térmico. Shi et al. [68], envelheceram um AID 2205 a 500 °C por até 5800 h e verificaram através de análises por MET a formação de precipitados de nitreto de Cr nas interfaces ferrita/austenita após 1450 h de envelhecimento. Os autores verificaram também

que estes precipitados aumentavam de tamanho com o prolongamento do envelhecimento por até 5800 h. Como o teor de N no AILD 2404 é maior que nos demais materiais estudados, a brusca queda nas propriedades de tenacidade ao impacto do AILD 2404, durante as primeiras horas de envelhecimento térmico (100 h), pode estar relacionada com a precipitação de nitreto de Cr. No entanto, mais estudos devem ser realizados para investigar as causas da pobre resistência ao impacto do AILD 2404 quando envelhecido em baixa temperatura.

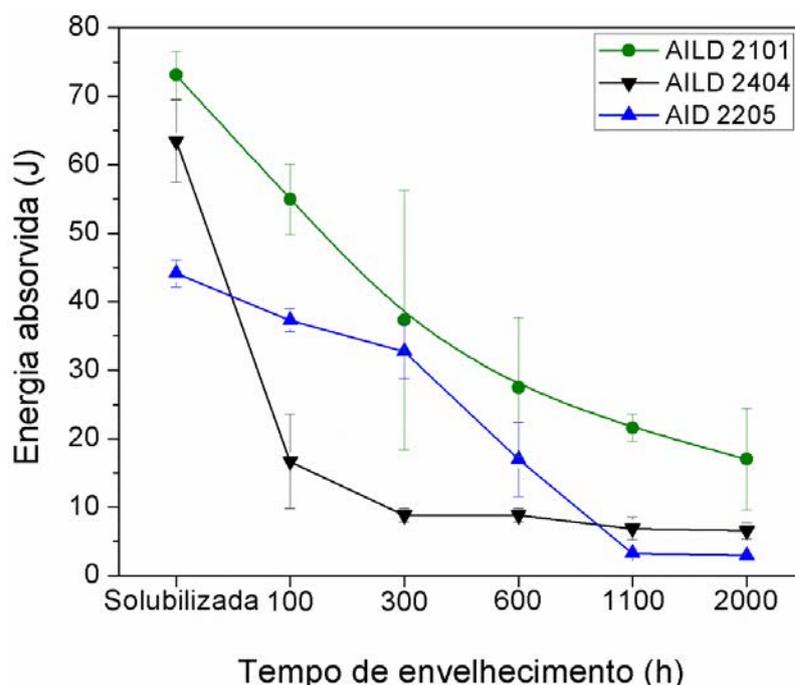


Figura 5.8 Energia absorvida durante ensaio de impacto Charpy em função do tempo de envelhecimento a 475 °C por até 2000 h para o AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205.

As figuras 5.9 (a) e (b); 5.10 (a) e (b); e 5.11 (a) e (b) mostram as micrografias das superfícies de fratura obtidas por MEV após ensaio de impacto das amostras (a) solubilizadas e (b) envelhecidas termicamente a 475 °C por 2000 h do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205, respectivamente. Nas superfícies de fratura das amostras solubilizadas, é possível observar a presença de alvéolos (*dimples*) em toda sua extensão, que são característicos de uma fratura dúctil. Por outro lado, nas superfícies de fratura das amostras envelhecidas por até 2000 h observa-se a presença de planos de clivagem que são característicos

de uma fratura frágil, sugerindo que o mecanismo de fratura frágil se tornou dominante. A presença de planos de clivagem é resultado da precipitação da fase  $\alpha'$ , como também pela presença da fase G na matriz ferrítica, que reduz a mobilidade das discordâncias tornando o material frágil. Este aumento na fragilidade da matriz ferrítica tem uma forte influência sobre o modo de fratura da austenita, de tal modo que os ligamentos da austenita são quebrados entre os planos de clivagem [5].

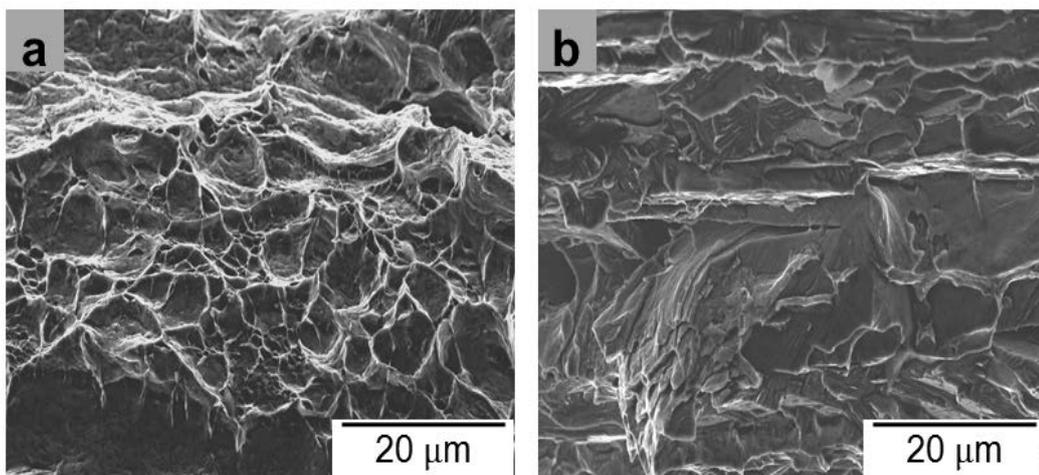


Figura 5.9 MEV da superfície de fratura do AILD 2101 após ensaio de impacto: (a) solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.

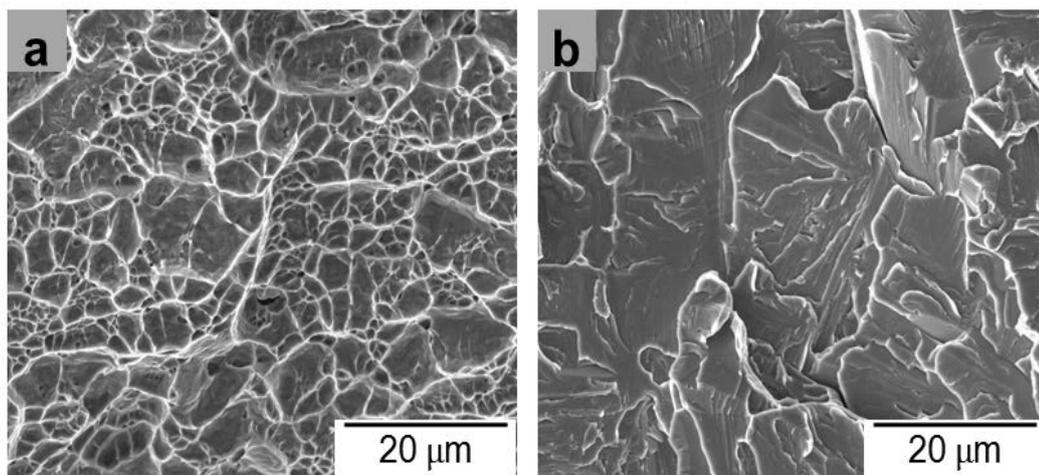


Figura 5.10 MEV da superfície de fratura do AILD 2404 após ensaio de impacto: (a) solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.

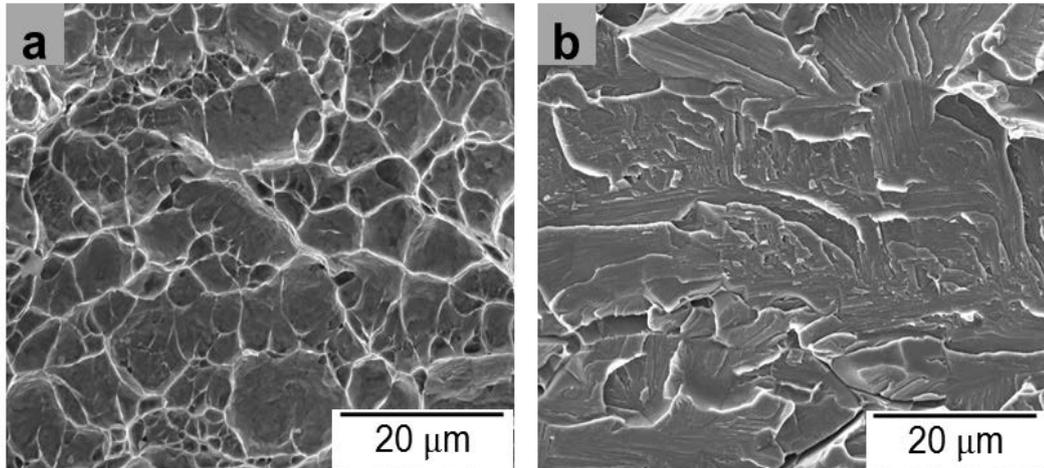


Figura 5.11 MEV da superfície de fratura do AID 2205 após ensaio de impacto: (a) solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.

### 5.3 Ensaio Eletroquímicos

As Figuras 5.12 (a), (b) e (c) mostram as curvas de DL-EPR obtidas em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + 0,01 M KSCN, para as amostras solubilizadas e envelhecidas termicamente a 475 °C por até 2000 h do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205, respectivamente. Observa-se que as amostras envelhecidas termicamente por 2000 h apresentam picos de reativação na varredura catódica. No entanto, este pico é muito maior para o AILD 2101. Em AILDs, o pico observado na varredura catódica é atribuído ao ataque preferencial de regiões empobrecidas em Cr (ao redor de carbonetos e nitretos de Cr, fase  $\sigma$ ,  $\alpha'$ , G e outras fases ricas em Cr) [6,55,62,63,69]. Por meio de uma comparação entre as curvas, pode ser claramente observado que ocorreu um aumento na densidade de corrente de pico de ativação em função do tempo de envelhecimento para os materiais. De acordo com Chandra et al. [5], este comportamento está relacionado com o aparecimento de regiões empobrecidas em Cr que se formam como resultado da evolução da fase  $\alpha'$ .

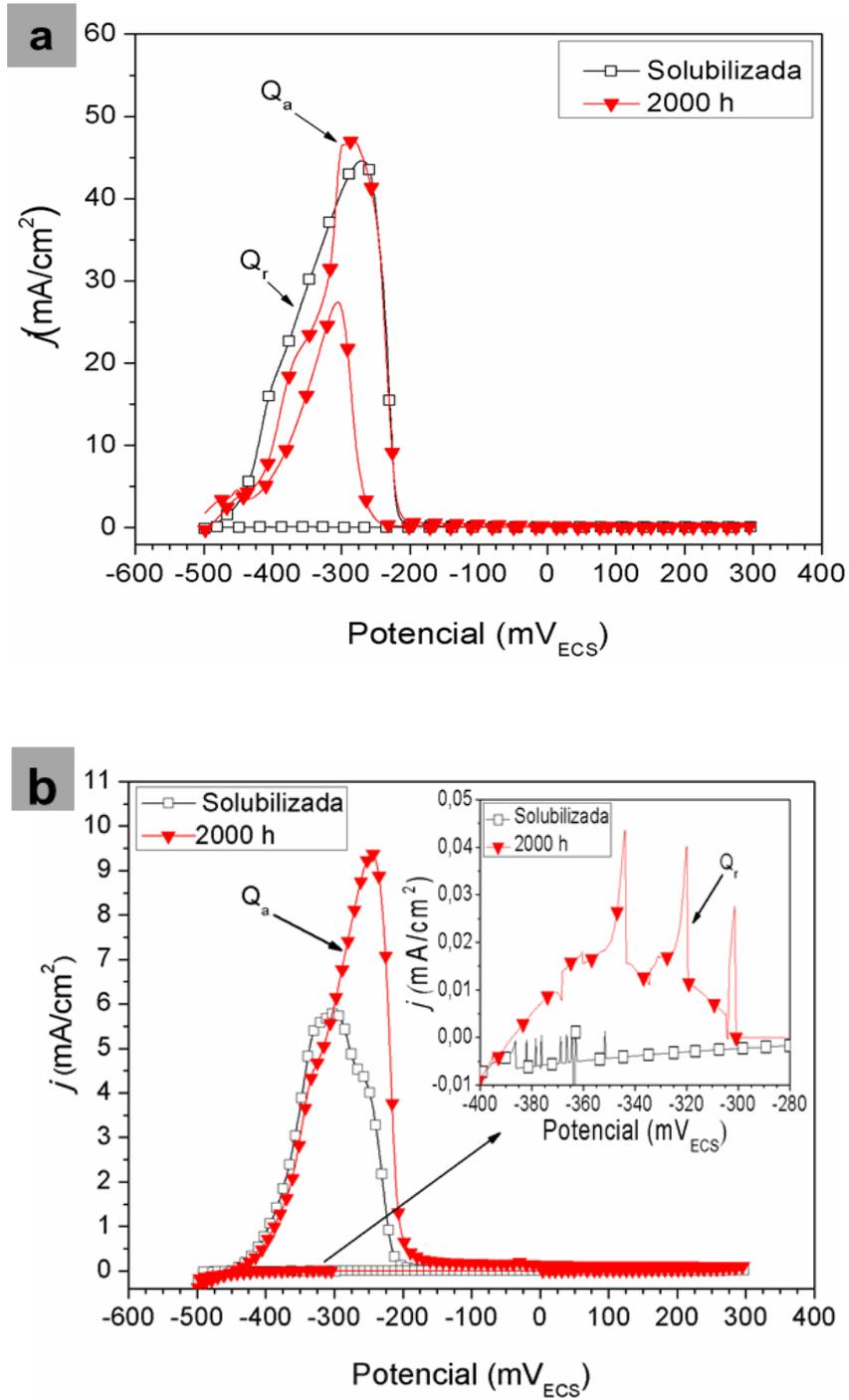


Figura 5.12 Curvas de DL-EPR obtidas a partir das amostras solubilizada e envelhecida a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2101 e (c) AID 2205.

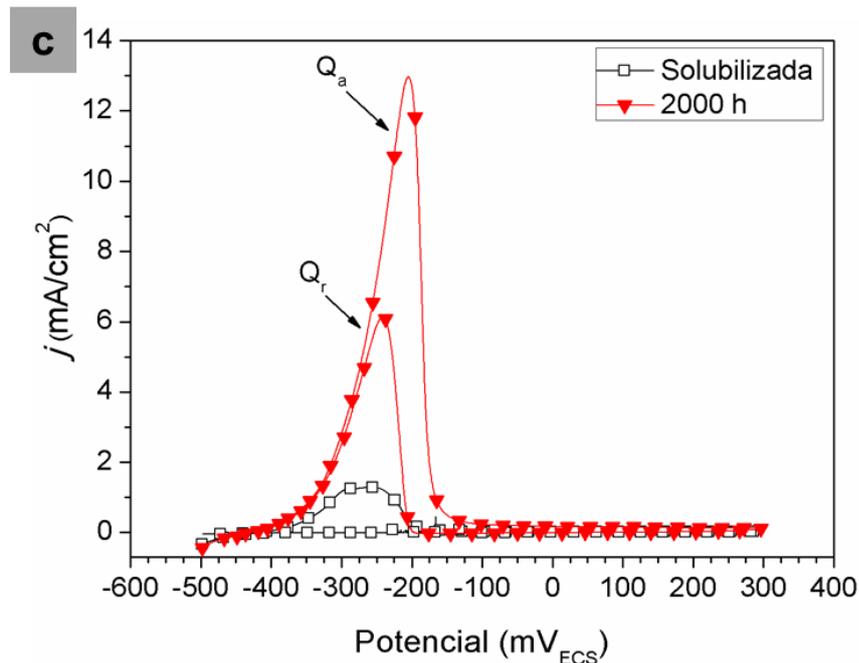


Figura 5.12 (continuação) Curvas de DL-EPR obtidas a partir das amostras solubilizada e envelhecida a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2101 e (C) AID 2205.

A variação do grau de empobrecimento em Cr ( $Q_r/Q_a$ )x100 nas amostras solubilizadas e envelhecidas termicamente para AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205 são mostradas na Figura 5.13. É possível observar que com 100 h de envelhecimento térmico ocorre um leve empobrecimento em Cr no AILD 2101, que se mantém gradual atingindo a magnitude de 47% com o prolongamento do tempo de envelhecimento por 2000 h. Para o AID 2205, somente após 600 h de envelhecimento ocorre um empobrecimento em Cr significativo, atingindo 43% com o prolongamento do tempo de envelhecimento por 2000 h. Por outro lado, para o AILD 2404 este empobrecimento em Cr somente é verificado após 1100 h de envelhecimento atingindo a magnitude de 5% com o envelhecimento por 2000 h. Apesar, das medidas por ferritoscópio indicarem mudanças na permeabilidade magnética dos materiais estudados, somente após 600 h de envelhecimento, fato este que está em boa concordância com as medidas de DL-EPR para as amostras envelhecidas por até 2000 h do AILD 2404 e AID 2205. Estes resultados são diferentes dos obtidos por microdureza e impacto, onde pode ser visto que com 100 h de envelhecimento existe um significativo

aumento das durezas e uma diminuição nas tenacidades dos materiais estudados. No entanto, estes resultados corroboram com as medidas de DL-EPR para o AILD 2101, onde é possível observar que com 100 h de envelhecimento ocorre um aumento significativo no grau de empobrecimento em Cr. Apesar do AILD 2101 apresentar um leve empobrecimento em Cr com 100 h de envelhecimento, os resultados obtidos de DL-EPR indicam que a formação da fase  $\alpha'$  possui um maior impacto sobre as propriedades mecânicas do que na resistência à corrosão, particularmente nas primeiras horas de envelhecimento. Pela Figura 5.13, pode ser claramente observado que o grau de empobrecimento em Cr evolui lentamente como resultado da separação das fases  $\alpha$ - $\alpha'$ , tendendo a ocorrer gradualmente, até que ambas as fases atinjam o mesmo potencial químico [70]. De acordo com Melo e Magnabosco [67], ambos os mecanismos de formação da fase  $\alpha'$  tem um impacto sobre a resistência à corrosão, mas de maneiras diferentes. Como o processo de nucleação e crescimento envolve a formação de núcleos enriquecidos em Cr, as regiões adjacentes destes núcleos são esperadas estar empobrecidas em Cr desde os primeiros estágios do processo de formação da fase  $\alpha'$ , de modo que um impacto imediato na resistência à corrosão seria observado. Por outro lado, quando o mecanismo de formação da fase  $\alpha'$  é decomposição espinodal, como as áreas enriquecidas com Cr e empobrecidas em Cr são formadas gradualmente, o impacto sobre a resistência à corrosão somente é grave após longos tempos de envelhecimento. Isto pode ser tomado como uma indicação de que o mecanismo de separação das fases  $\alpha$ - $\alpha'$  nos materiais estudados ocorre por decomposição espinodal.

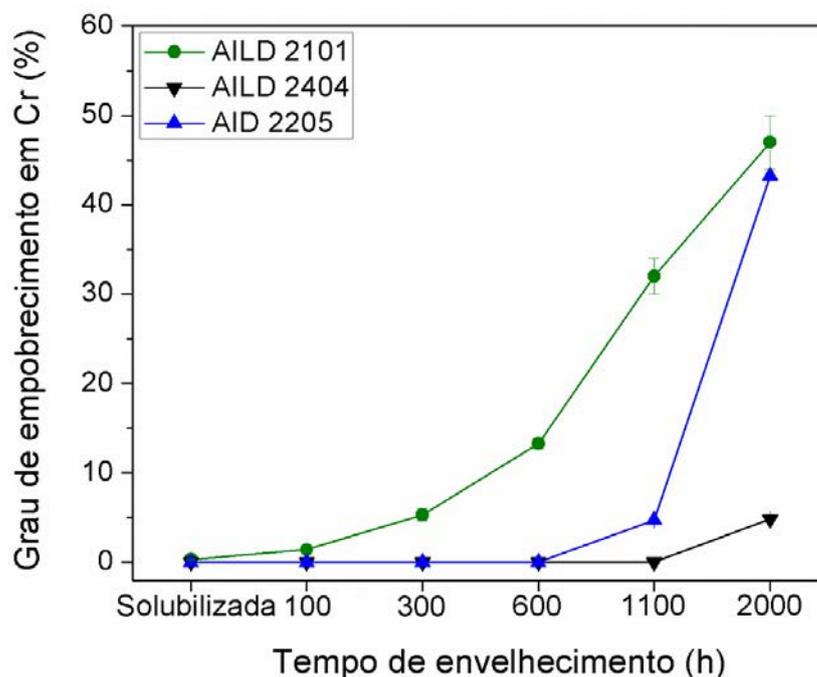


Figura 5.13 Efeito do envelhecimento térmico sobre o grau de empobrecimento em Cr  $((Q_r/Q_a) \times 100)$  para o AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205.

Tendo em conta a resistência à corrosão, a diferença entre o teor de Cr dos materiais estudados, que é cerca de 3% entre o AILD 2101 e o AILD 2404, e de 2% entre o AILD 2404 e o AID 2205, é um fato que também merece atenção. Note que o AILD 2101, que possui o menor teor de Cr das ligas estudadas, sofre um significativo empobrecimento em Cr em tempos menores de envelhecimento do que o AID 2205 e o AILD 2404. Isto também ocorre com o AID 2205 que possui menor teor de Cr com relação ao AILD 2404, sendo notado um empobrecimento em Cr após 600 h de envelhecimento, enquanto que para o AILD 2404, que possui o maior teor de Cr das ligas estudadas, somente após 1100 h de envelhecimento ocorre um empobrecimento em Cr significativo. No entanto, estes resultados são contrários aos observados através das medidas de microdureza e análises por MET que indicam que a cinética de decomposição espinodal é maior para o AID 2205, e partindo deste princípio o esperado seria que este material apresentasse um empobrecimento em Cr maior em um menor intervalo de tempo de envelhecimento, como também o maior empobrecimento em Cr em função de sua maior cinética de formação da fase  $\alpha'$ . Esta diferença indica que é necessário considerar que, em um material com um maior teor de

Cr, as regiões empobrecidas em Cr adjacentes aos precipitados ricos em Cr irão necessitar de um maior tempo de envelhecimento para que ocorra uma diminuição significativa em Cr, tornando estes locais sítios ativos durante a varredura catódica. Outro ponto que deve ser mencionado é o fato que o eletrólito utilizado nos testes de DL-EPR pode não ser o mais apropriado para avaliar o empobrecimento em Cr nos materiais estudados, bem como a escolha do depassivador e a sua concentração, uma vez que todos esses fatores significativamente afetam a sensibilidade do teste [22]. Existem diversos trabalhos onde os autores utilizaram diferentes tipos de solução para medir o empobrecimento em Cr em AIDs envelhecidos em baixa temperatura [6,14,32,45]. Uma vez que a solução mais adequada para os testes de DL-EPR para o recém-desenvolvido AILD 2404 ainda não foi relatada na literatura. A escolha da solução para os testes de DL-EPR foi baseada nos trabalhos de Chandra et al. [5] e Iacoviello et al. [55], que estudaram com sucesso o comportamento de fragilização em baixa temperatura em um AID 2205 por meio de testes de DL-EPR com uma solução de 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 M KSCN.

Outro fato que deve ser mencionado, é a ausência do processo de auto cura relatado por alguns autores em estudos de AIDs envelhecidos em baixas temperaturas [44,69,71]. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que não ocorre uma diminuição significativa no empobrecimento em Cr, e que a decomposição espinodal parece estar nos estágios iniciais, requerendo um longo período nesta temperatura para ser concluída [45]. Estes resultados estão de acordo com os reportados por Shek et al. [72], que trabalhando com um AID fundido estabeleceram por uso espalhamento de raios x de pequeno ângulo (SAXS), que a separação  $\alpha$ - $\alpha'$  irá continuar a desenvolver mesmo após 10000 h de envelhecimento a 500 °C. Resultados similares foram reportados por Della Rovere et al. [6] e Lo et al. [45], que avaliaram AIDs (2205 e 7MoPLUS) envelhecidos em baixa temperatura por um longo período de exposição e não observaram o processo de auto cura. Apesar de estudos mostrarem que a separação entre  $\alpha$ - $\alpha'$  pode ocorrer por dois mecanismos (nucleação e crescimento e/ou decomposição espinodal), se dominante o mecanismo de decomposição espinodal onde os elementos tendem a se separar até atingirem

sua estabilidade termodinâmica. A menos que ocorra uma variação brusca na temperatura, este mecanismo de auto cura não é plausível. No entanto, mais estudos são necessários para melhor entender este possível mecanismo em AIDs envelhecidos em baixas temperaturas.

As Figuras 5.14 (a) e (b); 5.15 (a) e (b); 5.16 (a) e (b) mostram imagens de MEV das amostras (a) solubilizadas e (b) envelhecidas termicamente a 475 °C por 2000 h após ensaio de DL-EPR do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205, respectivamente. Note que nos três materiais estudados, ocorre um ataque corrosivo preferencial da matriz ferrítica nas amostras solubilizadas, enquanto que na fase austenítica (cinza claro), nenhum significativo ataque é observado. Nas amostras envelhecidas por 2000 h é possível observar que o envelhecimento térmico promove uma deterioração significativa da resistência à corrosão da ferrita, resultando em um intenso ataque nesta fase. Nas amostras envelhecidas por 2000 h do AILD 2101 e AID 2205, é possível observar que tanto os interiores dos grãos como os contornos entre as fases são intensamente corroídos, enquanto que a fase austenítica não apresenta dissolução significativa. Por outro lado, na amostra envelhecida por 2000 h do AILD 2404, observa-se que este ataque na ferrita não é tão acentuado com relação ao observado nas demais ligas estudadas. Além disso, é possível verificar a formação de micro cavidades por toda a matriz que são muito similares ao contraste mosqueado originado pela decomposição espinodal, evidenciando que o ataque corrosivo ocorreu em regiões empobrecidas em Cr.

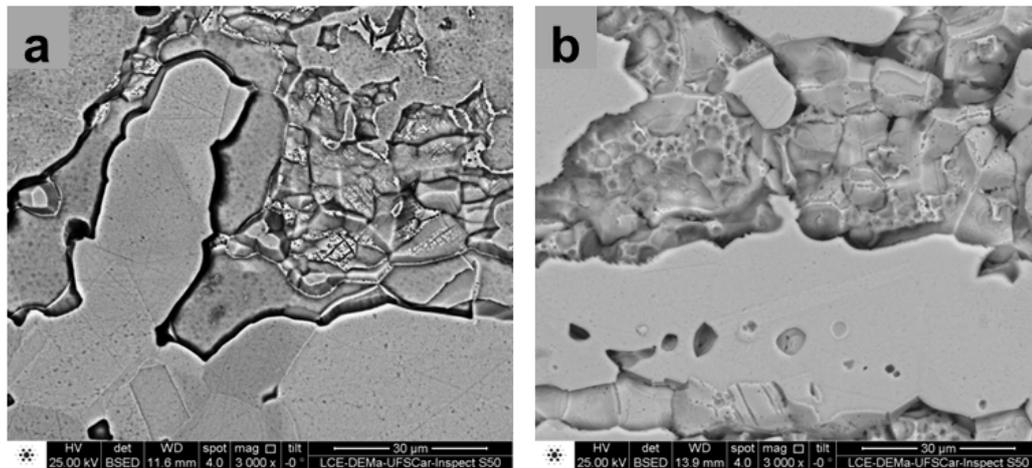


Figura 5.14 MEV do aspecto superficial do AILD 2101 após ensaio de DL-EPR:  
(a) amostra solubilizada e (b) envelhecida a 475 °C por 2000 h.

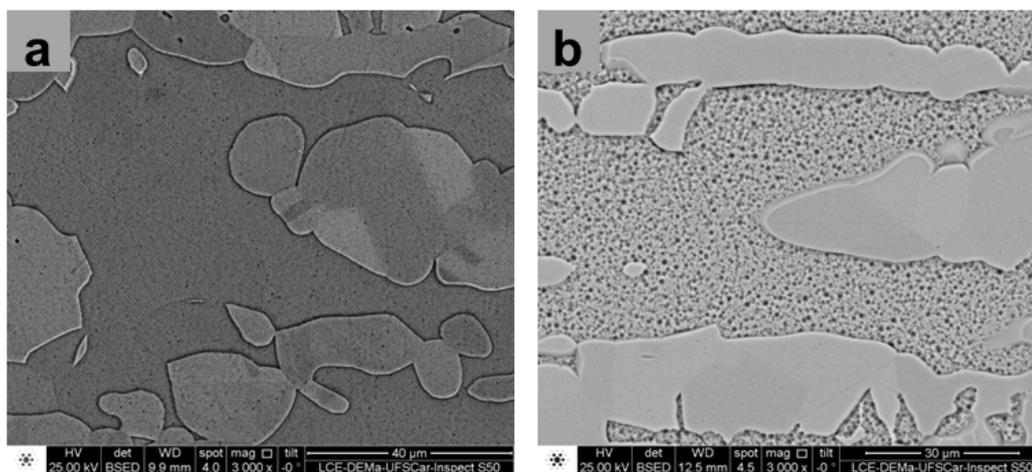


Figura 5.15 MEV do aspecto superficial do AILD 2404 após ensaio de DL-EPR:  
(a) amostra solubilizada e (b) envelhecida a 475 °C por 2000 h.

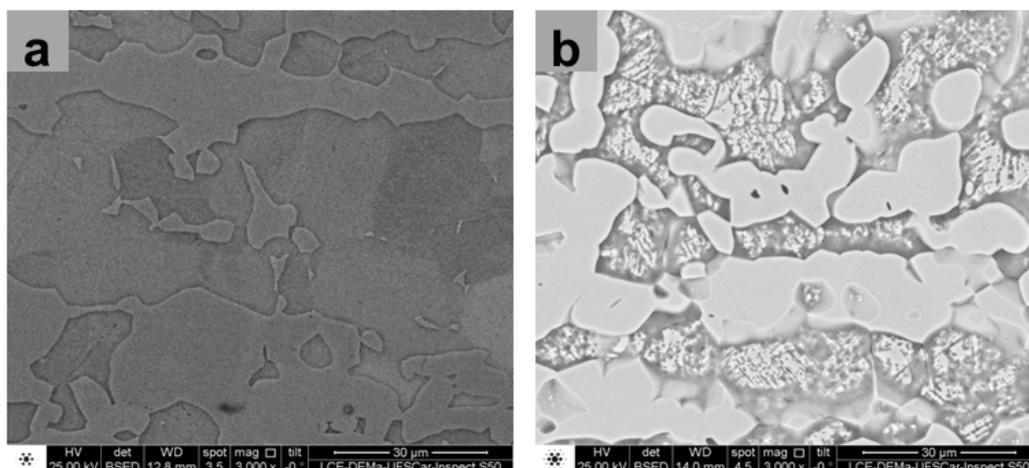


Figura 5.16 MEV do aspecto superficial do AILD 2205 após ensaio de DL-EPR: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida a 475 °C por 2000 h.

As Figuras 5.17 (a), (b) e (c) mostram as curvas de polarização anódica obtidas em solução de NaCl 3,5% para as amostras solubilizadas e envelhecidas termicamente por 2000 h do AILD 2101, AILD 2404 e AILD 2205. Note que os valores de  $E_{\text{corr}}$  das amostras solubilizadas e envelhecidas a 475 °C por 2000 h são próximos. Este fato indica que o potencial de corrosão dos materiais estudados não sofre variação com o envelhecimento térmico. No entanto, os valores de  $E_{\text{pite}}$  para os materiais estudados diminuem com o envelhecimento térmico por 2000 h.

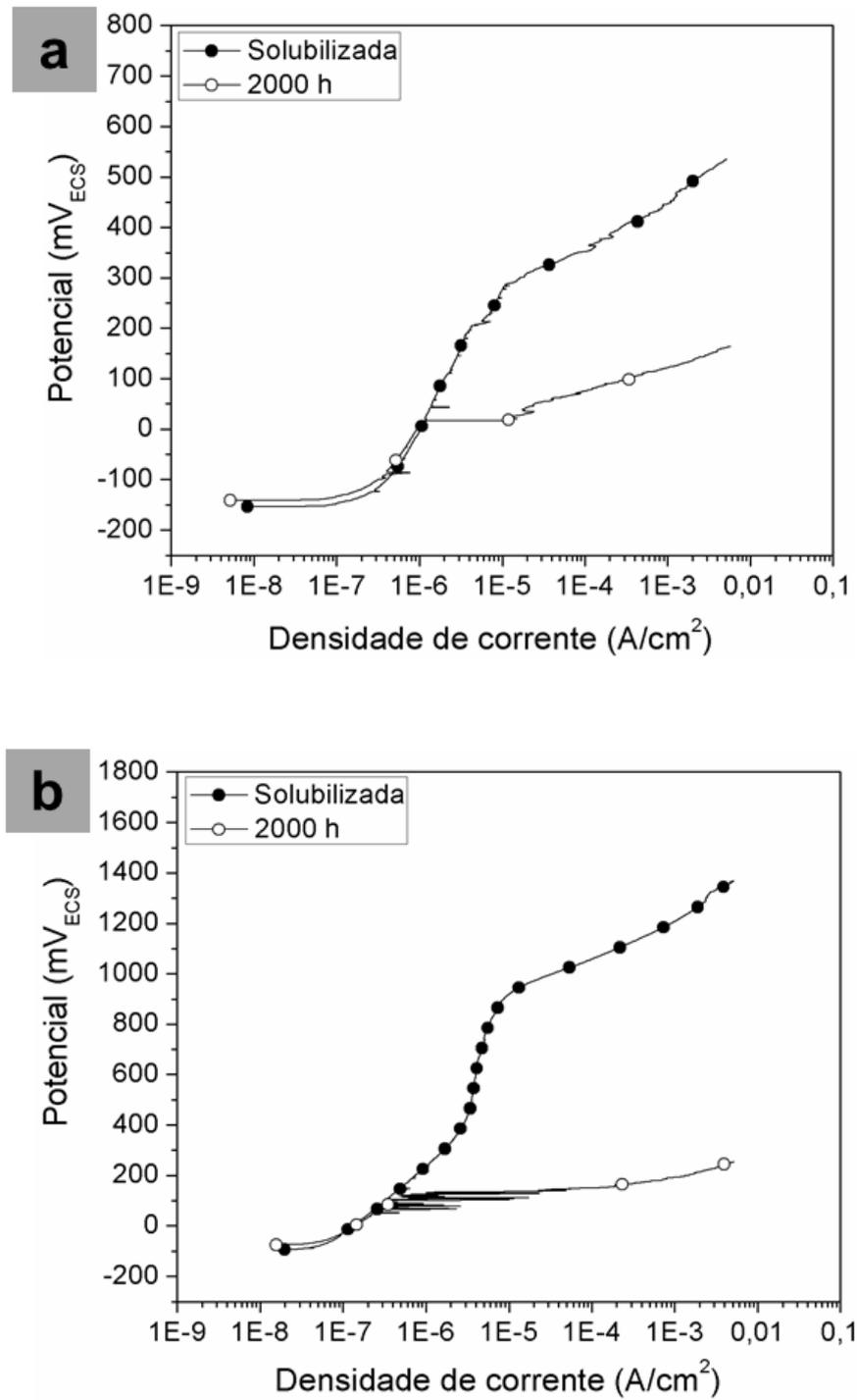


Figura 5.17 Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% obtidas a partir das amostras solubilizada e envelhecida a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2101 e (c) AID 2205.

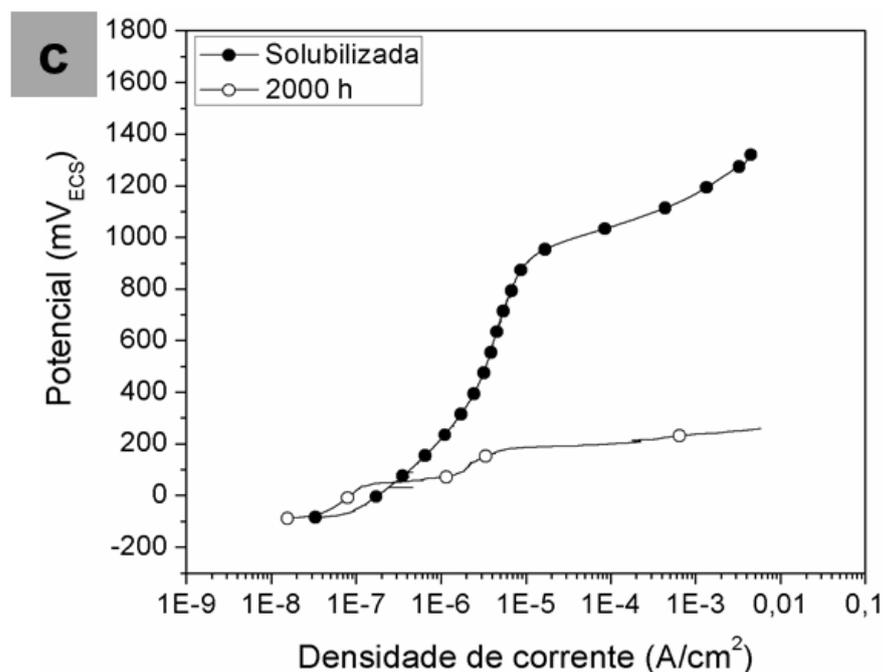


Figura 5.17 (continuação) Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% obtidas a partir das amostras solubilizada e envelhecida a 475 °C por 2000 h: (a) AILD 2101, (b) AILD 2101 e (c) AID 2205.

A Figura 5.18 mostra os valores médios de  $E_{\text{pite}}$  obtidos a partir das curvas de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%. É possível notar que as amostras solubilizadas do AILD 2404 e AID 2205 possuem  $E_{\text{pite}}$  semelhantes (cerca de 1100 mV<sub>ECS</sub>). Por outro lado, a amostra solubilizada do AILD 2101 apresenta o menor valor de  $E_{\text{pite}}$  (aproximadamente 378 mV<sub>ECS</sub>), fato que está diretamente relacionado com os menores teores de elemento de liga presentes neste material [14]. Pela Figura 5.18, também é possível observar que com 100 h de envelhecimento ocorre uma queda no  $E_{\text{pite}}$  do AILD 2101, e valores tão baixos quanto 93 mV<sub>ECS</sub> são obtidos para a amostra envelhecida por 2000 h. Para o AILD 2404 esta queda no  $E_{\text{pite}}$  é observada após 100 h de envelhecimento, e se mantém gradual com o prolongamento do tempo de envelhecimento, atingindo a magnitude de aproximadamente 136 mV<sub>ECS</sub> para a amostra envelhecida por 2000 h. Por outro lado, para o AID 2205 somente após 300 h de envelhecimento ocorre uma queda no  $E_{\text{pite}}$  atingindo a magnitude de aproximadamente 142 mV<sub>ECS</sub> para a amostra envelhecida por 2000 h. O tempo relativamente maior para que o envelhecimento térmico a 475 °C promova uma

diminuição significativa no  $E_{\text{pite}}$  do AID 2205, é consequência do maior teor de elemento de liga presente neste material. Outro fato que também é possível notar, é que os  $E_{\text{pite}}$  dos materiais envelhecidos por 2000 h são muito próximos, o que é uma decorrência das zonas empobrecidas em Cr atingirem menos de 14% de Cr em função do envelhecimento térmico prolongado.

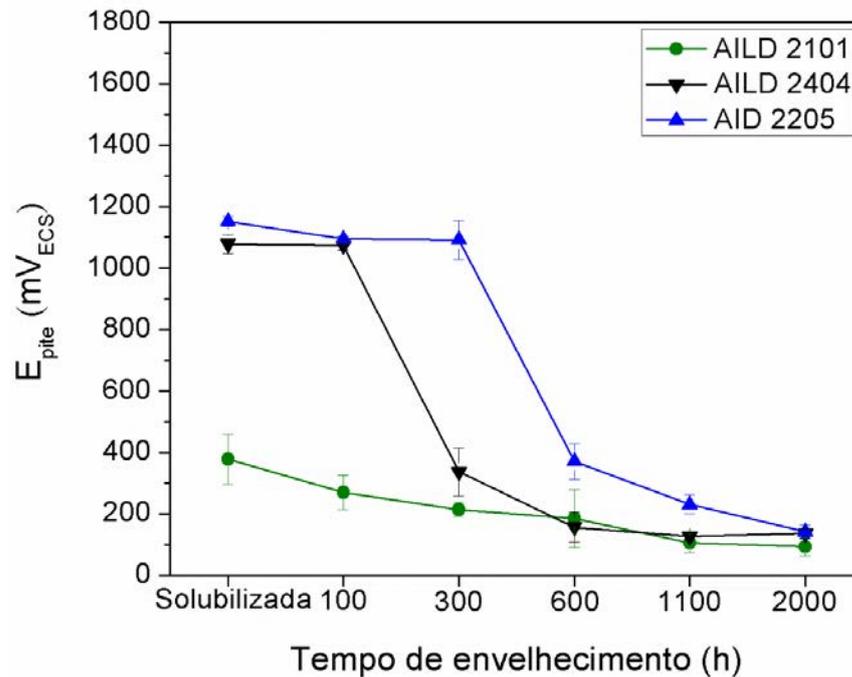


Figura 5.18 Valores médios de  $E_{\text{pite}}$  obtidos a partir das curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% para o AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205.

As Figuras 5.19 (a) e (b); 5.20 (a) e (b); e 5.21 (a) e (b) mostram imagens de MEV do aspecto superficial das amostras (a) solubilizadas e (b) envelhecidas a 475 °C por 2000 h após ensaios de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%. É possível notar, nas amostras solubilizadas do AILD 2101 e AILD 2404 que os pites nucleiam preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita, como também dentro dos grãos ferríticos (regiões cinza escuro). Por outro lado, no AID 2205 se observa que os pites nucleiam preferencialmente na austenita (regiões cinza claro), bem como nas interfaces ferrita/austenita. De acordo com Frankel [73], a região de contornos de fase ferrita/austenita é um lugar suscetível a corrosão localizada por ser uma região de descontinuidade, onde há segregação de elementos que causam defeitos no filme passivo. Por outro lado, a presença

de pites na ferrita do AILD 2101 e AILD 2404, como também na austenita do AID 2205 pode ser explicada pela diferença na composição química entre as duas fases, que torna uma das fases da microestrutura menos resistente à corrosão localizada [58]. Desta forma, o parâmetro empírico criado através da composição química para medir a resistência ao pite (PRE ou PREN) pode ser usado para calcular a resistência à corrosão localizada das fases ferrita e austenita em AIDs [14]. Este parâmetro leva em conta os teores de Cr, Mo e N, que de acordo com a literatura, são responsáveis pelo aumento da resistência à corrosão por pites [16,74,75].

Existem diversas equações para calcular os valores de PREN em AIDs [14,17,76–80]. No entanto, a que permite melhor ajuste linear com os resultados dos testes de corrosão localizada para aços inoxidáveis contendo elevados teores de N e Mn, é derivada substancialmente a partir da equação de Herbsleb's [17]. Esta equação também leva em conta o teor de Mn, que de acordo com alguns estudos [15,17], possui um efeito indesejável sobre a resistência à corrosão localizada. Como o teor de Mn presente no AID 2205 é baixo em relação as demais ligas estudadas, este não influencia significativamente no uso desta equação para o cálculo do PRE do AID 2205. Desta forma, esta equação também foi utilizada para o cálculo do PRE desta liga.

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + 30\% \text{N} - 1\% \text{Mn}$$

Os cálculos dos valores de PRE das fases ferrita e austenita das amostras solubilizadas, foram realizados com base em medidas de análise de composição química semi-quantitativa por EDS (Tabela 5.2). Para o teor de N foi assumido o valor de saturação deste elemento na matriz ferrítica (cerca de 0,05%), e a diferença deste valor com o teor total de N presente na liga, foi assumido ser o teor de N presente na austenita [17,81].

Tabela 5.2 Composições químicas (% em peso) nas fases ferrita e austenita das amostras solubilizadas do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205, obtidas por EDS.

Composição (%)						
Elemento	AILD 2101		AILD 2404		AID 2205	
	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita
Fe	68,14	69,19	65,72	65,81	64,83	64,83
Cr	21,77	19,91	24,49	22,43	23,40	20,80
Ni	1,30	1,92	3,07	4,20	4,43	6,57
Mo	0,14	0,17	1,41	1,23	3,63	2,52
Mn	4,56	5,01	2,97	3,40	1,60	1,81
Si	0,77	0,71	0,33	0,36	0,44	0,39

A Tabela 5.3, apresenta os valores obtidos do cálculo do PRE em função da composição química das fases ferrita e austenita dos materiais estudados. Através dos resultados obtidos é possível observar que a matriz ferrítica do AILD 2101 e do AILD 2404 apresenta menores valores de PRE em relação a fase austenita destes materiais. Este fato, justifica a presença preferencial de pites nesta fase. Por outro lado, o maior valor de PRE da matriz ferrítica em relação à fase austenítica do AID 2205, comprova a presença de pites nesta fase. Os maiores valores de PRE da fase austenítica do AILD 2101 e AILD 2404, pode ser consequência do elevado teor de Mn nesta fase, que aumenta a solubilidade de N, tornando possível uma maior adição deste elemento, aumentando a resistência à corrosão desta fase [75]. Por outro lado, o maior valor de PRE da ferrita do AID 2205 pode ser resultado do maior teor de Mo nesta fase [58].

Tabela 5.3 Valores calculados do PRE das fases ferrita e austenita das amostras solubilizadas do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205.

Material	PRE = %Cr + 3.3%Mo + 30%N - 1%Mn	
	PRE $\alpha$	PRE $\gamma$
AILD 2101	19,17	20,86
AILD 2404	27,63	29,99
AID 2205	35,28	31,51

Nas amostras envelhecidas por 2000 h do AILD 2101 e AILD 2404 (Figura 5.19 (b) e 5.20 (b)), é possível observar que o envelhecimento térmico por 2000 h, promove um aumento na densidade e no tamanho dos pites e que estes nucleiam preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita, e se propagam para dentro da ferrita até atingirem a austenita, indicando que o crescimento do pite foi restringido pela austenita. De acordo com Della Rovere et al. [6], este fato está diretamente associado com o grande número de regiões empobrecidas em Cr formadas ao redor de precipitados de  $\alpha'$  ricos em Cr ou até mesmo com o surgimento de muitas células micro galvânicas, que são formadas entre as fases  $\alpha$  e  $\alpha'$  durante o envelhecimento. Também é possível verificar nas amostras envelhecidas por 2000 h do AILD 2101 e AILD 2404, a nucleação de pites em algumas regiões de interfaces ferrita/austenita onde ocorreu um ataque intergranular. Este ataque intergranular pode ser consequência de uma possível precipitação de fases enriquecidas em Cr, que se formaram com o prolongamento do tempo de envelhecimento térmico a 475 °C. Como mencionado anteriormente, o elevado teor de N presente nestas ligas pode levar a precipitação de nitreto de Cr nas interfaces ferrita/austenita, tornando regiões adjacentes a estes precipitados empobrecidas neste elemento, contribuindo para uma maior dissolução destes locais. Na amostra envelhecida por 2000 h do AID 2205 (Figura 5.21 (b)), também é possível observar um ataque intergranular nas regiões de interfaces ferrita/austenita, como também dentro do grão ferrítico. No entanto, não é possível verificar onde os pites nuclearam. Este fato pode estar diretamente ligado com a formação de óxidos/hidróxidos ao redor ou por cima do pite, como pode ser visto na Figura 5.21 (b) em algumas regiões da amostra

envelhecida por 2000 h do AID 2205 um intenso ataque corrosivo é observado em regiões com coloração cinza escuro.

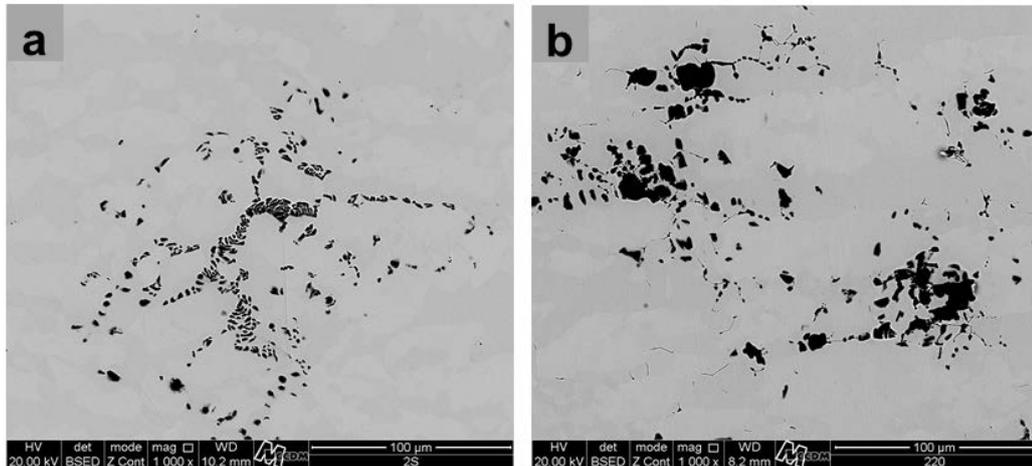


Figura 5.19 MEV do aspecto superficial do AILD 2101 após ensaios de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.

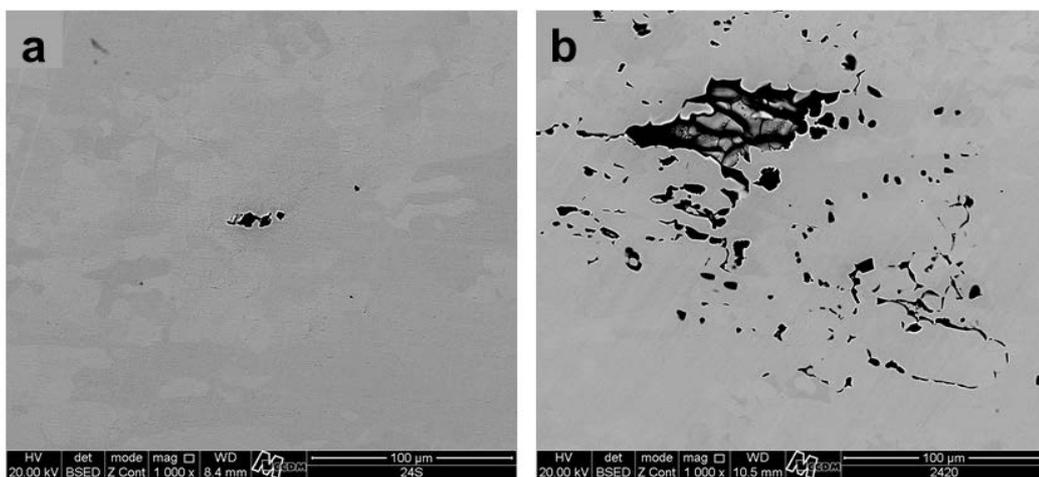


Figura 5.20 MEV do aspecto superficial do AILD 2404 após ensaios de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.

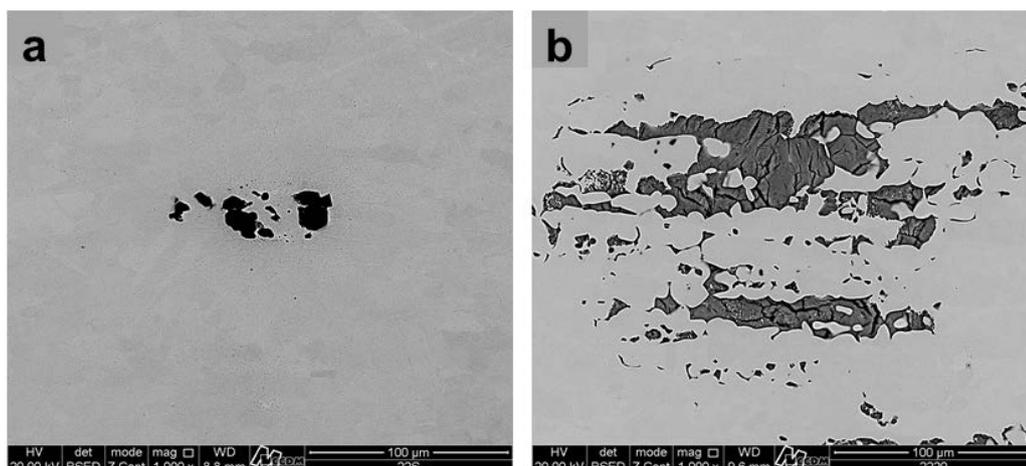


Figura 5.21 MEV do aspecto superficial do AID 2205 após ensaios de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.

#### 5.4 Ensaios de imersão em solução de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ )

A Figura 5.22 mostra a taxa de corrosão em função do tempo de envelhecimento a 475 °C por 2000 h obtida através de ensaio de imersão em solução de cloreto férrico para o AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205. É possível observar que os resultados de imersão em cloreto férrico corroboram com as medidas realizadas de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%. Pela Figura 5.22, nota-se que o envelhecimento a 475 °C promove um gradual aumento na taxa de corrosão do AILD 2101 e no AILD 2404 após 100 h de envelhecimento. Por outro lado, para o AID 2205 este aumento na taxa de corrosão só é observado após 300 h de envelhecimento. No entanto, esta liga apresenta a maior taxa de corrosão em função do tempo de envelhecimento por 2000 h (cerca de 7562 mdd). Este resultado está de acordo com as análises de MET e medidas de microdureza Vickers, onde é possível verificar que a cinética de decomposição espinodal é mais severa no AID 2205. Por outro lado, apesar das análises de MET, medidas por ferritoscópio e microdureza Vickers indicarem que o AILD 2101 possui a menor cinética de decomposição espinodal das ligas estudadas. Este material apresenta uma taxa de corrosão em função do tempo de envelhecimento por 2000 h maior (cerca de 5701 mdd) do que a apresentada

pelo AILD 2404 (cerca de 1096 mdd). Como mencionado anteriormente, este resultado é consequência do menor teor de Cr desta liga com relação ao AILD 2404, que devido ao seu elevado teor de Cr, a evolução de regiões empobrecidas em Cr adjacentes aos precipitados ricos em Cr ( $\alpha'$ ) irão necessitar de um maior tempo de envelhecimento para que ocorra uma diminuição significativa em Cr, tornando estes locais sítios ativos para uma maior dissolução. Os elevados valores de desvio padrão obtidos nas taxas de corrosão em algumas condições de envelhecimento para os materiais analisados, são resultantes da irreprodutibilidade notória do teste de corrosão por pites [82].

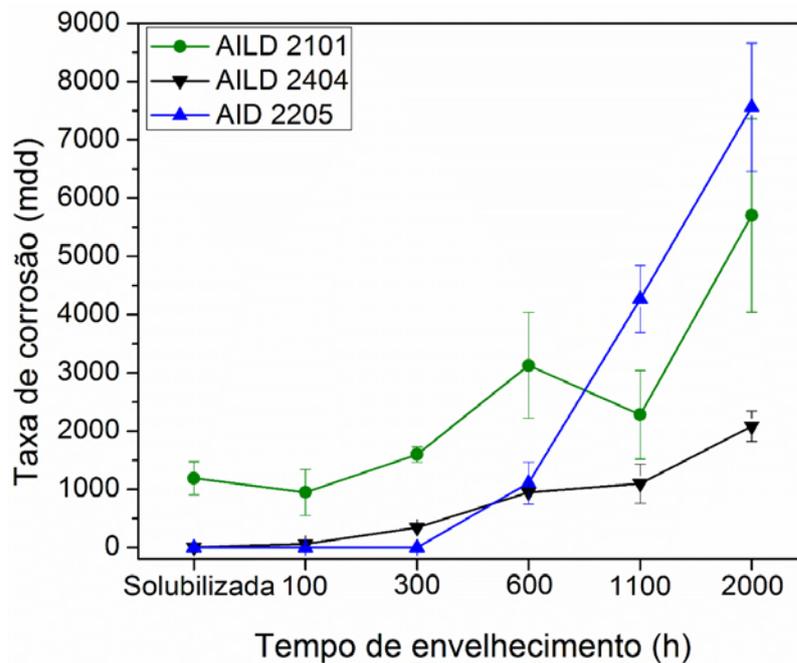


Figura 5.22 Taxa de corrosão em função do tempo de envelhecimento a 475 °C por 200 h em solução de cloreto férrico do AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205.

As Figuras 5.23 (a) e (b); 5.24 (a) e (b); 5.25 (a) e (b) mostram imagens de MEV do aspecto superficial das amostras (a) solubilizadas e (b) envelhecidas termicamente a 475 °C por 2000 h após ensaio de imersão em solução de cloreto férrico para o AILD 2101, AILD 2404 e AID 2205. Note que os resultados obtidos são similares aos reportados após polarização anódica, sendo possível verificar a presença de pites em maior quantidade nas interfaces ferrita/austenita, como

também dentro dos grãos ferríticos do AILD 2101 e AILD 2404. No AILD 2205 observa-se que os pites estão localizados preferencialmente na austenita, bem como nas interfaces ferrita/austenita. Nas amostras envelhecidas por 2000 h dos materiais estudados, é possível notar que o envelhecimento a 475 °C por 2000 h promove deterioração significativa da ferrita, como consequência da decomposição espinodal e sua evolução com o prolongamento do tempo de envelhecimento. Também pode ser visto um intenso ataque intergranular nas interfaces ferrita/austenita como também nos contornos de grão ferríticos. No entanto, mais estudos devem ser realizados para investigar as causas deste ataque intergranular nas interfaces ferrita/austenita como também nos contornos de grão ferrítico.

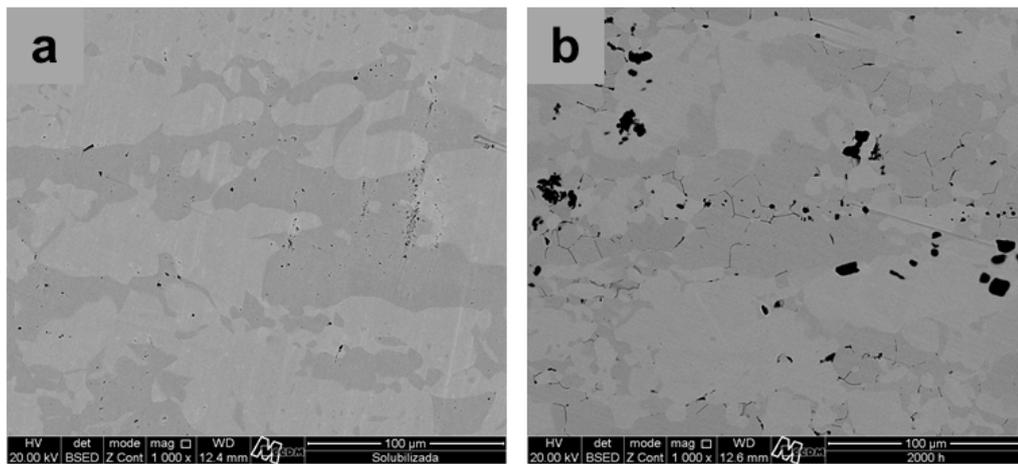


Figura 5.23 MEV do aspecto superficial do AILD 2101 após ensaio de imersão em solução de cloreto férrico: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.

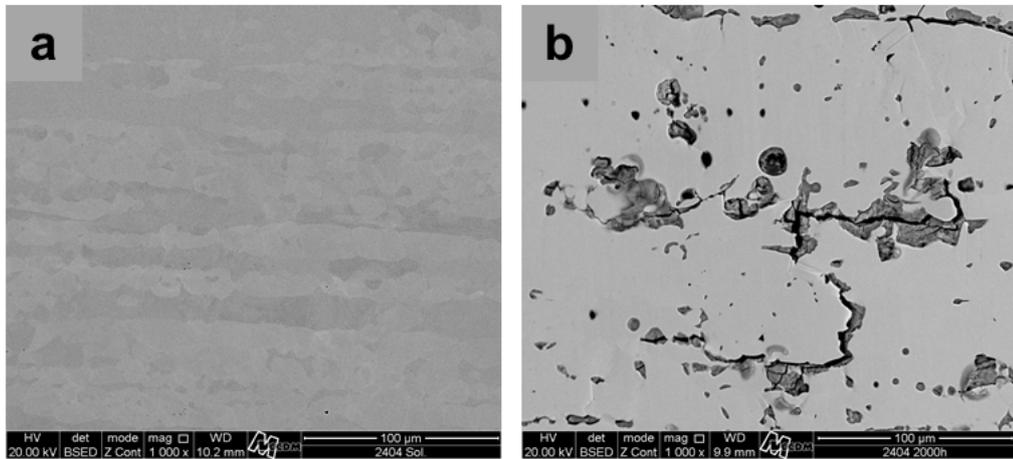


Figura 5.24 MEV do aspecto superficial do AILD 2404 após ensaio de imersão em solução de cloreto férrico: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.

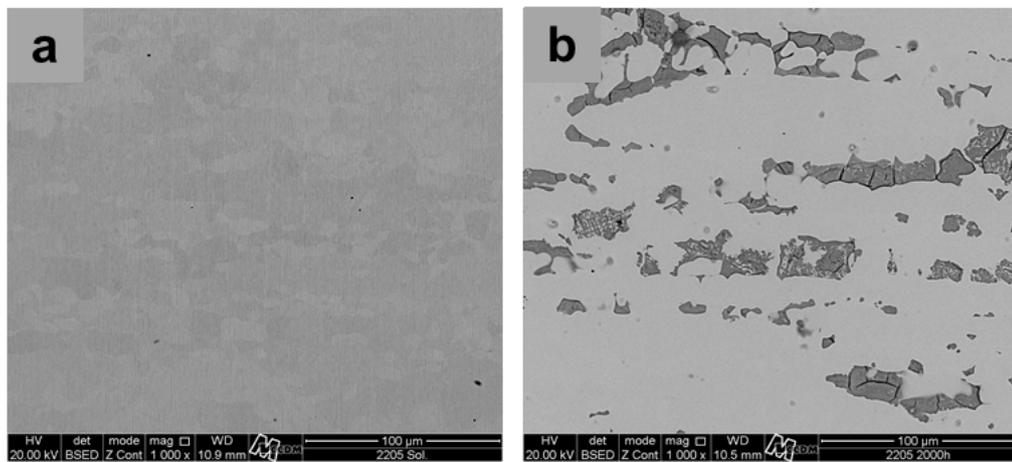


Figura 5.25 MEV do aspecto superficial do AID 2205 após ensaio de imersão em solução de cloreto férrico: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h.

## 6 CONCLUSÕES

1. As análises por MO e DRX não revelam mudanças microestruturais dos materiais estudados em função do envelhecimento a 475 °C por 2000 h.
2. O envelhecimento térmico por 2000 h diminui a permeabilidade magnética da ferrita dos materiais estudados, devido a formação da fase  $\alpha'$  que apresenta comportamento paramagnético.
3. O AID 2205 apresenta uma maior cinética de decomposição espinodal e precipitação da fase G.
4. O efeito de endurecimento causado pela formação da fase  $\alpha'$  é maior no AID 2205.
5. O envelhecimento a 475 °C com 100 h promove uma saturação na dureza da ferrita do AILD 2404 e AID 2205. No entanto, no AILD 2101 somente após 600 h de envelhecimento ocorre saturação da dureza da ferrita.
6. A capacidade de absorver energia durante ensaio de impacto é menor para o AILD 2404 com o envelhecimento térmico a 475 °C.
7. O empobrecimento em Cr causado pela formação da fase  $\alpha'$ , depende do teor de Cr na liga. Quanto maior for o teor de Cr, a formação da fase  $\alpha'$  pode requerer um maior tempo de envelhecimento para que regiões empobrecidas em Cr diminuam a resistência à corrosão.
8. O  $E_{\text{pite}}$  do AILD 2101 é muito inferior ao das demais ligas estudadas. No entanto, para tempos de envelhecimento superiores a 600 h os  $E_{\text{pite}}$  dos materiais estudados são muito próximos.

9. Devido à maior cinética de decomposição espinodal e precipitação da fase G no AID 2205, esta liga apresenta a maior taxa de corrosão em solução de cloreto férrico das ligas estudadas.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Estudar a baixa propriedade de tenacidade ao impacto do AILD 2404 quando envelhecido a 475 °C.
2. Avaliar a influência do teor N na precipitação de nitretos de Cr em AIDs envelhecidos a 475 °C.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, vol. 8, p. 685–700, 1992.
- [2] SANTOS, F. S. **Investigação sobre a passividade do aço SAF 2205 envelhecido em baixas temperaturas**. 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- [3] ARMAS, S. D.; MOREUIL, I. A. **Duplex stainless steels**. London: John Wiley and Sons, 2009.
- [4] OLSSON, J.; SNIS, M. Duplex - A new generation of stainless steels for desalination plants. **Desalination**, vol. 205, p. 104–113, 2007.
- [5] CHANDRA, K. et al. Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical and electrochemical behavior. **Materials Science and Engineering A**, vol. 527, p. 3904–3912, 2010.
- [6] DELLA ROVERE, C. A. et al. Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. **Corrosion Science**, vol. 68, p. 84–90, 2013.
- [7] ZHANG, L. et al. Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel. *Materials Characterization*, vol. 60, p. 1522–1528, 2009.
- [8] ZHANG, Z. et al. Effect of isothermal aging on the pitting corrosion resistance of UNS S82441 duplex stainless steel based on electrochemical detection. **Corrosion Science**, vol. 93, p. 120–125, 2015.
- [9] DENG, B. et al. Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, vol. 51, no. 12, p. 2969–2975, 2009.

- [10] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 437 p.
- [11] LEAL, P. H. M. **Análise crítica da técnica de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR) aplicada a aços inoxidáveis duplex: limitações e potencialidades**. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- [12] CHARLES, J. Duplex stainless steels, a review after DSS'07 in *Grado. Metallurgical Research & Technology*, vol. 105, p. 155 – 171, 2008.
- [13] FONTES, T. F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+**. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [14] WASSERMAN, F. G. et al. Effect of low temperature aging on the mechanical properties and corrosion resistance of duplex and lean duplex stainless steels UNS S32205 and UNS S32304. **Rem: Rev. Esc. Minas**, vol. 66, p. 193–200, 2013.
- [15] LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R: Reports**, vol. 65, p. 39–104, 2009.
- [16] WEI, Z. et al. Effect of ageing on precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel. **Materials Characterization**, vol. 60, p. 50–55, 2009.
- [17] ZHANG, L. et al. Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101. **Electrochimica Acta**, vol. 54, p. 5387–5392, 2009.

- [18] DA SILVA, B. R. S. **Susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço inoxidável super duplex UNS S32750 sob tensão mecânica**. 2011. 102 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- [19] CRISTINI, S. I. et al. Detection of sigma phase in 22% Cr duplex stainless steel by electrochemical methods. **Russian Journal Electrochemistry**, vol. 46, no. 10, p. 1094–1100, 2010.
- [20] MÉSZÁROS, I.; SZABÓ, P. J. Complex magnetic and microstructural investigation of duplex stainless steel. **NDT & International**, vol. 38, p. 517–521, 2005.
- [21] SHEK, C. H.; WONG, K. W.; LAI, J. K. L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Materials Science and Engineering R: Reports**, vol. 19, no. 97, p. 153–200, 1997.
- [22] ZANOTTO, F. et al. Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850°C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel. **Corrosion Science**, vol. 94, p. 38–47, 2015.
- [23] REDJAÏMIA, A. et al. Microstructural and analytical study of heavily faulted Frank-Kasper R-phase precipitates in the ferrite of a duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, vol. 37, no. 19, p. 4079–4091, 2002.
- [24] SAHU, J. K. et al. Effect of 475 °C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, vol. 508. p. 1–14, 2009.
- [25] HAYES, F. H.; HETHERINGTON, M. G.; LONGBOTTOM, R. D. Thermodynamics of duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, vol. 6, p. 263–272, 1990.

- [26] DANOIX, F.; AUGER, P.; BLAVETTE, D. Hardening of aged duplex stainless steels by spinodal decomposition. **Microscopy and Microanalysis**, vol. 10, p. 349–354, 2004.
- [27] GROBNER, P. J. The 885 °f (475 °C) embrittlement of ferritic stainless steels. **Metallurgical Transactions**, vol. 4, p. 251–260, 1973.
- [28] HÄTTESTRAND, M. et al. Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450–500°C. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 499, p. 489–492, 2009.
- [29] MATEO, A. et al. Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, vol. 2, p. 4533-4540, 1997.
- [30] CHUNG, H. M.; LEAX, T. R. Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3,CF8, and CF8M duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, vol. 6. p. 249–262, 1990.
- [31] LI, S. L. et al. Annealing induced recovery of long-term thermal aging embrittlement in a duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**. vol. 564, p. 85–91, 2013.
- [32] WANG, Y. Q. et al. Localized corrosion of thermally aged cast duplex stainless steel for primary coolant pipes of nuclear power plant. **Procedia Engineering**, vol. 36, p. 88–95, 2012.
- [33] LO, I. H. et al. Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl solutions. **Corrosion Science**, vol. 48, no. 3, p. 696–708, 2006.

- [34] GHOLAMI, M.; HOSEINPOOR, M.; MOAYED, M. H. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, vol. 94, p. 156–164, 2015.
- [35] LEIVA-GARCÍA, R. et al. Study of the sensitisation process of a duplex stainless steel (UNS 1.4462) by means of confocal microscopy and localised electrochemical techniques. **Corrosion Science**, vol. 94, p. 327–341, 2015.
- [36] NAGHIZADEH, M.; MOAYED, M. H. Investigation of the effect of solution annealing temperature on critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel by measuring pit solution chemistry. **Corrosion Science**, vol. 94, p. 179–189, 2015.
- [37] FRANKEL, G. S.; SRIDHAR, N. Understanding localized corrosion. **Materials Today**, vol. 11, no. 10, p. 38–44, 2008.
- [38] SATO, N. An overview of the passivity of metals. **Corrosion Science**, vol. 31, p. 1–19, 1990.
- [39] RYAN, M. P. et al. Why stainless steel corrodes. **Nature**, vol. 415, no. 6873, p. 770–774, 2002.
- [40] DELLA ROVERE, C. A. et al. Influence of alloying elements on the corrosion properties of shape memory stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 133, no. 2–3, p. 668–673, 2012.
- [41] MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS N. Relação entre microestrutura e resistência à corrosão de aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF2205). **Revista Pesquisa e Tecnologia FEI**, no. 24, p. 19–25, 2003.
- [42] ZHANG, Z-X. ET AL. A new series of Mo-free 21.5Cr-3.5Ni-xW-0.2N economical duplex stainless steels. **Journal of Iron and Steel Research, International**, vol. 21, p. 69–75, 2014.

- [43] SRIRAM, R.; TROMANS, D. Pitting corrosion of duplex stainless steels. **Corrosion**, vol. 45, no. 10, p. 804–810, 1989.
- [44] TAVARES, S. S. M. et al. Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550 °C) using DLEPR tests. **Journal of Materials Science**, vol. 40, p. 4025–4028, 2005.
- [45] LO, K. H. et al. Corrosion resistance of duplex stainless steel subjected to long-term annealing in the spinodal decomposition temperature range. **Corrosion Science**, vol. 55, p. 267–271, 2012.
- [46] DE SOUZA, J. A. **Análise comparativa de arames TIG usados para soldagem do aço inoxidável super duplex UNS S32750**. 2009. 178 f. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica na área de Metalurgia Física) - Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.
- [47] DE LACERDA, J. C.; CÂNDIDO, L. C.; GODEFROID, L. B. Effect of volume fraction of phases and precipitates on the mechanical behavior of UNS S31803 duplex stainless steel. **International Journal of Fatigue**, vol. 74, p. 81–87, 2015.
- [48] DEVILLERS-GUERVILLE, L.; BESSON, J.; PINEAU, A. Notch fracture toughness of a cast duplex stainless steel: modelling of experimental scatter and size effect. **Nuclear Engineering and Design**, vol. 168, p. 211–225, 1997.
- [49] Tucker, J. D.; Miller, M. K.; Young, G. A. Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications. **Acta Materialia**, vol. 87, p. 15–24, 2015.
- [50] Yao, Y. H.; Wei, J. F.; Wang, Z. P. Effect of long-term thermal aging on the mechanical properties of casting duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 551, p. 116–121, 2012.

- [51] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E407 - 07:** Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.
- [52] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E384 - 11:** Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials.
- [53] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E23 - 12c:** Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials.
- [54] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). A923-14:** Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels.
- [55] IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. Effect of '475 °C embrittlement' on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, vol. 47, p. 909–922, 2005.
- [56] LO, K. H.; LAI, J. K. L. Microstructural characterisation and change in a.c. magnetic susceptibility of duplex stainless steel during spinodal decomposition. **Journal of Nuclear Materials**, vol. 401, p. 143–148, 2011.
- [57] KAWAGUCHI, S. et al. Microstructural changes and fracture behavior of CF8M duplex stainless steels after long-term aging. **Nuclear Engineering and Design**, vol. 174, p. 273–285, 1997.
- [58] CHAN, K. W.; TJONG, S. C. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. **Materials (Basel)**, vol. 7, p. 5268–5304, 2014.
- [59] LI, S. et al. G-phase precipitation in duplex stainless steels after long-term thermal aging: A high-resolution transmission electron microscopy study. **Journal of Nuclear Materials**, vol. 452, p. 382–388, 2014.

- [60] PAREIGE, C. et al. Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, vol. 465, p. 383–389, 2015.
- [61] DANOIX, F.; AUGER, P.; BLAVETTE, D. An atom-probe investigation of some correlated phase transformations in Cr, Ni, Mo containing supersaturated ferrites. **Surface Science**, vol. 266, p. 364–369, 1992.
- [62] PARK, C. J.; KWON, H. S. Effects of aging at 475 °C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, vol. 44, p. 2817–2830, 2002.
- [63] WENG, K. L.; CHEN, H. R.; YANG, J. R. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 379, p. 119–132, 2004.
- [64] TAVARES, S. S. M.; DA SILVA, M. R.; NETO, J. M. Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 313, p. 168–173, 2000.
- [65] Tucker, J. D.; Young Jr, G. A.; Eno, D. R. Thermal Embrittlement of a Lean Grade of Duplex Stainless Steel: Alloy 2003. **Solid State Phenomena**, vol. 172–174, p. 331–337, 2011.
- [66] ZUCATO, I. et al. Microstructural Characterization and the Effect of Phase Transformations on Toughness of the UNS S31803 Duplex Stainless Steel Aged Treated at 850 °C. **Materials Research**, vol. 5, p. 385–389, 2002.
- [67] Melo, E. B.; Magnabosco, R. Evaluation of microstructural effects on the degree of sensitization (DOS) of a UNS S31803 duplex stainless steel aged at 475 °C. **Corrosion**, p. 1701, 2015.
- [68] SHI, S-K. et al. The microstructure evolution of 2205 stainless steel in long-term aging at 500 °C. **Nuclear Engineering and Design**, vol. 250, p. 167–172, 2012.

- [69] WU, H. C. et al. Effect of thermal aging on corrosion fatigue of Z3CN20.09M duplex stainless steel in high temperature water. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 655, p. 183–192, 2016.
- [70] SWALIN, R. A. **Thermodynamics of solids**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1972. 267 p.
- [71] MAY, J. E. et al. Effect of Thermal Aging Conditions on the Corrosion Properties and Hardness of a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, vol. 13. p. 431–436, 2010.
- [72] SHEK, C. H. et al. Spatial fractal characteristic of spinodal decomposition in Fe-Cr-Ni duplex stainless steel. **Scripta Materialia**, vol. 37, p. 529–533, 1997.
- [73] FRANKEL, G. S. Pitting corrosion of metals. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 145, p. 2186, 1998.
- [74] PARK, H-J.; LEE, H-W. Effect of alloyed Mo and W on the corrosion characteristics of super duplex stainless steel weld. **International Journal of Electrochemical Science**, vol. 9, p. 6687–6698, 2014.
- [75] JIANG, D-W. et al. 22Cr high-Mn-N low-Ni economical duplex stainless steels. **Journal of Iron and Steel Research, International**, vol. 19, p. 50–56, 2012.
- [76] JIANG, Y. et al. evaluation of pitting behavior on solution treated duplex stainless steel UNS S31803. **Journal of Materials Science & Technology**, vol. 30, p. 179–183, 2014.
- [77] ARTURO, G. R. M. et al. Electrochemical characterization of AISI 2205 duplex stainless steel welded joints with electromagnetic interaction. **Procedia Materials Science**, vol. 8, pp. 950–958, 2015.

- [78] GUO, Y. et al. Microstructure evolution and pitting corrosion resistance of the Gleeble-simulated heat-affected zone of a newly developed lean duplex stainless steel 2002. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 658, p. 1031–1040, 2016.
- [79] ZHANG, Z. et al. Effect of prolonged thermal cycles on the pitting corrosion resistance of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel. **Corrosion Science**, vol. 103, p. 189–195, 2016.
- [80] HA, H-Y. et al. Understanding the relation between phase fraction and pitting corrosion resistance of UNS S32750 stainless steel. **Materials Characterization**, vol. 106, p. 338–345, 2015.
- [81] L. CHEN, L. et al. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels. **Corrosion Science**, vol. 58, p. 168–174, 2012.
- [82] BURSTEIN, G. T.; ILEVBARRE, G. O. The effect of specimen size on the measured pitting potential of stainless steel. **Corrosion Science**, vol. 38, p. 2257–2265, 1996.