

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais - PPGCEM**

SPYRIDION HARITOS BORGES

**Estudo da precipitação de fases na resistência à corrosão
do aço Inoxidável Duplex UNS S31803 após tratamento
térmico de envelhecimento a 400°C**

POÇOS DE CALDAS/MG

2022

SPYRIDION HARITOS BORGES

**Estudo da precipitação de fases na resistência à corrosão
do aço Inoxidável Duplex UNS S31803 após tratamento
térmico de envelhecimento a 400°C**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano.

POÇOS DE CALDAS/MG

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Borges, Spyridion Haritos.

Estudo da precipitação de fases na resistência à corrosão do aço Inoxidável Duplex UNS S31803 após tratamento térmico de envelhecimento a 400°C / Spyridion Haritos Borges. - Poços de Caldas, MG, 2022.

136 f. : il. -

Orientador(a): Neide Aparecida Mariano.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Aço inoxidável Duplex. 2. Envelhecimento. 3. Corrosão. I. Mariano, Neide Aparecida, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

SPYRIDION HARITOS BORGES

**Estudo da precipitação de fases na resistência à corrosão
do aço Inoxidável Duplex UNS S31803 após tratamento
térmico de envelhecimento a 400°C**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Area de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 29 de julho de 2022.

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Renato Chaves Souza
Instituição: Instituto Federal de São Paulo-SJBV



Documento assinado eletronicamente por **Neide Aparecida Mariano, Presidente**, em 29/07/2022, às 17:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Coaglia Trindade Ramos, Professor do Magistério Superior**, em 29/07/2022, às 17:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **RENATO CHAVES SOUZA, Usuário Externo**, em 29/07/2022, às 17:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0769278** e o código CRC **12D7DDB3**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus e a minha família. Meu pai, Pedro Américo Borges, minha mãe, Alessandra Orsália Spyridion Haritos, e meus irmãos, Lanna, Sylvio, Pedro e Livia, pois através do apoio e discernimento ensinado por eles que me fizeram persistir para alcançar meus objetivos.

Também gostaria de agradecer todo o apoio que a Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL/MG) me ofereceu, pela oportunidade de estudar, me profissionalizar, de forma totalmente gratuita e com todo o mérito e orgulho de uma instituição federal.

Agradeço muito a minha orientadora Neide Aparecida Mariano, pois sem o apoio e as oportunidades oferecidas por ela não estaria aqui hoje. Obrigado de verdade por tudo que fez por mim, sou eternamente grato. Foi uma honra trabalhar todos esses anos contigo.

Muitas pessoas passaram em minha vida nesta fase por mim vivida aqui em Poços de Caldas, e foi graças a elas que me fizeram crescer, aprender a cada dia uma coisa diferente, que sem dúvidas, me tornaram uma pessoa melhor.

Portanto agradeço também meus amigos e colegas do grupo de pesquisa, especialmente a Isabela Dainezi e Raíra Chefer. Além disto, gostaria também de agradecer aos técnicos Mansueto, Cristiano, Ícaro, entre outros, que me ajudaram e me ensinaram em toda essa trajetória.

Agradeço à CAPES, FAPEMIG, CNPq e FINEP pelo suporte educacional e financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O aço inoxidável duplex UNS S31803, apresenta uma microestrutura bifásica com frações volumétricas iguais ou semelhantes de ferrita e austenita, na qual a distribuição e o arranjo das fases, confere propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superior à de outros aços inoxidáveis. Porém, quando exposto a temperaturas acima de 300°C, em processos térmicos de fabricação, ou devido à temperatura de trabalho, pode promover a precipitação de fases intermetálicas, que causam a fragilização e a diminuição da resistência à corrosão, vindo a prejudicar a utilização deste aço. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar, as transformações de fases precipitadas nos tratamentos térmicos de envelhecimento à 400°C nos tempos de 12, 53, 100, 306, 485 e 902 horas, e avaliar os efeitos na microestrutura, dureza e na resistência à corrosão, de forma a contribuir com o setor de manutenção e instalação de equipamentos para a indústria. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios X e estereologia quantitativa. Também foram realizadas medidas de dureza e microdureza, e ensaios de corrosão através das técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica cíclica, em solução de 3,5% de NaCl e de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo, em solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN. A solubilização promoveu a dissolução parcial de fases secundárias e uma microestrutura homogênea, de matriz ferrítica com ilhas alongadas de austenita. Os tratamentos térmicos de envelhecimento, promoveram transformações de fases, reduzindo a presença fases secundárias como sigma, chi, carbetos e nitretos. Entretanto, devido a exposição do aço à 400°C, houve a formação da fase alfa linha, proporcionalmente ao tempo de envelhecimento, promovendo um aumento da dureza. Através dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, observou-se que não houve variação significativas nos parâmetros eletroquímicos, indicando que os tratamentos térmicos não influenciaram de forma significativa a resistência a corrosão. E os ensaios de reativação potenciodinâmica eletroquímica de ciclo duplo, demonstraram que não ocorreu a sensibilização do aço.

Palavras-chave: aço inoxidável Duplex; envelhecimento; corrosão.

ABSTRACT

The UNS S31803 duplex stainless steel has a two-phase microstructure with equal or similar volumetric fractions of ferrite and austenite, in which the distribution and arrangement of the phases confers mechanical and corrosion resistance properties superior to those of other stainless steels. However, when exposed to temperatures above 300°C, in thermal manufacturing processes, or due to the working temperature, it can promote the precipitation of intermetallic phases, which cause embrittlement and decrease in corrosion resistance, impairing the use of this steel. Thus, this work aimed to characterize and evaluate the transformations of precipitated phases in the heat treatments of aging at 400°C at 12, 53, 100, 306, 485 and 902 hours, and to evaluate the effects on microstructure, hardness and corrosion resistance, in order to contribute to the sector of maintenance and installation of equipment for the industry. Microstructural characterization was performed by optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction and quantitative stereology. Hardness and microhardness measurements were also carried out, as well as corrosion tests using the electrochemical techniques of cyclic potentiodynamic polarization, in a 3,5% NaCl solution and of double cycle potentiodynamic electrochemical reactivation, in a solution of 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN. The solubilization promoted the partial dissolution of secondary phases and a homogeneous microstructure, of ferritic matrix with elongated islands of austenite. The aging heat treatments promoted phase transformations, reducing the presence of secondary phases such as sigma, chi, carbides and nitrides. However, due to the exposure of the steel to 400°C, there was the formation of the alpha line phase, proportionally to the aging time, promoting an increase in hardness. Through the cyclic potentiodynamic polarization tests, it was observed that there was no significant variation in the electrochemical parameters, indicating that the heat treatments did not significantly influence the corrosion resistance. And the double cycle electrochemical potentiodynamic reactivation tests showed that the sensitization of the steel did not occur.

Keywords: Duplex stainless steel; aging; corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Schaeffler.....	22
Figura 2 – Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S31803 solubilizado...	28
Figura 3 – Diagrama pseudo-binário de uma liga do sistema Fe-Cr-Ni.....	29
Figura 4 – Diagrama tempo-temperatura-transformação para o AID	33
Figura 5 – Curva transformação isotérmica de precipitação do AID SAF 2205, SAF 2507 e SAF 2304.....	34
Figura 6 – Micrografias obtidas por MEV da microestrutura do AID UNS S31803 após solubilização a 1100°C e resfriadas em água; (a) como recebido (b) 30 min. (c) 120 min. (d) 240 min.....	36
Figura 7 – Efeito do tempo e temperatura de envelhecimento nas propriedades do AID UNS S31803. (a) energia de impacto; (b) Dureza HRC	38
Figura 8 – Diagrama de fases esquemático, identificando o domo de miscibilidade (a), energia livre acima da temperatura crítica (b) e energia livre abaixo da temperatura crítica (c)	41
Figura 9 – Curva de energia livre na temperatura T_1 de uma liga X_e localizada na região do espinodal químico.....	42
Figura 10 – Perfil esquemático de composições ao longo do tempo numa liga resfriada dentro do espinodal químico	43
Figura 11 – Diagrama de fases esquemático, mostrando o domo de miscibilidade de uma liga fora do espinodal químico (a), curva de energia livre de Gibbs abaixo da temperatura crítica (T_c)	44
Figura 12 – Perfil esquemático de composições ao longo do tempo para uma liga localizada fora da região do espinodal químico	46
Figura 13 – Formação da fase alfa linha dispersa na matriz ferrítica de um aço AID UNS S31803 envelhecido à 475°C por (a) 2h, (b) 4h, (c) 8h, (d) 16h, (e) 32h, (f) 64h.....	47
Figura 14 – Fluxo dos elementos durante a formação da fase G e decomposição espinodal da ferrita	49
Figura 15 – Micrografias obtidas por MET mostrando os carbeto $M_{23}C_7$ precipitados no aço UNS S31803 envelhecido a 800°C nos tempos (a) 15 min., (b) 30 min. e (c) 1h.....	50
Figura 16 – Curva de polarização anódica típica de um metal que apresenta transição ativa-passiva	54
Figura 17 – Representação esquemática do mecanismo de nucleação e crescimento do pite, assim como as reações associadas.....	56
Figura 18 – Representação dos principais tipos de pites nos AIs	57
Figura 19 – Esquematização do perfil de cromo na interface α/γ onde ocorreu a precipitação de carbeto de cromo do tipo $M_{23}C_6$	58

Figura 20 – Micrografia obtida por MEV do UNS S31803 após polarização em solução de 3,5% NaCl. (a) Envelhecido a 500°C por 1h; (b) Envelhecido à 600°C por 12h.....	59
Figura 21 – Curva de polarização cíclica típica de um AID UNS S31803	60
Figura 22 – Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do AID UNS S31803 em solução de 3,5% NaCl	62
Figura 23 – Esquema de um ensaio de DL-EPR.....	63
Figura 24 – Influência da temperatura e tempo de envelhecimento no grau de sensibilização do AID UNS S31803	65
Figura 25 – Fluxograma do procedimento experimental	66
Figura 26 – (a) Desenho esquemático do aparato utilizado nos ensaios de corrosão; (b) eletrodo de trabalho.....	70
Figura 27 – Potenciostato utilizado nos ensaios de corrosão	71
Figura 28 – Diagrama de Schaeffler e indicação do posicionamento da liga empregada em função do Cr_{eq} e Ni_{eq}	74
Figura 29 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 na condição como recebido. (a) vista geral; (b) em detalhe	74
Figura 30 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 na condição como recebida	75
Figura 31 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 na condição solubilizada. (a) vista geral; (b) em detalhe.....	76
Figura 32 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 na condição solubilizada	76
Figura 33 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida à 400°C por 12h. (a) vista geral; (b) em detalhe	78
Figura 34 – Micrografia obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida à 400°C por 12h.....	79
Figura 35 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 53h. (a) vista geral; (b) em detalhe	80
Figura 36 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida à 400°C por 53h.....	81
Figura 37 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 100h. (a) vista geral; (b) em detalhe	82
Figura 38 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 100h.....	83
Figura 39 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 306h. (a) vista geral; (b) em detalhe	84
Figura 40 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 306h.....	85
Figura 41 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 485h. (a) vista geral; (b) em detalhe	86

Figura 42 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 485h.....	87
Figura 43 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 902h. (a) vista geral; (b) em detalhe	88
Figura 44 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 902h.....	88
Figura 45 – Espectros de difração de raios X das amostras do UNS S31803 como recebido e solubilizada	90
Figura 46 – Espectros de difração de raios X das amostras do UNS S31803 solubilizada e submetidas a tratamentos de envelhecimento por (a) 12, (b) 53, (c) 100, (d) 306, (e) 485 e (f) 902 horas.....	91
Figura 47 – Fração volumétrica da fase ferrita presente nas condições estudadas do AID UNS S31803	94
Figura 48 – Dureza do AID UNS S31803.....	96
Figura 49 – Microdureza (HV) das fases observadas nas condições estudadas do AID UNS S31803	100
Figura 50 – Evolução do potencial em circuito aberto (OCP) das condições estudadas do AID UNS S31803 no ensaio de PPC em solução de 3,5% de NaCl.....	103
Figura 51 – Curvas do ensaio de PPC do AID UNS S31803 nas condições como recebida e solubilizada em solução de 3,5% de NaCl	104
Figura 52 – Curvas de PPC do AID UNS S31803 em solução de 3,5% de NaCl, da condição solubilizada com as condições envelhecidas por (a) 12h, (b) 53h, (c) 100h, (d) 306h, (e) 485h e (f) 902h	106
Figura 53 – Comparação dos parâmetros eletroquímicos das condições estudadas do AID UNS S31803, em solução de 3,5% de NaCl.....	109
Figura 54 – Imagens de MO de um pite nucleado na condição solubilizada após o ensaio de polarização cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Superfície do pite; (b) interior do pite	110
Figura 55 – Imagens de MO do AID S31803 na condição como recebido após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite	111
Figura 56 – Imagens de MO do AID S31803 na condição solubilizado após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite	111
Figura 57 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 12h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite.....	113
Figura 58 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 53h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite.....	113

Figura 59 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 100h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite.....	114
Figura 60 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 306h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite.....	114
Figura 61 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 485h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite.....	114
Figura 62 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 902h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite.....	115
Figura 63 – Evolução do potencial em circuito aberto (OCP) das condições estudadas do AID UNS S31803 no ensaio de DL-EPR em solução de 0,5M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN.....	117
Figura 64 – Curvas do ensaio de DL-EPR, em solução de 0,5M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN, das condições como recebido e Solubilizado do AID UNS S31803	118
Figura 65 – Curvas de DL-EPR, em solução de 0,5M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN, do AID UNS S31803 da condição solubilizada com as condições envelhecidas por (a) 12h, (b) 53h, (c) 100h, (d) 306h, (e) 485h e (f) 902h	120
Figura 66 – Representação da variação do grau de sensibilização das condições estudadas do AID UNS S31803.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores dos coeficientes utilizados para o cálculo de Ni e Cr equivalentes	21
Tabela 2 – Composição química dos principais AIDs (% em massa)	25
Tabela 3 – Valores mínimos em relação as tensões de limite de escoamento (σ_e), de resistência (σ_{LR}), alongamento (%) e dureza para diversos AIDs em estado solubilizado	30
Tabela 4 – Principais aplicações para os AIDs de acordo com o valor de PREN	31
Tabela 5 – Principais características das fases presentes nos AIDs	39
Tabela 6 – Composição química (% em massa) do AID UNS S31803 estudado.....	73
Tabela 7 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição como recebido	75
Tabela 8 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada	77
Tabela 9 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 12h	80
Tabela 10 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 53h	81
Tabela 11 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 100h	83
Tabela 12 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 306h	85
Tabela 13 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 485h	87
Tabela 14 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 902h	89
Tabela 15 – Fração volumétrica da fase ferrita presente nas condições estudadas do AID UNS S31803	93
Tabela 16 – Resultado das medidas de dureza das condições estudadas do AID SAF 2205	96
Tabela 17 – Resultado das medidas de microdureza das fases observadas nas condições estudadas do AID UNS S31803	99
Tabela 18 – Valores do potencial de circuito aberto obtidos das condições estudadas do AID UNS S31803 no ensaio de PPC em solução de 3,5% de NaCl	103
Tabela 19 – Parâmetros eletroquímicos obtidos através da curva de PPC das condições estudadas do AID UNS S31803, em solução de 3,5% de NaCl	107

Tabela 20 – Valores do potencial de circuito aberto obtidos das condições estudadas do AID UNS S31803 no ensaio de DL-EPR em solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN 117

Tabela 21 – Grau de sensibilização das condições estudadas do AID UNS S31803 121

LISTA DE SIMBOLOS, ABREVIACÖES E SIGLAS

%= porcentagem

°C = grau celsius

µm = micrômetro

nm = nanômetro

α = fase ferrita

α' = fase alfa linha

δ = ferrita delta

γ = fase austenita

γ_2 = fase austenita secundária

ΔE_p = Faixa de potencial de passivação

ΔG^* = barreira de energia livre de Gibbs

ΔG_{def} = energia livre excedente

ΔG_v = potencial termodinâmico para nucleação

ΔG = variação da energia livre de Gibbs

ΔH = calor absorvido ou liberado

ΔS = variação de entropia

ξ = energia de superfície associada às interfaces

σ = fase sigma

σ_e = limite de escoamento

σ_{LR} = limite de resistência

χ = fase chi

AI = aço inoxidável

AIA = aço inoxidável austenítico

AID = aço inoxidável duplex

AIF = aço inoxidável ferrítico

ASTM = American Society for Testing and Materials

CCC = estrutura cúbica de corpo centrado

CE = contra eletrodo

CFC = estrutura cúbica de face centrada

CR = como recebido

Cr₂N = nitretodicroômico

Cr₂O₃ = óxido de cromo

CrN = nitreto de cromo

CTP = *Critical Pitting Temperature*

C.U. = célula unitária

Diagrama TTT = diagrama tempo, temperatura e transformação

DL-EPR ("Double loop – Electrochemical reactivation") = reativação potenciodinâmica duplo ciclo

DRX = difração de raios X

E_{corr} = potencial de corrosão

EDS = espectroscopia por energia dispersiva

Env. = envelhecido

E_p = potencial de pite

E_{prot} = potencial de proteção

ER = eletrodo de referência

ET = eletrodo de trabalho

F = constante de Faraday (96485C/mol)

G = fase G

GPa = Giga Pascal

H₂SO₄ = ácido sulfúrico

HRC = dureza Rockwell C

HV = dureza Vickers

I_a = densidade de corrente de ativação

I_r = densidade de corrente de reativação

I_{pass} = densidade de corrente de passivação

KSCN = tiocianato de potássio

K₂S₂O₅ = metabissulfito de potássio

M = concentração molar

M₂₃C₈ = carbeto metálico

MEV = microscopia eletrônica de varredura

MPa = Mega Pascal

MO = microscopia ótica

mA = miliampere

mV = milivolt

n = número de elétrons participantes da reação eletrolítica

OCP ("open circuit potential") = potencial de circuito aberto

PPC = polarização potenciodinâmica cíclica

PREN = Pitting Corrosion Equivalent Number

R' = constante universal dos gases

r* = raio crítico

SCE = eletrodo saturado de calomelano

t = período de tempo

T = temperatura

UNS = Unified Numbering System

v_a = velocidade de reação anódica

v_c = velocidade de reação catódica

z = número de elétrons participantes da reação eletrolítica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS	20
2.2	AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX	23
2.2.1	Elementos de liga	25
2.2.2	Microestrutura dos aços inoxidáveis Duplex	27
2.2.3	Propriedades e aplicações dos aços inoxidáveis Duplex	30
2.3	TRATAMENTO TÉRMICO	32
2.3.1	Tratamento térmico de solubilização	34
2.3.2	Tratamento térmico de envelhecimento	36
2.4	PRECIPITAÇÃO NOS AÇOS INOXIDAVES DUPLEX	38
2.4.1	Fase Alfa Linha (α')	40
2.4.2	Fase G	48
2.4.3	Carbetos e Nitretos de Cromo	49
2.4.4	Outras fases secundárias	51
2.5	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AIDs	52
2.5.1	Corrosão por pite	55
2.6	AVALIAÇÃO DE PROCESSOS CORROSIVOS	59
2.6.1	Polarização Potenciodinâmica Cíclica	59
2.6.2	Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo	62
3	MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1	ANÁLISE QUÍMICA	67
3.2	TRATAMENTO TÉRMICO	67
3.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	67
3.3.1	Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura	67
3.3.2	Difração de raios X	68
3.3.3	Estereologia quantitativa	68
3.4	MEDIDAS DE DUREZA E MICRODUREZA	69
3.4.1	Dureza	69

3.4.2	Microdureza	69
3.5	ENSAIOS DE CORROSÃO	69
3.5.1	Polarização Potenciodinâmica Cíclica	71
3.5.2	Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	73
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	74
4.2.1	Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura	74
4.2.2	Difração de raios X	90
4.2.3	Estereologia quantitativa	93
4.3	MEDIDAS DE DUREZA E MICRODUREZA	95
4.3.1	Dureza	95
4.3.2	Microdureza	99
4.4	ENSAIOS DE CORROSÃO	102
4.4.1	Polarização Potenciodinâmica Cíclica	102
4.4.2	Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo	116
5	CONCLUSÃO	125
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
	REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável duplex (AID) UNS S31803, é um aço com baixo teor de carbono, formado por uma estrutura bifásica, composta por austenita e ferrita em frações volumétricas semelhantes. A distribuição e o arranjo das fases em sua microestrutura conferem excelentes características, como a elevada resistência mecânica e resistência à corrosão (MENDONÇA *et al.*, 2013; VALERIANO *et al.*, 2019).

A composição da classe desses aços, inclui elementos de liga como cromo, níquel, molibdênio, nitrogênio, entre outros, em proporções adequadas, os quais proporcionam uma elevada resistência mecânica e boa estabilidade química quando expostos a ambientes corrosivos, conferindo alta aplicabilidade nos setores petroquímicos, químicos, de papel e celulose e em processos de soldagem (BADDOO, 2008; FEDELE, 1999; MESSER; OPRE; WRIGHT, 2007; WANG; MA; LI, 2011).

Por outro lado, o elevado teor de elementos de liga favorece a cinética de precipitação de várias fases intermetálicas quando expostos a temperaturas acima de 300°C, em processos térmicos de fabricação, ou devido à temperatura de trabalho em que o aço é exposto, no qual a precipitação de fases intermetálicas levam a heterogeneidade local da composição, empobrecendo regiões vizinhas onde o precipitado se formou, promovendo a fragilização e diminuição da resistência à corrosão (CHAN; TJONG, 2014; CHANDRA *et al.*, 2010; MAGNABOSCO; FALLEIROS, 2005).

Sendo assim, torna-se necessário o estudo da influência da temperatura na microestrutura e conseqüentemente na resistência a corrosão, uma vez que a exposição em temperaturas por tempos prolongados, em processos aplicados na fabricação, bem como histórico térmico ou processos de soldagem, podem provocar mudanças na microestrutura levando a fragilização e a diminuição de propriedades mecânicas, assim como na resistência à corrosão, o que pode resultar em problemas durante a sua utilização (CRONEMBERGER *et al.*, 2015; DELLA ROVERE *et al.*, 2013; ZANG *et al.*, 2017).

As classes dos AIDs são utilizadas em uma série de diferentes aplicações devido a sua versatilidade e boa resistência mecânica e a corrosão quando comparado aos aços inoxidáveis austeníticos. Considerando a aplicabilidade do AID UNS S31803 em equipamentos como: trocadores de calor em planta de polietileno (100°C), evaporadores de ácido glutâmico (115°C), resfriadores de ar após a unidade de hidrocraqueamento (130°C), refervedores de ácido benzoico (325°C), unidades de hidrodessulfurização (300 - 350°C), têm seu uso na maioria restrito a temperaturas inferiores à 475°C (BERGLUND; WILHELMSSON, 1989; LARSSON; LUNDELL; BUKOVINSKY, 1985).

Além disso, há poucos trabalhos na literatura sobre os tratamentos de envelhecimento em temperaturas inferiores à 475°C com resfriamento ao ar, fazendo necessário um estudo da influência do tratamento térmico de envelhecimento à 400°C por longos períodos de tempo, com resfriamento ao ar, simulando a exposição do aço em condições de serviço, e avaliar os efeitos na microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão, com o intuito de contribuir com o setor de manutenção e instalação de equipamentos para a indústria.

Desta forma este trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar como as transformações de fases provenientes de tratamentos térmicos de envelhecimento à 400°C, pelos tempos de 12, 53, 100, 306, 485 e 902 horas, afetam a microestrutura, e conseqüentemente, as propriedades mecânicas e de resistência a corrosão do AID UNS S31803.

Para isto, utilizou-se das técnicas de caracterização microestrutural de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise semiquantitativa por espectrometria de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e estereologia quantitativa. Também realizou medidas de dureza e microdureza, e ensaios de corrosão através das técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC), em solução de 3,5% de NaCl, e reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR), em solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os Aços Inoxidáveis (AIs) são ligas metálicas ferrosas altamente resistentes a corrosão, no qual possuem uma concentração mínima de 11% de cromo em sua composição. A elevada resistência à corrosão dos AIs é alcançada devido a presença do cromo, que tem como função formar uma camada fina de óxido na superfície, conhecida como película passiva. Esta camada de óxido de cromo é altamente resistente, impermeável, aderente e insolúvel em diversos meios, garantindo que a superfície do material metálico não fique em contato direto com o ambiente corrosivo, protegendo-a contra a corrosão (ASM INTERNATIONAL, 2000; KASHIWAR *et al.*, 2012).

Além do cromo, os teores de alguns elementos de liga como nitrogênio e molibdênio determinam a característica do filme fino passivo. Entretanto, também são adicionados outros elementos de liga, como níquel, manganês, silício, em sua composição que induzem a formação de certas microestruturas, determinando certas propriedades ou facilitando a sua fabricação (SEDRIS, 1996).

O teor de carbono nos AIs varia de 0,015% a 1,2%, porém observa-se que aços que possuem menor concentração de carbono em sua composição apresentam uma maior resistência à corrosão, tendo em vista que os elevados teores de carbono geram uma grande tendência a formação de carbeto de cromo, afetando na sua resistência à corrosão (CRONEMBERGER *et al.*, 2015; KASHIWAR *et al.*, 2012)

A microestrutura dos AIs é obtida em função da quantidade de elementos de liga presentes. A fase ferrita é obtida por elementos ferritizantes, isto é, que estabilizam a ferrita como: cromo, silício, molibdênio, titânio e nióbio. Já a fase austenita é obtida através dos elementos austenitizantes, ou seja, elementos estabilizantes de austenita, como: níquel, carbono, nitrogênio e manganês (TOTTEN, 2006).

Como forma de avaliar o efeito dos elementos de liga que compõem os AIs e sua associação a formação de uma determinada fase, foi proposto por Schaeffler o

conceito de cromo equivalente (Cr_{eq}), que avalia os efeitos ferritizantes ou alfacênicos, e o conceito de níquel equivalente (Ni_{eq}), proposto para avaliar o efeito dos elementos austenitizantes ou gamagênicos. As Eqs. (1) e (2) são utilizadas, respectivamente, no cálculo do Ni_{eq} e Cr_{eq} (SHAEFFLER, 1949; SIEWERT; MCCOWANN; OLSON, 1988).

$$Ni_{eq} = \%Ni + a(\%Mn) + b(\%C) + c(\%N) \quad (1)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + d(\%Mo) + e(\%Si) + f(\%Ti) + g(\%Nb) \quad (2)$$

Onde: a, b, c, d, e, f, g são constante para elementos específicos, que dependem da composição química e do resfriamento utilizado. A Tabela 1, mostra os valores dos coeficientes das Eqs. (1) e (2).

Tabela 1 – Valores dos coeficientes utilizados para o cálculo de Ni e Cr equivalentes

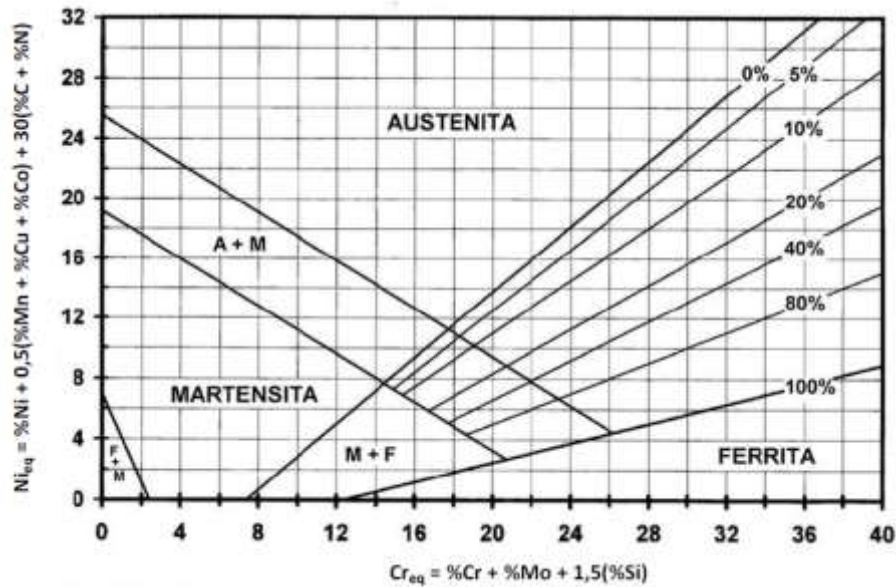
A	B	C	D	E	f	G	Referência
0,5	30	-	1,5	1	-	0,5	Suutala
0,5	30	30	1,5	1	-	0,5	Brooks
0,5	30	-	1,5	1	-	0,5	Rajasekhar
0,5	30	-	1,5	1	2	0,5	Takalo

Fonte: Ferrandini *et al.* (2006, p. 140).

De acordo com os valores de cromo e níquel equivalentes obtidos, pode-se obter uma aproximação das fases presentes na microestrutura através do diagrama de Schaeffler (COLPAERT, 2008).

A Figura 1 descreve uma relação entre a composição e a microestrutura, obtendo limites para composições de ferrita, austenita e martensita a temperatura ambiente. Entretanto, não considera a taxa de resfriamento e tratamentos térmicos subsequentes (COLPAERT, 2008).

Figura 1 – Diagrama de Schaeffler



Fonte: Colpaert (2008, p. 672).

Com base na fase constituinte principal e na sua microestrutura, os AIs são classificados em 5 grupos: aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos, martensíticos, duplex e endurecíveis por precipitação (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Os AIs austeníticos possuem estrutura cúbica de face centrado (CFC), contendo elevado teor de elementos estabilizadores da fase austenita. Possuem um teor de 16 a 26% de cromo e de 6 a 22% de níquel na sua composição e são não magnéticos. Devido ao elevado teor de cromo e níquel presente nesta fase, são considerados resistentes a corrosão (SIMÕES; CASTRO; ANDRADE, 2010).

Os AIs ferríticos possuem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), contendo grandes quantidades de elementos estabilizadores da fase ferrita. Possuem um teor de 11,5 à 20,8% de cromo, são magnéticos e possuem um custo inferior aos outros AIs devido ao baixo teor de cromo e a quase inexistência de níquel em sua composição. Os ferríticos exibem problemas como a fragilização à 475°C, a precipitação de fases intermetálicas, as altas temperaturas de transição dúctil-frágil, a baixa ductilidade em condições de solda e a sensitização (SEDRIKS, 1996).

Os AIs martensíticos possuem estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) com um teor de 11,5 a 18% de cromo. É uma fase metaestável que é formada pelo resfriamento rápido da austenita em altas temperaturas. São magnéticos assim como

os aços inoxidáveis ferríticos e, diferentemente dos AIs ferríticos e austeníticos, podem sofrer tratamento térmico de endurecimento (SEDRIKS, 1996).

Os AIs endurecíveis por precipitação são ligas de cromo e níquel que contém elementos endurecíveis por precipitação, como cobre, alumínio ou titânio (SIMÕES; CASTRO; ANDRADE, 2010).

2.2 AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX

A primeira referência dos aços inoxidáveis duplex (AID) foi feita na França por Bain e Griffth em 1927, no qual relataram em seus resultados um sistema Fe-Cr-Ni a existência de um campo compreendendo duas fases: austenita e ferrita. O AID surgiu para reunir as vantagens dos ferríticos e dos austeníticos em um só, com o objetivo de reduzir o problema de corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos, e por isso, adquiriram importância comercial (GUNN, 2003).

Deste então, estas ligas vêm sofrendo várias modificações, que vão desde a sua composição química até as tecnologias usadas em sua produção. Os AID mais modernos combinam excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, alta resistência mecânica e tenacidade junto a corrosão, corrosão sob tensão e soldabilidade, o que popularizou seu uso em ambientes altamente agressivos, e tornou-se de extrema importância na indústria química, petrolífera, de geração de energia, de papel e celulose, entre outras (WANG; MA; LI, 2011).

Baseados no sistema Fe-Cr-Ni, apresentam uma microestrutura composta basicamente por partes iguais ou semelhantes de ferrita e austenita, no qual se observa uma matriz de ferrita com ilhas de austenita. O balanceamento entre as fases ferrita e austenita refletem diretamente nas propriedades do material (VALERIANO *et al.*, 2019).

Esta relação passa a ser favorável quando as fases são balanceadas entre 30-70% de ferrita e o restante de austenita. No entanto, normalmente, suas propriedades são otimizadas quando o material possui frações volumétricas próximas de ferrita e austenita (MARTINS; CASTELETTI, 2009; REZENDE *et al.*, 2019).

Esta configuração é alcançada através de sua composição química e processamento termodinâmico, no qual é obtida após a solubilização entre 1020°C e

1100°C (norma ASTM A790) e resfriamento brusco, sendo que em temperaturas acima dessa faixa podem causar problemas de crescimento de grão, oxidação e, abaixo dela, precipitações associadas à fragilização e não adequada solubilização dos átomos do soluto (NUNES, 2009).

A presença da ferrita contribui para o aumento da resistência mecânica e contribui para o refinamento do grão austenítico. Já a austenita promove a alta resistência à corrosão da liga. A combinação destas duas fases garante tenacidade e resistência mecânica superior à dos aços austeníticos e ferríticos (HERRERA *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2016).

Os AID possuem um baixo teor de carbono, geralmente menor que 0,03%, e tipicamente compostos por cerca de 20-30% de cromo, 1,5-5% de molibdênio e 4-7% de níquel, além de outros elementos de liga como nitrogênio, tungstênio e titânio. No qual estes elementos devem ser balanceados de forma adequada, a fim de se obter frações volumétricas similares de suas fases, garantindo maior resistência mecânica e resistência à corrosão (IMO, 2009; LIPPOLD; KOTECHI, 2005).

Os limites químicos relativamente amplos permitem grande variação nas propriedades. De acordo com sua composição química os AIDs podem ser classificadas em três categorias básicas: de baixa liga, média liga e o aço inoxidável de alta liga ou superduplex (AIDSD). A Tabela 2 apresenta a composição química dos principais aços inoxidáveis duplex agrupados de acordo com seu número equivalente de resistência ao pite (*Pitting Corrosion Equivalent number - PREN*) (CHAIL; KANGAS, 2016; MESSER; OPRE; WRIGHT, 2007).

Os AIDs foram desenvolvidos para atender as necessidades do mercado diante de meios mais agressivos, com o objetivo de reduzir o problema de corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos. A corrosão mais comum neste tipo de material é a corrosão por pite e, como forma de distingui-los diante da resistência a corrosão, foi desenvolvido o conceito do número equivalente de resistência ao pite (CHAN; TJONG, 2014; GUNN, 2003; MARTINS; CASTELETTI, 2009).

A resistência à corrosão por pite está correlacionada com as composições químicas dos AIDs, e pode ser expresso em termos de um número equivalente de resistência à corrosão por pite (PREN), como expresso pela Eq. (3). O material com maior valor de PREN pode apresentar uma melhor resistência à corrosão (CHAIL; KANGAS, 2016; CHAN; TJONG, 2014; MESSER; OPRE; WRIGHT, 2007).

$$\text{PREN} = \%Cr + 3.3x(\%Mo + 0.5x\%W) + 16x\%N \quad (3)$$

Tabela 2 – Composição química dos principais AIDs (% em massa)

UNS ¹	C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N	PREN
Baixa liga (PREN < 32)											
S32304	0,03	2,5	0,04	0,04	1,00	21,5-24,5	3,0-5,5	0,05-0,6	0,05-0,60	0,05-0,20	25
S32404	0,04	2,0	0,01	0,30	1,00	20,5-22,5	5,5-8,5	2,0-3,0	1,0-2,0	0,20	30
Média liga (PREN 32-39)											
S31803	0,03	2,0	0,02	0,03	1,00	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	-	0,08-0,20	34
S32205	0,03	2,0	0,02	0,03	1,00	21,0-23,0	4,5-6,5	3,0-3,5	-	0,14-0,20	35-36
Alta liga/Superduplex (PREN > 40)											
S32520	0,03	1,5	0,02	0,035	0,80	24,0-26,0	5,5-8,0	3,0-5,0	0,5-3,0	0,20-0,35	41
S32750	0,03	1,2	0,02	0,035	1,00	24,0-36,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,5	0,24-0,32	>41

¹UNS – Unified Numbering System.

Fonte: Adaptado de Messer, Opre e Wright (2007).

2.2.1 Elementos de liga

A estabilização correta das fases presentes na microestrutura das ligas do sistema Fe-Cr-Ni é feita através do balanceamento dos elementos de liga estabilizadores das fases ferrita e austenita. Além disto, a adição de elementos de liga, como cromo, níquel, molibdênio, nitrogênio, manganês, cobre, tungstênio e silício, colabora para a obtenção de uma microestrutura mais estável, de forma a otimizar suas propriedades (IMOA, 2009; MESSER; OPRE; WRIGHT, 2007).

Portanto, o conhecimento da importância dos elementos de liga é fundamental para saber de que forma pode haver contribuição ou prejuízo nas propriedades dos aços inoxidáveis.

O cromo é um elemento alfacênico, isto é, ele é responsável pela formação da fase ferrita, uma vez que este estabiliza esta fase. Quando livre em solução sólida tem

a capacidade de formar um filme de óxido de cromo (Cr_2O_3) na superfície do material quando em contato com o oxigênio presente no ar. Essa camada é denominada de camada passiva, uma camada estável, impermeável e aderente a superfície do material, que protege o mesmo contra o ambiente corrosivo. No entanto, em teores acima de 22%, favorece a precipitação de fases deletérias como a fase sigma (σ) e a fase alfa linha (α') (GUNN, 2003; PARDAL, 2009; SEDRIKS, 1996).

O níquel é um forte estabilizador da austenita e seu teor na composição química da liga é função direta do teor de cromo, de forma a manter as fases em proporções semelhantes. Este elemento, geralmente, é responsável pelo aumento da tenacidade, ductilidade, soldabilidade e resistência a corrosão, porém em termos de resistência a corrosão, ele não é tão efetivo como o cromo. O níquel em elevados teores favorece a formação da fase austenita no AID, promovendo o enriquecimento de cromo e molibdênio na matriz ferrítica, levando a precipitação mais intensa de compostos intermetálicos (GUNN, 2003; PARDAL, 2009; PAULRAJ; GARG, 2015).

O molibdênio, assim como o cromo, é um elemento alfacênico e, o mesmo, é responsável pelo aprimoramento das propriedades mecânicas e aumento da resistência a corrosão por frestas em meios contendo cloretos. Porém a adição de molibdênio está limitada a cerca de 4%, pois favorece a precipitação de fases intermetálicas, como a fase chi (χ) e sigma (σ), durante operações de processamento em altas temperaturas (IMOA, 2009; PARDAL; 2009; TOTTEN, 2006).

O nitrogênio é um elemento gamagênico que além de contribuir para a formação desta fase ajuda a estabilizá-la, evitando a precipitação de fases intermetálicas como sigma (σ) e chi (χ). Ele também é responsável pelo controle da corrosão por pites nos AIDs. A adição do nitrogênio, assim como o carbono, promove o endurecimento por solução sólida intersticial, tanto da fase ferrítica quanto a austenítica (IMOA, 2009; GUNN, 2003; PARDAL, 2009).

Porém a adição de carbono favorece mais intensamente a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, o que leva a sensitização do material e, conseqüentemente, a perda substancial da resistência a corrosão. Desta forma o nitrogênio é o principal elemento empregado para o aumento da resistência mecânica da liga. (IMOA, 2009; GUNN, 2003; PARDAL, 2009).

O manganês é um elemento estabilizador de austenita, sendo principalmente utilizado para a formação desta fase. De modo geral, a adição de manganês

proporciona um aumento na resistência mecânica, assim como, na resistência a abrasão e ao desgaste sem perda de ductilidade. Além disto, o manganês promove o aumento da solubilidade de nitrogênio em solução sólida, e combinados melhoram a resistência a corrosão por pite. Por outro lado, este elemento pode levar ao aumento do intervalo de temperatura para a formação da fase deletéria sigma (σ) (GUNN, 2003; PARDAL, 2009; PAULRAJ; GARG, 2015).

O cobre é adicionado na composição da liga de forma a aumentar a resistência à corrosão em meios contendo ácido sulfúrico e/ou ácido clorídrico. Porém o seu uso é limitado em teores até 2% (em massa), pois favorece a precipitação de fases ricas em Cu, conhecidos como fases épsilon (ϵ), que age de forma prejudicial na ductilidade a quente do aço. Porém algumas pesquisas, concluíram que esses precipitados não afetam de maneira significativa a resistência a corrosão e a tenacidade ao impacto dos AID (GUNN, 2003; PARDAL, 2009).

O tungstênio é um elemento estabilizador da ferrita, que atua de forma a elevar a resistência a corrosão por pite e por fresta em meios contendo íons de cloreto. Entretanto, este elemento intensifica a precipitação de compostos intermetálicos quando submetidos a tratamento térmicos entre 700°C e 1000°C, além de aumentar a formação da austenita secundária. Desta forma, seu uso é limitado em uma proporção de até 2% (em massa) na composição do AID (GUNN, 2003; PARDAL, 2009).

Por fim, o silício é um elemento alfacênico, que beneficia a liga quando adicionado em teores entre 0,5 e 5,0% pois melhora a resistência a corrosão, ao calor e ao desgaste. Contudo, o silício é um forte formador da fase sigma (σ), fase deletéria que fragiliza o material. Desta forma, seu uso é limitado a concentrações de até 1% (GUNN, 2003; LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

2.2.2 Microestrutura dos aços inoxidáveis Duplex

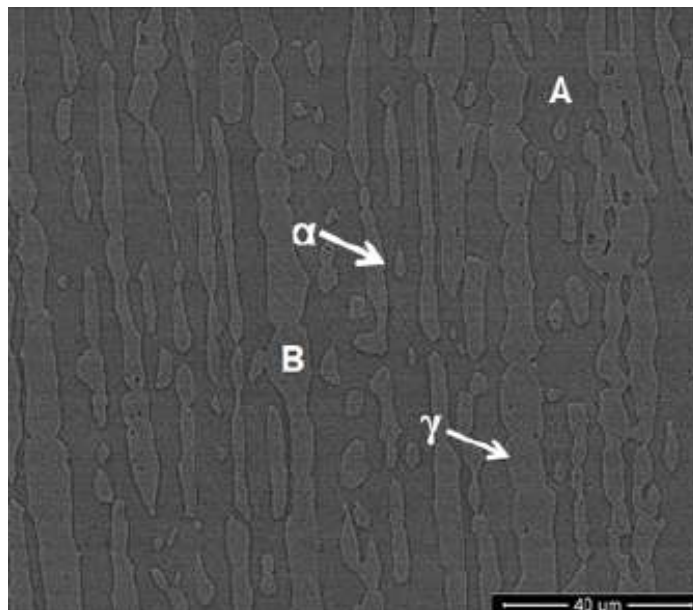
A microestrutura dos aços inoxidáveis duplex (AID) é constituída, geralmente, por duas fases principais, a ferrita (α) ferromagnética de estrutura CCC e a austenita (γ) paramagnética de estrutura CFC. A relação entre as fases está disposta em frações iguais ou semelhantes para a melhor combinação entre as principais vantagens de cada uma das fases, proporcionando melhor combinação entre

propriedades mecânicas e de resistência a corrosão (IMOA, 2009; MENDONÇA *et al.*, 2013; SENATORE *et al.*, 2007).

A microestrutura de um AID, dependerá tanto da composição química, como do tratamento termomecânico e das condições de resfriamento, porém, tipicamente serão constituídas por ilhas de austenita em uma matriz de ferrita, no qual o alongamento das ilhas de austenita depende fortemente da direção do processo de laminação. Essa microestrutura se deve ao fato de que a energia de interface ferrita-austenita é menor que a energia do contorno de grão ferrita-ferrita ou austenita-austenita (REZENDE *et al.*, 2019; TOTTEN, 2006).

A Figura 2 representa a microestrutura típica de um aço inoxidável duplex UNS S31803 solubilizado a 1100°C por 30 minutos com resfriamento em água obtidas por microscopia eletrônica de varredura, sendo a fase ferrita (α) e a fase austenita (γ).

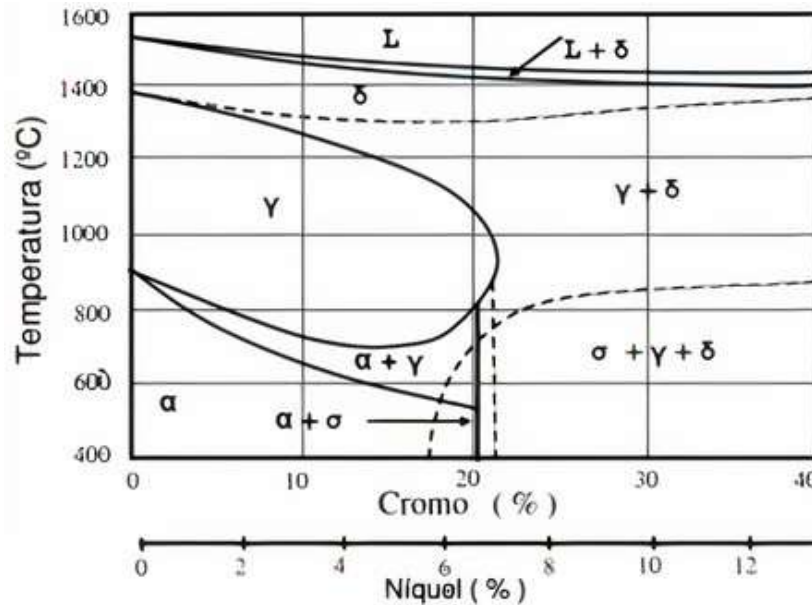
Figura 2 – Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S31803 solubilizado



Fonte: Rezende *et al.* (2019, p. 3).

A Figura 3 mostra o Diagrama pseudo-binário utilizado para uma melhor compreensão do modo de solidificação das ligas do sistema Fe-Cr-Ni através dos conceitos de Cr e Ni equivalentes. Os AIDs possuem uma relação de Cr/Ni bem definida de tal modo que resultem em uma estrutura ferrita e austenita em partes iguais ou semelhantes dentro do campo $\alpha+\gamma$ (FOLKHARD, 1988; SHEK; WONG; LAI, 1997).

Figura 3 – Diagrama pseudo-binário de uma liga do sistema Fe-Cr-Ni



Fonte: Folkhard (1988, p. 10).

Através do diagrama é possível observar que estas ligas se solidificam como ferrita delta (δ) em altas temperaturas ($L \rightarrow \delta$). E com a diminuição da temperatura parte da ferrita delta se transforma em austenita (γ) como morfologia Widmanstätten, em temperaturas entre 650°C e 1200°C, aproximadamente (ARMAS; MOREUIL, 2009).

A austenita que começa a se precipitar através do processo de nucleação e crescimento, se forma primeiramente no contorno de grão da ferrita e, posteriormente, ao longo de direções cristalográficas preferencialmente no interior dos grãos ferríticos. Deste modo, na temperatura ambiente, tem-se a estrutura bifásica α/γ , caso as condições de resfriamento impeçam a formação de outras fases, as quais serão discutidas mais adiante (ARMAS; MOREUIL, 2009; WANG; MA; LI, 2011).

Alguns autores representam a ferrita como ferrita delta (δ) em vez de ferrita alfa (α), pois ferrita δ é formada a partir da fase líquida e é estável em altas temperaturas, já a ferrita α é formada a partir da fase sólida. Além disto, definiram como α , a ferrita formada nos AIDs por um processo controlado de difusão. Definição, no qual se torna indispensável para distingui-la da ferrita formada por um processo de cisalhamento sem difusão, chamada de martensita (SOLOMON; DEVINE, 1979).

2.2.3 Propriedades e aplicações dos aços inoxidáveis Duplex

As propriedades mecânicas dos materiais estão fortemente relacionadas com sua microestrutura, principalmente com a morfologia, bem como a textura das fases presentes. Desta forma, o comportamento mecânico dos AIDs está intimamente ligado com as propriedades mecânicas individuais de cada uma das fases presentes em sua microestrutura. Por isto, o balanceamento da fração volumétrica das fases ferrítica e austenítica, geralmente, está em torno de 50%, pois busca maximizar suas propriedades mecânicas e aproveitar as melhores características de cada uma das fases (CHAN; TJONG, 2014; HERRERA *et al.*, 2008; NUNES, 2009).

O alto valor de alongamento da austenita juntamente com o elevado limite de escoamento da ferrita, faz com que os duplex apresentem um conjunto notável de propriedades, como alta tensão de escoamento, tenacidade e ductilidade e elevada resistência a corrosão sob tensão e corrosão intergranular. Entretanto, fases intermetálicas que possam vir precipitar podem influenciar de forma negativa em suas propriedades. A Tabela 3, apresenta as propriedades mecânicas de alguns dos AIDs (GUNN, 2003; MAGNABOSCO, 2001; MOURA *et al.*, 2008; SENATORE *et al.*, 2007).

Tabela 3 – Valores mínimos em relação as tensões de limite de escoamento (σ_e), de resistência (σ_{LR}), alongamento (%) e dureza para diversos AIDs em estado solubilizado

Grau UNS	σ_e	σ_{LR}	Alongamento (%)	Dureza	
				HB	HRc
S31200	450	690	25	293	31
S31803	450	620	25	293	31
S32304	400	600	25	290	32
S32550	550	760	15	302	32
S32750	550	795	15	310	32
S32760	550	750	25	270	-
S32900	485	620	15	269	28
S32950	485	690	15	293	32

Fonte: Adaptado de Gunn (2003).

Devido seu notório conjunto de propriedades mecânicas, juntamente com as de resistência a corrosão, vem adquirindo grande representatividade em diversas aplicações. Estas, concentradas em cinco setores industriais principais: Indústria de óleo e gás, químicas, papel e celulose, petroquímicas e de produção de energia nuclear (BADD00, 2008; FEDELE; BRANDI; LEBRÃO, 1999; WANG; MA; LI, 2011). A Tabela 4 demonstra as principais aplicações em vários segmentos industriais em função do valor do PREN do aço.

Tabela 4 – Principais aplicações para os AIDs de acordo com o valor de PREN

Setor Industrial	23Cr-4Ni-0.1Mo (PREN = 25)	22Cr – 5Ni – 3Mo (PREN = 30 – 36)	25Cr – Duplex (PREN = 32 – 40)	25Cr superduplex (PREN > 40)
Químico	Tubulações, Instrumentação	Serpentinas para fusão de enxofre, tanques, trocadores de calor	Separadores de ureia, trocadores de calor, vasos de pressão	Tubulações para evaporação de sal e resfriamento – água do mar
Petroquímico	Reatores com carcaça de aço carbono	Unidades de dessalinização, dessulfuração	Equipamentos de dessulfuração, carcaça de bombas	Tubulações para ambientes contendo Cl- e HCl
Papel e celulose	Pré-aquecedores dos digestores	Digestores em plantas de sulfato e sulfito, cilindros de pressão	Digestores e pré-aquecedores dos digestores	Equipamentos de branqueamento
Energia nuclear	Aquecedores de água de alimentação, reaquecedores	Tubulações de injeção em fonte geotérmicas	-	Trocadores de calor, fontes geotérmicas, salinas marinhas
Óleo e gás	Resfriadores, tubulações, sistemas de tensão, instrumentação	Estruturas, cabos, tubulações de gás natural, vasos de pressão	Campanas de mergulho, tubulações de gás	Tubulações contra incêndio, vasos de pressões, válvulas, perfuração marinha

Fonte: Fedele, Brandi e Lebrão (1999).

Segundo Armas e Moreuil (2009), os AIDs são aplicados em diferentes segmentos do mercado devido sua elevada versatilidade, se concentrando principalmente em aplicações que exige elevada resistência a corrosão, como por exemplo, ao transporte de recursos naturais.

No que se diz a respeito do AID UNS S31803, com PREN típico de 35, vem ganhando destaque em aplicações em muitos setores devido a combinação de ótimas propriedades mecânicas combinadas a de resistência a corrosão, além de apresentar um custo inferior quando comparado aos AIs. Dessa forma, é um dos aços mais

populares em unidades de dessulfurização de gás de combustão na Europa, Ásia e na América do norte (ARMAS; MOREUIL, 2009; BADDOO, 2008; SCHULZ *et al.*, 2014).

Além disto, o UNS S31803, é frequentemente utilizado em aplicações “*offshore*”, como evaporadores de água e tubos de circuitos hidráulicos. Outras aplicações incluem: na indústria de óleo e gás como tubos para o transporte de dióxido de carbono; na indústria de papel e celulose, como evaporadores e torres para estocagem de pasta de papel; e em tanques no transporte marítimo de produtos químicos corrosivos (MAGNABOSCO, 2001; WANG; MA; LI, 2011).

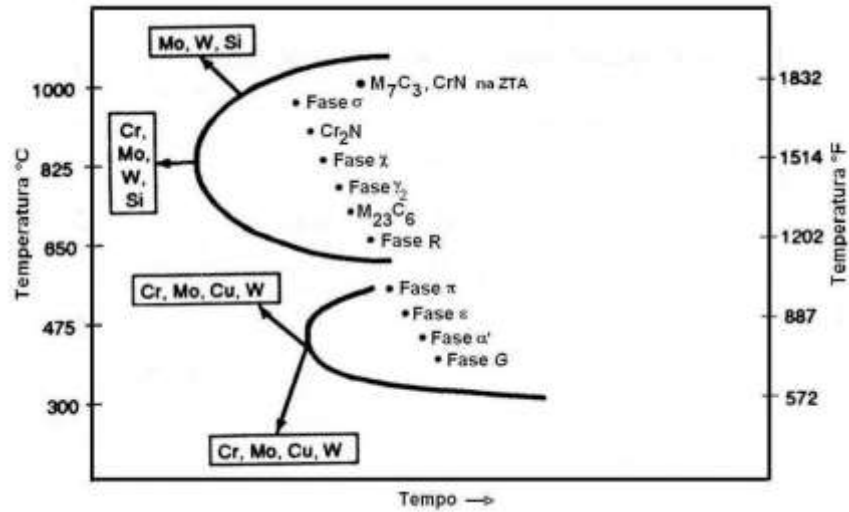
2.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Numerosas transformações estruturais podem ocorrer nos AIDs durante tratamento térmicos. A maioria destas transformações ocorrem mais facilmente na ferrita do que na austenita, cerca de 100 vezes mais rápido, devido à maior taxa de difusão em estruturas cristalinas CCC e à alta concentração de elementos como Cr e Mo, pois estes elementos são conhecidos por promover a precipitação de fases intermetálicas (LEE *et al.*, 1999).

A solubilidade destes elementos na fase ferrita aumentam à medida que se aumenta a temperatura, e o inverso ocorre na redução. Desta forma há um aumento da probabilidade de precipitação destes compostos durante o tratamento térmico (ASSIS *et al.*, 2012; CHO; LEE, 2013; GUNN, 2003).

A Figura 4 apresenta um diagrama de tempo, temperatura e transformação (TTT) esquematizando os domínios de temperatura e tempo na ocorrência dos fenômenos de precipitação, assim como os níveis dos elementos de liga interagem na modificação da extensão dos domínios de precipitação desses compostos que, na maioria, são indesejáveis. Dentre os precipitados destacam-se: sigma (σ), chi (χ) e alfa linha (α') assim como também o nitretos e carbeto de cromo (GUNN, 2003; LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Figura 4 – Diagrama tempo-temperatura-transformação para o AID



Fonte: Adaptado de Shek; Wong; Lai (1997).

Em termos gerais, a temperatura do tratamento térmico influenciará no tipo de transformação que irá ocorrer ao passo que o tempo influenciará em sua intensidade. Além disto, a taxa de resfriamento é um parâmetro importante no grau de envelhecimento da liga, pois caso quando resfriado a uma alta taxa favorecerá a precipitação da fase ferrita, à medida que quando resfriado de forma lenta, favorecerá a precipitação da fase austenita na matriz ferrítica, além de propiciar a precipitação de fases intermetálicas (BORBA; MAGNABOSCO, 2008; CRONEMBERGER *et al.*, 2015).

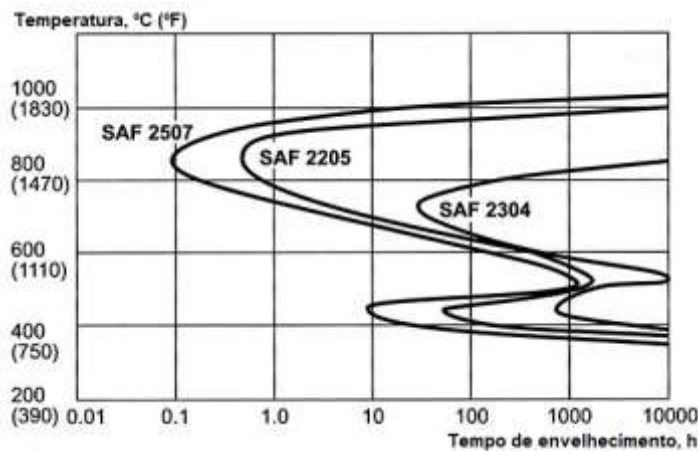
Através do diagrama é possível observar como os elementos de liga Cr, Mo, W e Si tendem a acelerar a formação desses precipitados, em particular as fases σ e α' . Desta forma, podemos associar estes fenômenos ao AID SAF 2205/UNS S31803, pois nesta liga a precipitação de fases secundárias são mais propensas, certamente devido aos teores de Cr e Mo na composição (SHEK; WONG; LAI, 1997).

Estes elementos não só aumentam a taxa de precipitação de compostos intermetálicos, mas também estendem o intervalo ou campo de estabilidade da formação destes compostos em altas temperatura. Por este motivo, tratamentos térmicos de solubilização são executados acima de 1000°C (GUNN,2003).

As curvas indicam a temperatura e o tempo correspondente aos campos de transformações. Como mencionado anteriormente, os elementos de liga promovem a precipitação mais rápida quando estão em maiores teores na composição da liga.

Este fenômeno é evidenciado na Figura 5, que indica outras duas composições típicas dos AIDs (SAF 2507/ UNS S32750 e SAF 2304/UNS S32304). Como é possível observar o SAF 2507 (alta liga) apresenta teores maiores tanto em Cr como em Mo, deslocando a linha de transformação para valores de tempo menores, precipitando fases como a fase σ mais rapidamente, enquanto o oposto ocorre para o duplex de baixa liga SAF 2304 (VICENTE, 2020).

Figura 5 – Curva transformação isotérmica de precipitação do AID SAF 2205, SAF 2507 e SAF 2304



Fonte: Adaptado de Vicente (2020).

2.3.1 Tratamento térmico de solubilização

No tratamento de solubilização, o AID é levado a temperaturas superiores a 1000°C, ficando fora do campo de estabilidade de fases intermetálicas como a fase σ , provocando a dissolução dos precipitados existentes e obtendo no final uma microestrutura mais homogênea, no qual o estado é preservado pelo resfriamento rápido (BADJI *et al.*, 2008; CRONEMBERGER, 2013).

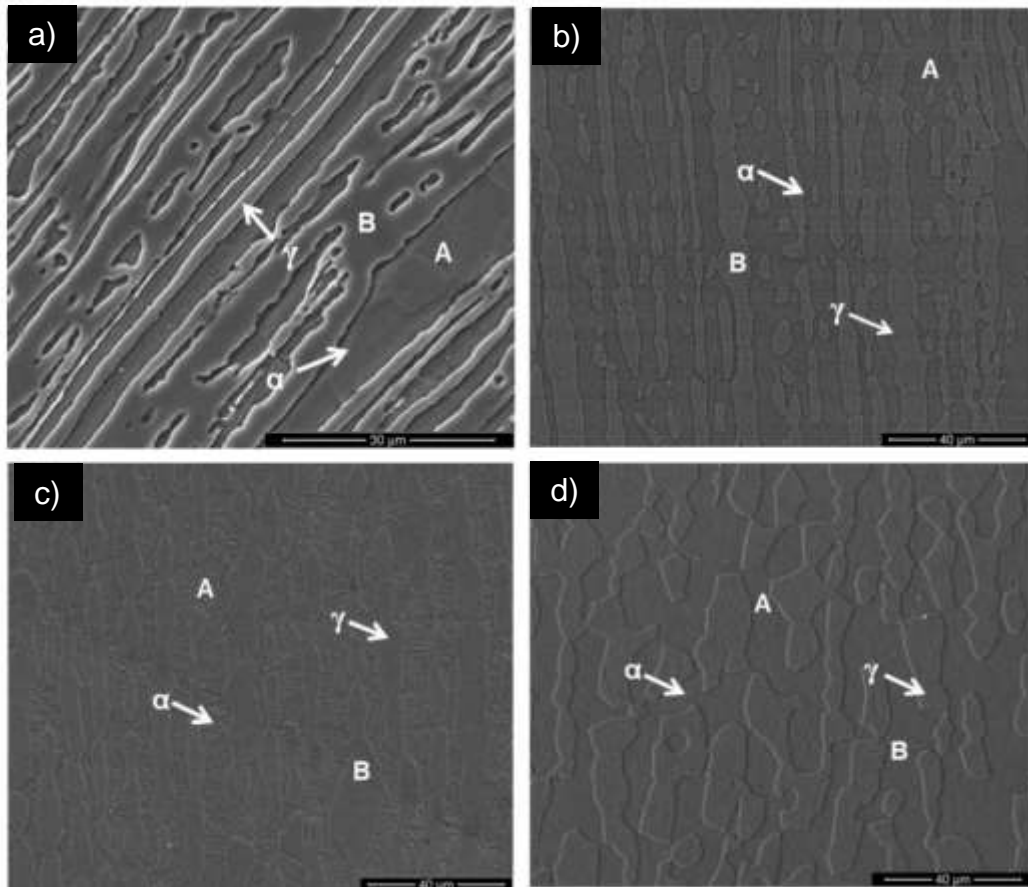
No caso dos AIDs, o tratamento térmico de solubilização é feito para obter quantidades iguais de ferrita e austenita em sua microestrutura bifásica, que lhes confere melhores propriedades, sendo realizadas em temperaturas entre 1120°C e 1100°C, aplicando o resfriamento rápido para que não haja a precipitação de fases intermetálicas (SENATORE *et al.*, 2007; REZENDE *et al.*, 2019; BORBA; MAGNABOSCO, 2008).

Parâmetros como a temperatura, tempo de exposição e a taxa de resfriamento são variáveis fundamentais em termos de microestrutura resultante e, conseqüentemente, das propriedades dos AIDs. Chen e Yang (2001), estudaram o efeito da taxa de resfriamento na microestrutura do AID UNS S31803, e constataram que quanto menor a taxa de resfriamento, maior é fração volumétrica de precipitados intermetálicos. Também verificaram que para tratamentos de solubilização realizados a 1020°C e 1080°C por 3 minutos, a taxa de resfriamento deve ser maior que 0,2°C/s para evitar a formação da fase sigma.

Rezende *et al.* (2019), verificou a influência do tempo de solubilização à 1100°C, resfriadas em água, na microestrutura e resistência a corrosão do AID UNS S31803. A Figura 6 mostra as micrografias adquiridas por MEV pela autora, no qual é possível observar um crescimento da fase ferrita, devido ao aumento da solubilidade dos elementos de liga nesta fase.

A condição tratada por 30 minutos foi a que apresentou melhor relação entre a frações de α e γ , sem a presença de intermetálicos. O tratamento de solubilização proporcionou um aumento na homogeneidade da microestrutura, na qual os grãos de austenita passaram de uma morfologia de ilhas alongadas para uma forma equiaxial e, na condição de 240 minutos, houve a precipitação da fase χ identificado por DRX.

Figura 6 – Micrografias obtidas por MEV da microestrutura do AID UNS S31803 após solubilização a 1100°C e resfriadas em água; (a) como recebido (b) 30 min. (c) 120 min. (d) 240 min



Fonte: Adaptado de Rezende *et al.* (2019).

2.3.2 Tratamento térmico de envelhecimento

A resistência mecânica e a dureza de algumas ligas metálicas podem ser melhoradas através do processo denominado de endurecimento por precipitação, que envolve a precipitação de fases intermetálicas uniformemente dispersas na matriz, provocando uma distorção da rede cristalina e, conseqüentemente, a diminuição da mobilidade das discordâncias (GUNN, 2003).

O endurecimento por precipitação pode ser obtido através do tratamento térmico de precipitação/envelhecimento, geralmente realizado após o tratamento de solubilização, no qual é caracterizado pelo aquecimento do material a uma temperatura constante por um determinado período, causando o aumento da difusividade atômica ou alteração da solubilidade dos elementos de liga e, assim, a formação de precipitados (GUNN, 2003).

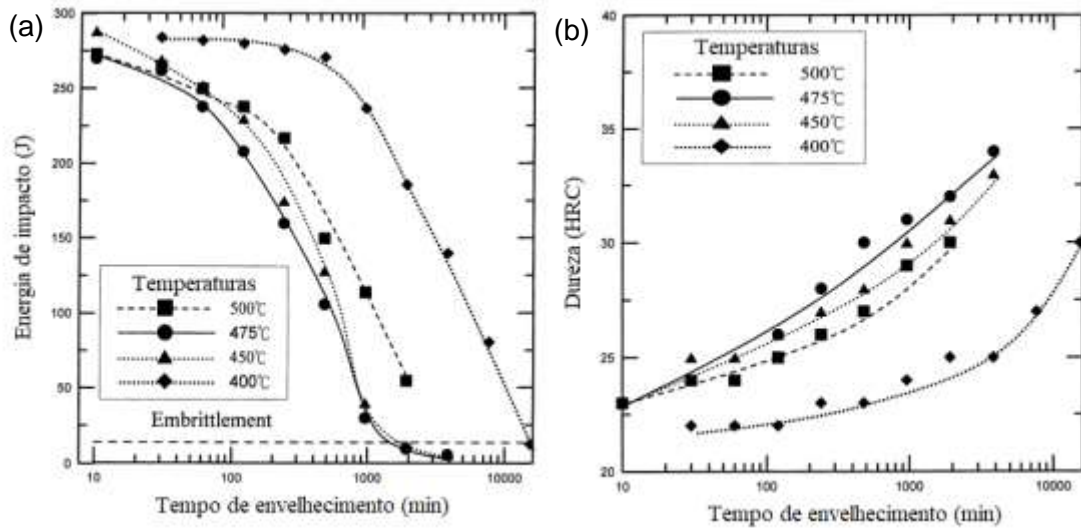
Por outro lado, os AIDs estão sujeitos a fragilização quando expostos por um período em temperaturas entre 300 - 900°C pela precipitação de fases intermetálicas deletérias. A precipitação de fases como por exemplo, a fase sigma (σ) ou alfa linha (α'), ao mesmo tempo que promovem o aumento da dureza, provocam também a redução de algumas propriedades, especialmente na tenacidade e na resistência à corrosão (AHN; KANG, 2000; ASSIS *et al.* 2012; CHO; LEE, 2013; HILDERS *et al.*, 1999; MAGNABOSCO; SANTOS, 2012; SILVA *et al.*, 2009; TOTTEN, 2006).

De acordo com Magnabosco (2001), a formação da fase α' nos AID UNS S31803 em tratamentos de envelhecimento, acontece num intervalo de temperatura entre 450 - 500°C, sendo que a maior taxa de fragilização ocorre a 475°C. Através da curva C do diagrama TTT mostrado na Figura 4 é possível perceber que a cinética máxima de precipitação ocorre em 475°C, e por esse motivo este fenômeno também é conhecido como “fragilização a 475°C”.

A Figura 7 demonstra a influência da temperatura e do tempo do tratamento térmico de envelhecimento na tenacidade (Figura 7a) e dureza HRC (Figura 7b) do AID UNS S31803 obtidas por Weng, Chen e Yang (2004).

Os autores estudaram a influência do tratamento isotérmico no AID UNS S31803, previamente solubilizado a 1050°C por 30 minutos, em uma faixa de temperatura de 400°C à 500°C, com tempo variando de 5 minutos a 64 horas e, verificaram que houve uma queda da tenacidade e aumento da dureza com o tempo de tratamento, ambos efeitos associados, principalmente, com a fragilização causada pela formação da fase α' .

Figura 7 – Efeito do tempo e temperatura de envelhecimento nas propriedades do AID UNS S31803. (a) energia de impacto; (b) Dureza HRC



Fonte: Adaptado de Weng; Chen; Yang (2004).

2.4 PRECIPITAÇÃO NOS AÇOS INOXIDAVES DUPLEX

A exposição do material a temperaturas elevadas devido a condições de serviço, ciclos térmicos de soldagem ou de tratamentos térmicos podem ocasionar o surgimento de precipitados que levam a fragilização do material. De acordo com a temperatura na qual ocorre, a fragilização dos AID pode ser dividida em dois grupos (CHAN; TJONG, 2014; DUPOIRON, AUDOUARD; 1996; NUNES, 2009).

O primeiro grupo é a fragilização de baixa temperatura, também chamada de fragilização a 475°C, provocado pela formação de α' , que normalmente acontece numa faixa de temperatura de 300 a 500°C, e delimita a temperatura máxima de operação do material (NUNES, 2009; SOLOMON; LEVINSON, 1978).

O segundo grupo é chamado de fragilização de alta temperatura, geralmente causado por ciclos de soldagem e de tratamentos térmicos. Esta fragilização está associada a uma faixa de temperatura de 600 a 1000°C, onde é precipitada diversas fases intermetálicas como por exemplo as fases σ , χ , τ , R, Cr_2N , entre outras (NUNES, 2009; SOLOMON; DEVINE, 1983).

A Tabela 5 mostra uma descrição abrangente dos diferentes precipitados que são observados nos AIDs, assim como as principais informações de cada um deles.

Tabela 5 – Principais características das fases presentes nos AIDs

Precipitado	Composição Química	Estrutura Cristalina	Intervalo de Formação (°C)	Parâmetro de Rede (Å)	Localização Preferencial
Ferrita (α)	(Fe, Cr, Ni, Mo)	CCC	-	a = 2,86 - 2,88	Matriz
Austenita (γ)	(Fe, Cr, Ni, Mo)	CFC	-	a = 3,58 - 3,62	Intragranular na ferrita
Alfa Linha (α')	(Fe, Cr, Ni, Mo, N)	CCC	300 – 525	a = 2,86 - 2,88	Intragranular na ferrita
Austenita Secundária (γ_2)	(Fe, Cr, Ni, Mo, N)	CFC	600 – 1000	a = 3,539	Intragranular, interface α/γ e com intermetálicos
Sigma (σ)	(Fe, Ni) _x (Cr, Mo) _y	Tetragonal	600 – 1000	a = 8,79 c = 4,54	Interface α/γ
Chi (χ)	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	CCC	700 – 900	a = 8,92	Interface α/γ
R ou laves	Fe-Cr-Mo	Romboédrica Hexagonal	550 – 650	a = 9,01 a = 74°30' a = 10,903 b = 19,34	Interface α/γ e α
Pi (π)	Fe ₇ Mo ₁₃ N	Cúbica	550 – 600	a = 6,47	Intragranular na ferrita
Tal (τ)	Fe-Cr-Mo	Ortorrômbico	550 – 650	a = 4,05 b = 4,84 c = 2,86	
G	Ti ₅ Ni ₁₂ Si ₁₀	CFC	300 – 400		Interface α/α'
Carbonetos de Cromo	M ₇ C ₃		950 – 1050	a = 4,52 b = 6,99 c = 12,11	Interface α/γ
	M ₂₃ C ₆	CFC	600 – 950	a = 10,56 - 10,65	Interface α/γ
Nitretos de Cromo	Cr ₂ N		900 – 950	a = 4,795 c = 4,469	Intragranular na ferrita
	CrN	Cúbica		a = 4,13 - 4,47	

Fonte: Adaptado de Armas e Moreuil (2009) e Pardal (2009).

As fases intermetálicas, também chamadas de fases secundárias podem ser desejadas ou indesejadas, dependendo da aplicação do material. Porém na sua maioria, são indesejáveis pois levam o empobrecimento de cromo em algumas regiões levando a heterogeneidade microestrutural e assim, influenciando diretamente suas propriedades. Portanto, cabe ressaltar, que tanto as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade, como as de resistência a corrosão podem ser

prejudicadas de diversas formas, dependendo das fases presentes (CHAN; TJONG, 2014; CHEN; WENG; YANG, 2002; MAGNABOSCO, SANTOS; 2012; TOTTEN, 2006).

2.4.1 Fase Alfa Linha (α')

De estrutura cristalina CCC, a fase alfa linha (α'), paramagnética, se forma através da separação da ferrita em ligas Fe-Cr em uma fase α (rica em Fe) e uma fase α' (rica em Cr). Sua formação pode se dar tanto pelo mecanismo de nucleação e crescimento quanto por decomposição espinodal, sendo que a natureza da transformação depende tanto da composição química como da temperatura (BORBA; MAGNABOSCO, 2008; PARK; KWON, 2002; SAHU *et al.*, 2009).

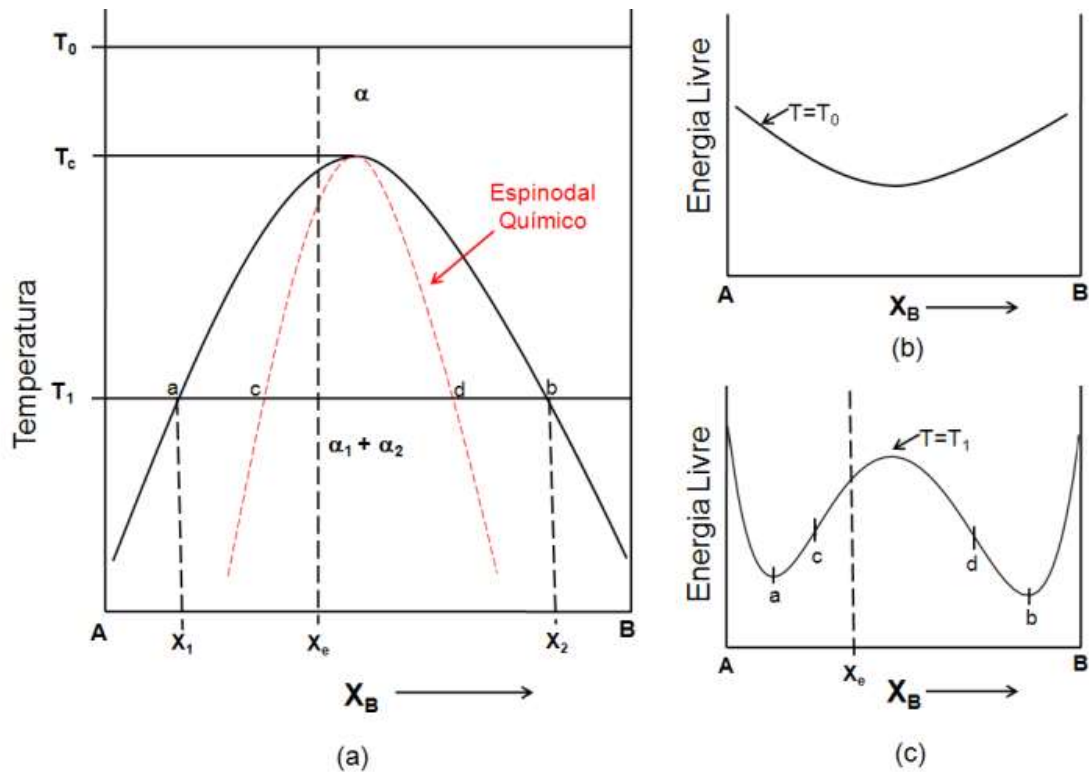
As ligas contendo Fe-Cr estão sujeitas a fragilização pela precipitação da fase α' quando expostas a temperaturas entre 350 - 550°C, mas cabe ressaltar que o intervalo de temperatura para sua formação é regido principalmente pela composição química da ferrita (NUNES, 2009; PARDAL, 2009; PAULRAJ; GARG, 2015).

De modo a explicar os mecanismos de formação da fase α' tanto pelo mecanismo de decomposição espinodal como de nucleação e crescimento, devemos recorrer, primeiramente, às teorias de soluções regulares para explicar a existência do domo de miscibilidade. A propriedade termodinâmica básica de soluções regulares (entalpia de mistura positiva), mostra que em um sistema deste tipo existe uma temperatura crítica que acima da qual os componentes são totalmente miscíveis, e abaixo, o sistema consiste de uma mistura física de duas soluções, uma rica em um componente A e outra rica em um componente B (GROBNER, 1973).

Desta forma, considerando um diagrama de fases binário como mostrado na Figura 8a, observa-se que a uma temperatura acima da T_c , como a T_0 , o sistema apresenta uma faixa contínua de solubilidade, com uma única curva de energia livre com curvatura positiva em todos os pontos, como mostra a Figura 8b.

Por outro lado, abaixo de T_c , em uma temperatura T_1 por exemplo, observa-se que a curva de energia livre apresenta uma região com curvatura negativa, de solução sólida menos estável que a mistura de duas fases α_1 e α_2 .

Figura 8 – Diagrama de fases esquemático, identificando o domo de miscibilidade (a), energia livre acima da temperatura crítica (b) e energia livre abaixo da temperatura crítica (c)



Fonte: Mélo (2010, p. 22).

A região $\alpha_1 + \alpha_2$ da Figura 8a é denominada como domo de miscibilidade, na qual a região do espinodal químico dentro do domo é responsável pela decomposição espinodal, e fora desta região a formação de α' ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento. O limite da região instável do espinodal químico é dado pelo ponto de inflexão, que na Figura 8c, é dada pelos pontos c e d, nos quais a Eq. (4) é válida (PORTER; EASTERLING, 1992).

$$\frac{d^2G}{d^2X} = 0 \quad (4)$$

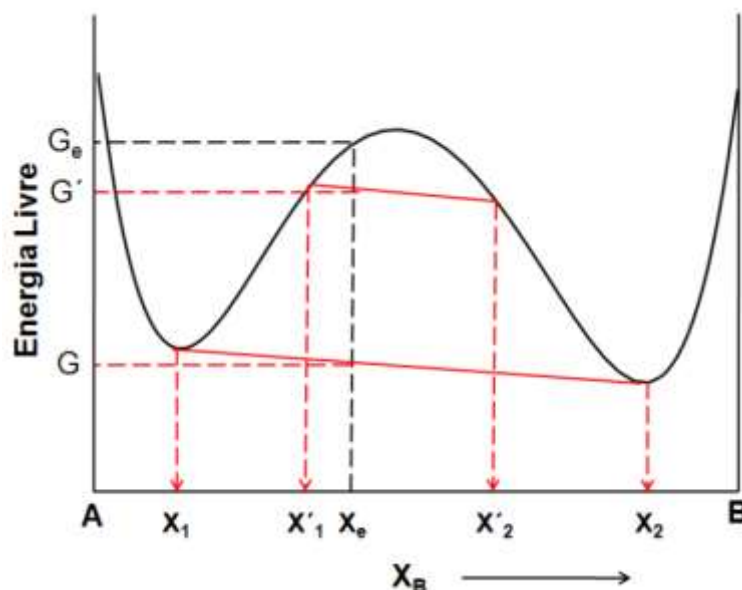
O comportamento da curva da variação da energia livre de mistura regulares, podem explicar esses dois fenômenos pelas Eq. (5), onde ΔG_{mis} é a variação de energia livre da mistura, ΔH_{mis} é o calor absorvido ou liberado durante a mistura e ΔS_{mis} é a diferença de entropia entre o estado anterior e posterior a mistura (CAHN, 1961).

$$\Delta G_{mis} = \Delta H_{mis} - T \cdot \Delta S_{mis} \quad (5)$$

Assumindo o termo $\Delta G_{mis} > 0$, como determinado pela teoria de soluções regulares, em temperaturas elevadas, a segunda parcela da Eq. (5) superaria os valores de ΔH_{mis} em toda a faixa de composição e a curva livre de Gibbs passa a conter uma parcela positiva em todos os pontos, como mostrada pela Figura 8b. Por outro lado, em temperaturas mais baixas, a parcela $T \cdot \Delta S_{mis}$ assume um valor mais baixo que ΔH_{mis} e ΔG_{mis} desenvolve uma curvatura negativa na região central do intervalo de composições, como mostrado na Figura 8c (CAHN, 1961).

Devido a existência do domo de miscibilidade em um sistema binário e, através de pequenas flutuações de composição e redução da energia livre de Gibbs sem a presença de uma barreira de nucleação, são formadas regiões ricas nos constituintes A e regiões ricas no constituinte B. Isso ocorre devido a uma tendência de minimizar as energias do sistema, pois ligas monofásicas com composições contidas no espinodal químico, como X_e na temperatura T_1 (Figura 8a), possuem energia livre de Gibbs (G_e) superior a qualquer combinação de duas fases com composições X'_1 e X'_2 , energia livre passa a ser G' , ou X_1 e X_2 com energia livre G , como mostrado pela Figura 9 (CAHN, 1968).

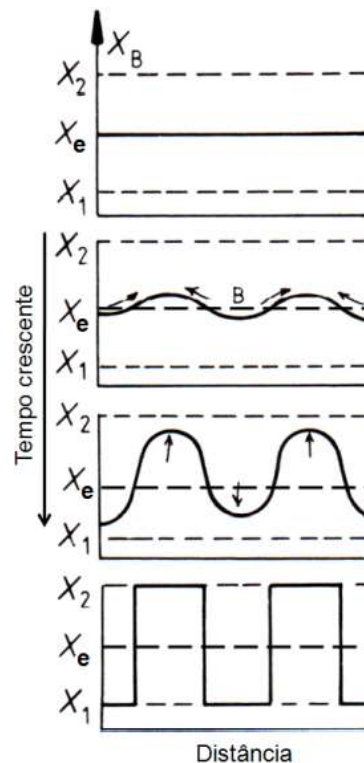
Figura 9 – Curva de energia livre na temperatura T_1 de uma liga X_e localizada na região do espinodal químico



Assim na decomposição espinodal, os elementos da mesma espécie se movimentam na direção da formação de grupos destes elementos, aumentando localmente a sua concentração, promovendo o empobrecimento neste elemento em regiões adjacentes. Assim espera-se que grupos extremamente pequenos sejam formados, dispostos de forma periódica no espaço, como evidenciado pela Figura 10 (SOLOMON; DEVINE, 1983).

Desta forma, no caso da fase α' formada na ferrita dos aços inoxidáveis dúplex, quando esta fase é formada pelo mecanismo de decomposição espinodal, há o desenvolvimento gradual de regiões ricas em cromo (α') e regiões ricas em ferro (α) sejam formadas como produtos finais, até a composições químicas de equilíbrio (SOLOMON; DEVINE, 1983).

Figura 10 – Perfil esquemático de composições ao longo do tempo numa liga resfriada dentro do espinodal químico



Fonte: Mélo (2010, p. 24).

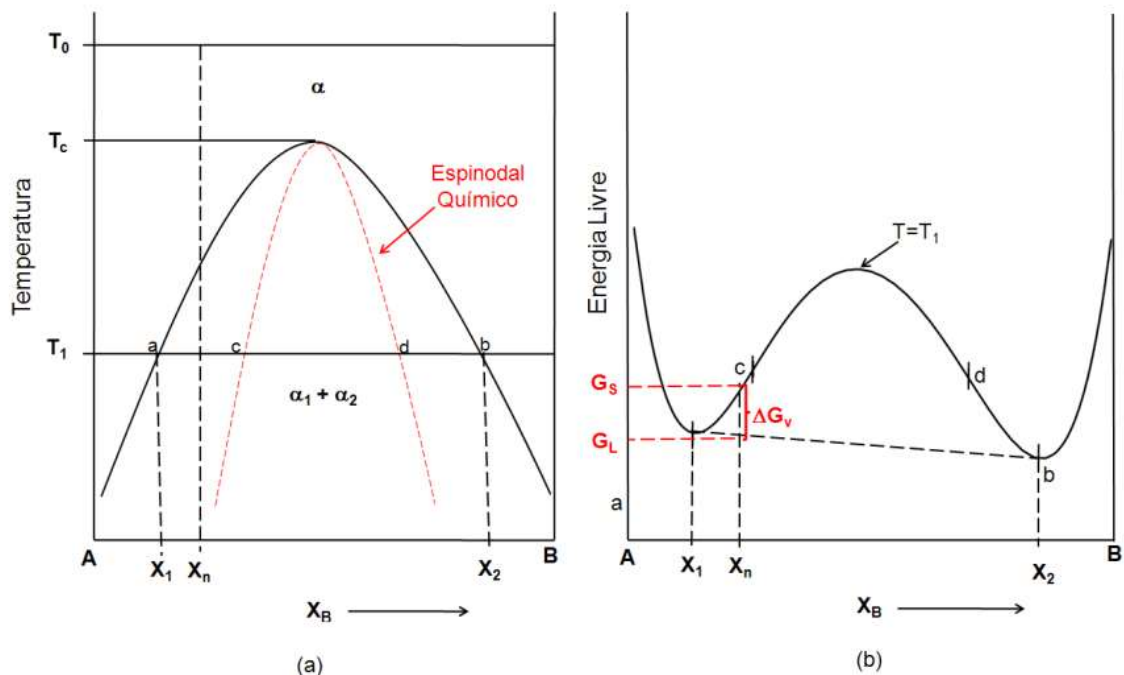
Além do mecanismo de decomposição espinodal, a existência do domo de miscibilidade pode implicar também na ocorrência de um processo de nucleação e

crescimento. Quando consideramos uma liga de composição X_n , que se encontra fora do espinodal químico, mas ainda dentro do domo de miscibilidade, verifica-se que quando resfriada até T_1 , o mecanismo responsável pela reação $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ é o de nucleação e crescimento (PORTER; EASTERLING, 1992).

Nesta região é necessário grande flutuação de composição para que haja redução da energia livre, isto é, a energia livre de Gibbs do sistema será reduzido apenas com a formação de um núcleo de composição química muito diferente da matriz, implicando na existência de uma barreira à nucleação (PORTER; EASTERLING, 1992).

A Figura 11 mostra que ao ser nucleada a fase α_2 de composição química X_2 imediatamente a matriz ao redor é de composição X_1 com a fase α_1 , ao passo que todo o restante da liga continua de composição X_n . A região contendo as duas fases, α_1 e α_2 , em equilíbrio local possui uma energia livre de Gibbs de G_L que é menor que a da solução sólida (G_S) supersaturada de composição X_n (PORTER; EASTERLING, 1992).

Figura 11 – Diagrama de fases esquemático, mostrando o domo de miscibilidade de uma liga fora do espinodal químico (a), curva de energia livre de Gibbs abaixo da temperatura crítica (T_c)



Fonte: Mélo (2010, p. 25).

A barreira de energia livre a ser vencida para que haja o mecanismo de nucleação e crescimento é descrito pela Eq. (6), sendo ξ a energia de superfície associada as interfaces, ΔGv o potencial termodinâmico para nucleação e $\Delta Gdef$ a energia livre de excesso devido o desajuste entre reticulado da matriz e do precipitado (MÉLO, 2010).

$$\Delta G^* = \frac{16. \pi. \xi^3}{3. (\Delta Gv - \Delta Gdef)^2} \quad (6)$$

Sabendo que o reticulo cristalino apresentado por α' é de fato a mesma estrutura cristalina da matriz, pode-se considerar interfaces coerentes entre o precipitado e a matriz, já que a distorção entre as duas estruturas será muito pequena, possibilitando a ocorrência de nucleação homogênea (RAYNOR; RIVLIN, 1988).

Desta forma, considerando uma nucleação homogênea, a formação de interfaces coerentes implica em menores valores para a energia de interface e consequentemente, ΔG^* é reduzido. Além disto, nota-se pela Eq. (6) que uma redução de $\Delta Gdef$, devido ao desajuste entre a matriz e o precipitado, eleva o valor do denominador da equação resultando em uma diminuição do valor de ΔG^* , facilitado a nucleação homogênea.

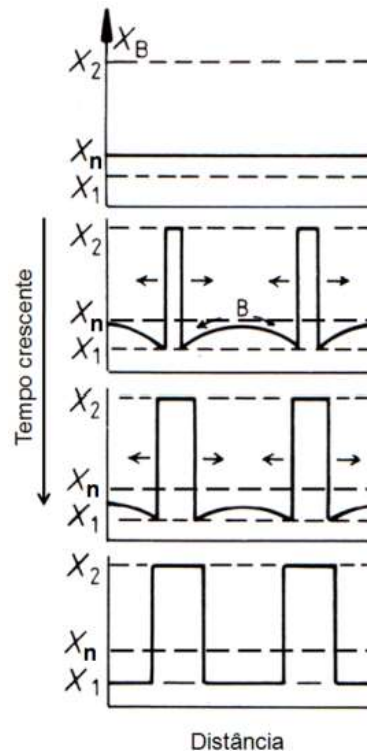
Fazendo a mesma análise para o raio crítico, descrito pela Eq. (7), nota-se que como ξ e $\Delta Gdef$ possuem valores pequenos devido a formação de interfaces coerentes e de pequenos desajustes entre o precipitado e a matriz, implica em um raio crítico do núcleo α' pequeno o que facilitaria o fenômeno da nucleação homogênea (MÉLO, 2010).

$$r^* = \frac{2. \xi}{(\Delta Gv - \Delta Gdef)} \quad (7)$$

Quando o núcleo formado atinge o raio crítico, ele já apresenta a composição X_2 da fase final e com isso há pequenas regiões pobres do componente B e, portanto, com composição X_1 , como mostrado pela Figura 12, adjacente ao precipitado. Posteriormente, com a difusão dos átomos da região de maior

concentração, X_n , para a de menor X_1 , os precipitados crescem até que a matriz adquira a composição X_1 e o crescimento deles é cessado (GROBNER, 1973).

Figura 12 – Perfil esquemático de composições ao longo do tempo para uma liga localizada fora da região do espinodal químico



Fonte: Mélo (2010, p. 27).

É importante ressaltar que a formação de núcleos de pequeno raio crítico implica na ocorrência de uma precipitação fina que apresenta morfologia muito semelhante àquela desenvolvida pelo mecanismo de decomposição espinodal, dificultando assim a distinção entre os dois mecanismos (SAHU *et al.*, 2009).

Segundo Borba e Magnabosco (2008) e Tavares *et al.* (2005), a fase α' trata-se de uma fase rica em Cr que se encontra finamente dispersa na matriz ferrítica, que provoca a diminuição da mobilidade das discordâncias como também a geração de micro cavidades muito próximas na matriz ferrítica. Portanto, sabe-se que independente do mecanismo, a formação da fase α' promove a fragilização da ferrita, promovendo o endurecimento da liga, aumento do limite de resistência e redução da tenacidade.

Além disto causa um empobrecimento de Cr nas regiões adjacentes e com isso, faz com que o AID UNS S31803 se torne mais susceptível a corrosão localizada, uma

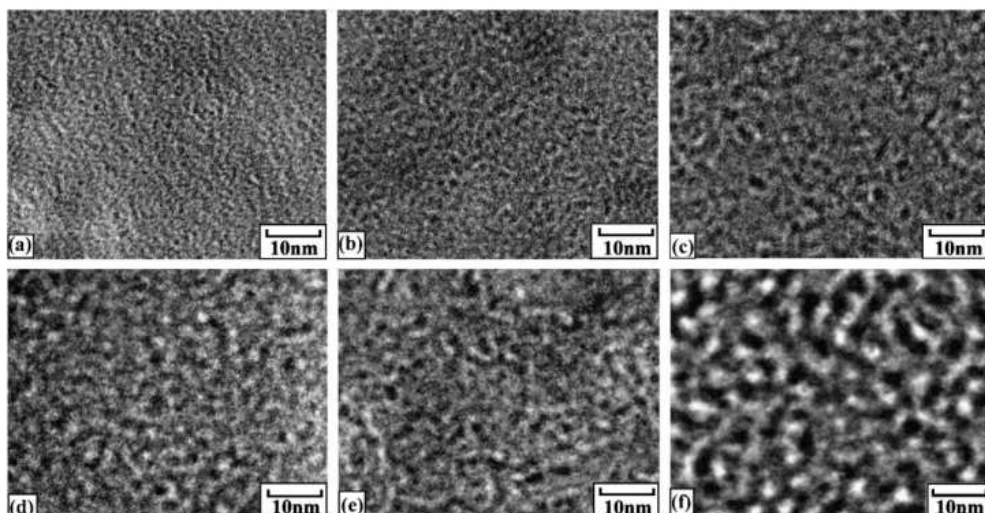
vez que contribui para a dissolução ativa e para a instabilidade do filme passivo (PARK; KWON, 2002; TAVARES *et al.*, 2005; WENG; CHEN; YANG, 2004).

Elsabbagh, Hamouda e Taha (2013), Li *et al.* (2018) e Weng, Chen e Yang (2004), após realizarem envelhecimento de 400 a 500°C, observaram que a formação da fase α' ocorreu por dois mecanismos: o de nucleação e crescimento e o de decomposição espinodal da ferrita. A decomposição espinodal da ferrita é identificada por microscopia eletrônica de transmissão e medidas de microdureza, na qual a fase ferrita apresenta elevada microdureza devido à formação da fase alfa linha que impede os movimentos dos planos de discordâncias.

Weng, Chen e Yang (2004), estudaram a formação da fase α' no AID UNS S31803, e verificaram o crescimento de α' na matriz ferrítica através do mecanismo de decomposição espinodal da ferrita em amostras envelhecidas à 475°C até 64h, através de microscopia eletrônica de transmissão, como observado na Figura 13.

Na decomposição espinodal uma flutuação na composição da liga leva a uma modulação espacial da concentração dos componentes com comprimento de onda na ordem de nanômetros. Com o tempo de envelhecimento a modulação aumenta em amplitude e distância entre os domínios de α' e α . A Figura 13, mostra que o coalescimento de partículas acontece mais intensamente em tempos maiores, indicando que este mecanismo não apresenta barreira de energia para o progressivo enriquecimento das regiões ricas em ferro e em cromo (BORBA; MAGNABOSCO, 2008; SAHU *et al.*, 2009; WENG; CHEN; YANG, 2004).

Figura 13 – Formação da fase alfa linha dispersa na matriz ferrítica de um aço AID UNS S31803 envelhecido à 475°C por (a) 2h, (b) 4h, (c) 8h, (d) 16h, (e) 32h, (f) 64h



Fonte: Adaptado de Weng, Chen e Yang (2004).

Além da decomposição da ferrita em α' rica em cromo e α rica em ferro outras transformações microestruturais podem ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex num intervalo de temperaturas de 250°C a 500°C, sendo uma delas a precipitação da fase G (MATEO *et al.*, 1997).

2.4.2 Fase G

Além do mecanismo de decomposição espinodal da ferrita, a precipitação da fase G foi mencionada como um possível mecanismo de fragilização dos 475°C, pois a precipitação desta fase prejudica a tenacidade e eleva a dureza, reduzindo a ductilidade e alterando a resistência mecânica (HILDERS *et al.*, 1999; PARDAL, 2009)

A fase G, com dimensões da ordem de 2 a 10 nm de diâmetro, é uma partícula rica em Ni que precipita dentro da fase ferrita, e também precipita em interfaces α - γ ou interfaces α - α' . A composição química varia e depende dos elementos de liga no aço e as condições de envelhecimento. Em geral, é enriquecido em Ni, Si, Mo, Mn, Al e C, e é empobrecido em Cr e Fe (MORENO, 2004; SHEK; WONG; LAI, 1997).

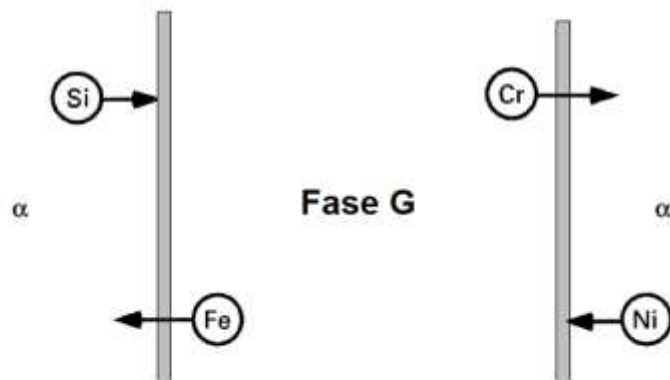
A formação da fase G geralmente está correlacionada com a decomposição espinodal da fase ferrita em envelhecimento a baixa temperatura. A nucleação de partículas G é favorecida pela decomposição espinodal da matriz ferrítica, desenvolvendo-se entre 300 e 400°C nos domínios ricos em cromo (α') e em ferro (α) depois de prolongados tempos de exposição, devido ao enriquecimento em Ni e Si nesses locais. A cinética de formação da fase G ocorre é favorecida em aço com Mo e com o aumento da temperatura (PARDAL, 2009; PAREIGE *et al.*, 2015)

Segundo Moreno (2004), a decomposição da ferrita em duas fases, em longos tempos de exposição leva a uma cinética lenta no “Gap” de miscibilidade, acompanhada de variações composicionais devido a uma decomposição espinodal que favorece a precipitação da fase G em discordâncias que agem como pontos de nucleação e precipitação. Portanto, a precipitação da fase G é controlada simultaneamente pela reação de $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ por isso é denominado um processo secundário. A fase G pode ser precipitada devido dois prováveis processos:

A primeira, é que com o enriquecimento de Fe em α e Cr em α' via um processo de difusão em fluxo contrário de Si em α e Ni em α' devido a um processo de decomposição espinodal, como mostrado na Figura 14, a fase G se forma em função da instabilidade termodinâmica da ferrita auxiliada pelas discordâncias da matriz (MATEO *et al.*, 1997).

Já o segundo determina que com a agregação dos elementos Ni, Si, Mo, Mn no interdomínio α - α' , uma composição química crítica é gerada, a qual a precipitação de G acontece isoestruturalmente nas posições atômicas com distâncias inferiores as distâncias atômicas dos átomos da rede (MATEO *et al.*, 1997).

Figura 14 – Fluxo dos elementos durante a formação da fase G e decomposição espinodal da ferrita



Fonte: Adaptado de Mateo *et al.* (1997).

2.4.3 Carbetos e Nitretos de Cromo

Os AIDs possuem teores de C próximos a 0,03%, e mesmo assim, devido a elevada mobilidade do carbono, ocorre a precipitação de carbeto de cromo com fração volumétrica de até 0,5% na liga (GUUN, 2003).

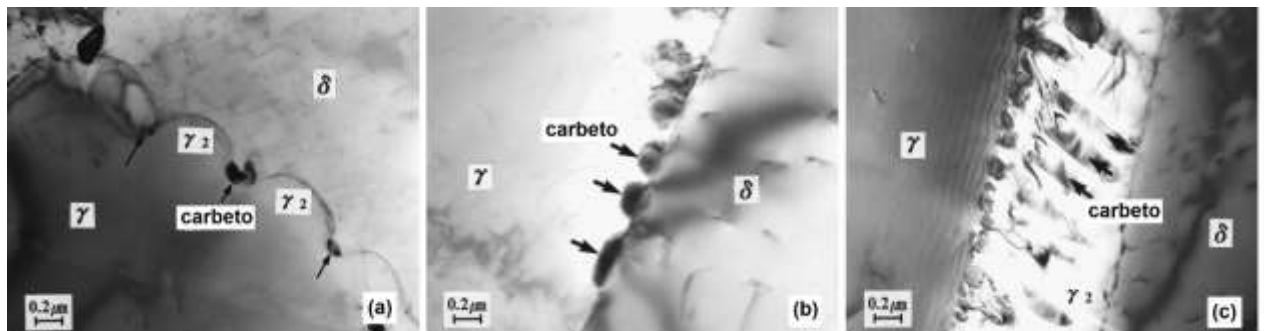
Os principais carbeto de cromo precipitados nos AIDs são M_7C_3 e $M_{23}C_7$, sendo M o elemento metálico. O carbeto do tipo M_7C_3 ocorre em temperaturas entre 950 - 1050°C, já o do tipo $M_{23}C_7$ em temperaturas entre 650 - 950°C. O local preferencial de precipitação também está nas interfaces α/γ , pois a ferrita é rica em Cr e a austenita é rica em C. Estes compostos também podem se formar, em menor

proporção, entre os contornos α/α e γ/γ e de forma intragranular (CHEN; YANG, 2001; GUNN, 2003; PARDAL, 2009).

Muitas morfologias são encontradas para estes compostos, incluindo partículas cúbicas e aciculares, bem com morfologia lamelar através da precipitação lamelar, que pode ser formada através da reação eutetóide: $\alpha \rightarrow M_{23}C_7 + \gamma_2$. Esta fase, assim como as outras estão, promove o empobrecimento de Cr nas regiões adjacentes a do precipitado, sendo esta zona susceptível a corrosão intergranular (GUNN, 2003; LEE *et al.*, 1999).

Lee *et al.* (1999), evidenciaram o crescimento do $M_{23}C_7$ nos contornos da interface α/γ do AID UNS S31803 envelhecidas a 800°C. A Figura 15, mostra as micrografias obtidas por MET, no qual é possível observar o crescimento competitivo do $M_{23}C_7$ com γ_2 , no sentido a matriz ferrítica. Em tratamentos térmicos mais prolongados, ocorre a formação da fase σ a partir destas lamelas.

Figura 15 – Micrografias obtidas por MET mostrando os carbeto $M_{23}C_7$ precipitados no aço UNS S31803 envelhecido a 800°C nos tempos (a) 15 min., (b) 30 min. e (c) 1h



Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (1999).

Como já mencionado anteriormente, o nitrogênio é adicionado aos AIDs para estabilizar a austenita e para aumentar a resistência mecânica e a corrosão. Porém a solubilidade deste elemento varia conforme a temperatura para ambas as fases, sendo esta maior na austenita. Portanto, com o aumento da temperatura, há um aumento na fração volumétrica da ferrita, ao modo que a solubilidade nesta fase também é aumentada, mas durante o resfriamento a solubilidade cai notoriamente e a ferrita torna-se supersaturada de N, conduzindo à precipitação de nitretos de cromo (GUNN, 2003; RAMIREZ *et al.*, 2003).

A precipitação de Cr_2N ocorre nos contornos de grãos ferríticos em tratamentos térmicos realizados num intervalo entre 700 - 950°C, e precipita em forma de finas

placas sobre os contornos nos sub grãos, nos pontos triplos e ao longo de discordâncias e, devido ao crescimento simultâneo da austenita secundária durante a precipitação de Cr_2N , a resistência a corrosão por pite é comprometida (GUNN, 2003; NUNES, 2009; RAMIREZ *et al.*, 2003; ZANG *et al.*, 2017).

No AID UNS S31803, para qualquer temperatura, o nitreto de cromo do tipo CrN é termodinamicamente menos estável que o Cr_2N , e menos estável que a austenita em temperaturas inferiores a $820^{\circ}C$. Entretanto, a precipitação de placas de CrN já foi verificada no interior da ferrita, na região da ZTA (zona termicamente afetada) em junta soldada desse aço (GUNN, 2003; NUNES, 2009; RAMIREZ *et al.*, 2003).

2.4.4 Outras fases secundárias

A fase sigma (σ), é uma fase deletéria rica em Cr e Mo e pobre em Ni, paramagnética a temperatura ambiente e de estrutura cristalina tetragonal. É uma fase fragilizante que pode se formar entre $600 - 1000^{\circ}C$, mas este intervalo está intimamente relacionado a composição da liga, surgindo principalmente pelo mecanismo de decomposição da ferrita (HIGA, 2015; NUNES, 2009).

Esta fase apresenta uma elevada dureza, que varia em torno de $900 - 1000$ HV e fragilidade a temperatura ambiente, associada a dificuldade para gerar discordâncias. Também provoca o empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes levando ao decaimento da resistência à corrosão (CHEN; WENG; YANG, 2002; ESCRIBA *et al.*, 2010; NUNES, 2009; MAGNABOSCO, SANTOS; 2012; RAMÍREZ LONDOÑO, 2001).

Além da taxa de difusão ser maior na ferrita, esta fase é rica de elementos como Cr, Mo e Si. Desta forma, a fase σ forma-se a partir da decomposição da ferrita, deixando a matriz sem os seus estabilizadores, e como há níquel dissolvido, a fase austenita torna-se mais estável, ocorrendo a transformação isotrópica da matriz gerando a austenita secundária (ARMAS; MOREUIL, 2009; LEE *et al.*, 1999).

A fase σ cresce através do mecanismo de nucleação e crescimento, sendo que o local preferencial para a nucleação da fase σ nos AIDs são as interfaces α/γ e nos contornos de grãos ferríticos, ou seja, a fase σ nucleia-se epitaxialmente na austenita

e cresce para a ferrita, até que seja totalmente consumida (HIGA, 2015; NUNES, 2009; STRADOMSKI; DYJA, 2004).

A fase Chi (χ) apresenta estrutura cúbica ordenada e, assim como a fase sigma, é uma fase indesejável nos AIDs, pois leva a fragilização da liga através do comprometimento tanto da tenacidade como da resistência a corrosão (ESCRIBA *et al.*, 2010).

A fase χ é uma fase rica em Mo e pobre em Cr e nucleia preferencialmente na interface α/γ e nos contornos de grão α/α . Nos AIDs, esta fase é encontrada em temperaturas entre 700 - 900°C e a fração volumétrica normalmente é menor em relação a fase σ , uma vez que a mesma é consumida rapidamente para a formação da fase σ , formando simultaneamente austenita secundária através da decomposição eutetóide da ferrita (ESCRIBA *et al.*, 2010; HIGA, 2015; PARDAL, 2009; SHEK; WONG; LAI, 1997).

A austenita secundária (γ_2), difere da austenita primária por apresentar um conteúdo mais pobre de Cr e Mo, e o seu surgimento está diretamente relacionado com a temperatura e com a composição química. Quando precipitada, absorve Ni e rejeita Cr e Mo, estimulando a formação de fases ricas nestes dois últimos elementos como é observado na reação de formação da fase sigma ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) e de carbeto ($\alpha \rightarrow M_{23}C_7 + \gamma_2$). A presença da γ_2 provoca uma melhora da tenacidade do material, porém reduz a resistência a corrosão, fenômeno explicado pelo menor teor de N na γ_2 , quando comparado a austenita primária (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; PARDAL, 2009; RAMIREZ *et al.*, 2003).

2.5 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AIDs

O processo de corrosão acontece por meio de reações químicas irreversíveis resultando na dissolução de um determinado elemento químico presente no material para o meio eletrolítico, levando a deterioração de algumas propriedades, tais como resistência mecânica, ductilidade e elasticidade (RAMANATHAN, 1998; WOLYNEC, 2003).

Em materiais metálicos, geralmente, acontece a corrosão eletroquímica, também chamada de corrosão úmida, tendo como característica fundamental a

presença de um eletrólito. Para que a reação ocorra, é necessário que ocorram simultaneamente a reação anódica, isto é, a reação de oxidação, que libera elétrons, e as reações catódicas de redução, que consome elétrons, como é evidenciado nas Eqs. (8) e (9), respectivamente.

A reação anódica resulta na dissolução do material ou a transformação em outro composto como óxidos, sulfetos, entre outros. Por outro lado, a reação catódica conduz à redução de espécies presente no meio, consumindo elétrons liberados até que as reações mostradas atinjam o equilíbrio e a corrosão cesse (PEREZ, 2004; RAMANATHAN, 1998).



O mecanismo de proteção contra a corrosão dos aços inoxidáveis difere dos aços carbono, dos aços ligados e da maior parte dos metais. Neste caso, existe a formação de filme fino de óxido na superfície altamente aderente e impermeável, representando uma barreira física entre a superfície metálica e o ambiente corrosivo. Desta forma a resistência a corrosão de um aço inoxidável é determinada pela capacidade do mesmo em se passivar e permanecer nesse estado no ambiente a que é exposto (SANTOS *et al.*, 2018; SEDRIKS, 1996; SENATORE *et al.*, 2007).

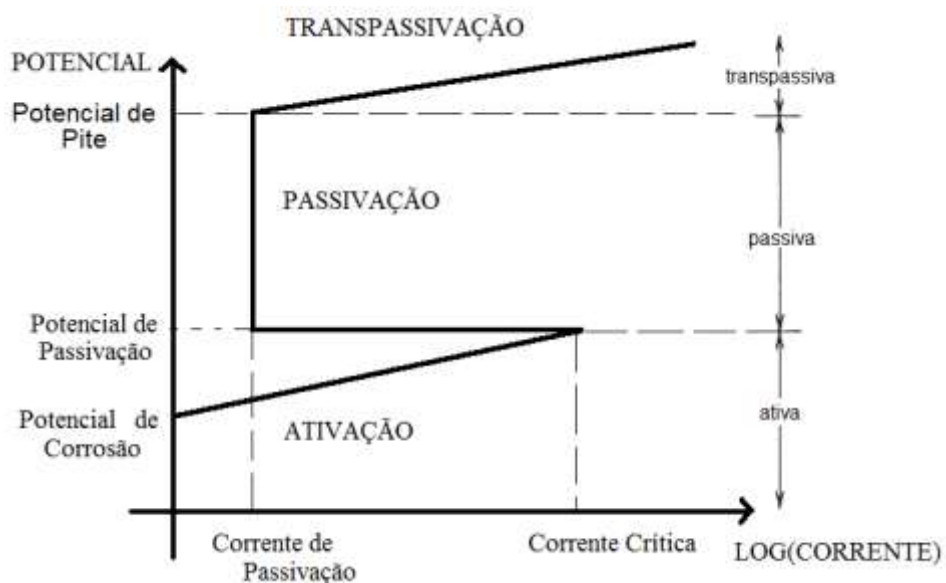
A estabilidade da camada passiva em permanecer no meio corrosivo, determinará a resistência a corrosão da liga, sendo esta função das propriedades químicas, físicas e mecânicas da camada de óxido, como também da baixa solubilidade no eletrólito e da baixa condutividade iônica (GENTIL, 2007; PAULRAJ; GARG, 2015).

Porém outros fatores também exercem influência como, tamanho de grão, distribuição e morfologia de inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície, uma vez que irregularidades na camada passiva deixa a liga mais susceptível a corrosão localizada (PAULRAJ; GARG, 2015; SANTOS *et al.*, 2018; SENATORE *et al.*, 2007).

O filme passivo tem a capacidade de se repassivar rapidamente quando danificado, no entanto, quando há alguma alteração na natureza do meio, o material pode retornar ao estado de catódico ativo. Desta forma, a velocidade de formação e a capacidade de se romper e repassivar são parâmetros importantes na caracterização do material em relação a resistência à corrosão dos metais e, a taxa de formação depende da transferência de carga na interface metal/filme ou filme/solução (GUNN, 2003; SANTOS *et al.*, 2018; WOLYNEC, 2003).

Através da curva de polarização de materiais que possuem tendência à formação de camada passiva, como observado na Figura 16, possibilita a verificação de parâmetros eletroquímicos na qual facilita o entendimento do processo de passivação.

Figura 16 – Curva de polarização anódica típica de um metal que apresenta transição ativa-passiva



Fonte: Adaptado de Müri (2011).

A polarização anódica se inicia no potencial de corrosão que indica o potencial de equilíbrio entre as reações anódicas e catódicas e, durante a varredura, o material passa primeiramente por uma região anódica ativa.

Nesta faixa de potencial, ocorre a dissolução do metal, pois a reação de oxidação está sendo favorecida com o aumento do potencial, de forma que o produto é solúvel, ou seja, o material oxidado não adere a superfície do material e, portanto, a corrente cresce. Com o aumento do potencial aplicado no sistema, o potencial de

passivação é atingido e a corrente tem uma queda substancial. Nesta etapa o metal entra na região anódina passiva, no qual o produto da corrosão não é mais solúvel e começa a recobrir o material (MAGNABOSCO, 2001; MÜRI, 2011; WOLYNEC, 2003).

Por fim, se o potencial continuar aumentando, pode chegar um dado momento em que a corrente volta a crescer rapidamente. Isto ocorre devido a formação de pite em algum ponto fragilizado da superfície do material, que promove a quebra da camada passiva, dando início a corrosão transpassiva (GEMELLI, 2001; MAGNABOSCO, 2001; WOLYNEC, 2003).

2.5.1 Corrosão por pite

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada, típico de aços inoxidáveis que possuem a capacidade de passivação, como é o caso dos AIDs. A formação do pite está associada ao ataque localizado entre ânions agressivos, principalmente Cl, Br, I do eletrólito e o filme passivo, na qual resulta a ruptura da passivação. O potencial em que esse fenômeno acontece é chamado de potencial de formação do pite (GEMELLI, 2001; GUNN, 2003).

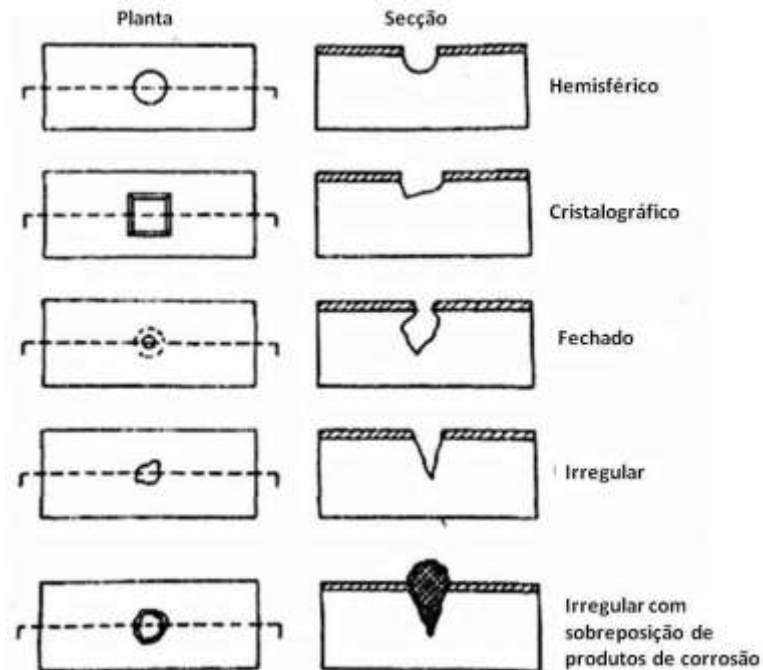
A formação de pite está associada ao ciclo de formação e destruição da camada passiva que provoca a formação de uma cavidade profunda de pequeno diâmetro, geralmente com fundo anguloso, sobre a superfície do material e o restante da superfície do material permanece inalterado, o que torna difícil de ser monitorado (MAGNABOSCO, 2001).

Embora a perda de massa seja às vezes insignificante, esse tipo de corrosão é extremamente perigoso, uma vez que, um pite é suficiente para causar danos consideráveis em equipamentos (LI *et al.*, 2018; PAULRAJ; GARG, 2015).

Na presença de uma descontinuidade no filme passivo, devido a imperfeições mecânicas ou possíveis segregações químicas, forma-se uma célula eletrolítica, onde o metal (Me) se torna anódicamente ativo, segundo a Eq. (8), e a sua zona adjacente protege-se catódicamente pela reação de redução, conforme a Eq. (10).



Figura 18 – Representação dos principais tipos de pites nos AIs



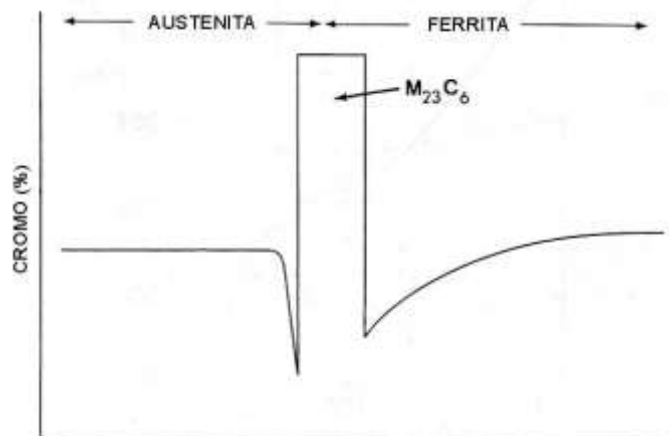
Fonte: Ramanathan (1998, p. 83).

A formação de pite tem fortes influências sobre a composição e a microestrutura da liga. Outro fator que influencia a formação dos pites é a temperatura. Em baixas temperaturas o potencial de formação de pite é maior quando comparado a altas temperaturas, isto é, o potencial de formação de pite é prejudicado com o aumento da temperatura. A temperatura crítica de pite (*Critical Pitting Temperature - CPT*) para os AIs varia entre 10 - 100°C e, quanto maior o *CPT*, maior é a resistência a corrosão por pite (BARROS, 2016; DENG *et al.*, 2009; FRENKEL, 2003).

Os pites, quase sempre nucleiam em alguma heterogeneidade da superfície ou da composição do metal, como por exemplo, partículas de fases secundárias, contornos de grão, falhas, danos mecânicos, discordâncias, entre outras (GUNN, 2003; MAGNABOSCO; FALLEIROS, 2005; PARDAL, 2009).

Segundo Li *et al.* (2018), a presença de precipitados como a fase σ , X , α' , carbetos, entre outros, cria-se regiões empobrecidas de cromo, como é possível observar na Figura 19, deixando a microestrutura menos estável e, assim, fazendo com que a resistência a corrosão seja afetada, deixando o material susceptível a corrosão por pite.

Figura 19 – Esquematização do perfil de cromo na interface α/γ onde ocorreu a precipitação de carbeto de cromo do tipo $M_{23}C_6$



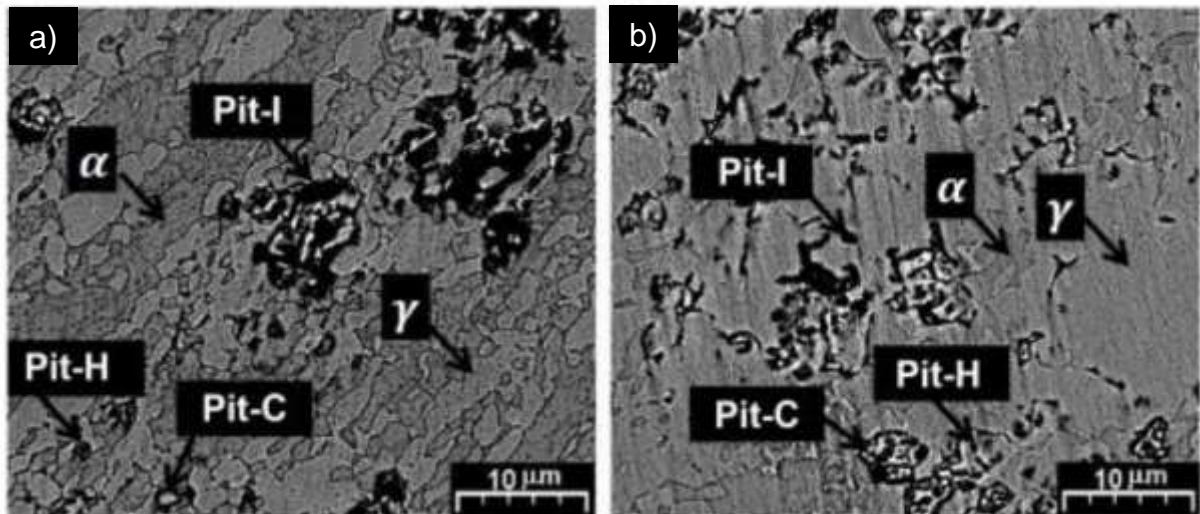
Fonte: Magnabosco (2001, p. 39).

O empobrecimento de cromo em regiões adjacentes às fases secundárias como a fase σ , X , γ_2 e precipitados ricos em cromo como nitretos e carbeto estão também relacionados ao fenômeno de sensibilização dos aços inoxidáveis. A precipitação dessas fases nos contornos de grãos tem um impacto particular na diminuição da resistência a corrosão, uma vez que essa heterogeneidade química local leva a zonas instáveis na camada passiva tornando-o mais susceptível a corrosão intergranular (ASSIS *et al.*, 2012; BARRETO *et al.*, 2014; MAGNABOSCO, 2001; TAN *et al.*, 2011).

Dainezi *et al.* (2021) ao estudarem o AID UNS S31803 envelhecido à 500°C por 1 hora e 600°C por 12 horas, e observaram a formação de pites do tipo cristalográfico (Pit-C), hemisféricos (Pit-H) e irregulares (Pit-I), após ensaio de corrosão por polarização, em solução de 3,5% de NaCl (em massa), como mostra a Figura 20.

Após o ensaio de corrosão notaram que a nucleação dos pites ocorreu preferencialmente ao redor dos grãos α/α e α/γ e no interior dos grãos de austenita, caracterizando a corrosão seletiva, sendo intensificado no tratamento realizado por 600°C. A corrosão seletiva está relacionada a distribuição não homogênea dos elementos de passivação, devido a precipitação de fases secundárias, levando a instabilidade do filme passivo.

Figura 20 – Micrografia obtida por MEV do UNS S31803 após polarização em solução de 3,5% NaCl. (a) Envelhecido a 500°C por 1h; (b) Envelhecido à 600°C por 12h



Fonte: Dainezi *et al.* (2021, p. 14).

2.6 AVALIAÇÃO DE PROCESSOS CORROSIVOS

A corrosão em materiais metálicos, em sua maioria, é de natureza eletroquímica. Dessa forma, diversas técnicas eletroquímicas são empregadas para investigar os fenômenos de corrosão através de um sistema metal/eletrólito.

Essas técnicas são realizadas através da polarização da amostra em uma célula de três eletrodos que consiste do eletrodo de trabalho (ET), a própria amostra que será polarizada funcionando como um cátodo e ânodo, dependendo do sentido da polarização, o contra eletrodo (CE) não reativo que funciona como par de reação de oxirredução e o eletrodo de referência (ER) que possibilita a leitura dos potenciais de eletrodo do sistema (PEREZ, 2004; MAGNABOSCO, 2001).

2.6.1 Polarização Potenciodinâmica Cíclica

Através da técnica de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) é possível determinar a resistência à corrosão através dos parâmetros eletroquímicos de metais passivos quando expostos a um meio que gere corrosão por pites, como os eletrólitos ricos em cloretos. Estes parâmetros são obtidos através das curvas de polarização

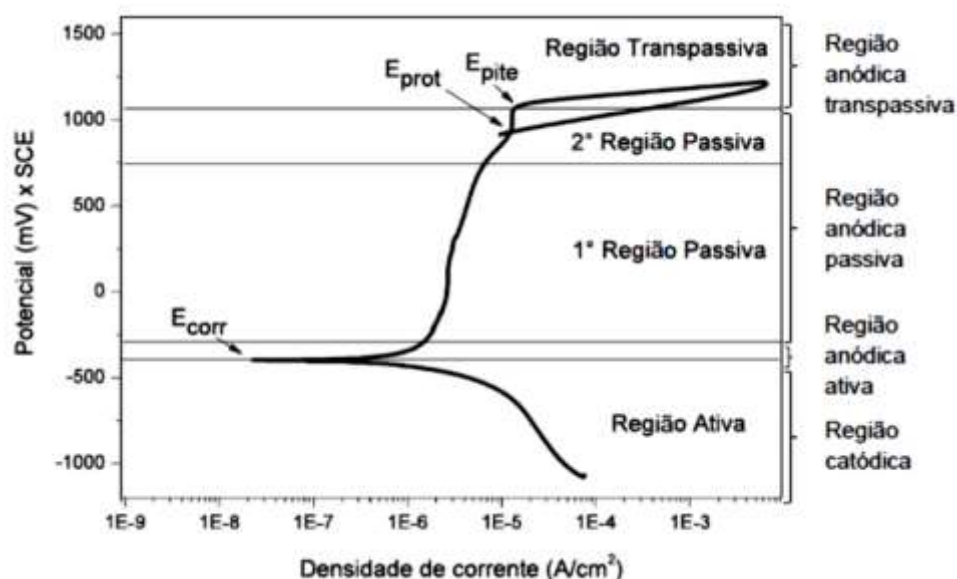
formada pela varredura contínua do potencial a uma taxa constante juntamente com a densidade de corrente que é gerada (MAGNABOSCO, 2001; WOLYNEC, 2003).

A varredura pode ser iniciada no potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto (OCP) estabelecido pela imersão do material na solução eletrolítica, ou em potenciais menores onde predominam as reações catódicas. Atingindo potenciais maiores até uma determinada densidade de corrente e retornando ao potencial de corrosão com a varredura do potencial no sentido inverso (MAGNABOSCO, 2001; WOLYNEC, 2003).

A Figura 21 mostra uma curva típica de polarização potenciodinâmica cíclica para os AID UNS S31803, em NaCl 3,5%, onde é possível definir os principais parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de proteção (E_{prot}), potencial de pite (E_{pite}) e densidade de corrente de passivação (I_{pass}).

Porém alguns fatores podem influenciar no resultado da curva de polarização, tais como: a composição da solução, o tempo de imersão que antecede o início da varredura do potencial, a taxa de varredura, a temperatura no qual é realizado o ensaio e a rugosidade da superfície da amostra (ABOSRRA *et al.*, 2009; DONIK; KOCIJAN, 2014).

Figura 21 – Curva de polarização cíclica típica de um AID UNS S31803



Fonte: Rezende *et al.* (2019, p. 8).

O E_{corr} é um parâmetro importante na avaliação da resistência à corrosão. Ele indica o potencial de equilíbrio entre as reações catódicas e anódicas, na qual é obtido através do método de extrapolação de Tafel. O método consiste na extrapolação das retas referente as reações anódicas e catódicas e, o ponto de intersecção entre elas aponta o potencial de corrosão, assim como a densidade de corrente no equilíbrio.

O E_{pite} , representa a resistência do material ao início da formação de pites, quando há a nucleação e crescimento do pite, a densidade de corrente aumenta rapidamente e indica a quebra da camada passiva. O potencial de pite é obtido no ponto de intersecção entre a extrapolação das retas traçadas no patamar da densidade de corrente de passivação e onde ocorre o aumento brusco da densidade de corrente.

O E_{prot} é onde ocorre a intersecção da varredura reversa com a polarização anódica, e abaixo desse potencial nenhum pite se forma. Em potenciais menores que E_{prot} os pites já nucleados não têm condições de propagação e os pites existentes serão passivados abaixo.

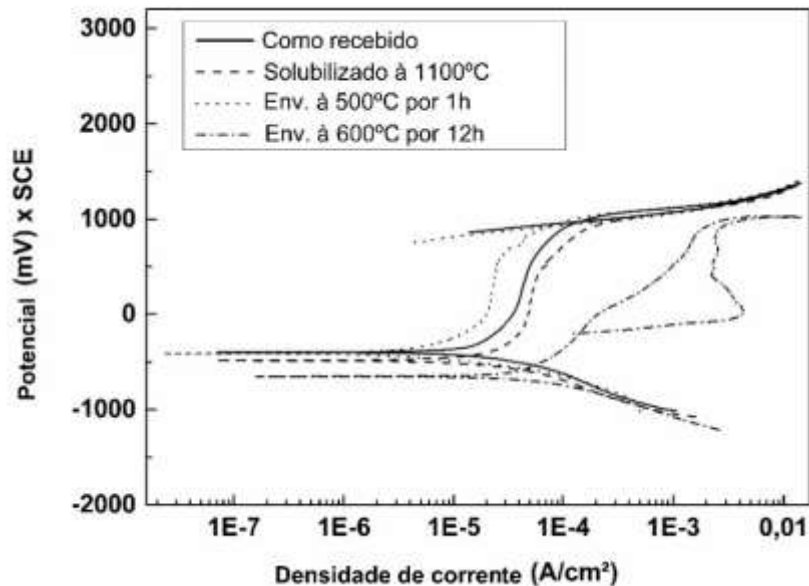
E por fim, o I_{pass} indica a velocidade de passivação, em que, na curva corresponde ao valor em que a densidade de corrente é aproximadamente constante com o aumento do potencial (ASSIS et al., 2012; DAINEZI, et al., 2021; MAGNABOSCO, 2001; SEDRIKS, 1996).

É possível observar pela curva de polarização cíclica do AID SAF2205 que existe duas regiões passivas. Isso se dá pelo fato de o aço apresentar uma microestrutura bifásica, no qual apresentam teores diferentes de Cr e Mo em sua composição e, conseqüentemente, taxas de passivação diferentes. Na ferrita, os elementos de liga Cr e Mo atuam como estabilizadores desta fase assim como passivadores, desta forma faz com que esta fase passive mais rapidamente (ASSIS et al., 2012; BATISTA, 2002; DAINEZI, et al., 2021; REZENDE et al., 2019).

A Figura 22 representa as curvas de polarização cíclica do AID UNS S31803 após envelhecimento à 500°C por 1 hora e 600°C por 12 horas após solubilização à 1100°C por 30 minutos, seguido do resfriamento em água, obtidos por Dainezi et al. (2021). Os autores verificaram que a precipitação de α' após tratamento realizado à 500°C não afetou significativamente a resistência a corrosão, resultados semelhantes foram encontrados por Li et al. (2018) após 5 horas de envelhecimento nesta

temperatura. Já quando realizado à 600°C, ocorre um decaimento da resistência à corrosão devido a formação da fase σ .

Figura 22 – Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do AID UNS S31803 em solução de 3,5% NaCl



Fonte: Adaptado de Dainezi *et al.* (2021).

2.6.2 Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo

Outra técnica muito utilizada na avaliação da resistência a corrosão é a de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR- “*Double loop – Electrochemical reactivation*”), na qual é feita a avaliação da sensibilização em aços inoxidáveis.

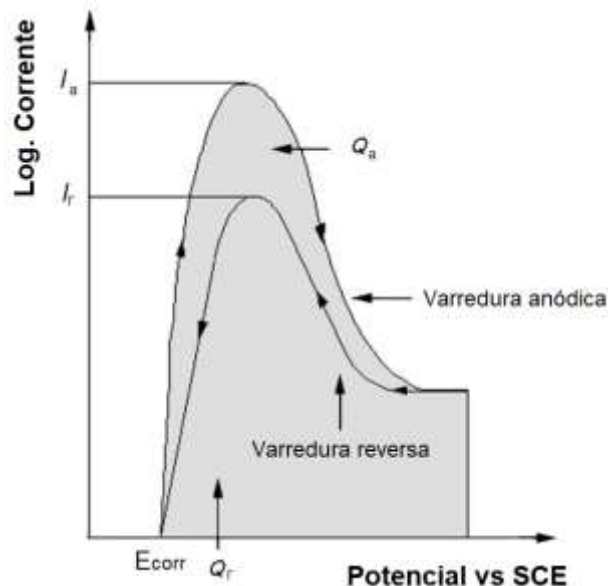
A sensibilização é o fenômeno associado a precipitação de fases intermetálicas nos contornos de grão. Esta precipitação cria-se regiões empobrecidas em cromo nas adjacências dos precipitados, levando assim a instabilidade da camada passiva e, portanto, a corrosão intergranular (ASSIS *et al.*, 2012; DAINEZI, *et al.*, 2021; KIM *et al.*, 2014).

Está técnica é capaz de detectar a quebra da camada passiva, favorecida em regiões preferencialmente empobrecidas em cromo e molibdênio e, avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular (ASSIS *et al.*, 2012; BARRETO *et al.*, 2014)

O ensaio consiste na polarização anódica seguida de uma reativação a partir de um potencial de passivação, formando um ciclo de duplo laço, característico deste ensaio, como observado na Figura 23. Durante a polarização anódica ativa o material oxidado não é aderente a superfície e, portanto, a corrente cresce. Após a dissolução do filme temos a região anódica passiva, onde ocorre uma queda substancial da corrente. A interface entre a região ativa e passiva, temos o que se denomina corrente de ativação (I_a), ou seja, a máxima corrente atingida na zona de ativação (MÜRI, 2011; PAULRAJ; GARG, 2015; SILVA *et al.*, 2016; TAN *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2010).

Na varredura reversa, quando não há zonas sensibilizadas, a corrente pode permanecer quase constante até o potencial de corrosão. No caso de um material sensibilizado, dependendo da solução de teste e da taxa de varredura utilizada, pode ocorrer um processo de reativação que irá fornecer um pico de corrente nesta varredura, a corrente de reativação (I_r). Quando isto ocorre, considera a presença de zonas sensibilizadas, na qual o filme passivo é mais facilmente dissolvido, resultando num pico mais intenso de corrente de reativação (DAINEZI, *et al.*, 2021; PAULRAJ; GARG, 2015; REZENDE *et al.*, 2018).

Figura 23 – Esquema de um ensaio de DL-EPR



Fonte: Adaptado de Müri (2011).

As medições são feitas da seguinte forma: mede-se a densidade de corrente de pico para a reativação (I_r) e para a ativação (I_a), e calcula-se a relação I_r/I_a . Pode-

se fazer o mesmo para a carga, Q_a e Q_r , integrando as áreas sob as curvas. A razão I_r/I_a dará um índice do grau de sensitização.

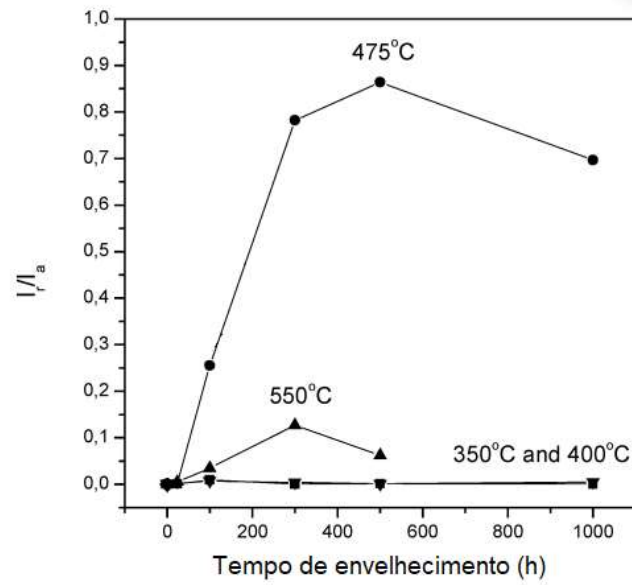
De acordo com a Norma ISO 12732/2006, quando a relação I_r/I_a for menor que 0,01, o aço é classificado como não sensitizado. Valores de I_r/I_a entre 0,01 e 0,05 são classificados como moderadamente sensitizado e acima de 0,05 o aço é considerado sensitizado.

Tavares *et al.* (2005) relataram em seus estudos a influência do tratamento de envelhecimento em baixas temperaturas, variando a temperatura entre 350 a 550°C até 1000 horas, na resistência a corrosão do AID UNS S31803 através da técnica de DL-EPR, como mostra a Figura 24. Os autores verificaram que os tratamentos realizados à 350°C e à 400°C não causou perda substancial da resistência intergranular do aço, entretanto o envelhecimento realizado à 400°C causou severa diminuição da resistência ao impacto como também o aumento da dureza.

Já a 475°C o material sofre uma rápida diminuição da resistência intergranular com o aumento do grau de sensitização devido as regiões empobrecidas de cromo formadas durante o envelhecimento, com a cicatrização após 500 horas de envelhecimento devido a difusão do cromo, diminuindo ou eliminando o gradiente de concentração deste elemento, corroborando com os resultados de Park e Know (2002).

O envelhecimento à 550°C também causa um aumento da razão I_r/I_a com o tempo, porém em menor magnitude em relação ao envelhecimento realizado a 475°C, indicando a menor cinética de formação da fase α' nesta temperatura, assim como verificado também por Park e Know (2002) e Silva *et al.* (2016).

Figura 24 – Influência da temperatura e tempo de envelhecimento no grau de sensitação do AID UNS S31803

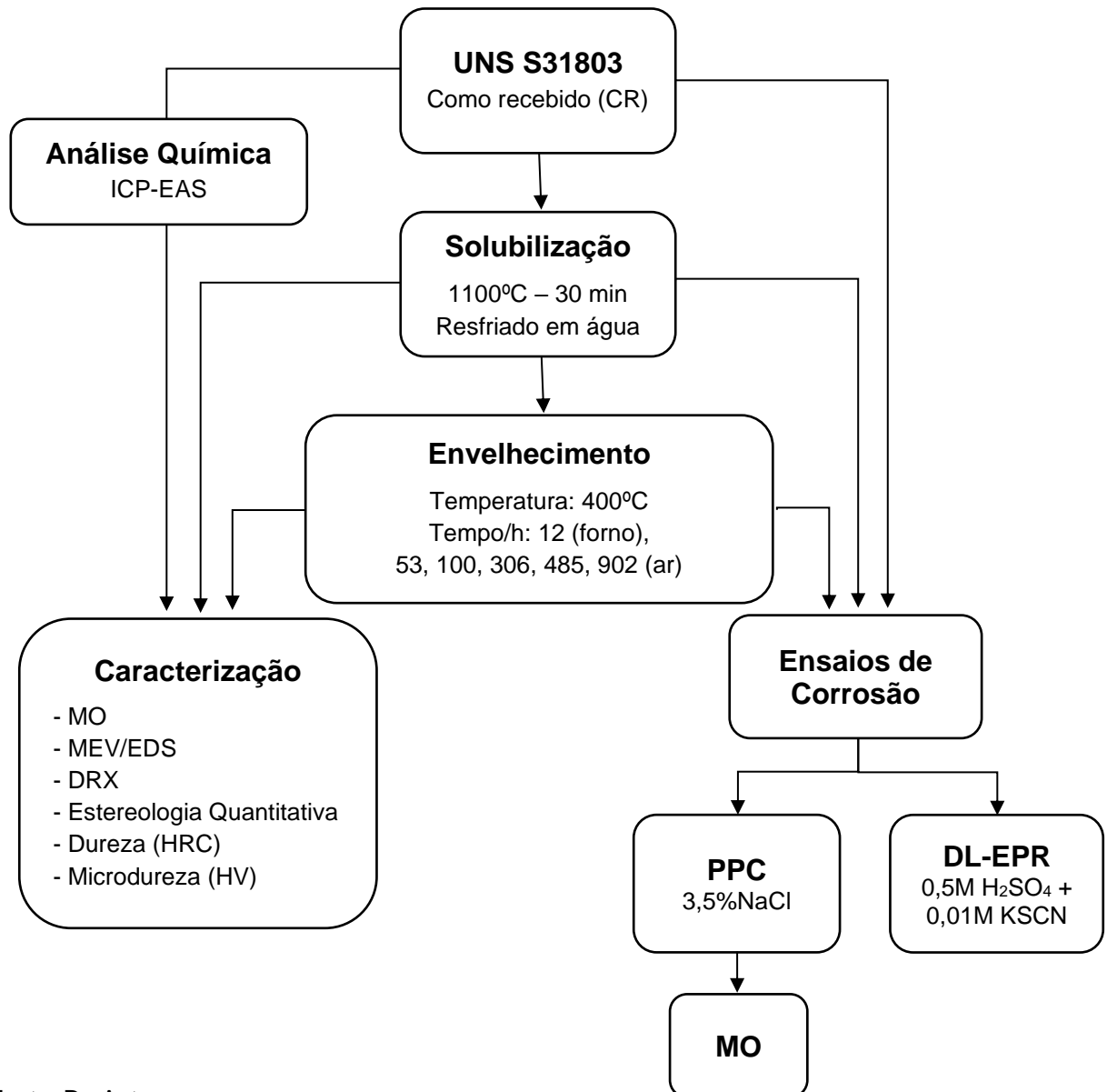


Fonte: Tavares *et al.* (2005, p. 4027).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O material empregado foi o aço inoxidável duplex UNS S31803, recebido na forma de chapa laminado a frio com espessura de 0,5 cm. A Figura 25 mostra o fluxograma dos procedimentos experimentais realizados neste trabalho com a intuito de obter resultados que possam contribuir para o estudo dos efeitos causados na microestrutura, propriedades e na resistência a corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 em aplicações em que o aço é exposto à 400°C por longos período de tempo.

Figura 25 – Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Do Autor.

3.1 ANÁLISE QUÍMICA

A análise química quantitativa no AID UNS S31803 foi feita através do método de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), equipamento da marca Varian, do DEMA/UFSCar-São Carlos, no qual nos forneceu o percentual dos elementos químicos presentes no aço.

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Inicialmente, realizou-se o tratamento térmico de solubilização nas amostras na condição como recebidas na temperatura de 1100°C por 30 minutos e resfriadas em água.

Em seguida, as amostras solubilizadas foram tratadas termicamente por envelhecimento na temperatura de 400°C por 12 horas, resfriada no forno, e por 53, 100, 306, 485 e 902 horas, resfriadas ao ar até a temperatura ambiente.

Os tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento foram realizados em um forno do tipo mufla da marca Teklabor, modelo 200-FM, instalado no LABMAT na Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.3.1 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura

Para a análise microestrutural as amostras foram preparadas de acordo com a norma ASTM E3-01 (2001). As etapas para a preparação foram: corte dos corpos de prova (CPs) em dimensões 0,5 x 0,5cm, embutimento em baquelite, lixamento com lixa de carbetto de silício variando a granulometria 400, 600, 1200 e 1500 mesh e por fim, o polimento com alumina de 1µm e 0,5µm em politriz automática.

O ataque químico para a revelação microestrutural das amostras foi realizado com solução Behara (20ml H₂O + 5ml 37%HCl + 0,25g K₂S₂O₅).

As microestruturas de todas as condições estudadas foram analisadas em um microscópio ótico da marca Zeiss, modelo AXIO Scope A1, acoplado à câmera de vídeo Axio Cam ICc3 e placa digitalizadora conectada ao computador equipado com o software Axio Vision 4.8.2 SP2, situado no LABMAT localizado na Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.

Realizou também a análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectrometria por dispersão de energia (EDS) para a obtenção das microanálises semiquantitativa. Para a MEV foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca FEI modelo Inspect S50 com detector de elétrons secundários e o detector de EDS da marca EDAX, modelo ApolloX.

Os ensaios de MEV-EDS foram realizados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.2 Difração de raios X

A identificação das fases presentes no AID UNS S31803 em cada uma das condições estudadas foram realizados pela técnica de DRX, num difratômetro da marca Siemens D5005 instalado no Laboratório de Cristalografia localizado na Universidade Federal de Alfenas, *campus* Alfenas, utilizando radiação Cu K α .

As amostras foram lixadas até a granulometria de 800 mesh e a varredura feita de $40^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ por segundo.

3.3.3 Estereologia quantitativa

Através da técnica de estereologia quantitativa determinou-se a fração volumétrica de cada uma das fases presentes no AID UNS S31803. Para isto, utilizou-se do software ImageJ que analisou as micrografias de cada uma das condições estudadas.

Foram analisadas, pelo software ImageJ, imagens obtidas por microscopia óptica na ampliação de 100X de magnitude, para cada condição estudada. As quantificações foram realizadas em 12 áreas diferentes para cada imagem.

3.4 MEDIDAS DE DUREZA E MICRODUREZA

3.4.1 Dureza

As medidas de dureza foram realizadas em um Durômetro modelo Rockwell RANS RB da marca PANTEC. Foi utilizado um penetrador de diamante em cone de 120° e força de 150Kgf. Realizou-se 10 medidas na superfície das amostras a fim de obter o valor médio e o desvio das medidas realizadas.

Também foi realizado medidas através de um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMC-2, e penetrador de diamante com força de 0,5Kgf, durante 10 segundos. As medidas foram realizadas no LABMAT da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.

3.4.2 Microdureza

As medidas de microdureza das fases foram realizadas segundo a norma ASTM E92. Utilizou-se um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMC-2, e penetrador de diamante com força de 0,1Kgf, durante 15 segundos.

Realizou-se 10 medidas de cada fase a fim de obter o valor médio e o desvio das medidas realizadas. Essas medidas foram realizadas no LABMAT da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.

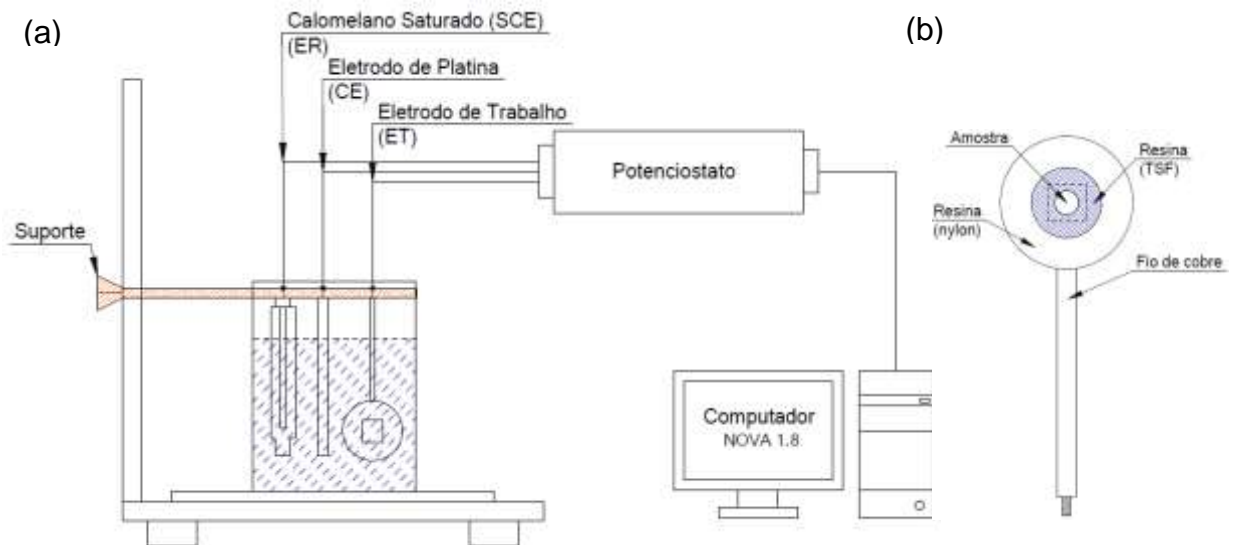
3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão foram realizados em uma célula eletroquímica com três eletrodos: eletrodo de referência (ER) de calomelano saturado (SCE), contra eletrodo de platina (CE) e o eletrodo de trabalho (ET) (aço em estudo).

O eletrodo de trabalho foi a própria amostra de dimensões 1,0 x 1,0 cm, confeccionado através da soldagem de um fio de cobre, seguido do embutimento a frio em resina (nylon) e lixamento até a granulometria de 1500 mesh. Para diminuir a

incidência da corrosão por fresta, delimitou uma área circular com resina de TSF (tosilamida). A Figura 26a mostra um desenho esquemático do aparato utilizado na realização dos ensaios de corrosão, e a Figura 26b mostra o desenho esquemático do eletrodo de trabalho.

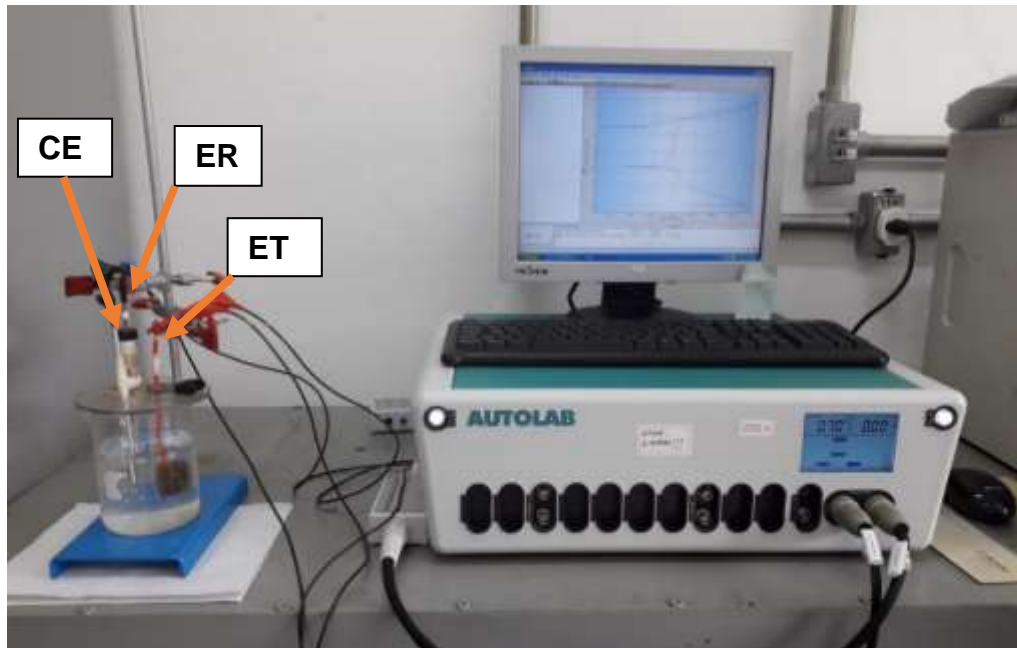
Figura 26 – (a) Desenho esquemático do aparato utilizado nos ensaios de corrosão; (b) eletrodo de trabalho



Fonte: Do Autor.

O controle da diferença de potencial entre o ET e o ER, tomando como resposta os valores de corrente entre o ET e o CE, foi realizado em um potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PG START302, controlado pelo programa NOVA 1.8, mostrado na Figura 27. Os ensaios foram realizados no LABMAT da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.

Figura 27 – Potenciostato utilizado nos ensaios de corrosão



Fonte: Do Autor.

3.5.1 Polarização Potenciodinâmica Cíclica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica nas diversas condições estudadas foram realizadas em solução de NaCl 3,5% (em massa) Inicialmente, a amostra foi imersa em circuito aberto durante 3600 segundos, no qual é determinado o potencial de circuito aberto (OCP), parâmetro que determina o comportamento do filme passivo em função do tempo através da variação do potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Após esse processo, iniciou-se a varredura contínua de 1mV/s no sentido anódico, partindo de um potencial de -1,5V até 1,5V, com a reversão no sentido catódico até um potencial de 0,5V, segundo a norma ASTM G5-94 (2011). Os ensaios foram realizados em triplicatas.

3.5.2 Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo

Os ensaios de DL-EPR foram realizados, também em triplicatas, seguindo a norma ASTM G3-14 (2014), utilizando uma solução de 0,5M de H₂SO₄ e 0,01M de KSCN, com varredura constante de 1,67mV/s no sentido anódico, partindo de um

potencial de -0,5V até 0,3V, com reversão no sentido catódico até um potencial de -0,5V. O tempo de OCP foi de 600 segundos e o acabamento superficial, diferente do PPC, foi realizado até a granulometria de 600 mesh.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A análise química para determinar a composição química do AID UNS S31803 foi realizada por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química (% em massa) do AID UNS S31803 estudado

Elementos (% massa)	C	Mn	P	N	S	Si	Cr	Ni	Mo
UNS S31803 ASTM (2005)	0,03	2,0	0,03	0,08-0,2	0,02	1,00	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5
Este trabalho	0,015	1,97	-	0,17	-	0,45	23,0	5,5	3,15

Fonte: Adaptado de ASTM A790/A790M (2005).

Fonte: Do Autor.

Observa-se pela Tabela 6 que a composição dos elementos químicos presentes no AID UNS S31803 estudado ficou dentro da faixa esperada para o aço, conforme a norma ASTM A790/A790M (2005).

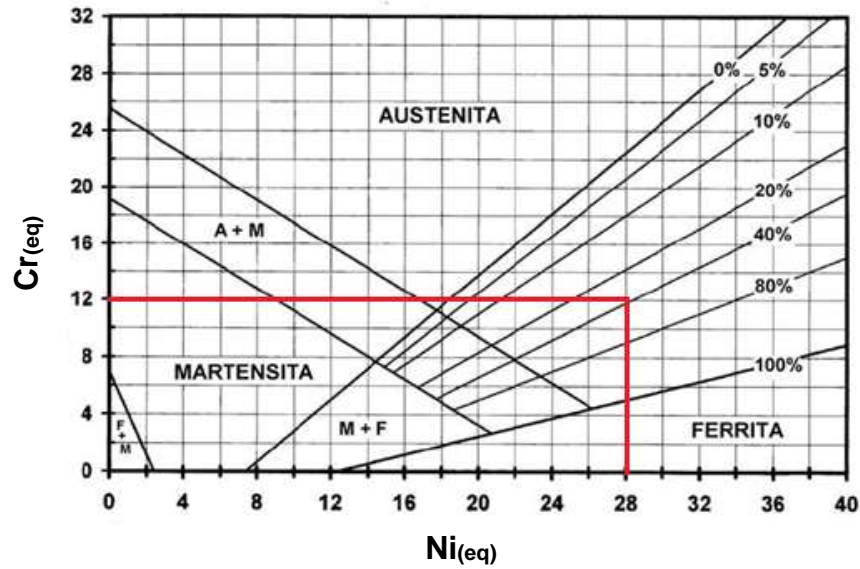
A partir da composição química, foram calculados os valores de Ni e Cr equivalentes de acordo com as Eqs. (1) e (2), respectivamente, os coeficientes utilizados foram de Brooks (FERRANDINI *et al.*, 2006) mostrados na Tabela 1.

Os valores obtidos, através das Eqs. (12) e (13), foram 28 e 12 para o Cr e Ni equivalentes, respectivamente. E, através do diagrama de Schaeffler, Figura 28, a microestrutura esperada é bifásica, típica de um duplex, composta pelas fases ferrita e austenita. Porém, este resultado não considera a taxa de resfriamento durante a solidificação da liga, o que pode afetar as proporções das fases esperadas.

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \%Mn + 30(\%C + \%N) \quad (12)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,5 \%Mo + \%Si + 0,5\%Nb \quad (13)$$

Figura 28 – Diagrama de Schaeffler e indicação do posicionamento da liga empregada em função do Cr_{eq} e Ni_{eq}



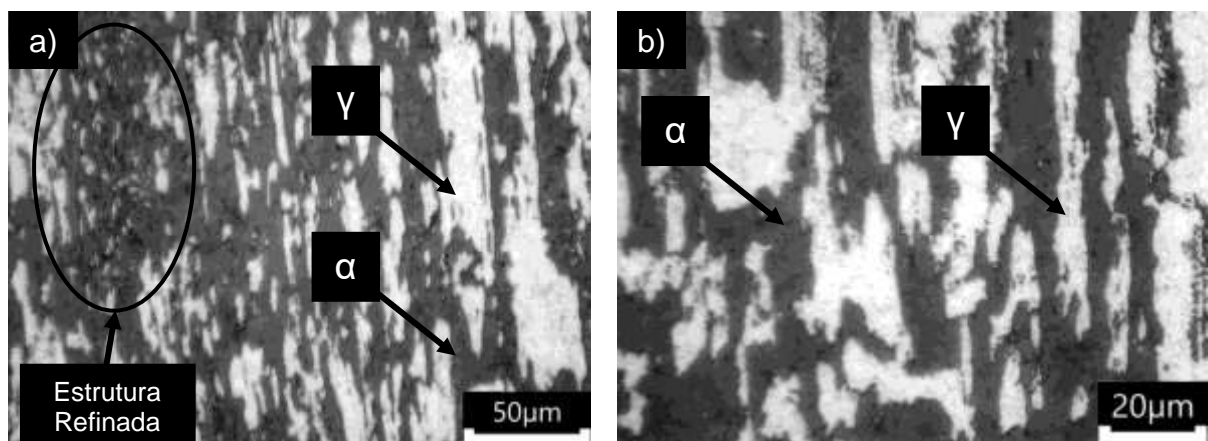
Fonte: Adaptado de Colpaert (2008).

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.2.1 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura

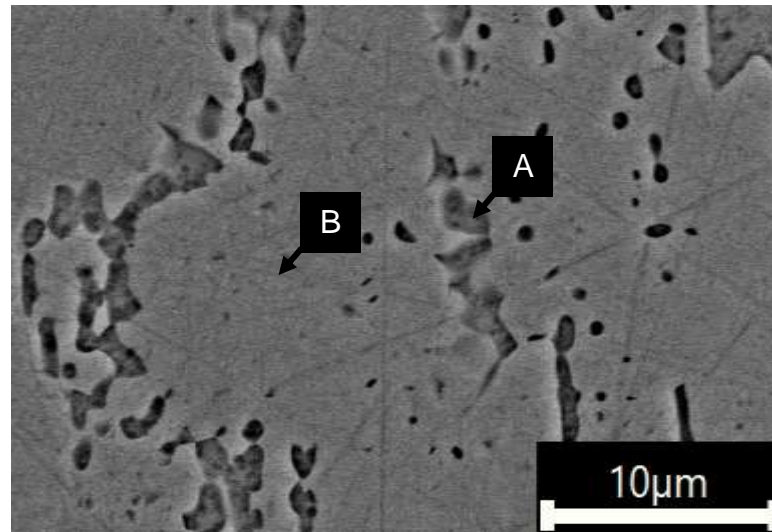
As Figuras 29 e 30 mostram as micrografias obtidas por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente, do AID UNS S318303 na condição como recebido.

Figura 29 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 na condição como recebido. (a) vista geral; (b) em detalhe



Fonte: Do Autor.

Figura 30 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 na condição como recebida



Fonte: Do Autor.

É possível observar através das micrografias obtidas na condição como recebido (Figura 29), que a austenita (fase clara) está presente na forma de ilhas alongadas, e em regiões de estrutura refinada, dispersas na matriz ferrítica (fase escura).

Esta configuração representa uma microestrutura típica de um aço inoxidável duplex e foi verificada também por Rezende *et al.* (2019), Dainezi *et al.* (2021), Cronemberger *et al.* (2015), Mendonça *et al.* (2013), Moura *et al.* (2008), Kashiwar *et al.* (2012) e Escriba *et al.* (2010) após estudarem o AID UNS S31803.

Foi realizado microanálise semiquantitativa por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), nos pontos A e B (Figura 30), e estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição como recebido

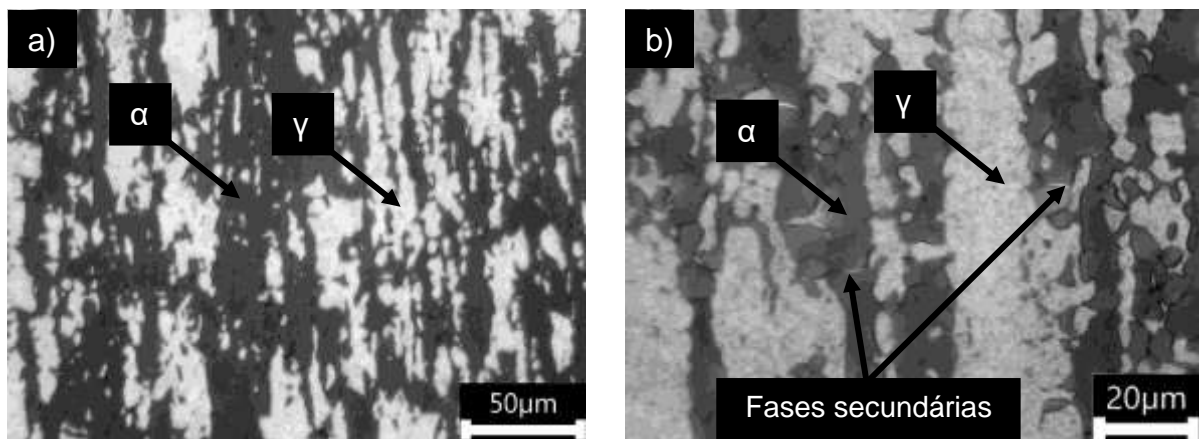
Elemento (% massa)	Cr	Ni	Mo	Si	C	N
Ferrita - região A	25,69	4,83	5,66	0,21	0	0,49
Austenita - região B	24,67	5,38	3,68	0,38	0,07	1,27

Fonte: Do Autor.

As microanálises semiquantitativas obtidas por EDS apresentadas na Tabela 7 mostra que a ferrita apresenta valores maiores em cromo (25,69% em massa) e molibdênio (5,66% em massa), enquanto a austenita apresenta valores maiores em níquel (5,38% em massa), o que já era esperado, uma vez que os elementos cromo e molibdênio são estabilizadores da ferrita e o níquel estabilizador da fase austenita. Além disto, é possível observar a maior solubilidade de nitrogênio na fase austenita (GUNN, 2003; TOTTEN, 2006).

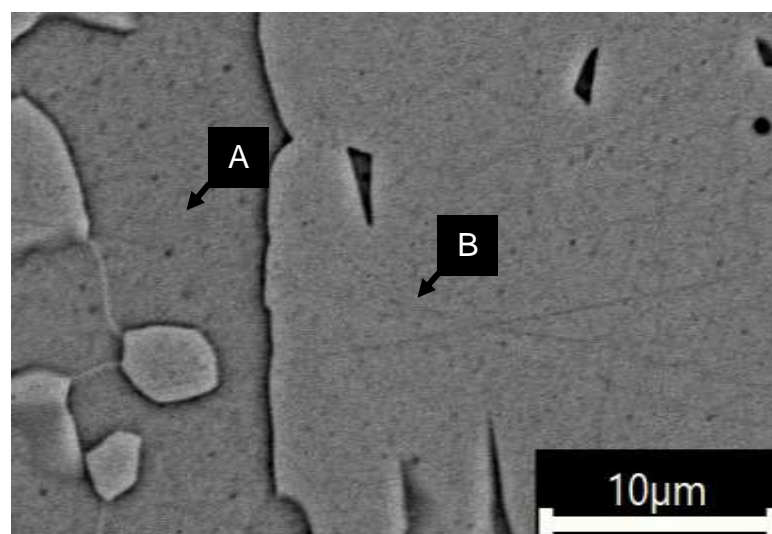
O AID UNS S31803 foi submetido ao tratamento de solubilização à 1100°C por 30 minutos, seguido do resfriamento em água, e as micrografias obtidas por MO e MEV, estão mostradas nas Figuras 31 e 32, respectivamente.

Figura 31 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 na condição solubilizada. (a) vista geral; (b) em detalhe



Fonte: Do Autor.

Figura 32 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 na condição solubilizada



Fonte: Do Autor.

Comparando as micrografias das condições como recebido e solubilizada (Figuras 29 e 31), observou-se que após a solubilização a microestrutura tornou-se mais grosseira e com uma distribuição mais homogênea da fase austenita na forma de ilhas lamelares na matriz ferrítica. A morfologia lamelar é induzida pelo fato da menor energia das interfaces ferrita/austenita do que as das interfaces ferrita/ferrita e austenita/austenita (Rezende *et al.*, 2018).

Na Figura 31b, observou-se a precipitação de possíveis fases secundárias, como χ e σ , na interface ferrita/ferrita. Também foi observado por Kashiwar *et al.* (2012) a precipitação da fase χ nos contornos de grão entre ferrita/ferrita e ferrita/austenita, na liga UNS S31803 solubilizada a 1050°C, associada a formação de carbeto de Cr. A precipitação da fase χ é consumida para a formação da fase sigma em tratamentos de envelhecimentos em altas temperaturas, reportada por vários autores como Escriba *et al.* (2010), Deng *et al.* (2009), Cho e Lee. (2013), Chen, Weng e Yang (2002) e Calliari *et al.* (2006).

A precipitação ocorre preferencialmente na ferrita (CCC), isso se deve ao fato, do parâmetro de rede ser maior em estrutura cristalina CCC, que provoca maior difusividade dos elementos de liga como Cr e Mo (ASSIS *et al.*, 2012; CHO; LEE, 2013; LEE *et al.*, 1999).

A precipitação de fases secundárias, observadas na condição solubilizada, pode ter ocorrido em função do tempo para a retirada das amostras do forno e o resfriamento em água. Esse tempo, mesmo sendo poucos segundos, pode ter promovido a precipitação de fases secundárias após tratamento térmico de solubilização à 1100 °C.

Realizou-se ainda EDS nos pontos A e B da Figura 32 e os resultados das microanálises semiquantitativas estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada

Elemento (% massa)	Cr	Ni	Mo	Si	N
Ferrita - região A	27,14	3,76	6,15	0,23	0,78
Austenita - região B	24,18	5,79	2,42	0,30	0,86

Fonte: Do Autor.

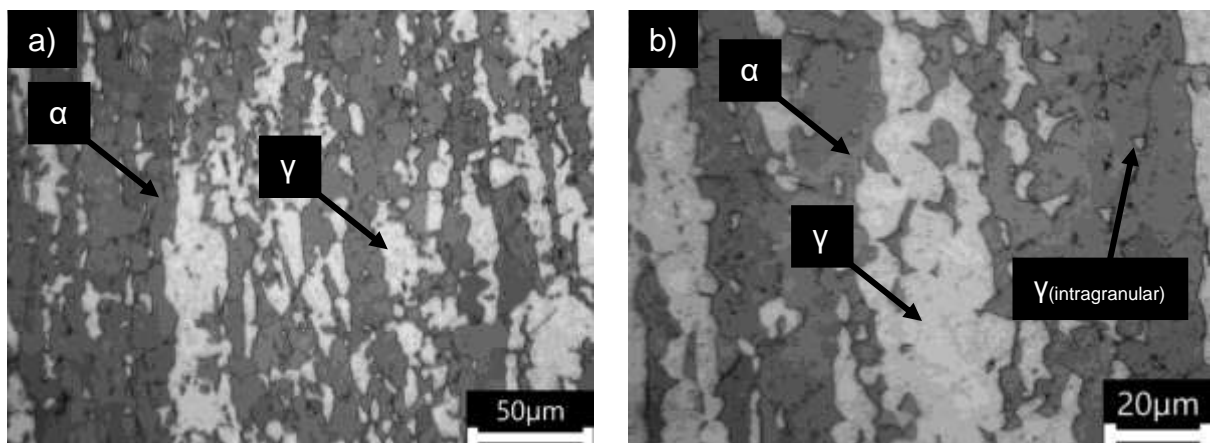
As microanálises semiquantitativas por EDS da condição solubilizada mostrada na Tabela 8 ressalta, que assim como na condição recebido, a fase ferrita apresenta maiores teores dos elementos alfa-gênicos, cromo (27,14% em massa) e molibdênio (6,15% em massa), e a austenita nos elementos gama-gênicos, Ni (5,79% em massa), como reportado por Gunn (2003) e Totten (2006).

Após a solubilização, as amostras foram submetidas a tratamentos de envelhecimento a 400°C, por 12, 53, 100, 306, 485 e 902 horas, e as micrografias obtidas por MO e MEV para essas condições estão apresentadas nas Figuras 33 a 44.

Na temperatura de 400°C, a mobilidade térmica pode ter sido suficiente para promover a precipitação das fases α' e de outras fases complexas intermetálicas (G, χ , R, π) nos contornos de grão e no interior das fases ferrita e austenita. As transformações ocorreram com maior frequência na fase ferrita, porém não se descarta a possibilidade da precipitação também ter ocorrido na fase austenita, pelo fato desta ser mais estável.

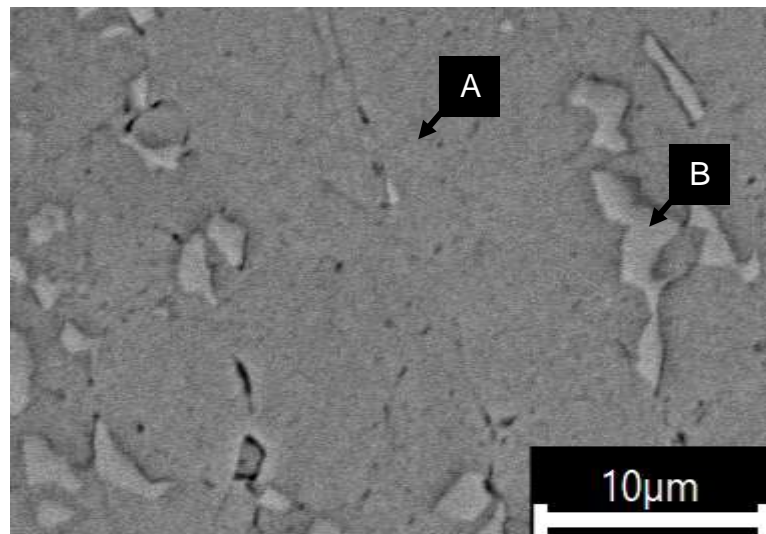
As micrografias do AID UNS S31803 após envelhecimento à 400°C por 12 horas, com resfriamento no forno, obtidas por MO e MEV, estão mostradas nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Figura 33 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida à 400°C por 12h. (a) vista geral; (b) em detalhe



Fonte: Do Autor.

Figura 34 – Micrografia obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida à 400°C por 12h



Fonte: Do Autor.

Através da Figura 33, nota-se que a microestrutura do AID UNS S31803 submetido ao envelhecimento à 400°C por 12 horas manteve a microestrutura bifásica típica do duplex, independente do resfriamento ao forno, composta por ilhas de austenita na matriz ferrítica, corroborando com resultados obtidos por Silva (2010), Della Rovere *et al.* (2013) e Moreno (2004).

Após realizar o envelhecimento entre 350-650°C no AID UNS S31803 por 1, 3, 12, 100 e 306, seguido do resfriamento em água, Mélo (2010) verificou a formação de regiões ricas em cromo, mostrando que houve a formação da fase α' a partir de 1 hora de envelhecimentos. Esses resultados também foram encontrados por Dainezi (2020) no envelhecimento realizado a 450°C e 500°C por 1 hora.

Não foi possível identificar a fase α' por MEV, indicando a formação pelo mecanismo de decomposição espinodal. Segundo Mélo (2010), Magnabosco (2001) e Dainezi (2020), a presença de α' formada através do mecanismo de decomposição espinodal se encontra finamente dispersa na matriz ferrítica e só poderia ser confirmada por microscopia eletrônica de transmissão.

Observou-se também a formação e crescimento de pequenos grãos de austenita intragranulares ($\gamma_{\text{(intragranular)}}$), entre as interfaces dos grãos ferríticos, indicadas nas micrografias, o que indica a formação de austenita secundária.

Com a formação da fase α' , surgem regiões pobres em cromo, nos grãos ferríticos, o que favorece o surgimento da austenita secundária, sendo mais um indicativo da formação da fase α' (SILVA, 2010).

A Tabela 9 mostra os valores das microanálises semiquantitativas realizadas por EDS da condição envelhecida por 12 horas.

Tabela 9 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 12h

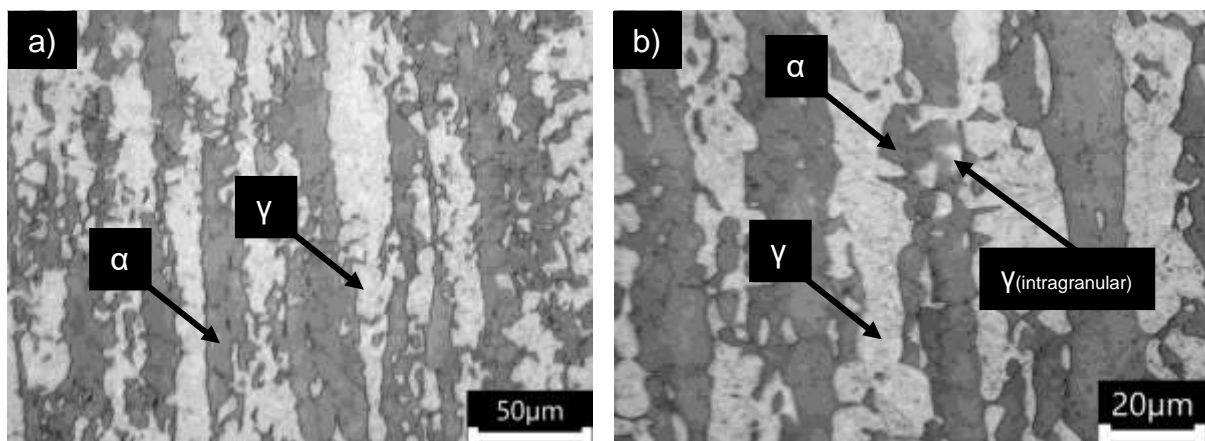
Elemento (% massa)	Cr	Ni	Mo	Si	N
Ferrita - região A	24,40	3,41	5,25	0,28	1,19
Austenita - região B	23,25	5,75	2,37	0,20	0,79

Fonte: Do Autor.

Pela Figura 34 e Tabela 9, nota-se a presença das fases ferrita (rica em Cr, 24,40% em massa e Mo, 5,25% em massa), e austenita (rica em Ni, 5,75% em massa), como observado no AID nas condições como recebido e solubilizado. Além disto observou-se um elevado teor de nitrogênio na fase ferrita.

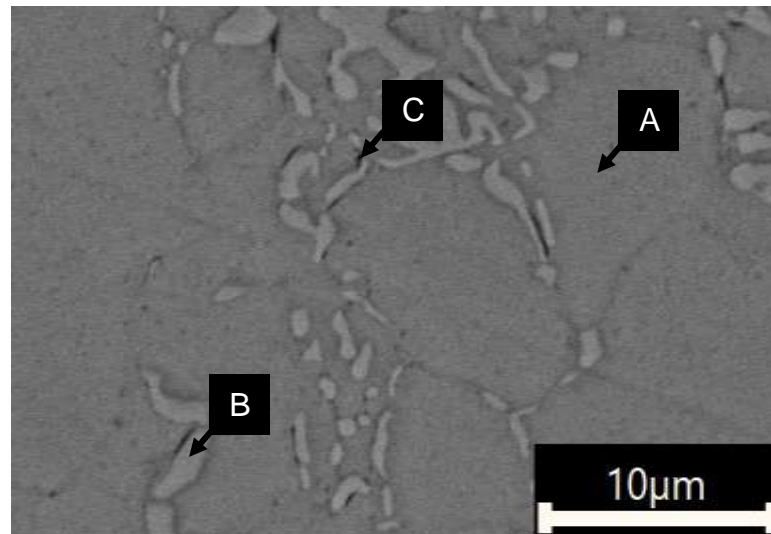
As micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura para os AID UNS S31803 solubilizado e envelhecido a 400°C por 53 horas, seguido do resfriamento ao ar, estão mostradas nas Figuras 35 e 36. E a microanálise por EDS realizada nas regiões A, B e C mostrados na Figura 36, estão apresentados na Tabela 10.

Figura 35 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 53h. (a) vista geral; (b) em detalhe



Fonte: Do Autor.

Figura 36 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida à 400°C por 53h



Fonte: Do Autor.

Tabela 10 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 53h

Elemento (% massa)	Cr	Ni	Mo	Si	N
Ferrita - região A	25,47	-	2,87	0,26	0,64
Austenita - região B	24,82	5,09	2,59	0,16	1,05
Nítreto - região C	35,02	3,26	7,06	0,22	1,31

Fonte: Do Autor.

Através das micrografias obtidas para esta condição, nota-se que a microestrutura típica do duplex é conservada e que a formação de austenita secundária é intensificada, indicando a formação de regiões empobrecidas em cromo nas interfaces ferrítica pela formação da fase α' .

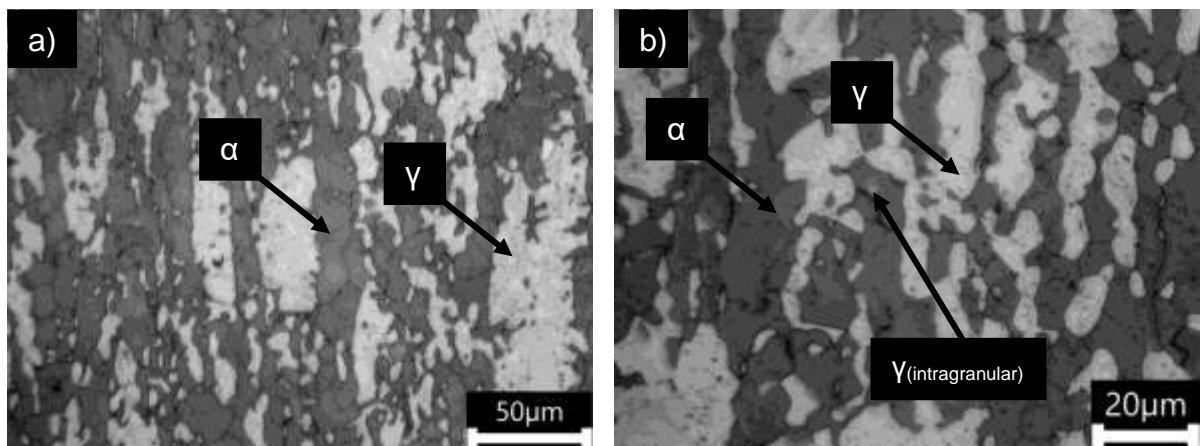
Assim como no envelhecimento realizado por 12 horas, não é possível observar a formação da fase α' na matriz ferrita, indicando a formação pelo mecanismo de decomposição espinodal. Segundo Weng, Chen e Yang (2004), a formação da fase α' pelo mecanismo decomposição espinodal origina α' finamente dispersa na matriz ferrítica que seria incapaz de ser detectada por microscopia eletrônica de varredura.

Pela Figura 36 e Tabela 10, além da presença da fase ferrita (rica em cromo (25,47% em massa) e molibdênio (2,87% em massa)) e austenita (rica em níquel (5,09% em massa)), nota-se a formação de pequenos precipitados mais escuros.

Segundo Mélo (2010) a formação de nitretos de cromo apresentam uma coloração mais escura devido à presença de nitrogênio, o que foi confirmado pelas microanálises obtidas por EDS no ponto C da Figura 36, indicando um alto teor de cromo (35,02 % em massa) e nitrogênio (1,31% em massa).

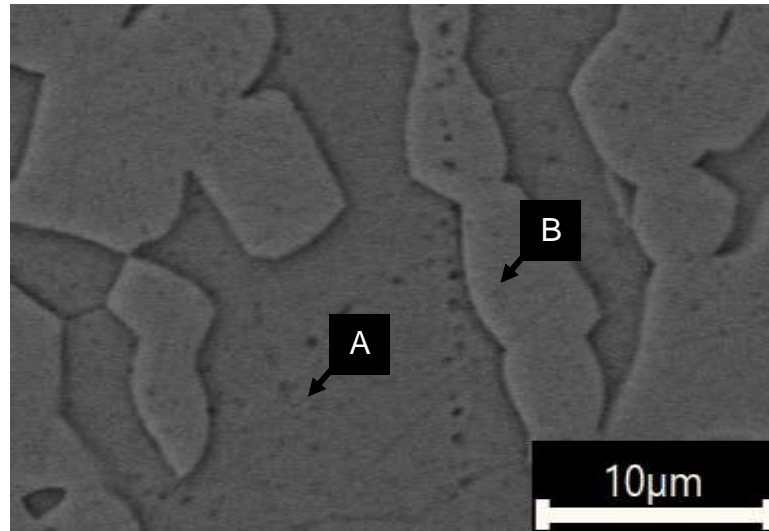
As micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura do AID UNS S31803, na condição solubilizado e envelhecido à 400°C por 100h, seguido do resfriamento ao ar, estão mostradas na Figura 37 e 28. As microanálises por EDS realizadas nas regiões A e B mostrados na Figura 38 estão na Tabela 11.

Figura 37 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 100h. (a) vista geral; (b) em detalhe



Fonte: Do Autor.

Figura 38 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 100h



Fonte: Do Autor.

Tabela 11 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 100h

Elemento (% massa)	Cr	Ni	Mo	Si	N
Ferrita - região A	27,52	3,62	6,40	0,32	0,87
Austenita - região B	24,70	5,66	3,38	0,37	0,58

Fonte: Do Autor.

Pela Figura 37 observa-se mais nitidamente o início de transformações estruturais onde a austenita teve sua morfologia alterada de ilhas alongadas para grãos em função do aumento do tempo do envelhecimento à 400°C.

Isso é decorrente da reorganização microestrutural que promove o aumento do tamanho dos grãos de austenita, seguido da união, originando uma austenita de estrutura massiva e desconectada, onde a microestrutura se torna cada vez mais heterogênea, como observado por Hilders, Zambrano, Ochoa (2018), após verificar o efeito do envelhecimento à 475°C por até 288 horas no AID SAF 2507.

Além disto, foi possível observar uma melhor definição dos contornos de grãos ferríticos e das interfaces α/γ , após o ataque com reagente Behara. Essas regiões, podem ser um indício de regiões ricas em cromo, indicando a formação da fase α' .

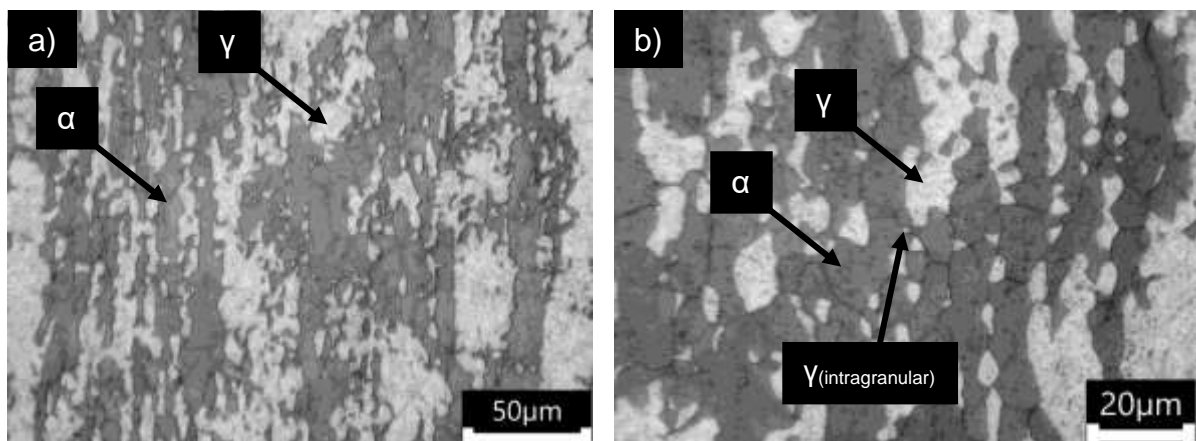
Segundo Hilders, Zambrano, Ochoa (2018), o ataque corrosivo entre os grãos de ferrita, sugere a formação de α' , o que leva a mudanças locais na composição devido à partição de Cr e Fe para a fase ferrita, promovendo um processo corrosivo mais intenso.

Alguns autores defendem a teoria de que o mecanismo de formação de α' está relacionada com o conteúdo de cromo na fase ferrita. Solomon e Levison (1978) relatam que em ferritas ricas em cromo a formação se dá pelo mecanismo de decomposição espinodal, enquanto ferrita pobres em cromo a formação acontece pelo mecanismo de nucleação e crescimento.

Ainda pela Figura 38 e Tabela 11, nota-se a presença da fase ferrita, rica em cromo (27,52% em massa) e molibdênio (6,40% em massa), e a fase austenita rica em níquel (5,66% em massa). Além disso, pela Figura 38, observou-se pequenas regiões escuras, podendo se tratar de nitretos de cromo, assim como identificado no envelhecimento realizado por 53 horas.

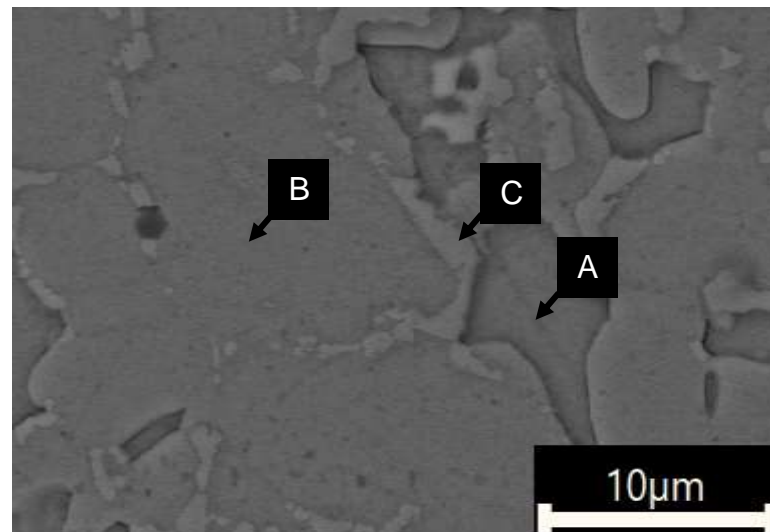
As micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura do AID UNS S31803, na condição solubilizado e envelhecido à 400°C por 306h, seguido do resfriamento ao ar, estão mostradas nas Figuras 39 e 40. E as microanálises por EDS realizadas nas regiões A, B e C mostrados na Figura 40 estão na Tabela 12.

Figura 39 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 306h. (a) vista geral; (b) em detalhe



Fonte: Do Autor.

Figura 40 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 306h



Fonte: Do Autor.

Tabela 12 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 306h

Elemento (% massa)	Cr	Ni	Mo	Si	N
Ferrita - região A	23,62	2,53	5,65	0,31	0,96
Austenita - região B	23,73	5,34	2,85	0,09	1,25
Secundária - região C	38,18	1,97	6,67	0,20	1,98

Fonte: Do Autor.

Pela Figura 39, observa-se que as transformações microestruturais continuam com o aumento do tempo de envelhecimento. Observa-se ainda, o aumento da fração volumétrica da austenita com o surgimento de pequenos grãos de austenita secundária dentro dos grãos ferríticos, indicando a transformação $\alpha \rightarrow \gamma_2$ pelo empobrecimento de cromo que promove maior estabilidade da austenita secundária em relação a ferrita.

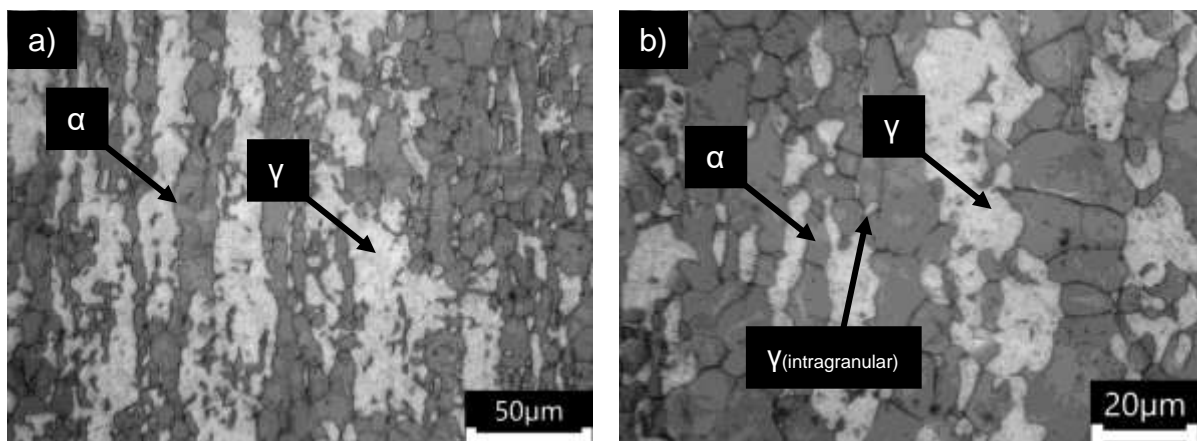
A formação da fase α' não foi identificado por microscopia eletrônica de varredura, porém a formação de regiões empobrecidas em cromo indica a formação desta fase pelo mecanismo de decomposição espinodal, que promove a formação de α' finamente dispersa dentro do grão ferrítico, que de acordo com Weng, Chen e Yang (2004) e Dainezi *et al.* (2021) seria possível somente observar por MET.

Além disto o ataque com maior intensidade nos contornos de grão ferríticos pode-se sugerir que estas regiões preferencialmente atacadas se tratam de regiões onde ocorreu a formação de fase α' . Além disso, de acordo com Mélo (2010) a formação de fase α' em contornos de grão é um indício da ocorrência de um mecanismo de nucleação e crescimento de precipitados, mais especificamente nucleação heterogênea, podendo ser reforçado ainda pelo fato da característica da fase formada através de decomposição espinodal envolver exclusivamente a formação de partículas finamente dispersas no interior do grão.

Pela Figura 40 e Tabela 12, observa-se uma composição característica para as fases ferrita e austenita, e que houve a precipitação de uma fase secundária, podendo se tratar da fase χ , devido ao alto teor de cromo (38,18% em massa) e molibdênio (6,67% em massa), porém não justifica o elevado teor de nitrogênio (1,98% em massa). Portanto, é preciso de um estudo mais detalhado para a identificação de tal fase.

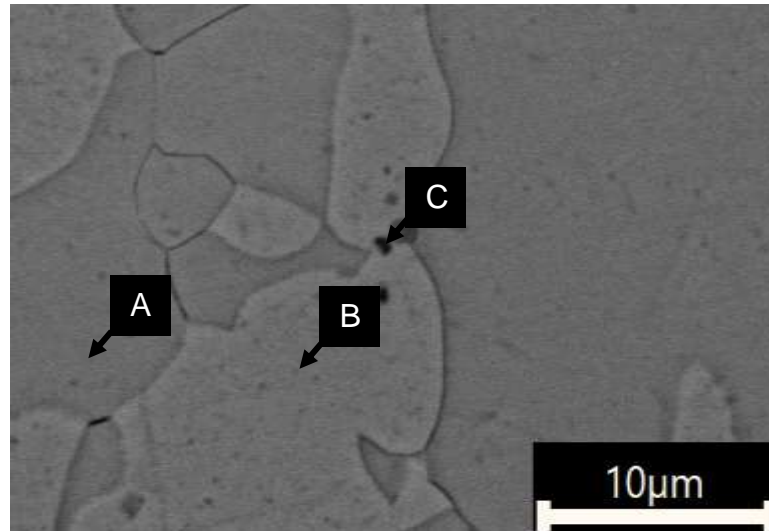
As micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura do AID UNS S31803, na condição solubilizado e envelhecido à 400°C por 485h, seguido do resfriamento ao ar, estão mostradas nas Figuras 41 e 42. As microanálises por EDS realizadas nas regiões A, B e C mostrados na Figura 42 estão na Tabela 13.

Figura 41 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 485h. (a) vista geral; (b) em detalhe



Fonte: Do Autor.

Figura 42 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 485h



Fonte: Do Autor.

Tabela 13 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 485h

Elemento (% massa)	Cr	Ni	Mo	Si	C	N
Ferrita - região A	27,47	3,62	3,75	0,23	0	0,87
Austenita - região B	24,09	5,96	2,13	0,14	0	1,54
Nitreto – região C	35,96	3,08	2,69	0,15	0,02	2,08

Fonte: Do Autor.

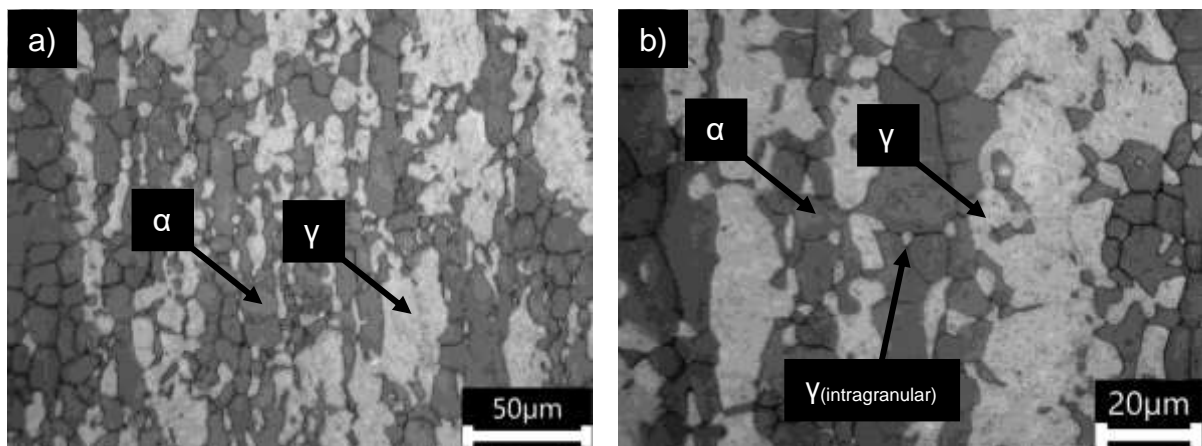
Observando a Figura 41, nota-se que o tratamento térmico de envelhecimento à 400°C por 485 horas, apresentou uma ferrita de morfologia semelhante ao envelhecimento realizado por 306 horas, mostrada pela Figura 39. Observa-se que o ataque químico usado para revelar a microestrutura, foi mais intenso nos contornos de grão que as demais anteriormente, e o surgimento de austenita intragranular também.

Associado a este fato, ocorreu a formação da austenita secundária, indicando que a precipitação de α' é intensificada com o aumento do tempo e conforme Hilders, Zambrano e Ochoa (2018), a formação da fase α' , originará uma região rica em ferro e outra rica em cromo, promovendo o processo corrosivo mais intenso de forma preferencial.

Também foi identificado a presença de nitreto de cromo no ponto C, confirmado pelo elevado teor em cromo (35,96% em massa) e em nitrogênio (2,08% em massa).

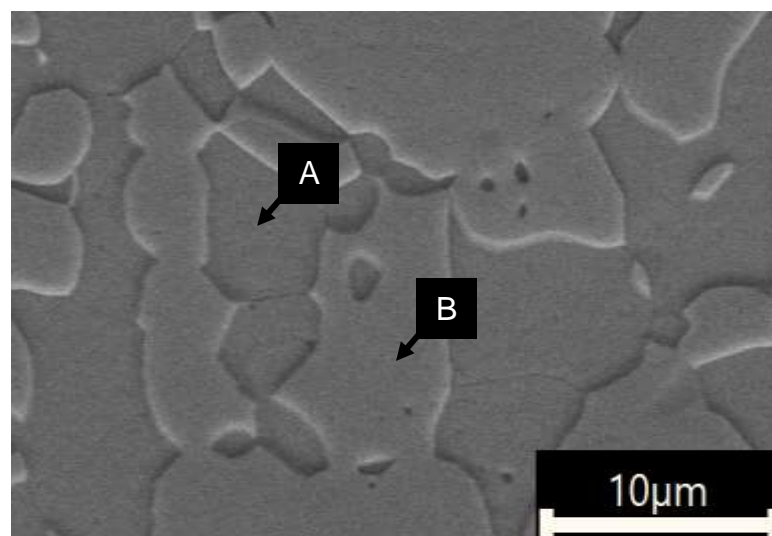
As micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura do AID UNS S31803, na condição solubilizado e envelhecido à 400°C por 902h, seguido do resfriamento ao ar, estão mostradas nas Figuras 43 e 44. As microanálises por EDS realizadas nas regiões A e B, mostrados na Figura 44, estão na Tabela 14.

Figura 43 – Micrografias obtida por MO do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 902h. (a) vista geral; (b) em detalhe



Fonte: Do Autor.

Figura 44 – Micrografias obtida por MEV do AID UNS S31803 solubilizada e envelhecida a 400°C por 902h



Fonte: Do Autor.

Tabela 14 – Microanálise obtida por EDS do AID UNS S31803 na condição solubilizada e envelhecida à 400°C por 902h

Elemento (% massa)	Cr	Ni	Mo	Si	N
Ferrita – região A	27,46	3,50	4,48	0,20	0,96
Austenita – região B	23,97	5,79	3,20	0,33	0,97

Fonte: Do Autor.

Independente das transformações ocorridas, mesmo após 902 horas de envelhecimento, o aço ainda apresentou a microestrutura bifásica do duplex, composta por ilhas de austenita na matriz ferrítica, corroborando com resultados obtidos por Melo (2010), Della Rovere *et al.* (2013); Chandra *et al.* (2010). Tavares *et al.* (2006) e Moreno (2004).

Observa-se um ataque intenso nos contornos de grãos ferríticos, intensificado com o aumento do tempo de envelhecimento, devido ao aumento do grau de precipitação da fase α' , indicando que o grau de precipitação está relacionado com o tempo de exposição, assim como identificado por vários autores (DELLA ROVERE *et al.*, 2013, HILDERS *et al.*, 1999; LO *et al.*, 2012; SAHU *et al.*, 2009, SILVA *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2017).

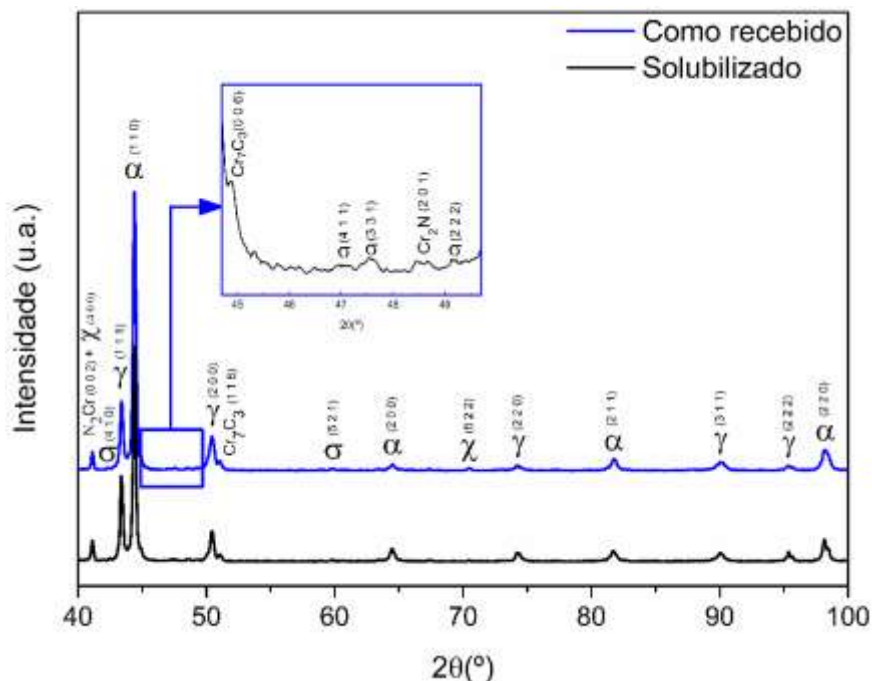
Acredita-se que o mecanismo de formação da fase α' , acontece preferencialmente pelo mecanismo de decomposição espinodal, que promove a formação de pequenos precipitados finamente dispersos na matriz ferrítica. E observa-se pelas análises de EDS, que a fase ferrita se encontra enriquecida em cromo e de acordo com Solomon e Levinson (1978) o mecanismo de decomposição espinodal é preferencial em ferrita mais ricas em cromo, o que corrobora com a não visualização desta fase por MO e por MEV.

Porém observa-se que a partir de 100 horas, a formação também acontece pelo mecanismo de nucleação e crescimento nos contornos de grãos, visto que o ataque preferencial nos contornos ferríticos sugere a nucleação heterogênea da fase α' , promovendo a ataque preferencial em certas regiões (MÉLO, 2010; SILVA, 2010).

4.2.2 Difração de raios X

A Figura 45 apresenta os espectros de difração de raios X das amostras nas condições como recebido e solubilizado à 1100°C por 30 minutos, seguido do resfriamento em água.

Figura 45 – Espectros de difração de raios X das amostras do UNS S31803 como recebido e solubilizada



Fonte: Do Autor.

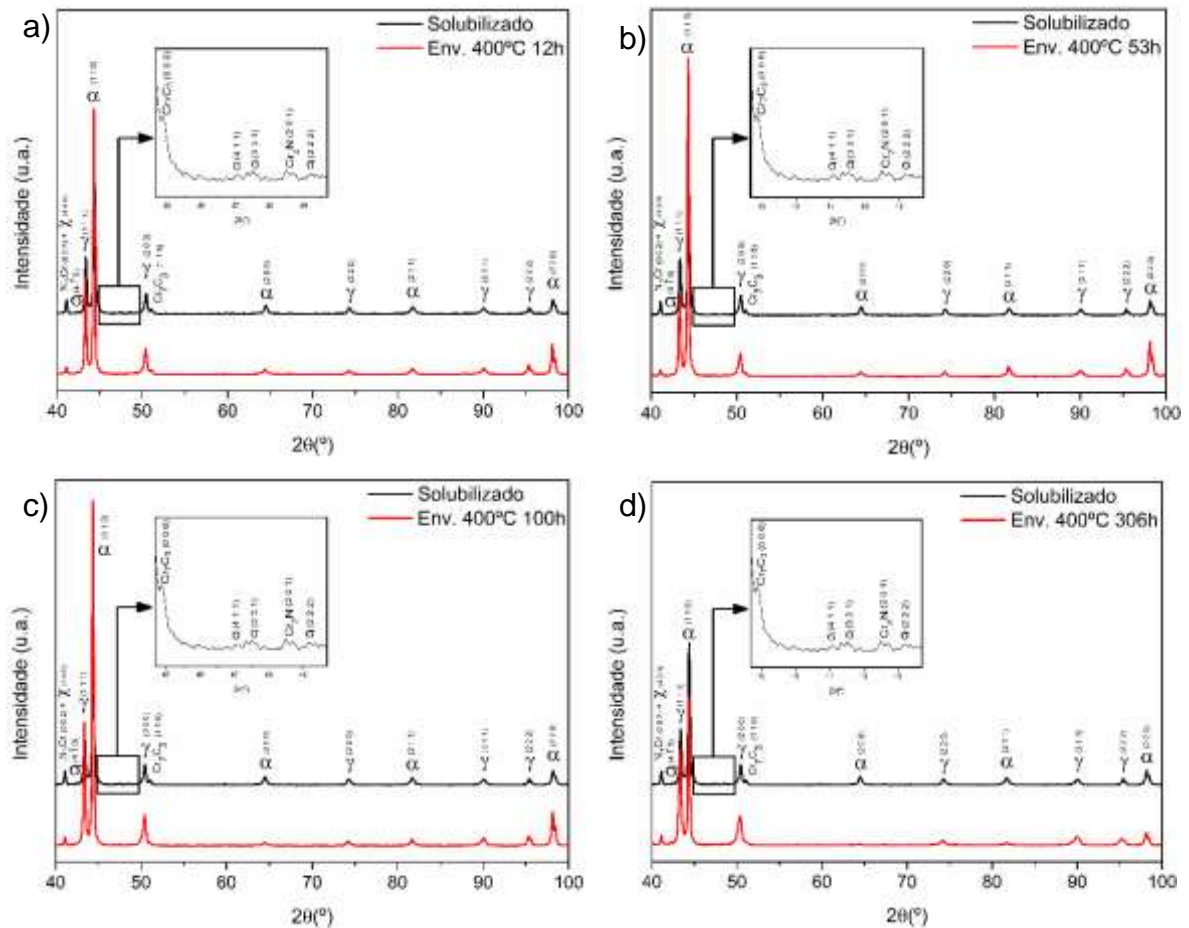
Na condição como recebido, além das fases ferrita e austenita, observou-se a presença das fases secundárias como as fases sigma (σ) e Chi (χ), e picos de baixa intensidade de nitretos e carbetos de cromo. Resultados semelhantes foram encontrados por Kashiwar *et al.* (2012), Haupt *et al.* (2019) e Santos, Magnabosco e Moura Neto (2013).

Na amostra solubilizada observou-se a dissolução parcial das fases secundárias, indicado pela redução da intensidade dos picos referente as fases σ (5 2 1) e χ (6 2 2). Entretanto, a presença de fases secundárias ainda foi observada na condição solubilizada por MO (Figura 31b).

Além disto observou um aumento na intensidade do pico referente ao intermetálico N_2Cr (0 0 2), indicando a presença mais intensa desta fase na condição solubilizada.

A Figura 46 mostra os espectros de difração de raios X da amostra solubilizada com as amostras envelhecidas à 400°C por 12 horas, com resfriamento no forno e envelhecidas à 400°C por 53, 100, 306, 485 e 902 horas, seguidos do resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

Figura 46 – Espectros de difração de raios X das amostras do UNS S31803 solubilizada e submetidas a tratamentos de envelhecimento por (a) 12, (b) 53, (c) 100, (d) 306, (e) 485 e (f) 902 horas



4.2.3 Estereologia quantitativa

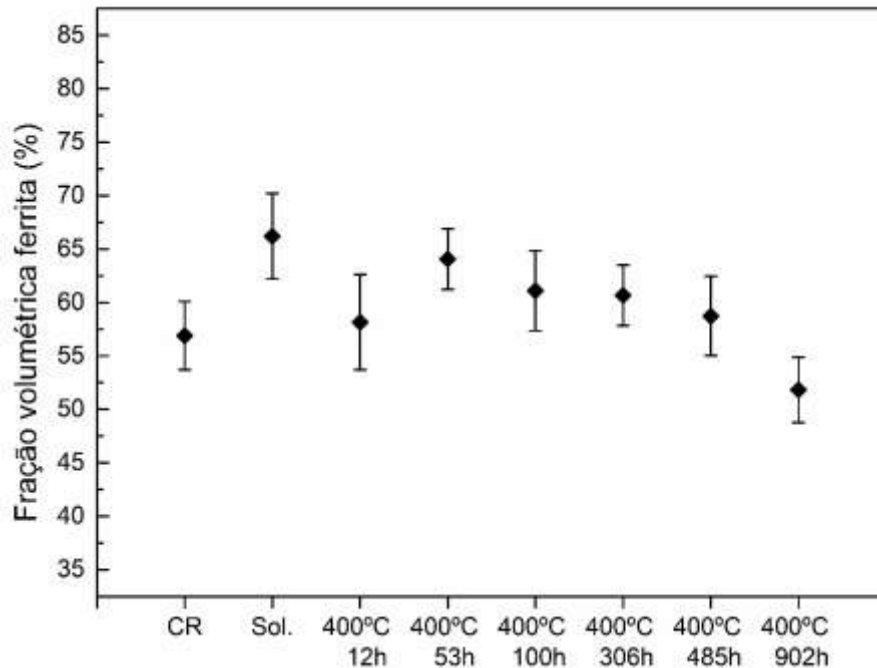
A Tabela 15 e a Figura 47 mostram os resultados obtidos da estereologia quantitativa, e indicam a fração volumétrica da fase ferrita nas condições como recebido, solubilizado e envelhecido à 400°C por 12, 53, 100, 306, 485 e 902 horas.

Tabela 15 – Fração volumétrica da fase ferrita presente nas condições estudadas do AID UNS S31803

Condição	Fração volumétrica de ferrita (%)
Como recebido	56,90 ± 3,20
Solubilizado à 1100°C - 30min resfriado em água	66,22 ± 3,98
Envelhecido à 400°C - 12h resfriado no forno	58,16 ± 4,47
Envelhecido à 400°C - 53h resfriado ao ar	64,08 ± 2,84
Envelhecido à 400°C - 100h resfriado no ar	61,11 ± 3,75
Envelhecido à 400°C - 306h resfriado no ar	60,67 ± 2,82
Envelhecido à 400°C - 485h resfriado no ar	58,74 ± 3,71
Envelhecido à 400°C - 902h resfriado no ar	51,81 ± 3,04

Fonte: Do Autor.

Figura 47 – Fração volumétrica da fase ferrita presente nas condições estudadas do AID UNS S31803



Fonte: Do Autor.

Através da Figura 47 é possível observar que houve um aumento na fração volumétrica da fase ferrita da condição como recebido (56,90%) para a condição solubilizado (66,22%).

Este comportamento se deve a transformação da fase austenita em ferrita ($\gamma \rightarrow \alpha$), preservado pelo resfriamento rápido, também observado por Tan *et al.* (2011). De acordo com Vijayalakshmi, Muthupandi e Jayachitra (2011), quando a temperatura de tratamento térmico está acima de 1050°C, há um aumento progressivo de fase ferrita, o que também foi observado neste trabalho.

Observou-se também que os tratamentos de envelhecimento realizados à 400°C modificaram a relação entre ferrita/austenita (α/γ) em função do tempo.

Na condição do tratamento de envelhecimento realizado por 12 horas (resfriado no forno), ocorre uma diminuição significativa da fração volumétrica de ferrita, em relação a condição solubilizada, sendo próxima da condição a 485h (resfriado no ar). Esse decaimento está relacionado com a taxa de resfriamento lento, de acordo com Pardal *et al.* (2012) e Cronemberger *et al.* (2015) a taxa de resfriamento está intimamente relacionado com as transformações de fases, e esses autores observaram que no resfriamento lento favorece a formação da austenita assim como a precipitação de fases secundárias.

E a partir de 53 horas de envelhecimento há uma diminuição da quantidade relativa da fase ferrita e um aumento da quantidade relativa de austenita, quando comparado à condição solubilizado. Esse resultado, indica a possibilidade de formação de precipitados de α' , finamente dispersos na ferrita. Uma vez que, com a formação da fase α' , surgem regiões pobres em cromo nos grãos ferríticos, favorecendo a formação da austenita secundária (SILVA, 2010; SILVA *et al.*, 2017).

A formação da fase α' , acompanhado com a redução da fração volumétrica da ferrita, também foi observado por Mélo (2010) ao realizar o envelhecimento do AID UNS S31803, entre 300 - 650°C por tempos variando de 20 minutos a 360 horas e por Silva *et al.* (2017) com o envelhecimento à 475°C por tempos até 2000 horas.

4.3 MEDIDAS DE DUREZA E MICRODUREZA

4.3.1 Dureza

A Tabela 16 e a Figura 48 mostram os valores de dureza medidos em Rockwell C (HRC) e em Vickers (HV) nas condições: como recebido, solubilizado e solubilizado e envelhecido à 400°C por 12, 53, 100, 306, 485 e 902 horas.

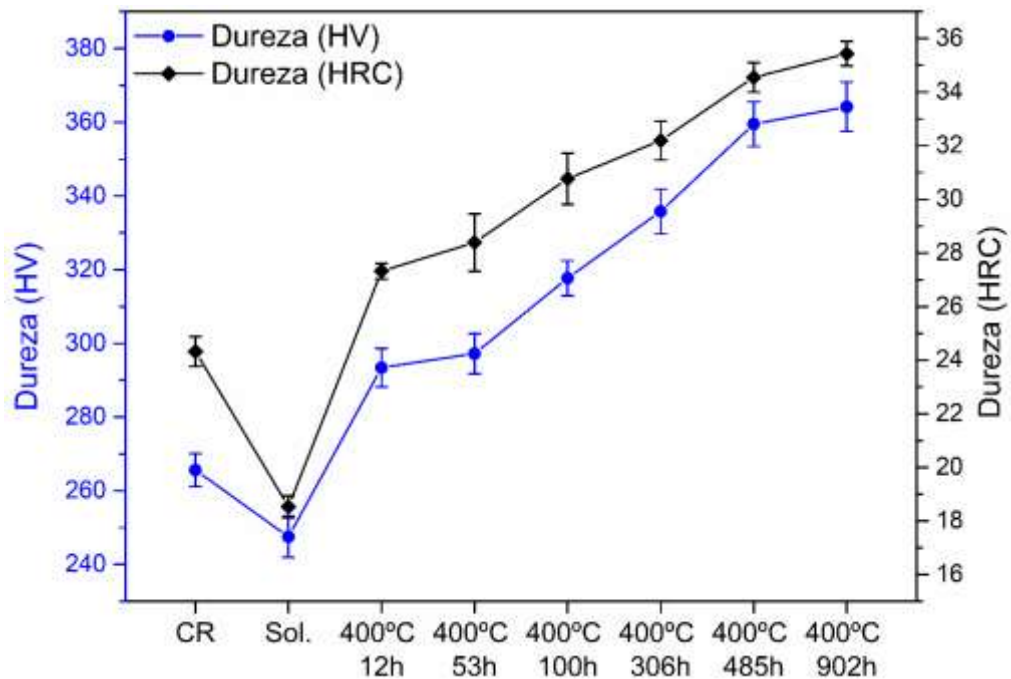
De acordo com a norma A790/A790M (2005), o valor máximo de dureza do AID UNS S31803, com composição de 0,03%C, 21-23%Cr, 4,5-6,5%Ni, 2,5-3,5%Mo e 2,0%Mn (% em massa), é de 30HRC na condição de tratamento térmico de solubilização realizado entre 1020-1100°C, seguido do resfriamento rápido em água ou moderado em ar.

Tabela 16 – Resultado das medidas de dureza das condições estudadas do AID SAF 2205

Condição	Dureza (HRC)	Dureza (HV)
Como recebido	24,32 ± 0,56	256,60 ± 4,50
Solubilizado à 1100°C - 30min resfriado em água	18,53 ± 0,41	247,50 ± 5,60
Envelhecido à 400°C - 12h resfriado no forno	27,36 ± 0,29	293,40 ± 5,20
Envelhecido à 400°C - 53h resfriado ao ar	28,39 ± 1,07	297,20 ± 5,45
Envelhecido à 400°C - 100h resfriado ao ar	30,77 ± 0,95	317,70 ± 4,74
Envelhecido à 400°C - 306h resfriado ao ar	32,20 ± 0,72	335,80 ± 6,07
Envelhecido à 400°C - 485h resfriado ao ar	34,55 ± 0,55	359,50 ± 6,10
Envelhecido à 400°C - 902h resfriado ao ar	35,43 ± 0,46	364,20 ± 6,70

Fonte: Do Autor.

Figura 48 – Dureza do AID UNS S31803



Fonte: Do Autor.

Observou-se que o tratamento de solubilização apresentou um efeito significativo na redução da dureza do aço. Após tratamento de solubilização ocorreu um decréscimo no valor de dureza quando comparado com a condição como recebido. Esse decaimento também foi observado por Cronemberger (2013) e Vijayalakshmi, Muthupandi e Jayachitra (2011) após tratamento de solubilização no AID S31803 entre 1100 - 1350°C por 30 - 240 minutos.

O decaimento da dureza ocorre devido a solubilização de fases secundárias, como as fases σ e χ , detectados pela difração de raios X, que causam o endurecimento, elevando a dureza do aço. Além disto, observou que a homogeneização microestrutural, associada ao aumento da fração volumétrica da fase ferrita, corroboram para o decaimento da dureza após o tratamento de solubilização (CHAN; TJONG, 2014; CHEN; WENG; YANG, 2002; ESCRIBA *et al.*, 2010)

Rezende (2018) estudou a influência do tratamento de solubilização à 1100°C do AID UNS S31803 variando o tempo entre 30 - 240 minutos, seguido do resfriamento rápido em água. A autora verificou a tendência da redução da dureza com a homogeneização microestrutural promovida pelo tratamento de solubilização. Além disto, verificou que a dureza tendeu a diminuir com o aumento de tempo de tratamento, passando de 21HRC da condição como recebida para 14, 13 e 12 HRC após 30, 120 e 240 minutos de solubilização.

Nota-se que a dureza das amostras envelhecidas à 400°C cresce continuamente com o tempo de tratamento, e que a dureza não está intimamente relacionada com a diminuição da fração volumétrica da ferrita, e sim com a precipitação de fases secundárias.

Segundo Borba e Magnabosco (2008) após o início da decomposição espinodal da ferrita, o crescimento da estrutura modulada da fase α' é o processo dominante na sequência do envelhecimento, e está relacionado ao endurecimento do aço.

As transformações metalúrgicas mencionadas estão relacionadas as fases ricas em cromo que precipitam em torno de 400°C. A precipitação de fases finas ricas em cromo (α' e G), homogeneamente distribuídas na matriz, reduz o livre caminho médio das discordâncias. E, como os ensaios de dureza são realizadas no regime plástico, o que envolve a movimentação das linhas de discordâncias, qualquer alteração no

livre caminho médio reflete nos valores de dureza (MORENO, 2004; TAVARES *et al.*, 2005).

Nos trabalhos de Albuquerque *et al.* (2010), Tavares *et al.* (2005), Weng, Chen e Yang (2004), Dainezi (2020) e Dainezi *et al.* (2021), evidenciam que a formação de α' causa um severo endurecimento no AID S31803 à 475°C, podendo, então, considerar o aumento da dureza como um método indireto de determinação da presença da fase α' .

Dessa forma, observando os valores de dureza obtidos nas amostras envelhecidas à 400°C é possível notar que o endurecimento do aço já ocorre a partir de 12 horas de envelhecimento, com valores superiores ao da condição solubilizada. Além disto, observa-se um aumento progressivo da dureza em função do tempo de envelhecimento devido ao grau de precipitação da fase α' , assim como observado por MO e MEV.

Tavares *et al.* (2005), verificou um endurecimento considerável nas amostras do AID UNS S31803 envelhecidas à 400°C até 1000 horas. Os valores encontrados pelos autores foram de, aproximadamente, 265, 283, 312, 343, 350 e 358HV para as amostras envelhecidas por 24, 100, 300, 500 e 1000 horas.

Silva *et al.* (2009) relatou em seus estudos o endurecimento do AID UNS S31803 após envelhecimento à 425°C. A condição como recebida apresentou um valor de 21 HRC. Após envelhecimento por 200 horas, o valor de dureza apresentado pelo material foi de 32 HRC.

4.3.2 Microdureza

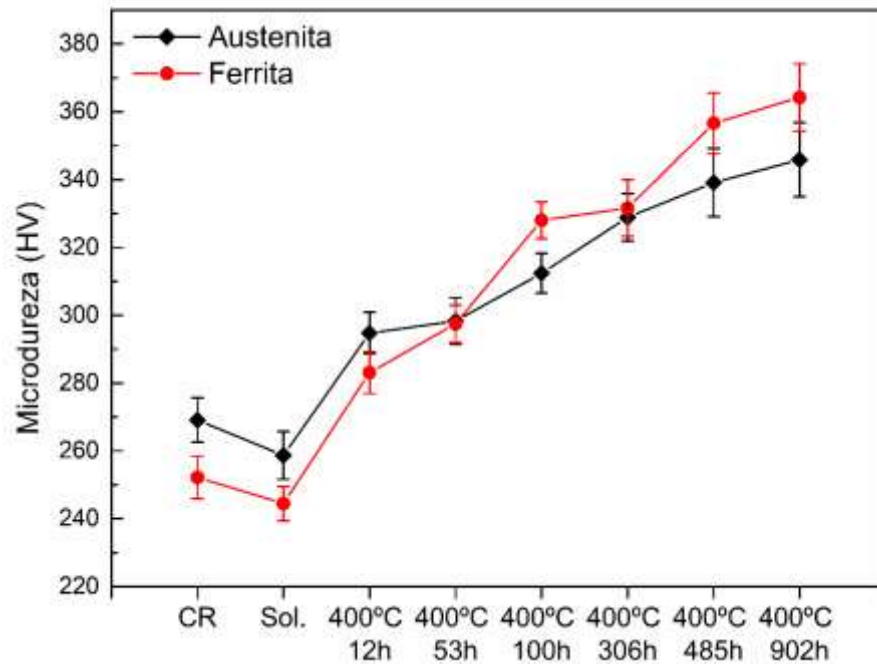
A Tabela 17 e Figura 49 mostra os valores de microdureza Vickers (HV), das fases ferrita e austenita nas condições estudadas do AID UNS S31803.

Tabela 17 – Resultado das medidas de microdureza das fases observadas nas condições estudadas do AID UNS S31803

Condição	Fase	Microdureza (HV)
Como recebido	Austenita (γ)	269,10 \pm 6,52
	Ferrita (α)	252,20 \pm 6,25
Solubilizado à 1100°C - 30min resfriado em água	Austenita (γ)	258,70 \pm 7,04
	Ferrita (α)	244,50 \pm 5,13
Envelhecido à 400°C - 12h resfriado no forno	Austenita (γ)	294,80 \pm 6,07
	Ferrita (α)	283,10 \pm 6,19
Envelhecido à 400°C - 53h resfriado ao ar	Austenita (γ)	298,30 \pm 6,82
	Ferrita (α)	297,50 \pm 5,54
Envelhecido à 400°C - 100h resfriado ao ar	Austenita (γ)	312,40 \pm 5,89
	Ferrita (α)	328,00 \pm 5,46
Envelhecido à 400°C - 306h resfriado ao ar	Austenita (γ)	328,90 \pm 7,06
	Ferrita (α)	331,60 \pm 8,34
Envelhecido à 400°C - 485h resfriado ao ar	Austenita (γ)	339,10 \pm 10,01
	Ferrita (α)	356,60 \pm 8,93
Envelhecido à 400°C - 902h resfriado ao ar	Austenita (γ)	345,90 \pm 10,90
	Ferrita (α)	364,20 \pm 9,90

Fonte: Do Autor.

Figura 49 – Microdureza (HV) das fases observadas nas condições estudadas do AID UNS S31803



Fonte: Do Autor.

A condição como recebido apresentou um valor de 269,1HV para a austenita e 252,2HV para a ferrita e após o tratamento térmico de solubilização os valores foram 258,7HV para a austenita e 244HV para a fase ferrita. Isso evidencia que ocorreu a solubilização de fases secundárias endurecedoras, finamente dispersas dentro dos grãos ferríticos e austeníticos e com isso houve uma diminuição da microdureza das fases principais, promovendo assim, o decaimento da dureza global.

A amostra envelhecida à 400°C apresentou um aumento na dureza global a partir de 12 horas de envelhecimento e da fase ferrita também a partir deste tempo, como constatado através das Figuras 48 e 49, respectivamente. Além disto, através dos resultados de estereologia, observa-se que a fração volumétrica da fase ferrita sofre alterações, evidenciando que a formação da fase α' acontece antes das 12 horas. Segundo Mélo (2010), o endurecimento da ferrita no AID S31803 envelhecido à 400°C acontece a partir de 1 hora.

Após envelhecimento à 400°C no AID UNS S31803, Della Rovere *et al.* (2013), verificaram o aumento progressivo da microdureza para a fase ferrita. Os valores foram de, aproximadamente 270HV para a condição solubilizada 1050°C por 1 hora, seguido do resfriamento rápido em óleo e, 400HV para a condição envelhecida por 7.000 horas.

Observou-se ainda que a microdureza da fase ferrita aumenta em uma taxa não constante. Este aumento foi de, aproximadamente, 16% da condição solubilizada para a condição envelhecida por 12 horas e, 5, 10, 1, 8, 2% em relação as condições anteriores, para os envelhecimentos realizados por 53, 100, 306, 485 e 902 horas, respectivamente.

Nos tempos de 53, 306 e 902 horas o aumento foi menor, mas não há diminuição da microdureza da fase em relação a condição anterior. Este fenômeno pode ser explicado pelos fenômenos de precipitação das fases secundárias ricas em cromo devido a decomposição espinodal da ferrita.

Os fenômenos de precipitação e nucleação pode ser dividido em quatro etapas: decomposição espinodal, cristalização, coalescimento e crescimento. Na primeira etapa a decomposição espinodal implica num rearranjo atômico que apenas enriquece localmente em cromo a matriz, sem perda de coerência. Desta forma, não é esperada alterações nas propriedades de resistência mecânica do material.

Quando tiver cristalização nas regiões onde houver decomposição espinodal deverá ter um aumento da dureza em função, principalmente, da diminuição do livre caminho médio para a movimentação das linhas de discordâncias, devido a presença de pequenos precipitados como as fases α' e G. Já o coalescimento das partículas deve resultar em uma diminuição da dureza, uma vez em que há o aumento do livre caminho médio para a movimentação das linhas de discordâncias.

Por fim, o crescimento destas partículas, em conjunto com a precipitação de outras fases ricas em cromo podem resultar em um novo aumento de dureza. Todos estes processos são ativados termicamente e dependem da composição geral da liga (MORENO, 2004; MÉLO, 2010; ALBUQUERQUE *et al.*, 2010).

O que se observa é que para as amostras envelhecidas o aumento da dureza global se deve tanto a um aumento da microdureza da ferrita como da austenita. Entretanto, o aumento da dureza global tem um efeito maior com o aumento da dureza da ferrita, uma vez que, a taxa do aumento de dureza é maior para a fase ferrita. Através da Figura 49, é possível observar que os valores de microdureza da ferrita supera os apresentados pela fase austenita após 53 horas de envelhecimento.

O aumento da microdureza da fase austenita no envelhecimento à 400°C pode estar relacionado a alguma transformação de fase na austenita. O aumento da dureza pode ser explicado tanto pela formação de nitretos de cromo (Cr_2N , CrN) ou pela

possível formação da fase G, ambas finamente dispersas na austenita (LO; SHEK; LAI, 2009; MATEO *et al.*, 1997; SILVA, 2010).

Como vimos anteriormente, a precipitação da fase G é favorecida pela decomposição espinodal da ferrita. Entretanto, segundo Lo, Shek e Lai (2009), em aços austeníticos pode ocorrer a formação de fase G em temperaturas entre 250-500°C (MATEO *et al.*, 1997), que é uma fase de estrutura cristalina CFC, ou seja, possui a mesma estrutura cristalina da fase austenita.

Desta forma, o aumento de microdureza da austenita observado no envelhecimento à 400°C, pode estar relacionado tanto à formação de fase G quanto à formação de nitretos de cromo. Uma constatação importante que reforça a presença de nitretos de cromo é a identificação de picos referente a nitretos de cromo nas análises de DRX e por EDS nas micrografias obtidas por MEV.

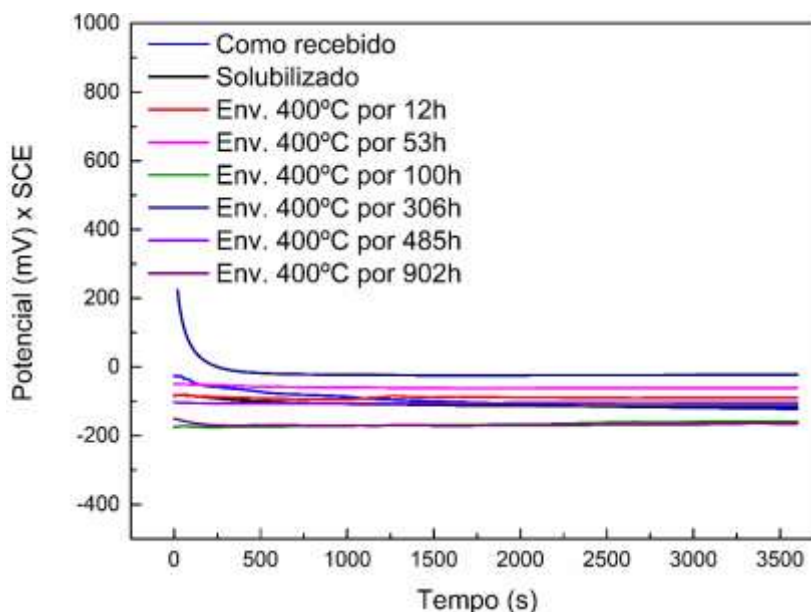
Além disto, é importante ressaltar que tanto as partículas de fase G quanto de nitretos de cromo finamente dispersos devem ser de dimensões nanométricas, sendo somente possível sua identificação através de microscopia eletrônica de transmissão (MATEO *et al.*, 1997; MÉLO, 2010).

4.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

4.4.1 Polarização Potenciodinâmica Cíclica

As curvas dos potenciais de circuito aberto (OCP), antes do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica, do AID UNS S31803 nas condições como recebido, solubilizado e envelhecido à 400°C por 12, 53, 100, 306, 485 e 902 horas, em solução de 3,5% à temperatura ambiente, estão apresentadas pela Figura 50.

Figura 50 – Evolução do potencial em circuito aberto (OCP) das condições estudadas do AID UNS S31803 no ensaio de PPC em solução de 3,5% de NaCl



Fonte: Do Autor.

Tabela 18 – Valores do potencial de circuito aberto obtidos das condições estudadas do AID UNS S31803 no ensaio de PPC em solução de 3,5% de NaCl

Condição	E_{corr} (mV)
Como recebido	-120 ± 31
Solubilizado	-118 ± 4
Env.400°C 12h	-125 ± 35
Env.400°C 53h	-61 ± 37
Env.400°C 100h	-141 ± 17
Env.400°C 306h	-23 ± 13
Env.400°C 485h	-94 ± 11
Env.400°C 902h	-160 ± 7

Fonte: Do Autor.

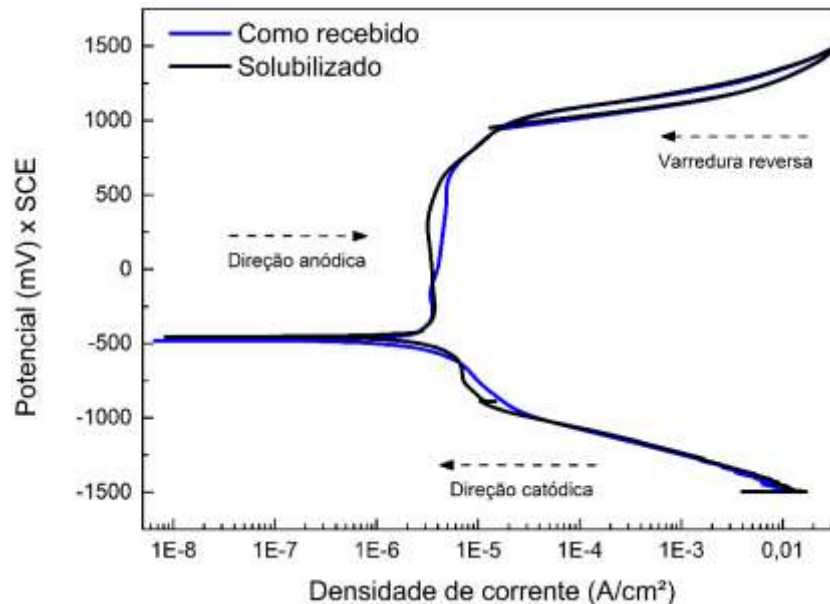
Observou-se através da curva de OCP mostrada pela Figura 50 que os potenciais em circuito aberto nas condições como recebido, solubilizado e envelhecido à 400°C por 12, 306 e 902 horas, evoluíram para potenciais mais negativos nos primeiros 40, 30, 20, 12 e 15 minutos, respectivamente, depois permanecendo praticamente constante com o tempo.

O deslocamento para potenciais negativos com o decorrer do tempo indica que houve corrosão generalizada, levando o potencial para valores menos nobres, enquanto potenciais praticamente constantes com o tempo sugere que o filme passivo formado é estável e aderente a superfície (YOO *et al.*, 2010).

Já a condição envelhecida à 400°C por 100 horas, os potenciais tiveram um pequeno acréscimo nos primeiros 40 minutos depois ficando praticamente constante, e as condições envelhecidas por 53 e 485 horas ficaram praticamente constante com o tempo. Estes resultados sugerem a formação de uma camada passiva estável e aderente sobre a superfície do material (DAINEZI *et al.*, 2021; REZENDE *et al.*, 2018)

Após o ensaio de imersão, iniciou-se a varredura constante do potencial, varredura catódica e anódica e, por fim, a varredura reversa até o potencial de proteção. As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) do AID UNS S31803 das condições como recebida e solubilizada à 1100°C por 30 minutos com resfriamento em água, em solução de 3,5% de NaCl à temperatura ambiente, estão apresentadas pela Figura 51.

Figura 51 – Curvas do ensaio de PPC do AID UNS S31803 nas condições como recebida e solubilizada em solução de 3,5% de NaCl



Fonte: Do Autor.

Observa-se pela Figura 51 que após a polarização o potencial de corrosão, ponto na curva onde inicia-se o trecho anódico, teve um pequeno aumento após o tratamento de solubilização. Esse resultado indica que a microestrutura se torna mais

estável após solubilização, corroborando com os resultados de DRX que indica a solubilização parcial de fases secundárias presentes na condição como recebida. Em relação ao potencial de pite e densidade de corrente de passivação não houve mudanças significativas.

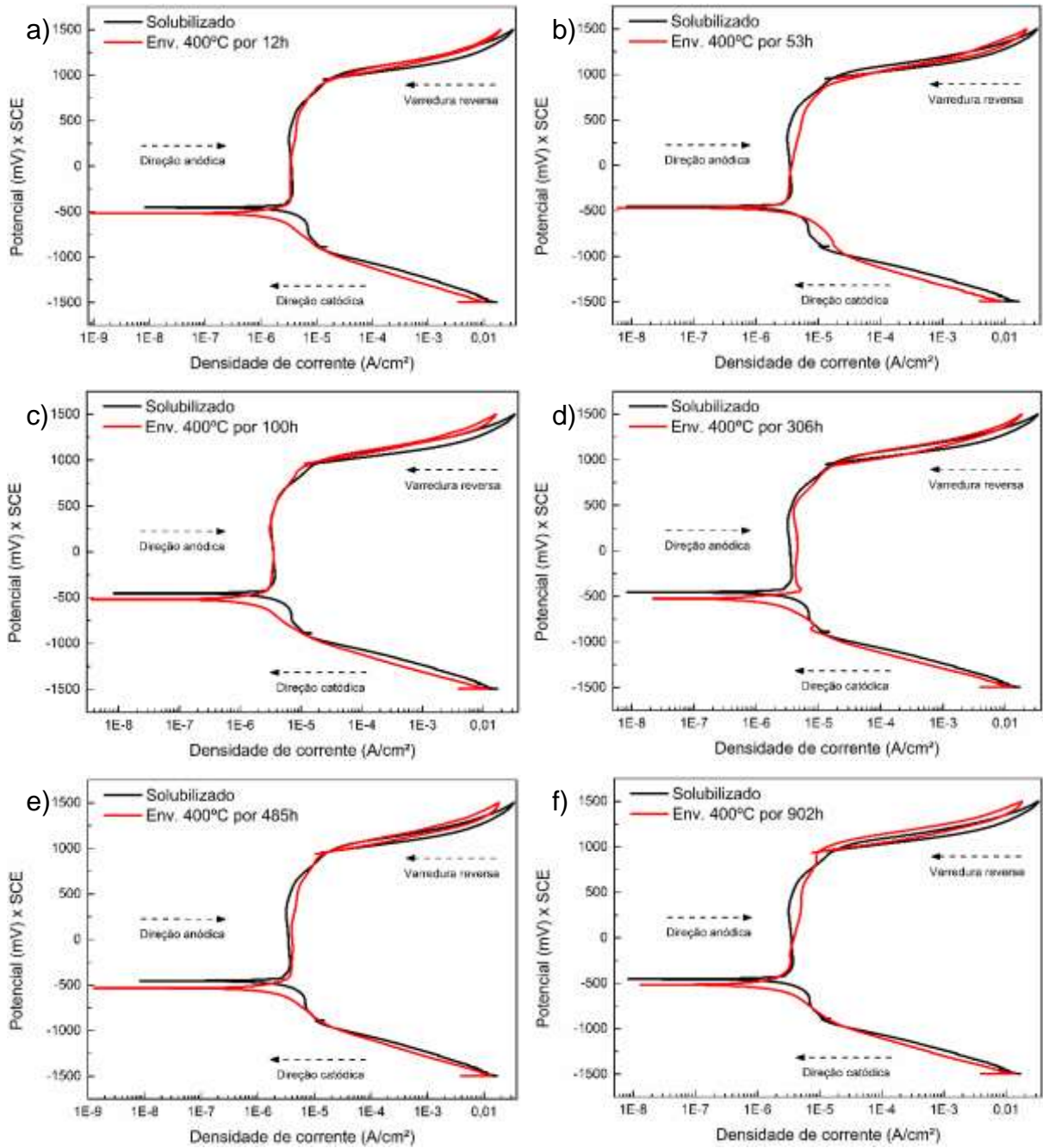
Os valores obtidos neste trabalho para o potencial de corrosão no material como recebido (- 490 mV_{SCE}) e solubilizado (-434mV_{SCE}) são semelhantes aos obtidos por Dainezi *et al.* (2021) (-440 mV_{SCE}) e Rezende *et al.* (2018) (-395 mV_{SCE}), para o AID UNS S31803 após solubilização à 1100°C por 30 minutos, seguidos do resfriamento em água, em ensaios utilizando meio de 3,5% de NaCl.

A redução do potencial de corrosão da condição como recebido para a condição solubilizada está relacionada com a evolução dos domínios de cromo, pois como observado anteriormente, o tratamento de solubilização promoveu dissolução parcial de fases secundárias como σ e χ , que reduz regiões empobrecidas em cromo e melhora a resistência a corrosão (CRONEMBEGUER *et al.*, 2013, DELLA ROVERE *et al.*, 2013; REZENDE *et al.*, 2018).

As curvas PPC da Figura 52, são referentes as amostras do AID S310803 nos diferentes tempos de envelhecimento em comparação com a amostra solubilizada, em solução de 3,5% de NaCl.

Observa-se que as curvas obtidas apresentam duas regiões passivas, comportamento típico de um aço inoxidável duplex, pois apresentam uma microestrutura bifásica composta por ferrita e austenita. Essas fases apresentam teores diferentes de Cr e Mo em sua composição e, conseqüentemente, taxas de passivação diferentes. Na ferrita, os elementos de liga Cr e Mo, além de serem estabilizadores da ferrita, atua como passivadores, desta forma faz com que esta fase passive em potencias menos nobres (ASSIS *et al.*, 2012; DAINEZI, *et al.*, 2021; VALERIANO *et al.*, 2019).

Figura 52 – Curvas de PPC do AID UNS S31803 em solução de 3,5% de NaCl, da condição solubilizada com as condições envelhecidas por (a) 12h, (b) 53h, (c) 100h, (d) 306h, (e) 485h e (f) 902h



Fonte: Do Autor.

A partir das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica e pelo método de extrapolação de Tafel, foi determinado os principais parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), potencial de proteção (E_{prot}) e densidade de corrente de passivação (I_{pass}), como apresentados pela Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros eletroquímicos obtidos através da curva de PPC das condições estudadas do AID UNS S31803, em solução de 3,5% de NaCl

Condição	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	E_{prot} (mV)	I_{pass} (A/cm²)
Como recebido	-470 ± 32	1015 ± 10	933 ± 6	4,5×10 ⁻⁶ ± 5×10 ⁻⁷
Solubilizado	-434 ± 20	1024 ± 14	936 ± 24	4,5×10 ⁻⁶ ± 1×10 ⁻⁶
Env.400°C 12h	-504 ± 21	988 ± 10	965 ± 39	3,9×10 ⁻⁶ ± 9×10 ⁻⁷
Env.400°C 53h	-481 ± 10	980 ± 40	966 ± 43	4,4×10 ⁻⁶ ± 1×10 ⁻⁶
Env.400°C 100h	-502 ± 26	979 ± 22	958 ± 14	3,6×10 ⁻⁶ ± 3×10 ⁻⁷
Env.400°C 306h	-506 ± 21	993 ± 18	953 ± 17	3,9×10 ⁻⁶ ± 6×10 ⁻⁷
Env.400°C 485h	-520 ± 23	980 ± 33	965 ± 25	3,7×10 ⁻⁶ ± 1×10 ⁻⁶
Env.400°C 902h	-500 ± 43	1003 ± 7	956 ± 7	4,2×10 ⁻⁶ ± 3×10 ⁻⁷

Fonte: Do Autor.

Através das Tabelas 18 e 19, observa-se que os potenciais de corrosão obtidos pelas curvas de OCP apresentaram valores mais nobres aos obtidos pelas curvas de polarização. Isto está associado ao fato de a varredura dos potenciais ter iniciado em potenciais mais negativos do que o potencial de corrosão, o que pode ter causado a remoção parcial do filme passivo, também observado por Rezende (2018) e Dainezi (2020).

Além disto, observa-se que as curvas PPC (Figuras 51 e 52) indicam que em todas as condições, a densidade de corrente de passivação foi da ordem de 10⁻⁶ A/cm², valores típicos de materiais que se passivam. Nota-se também que os potenciais de proteção, ponto na curva onde a varredura reversa corta a curva original, apresentaram valores superiores ao potencial de corrosão, o que permite afirmar que todas as condições sofreram repassivação, ou seja, foram capazes de reestruturar a camada protetora de óxido (DAINEZI, 2020; MAGNABOSCO; 2001; REZENDE, 2018).

A variação da densidade de corrente de passivação na transição anódica ativa-passiva para a passivação da liga com o envelhecimento pode ser entendida com base nas mudanças microestruturais que ocorrem na ferrita devido o tratamento de envelhecimento, pois a segregação de cromo devido a decomposição espinodal leva a zonas empobrecidas em Cr dentro da fase ferrita (CHANDRA *et al.*, 2010; CRONEMBEQUER *et al.*, 2013, DELLA ROVERE *et al.*, 2013).

Rezende *et al.* (2019) relatou em seus estudos que a velocidade de passivação do AID UNS S31803 é relacionada com a homogeneidade microestrutural e balanceamentos das fases principais. De acordo com a autora, a maior quantidade de fase austenita na forma de ilhas largas contribui para a passivação do aço. Os resultados corroboram com os encontrados neste trabalho, uma vez que com a diminuição das diferenças entre as fases após envelhecimento, a densidade de corrente de passivação tende a diminuir.

O equilíbrio das reações de redução e oxidação é dada pelo potencial de corrosão, isto é, no trecho anódico há ocorrência de corrosão do aço e, portanto, quanto maior for o potencial em que o trecho anódico se inicia, maior será a resistência ao início da corrosão.

Desta forma, nota-se que os valores de E_{corr} das condições solubilizada e envelhecida estão próximos, indicando de uma forma geral, que as condições dos tratamentos térmicos, aplicadas no AID UNS S31803, levaram a pequenas alterações no potencial de corrosão, como encontrado por Dainezi *et al.* (2021) e Della Rovere *et al.* (2013).

Dainezi *et al.* (2021) e Della Rovere *et al.* (2013) observaram que após envelhecimento à 500°C por 1 hora e à 300 e 400°C por até 7000 horas, respectivamente, os parâmetros eletroquímicos não apresentaram variações significativas, indicando que a precipitação da fase α' , presente nestas condições, não afetou substancialmente as propriedades de corrosão do aço.

Segundo Li *et al.* (2018), Dainezi *et al.* (2021) e Della Rovere *et al.* (2013), a precipitação de fases secundárias, finamente dispersas, leva a formação de regiões empobrecidas em cromo de forma não significante, ou seja, não reduz significativamente os parâmetros eletroquímicos.

Entretanto, é possível observar que o resfriamento lento no forno propiciou uma queda no E_{corr} , na condição envelhecida por 12 horas (-504mV_{SCE}) em relação a condição solubilizada (-434mV_{SCE}), indicando que esta condição causou alterações microestruturais de forma a deixar o aço menos nobre em relação ao potencial de corrosão, o que pode estar relacionado com as transformações de fases pelo resfriamento lento, como observado pela diminuição na fração volumétrica da ferrita evidenciado na análise de estereologia quantitativa.

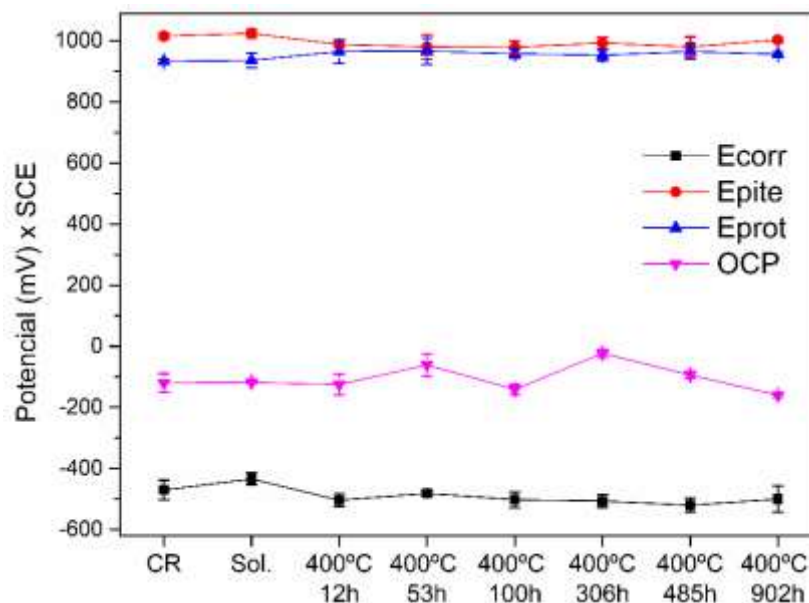
No tratamento de envelhecimento realizado por 53 horas ($-481\text{mV}_{\text{SCE}}$) o E_{corr} tende a aumentar novamente, indo para um valor mais próximo da condição solubilizada. Já nos tratamentos subsequentes, este potencial tende a um leve decaimento, proporcionalmente com o tempo, principalmente no envelhecimento realizado por 485 horas ($-520\text{mV}_{\text{SCE}}$). Esse resultado, indica que a formação da fase α' está promovendo o empobrecimento em cromo em regiões adjacentes ao precipitado, levando a redução na resistência à corrosão do aço.

No tratamento de envelhecimento realizado por 902 horas observa-se um pequeno aumento do E_{corr} ($-500\text{mV}_{\text{SCE}}$), comparado ao envelhecimento realizado por 485 horas, indicando um possível coalescimento da fase α' , que reduz a heterogeneidade química da matriz ferrita, levando a uma microestrutura mais estável (Mélo, 2010).

Segundo May *et al.* (2010), os fenômenos de decomposição espinodal, cristalização, coalescimento e crescimento de fases ricas em cromo como α' e G, alteram a resistência a corrosão bem como no crescimento da camada passiva e na resistência mecânica.

Através da Figura 53 é possível observar como os tratamentos térmicos alteraram os principais parâmetros eletroquímicos (E_{corr} , E_{pite} , E_{prot} e OCP) em relação a condição como recebido.

Figura 53 – Comparação dos parâmetros eletroquímicos das condições estudadas do AID UNS S31803, em solução de 3,5% de NaCl



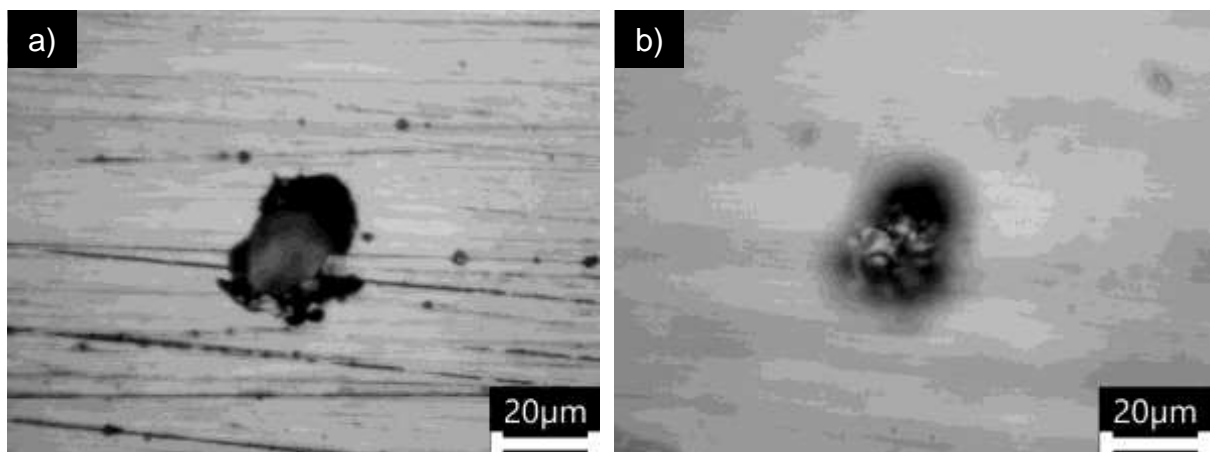
Fonte: Do Autor.

Nota-se que o potencial de corrosão evolui para um valor mais nobre com o tratamento de solubilização, assim como o potencial obtido no ensaio de OCP. Isto indica que o tratamento de solubilização proporcionou uma microestrutura mais homogênea e estável com a dissolução de fases secundárias.

Observa-se um pequeno decaimento dos valores de potencial de corrosão e no potencial de pite em relação a condição solubilizada, pois a precipitação de fases secundárias, como α' e G, cria-se zonas empobrecidas de cromo e molibdênio que prejudica a estabilidade do filme passivo e tornam-se locais preferenciais para a nucleação de pites (CHANDRA *et al.*, 2010; DELLA ROVERE *et al.*, 2013; MAGNABOSCO, 2001).

A corrosão por pite é o tipo de corrosão que mais afeta os aços inoxidáveis duplex, pois a sua formação provoca uma cavidade profunda de pequeno diâmetro que dificulta seu monitoramento, como é possível observar pela Figura 54. E embora a perda de massa seja insignificante, a corrosão por pite é extremamente perigosa, uma vez que, pode causar danos consideráveis a equipamentos (LI *et al.*, 2018; PAULRAJ; GARG, 2015).

Figura 54 – Imagens de MO de um pite nucleado na condição solubilizada após o ensaio de polarização cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Superfície do pite; (b) interior do pite



Fonte: Do Autor.

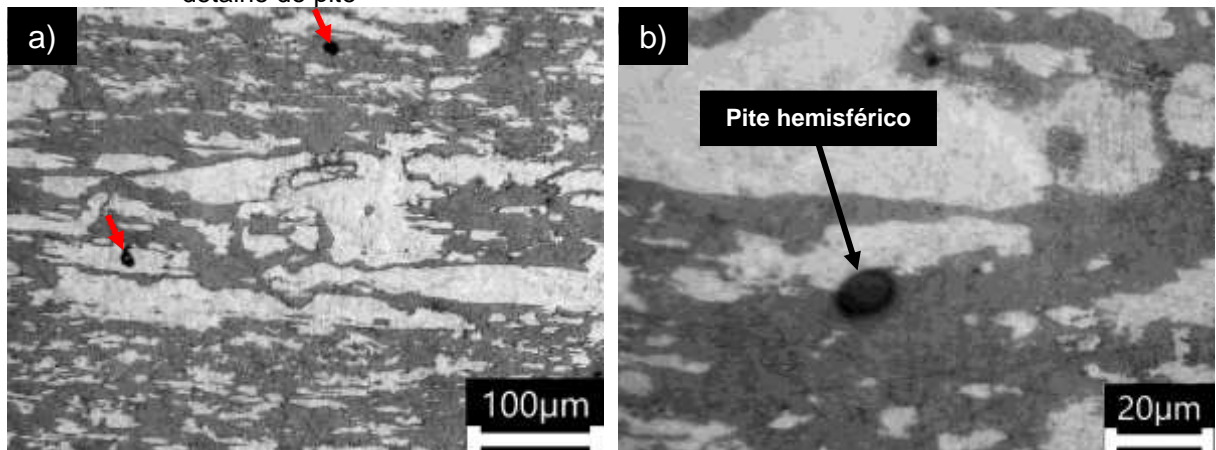
As Figura 55 a 62 mostram as micrografias obtidas por microscopia ótica após o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica, no qual a ocorrência de pites observados, indicado pela seta vermelha, após os ensaios de polarização cíclica em

solução de 3,5% de NaCl, está relacionada à quebra da camada passiva em baixos potenciais.

Observa-se a ocorrência de pites mais intensamente na condição solubilizada. Apesar de apresentar o maior potencial de pite, a presença das fases X e σ nos contornos ferríticos e interfaces α/γ , observados por MO, Figura 31b, podem ter intensificado a nucleação de pites.

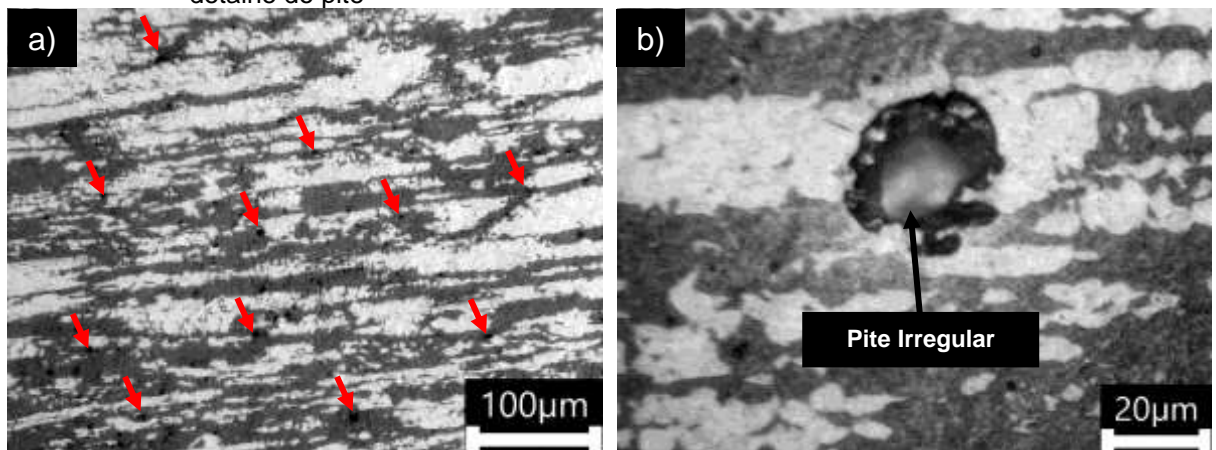
De acordo com Deng *et al.* (2009); Park e Kwon (2002) a presença de fases ricas em cromo nos contornos de grãos causa o surgimento de regiões empobrecidas em cromo nas adjacências do precipitado, se tornando um local preferencial para a nucleação de pites.

Figura 55 – Imagens de MO do AID S31803 na condição como recebido após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite



Fonte: Do Autor.

Figura 56 – Imagens de MO do AID S31803 na condição solubilizado após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite



Fonte: Do Autor.

Nota-se através das Figuras 55 e 56, que a nucleação de pites ocorre preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita e cresce para a ferrita. Além disto, é possível observar também o crescimento na fase austenita. A ocorrência preferencialmente de pites nas interfaces ferrita/austenita nestas condições, é oriunda da presença de precipitados ricos em cromo nos contornos de grãos (MAGNABOSCO; FALLEIROS, 2005; YANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2018; SANTOS, MAGNABOSCO; MOURA-NETO, 2013; TAN *et al.*, 2011).

A presença de nitretos de cromo (Cr_2N) e carbetos de cromo (Cr_7C) foi confirmada através das análises de DRX para essas duas condições, esse fato sugere que a nucleação de pites nos contornos de grãos está relacionada com a precipitação destes intermetálicos.

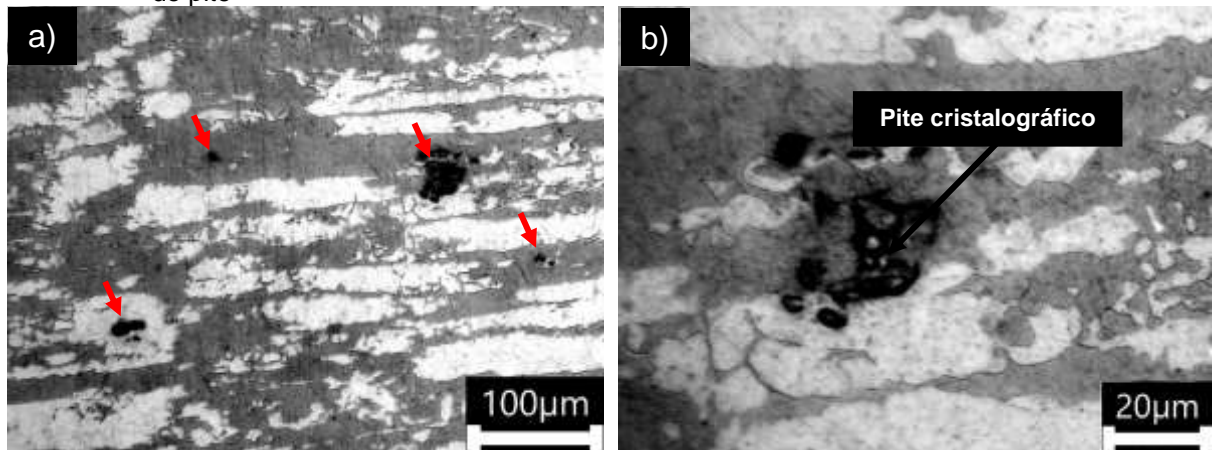
Durante o aquecimento do AID UNS S31803 à 1100°C no tratamento de solubilização, observa-se a ferritização do material pela transformação de $\gamma \rightarrow \alpha$, como identificado por estereologia. A redução da fração volumétrica da fase austenita promove enriquecimento de nitrogênio na matriz ferrita. Com o resfriamento rápido, tem-se um curto tempo para o nitrogênio se difundir da ferrita para a austenita. Dessa forma, uma ferrita supersaturada em nitrogênio contendo, aproximadamente, 27,14% em Cr, como identificado por EDS, apresenta condições favoráveis para a precipitação de nitretos e, por isto observa-se um aumento da intensidade no pico de Cr_2N na análise de DRX.

Como observado por Ramirez *et al.* (2003), a precipitação de nitretos causa o empobrecimento em cromo nas regiões adjacentes, e, conseqüentemente, compromete a resistência à corrosão. No entanto, para que a precipitação de nitretos de cromo promova o início de corrosão localizada, este dependerá da quantidade destes nitretos, tamanho e distribuição, assim como de sua localização e região na qual ocorreu a precipitação. Desta forma os nitretos de cromo originados do resfriamento rápido têm pouca influência ou nenhuma sobre a resistência à corrosão do material, o que corrobora com os resultados reportados por Mélo (2010).

Desta forma, acredita-se que os nitretos de cromo estão presentes em pequenos precipitados distribuídos em várias regiões. Esse fato corrobora com a formação mais intensa de vários núcleos onde houve a formação de pites sem afetar de forma significativa os parâmetros eletroquímicos para esta condição.

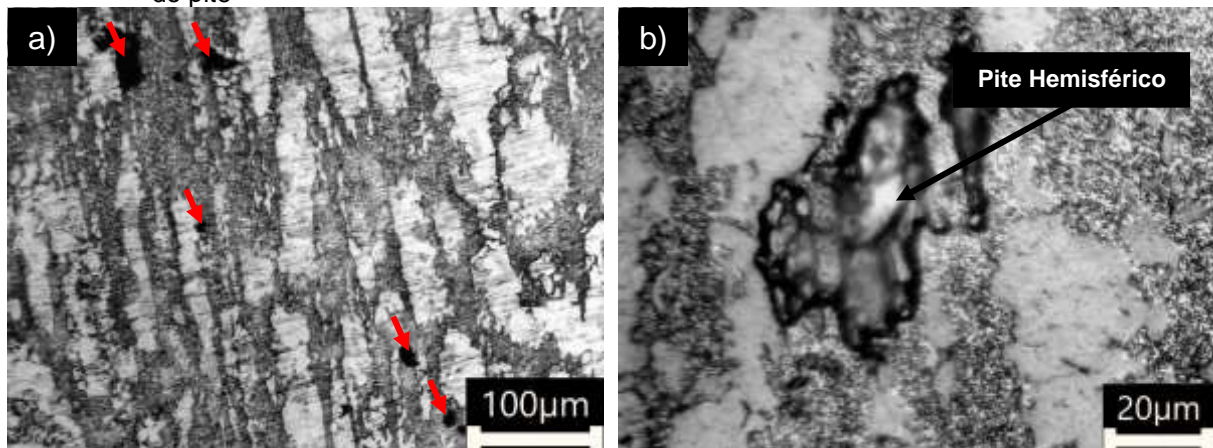
Segundo Yang *et al.* (2011), ao estudarem a resistência à corrosão do AID S31803 após ciclos de soldagem, verificaram que a nucleação de pites estáveis dentro da ferrita e ao longo das interfaces ferrita/austenita. Segundo os autores, fases deletérias podem precipitar ao longo dos contornos ferrita/austenita durante o resfriamento mais prolongado, favorecendo regiões contendo nitretos de cromo.

Figura 57 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 12h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite



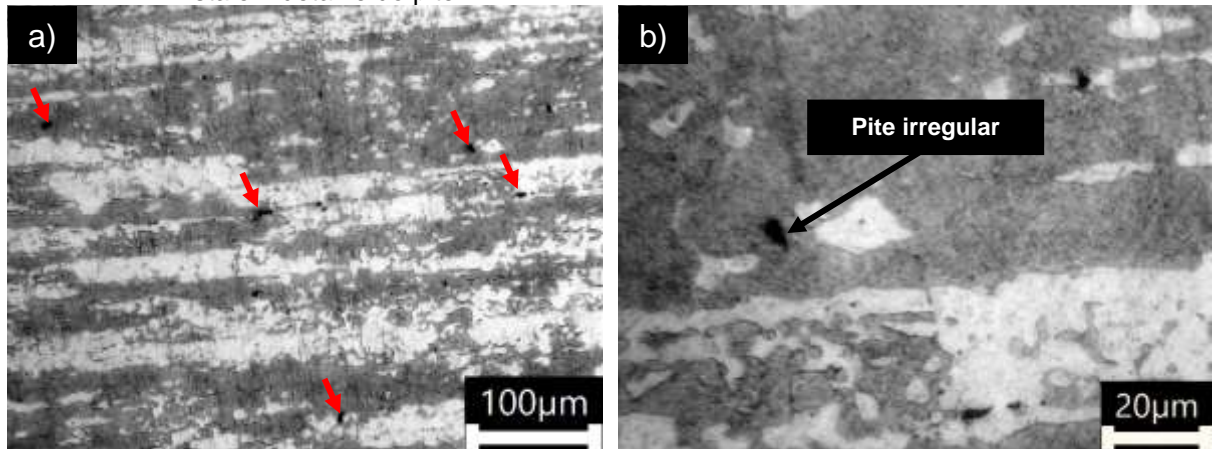
Fonte: Do Autor.

Figura 58 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 53h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite



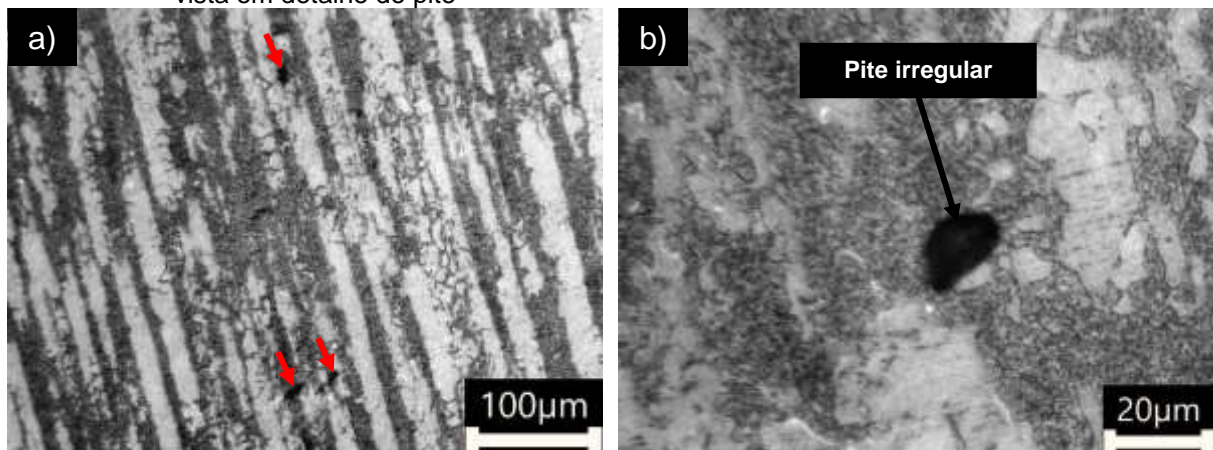
Fonte: Do Autor.

Figura 59 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 100h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite



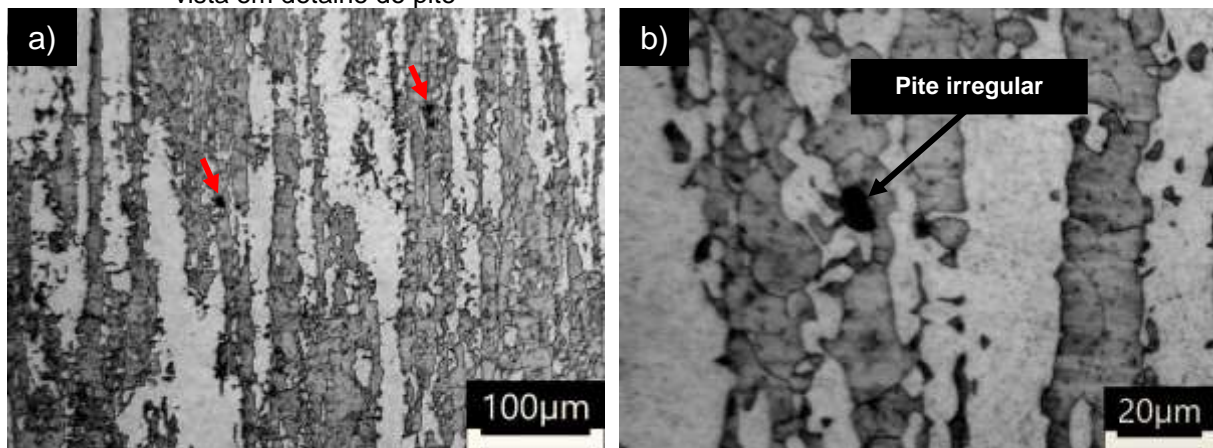
Fonte: Do Autor.

Figura 60 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 306h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite



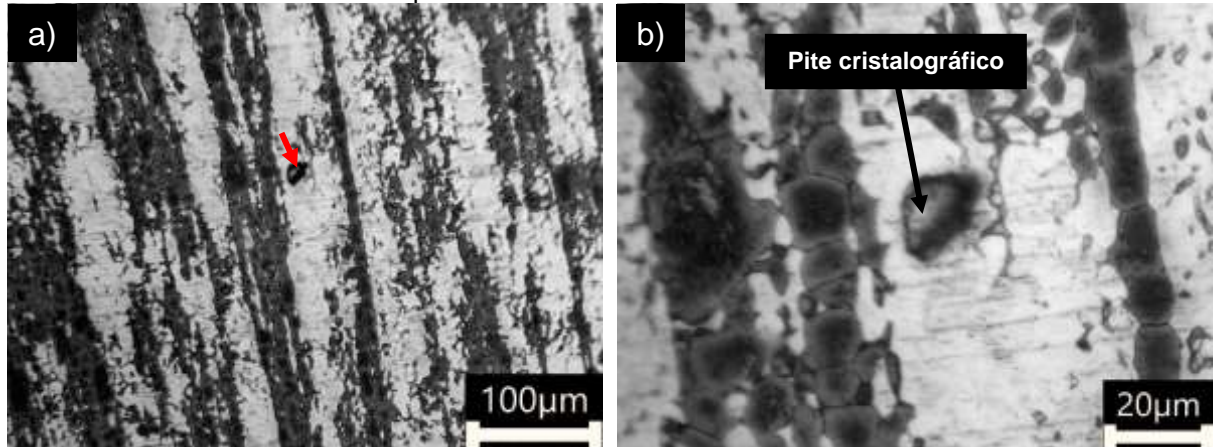
Fonte: Do Autor.

Figura 61 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 485h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite



Fonte: Do Autor.

Figura 62 – Imagens de MO do AID S31803 na condição envelhecido à 400°C por 902h após polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,5% de NaCl. (a) Vista geral e (b) vista em detalhe do pite



Fonte: Do Autor.

Os pites são classificados pela marca na superfície da amostra, planta e seção. Os pites denominados hemisféricos possuem grande profundidade e apresentam forma regular circular. Os pites irregulares são profundos e não apresentam forma definida. Já os pites cristalográficos possuem pouca profundidade (RAMANATHAN, 1998).

De acordo com as imagens obtidas após o ensaio de PPC, observa-se a formação de pites hemisférico, irregulares e cristalográficos, bem com a junção de mais de um em um único pite. Os resultados corroboram com os achados de Dainezi *et al.* (2021) após solubilização à 1100°C por 30 minutos e envelhecimento à 500 por 1 horas e à 600°C por 12 horas.

Como observado pelos resultados de DRX no envelhecimento à 400°C, no início promove uma melhor partição dos elementos de liga presentes em fases secundárias instáveis, em baixa temperatura, fazendo a dissolução de precipitados ricos em cromo. Esta dissolução foi verificada pela diminuição da intensidade dos picos referentes as fases σ , X, nitretos e carbetos de cromo.

Nota-se através das imagens obtidas por microscopia ótica após polarização, que a nucleação de pites, nas condições envelhecidas, está presente em menor intensidade quando comparadas a condição solubilizada, sugerindo a retrodifusão de cromo dos precipitados intermetálicos para a matriz ferrítica, o que foi induzido pela formação da fase α' .

Observa-se que a formação dos pites se inicia nos contornos de grãos e cresce em direção a matriz ferrítica. Esse resultado pode ser decorrente de dois fatores: a nucleação e crescimento da fase α' , leva o surgimento de zonas empobrecidas de cromo dentro da matriz ferrítica que promove a instabilidade e o ataque preferencial nesta fase, inclusive nos contornos de grãos.

Outra hipótese é o fato de que os AID exibem diferenças de solubilidade dos elementos de liga entre as fases ferrita e austenita e, conseqüentemente, valores de PREN diferentes, pois os elementos que melhoram a resistência à corrosão por pite, como cromo, molibdênio e nitrogênio são divididos entre as fases.

De acordo com Dainezi et al. (2021) e Zang *et al.* (2017), a distribuição não homogênea destes elementos de passivação, aumenta a probabilidade de defeitos e, embora a ferrita apresente um PREN maior que a austenita, o fato de que os elementos de liga Cr e Mo, além de atuarem como passivadores na ferrita atuam como estabilizados, ao passo que na austenita estes elementos atuam somente na passivação. Desta forma, para que a resistência à corrosão por pite seja semelhante, a fase ferrita deve conter maior teores dos elementos Cr e Mo.

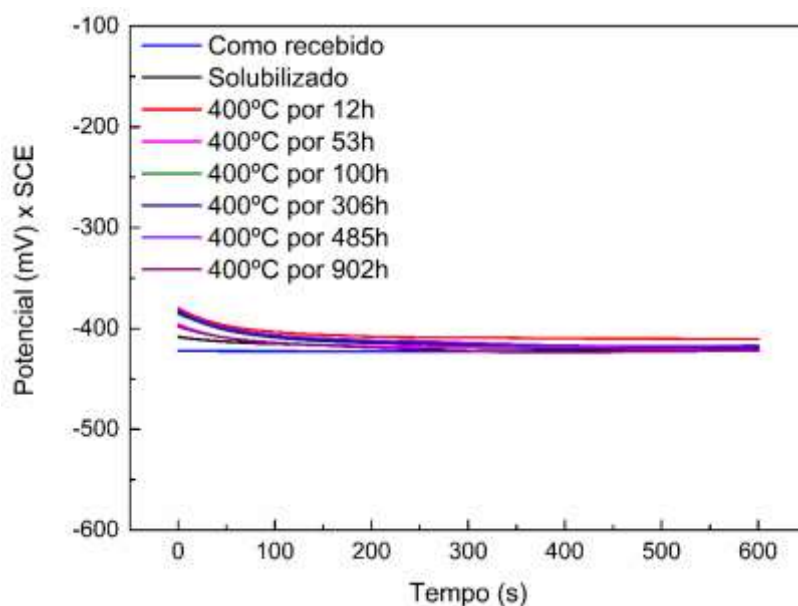
Além disto, observa-se nas amostras envelhecidas, que a ferrita apresenta algumas regiões onde é possível observar pequenos ataques, que são relacionados à presença de fases deletérias, como Cr_2N e α' , e dessa forma promovem regiões empobrecidas em Cr, sujeitas a um ataque corrosivo preferencial e localizado (SILVA, 2010; MÉLO, 2010).

De um modo geral, podemos observar através dos principais parâmetros eletroquímicos e das micrografias obtidas após a polarização potenciodinâmica cíclica, que os tratamentos de envelhecimento à 400°C por longos tempos (até 902 horas), não causam danos significativos em relação a resistência à corrosão do aço.

4.4.2 Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo

As curvas dos potenciais de circuito aberto (OCP) do AID UNS S31803, antes do ensaio de DL-EPR, nas condições como recebido, solubilizado e envelhecidos à 400°C por 12, 53, 100, 306, 485 e 902 horas, em solução de 0,5M H_2SO_4 + 0,01M KSCN à temperatura ambiente, estão mostrados pela Figura 63.

Figura 63 – Evolução do potencial em circuito aberto (OCP) das condições estudadas do AID UNS S31803 no ensaio de DL-EPR em solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN



Fonte: Do Autor.

Tabela 20 – Valores do potencial de circuito aberto obtidos das condições estudadas do AID UNS S31803 no ensaio de DL-EPR em solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN

Condição	E_{corr} (mV)
Como recebido	-422 ± 0,25
Solubilizado	-422 ± 0,78
Env.400°C 12h	-414 ± 2,52
Env.400°C 53h	-418 ± 1,63
Env.400°C 100h	-418 ± 0,18
Env.400°C 306h	-419 ± 0,64
Env.400°C 485h	-418 ± 1,34
Env.400°C 902h	-421 ± 1,47

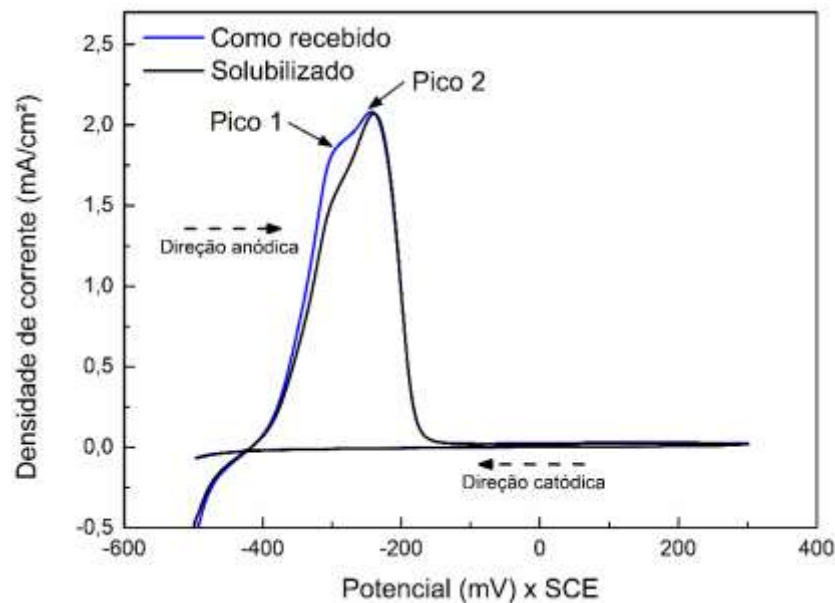
Fonte: Do Autor.

Pela Figura 63, observa-se que a condição como recebido apresentou um pequeno deslocamento de potenciais para valores positivos com o decorrer do tempo, indicando a formação de uma camada passiva estável e aderente sobre a superfície do material, que protege e leva o potencial de corrosão para valores mais nobres (DAINEZI *et al.*, 2021; REZENDE *et al.*, 2018).

Já para as condições solubilizada e envelhecidas à 400°C por 12, 53, 100, 306, 485 e 902 horas, apresentaram um decaimento dos valores de potenciais com o decorrer do tempo e em seguida, o potencial é mantido constante. Isso sugere que no início houve uma corrosão generalizada que levou os potenciais para valores menos nobres, seguida da formação de uma camada passiva (YOO et al., 2010).

A Figura 64 apresenta as curvas de polarização no ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR) do AID UNS S31803 nas condições como recebido e solubilizado à 1100°C por 30 minutos, seguido do resfriamento em água, em solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN à temperatura ambiente.

Figura 64 – Curvas do ensaio de DL-EPR, em solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN, das condições como recebido e Solubilizado do AID UNS S31803



Fonte: Do Autor.

Observando a Figura 64 é possível distinguir a formação de dois picos durante a varredura anódica, na região de transição ativa-passiva das curvas de DL-EPR. Esses dois picos são resultantes das diferenças composicionais químicas presentes na microestrutura bifásica (ferrita e austenita), sendo que a curva resultante representa a soma das curvas individuais das fases existentes (ASSIS et al., 2012; DELLA ROVERE *et al.*, 2013, PARDAL, 2009).

Dessa forma, o pico com menor potencial (Pico 1), corresponde a fase ferrita, ao passo que o pico com maior potencial (Pico 2), refere-se a fase austenita,

correspondendo a dissolução preferencial da ferrita e a dissolução preferencial da austenita (DAINEZI *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2016), que neste estudo para a condição solubilizada, acontecem em $-300\text{mV}_{\text{SCE}}$ e $-220\text{mV}_{\text{SCE}}$, respectivamente.

Chandra *et al.* (2010) ao estudarem o AID UNS S31803 em envelhecimento à 335°C e 400°C por até 5000 horas, verificaram a formação dos picos referentes a dissolução preferencial da ferrita e da austenita nos potenciais de -300 e -210mV (vs. SCE), corroborando com os resultados encontrados neste trabalho.

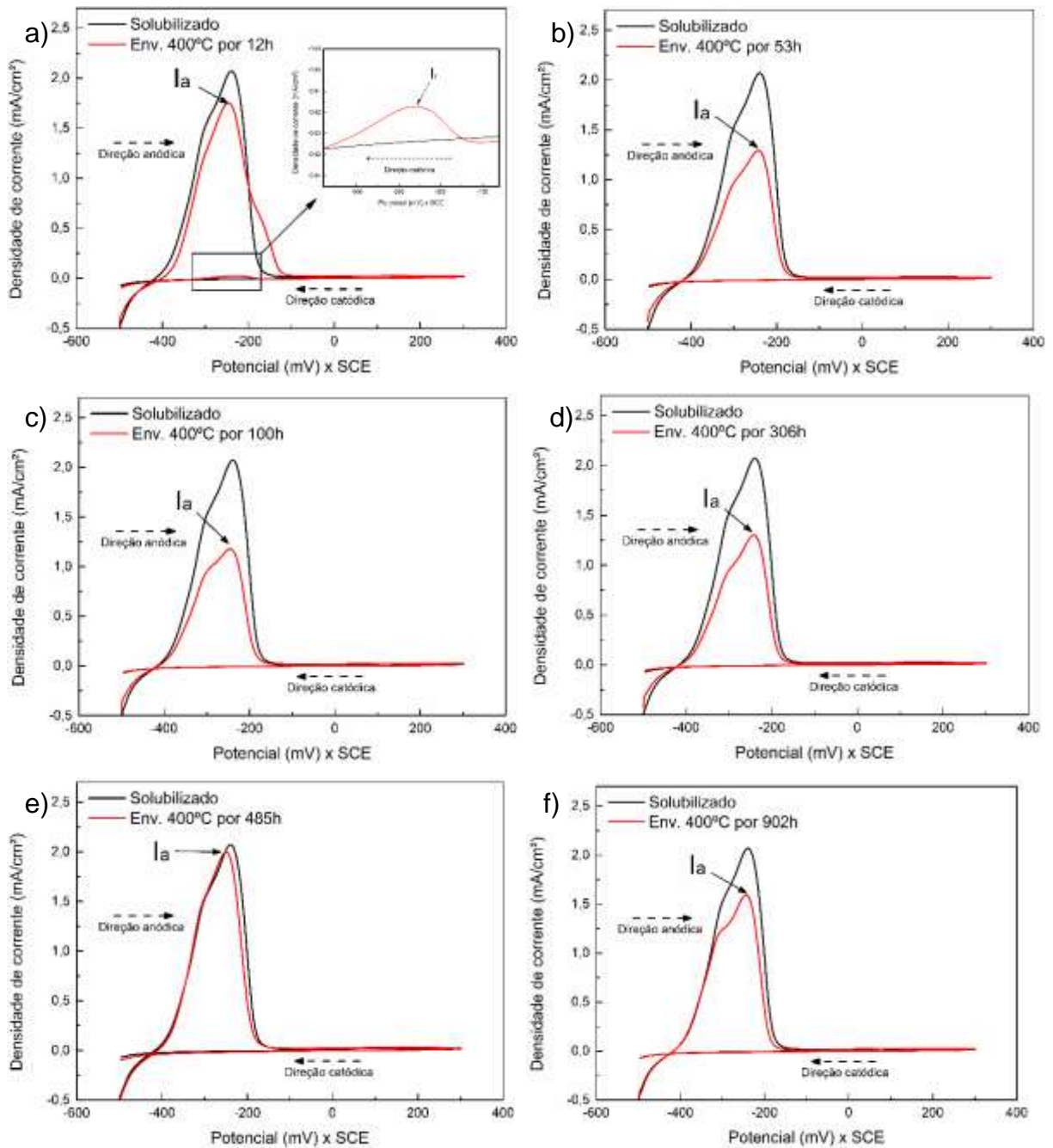
A curva para cada tempo de envelhecimento foi plotada juntamente com a curva obtida para a condição solubilizada, como mostra a Figura 65. A formação de dois picos referentes as diferentes taxas de passivação entre as duas fases principais foram observadas em quase todas as condições.

Para a condição de envelhecimento realizada por 12 horas com resfriamento no forno, os dois picos não são distinguidos devido a mudança no potencial de pico correspondente à dissolução da ferrita na varredura anódica, entretanto ocorreu um aumento do potencial para a passivação da liga.

De acordo com Silva *et al.* (2017) e Chandra *et al.* (2010) este comportamento está relacionado com a evolução de domínios empobrecidos em cromo, sendo necessário potenciais e/ou densidades de correntes mais elevados para a formação de um filme passivo nas regiões adjacentes a nitretos e carbeto de cromo, ou seja, regiões empobrecidas em cromo.

Após o fim da varredura no sentido anódico e a formação do filme passivo, inicia-se a varredura reversa no sentido catódico. Durante a reversão, a diminuição do potencial pode promover um novo aumento de corrente com a quebra e dissolução do filme passivo em regiões empobrecidas em Cr, Mo e N (TAN *et al.*, 2010; ZANG *et al.*, 2017). Como é possível observar, apenas a condição envelhecida por 12 horas apresentou um pico de reativação de baixa intensidade como mostrado em detalhes na região ampliada.

Figura 65 – Curvas de DL-EPR, em solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN, do AID UNS S31803 da condição solubilizada com as condições envelhecidas por (a) 12h, (b) 53h, (c) 100h, (d) 306h, (e) 485h e (f) 902h



Fonte: Do Autor.

Observa-se que o envelhecimento de 12 horas até 100 horas promoveu um decaimento gradativo na densidade de corrente do pico de ativação, diminuindo de 2,16 mA/cm² da condição solubilizada para 1,77, 1,64 e 1,31 mA/cm², para as condições envelhecidas por 12, 53 e 100 horas, respectivamente. Esses resultados mostram que valores menores de densidades de corrente crítica são necessárias para

a formação do filme passivo, sugerindo a existência de poucas regiões empobrecidas em cromo.

Como evidenciado por DRX, o envelhecimento à 400°C no início promove mobilidade térmica suficiente para uma melhor partição dos elementos de liga, dissolvendo fases secundárias instáveis em baixas temperaturas, como as fases σ e χ , enriquecendo a matriz nestes elementos, melhorando a passivação da liga. Além disto, o resfriamento ao ar também colabora com as transformações de fases, pois há mais tempo para a difusão das espécies presentes (CRONEMBERGER *et al.* 2015; REZENDE *et al.*, 2018).

Após 100 horas, os resultados sugerem uma nova repartição dos elementos de liga, devido a formação de fases secundárias estáveis em baixas temperaturas por tempos prolongados, como as fases α' e G. Desta a forma, a densidade de corrente no pico de ativação cresce para 1,37 e 2,03 mA/cm², para as condições envelhecidas por 306 e 485 horas, respectivamente. Já para a condição envelhecida por 902 horas há um pequeno decaimento deste valor.

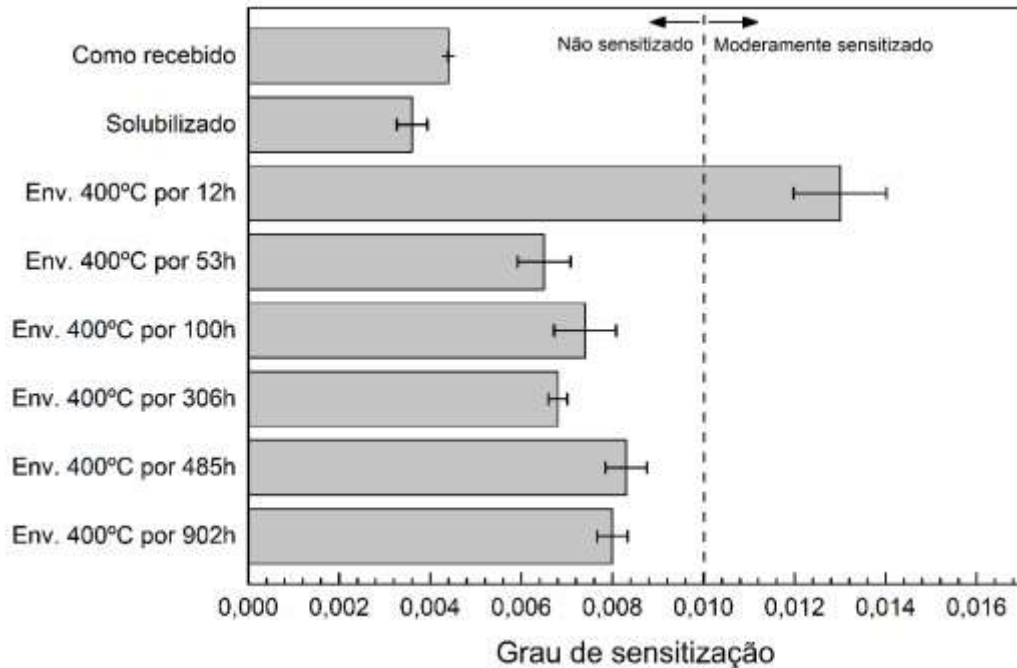
A partir das curvas dos ensaios de DL-EPR foi calculado o índice do grau de sensitização ou grau de empobrecimento em cromo através das densidades de corrente de ativação e de reativação (I_r/I_a). Os resultados estão apresentados na Tabela 21 e Figura 66.

Tabela 21 – Grau de sensitização das condições estudadas do AID UNS S31803

Condição	I_a (mA/cm²)	I_r (mA/cm²)	I_r / I_a
Como recebido	2,06 ± 0,017	9,16x10 ⁻³ ± 8x10 ⁻⁵	0,0044 ± 2x10 ⁻⁶
Solubilizado	2,16 ± 0,085	7,73x10 ⁻³ ± 4x10 ⁻⁴	0,0036 ± 3x10 ⁻⁴
Env.400°C 12h	1,77 ± 0,379	2,33x10 ⁻² ± 5x10 ⁻³	0,0131 ± 1x10 ⁻³
Env.400°C 53h	1,64 ± 0,256	1,07x10 ⁻² ± 2x10 ⁻³	0,0065 ± 6x10 ⁻⁴
Env.400°C 100h	1,31 ± 0,093	9,62x10 ⁻³ ± 9x10 ⁻⁴	0,0074 ± 7x10 ⁻⁴
Env.400°C 306h	1,37 ± 0,072	9,34x10 ⁻³ ± 8x10 ⁻⁴	0,0068 ± 2x10 ⁻⁴
Env.400°C 485h	2,03 ± 0,030	1,68x10 ⁻² ± 7x10 ⁻⁴	0,0083 ± 5x10 ⁻⁴
Env.400°C 902h	1,59 ± 0,002	1,28x10 ⁻² ± 5x10 ⁻⁴	0,0080 ± 3x10 ⁻⁴

Fonte: Do Autor.

Figura 66 – Representação da variação do grau de sensitização das condições estudadas do AID UNS S31803



Fonte: Do Autor.

Através da Tabela 21 e Figura 66, observou-se que o AID UNS S31803 não sofreu sensitização em nenhuma das condições estudadas, pois o grau de sensitização se manteve abaixo de 0,05 (Pardal *et al.*, 2012; YOO *et al.*, 2010). Este fato sugere que as precipitações observadas estão em quantidades volumétricas incapazes de gerar o rompimento da camada passiva, isto é, a baixa precipitação de fases secundárias não promoveu mudanças significativas na resistência a corrosão intergranular do aço.

Através dos valores do grau de empobrecimento em cromo obtidos, observou-se que houve redução do grau de sensitização após tratamento térmico de solubilização. Os resultados foram de 0,0044 para a condição como recebido e de 0,0036 para a condição solubilizado. Esse resultado deve-se ao fato do tratamento de solubilização proporcionar uma microestrutura mais homogênea com dissolução parcial dos precipitados presentes na condição como recebida.

Rezende *et al.* (2018) observou que o tratamento térmico de solubilização à 1100°C por 30 minutos, seguido do resfriamento rápido, no AID UNS S31803, não alterou de forma significativa na resistência à corrosão intergranular. E foi relatado

pelos autores um grau de sensitização de 0,0057 para a condição como recebido e 0,0396 para o AID solubilizado.

Dainezi *et al.* (2021) estudou a sensitização após envelhecimento do AID SAF 2205 solubilizado à 1100°C por 30 minutos, resfriado em água. Os resultados indicaram um valor de I_T/I_a de 0,0142 para a condição como recebido e de 0,0164 para a condição solubilizada, e verificou-se que os tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento a 500 e 600°C não alterarão a resistência a corrosão intergranular do aço, mesmo na presença de fases intermetálicas, devida a baixa precipitação dessas fases deletérias.

O envelhecimento à 400°C realizado por 12 horas apresentou um grau de empobrecimento de cromo de 0,013, representando uma sensitização moderada, pois o valor ficou entre 0,01 e 0,05, evidenciando que o resfriamento lento (dentro do forno), modificou a microestrutura de forma a deixá-la mais susceptível a corrosão intergranular.

Ocorreu um endurecimento significativo com o aumento do tempo de envelhecimento, no início dos estágios de envelhecimento, devido a modulação composicional durante a decomposição espinodal na formação de α' . A decomposição espinodal leva a flutuações de concentração de cromo em uma escala muito fina, promovendo o empobrecimento em cromo nas regiões adjacentes.

A formação de regiões empobrecidas em cromo leva a instabilidade do filme passivo como evidenciado pelo aumento da densidade de corrente de ativação, como observado pela Tabela 21, e promove o aumento do grau de empobrecimento em cromo, como mostra a Figura 66 (CHANDRA *et al.*, 2010; MAY *et al.*, 2010).

O grau de empobrecimento em cromo para as condições envelhecidas à 400°C por 53, 100, 306 e 485 horas são de 0,0065, 0,0074, 0,0068, 0,0083, respectivamente. Após 902 horas o grau de sensitização cai para 0,0080. Embora a redução seja pequena, é possível que este valor represente o início de um processo de auto cura como evidenciado por Tavares *et al.* (2005) após realizarem testes de DL-EPR no AID UNS S31803 com envelhecimento de 350 à 550°C por até 1000 horas.

De acordo com o autor, o processo de auto cura começou após 1000 horas à 475°C e 500 horas à 550°C, no qual o mecanismo de autocura está associado à difusão de cromo, eliminando ou reduzindo o gradiente de concentração deste elemento.

No entanto, Della Rovere *et al.* (2013), Silva *et al.* (2017) e Lo *et al.* (2012) avaliaram o AID (2205, 2404, e 7MoPLUS, respectivamente) em tratamentos térmicos de envelhecimento em baixas temperaturas por um longo período de exposição, não observaram o processo de autocura.

Como mencionado a separação α - α' pode acontecer por dois mecanismos (decomposição espinodal e/ou nucleação e crescimento). De acordo com Lo *et al.* (2012), a formação de α' por decomposição espinodal, mecanismo dominante, envolve difusão ascendente, e é improvável a retrodifusão de cromo, ou seja, esse mecanismo de autocura não é termodinamicamente estável. Além disto, Shek, Wong, Lai (1997) verificaram que a separação α - α' em um AID fundido continua a se desenvolver até 10.000 horas à 500°C.

Portanto, o decaimento do grau de sensitização no envelhecimento realizado por 902 horas pode estar relacionado com a sensibilidade do ensaio de DL-EPR, pois a resposta está diretamente relacionada à solução utilizada bem como concentração e temperatura, que pode ou não causar uma maior sensibilidade (DONIK; KOCIJAN, 2014; SILVA *et al.*, 2017).

Segundo Lo *et al.* (2012), o tratamento de envelhecimento à 300 e 400°C até 15.000 horas no AID 7MoPLUS, não promoveu sensitização, com valores de Ir/Ia permanecendo relativamente baixos ao longo da duração do envelhecimento. No AID UNS S31803, Tavares *et al.* (2005) verificaram que o grau de sensitização foi praticamente inalterado após envelhecimento à 350 e 400°C, o que corrobora com os resultados obtidos no envelhecidos à 400°C até 902 horas, no qual a resistência a corrosão intergranular devido a depleção de cromo parecem ser insignificantes.

5 CONCLUSÃO

O AID UNS S31803 na condição como recebido apresentou fases secundárias (Chi e sigma), picos de nitretos e carbetos de baixa intensidade, além das fases principais ferrita e austenita, confirmadas pelos espectros de DRX.

O tratamento de solubilização, à 1100°C por 30 minutos, promoveu a formação de uma microestrutura composta por ilhas alongadas de austenita dispersas em uma matriz ferrítica, mais homogênea comparada à condição como recebido. Além da dissolução parcial das fases secundárias endurecedoras, dispersas no interior dos grãos ferríticos e austeníticos, levando ao decréscimo dos valores da microdureza das fases. Entretanto com a ferritização e enriquecimento da matriz em nitrogênio, houve um aumento na precipitação de nitretos de cromo, como observado por DRX, o que aumentou a nucleação de pites após polarização.

Após o envelhecimento à 400°C, observou-se uma redução nos picos das fases instáveis (fases σ , χ , nitreto e carbetos) em função do tempo de envelhecimento, desaparecendo quase totalmente em 902h. Por outro lado, devido a formação da fase α' , finamente dispersa na fase ferrita, provocou um aumento da microdureza.

Os tratamentos térmicos de envelhecimento não influenciaram na resistência a corrosão intergranular, uma vez que, o teor das fases intermetálicas não promoveu a sensibilização nas condições estudadas. Porém a condição envelhecida por 12 horas com resfriamento ao forno, apresentou sensibilização moderada, indicando que a taxa de resfriamento pode influenciar na resistência à corrosão.

As transformações de fases promovidas pela exposição do aço à 400°C, não promoveu redução significativa da resistência à corrosão, porém houve um aumento progressivo da dureza em função da temperatura. Dessa forma, a seleção desse aço em instalações e equipamentos, utilizados em serviços nessa temperatura por tempos prolongados, deve ser analisada e avaliadas em função das propriedades mecânicas, principalmente a dureza.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar microscopia eletrônica de transmissão das condições estudadas do AID UNS S31803, afim de verificar a presença de fases nanoestruturadas, como α' , G e nitretos.
- b) Realizar ensaios mecânicos de forma a verificar como a precipitação de α' após envelhecimento à 400°C por tempos prolongados afeta a resistência mecânica e tenacidade do AID UNS S31803.
- c) Realizar um estudo detalhado no tempo de 306 horas a 400°C, uma vez que, através das análises de DRX foi possível observar a diminuição dos picos referentes a fase ferrita, que pode estar relacionado com as diferenças obtidas nos ensaios de microdureza, PPC e DL-EPR.
- d) Realizar um estudo detalhado da nucleação de pites em relação a quantidade, profundidade, diâmetro, distribuição e morfologia nas condições estudadas.
- e) Realizar um estudo da influência da taxa de resfriamento em tratamentos térmicos de envelhecimento à 400°C, considerando os tempos desde trabalho.
- f) Realizar ensaios de corrosão através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para estudar as reações decorrentes da corrosão e na formação de pites.
- g) Realizar análise por espectrometria de fotoelétrons por raios X (XPS), para avaliar o filme passivo.

REFERÊNCIAS

- ABOSRRA, L.; ASHOUR, A. F.; MITCHELL, S. C.; YOUSEFFI, M. Corrosion of mild steel and 316L austenitic stainless steel with different surface roughness in sodium chloride saline solutions. **Simulation Of Electrochemical Processes Iii**, p.1-12, 8, 2009.
- AHN, Y.S.; KANG, J. P. Effect of aging treatments on microstructure and impact properties of tungsten substituted 2205 duplex stainless steel. **Materials Science And Technology**, v. 16, n. 4, p. 382-388, 2000.
- ALBUQUERQUE, V. H. C. *et al.* Spinodal decomposition mechanism study on the duplex stainless steel UNS S31803 using ultrasonic speed measurements. **Materials & Design**, v. 31, n. 4, p. 2147-2150, 2010.
- ARMAS, Iris Alvarez; MOREUIL, Suzanne Degallaiz. **Duplex Stainless steel**. In: LILJAS, Mats; SJOHOLM, Fredrik. Applications. Grã Bretanha: IsteLtd, 2009. Cap. 1-12. p. 1-433.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Thomson Learning, 2008.
- ASM INTERNATIONAL. **Introduction to Stainless Steels**. 2000. Disponível em: <www.asminternational.org>. Acesso em: 30 jan. 2020.
- ASSIS, K. S. *et al.* Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 59, p. 71-80, 2012.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **A790/A 790 M – 05a**: Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe. 2005.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G5-94**: Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements, 2011.
- ASTM E3-01 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E3-01**: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2001.
- BATISTA, S. R. F. **Resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex fundidos em ambientes contendo íons cloretos e CO₂**. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 171, 2002.
- BADDOO, N. R. Stainless steel in construction: a review of research, applications, challenges and opportunities. **Journal of Constructional Steel Research**, v. 64, n. 11, p. 1199-1206, 2008.
- BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BETTAHAR, K.; KHERROUBA, N. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic

of σ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering: A**, v. 496, n. 1-2, p. 447-454, 2008.

BARRETO, A. D. G.; ANDRADE, T. C.; SILVA, C. C.; MIRANDA, H. C. Utilização do equipamento de ensaio EPR-DL de campo na detecção de fase sigma. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 11, n. 2, p. 146-154, 2014.

BARROS, Artur Pratti. **Efeito do envelhecimento a 475°C por curtos períodos de tempo nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex uns S32304, uns S31803 e uns S32750**. 2016. 94 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.

BERGLUND, G.; WILHELMSSON, P. Fabrication and practical experience of duplex stainless steels. **Materials & Design**, v. 10, n. 1, p. 23-28, jan. 1989.

BORBA, R. M.; MAGNABOSCO, R. Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205). In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL, 9, São Paulo, 2008. **Anais [...]** São Paulo: ABINOX, p. 30-35, 2008.

CALLIARI, I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E.; BASSANI, P. Effects of Isothermal Ageing and Continuous Cooling after Solubilization in a Duplex Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 16, n.1, p.109-112, 2007.

CAHN, J. W. On spinodal decomposition. **Acta Metallurgica**, v. 9, p. 795-801, 1961.

CAHN, J.W. Spinodal Decomposition. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v. 242, p. 166-180, 1968.

CHAIL, G.; KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p.1755-1762, 2016.

CHAN, K.; TJONG, S. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. **Materials**, v. 7, n. 7, p. 5268-5304, 22 jul. 2014.

CHANDRA, K.; SINGHAL, R.; KAIN, V.; RAJA, V.S. Low temperature mbrittlement of duplex stainless steel: correlation between mechanical and electrochemical behavior. **Materials Science And Engineering: A**, v. 527, n. 16-17, p. 3904-3912, 2010.

CHEN, T.H.; YANG, J.R. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 311, n. 1-2, p.28-41, 2001.

CHEN, T.H.; WENG, K.L; YANG, J.R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 338, n. 1-2, p. 259-270, 2002.

CHO, H. S.; LEE, K. Effect of cold working and isothermal aging on the precipitation of sigma phase in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 75, p.29-34, 2013.

CRONEMBERGER, Maria Eurenice Rocha. **Efeito da solubilização na microestrutura e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex**. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2013.

CRONEMBERGER, M. E. R., *et al.* Effect of Cooling Rate on the Corrosion Behavior of As-Cast SAF 2205 Duplex Stainless Steel After Solution Annealing Treatment. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p.138-142, 23 out. 2015.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4 ed. São Paulo: Blücher, 672p, 2008.

DAINEZI, I.; BORGES, S. H.; SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. Temperature and time effect of thermal aging treatment on microstructure and corrosion resistance of UNS S31803 duplex stainless steel. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, 2021.

DAINEZI, Isabela. **Efeito do tratamento térmico de envelhecimento na microestrutura e na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex**. 2020. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2020.

DELLA ROVERE, C. A.; SANTOS, F. S.; SILVA, R.; SOUZA, C. A. C.; KURI, S. E. Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 68, p. 84-90, 2013.

DENG B., WANG Z., JIANG Y., WANG H., GAO J., LI J. Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850°C with critical pitting temperature measurement. **Electrochim.** v. 54, p. 2790–2794, 2009.

DONIK, C.; KOCIJAN, A. Comparison of the corrosion behaviour of austenitic stainless steel in seawater and in a 3.5 % nacl solution. **Materials And Technology**, Ljubljana, v. 48, n. 6, p.1-6, 15, 2014.

DUPOIRON, F. & AUDOUARD, J. P. Duplex stainless steels: a high mechanical properties stainless steels family. **Scandinavian Journal of metallurgy**, 25, p. 95-102, 1996.

ELSABBAGH, F. M.; HAMOUDA, R. M.; TAHA, M. A. On Microstructure and Microhardness of Isothermally Aged UNS S32760 and the Effect on Toughness and Corrosion Behavior. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, v. 23, n. 1, p.275-284, 2013.

ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A. F. Intermetallic Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels during High Temperature Exposition. **Materials Science Forum**, [S.L.], v. 636-637, p. 478-484, jan. 2010.

FEDELE, R. A.; BRANDI, S. D.; LEBRÃO, S. G. Soldagem multipasse do aço inoxidável duplex UNS S31803 por eletrodo revestido. **Anais**. Rio de Janeiro: ABS, 1999.

FERRANDINI, P.I. et al. Solute segregation and microstructure of directionally solidified austenitic stainless steel. **Materials Science And Engineering: A**, v. 435-436, p.139-144, nov. 2006.

FRENKEL, G. S. Pitting Corrosion. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. ASM International, p. 236-241, 2003.

FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. New York, Wiem: Springer Verfaf, p. 98-181, 1988.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC -Livros Técnicos e Científicos, p.353, 2007.

GROBNER, P. J. The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels. **Metallurgical Transactions**, v. 4, p. 251-260, 1973.

GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels - Microstructure, Properties and Applications**. Cambridge, Abington Publishing, 2003.

HAUPT, W.; SILVA, L. E.; FALCADE, T.; SANTOS, A. C.; REGULY, A. Effect of ageing time on the toughness and the corrosion properties of duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Research**, v. 22, n. 6, p. 0-1, 2019.

HERRERA, C. et al. Microstructure and texture of duplex stainless steel after melt-spinning processing. **Materials Characterization**, v. 59, n. 1, p.79-83, jan. 2008.

HIGA, Silvia Midori. **Avaliação da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas da junta soldada de aço inoxidável duplex**. 2015. 131F. Dissertação (Doutorado) – Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

HILDERS, O. A.; ZAMBRANO, N.; OCHOA, M, J. L. Microstructural evolution and mechanical property-fractal behavior relations of na aged super duplex stainless steel. **Original Research Article**, Caracas, v. 27, n. 2, p.83-107, 2018.

IMOA. **Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels**, 3. ed. Londres: TMR Stainless, 2009.

KASHIWAR, A. *et al.* Effect of solution annealing temperature on precipitation in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 74, p. 55-63, 2012.

KIM, H. J.; JEON, S. H.; KIM, S. T.; LEE, I. S.; PARK, Y. S.; KIM, K. T.; KIM, Y. S. Investigation of the sensitization and intergranular corrosion of tube-to-tubesheet

welds of hyper duplex stainless steel using an electrochemical reactivation method. **Corrosion Science**, v. 87, p. 60–70, 2014.

LARSSON, Bertil; LUNDELL, Ulf; BUKOVINSKY, Steve. Special stainless steels for the process industry. **Materials & Design**, v. 6, n. 6, p. 306-312, dez. 1985.

LEE, K.M.; CHO, H.S.; CHOI, D.C. Effect of Isothermal Treatment of SAF 2205 Duplex Stainless Steel on Migration of α/γ Interface Boundary and Growth of Austenite. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 285 (1999). 156-161, 1999.

LI, X.; LO, K.H.; KWOK, C.T.; SUN, Y.F.; LAI, K. K. Post-fire mechanical and corrosion properties of duplex stainless steel: comparison with ordinary reinforcing-bar steel. **Construction And Building Materials**, v. 174, p. 150-158, 2018.

LIPPOLD, J.C.; KOTECHI, D.J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Ohio: John Wiley & Sons Inc., p.356, 2005.

LO, K. H.; KWOK, C. T.; CHAN, W. K.; ZENG, D. Corrosion resistance of duplex stainless steel subjected to long-term annealing in the spinodal decomposition temperature range. **Corrosion Science**, v. 55, p. 267-271, 2012.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, v. 65, p. 39–104, 2009.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Pit Morphology and Its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. **Corrosion**, [s.l.], v. 61, n. 2, p.130-136, fev. 2005.

MAGNABOSCO, R.; SANTOS, D. C. Intermetallic Phases Formation During Short Aging between 850°C and 950°C of a Superduplex Stainless Steel. **Journal Of Materials Research And Technology**, v. 1, n. 2, p.71-74, jul. 2012.

MAGNABOSCO, Rodrigo. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. São Paulo, 2001. 181 p. Tese de doutorado em engenharia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais na especialidade Materiais, em 11 jun. 2001.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting. **Materials Characterization**, v. 60, n. 2, p.150-155, fev. 2009.

MATEO, A. *et al.* Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 17, p. 4533-4540, 1997.

MAY, J. E. *et al.* Effect of thermal aging conditions on the corrosion properties and hardness of a duplex stainless steel. **Materials Research**, v. 13, n. 4, p. 431-436, 2010.

MÉLO, Evelin Barbosa de. **Investigação das transformações de fase do aço uns S31803 entre 300°C e 650°C**. 2010. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Fei, São Bernado do Campo, 2010.

MENDONÇA, C. S. P. *et al.* Influência do tratamento térmico de envelhecimento a 850°C na microestrutura e nas propriedades mecânicas e magnéticas do aço Duplex UNS S31803. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 18, n. 3, p. 1373-1381, set. 2013.

MESSER, B.; OPREA, V.; WRIGHT, A. Duplex Stainless steel welding: best practices. **Stainless Steel World**, Canadá, 2007.

MORENO, João Roberto Sartori. **Degradação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex, devido ao envelhecimento em baixas temperaturas por tempos prolongados**. 196 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

MOURA, V. S.; LIMA, L. D.; PARDAL, J. M.; KINA, A. Y.; CORTE, R. R. A.; TAVARES, S. S. M. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Characterization**, v. 59, n. 8, p. 1127-1132, ago. 2008.

MÜRI, Pedro. **Avaliação crítica do ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica aplicado a aços inoxidáveis austeníticos**. 2011. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

NUNES, Everton Barbosa. **Propriedades Mecânicas e Caracterização Microestrutural na Soldagem do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 (SAF 2205)**. 2009. 225 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. P. C.; SILVA, M. R.; FERREIRA, M. L. R. Study of deleterious phase precipitation under continuous cooling of superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Science And Technology**, v. 28, n. 3, p. 295-302, mar. 2012

PARDAL, Juan Manuel. **Efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex**. 2009. 414 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

PAREIGE, C.; EMO, J.; SAILLET, S.; DOMAIN, C.; PAREIGE, P. Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel. **Journal Of Nuclear Materials**, v. 465, p. 383-389, 2015.

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. 2817-2830, 2002.

PAULRAJ, P.; GARG, R. Effect Of Intermetallic Phases On Corrosion Behavior And Mechanical Properties Of Duplex Stainless Steel And Super-Duplex Stainless Steel. **Advances In Science and Technology Research Journal**, v. 9, p. 87-105, 2015.

PEREZ, Nestor. **Electrochemistry and Corrosion Science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2ed., USA: CRC Press, p. 12-13; 18-20; 309-31, 1992.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hermus, 1998.

RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S. D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical And Materials Transactions A**, v. 34, n. 8, p. 1575-1597, 2003.

RAMÍREZ LONDOÑO, A.J. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex**. Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.

RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V. G. Phase equilibria in iron ternary alloys. A critical assessment of the experimental literature. **The Institute of Metals**. p.316-332, 1988.

REZENDE, Stephania Capellari de. **Estudo do Mo na microestrutura e na resistência à corrosão em aço inoxidável duplex**. 2018. 110f. Dissertação (mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Ppg-cem, Universidade Federal de Alfenas Campus de Poços de Caldas, Poços de Caldas, 2018.

REZENDE, S. C. *et al.* Effect of Solution Annealing Time on the Microstructure and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel. **Materials Science Forum**, v. 930, p.374-379, set. 2018.

REZENDE, S. C. *et al.* Influence of Molybdenum on Microstructure and Pitting Corrosion Behavior of Solution-Treated Duplex Stainless Steel in a Lithium Chloride Solution. **Materials Research**, v. 22, n. 1, p.1-11, 2019.

SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R.; MOURA-NETO, C. Influence of Sigma Phase Formation on Pitting Corrosion of an Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel. **Corrosion**, v. 69, n. 9, p. 900-911, 2013.

SANTOS JUNIOR, A. G.; BIEHL, L. V.; ANTONINI, L. M. Efeito do tratamento de passivação química na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 e austenítico AISI 316L. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, p. 1-10, 5, 2018.

SCHULZ Z.; WACHOWIAK, D. Availability and Economics of Using Duplex Stainless Steels. **Corrosion**. NACE International. San Antonio, USA, p. 1–10. 2014.

SEDRIKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2. ed. New York: Wiley-blackwell, p. 464, 1996.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. Rem: **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 175–181, 2007.

SIEWERT, T. A.; MCCOWANN, C. N.; OLSON, D. L. Ferrite number prediction to 100 fn in stainless steel weld metal. **Welding Journal**, v. 67, n. 12, p. 289s-298s, 1988.

SILVA, Caio Cesar Magliano. **Influência do tempo de envelhecimento entre 300°C e 500°C na microestrutura de aço uns S32750**. 2010. 86 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, FEI, São Bernado do Campo, 2010.

SILVA, E. M.; ALBUQUERQUE, V. H. C.; LEITE, J. P.; VARELA, A. C. G.; MOURA, E. P.; TAVARES, J. M. R. S. Phase transformations evaluation on a UNS S31803 duplex stainless steel based on nondestructive testing. **Materials Science And Engineering: A**, v. 516, n. 1-2, p. 126-130, 2009.

SILVA, R.; BARONI, L. F. S.; SILVA, M. B. R.; AFONSO, C. R. M.; KURI, S. E.; ROVERE, C. A. D. 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.; BARONI, L.F.S.; KUGELMEIER, C. L.; SILVA, M. B. R.; KURI, S.E.; ROVERE, C. A. D. Thermal aging at 475 °C of newly developed lean duplex stainless steel 2404: mechanical properties and corrosion behavior. **Corrosion Science**, v. 116, p. 66-73, 2017.

SAHU, J. K.; KRUPP, U.; GHOSH, R. N.; CHRIST, H. J. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. **Materials Science And Engineering: A**, v. 508, n. 1-2, p. 1-14, 2009.

SIMÕES, M. S.; CASTRO, A. L. R.; ANDRADE, M. S. Atrito interno em aços inoxidáveis austeníticos contendo cobre. Rem: **Revista Escola de Minas**, [s.l.], v. 63, n. 1, p.51-55, mar. 2010.

SCHAEFFLER, A.L., Constituion diagram for stainless steel weld metal. **Metal Profess**, v.56, n.11, p.680-680B, 1949.

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**, v. 19, n. 5- 6, p. 153-200, 1997.

SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. A tale of two phases in: Conference Duplex Stainless steels'82, St. Louis -USA, 1982. Proceedings. Ohio, American Society Of Metals, p.693-756, 1983.

SOLOMON, H. D., DEVINE, T. M. Influence of microstructure on the mechanical properties and localized corrosion of a duplex stainless steel, MiCon 78: Optimization of processing, properties, and service performance through microstructural control, ASTM STP 672, Halle Abrams, G. N., Manair, D. A. Nail, and H. D. Solomon, Eds., **American Society for Testing Materials**, p. 430-461, 1979.

SOLOMON, H. D.; LEVINSON, L. M. Mössbauer effect study of '475°C embrittlement' of duplex and ferritic stainless steels. **Acta Metallurgica**, [S.L.], v. 26, n. 3, p. 429-442, mar. 1978.

STRADOMSKI, D.; DYJA, Z. Sigma phase precipitation in duplex phase stainless steels. **Materials Science Technology**. p.4-5, 2004.

TAN, H. *et al.* Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0MNaCl. **Corrosion Science**, v. 53, n. 6, p. 2191-2200, 2011.

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**, v. 40, n. 40, p. 4025-4028, 2005.

TOTTEN, G. E. **Steel Heat Treatment Handbook**. Boca Raton, USA : USA:Taylor & Francis, p. 695-739, 2006.

VALERIANO, L. C. *et al.* Influence of the Solution-Treatment Temperature and Short Aging Times on The Electrochemical Corrosion Behaviour of Uns S32520 Super Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 22, n. 4, p.1-7, 2019.

VICENTE, André de Albuquerque *et al.* The use of duplex stainless steel filler metals to avoid hot cracking in GTAW welding of austenitic stainless steel AISI 316L. **International Journal of Advanced Engineering: Research and Science**, v. 9, n. 6, jun. 2020.

VIJAYALAKSHMI, K.; MUTHUPANDI, V.; JAYACHITRA, R. Influence of heat treatment on the microstructure, ultrasonic attenuation and hardness of SAF 2205 duplex stainless steel. **Materials Science And Engineering: A**, v. 529, p. 447-451, 2011.

YANG, Y.; YAN, B.; LI, J.; WANG, J. The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, p. 3756-3763, 2011.

YOO, Yun-Ha *et al.* Effects of Ce, La and Ba addition on the electrochemical behavior of super duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 52, n. 4, p. 1123-1129, 2010.

YU, X.; CHEN, S.; LIU, Y.; REN, F. A study of intergranular corrosion of austenitic stainless steel by electrochemical potentiodynamic reactivation, electron back-scattering diffraction and cellular automaton. **Corrosion Science**, v. 52, n. 6, p. 1939-1947, 2010.

WANG, S.; MA, Q.; LI, Y. Characterization of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of dissimilar welded joint between 2205 duplex stainless steel and 16MnR. **Materials & Design**, v. 32, n. 2, p.831-837, fev. 2011.

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**, v. 379, n. 1-2, p. 119-132, 2004.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

ZHANG, Z.; JING, H.; XU, L.; HAN, Y.; ZHAO, L. The influence of microstructural evolution on selective corrosion in duplex stainless steel flux-cored arc welded joints. **Corrosion Science**, v. 120, p. 194-210, 2017.