

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia**

**Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais**

**PPGE3M**

**Tese de Doutorado**

**INFLUÊNCIA DAS FASES INTERMETÁLICAS PRECIPITADAS A  
780°C EM UM AÇO UNS S 31803**

**MSc. Eng. Cláudia Lisiane Fanezi da Rocha**

**Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker**

**Banca: Prof. Dr. Afonso Reguly – PPGE3M – UFRGS**

**Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl – PPMec – FURG**

**Dra. Eng. Joseane Ortiz Breitenbach Canterle - FAURGS**

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e Ciência sem Fronteiras pelo financiamento;

Ao meu orientador, Dr. Prof. Telmo Roberto Strohaecker, pelo apoio, incentivo e orientação;

Ao Dr. Prof. Carlo Mapelli e sua equipe de trabalho, do *Politecnico di Milano*, pela dedicação e orientação durante o ano em que estive em terras italianas;

Aos colegas do LAMEF, especialmente aos que participaram dos ensaios apresentados neste trabalho;

Ao Dr. Eng. Rubem Braga, que participou da idealização deste projeto.

Aos meus pais, agradeço a compreensão pelo tempo em que estive ausente, mesmo aqui no Brasil, mas foi necessário para que este sonho fosse realizado.

## RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex são materiais altamente utilizados em diversos setores da indústria, e em componentes de alta responsabilidade, como por exemplo, tubulações na indústria de óleo e gás. Por este motivo, o conhecimento do material quanto às fases presentes, suas características mecânicas e seu comportamento em meio corrosivo é de grande importância. Devido ao tempo de uso e temperatura de exposição, o material pode sofrer danos, em decorrência da precipitação de fases intermetálicas, que fragilizam o material, causando perda de suas propriedades.

Sendo assim, neste trabalho o aço UNS S 31803 foi analisado como recebido (laminado e solubilizado), e após a precipitação de fases intermetálicas. Para isso, amostras foram tratadas termicamente a 780°C, por diversos tempos, para promover diferentes quantidades de fases intermetálicas em cada amostra. Foram realizadas metalografia, análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (EDS e EBSD) e Microscopia de Transmissão. Como técnica de caracterização das fases presentes, foi utilizada a Difração de Raios-X.

Com relação às propriedades mecânicas, foi realizado ensaio de tração com as diversas amostras, a fim de analisar o limite de escoamento, limite de resistência e módulo elástico em cada condição de tratamento térmico. Foi realizado ensaio Charpy, obtendo-se os valores de energia absorvida pelo material ao sofrer impacto. O equipamento de ensaio de impacto utilizado é instrumentado e, com isso, valores de  $K_{Id}$  do material também foram obtidos, demonstrando que na presença das fases intermetálicas ocorre uma grande queda no valor da energia absorvida ao impacto pelo material.

O material foi analisado em meio corrosivo contendo 3,5% NaCl, simulando o ambiente marinho, avaliando o comportamento do material nestas condições quando estão presentes as fases intermetálicas.

Os resultados mostraram que as fases intermetálicas causam danos nas propriedades mecânicas do material, especialmente na resistência ao impacto, além de causar grande perda na resistência à corrosão do material quando exposto ao meio contendo cloreto (NaCl 3,5%).

Além disso, é possível verificar diferentes variações na velocidade sônica do material, conforme a quantidade de fases intermetálicas presentes e a textura apresentada pelo material, sendo o ultrassom uma técnica sensível a esta variação microestrutural.

## ABSTRACT

The duplex stainless steel is a material highly utilized in various industry sectors, in high responsibility components, for example, pipes in the oil and gas industry. For this reason, knowing the material microstructure, their mechanical properties and their behavior in corrosive environment is of great importance. Due to run time and exposure temperature, the material can be damaged as a result of the precipitation of intermetallic phases which weaken the material, causing loss of its properties.

Thus, this work has analyzed the UNS S 31803 steel as received (laminated and solubilized) and after the precipitation of intermetallic phases. For this purpose, samples have been heated and treated at 780 ° C during different times to promote different amounts of intermetallic phases in each sample. Metallography, Scanning Electron Microscopy (EDS and EBSD) and Transmission Electronic Microscopy analysis have been performed. X-ray diffraction has been used as the characterization technique of present phases.

With respect to mechanical properties, tensile testing was carried out in order to analyze the yield strength, tensile strength and elastic modulus in each condition of heat treatment. Charpy testing was performed, obtaining the values of absorbed energy by the material during the impact test. The impact tests were carried out in an instrumented equipment, so that  $K_{Id}$  values of the material were also obtained, demonstrating that there is a big drop in the absorbed energy by the material in the presence of intermetallic phases.

The material was analyzed in a corrosive environment containing 3.5% NaCl, in order to simulate the marine conditions by evaluating the material behavior under these circumstances when intermetallic phases are present. The results demonstrate that the intermetallic phases cause decrease of the mechanical properties, especially in impact toughness, and causes loss in corrosion resistance of the material when exposed to environment containing chloride (NaCl 3.5%).

Furthermore, it is possible to notice different variations in the sonic velocity of the material according to the amount of intermetallic phases and the texture presented by the material, so that the ultrasound is a sensitive technique to this microstructural variation.

**Dedico a vocês meus amados pais, com todo amor.**

*“É justamente a possibilidade de realizar um sonho  
que torna a vida mais interessante”*

*Paulo Coelho em “O Alquimista”*

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Aços Inoxidáveis Duplex.....	4
3.1.1 Precipitação de Fases Intermetálicas nos AID. ....	6
3.1.2 Propriedades Mecânicas nos AID's.....	11
3.1.3 Ensaio de Charpy Instrumentado.....	14
3.1.4 Resistência à Corrosão.....	15
3.1.5 Polarização Potenciodinâmica.....	18
3.2 Difração de Raios-X .....	21
3.3 Técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados – EBSD .....	23
Sítios de Coincidência .....	25
3.4 Caracterização e Inspeção de Materiais por Ultrassom .....	26
3.4.1 Velocidade Sônica e o Método Pulso-Eco .....	27
3.4.2 Transdutores .....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Material.....	30
4.2 Tratamento Térmico .....	30
4.3 Metalografia.....	31
4.4 Quantificação das Fases Presentes.....	31
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	32
4.6 Difração de Raios-X (DRX) .....	32
4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	32
4.8 Ensaio de Dureza.....	32
4.9 Ensaio Mecânicos.....	32
4.10 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica .....	33
4.11 Inspeção por Ultrassom .....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
6. CONCLUSÕES.....	60

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 : Diagrama pseudo-binário da liga Fe-Cr-Ni, com teor de Fe fixado em 70%. .....	5
Figura 2 : Morfologia da fase chi em AID. ....	8
Figura 3 : Intermetálicos no aço inoxidável duplex com envelhecimento metalúrgico. ....	9
Figura 4 : Nitretos de cromo em AID. ....	10
Figura 5 : Valores de dureza do aço AID x tempo de tratamento térmico. ....	10
Figura 6 : Comportamento mecânico do aço Z3CN20.09 CDSS tratado termicamente a 700°C. ....	12
Figura 7 : Valores de dureza x tempo de tratamento do material. ....	12
Figura 8 : Limite de resistência do material em função da fração de fases intermetálicas. ....	13
Figura 9 : Aspecto das fraturas após ensaio de impacto. Amostras com diferentes quantidades. ....	14
Figura 10 : Gráfico típico obtido de um equipamento de ensaio de impacto instrumentado. ....	15
Figura 11 : Corrosão intergranular no aço. ....	16
Figura 12: Perfil de cromo esquemático na interface ferrita/austenita, onde ocorreu a ..... ..	16
Figura 13 : Principais morfologias encontradas dos pites em aços. ....	17
Figura 14 : Superfície da amostra após ensaio de corrosão, apresentando danos. ....	18
Figura 15 : Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ..... ..	19
Figura 16 : Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. $E^*$ : potencial de corrosão. $E_{prot1}$ e $2$ : potencial de proteção. $E_{pite}$ : potencial de pite. $\Delta i_{REV}$ : densidade de corrente de reversão. ....	21
Figura 17 : Feixe incidente e sua interação na matéria. ....	23
Figura 18 : Linhas de Kikuchi. ....	24
Figura 19 : Representação de duas redes cristalinas. Em destaque os sítios de coincidência. ....	25
Figura 20 : a) Representação de contornos CFC $\Sigma=5$ . É possível verificar que a cada cinco pontos (semi-cheios), um ponto é comum a ambas as redes (pontos pretos e brancos). ....	26
Figura 21 : Representação de uma microestrutura cristalina com diferente morfologia de grãos. ....	27



Figura 22 – Organograma sobre a metodologia adotada.....	29
Figura 23 : Termopar na superfície da amostra.....	30
Figura 24 : Curva de temperatura versus tempo adquirida com termopar.....	31
Figura 25 : a) Ensaio de corrosão montado. b) Detalhe da amostra mergulhada na solução durante o ensaio.....	34
Figura 26 : Modelo apresentando a posição de medição da velocidade sônica em relação a direção de laminação do material.....	35
Figura 27 : Metalografias do material sem tratamento térmico e com os tempos de tratamento de 10, 30, 120, 180, 240, 390, 480 e 600 minutos.....	37
Figura 28 : Metalografia com reagente Murakami a quente para observação das fases intermetálicas (pontos em marrom) Amostras tratadas por 60 (A), 300(B) e 600 minutos(C).....	38
Figura 29 : Observação ao MEV das amostras tratadas em 30 (A) e 600 minutos(B).....	40
Figura 30 : Análise em sonda EBSD, considerando % de grãos de baixo ângulo de.....	41
Figura 31: Relação de $\Sigma 13$ e $\Sigma 3$ em função do tempo de tratamento.....	41
Figura 32 : Imagens realizadas em microscópio eletrônico de transmissão. a-b) : Amostra tratada por 60 minutos. d-f) amostra tratada por 300 minutos.....	42
Figura 33 : Difratograma referente à amostra sem tratamento ( fonte de $\text{Cu}\alpha$ ). .....	43
Figura 34 : Difratograma referente a amostra tratada termicamente por 10 minutos.....	43
Figura 35 : Difratograma referente à amostra tratada termicamente por 300 minutos.....	44
Figura 36 : Difratograma referente a amostra tratada termicamente por 600 minutos.....	44
Figura 37 : Conteúdo da fase ferrita medido com ferritoscópio.....	45
Figura 38 : Imagem segmentada para medição da espessura das lamelas de ferrita.....	45
Figura 39 : Conteúdo das fases ferrita, austenita e intermetálicos nos diferentes.....	46
Figura 40 : Dureza Vickers do material nos diferentes tempos de tratamento.....	47
Figura 41 : Resultados dos ensaios de tração realizados para amostras tratadas nos diferentes.....	48
Figura 42 : Módulo elástico obtido para cada condição de tratamento térmico.....	48
Figura 43 : Imagens da fratura após o ensaio de tração. Amostra tratada por 300 minutos.....	49
Figura 44 : Energia Absorvida pelo material em cada condição de tratamento.....	50
Figura 45 : Resultados para $K_{Id}$ x tempo de tratamento.....	50
Figura 46 : Imagens das amostras ensaiadas no ensaio de Impacto nas condições sem tratamento, 60, 300 e 600 minutos.....	52

Figura 47 : Curvas potenciodinâmicas cíclicas obtidas para as condições: sem tratamento, 60 minutos, 300 e 600 minutos de tratamento. Fonte : Próprio autor .....	53
Figura 48 : Valores dos potenciais de corrosão, de pite, de proteção 1 e.....	54
Figura 49: Superfícies das amostras após o ensaio de corrosão a) sem tratamento; b) 60 minutos de tratamento, c) 300 minutos de tratamento e d) 600 minutos de tratamento. Acabamentos polido e lixada com lixa #600, segundo a norma ASTM G 61.....	55
Figura 50 : Velocidade sônica das amostras para os diferentes tempos de tratamento. ....	56

## Índice de abreviações

AID	aços inoxidáveis duplex
MEV	– microscópio eletrônico de varredura
EDS	espectrometria de energia dispersiva
EBSD	electron backscatter diffraction
DRX	difração de raios-x
MET	microscópio eletrônico de transmissão
$K_{Id}$	tenacidade à fratura dinâmica
PRE	<i>Pitting Resistance Equivalent</i>
$\theta$	ângulo de incidência
$\alpha$	alpha – fase ferrita no aço inoxidável duplex
$\beta$	beta –
$\gamma$	gama - fase austenita no aço inoxidável duplex
$\gamma_2$	austenita secundária
$\lambda$	comprimento de onda
$\chi$	fase chi no aço inoxidável duplex
$\sigma$	fase sigma no aço inoxidável duplex
Cr	cromo
Mo	molibdênio
N	nitrogênio
Ni	níquel
W	tungstênio
v	diferença de potencial
n	constante
CLS	Sítio de Coincidência
$\Sigma$	sigma (número relacionado à análise por EBSD)

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) ocupam uma posição de destaque dentre os aços inoxidáveis e são amplamente estudados pela engenharia e aplicados em diversos setores da indústria, como por exemplo, indústria petroquímica, farmacêutica e alimentícia. A importância desse tipo de aço se deve a combinação de propriedades mecânicas aliadas a uma elevada resistência à corrosão [Lo *et al.* 2009]. Sua microestrutura é composta de duas fases: fase austenita e fase ferrita, em torno de 50% de cada.

A associação dos efeitos benéficos da microestrutura dos AID depende fortemente da temperatura de uso do material, sendo recomendada a sua aplicação em temperaturas inferiores a 300°C, evitando a fragilização que ocorre em 475°C [IACOVIELLO *et al.* 2005]. A partir desta temperatura acontece a precipitação de fases intermetálicas no material como, por exemplo, carbonetos, fases chi e sigma. [HANDBOOK OF STAINLESS STEELS; OTÁROLA e HOLLNER 2005, Lo *et al.* 2009]. Em estudo, [KASHIWAR *et al.* 2000] foram identificadas diversas fases de intermetálicos precipitadas em aço duplex 2205 após o material ser tratado termicamente a 700°C e tempos de 15 minutos a 6 horas, relatando a observação da fase chi, sigma e carbonetos. Além dessas fases já citadas, é possível a precipitação de outras como: nitretos, fase R, fase J [LO *et al.* 2009, KWANG *et al.* 1999].

A formação destas fases intermetálicas pode afetar drasticamente as propriedades mecânicas do material [WANG *et al.* 2013], reduzindo sua tenacidade e resistência ao impacto e também comprometendo o material frente à corrosão e deixando-o mais susceptível a corrosão sob tensão e corrosão intergranular. Pesquisadores [POHL *et al.* 2006, DENG *et al.* 2009] reportaram que as fases intermetálicas comprometem a resistência à corrosão do material, baixando o seu PRE (*Pitting Resistance Equivalent*), sendo assim, o material se torna mais susceptível à corrosão [POTGIETER *et al.* 2008].

A presença de fases intermetálicas causa danos no material, em suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, como já citado, e que muitas vezes só é verificado após a falha do componente e posterior análise das causas. É importante garantir que antes de entrar em operação, ou ainda durante paradas para inspeções periódicas, o material esteja isento de tais fases.

A inspeção de componentes e equipamentos fabricados neste material, antes de entrar em operação e as intervenções periódicas, são de grande importância como ferramenta de investigação para evitar falhas prematuras e até mesmo acidentes em campo.

A identificação das fases presentes no material, juntamente com a técnica de ultrassom convencional são importantes no processo de inspeção, uma vez que a velocidade sônica é dependente da microestrutura apresentada pelo componente [KRAUTKRÄMER 1983]. Mudanças na velocidade sonora podem significar que houve alteração do material, assim este deve ser analisado por técnicas complementares para verificar se o componente pode continuar em operação.

## 2. OBJETIVOS

O aço inoxidável duplex UNS S31803 foi tratado termicamente ao ar em temperatura de 780°C por tempos de 10 a 600 minutos. As modificações microestruturais propostas foram estudadas por:

- caracterização da presença das fases ferrita, austenita e intermetálicas por metalografia, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), medição do teor de ferrita através do ferritoscópio, Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Elétrons Retro-espalhados (*EBSD - Electron Backscatter Diffraction*), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);

- caracterização das propriedades mecânicas através de ensaios de tração, Charpy e tenacidade à fratura dinâmica ( $K_{Id}$ );

- avaliação do desempenho eletroquímico através das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em solução contendo íons cloreto, simulando o comportamento do material em meio marinho.

- inspeção pela técnica não destrutiva Ultrassom Convencional para verificar a modificação da velocidade sônica do material;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma breve revisão sobre os aços inoxidáveis duplex (AID) é apresentada neste capítulo, abordando os principais aspectos desta liga, como por exemplo suas fases, possíveis precipitados, propriedades mecânicas e seu comportamento frente a corrosão. Além disso, é abordado rapidamente o conceito de velocidade sônica.

#### 3.1 Aços Inoxidáveis Duplex

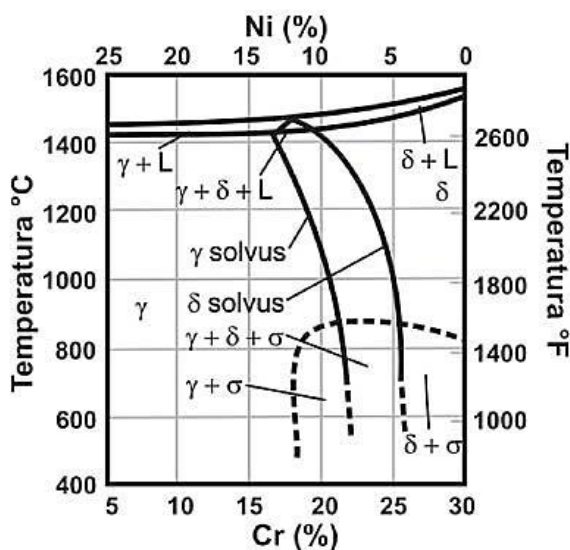
Os AID são ligas do sistema Fe-Cr-Ni, apresentando uma microestrutura bifásica formada pelas fases ferrita, (cúbica de corpo centrado) e austenita (cúbica de face centrada), de frações volumétricas praticamente iguais.

Devido a sua composição química e balanço de fases, os AID garantem boa resistência à corrosão sob tensão e intergranular [ASM 1990], além de boas propriedades mecânicas, o que proporciona uma redução significativa no peso dos componentes [DENG *et al.* 2009, MICHALSKA e SOZANSKA 2006].

Aços dessa família apresentam condutividade térmica maior do que os aços inoxidáveis austeníticos, que em conjunto com a baixa expansão térmica, os tornam bons materiais para uso em trocadores de calor. É magnético devido a quantidade de fase ferrita presente.

Existem várias composições para os AID, todos desenvolvidos para aplicações em ambientes mais severos, altas temperaturas e pressões, como por exemplo, ambiente marítimo, indústria petroquímica, de óleo e gás. [LIPPOLD e KOTECHI 2005]. A Figura 1 abaixo apresenta um diagrama pseudo-binário da liga Fe-Cr-Ni com teor de Fe fixado em 70%.

Figura 1 : Diagrama pseudo-binário da liga Fe-Cr-Ni, com teor de Fe fixado em 70%.



Fonte: [Lippold e Kotecki 2005]

Os aços AID solidificam completamente no campo da fase ferrita. Após, ocorre a transformação no estado sólido para a fase austenita. Esta transformação é reversível, de modo que para um aumento significativo da temperatura, por exemplo, de 1000°C a 1300°C, o teor da fase ferrita eleva no material [GUNN, 2003]. A fase austenita nucleia por volta de 1300°C e cresce primeiro nos contornos de grão da fase ferrita e, posteriormente, no interior dos grãos desta [PADILHA et al., 2006].

Para ganhar resistência à corrosão, os aços inoxidáveis recebem a adição de elementos de liga. Os mais importantes nesses aços são: Cr, Mo, N e W. A adição desses elementos é realizada dentro de níveis necessários para garantir as propriedades requeridas ao material e participam do cálculo do chamado índice equivalente de resistência ao pite (PRE) que classifica estes aços [ASM Speciality Handbook].

$$\text{PRE}_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \text{ ou ainda}$$

$$\text{PRE}_W = \%Cr + (3,3\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N$$

Cada liga possui seu PRE característico, sendo que o aço UNS S31803 possui PRE=35.

A Tabela 1 apresenta os principais AID comercialmente encontrados. Neste



trabalho, em especial, foi utilizado o aço S31803.

Tabela 1 : Principais AID comercialmente encontrados e suas composições químicas.

Nome comercial	Denominação UNS	Cr	Mo	Ni	N	Outros elementos	PRE*
SAF 2304	S32304	23	0,2	4	0,1	-	25
UR35N	S32304	23	0,2	4	0,1	-	25
3RE60	S31500	18,5	2,7	5	0,07	1,5 Si	29
UR 45	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
SAF 2205	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
2205	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
FALC 223	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
AF 22	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
VS 22	S31803	22	3	5,3	0,17	-	35
10RE51	S32900	25	1,5	4,5	-	-	30
DP3	S31260	25	3	6,5	0,16	0,5Cu,0,3W	37
UR52N	S32550	25	3	6,5	0,18	1,6Cu	38
FERRALIUM 255	S32550	25	3	6,5	0,18	1,6Cu	38
UR 47N	S32200	25	3	6,5	0,18	-	38
<b>ZERON 100</b>	<b>S32760</b>	<b>25</b>	<b>3,6</b>	<b>7</b>	<b>0,25</b>	<b>0,7Cu-0,7 W</b>	<b>41</b>
<b>UR52N+</b>	<b>S32550</b>	<b>25</b>	<b>3,8</b>	<b>6</b>	<b>0,26</b>	<b>1,5Cu</b>	<b>42</b>
<b>SAF 2507</b>	<b>S32750</b>	<b>25</b>	<b>3,8</b>	<b>7</b>	<b>0,27</b>	<b>-</b>	<b>42</b>

\*PRE : equivalente de resistência ao pite.

Fonte : [Nilsson 1992]

Além das fases características, os AID são suscetíveis a precipitação de fases prejudiciais ao seu desempenho. Devido a instabilidade da fase ferrita, muitos são os intermetálicos que podem precipitar nos aços AID no intervalo de 300°C a 1000°C. A fase ferrita decompõe-se segundo a reação eutetóide  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$  [CHO e LEE 2013], por isso o uso deste material deve ser restrito a aplicações nas quais a temperatura não exceda 300°C [ LO *et al.* , VORONENKO 1997].

### 3.1.1 Precipitação de Fases Intermetálicas nos AID.

Os aços AID podem apresentar a precipitação de fases intermetálicas quando expostos por certo tempo em determinadas temperaturas, que podem estar entre 300°C a 1000°C e ter como consequência a degradação de suas propriedades

mecânicas, além de perdas na sua resistência à corrosão, o que pode causar grandes problemas ao componente.

Além de carbonetos e nitretos, as principais fases intermetálicas possíveis de precipitar nos AID são a chi e sigma. Dentre todas as fases, a fase sigma é a mais prejudicial, interferindo negativamente na tenacidade e resistência à corrosão do material, pois a sua cinética de precipitação ocorre rapidamente se atingida a temperatura de precipitação, conforme indicada na Tabela 2.

Tabela 2 : Principais fases intermetálicas encontradas nos AID.

FASE	ESTRUTURA CRISTALINA	TEMP. DE PRECIPITAÇÃO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA			
			Fe	Cr	Ni	Mo
Nitreto	Hexagonal	550-1000	4,6	85,5	-	4,8
Carboneto	CFC	550-900	35	60	2	3
Sigma	tetragonal	650-1000	55	29	5	9
chi	cúbica	600-1000	54	25	3,5	13
$\alpha'$	CCC	600-1000	56,8	25,3	11,2	2,4

Fonte : Próprio autor

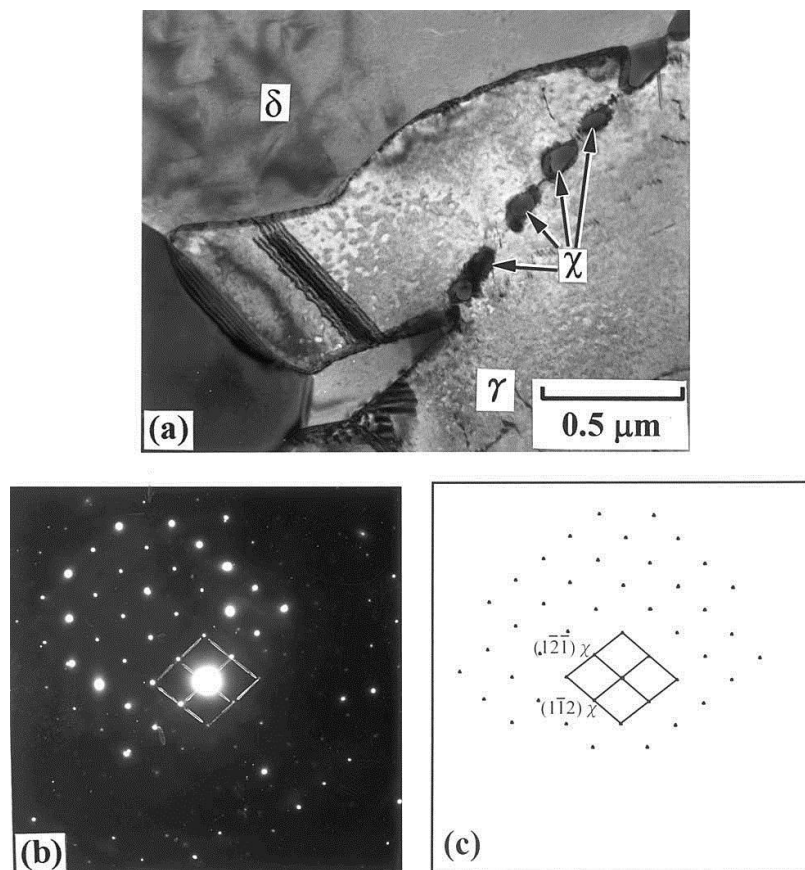
A fase chi possui estrutura cúbica ordenada, com composição  $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$  [SOLOMON e DEVINE, 1982] sendo rica em molibdênio. Conforme reportado em trabalho publicado [CHEN *et al* 2002], a fase chi precipita em contorno de grão da fase ferrita em função da decomposição desta fase, ocorrendo a difusão do elemento cromo, empobrecendo a fase ferrita deste elemento.

É uma fase que precipita em pequenas quantidades, devido à diferença de concentrações de Mo entre as fases chi e sigma, é possível via microscopia eletrônica de varredura identificar esta fase [GUNN, 2003], embora para muitos pesquisadores, apenas é garantida essa caracterização via Microscopia de Transmissão ou ainda DRX.

A Figura 2 mostra a morfologia da fase chi precipitada no aço SAE 2205, após tratamento térmico de 10 minutos a 750°C, através de Microscopia de Transmissão. A fase precipitada apresenta-se em pequenos pontos alinhados, em contorno de grão, aspecto característico da fase chi. Foi obtido o padrão de difração

da fase e realizada a indexação com o padrão simulado [CHEN *et al* 2002], uma das técnicas mais confiáveis de caracterização de fases.

Figura 2 : Morfologia da fase chi em AID.



Fonte : [CHEN *et al* 2002]

Temperaturas em torno de 600°C por tempo de 6 horas são suficientes para precipitá-la. Esta fase rapidamente se transforma na fase sigma, conforme relataram pesquisadores [THORVALDSSON *et al.*, 1984].

A fase sigma, por sua vez, possui microestrutura tetragonal com célula unitária composta de 32 átomos e sua cinética de precipitação é máxima em 950°C [GUNN, 1977] e é rica em elementos estabilizadores da fase ferrita (cromo, molibdênio e silício).

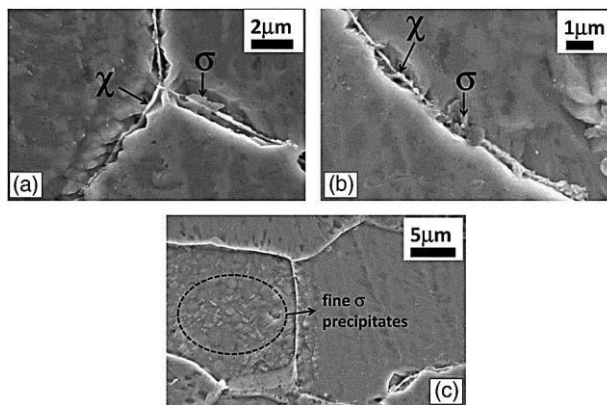
Esta fase foi detectada pela primeira vez por Bain e Griffiths em 1927, quando os autores estudaram o diagrama ternário Fe-Cr-Ni. A fase sigma apresenta elevada dureza (em torno de 940HV ou 68 HRC) e grande fragilidade, que comprometem as propriedades mecânicas do material e diminuem a resistência à

corrosão, pois sua precipitação promove o empobrecimento de cromo no entorno da matriz [MICHALSKA e SOZANSKA 2006].

Pesquisadores [KASHIWAR *et al.*, 2000] identificaram a presença das fases chi e sigma em AID SAE 2205 após tratamento térmico de solubilização a 1050°C e envelhecimento metalúrgico a 700°C por 6 horas, através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, conforme apresenta a Figura 3.

Em um trabalho publicado, pesquisadores [ESCRIBA *et al.* 2009] estudaram o efeito do tratamento térmico em aço UNS S31803 e reportaram a precipitação de fase chi em temperaturas de 700°C e 750°C, por tempos entre 1 e 8 horas. Em um estudo anterior, [CHEN *et al.* 2002] relataram a presença da mesma fase em temperaturas que variaram de 650°C a 900°C, com tempos de tratamento diversos que variaram de 5 minutos a 128 horas. A fase chi é instável e, com o aumento do tempo de exposição, esta deve transformar-se em fase sigma, a qual é mais rica em Cr e empobrecida de Mo quando comparada a fase chi.

Figura 3 : Intermetálicos no aço inoxidável duplex com envelhecimento metalúrgico.



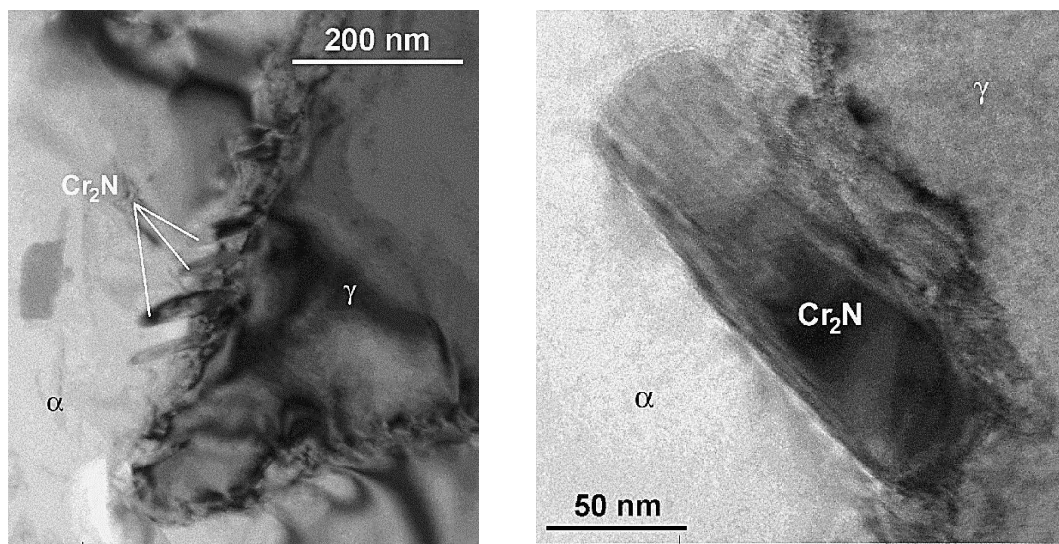
Fonte : [KASHIWAR *et al.*, 2000]

Outra fase causadora de danos no material é o nitreto de cromo. Conforme aumenta o conteúdo de nitrogênio adicionado na liga, a precipitação de nitretos de cromo  $\text{Cr}_2\text{N}$  ocorre com maior frequência. A Figura 4 apresenta nitretos de cromo presentes em AID.

O intervalo de temperatura mais propício à ocorrência de nitretos é entre 700°C e 900°C ou ainda durante o resfriamento em um tratamento de solubilização,

pois pode ocorrer neste caso à supersaturação de nitrogênio na fase ferrita durante o resfriamento, propiciando a precipitação intragranular nesta fase. Já o nitreto cúbico  $\text{Cr}_2\text{N}$  é muito raro nos aços inoxidáveis duplex.

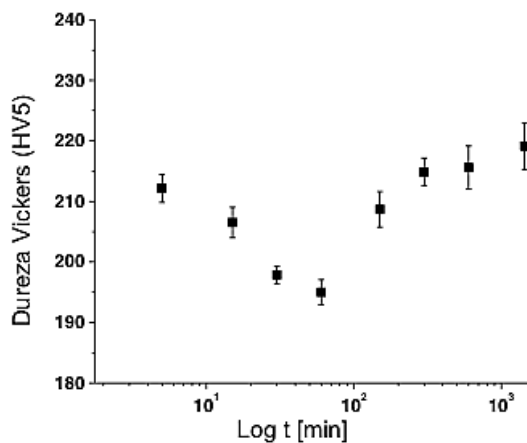
Figura 4 : Nitretos de cromo em AID.



Fonte : [Ramirez *et al* 2003]

Em um trabalho no tema, pesquisadores [REIS *et al* 2012 ] reportaram que para tratamento térmico de até 300 minutos houve queda no valor de dureza do material (UNS S 32304) e aumento da mesma acima deste tempo, conforme a Figura 5. Tal comportamento pode estar vinculado à difusão do nitrogênio na fase austenita e cromo na fase ferrita para as interfaces dos grãos. Realizada a análise dos precipitados no material, foi verificada a presença de nitretos de cromo.

Figura 5 : Valores de dureza do aço AID x tempo de tratamento térmico.



Fonte : [REIS *et al* 2012]

A austenita secundária pode se formar no material por diferentes mecanismos que dependem da temperatura. Entre 700 – 900° C a austenita secundária formada é mais pobre em Cr, Mo e N do que a austenita original, causando uma queda bem considerável na resistência à corrosão do material. [VILLANUEVA et. al., 2006; RIBEIRO e SANTOS, 2009; MAGNABOSCO, 2009].

### 3.1.2 Propriedades Mecânicas nos AID's

Os AID apresentam boas propriedades mecânicas, com elevados limites de resistência e tenacidade, valores significativos de energia absorvida em ensaio Charpy, além de baixas temperaturas de transição dúctil-frágil. Essas propriedades são associadas à contribuição individual das fases presentes no material, sendo a fase ferrita responsável pela boa resistência ao escoamento e a fase austenita que colabora com o aumento do limite de resistência devido a taxa de encruamento e, ainda, diversas características do material, como por exemplo, pequeno tamanho de grão final, presença de nitrogênio, baixo teor de carbono, entre outras. O valor da ductilidade dos AID está entre os inoxidáveis ferríticos e austeníticos

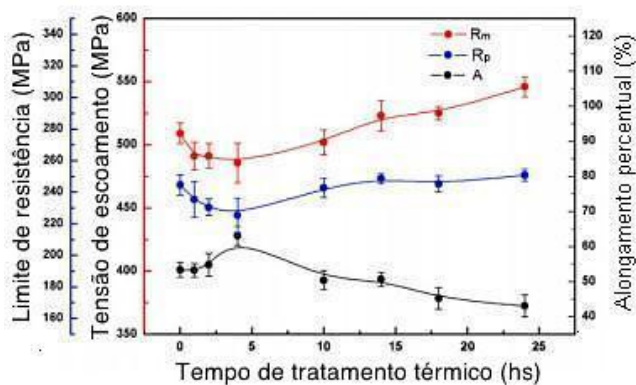
As propriedades mecânicas podem rapidamente modificar quando as fases intermetálicas citadas estão presentes no material, perdendo tenacidade e ductilidade [LA VECCHIA *et al.*, 1994]. Em trabalho publicado [CHEN *et al* 2002] foi observada a diminuição na energia absorvida devido a presença de fases intermetálicas formadas entre 400°C e 900°C, comprometendo a tenacidade do aço duplex.

Pesquisadores reportaram que o comportamento do aço inoxidável duplex a temperaturas elevadas (de 900°C a 1000°C) depende grandemente da microestrutura inicial e seu histórico termomecânico [BALANCIN *et al.*, 2000].

Em um trabalho [WANG *et al.*, 2013] sobre o aço Z3CN20.09 CDSS tratado termicamente a 700°C, pesquisadores reportaram que a tensão de escoamento e o limite de resistência decrescem significativamente quando o tempo de tratamento é

próximo de 4 horas. O alongamento comportou-se de modo contrário, aumentando seu valor para o mesmo tempo de tratamento. Esse comportamento é apresentado na Figura 6, onde  $R_m$  é a tensão de escoamento,  $R_p$  é o limite de resistência e  $A$  é o alongamento.

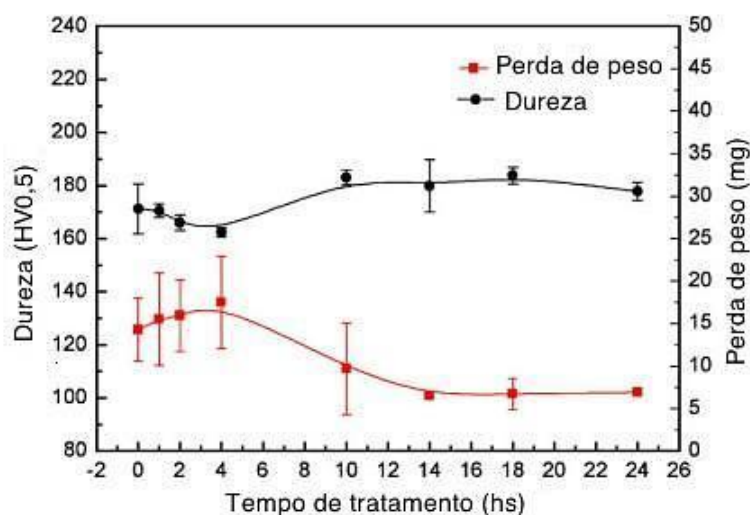
Figura 6 : Comportamento mecânico do aço Z3CN20.09 CDSS tratado termicamente a 700°C.



Fonte : [WANG *et al.*, 2013]

Ainda no mesmo trabalho, a dureza do material variou, ocorrendo uma pequena queda na condição de aproximadamente 260 minutos, conforme a Figura 7. Segundo os autores, o material apresentava a fase intermetálica sigma.

Figura 7 : Valores de dureza x tempo de tratamento do material.

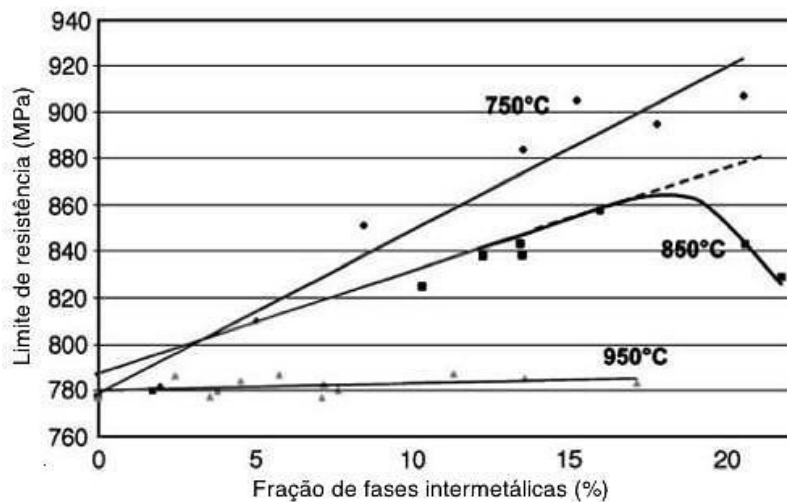


Fonte [WANG *et al.*, 2013]

Em outro trabalho [POHL *et al.* 2007], pesquisadores analisaram e compararam o limite de resistência do AID UNS S31803, envelhecido em três diferentes temperaturas de tratamento, conforme a Figura 8 e verificaram que em

amostras tratadas a 850°C, apresentando aproximadamente 20% de fases intermetálicas, sofreram queda no valor do limite de resistência.

Figura 8 : Limite de resistência do material em função da fração de fases intermetálicas.

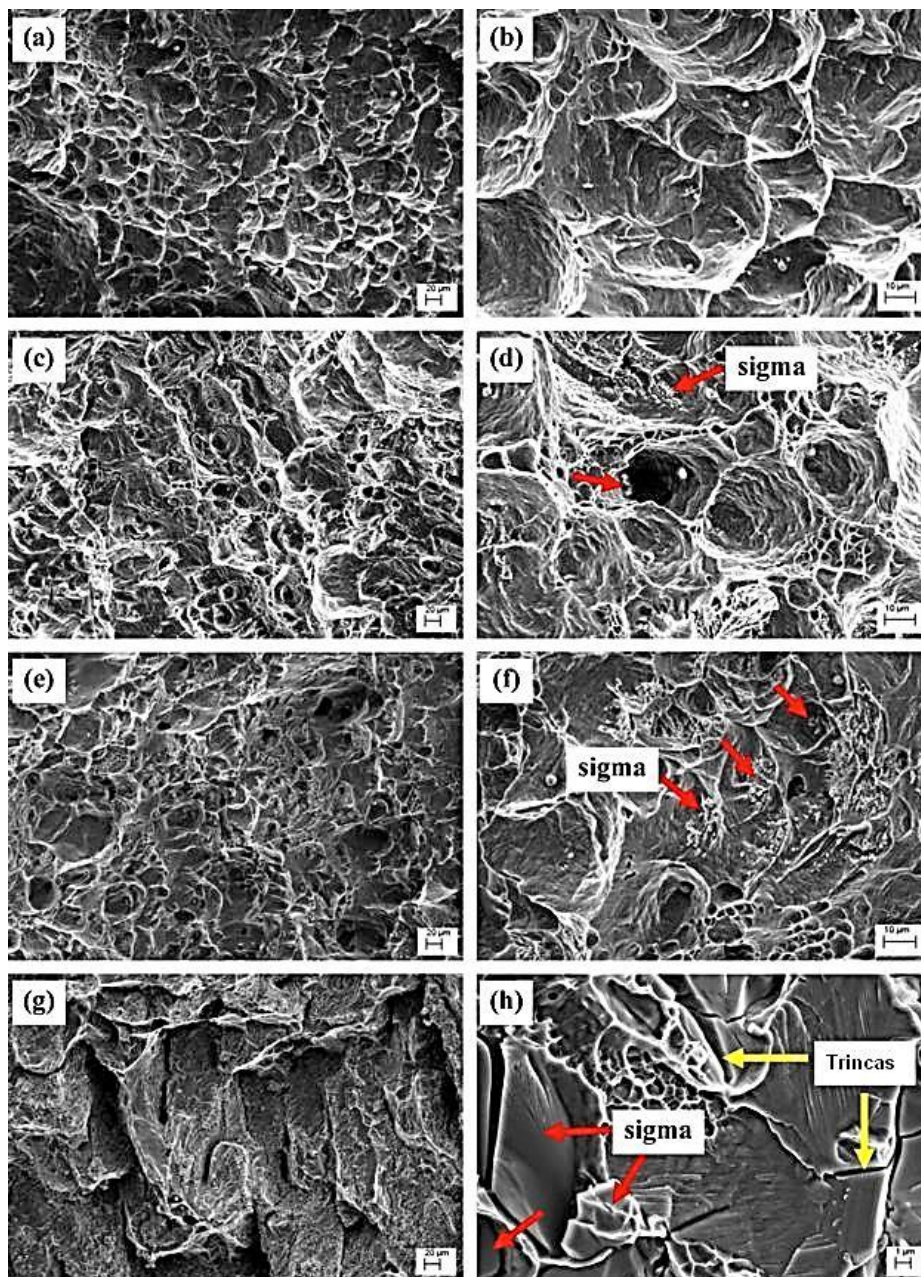


Fonte: [POHL *et al.* 2007]

Em trabalho com o mesmo aço [WANG *et al.* 2013], pesquisadores reportaram que na presença de fases intermetálicas, o modo de fratura do material que inicialmente era dúctil com presença de dimples, conforme a Figura 9 (a-f), vai modificando conforme aumenta a quantidade de fases intermetálicas e o modo de fratura passa a ser frágil, apresentando clivagem.



Figura 9 : Aspecto das fraturas após ensaio de impacto. Amostras com diferentes quantidades de fases intermetálicas.



Fonte : [WANG et al 2013]

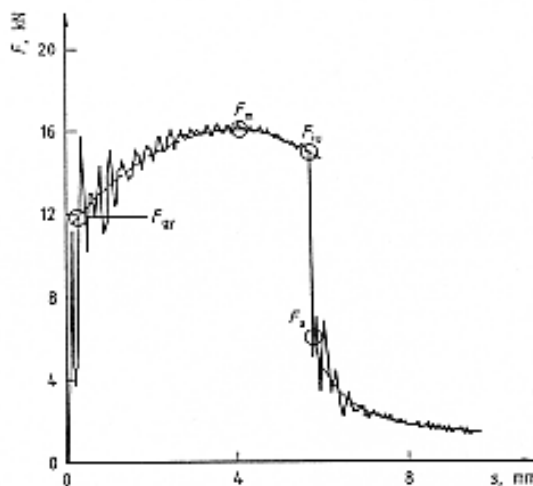
### 3.1.3 Ensaio de Charpy Instrumentado

Para obter maiores informações sobre o material no momento do impacto, o ensaio Charpy pode ser instrumentado. Sendo assim, é permitido o monitoramento da força-tempo de deformação e fratura na qual o material está submetido.

A instrumentação adicional ao equipamento mais usada é a aplicação de extensômetros elétricos no martelo pendular, sendo de baixo custo e simples funcionamento. A Figura 10 apresenta um gráfico obtido em um equipamento de ensaio de impacto instrumentado.

Os aços AID apresentam, no geral, boa resistência ao impacto, garantida pela sua microestrutura formada pelas fases ferrita e austenita. Porém, essa propriedade não se mantém quando ocorre a precipitação de fases intermetálicas no material. [BORVIK *et al* 2010].

Figura 10 : Gráfico típico obtido de um equipamento de ensaio de impacto instrumentado.



Fonte: [International Standard Steel 14.556, 2000]

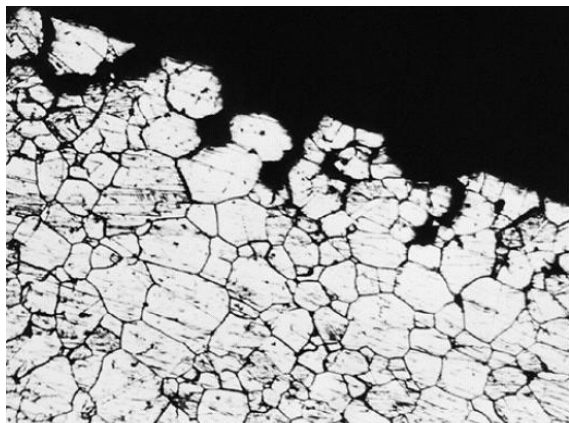
### 3.1.4 Resistência à Corrosão

O estudo da resistência à corrosão abrange o conhecimento da microestrutura do material e seu comportamento eletroquímico quando exposto a diferentes meios corrosivos. A degradação do material causada por esta interação físico-química entre o material e o meio pode torná-lo inadequado para o seu uso [GENTIL 2003].

Os AID possuem excelente resistência à corrosão generalizada, além de grande resistência à corrosão intergranular associado ao baixo teor de carbono. O cromo possui alta velocidade de difusão e pode provocar precipitados em contorno

de grão ou interface ferrita/austenita, causando corrosão intergranular e sensitização. [GENTIL 2003]. A Figura 11 apresenta o material deteriorado devido à corrosão intergranular.

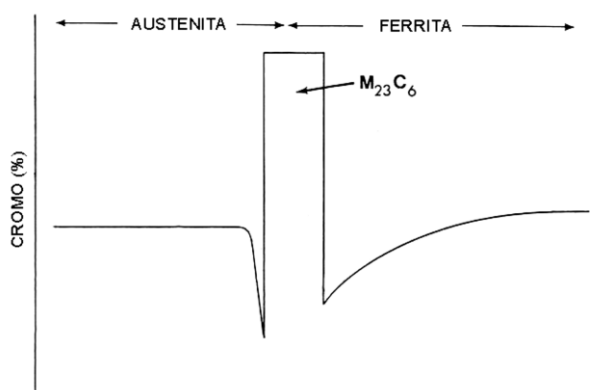
Figura 11 : Corrosão intergranular no aço.



Fonte : [GENTIL 2003]

Na presença das fases intermetálicas, que são ricas em elementos de liga do material, este fica mais susceptível à corrosão, perdendo suas características de proteção. Pesquisadores [DENG *et al.* 2009] relataram a perda de resistência à corrosão, principalmente localizada, devido a precipitação destes intermetálicos, especialmente em contorno de grão. Com a presença destas fases, as zonas adjacentes aos precipitados ficam empobrecidas de elementos como o cromo e níquel. A Figura 12 mostra um perfil de teor de Cr na interface entre as fases originais do material (austenita e ferrita) e o carboneto precipitado.

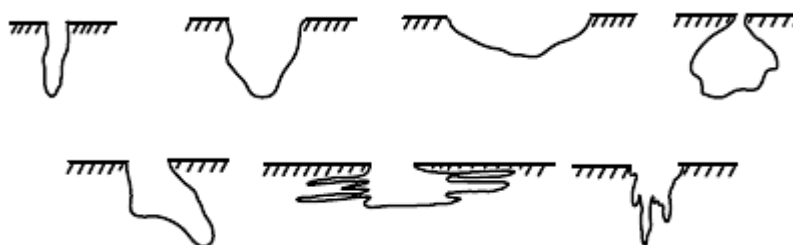
Figura 12: Perfil de cromo esquemático na interface ferrita/austenita, onde ocorreu a precipitação de carboneto  $M_{23}C_6$ .



Fonte : [SOLOMON e DEVINE, 1982].

A forma de corrosão mais temida nos AID é a corrosão por pite, por ser um ataque localizado, pois pode causar falhas como corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio. A quebra da película passiva é o início do problema e ocorre em regiões nas quais o material apresenta defeitos ou discontinuidades, como contornos de grão, discordâncias, interfaces, inclusões e precipitados. A Figura 13 apresenta as principais morfologias dos pites nos aços.

Figura 13 : Principais morfologias encontradas dos pites em aços.



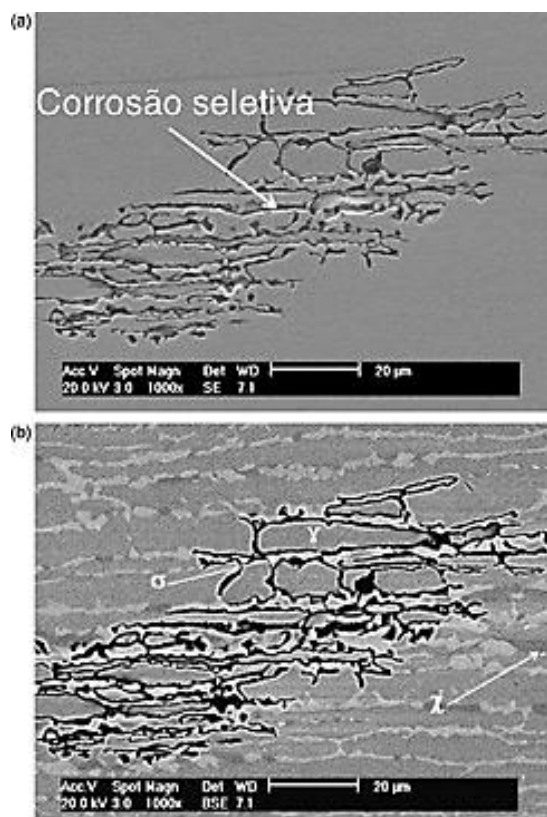
Fonte – [Gentil 2003]

Quando ocorre a precipitação de fases ricas em cromo (como a  $\sigma$ ), inevitavelmente ocorrem regiões empobrecidas neste elemento e isso é fator determinante na perda de resistência à formação de pites. Pesquisadores reportaram [ADHE *et al.* 1996] que a presença de uma região empobrecida em cromo e molibdênio associada a precipitação da fase sigma, leva a redução da resistência à corrosão por pite. Ainda com relação à perda de resistência à corrosão, pesquisadores [ELSHAWESH *et al.* 1998], trabalhando com o aço 22%Cr-5%Ni-3,2%Mo-0,16%N, envelhecido a 850°C por até 2 horas, confirmam a observação da presença de fase sigma, em frações volumétricas crescentes, aumentando a susceptibilidade à corrosão por pite do aço duplex em questão em solução 0,6 M NaCl [TSHAI e CHEN, 2000].

As amostras foram tratadas a 850°C por tempos que variaram de 20 minutos a 48 horas. [DENG *et al.* 2009]. A amostra tratada por 8 horas depois de submetida a ensaio de corrosão foi analisada em MEV e foi constatado que na região do entorno das fases intermetálicas precipitadas ocorreu corrosão por pite (Figura 14).

Figura 14 : Superfície da amostra após ensaio de corrosão, apresentando danos.

Fonte : [DENG et al 2009]



Quando o material sofre a ação combinada de tensões residuais ou aplicadas e a ação do meio corrosivo, pode ocorrer corrosão sob tensão, ocasionando fratura em um tempo muito menor do que a soma das ações isoladas de cada fenômeno. Mesmo sendo susceptível à corrosão sob tensão em ambientes que contenham cloro, componentes feitos com esse aço possuem bons resultados em serviço.

### 3.1.5 Polarização Potenciodinâmica

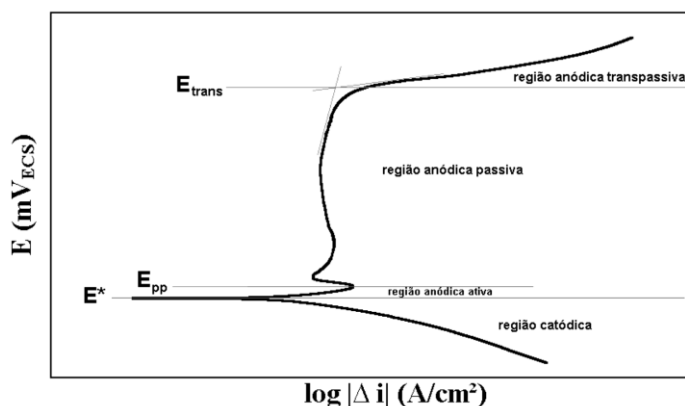
A polarização potenciodinâmica é a técnica usada para obtenção da curva de polarização do material. A varredura inicia ou no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto), que é estabelecido quando o material é imerso na solução, ou em potenciais nos quais predominam as reações catódicas, com valores menores que o potencial de corrosão.

Os AID em presença de oxigênio formam uma camada, conhecida como película passiva (ou filme passivo), constituída principalmente por óxido de cromo

( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), de grande aderência à superfície, alta resistividade elétrica e praticamente livre de porosidades, que garante ao material elevada resistência à corrosão em diversos meios corrosivos. Caso essa camada seja rompida, a mesma se regenera espontaneamente. A sua estabilidade depende diretamente dos elementos de liga adicionados.

A Figura 15 abaixo mostra uma curva de polarização do aço inoxidável em meio ácido. São observadas regiões catódica e anódica, sendo esta ainda subdividida em ativa, passiva e transpassiva.

Figura 15 : Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido.  $E^*$ : potencial de corrosão.  $E_{pp}$ : potencial de início da passivação.  $E_{trans}$ : potencial de início da região anódica transpassiva.



Fonte: [MAGNABOSCO 2001]

Na parte catódica (potenciais abaixo do potencial de corrosão  $E^*$ ), a taxa de dissolução do metal é baixa, pois predominam as reações catódicas. Aumentando o potencial, ocorre reversão de corrente no potencial de corrosão e inicia a parte anódica da curva. Esta parte da curva representa a faixa de potencial na qual é possível a ocorrência de dissolução anódica (corrosão) do metal e ainda reações de interface metal/solução. Na parte anódica ativa, a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, característico da dissolução anódica do metal. Ao atingir um certo valor de corrente e devido a formação de películas aderentes, ocorre a redução da densidade de corrente, dando início a região anódica passiva, onde para aços inoxidáveis apresenta baixa densidade de corrente e praticamente nenhuma corrosão. Esta parte tem seu início no potencial  $E_{pp}$ , devido a formação da película passiva.

Com o aumento do potencial, ocorre o início da região anódica transpassiva. Ocorre nesse momento o aumento da densidade de corrente, provocando a desestabilização da película, e atinge-se o  $E_{trans}$ .

A microestrutura possui papel fundamental com relação aos valores obtidos na curva de polarização potenciodinâmica e o comportamento da película passiva. Mesmo apresentando ótima propriedade de proteção ao material, a película pode sofrer danos e, por consequência, o material sofrer devido à corrosão [SEDRIKS 1986].

Quando em contato com íons agressivos o potencial de pite ( $E_{pite}$ ) estará em um valor abaixo do potencial  $E_{trans}$ , e com isso, quanto maior o potencial de pite, maior a resistência do material à formação de pites.

Com o objetivo de apresentar a influência da fase sigma em curvas de polarização potenciodinâmicas, um trabalho foi conduzido com amostras de aço SAF 2205 em solução 10%  $H_2SO_4$ , apresentando os valores de  $E^*$  e  $E_{trans}$  em função do teor de fase sigma presente. Os resultados (Tabela 3) mostram que ocorre redução no potencial de corrosão em função do aumento do teor da fase sigma precipitada e que o potencial  $E_{trans}$  quase não sofre alteração.

Tabela 3 : Potencial de corrosão ( $E^*$ ) e potencial de início da região transpassiva ( $E_{trans}$ ) do aço SAF 2205 em solução 10%  $H_2SO_4$  em função da fração volumétrica de sigma

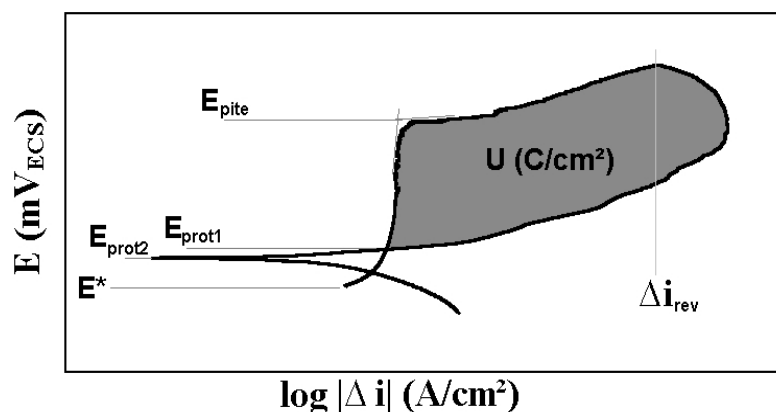
sigma(%vol)	$E^*$ (mVECS)	$E_{trans}$ (mVECS)
0	299	1050
6	289	1033
13	195	1023
17	112	1017
21	78	1067

Fonte: [POTGIETER, 1992].

Para avaliar o comportamento do material frente a corrosão localizada ou por pite, estuda-se a curva de polarização potenciodinâmica cíclica, na qual o potencial é elevado até atingir determinada densidade de corrente, sendo que deste ponto em

diante a varredura de potencial é realizada no sentido inverso, conforme ilustra a Figura 16.

Figura 16 : Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto.  $E^*$ : potencial de corrosão.  $E_{prot1}$  e  $2$ : potencial de proteção.  $E_{pite}$ : potencial de pite.  $\Delta i_{rev}$ : densidade de corrente de reversão.



Fonte : [MAGNABOSCO 2001].

A resistência do material ao pite é representada pelo potencial de pite ( $E_{pite}$ ), que quando é atingido, faz com que a densidade de corrente aumente até assumir o valor da densidade de corrente de reversão  $\Delta i_{rev}$ , na qual a varredura de potencial é revertida para o sentido catódico. Quando a curva descendente cruza a curva original, temos o valor de potencial de proteção ( $E_{prot1}$ ) abaixo do qual não ocorre degradação da película passiva, estando o material protegido. O valor de potencial no qual ocorre a reversão da corrente para valores catódicos ( $E_{prot2}$ ) é também chamado por autores de potencial de proteção do material, visto que também não ocorre neste ponto quebra da película passiva.

A área do gráfico gerada corresponde ao trabalho elétrico ( $U$ ) disposto para a repassivação do pite formado. Sendo assim, quanto maior o trabalho elétrico, menor a resistência do material ao surgimento de pites.

### 3.2 Difração de Raios-X

Quando uma partícula altamente energética é acelerada e incide em um obstáculo ou é desacelerada muito rapidamente ocorre a geração de raios-x. Segundo



a teoria do eletromagnetismo, toda a carga acelerada produz radiação eletromagnética. De acordo com a energia perdida pela partícula, dá-se o comprimento de onda ( $\lambda$ ). Quanto maior a perda de energia pela partícula, maior será a frequência da radiação emitida e menor o comprimento de onda, de acordo com a equação 1:

$$\lambda = \frac{1,24.103}{V}$$

Onde  $\lambda$  é dado em nanômetros e  $V$  é a diferença de potencial aplicado ao tubo de raios-x em volts.

A difração de raios-x é uma técnica consolidada para caracterização de fases presentes no material, através de seus picos característicos, relacionados com os parâmetros de rede de cada uma dessas fases [CULLITY 1959].

Raios-x são radiações eletromagnéticas com energias que vão desde 100eV a 1000KeV. A radiação pode se espalhar de modo elástico ou inelástico no material, conforme a interação com a partícula. Se ocorrer espalhamento elástico, a energia de radiação espalhada é igual a energia de radiação incidente. Para que ocorra difração é preciso que o espalhamento seja elástico.

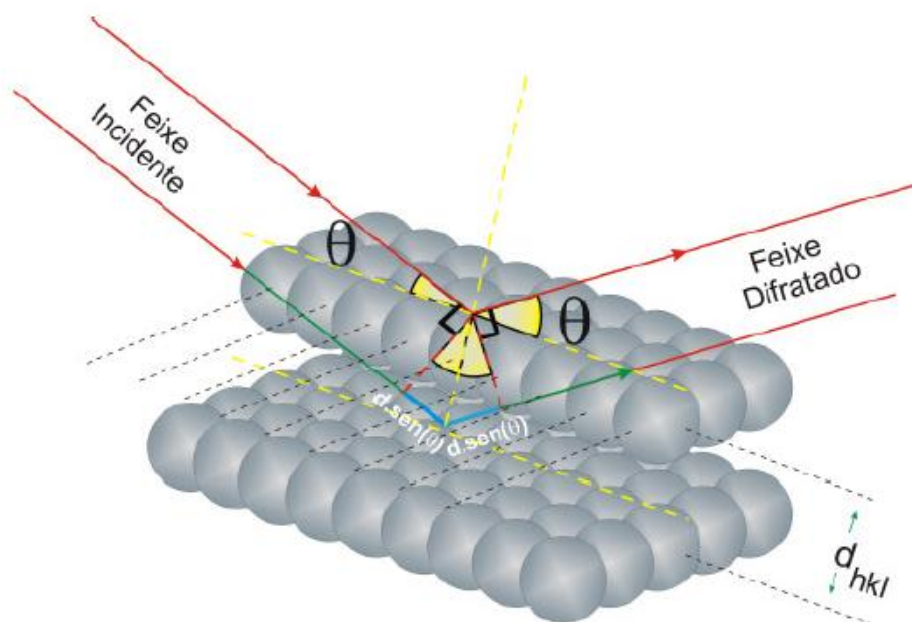
Conforme mostra a Figura 17, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão para uma família de planos de átomos [GOMES 2010].

Os planos atômicos são representados pelos índices de Miller, apresentados por índices (hkl), apresentando uma distância  $d_{hkl}$  entre os planos dada pela Lei de Bragg segundo a Equação 2:

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

Sendo:  $\theta$  o ângulo de incidência,  $n$  um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação e o ângulo  $\theta$ , medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. Dessa forma, há a formação de picos característicos das posições dos átomos no cristal sempre que a equação acima for satisfeita. Cada fase no material apresentará seu pico característico para o material analisado.

Figura 17 : Feixe incidente e sua interação na matéria.



Fonte: [GOMES 2010]

### 3.3 Técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados – EBSD

Os padrões de difração dos materiais são estudados há muitos anos, pois ajudam na caracterização dos mesmos. Com o desenvolvimento da técnica, tornou-se possível realizar uma varredura automática da superfície da amostra (ou área da superfície selecionada) e assim gerar um mapa de orientação (ou mapa EBSD).

A técnica de EBSD é muito usada para relacionar microestrutura e cristalografia. A grande vantagem dessa técnica está no fato de que é possível definir precisamente e obter informação do contorno de grão do material.

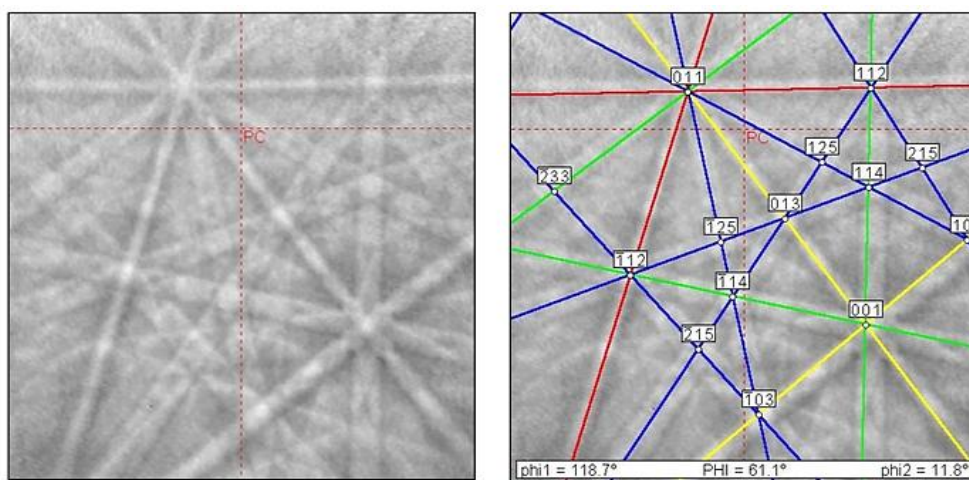
Por EBSD é possível obter texturas de regiões amplas ou selecionadas, além das informações sobre o tamanho e forma do grão e a não orientação dos subgrãos na textura.

Utilizando-se uma câmera CCD e um sistema de processamento de imagens, é possível criar um mapa de orientação de uma área da superfície pré-selecionada. Os padrões de difração adquiridos serão transformados após algumas operações em linhas de Kikuchi, que mostram-se bem definidas, se assim se apresentarem os

cristais no material e se o preparo dessa superfície for eficiente. A Figura 18 apresenta as linhas de Kikuchi antes e após a indexação.

A indexação das linhas dos padrões de Kikuchi é realizada através das relações geométricas entre ângulos, largura das bandas das linhas e parâmetros instrumentais. O software adquire as imagens, processa, realiza um background extraíndo ruídos e realiza a interpretação.

Figura 18 : Linhas de Kikuchi.



Fonte : [LOW 2006]

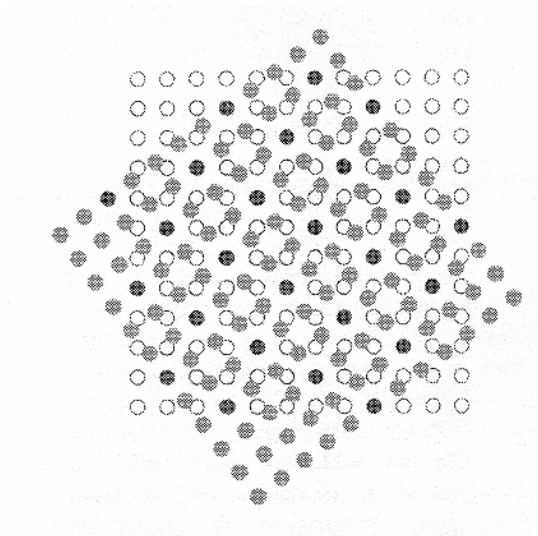
Se for selecionada uma área específica, é possível analisar a orientação de grãos individuais e maiores que 0,2 $\mu$ m, obtendo-se a orientação de cada grão (microtextura) e a relação entre os grãos vizinhos (mesotextura).

Quando o contorno de grão do material é detectado, a relação angular entre os cristais que o formam é realizada com facilidade, já que se sabe das orientações de cada cristal [SCHWARTZ 2000].

De posse dos dados de EBSD é possível também analisar o caráter do contorno (baixo se  $<15^\circ$  ou alto se  $>15^\circ$ ). Sendo assim, os contornos de grão foram classificados com base a critérios geométricos de espaçamento entre planos e planos da rede paralelos ao seu contorno, densidade planar de sítios de coincidência e densidade volumétrica de sítios de coincidência (*coincidence site lattice, CLS*)  $\Sigma$ . A Figura 19 apresenta redes cristalinas vizinhas que interagem formando contorno de  $\Sigma=5$ .

Figura 19 : Representação de duas redes cristalinas. Em destaque os sítios de coincidência.

Fonte : [LOW 2006]



### Sítios de Coincidência

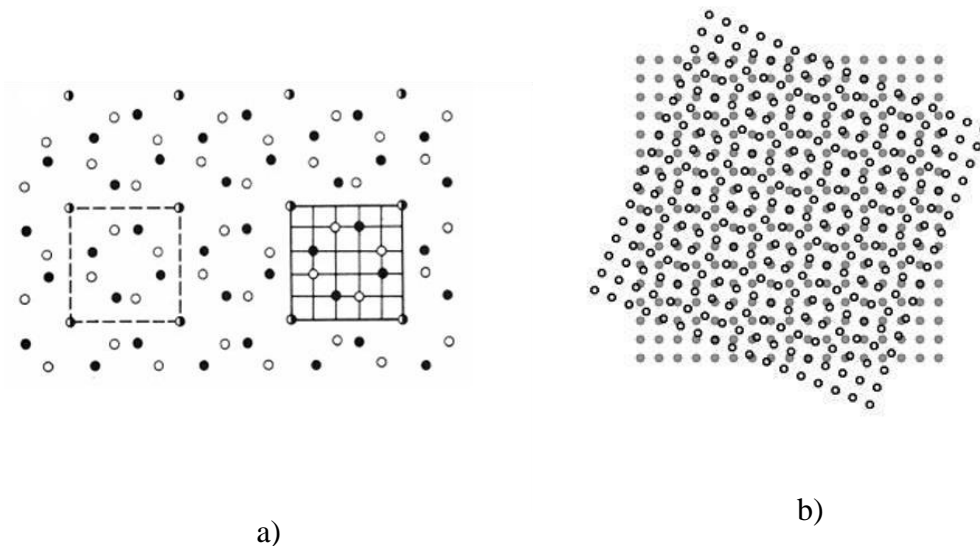
Considerando certos ângulos de desorientação da rede, ocorrem encontros de pontos pertencentes a cada rede formando assim o sítio de coincidência (CSL). Esses sítios são classificados por números ímpares chamados de sigma ( $\Sigma$ ). Quanto menor o valor de  $\Sigma$ , maior o ordenamento do contorno de grão do material. A Figura 20 apresenta contornos de grãos em uma rede onde os sítios de coincidência estão evidenciados.

Para materiais laminados, esta técnica permite avaliar a textura ao longo do material, que pode sofrer variação nas diferentes direções de laminação, ou ainda gerar fibras características do processo (textura de laminação).

Muitas são as análises possíveis de se realizar com a técnica de EBSD, porém neste trabalho, analisou-se CLS e orientação dos grãos para todas as amostras tratadas termicamente.

Figura 20 : a) Representação de contornos CFC  $\Sigma=5$ . É possível verificar que a cada cinco pontos (semi-cheios), um ponto é comum a ambas as redes (pontos pretos e brancos).

b) Contorno de  $\Sigma=13$ .



Fonte : [LOW 2006]

### 3.4 Caracterização e Inspeção de Materiais por Ultrassom

A caracterização e inspeção dos materiais com o uso de técnicas não destrutivas é importante para a averiguação do material em campo, verificando suas condições operacionais e integridade, a fim de prevenir falhas em serviço. Um defeito que precede a falha pode ser apontado por esta inspeção, havendo posteriormente a necessidade de recálculos sobre a condição de operação do componente e/ou sua vida remanescente. Caso já tenha ocorrido falha, esta pode ser caracterizada com respeito à localização, forma e dimensão.

A técnica não destrutiva de ultrassom é muito usada na indústria, pois é sensível a heterogeneidades apresentadas pelo material como, por exemplo, trincas e microtrincas, inclusões, precipitados, porosidades, podendo caracterizá-las devido à interação do feixe sônico com a microestrutura [KRÜGER 2000].

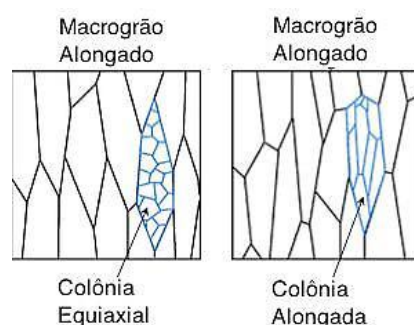
A intensidade da onda ultrassônica diminui com a distância da sua fonte de emissão, além de sofrer perdas pelo seu caminho de propagação. Estas perdas podem ser atribuídas a mecanismos de difração, reflexão e absorção [PANDEY 2010].

A atenuação é causada por perda da energia do som quando o feixe está passando pelo material. A intensidade do feixe recebida pelo transdutor é significativamente menor que a intensidade inicial transmitida. Segundo pesquisadores, ocorrem perdas por efeitos de interferência e reflexões [BARELLA *et al* 2014].

Pesquisadores [Thompson *et al* 2007] estudaram a variação da velocidade sônica para diversos materiais, criando modelos para justificar os fenômenos de atenuação ocorridos (Figura 21) Para materiais com microestrutura semelhante ao aço duplex, foi reportado que existem diferentes fenômenos que causam perdas ao feixe sônico, e que existe diferença quando se trata de um material com grãos alongados ou grãos chamados por eles de equiaxiais.

De acordo com os autores, a imagem à esquerda apresenta menor perda do feixe (menor atenuação), já que o caminho percorrido pelo feixe dentro de cada grão é menor, comparado com o material da imagem à direita. Neste o feixe percorre uma maior distância dentro do grão e, conseqüentemente, com maior perda em sua intensidade ( maior atenuação).

Figura 21 : Representação de uma microestrutura cristalina com diferente morfologia de grãos.



Fonte : [Thompson 2007]

### 3.4.1 Velocidade Sônica e o Método Pulso-Eco

O som é uma onda mecânica que se propaga em todos os meios, exceto no vácuo. Na área da metalurgia, existem vários métodos para verificar a velocidade do

som, sendo o pulso-eco o método mais usado, onde um feixe sônico é emitido e refletido pelo refletor cuja distância se deseja verificar. Conhecendo a velocidade do som no meio onde o mesmo se propaga é possível calcular a distância entre o emissor e o refletor. Ou ainda, se a distância entre emissor e refletor for conhecida, a velocidade sônica pode ser obtida [KRAUTKRÄMER 1983].

Para o método do pulso-eco são necessários dispositivos básicos: um transdutor com cristal piezoelétrico, que emite e recebe as ondas ultrassônicas que se propagam pelo material e um equipamento de ultrassom capaz de emitir o pulso, receber o eco e amplificá-lo.

### 3.4.2 Transdutores

Os transdutores podem ser classificados em normais, quando o feixe sônico incide ortogonalmente na superfície a ser inspecionada, ou angulares quando existe um ângulo de incidência do feixe com relação ao material avaliado. Outra classificação para os transdutores é pelo número de cristais que apresenta, podendo ser monocristal, duplo-cristal ou phased-array. Ainda como classificação, os transdutores podem ser de contato, quando entram em contato diretamente com o material a ser inspecionado, utilizando algum tipo de acoplante que comumente é vaselina ou metil celulose, ou imersão, que podem trabalhar em qualquer meio líquido, sendo que a água é o mais utilizado. [BRAGA 2009]

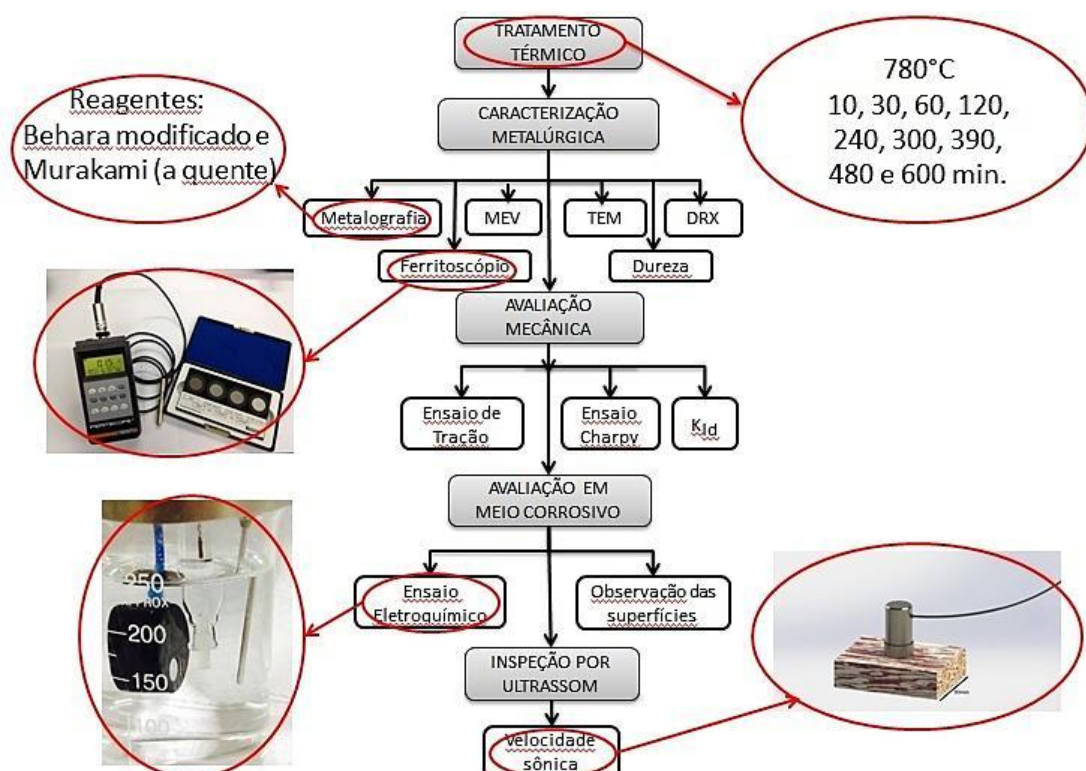
Para este trabalho, foram utilizados transdutores de contato duplo-cristal de frequência igual a 4MHz, de acordo com a espessura do material analisado.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi proposto o tratamento térmico de envelhecimento em um aço duplex UNS S31803 em 780°C, que é a temperatura em torno da qual propicia a precipitação de fases intermetálicas chi ( $\chi$ ) e sigma ( $\sigma$ ). O tratamento térmico foi realizado em tempos que variam de 10 a 600 minutos com a finalidade de precipitar diferentes teores das fases de interesse. Diversas técnicas serão realizadas para identificar as fases presentes e suas morfologias, avaliar o comportamento mecânico e eletroquímico do material.

O organograma (Figura 22) mostra de forma esquemática como foi organizada a metodologia do trabalho. No entanto, em algumas análises foram trabalhadas somente algumas condições de tratamento térmico, conforme será descrito na sequência.

Figura 22 – Organograma sobre a metodologia adotada.





#### 4.1 Material

Amostras do aço UNS S31803 em chapa laminada de espessura 12mm foram fornecidas juntamente com a composição química do material, de acordo com a Tabela 4:

Tabela 4 - Composição química do aço UNS S31803 utilizado.

Elemento	C	Cr	Mn	Mo	N	Ni	P	S	Si	Al
% peso	0,0240	22,14	1,79	3,38	0,17	5,11	0,02	0,0005	0,55	0,018

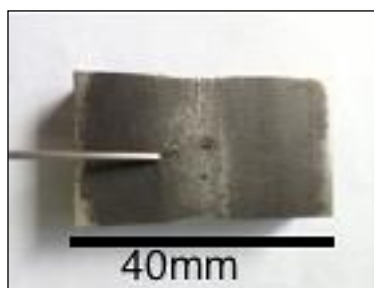
Fonte : Próprio autor.

#### 4.2 Tratamento Térmico

Amostras de 40x30x12mm foram tratadas termicamente para induzir a precipitação de fases intermetálicas. Foi utilizado um forno da marca Sanchis, ajustado na temperatura de 780<sup>o</sup>C, por diferentes tempos de envelhecimento com posterior resfriamento em água. Termopares foram usados na superfície das amostras para garantir que a temperatura desejada foi atingida e mantida, conforme a Figura 23. Os tempos de tratamentos estabelecidos foram: 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 390, 480 e 600 minutos. Uma das curvas de monitoramento da temperatura é apresentada na Figura 24.

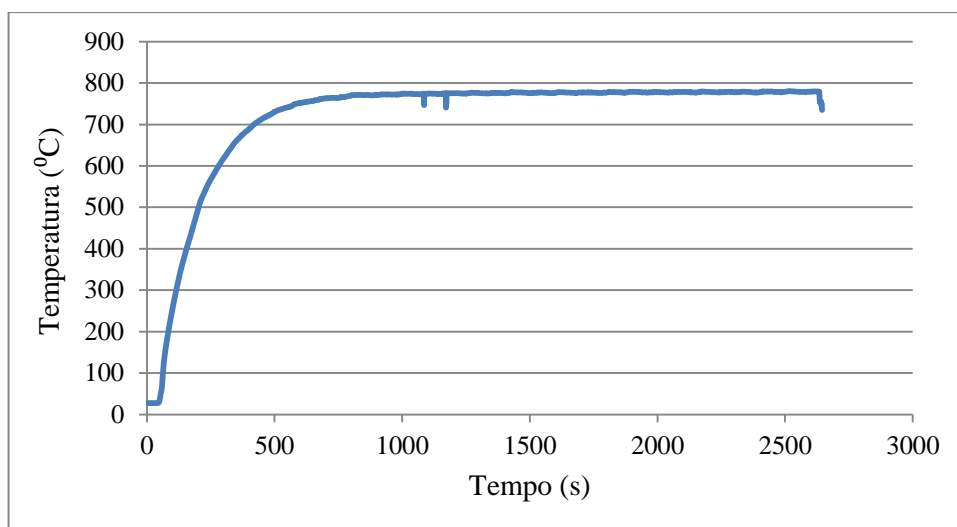
A temperatura foi escolhida em função do diagrama de fases, sendo uma temperatura próxima ao extremo esquerdo da curva, com a intenção de propiciar a precipitação de fases intermetálicas desde pequenas a grandes quantidades, para isso expondo o material a esta mesma temperatura durante tempos maiores.

Figura 23 : Termopar na superfície da amostra.



Fonte: Próprio autor.

Figura 24 : Curva de temperatura versus tempo adquirida com termopar.



Fonte: Próprio autor

#### 4.3 Metalografia

Para realizar a metalografia foi selecionado um ataque químico por imersão, chamado de Behara modificado (20ml ácido clorídrico, 80ml água destilada, 2g de bifluoreto de amônio e 1g de metabissulfito de potássio). O ataque colore a superfície, revelando as diferentes fases presentes no material, incluindo os intermetálicos. Foi utilizado, também, um ataque por imersão com o reagente Murakami a quente (10g de ferricianeto de potássio, 10g de hidróxido de potássio e 100 ml de água, em aproximadamente 80°C), que revela as fases intermetálicas.

As amostras foram analisadas por Microscopia Óptica, utilizando um microscópio óptico da marca Olympus modelo BX51M.

#### 4.4 Quantificação das Fases Presentes

Para quantificar a fase ferrita, foi utilizado um ferritoscópio da marca Fischer, calibrado com padrões fornecidos pelo fabricante. Posteriormente, por análise das imagens obtidas na metalografia, as demais fases foram quantificadas. Para isso, foi utilizado o programa IMAGEJ®. Foram analisadas cinco imagens de cada condição de tratamento térmico, obtendo o valor médio da fração volumétrica das fases intermetálicas.

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

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para caracterização, morfologia e distribuição das fases presentes nas amostras. A caracterização elementar destas fases observadas foi realizada por Espectrometria de Energia Dispersiva e a caracterização cristalográfica foi obtida por Difração de Elétrons Retro-espalhados (EBSD do inglês *Electron Backscatter Diffraction*) para cada tempo de tratamento aplicado. Foram utilizados um microscópio da marca Shimadzu modelo SSx-550 Supercan e um microscópio da marca GE, com sonda EBSD acoplada, que se encontra no *Politecnico di Milano*, cidade de Milão, Itália.

#### 4.6 Difração de Raios-X (DRX)

Para identificar as fases presentes, foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X. Os difratogramas foram obtidos utilizando uma fonte de Cu( $\alpha$ ) em um equipamento da marca Phillips, modelo X'pert.

#### 4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão foi importante para confirmar a identificação das fases intermetálicas presentes, distribuídas ao longo da espessura das amostras. O equipamento utilizado é da marca JEOL JEM 2010 de 200 kV do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

#### 4.8 Ensaio de Dureza

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados nas amostras, buscando avaliar a variação de dureza do material com relação ao tempo de tratamento proposto, utilizando um durômetro universal da marca Wolpertt e carga aplicada de 125 kgf.

#### 4.9 Ensaio Mecânicos

A avaliação das propriedades mecânicas do material na presença de fases intermetálicas é fundamental para o conhecimento do seu comportamento em situações nas quais pode ocorrer a precipitação de tais fases, comprometendo

drasticamente o material. Neste estudo das propriedades mecânicas foram realizados os seguintes ensaios:

- Ensaio de Tração que fornecem valores referentes ao limite de escoamento, limite de resistência e módulo elástico do material. Estas propriedades são obtidas com o auxílio de uma máquina de ensaios universal, com capacidade de 250kN, em tração e compressão, da marca INSTRON e modelo 5585H.

- Ensaio de Impacto Charpy instrumentado, que verifica a influência das fases intermetálicas na resistência ao impacto do material. A energia de impacto absorvida pelo material foi obtida em um equipamento com capacidade de 406,7J, da marca INSTRON e modelo SI-103 Instrumentado. Este permite calcular o  $K_{ID}$  do material, sendo esta uma propriedade intrínseca do material que é afetada pela presença das fases intermetálicas.

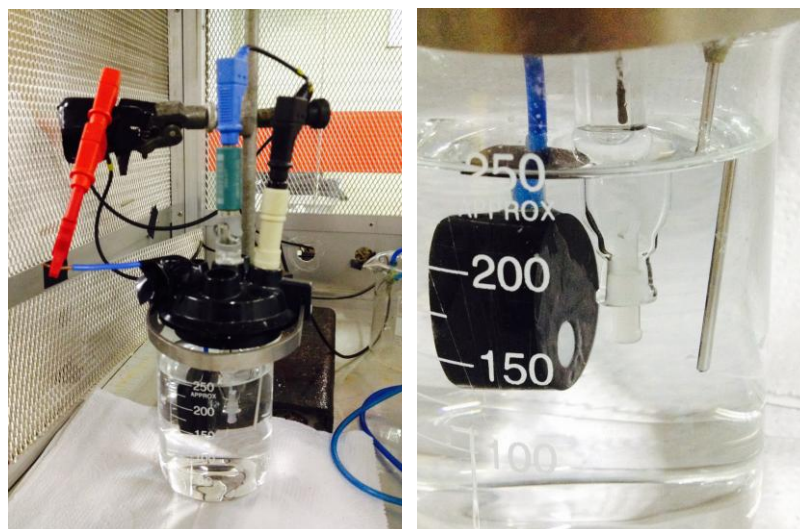
#### 4.10 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

O comportamento eletroquímico do material foi avaliado através de curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5% NaCl (em peso) em temperatura ambiente, simulando o meio marinho. As amostras tratadas termicamente foram usadas como eletrodo de trabalho com área da superfície exposta de  $0,5\text{cm}^2$ . O eletrodo de referência usado foi de Ag/AgCl e um bastão de platina como contra-eletrodo.

A taxa de varredura de potencial foi de  $1\text{mV/s}$ , com potencial inicial  $250\text{mV}$  abaixo do potencial de circuito aberto, monitorado por 1 hora. O sentido de varredura era invertido assim que a densidade de corrente atingisse  $10^{-3}\text{A/cm}^2$ . O ensaio encerrava-se no potencial de  $250\text{mV}$  abaixo do potencial de circuito aberto (OCP).

A Figura 25 mostra o ensaio montado. O corpo de prova foi embutido em baquelite e sua superfície foi lixada até a lixa 600, atendendo a recomendação da norma ASTM G61. Foram realizados também os mesmos ensaios com

Figura 25 : a) Ensaio de corrosão montado. b) Detalhe da amostra mergulhada na solução durante o ensaio.

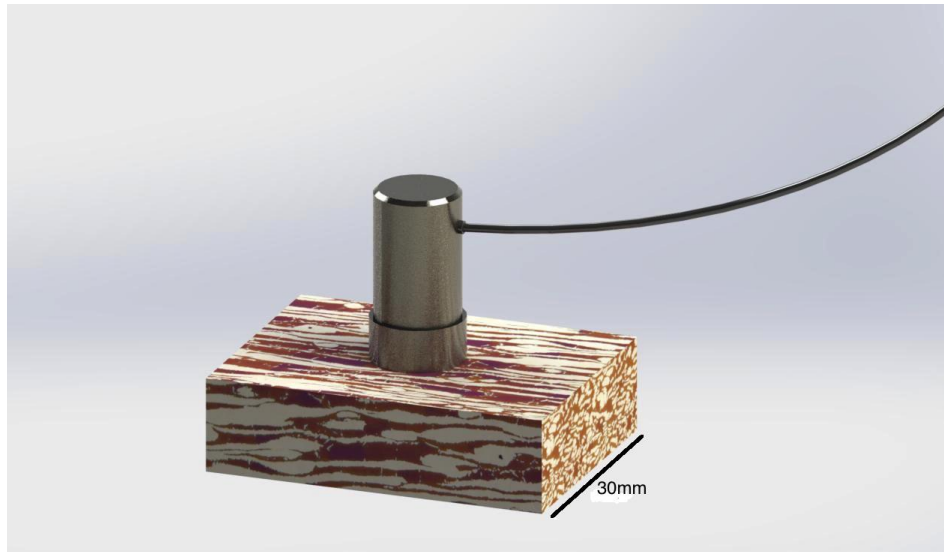


#### 4.11 Inspeção por Ultrassom

A técnica não destrutiva de Ultrassom Convencional foi utilizada para verificar como a velocidade sônica varia de acordo com as diferentes amostras tratadas termicamente. Na presença das fases intermetálicas precipitadas a atenuação sônica é alterada sendo, portanto, uma técnica importante para verificar a modificação microestrutural do material.

Na medição das velocidades sônicas foi utilizado o equipamento da marca Gilardoni, modelo RDG 800, que se encontra no *Politecnico di Milano*, Itália, utilizando um cabeçote de duplo cristal de frequência 4MHz. A velocidade sônica foi medida na direção perpendicular ao sentido de laminação do material, conforme a Figura 26.

Figura 26 : Modelo apresentando a posição de medição da velocidade sônica em relação a direção de laminação do material.



Fonte: Próprio autor.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi realizado tratamento térmico em temperatura de 780°C por diferentes tempos, no intervalo de 10 a 600 minutos, com a finalidade de estudar a modificação microestrutural em aço duplex UNS S31803, especialmente a precipitação de fases intermetálicas decorrentes do tratamento. Dessa forma, foi importante verificar a presença das fases previstas na literatura e realizar a caracterização metalúrgica das amostras obtidas.

Para revelar a microestrutura, foi utilizado o ataque químico com o reagente Behara modificado, que colore a superfície do material e possibilita a visualização das diferentes fases. A Figura 27, obtida por Microscopia Óptica, apresenta as respectivas fases formadas de acordo com os tempos de tratamento realizados. Cada metalografia representa a microestrutura formada de acordo com o tempo de tratamento. A fase clara é a austenita, enquanto a fase escura é a fase ferrita.

Com o tratamento térmico realizado por 10 minutos (Figura 27b), foi observada a precipitação da fase chi em pequena proporção, de aproximadamente 2%, presente em contorno de grão da fase ferrita.

A quantidade da fase ferrita diminui progressivamente nas amostras de acordo com o aumento do tempo de tratamento térmico aplicado, a mesma temperatura. Em contrapartida, ocorre um aumento da quantidade de fases intermetálicas, que para a metalografia realizada com o reagente Behara modificado, apresentam-se brancas, em contorno de grão ou ainda no interior da fase ferrita. Com o aumento do tempo de tratamento, é possível a ocorrência também dessas fases no interior da fase austenita.

Para auxiliar na análise e quantificação das fases intermetálicas, foi realizado o ataque químico com o reagente Murakami a quente, conforme mostra a Figura 28, o qual ataca quase exclusivamente as fases intermetálicas, identificadas pela coloração escura.

Figura 27 : Metalografias do material sem tratamento térmico e com os tempos de tratamento de 10, 30, 120, 180, 240, 390, 480 e 600 minutos.

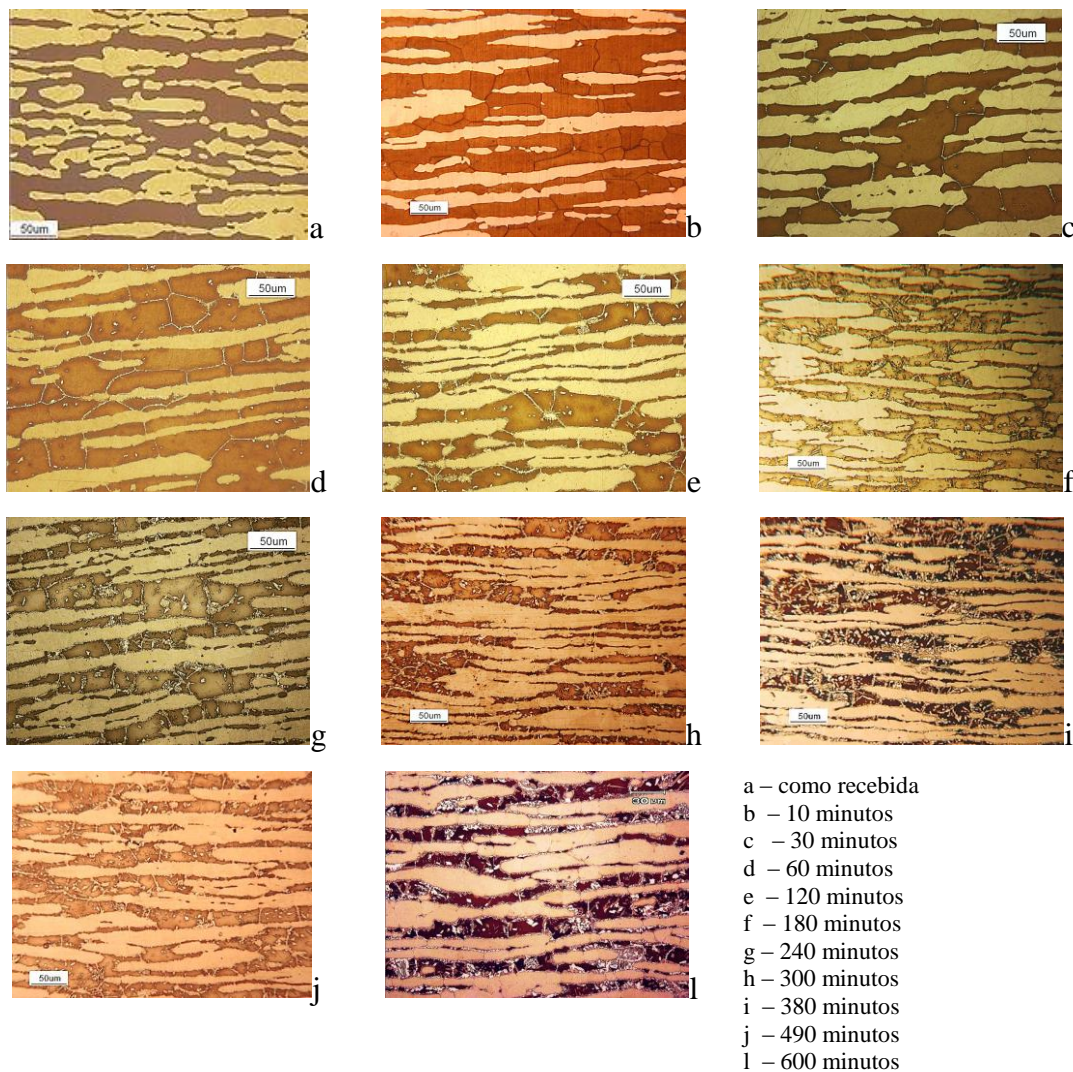
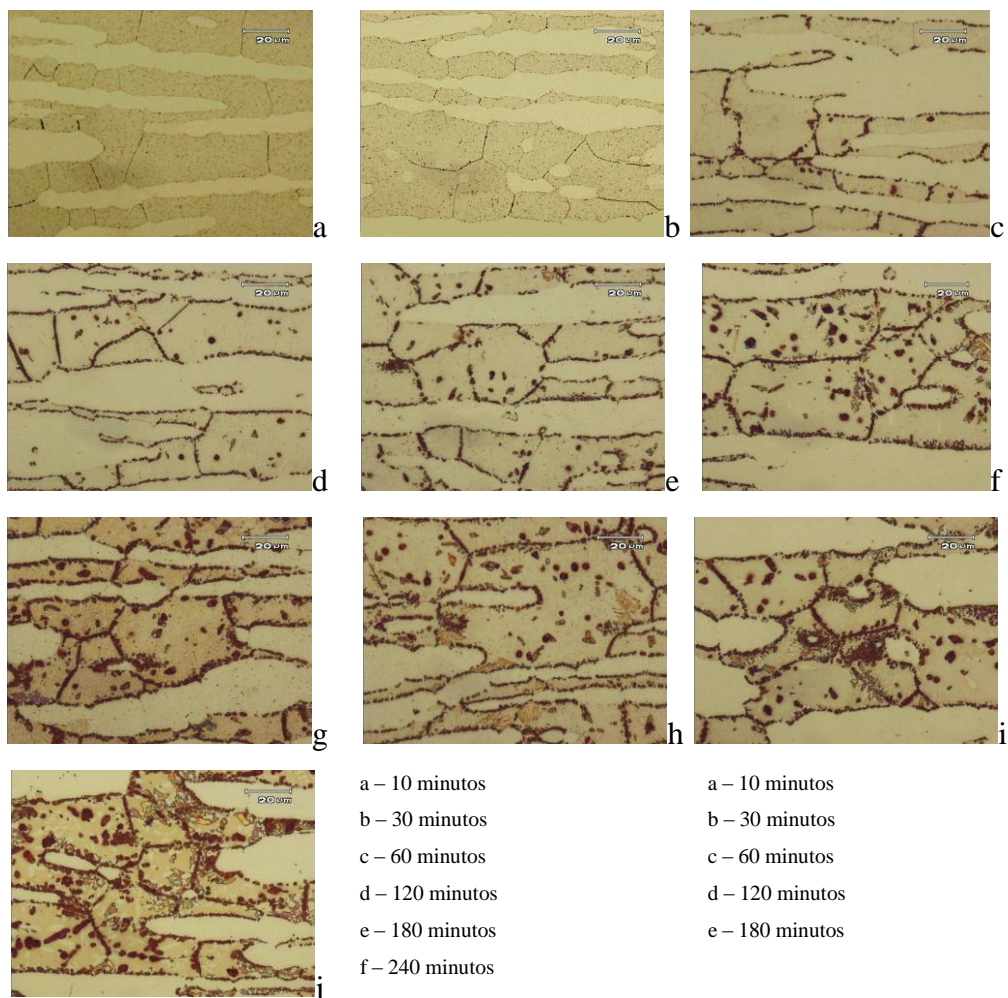




Figura 28 : Metalografia com reagente Murakami a quente para observação das fases intermetálicas (pontos em marrom) Amostras tratadas por 60 (A), 300(B) e 600 minutos(C).



Com o tratamento térmico de 10 minutos já é possível ver os primeiros intermetálicos precipitados no material via microscopia óptica, o que é esperado quando analisamos diagramas pseudobinários referentes a esta liga.

Após o tratamento térmico de 180 minutos foi possível observar, também ao microscópio óptico, a presença da fase austenita secundária, de morfologia alongada, presente no interior da fase ferrita, cuja composição química é muito semelhante a fase austenita original do material, porém empobrecida de Mo. Em estudo [GHOSH 2008] amostras foram tratadas termicamente 800°C por 30 minutos, verificando a presença de ilhas de austenita secundária dentro dos grãos da fase ferrita. Como consequência da contínua precipitação de fases intermetálicas, a fase austenita secundária presente resulta da decomposição da fase ferrita, conforme descrita por pesquisadores [CHO e LEE 2013].

Neste tratamento de 180 minutos foi apontado um grande aumento da proporção de fases intermetálicas, alcançando 20%, sendo identificada em grande quantidade a fase sigma, que além de Mo, possui o elemento Cr em maior quantidade. Portanto, as fases presentes podem ser o intermetálico sigma, nitretos de cromo, carbonetos dispersos e austenita secundária, além de ferrita e austenita. Houve também um aumento da dureza do material, medida em 265 HV.

Aumentando o tempo de tratamento para 300 minutos, a morfologia das fases precipitadas sofre alteração. Segundo autores [BARELLA *et al* 2014] a fase chi ocorre a certa temperatura (entre 650°C - 900°C) para baixos tempos de exposição do material. Considerando o tempo de tratamento realizado, a fase chi modificou-se e deu origem a fase sigma, conforme trabalho publicado [ESCRIBA *et al* 2009]. Além desta fase, foi possível verificar a presença de nitretos de cromo e carbonetos dispersos. Com a mudança morfológica do material em função do tempo de tratamento, foi observado que a fase ferrita diminui sua quantidade e ainda sofreu pequenas alterações.

A Figura 29 apresenta a análise da microestrutura realizada em MEV, destacando as fases intermetálicas (brancas) em contorno de grão e interno às fases ferrita e austenita. Foram selecionadas as amostras referentes a 30 e 600 minutos de tratamento. As fases são indicadas pelas letras A, B, C, D e E. Nas Tabela 5 e Tabela 6 estão os resultados de EDS, apresentando a análise química elementar realizada em cada fase, na qual foram considerados os principais elementos dessa liga para cada uma.

Estas fases quando analisadas em MEV e EDS, além de observações feitas em MET, mostraram que para poucos minutos de tratamento térmico, está presente uma fase rica em Mo, sugerindo ser a fase chi, em contorno de grão da fase ferrita, conforme trabalhos publicados [CHEN *et al* 2002].

Figura 29 : Observação ao MEV das amostras tratadas em 30 (A) e 600 minutos(B).

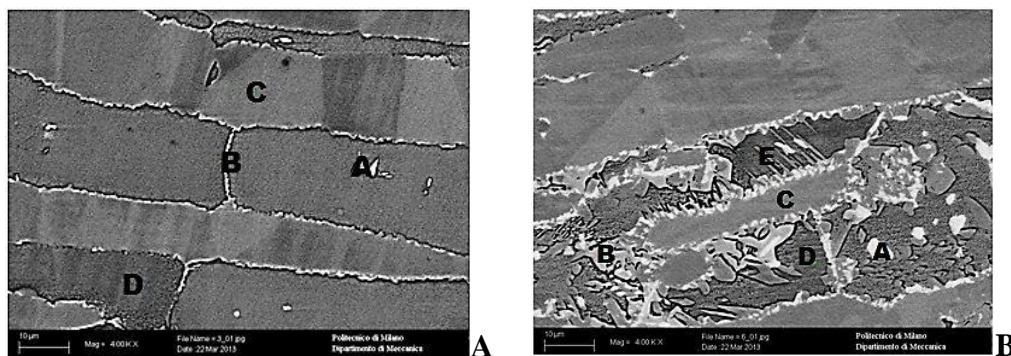


Tabela 5 : Análise química elementar do material tratado por 30 minutos obtida por EDS (% peso).

	Cr (wt%)	Mn (wt%)	Ni (wt%)	Mo (wt%)
<b>A (<math>\sigma</math>)</b>	29,60	1,89	4,80	8,10
<b>B (<math>\gamma</math>)</b>	26,74	1,95	3,74	13,04
<b>C (austenita)</b>	21,68	2,16	6,26	2,01
<b>D (ferrita)</b>	24,52	1,97	6,20	4,10

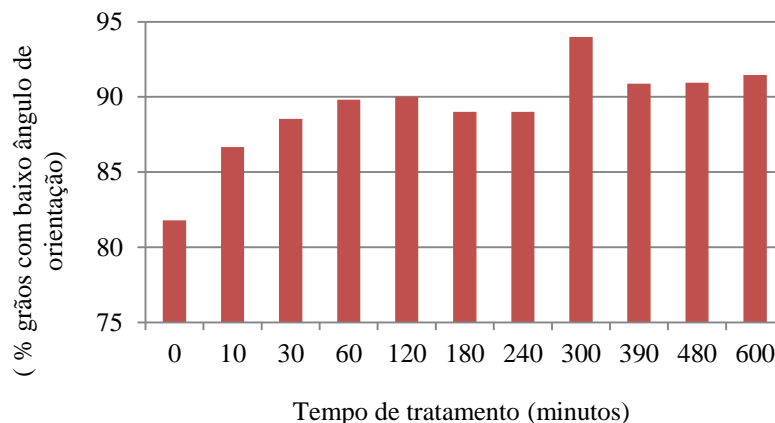
Tabela 6 : Análise química elementar do material tratado por 600 minutos obtida por EDS (% peso).

	Cr (wt%)	Mn (wt%)	Ni (wt%)	Mo (wt%)
<b>A (<math>\sigma</math>)</b>	27,50	1,96	3,95	9,79
<b>B (<math>\sigma</math>)</b>	28,01	1,84	4,20	9,50
<b>C (austenita)</b>	21,56	2,10	6,25	2,99
<b>D (ferrita)</b>	26,70	1,58	7,20	2,43
<b>E (austenita secundária)</b>	22,40	2,57	5,20	1,75

Devido a alterações morfológicas evidenciadas, se fez pertinente o uso da técnica de EBSD para avaliar a textura do material. A Figura 30 mostra a quantidade de contornos de baixo ângulo em função do tempo de tratamento. A análise é realizada a partir de uma área da amostra (sempre o mesmo tamanho de área analisado para cada amostra), e é possível verificar a alteração ocorrida no material ao longo do tempo de exposição para cada temperatura estudada. Na condição de 300

minutos de tratamento, encontra-se o maior número de grãos de baixo ângulo de orientação.

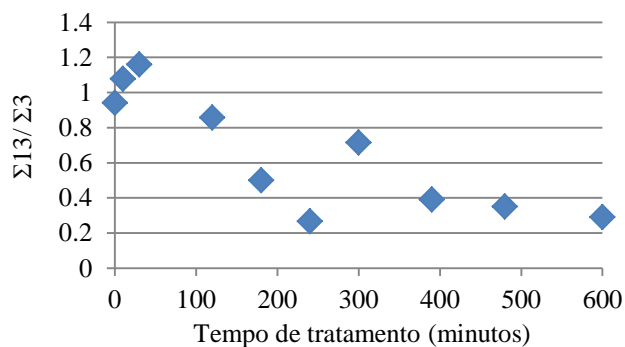
Figura 30 : Análise em sonda EBSD, considerando % de grãos de baixo ângulo de orientação x tempo de tratamento.



Ainda com referência às análises com a técnica de EBSD, a

Figura 31 apresenta um gráfico com uma relação entre  $\Sigma 13/\Sigma 3$ , na qual se destaca o fato de que na condição de 300 minutos de tratamento, as amostras apresentam maior valor de  $\Sigma 13$ , ou seja, maior número de grãos menores.

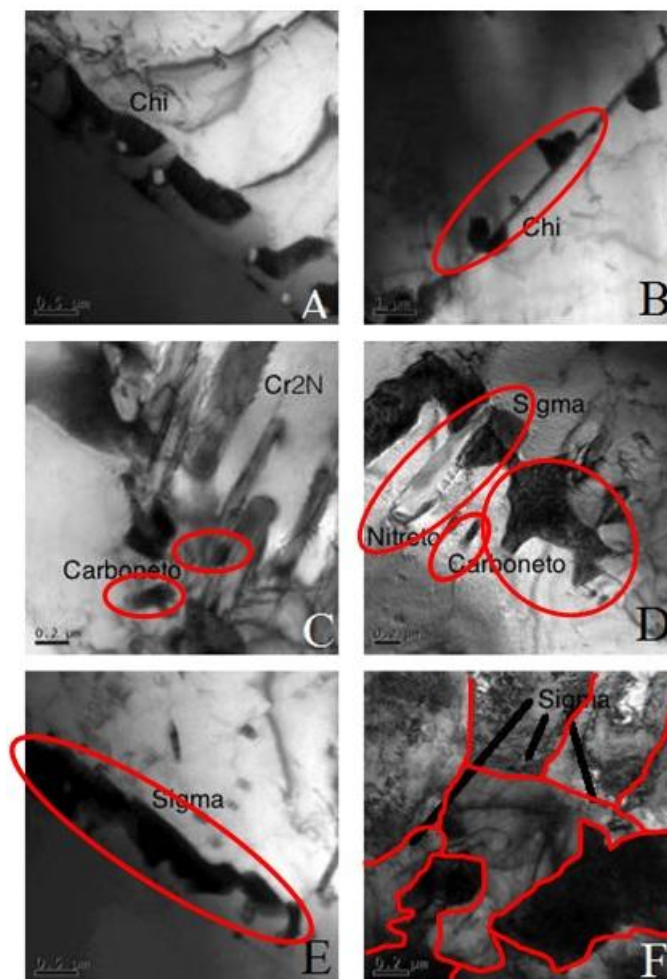
Figura 31: Relação de  $\Sigma 13$  e  $\Sigma 3$  em função do tempo de tratamento.



Visto isso, para caracterizar o material utilizando-se maiores aumentos, as amostras tratadas por 60 e 300 minutos foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão, conforme apresenta a Figura 32. De acordo com trabalhos publicados [RAMIRES *et al* 2003], as Figura 32 a e b apresentam as fases chi e carbonetos, ambas situadas em contorno de grão, para uma hora de tratamento térmico. Para amostras tratadas por 300 minutos, as Figura 32c-f mostram que a microestrutura encontra-se mais refinada, com grãos pequenos, especialmente em contorno de grão

da fase ferrita ou ferrita/austenita, com morfologia conhecida como fase sigma, além da presença de nitretos de cromo e carbonetos. Foram selecionadas estas duas condições para viabilizar a análise tanto de intermetálicos que precipitam dentro de pouco tempo de exposição a certa temperatura, como a fase chi, quanto aos que surgem após maiores tempos, como a fase sigma.

Figura 32 : Imagens realizadas em microscópio eletrônico de transmissão. a-b) : Amostra tratada por 60 minutos. d-f) amostra tratada por 300 minutos.



Ainda caracterizando as diferentes morfologias do material, utilizou-se a técnica de Difração de Raios-x. As fases austenita e ferrita típicas do material foram identificadas através de seus picos característicos conforme a Figura 33. Com o tratamento térmico realizado em diversos tempos, vários novos picos surgiram, correspondendo à precipitação de novas fases no material, identificadas como fase  $\chi$ ,  $\sigma$ , Cr<sub>2</sub>N e CrN. Foram analisadas amostras com 60 minutos (Figura 34), 300 minutos (Figura 35) e 600 minutos (Figura 36) de tratamento térmico.

Figura 33 : Difratoograma referente à amostra sem tratamento ( fonte de  $\text{Cu}\alpha$ ).

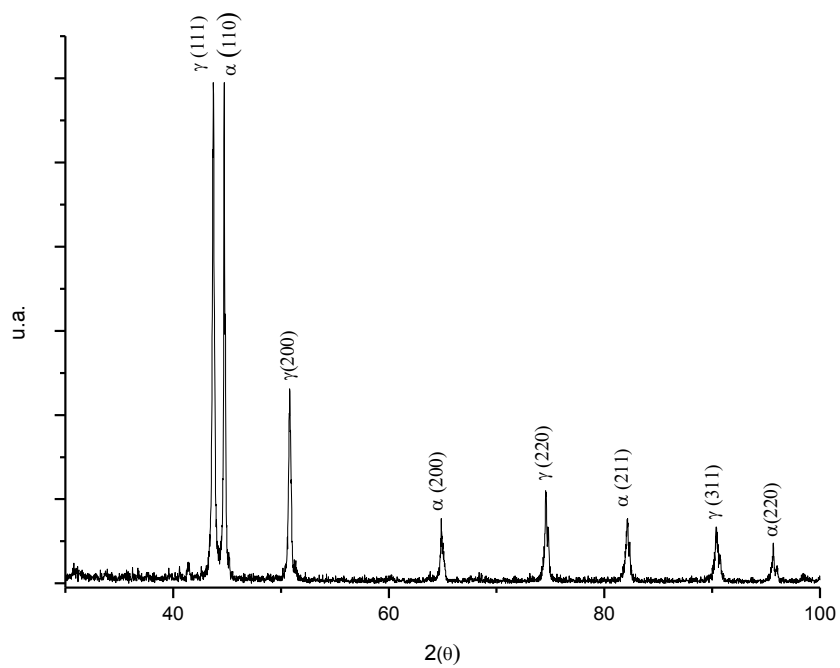


Figura 34 : Difratoograma referente a amostra tratada termicamente por 10 minutos ( fonte de  $\text{Cu}\alpha$ ).

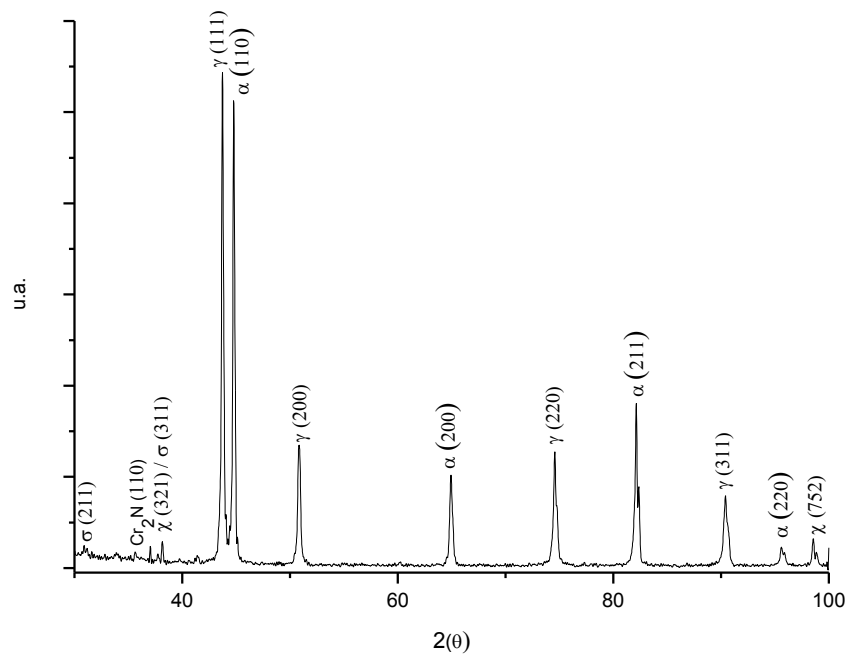


Figura 35 : Difratoograma referente à amostra tratada termicamente por 300 minutos  
( fonte de  $\text{Cu}\alpha$ ).

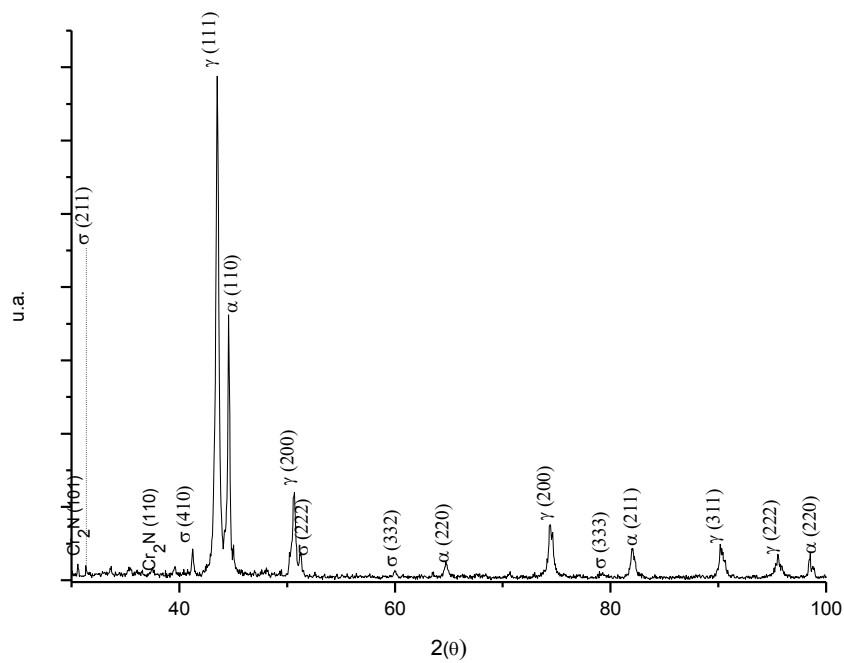
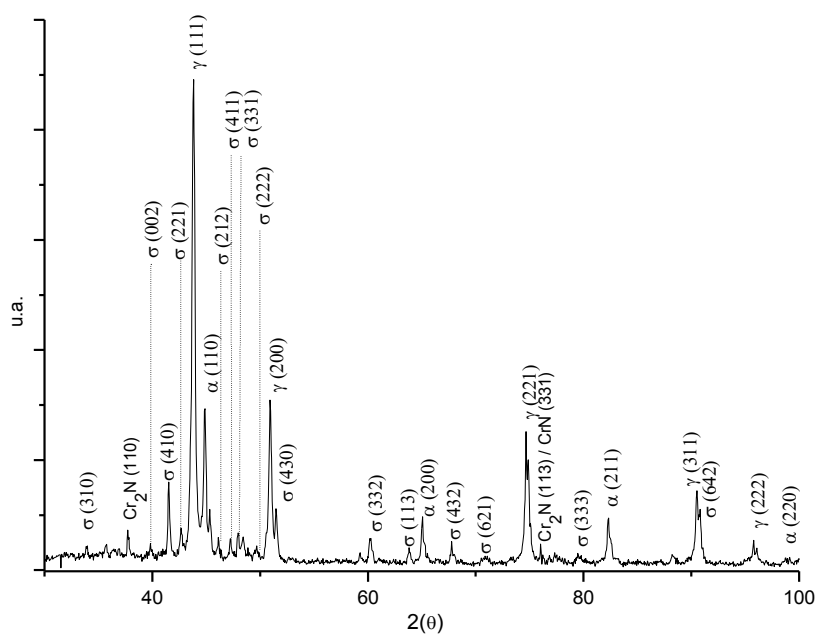
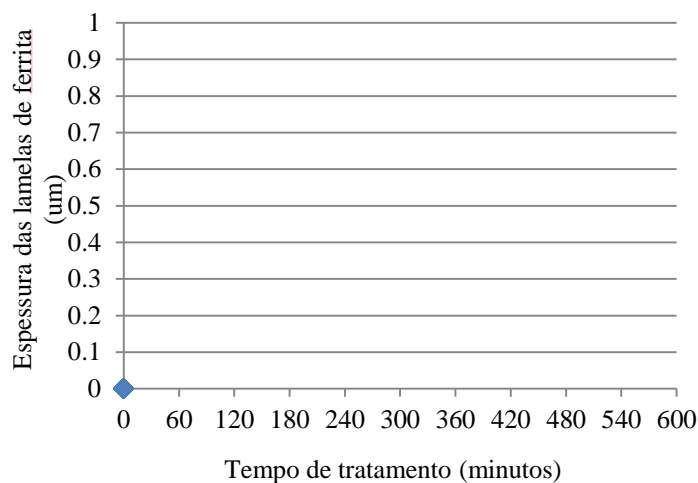


Figura 36 : Difratoograma referente a amostra tratada termicamente por 600 minutos  
( fonte de  $\text{Cu}\alpha$ ).



A quantificação da fase ferrita das amostras foi obtida com o uso de um ferritoscópio calibrado e o resultado obtido é apresentado pela Figura 37.

Figura 37 : Conteúdo da fase ferrita medido com ferritoscópio.



Observou-se a ocorrência de modificação microestrutural ao longo do tempo de tratamento, assim como a variação da quantidade da fase ferrita presente e por isso, a morfologia desta fase foi avaliada. Foram obtidas cinco imagens para cada condição de tratamento térmico e estas foram segmentadas, com auxílio de um programa de análises de imagens (ImageJ®). Foram traçadas quatro linhas verticais em cada imagem e realizada a medida da espessura de cada lamela da fase ferrita interceptada por tal reta. O valor médio obtido foi plotado em um gráfico em função do tempo de tratamento térmico realizado (Figura 38).

Figura 38 : Imagem segmentada para medição da espessura das lamelas de ferrita.





Com o aumento no tempo de tratamento proposto, a proporção das fases presentes segue sendo alterada. A Figura 39 mostra que a quantidade da fase austenita tem um comportamento quase invariável com o tempo de tratamento de 10 para 600 minutos, mostrando uma pequena diminuição em torno de 180 minutos. No entanto, a fase ferrita apresenta uma diminuição significativa de sua quantidade ao longo do tempo e, em contrapartida, um grande aumento na quantidade das fases intermetálicas.

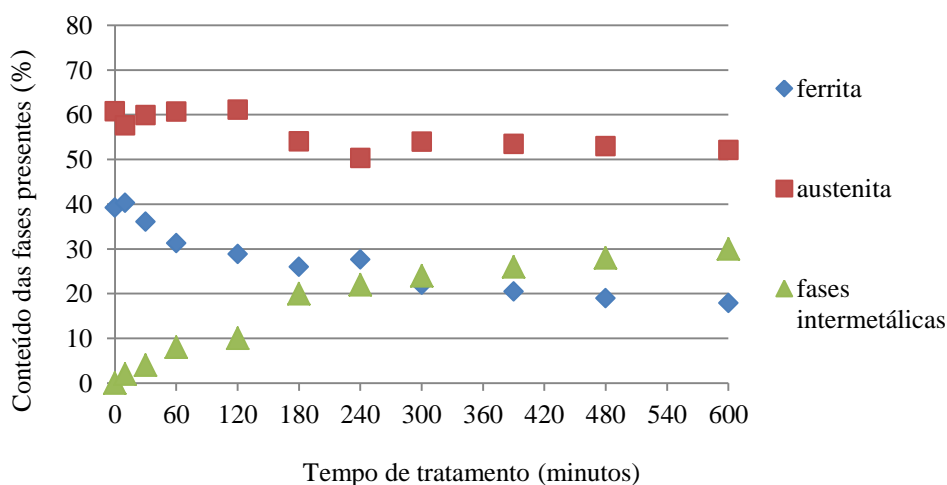
Para o maior tempo de tratamento realizado (600 minutos), a quantidade da fase ferrita remanescente foi de 17,9%, a fase austenita 52,1% e de fases intermetálicas foi de 30%.

A quantificação das fases intermetálicas foi obtida a partir das metalografias da

Figura 28, com o auxílio de um programa de análise de imagens e juntamente com os resultados obtidos com o ferritoscópio, calculou-se a quantidade da fase austenita.

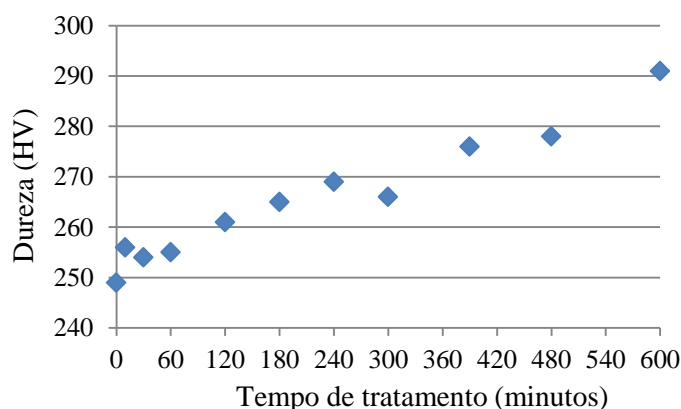
A proporção de cada fase obtida para os diferentes tempos de tratamento térmico estão apresentadas na Figura 39.

Figura 39 : Conteúdo das fases ferrita, austenita e intermetálicos nos diferentes tempos de tratamento.



Na Figura 40 são apresentados valores crescentes de dureza Vickers, relacionados diretamente com o aumento dos tempos de tratamento térmico. Essas fases possuem dureza maior do que as fases ferrita e austenita características do material, que podem aumentar o valor de dureza global. Uma pequena queda de dureza foi observada na amostra tratada por 300 minutos. Este comportamento pode ser atribuído à modificação da microestrutura com relação à quantidade, morfologia e distribuição das fases intermetálicas.

Figura 40 : Dureza Vickers do material nos diferentes tempos de tratamento.

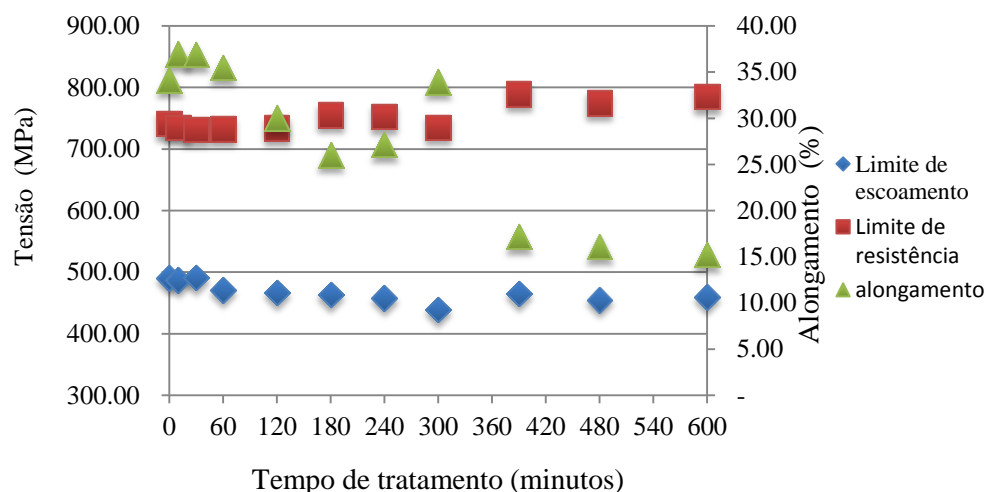


As fases intermetálicas precipitadas no material modificaram sua morfologia ao longo do tempo de tratamento térmico, o que acarretou em mudanças nas suas propriedades mecânicas. A Figura 41 apresenta os resultados dos ensaios de tração realizados. Foi observado um comportamento estável no material, com exceção à condição de 300 minutos de tratamento térmico, sendo que neste ponto o limite de resistência e o limite de escoamento tem uma ligeira queda. Mudanças também foram refletidas ao módulo elástico. Autores reportam resultados semelhantes e sugerem que ocorrendo um acúmulo do elemento cromo na interface ferrita/austenita, pode por consequência ocorrer um mecanismo de endurecimento por solução sólida na interface, causando estas alterações.

Resultado semelhante foi reportado por pesquisadores [WANG *et al.* 2013], para amostras do mesmo aço que foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas, porém tal comportamento foi verificado no material tratado em 700°C, por um tempo próximo de 300 minutos, assim como no presente trabalho.

Os autores [WANG *et al* 2013] justificaram tal comportamento devido a morfologia e quantidade da fase sigma presentes no material, que formam microtrincas e estas ao se propagarem coalescem, formando grandes cavidades e contribuindo para o incremento no valor do alongamento medido.

Figura 41 : Resultados dos ensaios de tração realizados para amostras tratadas nos diferentes tempos de tratamento.



Por outro lado, esse mecanismo causa degradação no material, diminuindo sua resistência mecânica. Foi observado também um aumento de 169 GPa (em 240 minutos de tratamento térmico) para 202 GPa (300 minutos de tratamento), conforme a Figura 42. A fratura ocorrida para as amostras tratadas por 300 minutos foi observada em MEV conforme a Figura 43.

Figura 42 : Módulo elástico obtido para cada condição de tratamento térmico.

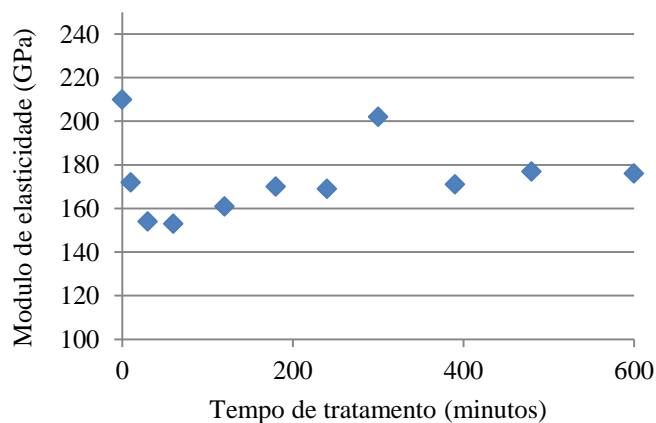
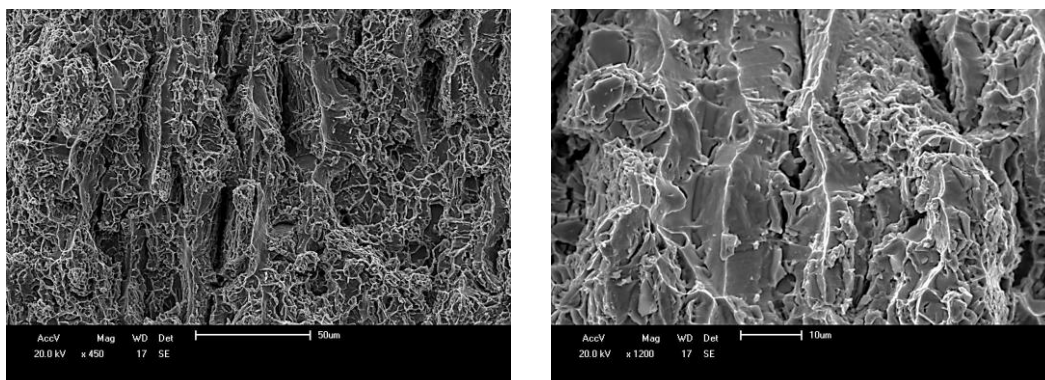


Figura 43 : Imagens da fratura após o ensaio de tração. Amostra tratada por 300 minutos.



As lamelas da fase ferrita possuem participação importante na resistência mecânica, pois sua estrutura CCC com maior teor de cromo possui maior dureza que a fase austenita de estrutura CFC. Com a diminuição da quantidade da fase ferrita a resistência mecânica pode ser reduzida [WANG *et al.* 2013]. Para o tratamento térmico realizado por 300 minutos, a morfologia da fase ferrita é alterada, gerando pequena diminuição no valor do limite de resistência e no limite de escoamento do material. A fratura do material tratado termicamente a 300 minutos sugere que a fase ferrita está fragilizada apresentando alguns planos de clivagem. É possível, também, observar na fratura as fases intermetálicas precipitadas em contorno de grão. Pesquisadores [KWANG *et al.* 2013] reportam que em sua pesquisa com o aço UNS S31803, as fraturas ocorridas após ensaios de tração tinham aspectos de frágeis para amostras com fases intermetálicas presentes. Além disso, foi possível observar microtrincas localizadas na fase sigma.

Para maiores tempos de tratamento térmico, a resistência mecânica do material retoma o valor próximo ao original. Isso se deve ao fato da microestrutura apresentar modificações, já que os grãos aumentam gradativamente de tamanho com o aumento do tempo de tratamento térmico, tanto dos grãos originais do material quanto das fases intermetálicas recém precipitadas.

O ensaio de impacto nas amostras sem tratamento térmico mostra um material com grande resistência ao impacto. As amostras tratadas termicamente apresentam grandes perdas dessa propriedade, diminuindo muito o valor da energia absorvida.

Conforme a Figura 44, o material sem tratamento que apresenta um valor de 366J de energia absorvida, para a condição de 60 minutos de tratamento térmico cai

para 42 J. Essa grande queda se deve ao fato da precipitação das fases intermetálicas, que causam danos o material. Para amostras tratadas por 300 minutos, a energia absorvida ao impacto foi de 6,5 J e por 600 minutos de tratamento térmico foi de 4,7J, uma grande queda com relação ao estado original.

Com relação ao  $K_{Id}$  o material apresenta grande diminuição de seus valores para as amostras tratadas termicamente, associando-se essa queda de valores a presença das fases intermetálicas, pois estas apresentam dureza bem maior do que a matriz do material e o fragiliza (Figura 45), confirmando o que temos em literatura referente aos danos causados por estas fases danosas.

Figura 44 : Energia Absorvida pelo material em cada condição de tratamento.

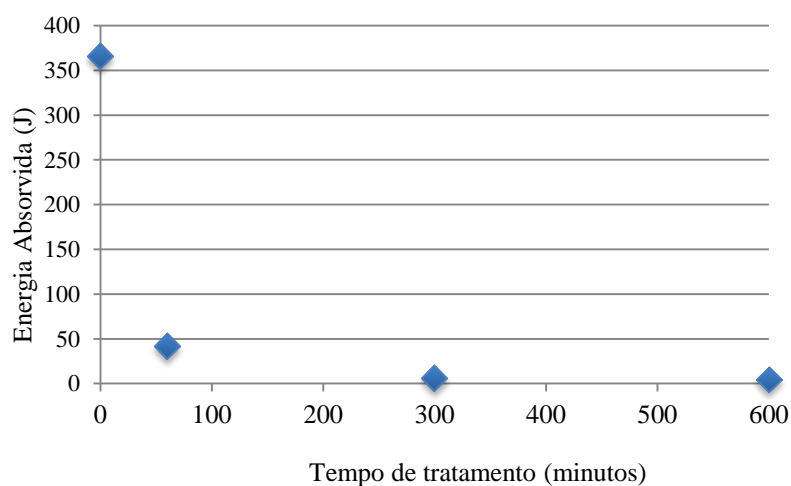
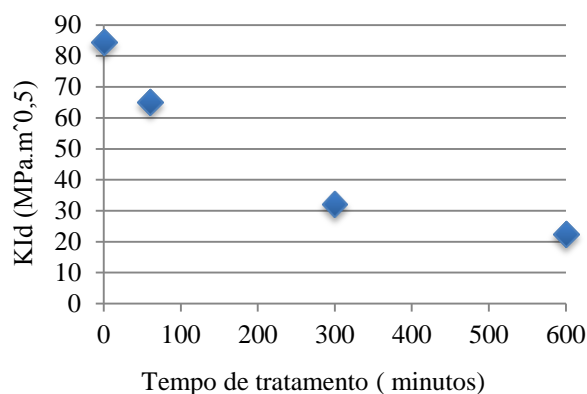


Figura 45 : Resultados para  $K_{Id}$  x tempo de tratamento.



Com as imagens das superfícies das fraturas, na Figura 46 é possível observar os danos causados nas amostras tratadas. O modo de fratura muda rapidamente com o aumento da quantidade das fases intermetálicas no material, passando de uma fratura dúctil para fratura frágil. É possível observar nas amostras referentes ao  $K_{Ic}$  que as frentes de propagação das trincas não são planas.

Foi observada a superfície de fratura após o ensaio de tração da amostra tratada por 300 minutos e foi visto que ocorreu de modo frágil, com contornos de grãos evidenciados. Os planos da superfície da fratura coincidem com o contorno da microestrutura alongada e lamelar da fase ferrita, locais preferenciais para a precipitação das fases intermetálicas (Figura 46).

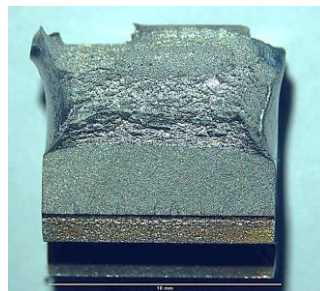
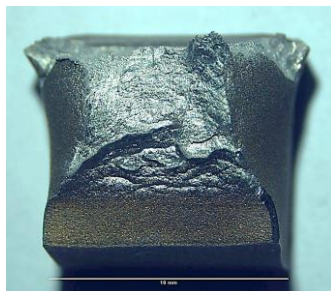
A presença de fases intermetálicas causa grandes danos ao material, conforme já reportado, mesmo em ambientes sem grandes criticidades. Quando exposto a um ambiente corrosivo, o risco de acidentes e falhas é iminente, pois o material não possui capacidade de resistir aos danos. O filme passivo na superfície é menos resistente e rompe-se com facilidade, deixando a superfície do material em contato com o meio corrosivo, propiciando a formação de pites e causando um dos modos de corrosão mais agressivos para componentes de alta responsabilidade.

Quando ensaiado em ambiente corrosivo, o material sem tratamento térmico apresenta ótima resistência à corrosão. Para as amostras tratadas termicamente, quanto maior o tempo de tratamento térmico, maior a corrosão que ocorre no material, ou seja, menor resistência à corrosão apresentada. Isso ocorre devido ao progressivo aumento da quantidade de fases intermetálicas presentes no material, pois elementos como cromo e molibdênio migram da fase ferrita para favorecer a precipitação das novas fases, deixando a matriz empobrecida destes elementos e, conseqüentemente, mais suscetível à corrosão.

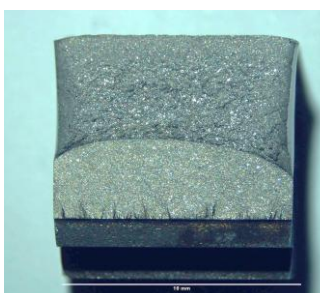
Figura 46 : Imagens das amostras ensaiadas no ensaio de Impacto nas condições sem tratamento, 60, 300 e 600 minutos.

Amostra Charpy

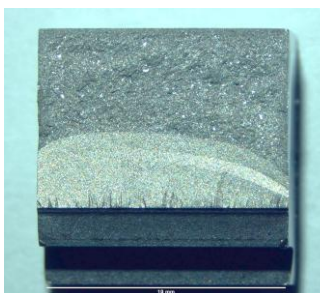
Amostra KIId



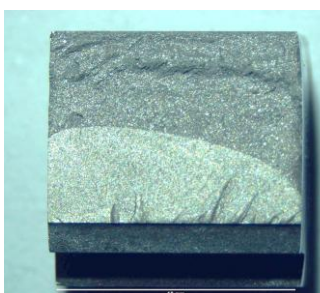
A – Sem tratamento



B - 60 minutos de tratamento



C - 300 minutos de tratamento



D - 600 minutos de tratamento térmico

A Figura 47 mostra as curvas obtidas após os ensaios eletroquímicos. O valor de potencial de pite das amostras cai rapidamente para as amostras com 60 minutos de tratamento térmico, passando de 1,13 (V Ag/AgCl) para 0,55. Para amostras tratadas por 300 minutos, o valor é de 0,3 e para a condição de 600 minutos de tratamento térmico cai para 0,16, deixando o material completamente comprometido frente à corrosão. Os potenciais principais medidos durante os ensaios foram plotados e apresentados na Figura 48.

Após a realização dos ensaios eletroquímicos, as superfícies foram observadas em MEV, conforme apresenta a Figura 49.

Figura 47 : Curvas potenciodinâmicas cíclicas obtidas para as condições: sem tratamento, 60 minutos, 300 e 600 minutos de tratamento. Fonte : Próprio autor

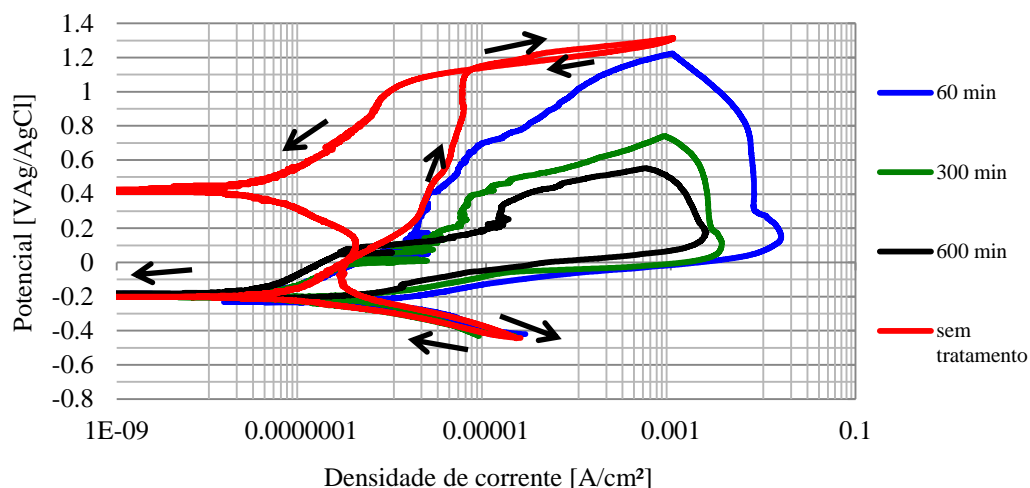
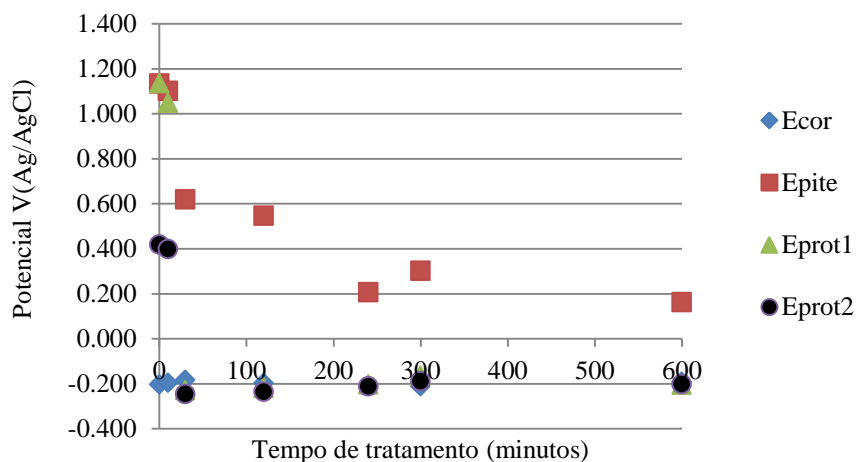




Figura 48 : Valores dos potenciais de corrosão, de pite, de proteção 1 e proteção 2. Fonte : Próprio autor

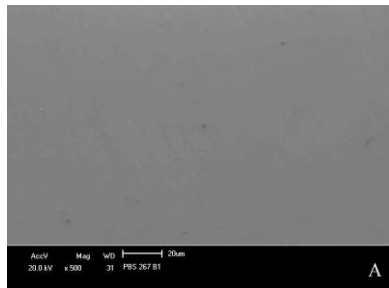


A Figura 49 apresenta o material com acabamento superficial polido e acabamento por lixamento até lixa #600 conforme a norma G61. Fica evidente que o local preferencial para a ocorrência da corrosão no material é no entorno das fases intermetálicas, conforme pesquisa reportada [DENG *et al* 2009], uma vez que é a região empobrecida dos elementos (principalmente cromo e molibdênio) que garantiriam a proteção do material, regenerando o filme passivo, que provavelmente não conseguiu tal evento, permitindo a ocorrência de pites de corrosão. Quanto maior a quantidade de fases intermetálicas presente, menos a resistência à corrosão do material.

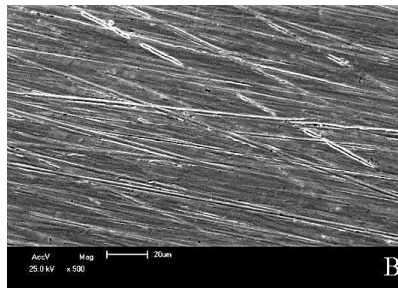
É possível observar que o acabamento superficial também colabora para que ocorra maior ou menor corrosão no material. O acabamento promovido pela lixa #600 aparentemente proporciona maior condição para que inicie um processo de corrosão, uma vez que a rugosidade superficial é maior do que na amostra polida.

Figura 49: Superfícies das amostras após o ensaio de corrosão a) sem tratamento; b) 60 minutos de tratamento, c) 300 minutos de tratamento e d) 600 minutos de tratamento. Acabamentos polido e lixada com lixa #600, segundo a norma ASTM G 61.

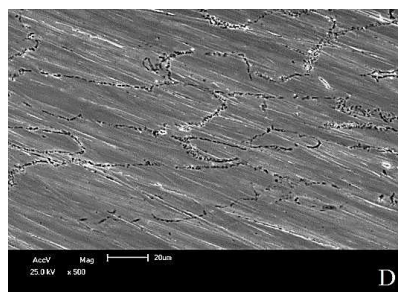
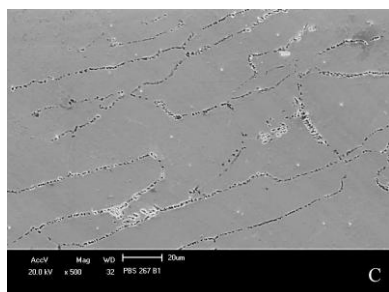
Acabamento polido



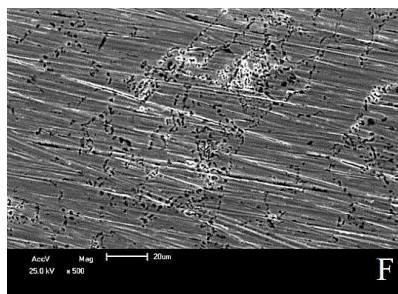
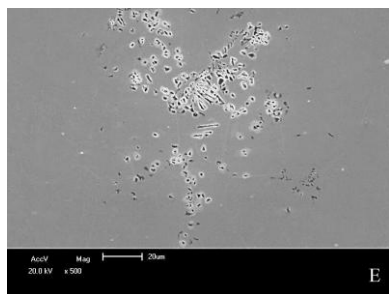
Acabamento lixa #600



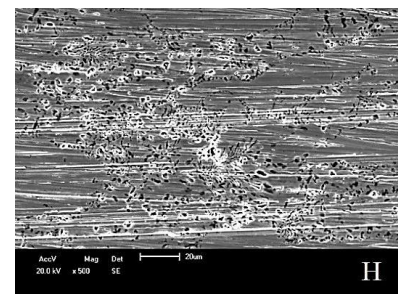
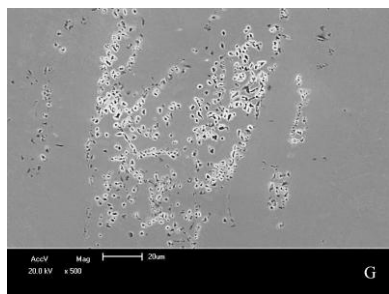
sem tratamento



10 minutos de tratamento



300 minutos de tratamento



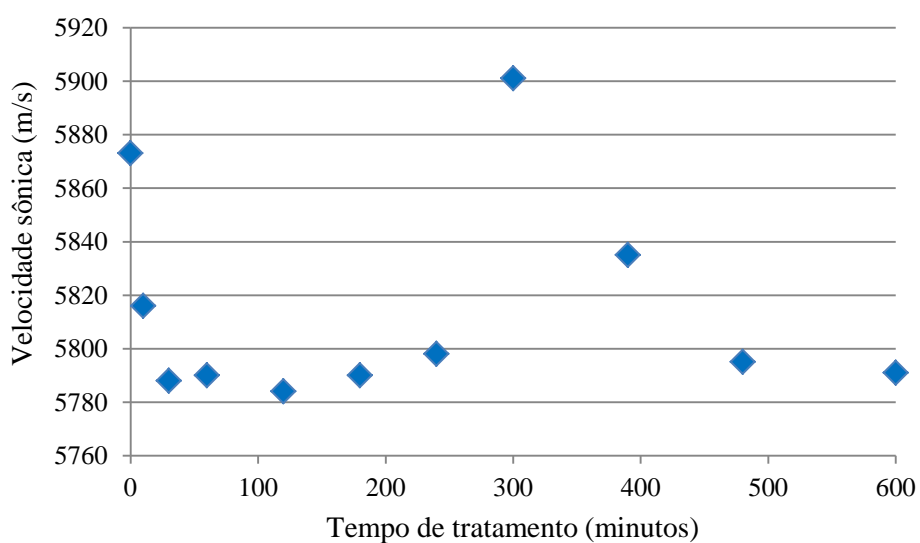
600 minutos de tratamento

Os AID são materiais frequentemente utilizados em componentes de alta responsabilidade, como caldeiras, vasos de pressão e tubulações industriais. Para estes equipamentos existem normas, as quais indicam que a inspeção é mandatória a cada período de tempo. Situações onde há precipitação de fases intermetálicas no material podem ocorrer facilmente, em função do tempo e temperatura de operação dos componentes. Visando verificar qual o comportamento do material quando estão presentes tais fases danosas, realizou-se a inspeção das amostras por ultrassom.

O comportamento da velocidade sônica em função do tempo de tratamento é apresentado pela Figura 50. A velocidade sônica do material sem tratamento térmico foi medida em 5873m/s, típica do material em questão. Com a precipitação das fases intermetálicas, como consequência do tratamento térmico por 10 minutos, a velocidade sônica sofre atenuação, medida em 5816m/s. A precipitação dessas fases é localizada, principalmente no contorno de grão do material, na sua maioria, no contorno ferrita-ferrita. Com o aumento da quantidade destas fases, a atenuação sonora continua, até o tempo de 240 minutos de tratamento, quando a velocidade medida foi de 5798m/s.

Figura 50 : Velocidade sônica das amostras para os diferentes tempos de tratamento.

Fonte: Próprio autor.



Essa tendência decrescente no valor da velocidade sônica foi observada em amostras tratadas de 10 até 240 minutos. A atenuação sonora pode ser atribuída ao aumento da precipitação das fases intermetálicas, preferencialmente em contorno de grão, que servem como refletores para o som inicialmente emitido.

Para 300 minutos de tratamento, o comportamento do material não seguiu a tendência com relação aos tempos anteriores. A atenuação foi minimizada e, por consequência, a velocidade sônica medida foi de 5901m/s.

Para explicar tal comportamento, foram realizadas análises em Microscopia Eletrônica de Transmissão, observando a microestrutura do material e a morfologia das fases presentes. Conforme a Figura 32(d), para amostras tratadas pelo tempo de 300 minutos, em uma primeira análise, o precipitado em contorno de grão parece ser alongado e contínuo. Observando com maior aumento a região, na Figura 32(e) é possível verificar que esse precipitado é formado por um conjunto de pequenos grãos, o que facilita a passagem do feixe ultrassônico, diminuindo as barreiras que bloqueariam ou desviariam o feixe, aumentando a velocidade sônica. É possível também verificar a presença de nitretos de cromo.

Pesquisadores [Thompson *et al* 2007] relataram em trabalho publicado que o feixe sônico sofre diferentes tipos de atenuações, muitas vezes influenciado pela morfologia dos grãos do material. A Figura 21 publicada por estes pesquisadores exemplifica o fenômeno. As amostras apresentam duas morfologias distintas de grãos, nas quais para uma condição os grãos encontram-se agrupados e com morfologia equiaxial(a), o que favorece a passagem do feixe, diminuindo a atenuação e, em outra condição (b) os grãos agrupados apresentam morfologia alongada, o que pode contribuir para o aumento da atenuação sônica. No caso desta amostra tratada por 300 minutos, a atenuação pode ter sido menor em função do tamanho e morfologia alongada dos grãos do material, assim como relatado pelos pesquisadores citados.

Pesquisadores [SILVA *et al.* 2009] reportaram comportamento semelhante no que se refere à velocidade sônica, onde o aço UNS S31803 foi tratado termicamente por diferentes tempos nas temperaturas de 425°C e 475°C, havendo a modificação da

atenuação sônica, atribuindo tal fenômeno à presença da fase ferrita  $\alpha'$ , que é fragilizante e ocorre devido a decomposição espinoidal da fase ferrita. Nessa mesma condição, os autores relataram que a dureza do material sofreu pequena diminuição e foi observado aumento no módulo elástico, comparando com os demais tempos de tratamento. Da mesma forma, é possível afirmar que no material em questão, o módulo elástico e a dureza medidos apresentam as mesmas variações que no trabalho citado.

Um aumento no número de grãos pequenos foi verificado na análise pela técnica de EBSD nessa condição (Figura 31), onde foi relatado que o número  $\Sigma 13$  está em maior proporção nesta condição de tratamento, e este é relacionado a grãos recristalizados. Pode não ocorrer recristalização propriamente no material, mas sim a precipitação ou ainda a subdivisão de grãos das fases intermetálicas, de forma a resultar em uma microestrutura bastante refinada e isso pode ter sido contabilizado pelo programa utilizado no momento da aquisição de dados como um grão recristalizado.

Foi visto também um aumento no número de grãos de baixo ângulo de orientação (Figura 30), o que facilita a passagem do som, uma vez que o alinhamento dos grãos diminui a perda do feixe por espalhamento e reflexão.

Com relação à queda de dureza no material, pesquisadores [Ramirez *et al* 2003] atribuíram o fato à presença de nitretos de cromo após tratamento térmico do aço UNS S 32304. Cabe salientar que na condição de tratamento realizada no trabalho em questão, foram identificados nitretos de cromo na amostra tratada por 300 minutos (Figura 32). Caso sejam causadores da queda de dureza no material, podem também participar da modificação ocorrida na atenuação sônica nesta mesma condição de tratamento térmico.

Para amostras tratadas em tempos de 390 até 600 minutos, foi observada novamente a diminuição da velocidade sônica devido à atenuação. As microestruturas analisadas para amostras tratadas a partir de 390 minutos de tratamento possuem lamelas de ferrita mais espessas em comparação à amostra tratada em 300 minutos, devido ao contínuo aumento das fases intermetálicas, tanto no contorno de grão da fase ferrita quanto dentro desta fase. Para maiores tempos de

tratamento realizados, foi observada a precipitação de fases intermetálicas inclusive dentro do grão da fase austenita em pequena quantidade, fatores estes que implicam em aumento da atenuação sônica.

Além disso, para estes tempos de tratamento, diminuiu o número de grãos orientados em baixo ângulo. Aumentando o grão de desorientação do material, pode ocorrer maior atenuação sônica e por isso, diminuição da velocidade do som medida.

## 6. CONCLUSÕES

No estudo das modificações microestruturais em aço inoxidável duplex UNS S 31803, tratado termicamente a 780°C em tempos de 10 até 600 minutos, para precipitação de fases intermetálicas, foi concluído que:

- Foi observada uma diminuição na velocidade sônica medida nas amostras tratadas entre os tempos de 10 a 240 minutos. As amostras tratadas a 300 minutos, apresentaram um valor de velocidade sônica semelhante a amostra sem tratamento.

- Em amostras tratadas por 300 minutos foi observado aumento da velocidade sônica medida e este pode ser atribuído às modificações microestruturais ocorridas no material, que causaram diminuição no valor de dureza e pequena diminuição das propriedades mecânicas, devido a influência das fases intermetálicas precipitadas nas amostras, suas quantidades e morfologias.

- Em amostras tratadas de 390 a 600 minutos, foi observado novamente um decréscimo da velocidade sônica.

- As metalografias realizadas mostraram a precipitação de fases intermetálicas em contorno de grão da fase ferrita. A quantidade dessas fases foi medida entre 2% e 30% com o aumento do tempo de tratamento térmico a 780°C, por tempo de 10 a 600 minutos.

- A resistência à corrosão do material é alterada quando presente as fases intermetálicas no material, havendo grande redução de seus potenciais.

- A energia absorvida ao impacto do material sofre grande queda de valores para amostras contendo fases intermetálicas, medindo o equivalente a 12% do valor

original para o material com apenas 10 minutos de tratamento. O mesmo é observado para valores de  $K_{Id}$  do material.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar segmento a esta pesquisa, sugiro as seguintes análises:

- Variação da temperatura de tratamento térmico e caracterização das fases obtidas, utilizando os mesmos tempos de tratamento já utilizados;
- Realizar caracterização por microscopia de transmissão, simulando e indexando os padrões de difração, a fim de comprovar a presença das fases no material;
- Avaliar a textura do material com o auxílio da técnica EBSD, verificando se estão presentes, por exemplo, fibras oriundas do processo de laminação;
- Avaliar os sítios de coincidência do material e suas influências no comportamento mecânico e com relação à corrosão;
- Ensaios de avaliação de corrosão por pite, com avaliação da densidade e medição de pites;
- Inspeccionar o material com outras técnicas de ensaios não destrutivos, como por exemplo, correntes parasitas;

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. J. RAMIRES; J.C. LIPPOLD; S.D. BRANDI. The relationship between chromium and secondary austenite precipitation in duplex stainless steel. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 34 A, Agosto 2003 p. 1574-1597.

ADHE, K. N. KAIN, V. MADANGOPAL, K. GADIYAR, H. S. Influence of sigma-phase formation on the localized corrosion behavior of a duplex stainless steel. Journal of Materials Engineering and Performance. v. 5 n. 4 ago. 1996 p.

ASM Handbook, Volume 13, "Corrosion", ASM International, 1990.

ASM Metals Handbook Volume 17, Nondestructive Evaluation and Quality Control, Materials Park (Ohio), ASM International 1992, 345.

ASM Speciality Handbook. Stainless Steels. American Society for Metals, Ohio, 1994.

BALANCIN, O. HOFFMANN, W. A. M. JONAS, J. J. Influence of microstructure on the flow behavior of duplex stainless steel at high temperatures. Metallurgical and Materials Transactions A. v. 31A mai. 2000 p. 1353-64.

BARELLA, S.; GRUTTADAURIA, A.; MAPELLI C.; MOMBELLI, D.; FANEZI, C.L.; FIOLETTI F.; FORMENTELLI, M.; GUARNIERI, M. Effect of heat treatment and of primary austenite grain size on the minimum size of detectable defect on 26NiCrMoV11.5 high strength steel. Advanced Journal of Materials, janeiro, 2014.

BRAGA, R.M. Medição da Camada de Óxidos em Tubos de Superaquecedores de Caldeiras Aquatubulares por Ultrassom. Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2009.

BORVIK, T.; Lange, H.; MARKEN, L.A.; LANGSETH, M.; HOPPERSTAD, O.S.; AURSAND, M. RORVIK, G. Pipe Fittings in duplex stainless steel with deviation in quality caused by sigma phase precipitation. *Materials Science and Engineering A* 597 (2010) 6945-6955.

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* 338 (2002) 259 - 270.

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

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. S.I.: Addison-Wesley Publishing Company 1959.

DENG, B.; WANG, Z. ; JIANG, Y. ; SUN,T. ; XU J. ; Li, J. Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. *Corrosion Science* 51 (2009) 2969–2975.

ELSHAWESH, F. ELAHRESH, N. ELHOUD, A. Effect of  $\sigma$  phase on pitting corrosion of 22-5 duplex stainless steel. *British Corrosion Journal* 1998 n. 4 v.33 p. 285-7

ESCRIBA D.M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R.L., PADILHA A.F.. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization* 60 (2009) 1214 – 1219.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. *Ensaio dos Materiais*. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

GENTIL, V. Corrosão. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; ed. 4, Rio de Janeiro, 2003.

GOMES, E. J. L. . Estudo de Propriedades Estruturais e de Piezeletricidade nos cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons Ni<sup>+2</sup> e Mn<sup>+3</sup> com DMRX utilizando Radiação Síncrotron. UFPA/Programa de Pós-Graduação em Física (2010).

GHOSH, S.K., MONDAL, S..High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. *Materials Characterization* 59 (2008) 1776–1783.

GUNN, R.N. Duplex stainless steels – Microstructures, properties and applications. Woodhead Publishing, 1977, 204 p.

IACOVIELLO, F.; Casari F.; Gialanella S. Effect of 475C embrittlement on duplex stainless steels localized corrosion resistance. *Corrosion Science* 47 (2005) 909-922.

INTERNATIONAL STANDARD. Steel - Charpy V-notch pendulum impact test - instrumented test method. Geneva: ISO, 2000. 14p. (ISO 14556).

KASHIWAR, A.; VENNELA, N.; KAMATH, S.L.; KHATIRKAR, R.K. Effect of solution annealing temperature on on the flow behavior of duplex stainless steel at high temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 31A mai. 2000 p. 1353-64.

KRAUTKRÄMER, J. Ultrasonic Testing of Materials, Springer-Verlag Berlin. Heidelberg New York, 1983.

KRÜGER, S. E. Caracterização microestrutural de ferros fundidos por ultrasom. Tese (Doutorado em Ciência em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 312 p., 2000.

KWANG,MIN M.L.; CHO.H.S., CHOI D.C.. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of d/g interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds* 285 (1999) 156–161

LA VECCHIA, G. M. BERTANZI, R. ROBERTI, R., Infragilimento a 450°C in un acciaio inossidabile austenitico ferritico. L'acciaio inossidabile v. 2 1994 p. 16-21.

AIM, Le prove non distruttive, Associazione Italiana Metallurgia, Milano 1999, 165p.

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

LO, K. H.; SHEK. C. H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. Materials Science and Engineering R 65 (2009) 39-104.

LONDOÑO, A,J,R. Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma por Simulação Térmica da Zona Afetada pelo Calor na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Eng. Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil, 151p., 1997.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. Materials Research, v. 12, p. 321-327, 2009.

OTÁROLA, T.; HOLLNER, S. Embrittlement of a superduplex stainless steel in the range of 550-700. Engineering Failure Analysis, v.12, p.930-941. 2005.

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.

MICHALSKA, J. SOZANSKA M.. Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel. Materials Characterization 56 (2006) 355–362.

NILSSON, J.O. Super Duplex Stainless Steels. Materials Science and Technology. V8, n8, pp 685-700, 1992.

PANDEY, D. K.; PANDEY, S. Ultrasonics: A Technique of Material Characterization, Acoustic Waves, Don Dissanayake 2010, 414.

PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. Handbook of Stainless Steels. McGraw – Hill Book Company. New York, 1997.

POHL, M., STORZ. O; GLOGOWSKI. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Materials Characterization 58 (2007) 65–71

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, vol. 34 A, agosto 2003.

REIS, A. G. ; CASTRO, C.S.; GOMES, T.E.; VILELA, J.M.; ANDRADE, M. S.. Estudo comparativo da precipitação de fases a 850°C em aços dúplex UNS S32304 e UNS S31803. XI Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, 2012.

RIBEIRO, F. A.; SANTOS, H. Modificações da composição química do aço inoxidável duplex vazado 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu para melhoria da resistência à corrosão por picadas. Ciência & Tecnologia dos Materiais, v. 21, n. 1/2, p. 68–83, 2009.

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

SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steels. John Wiley : NY 1996 2. ed. p. 1-4.

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*. Volume 516, Issues 1–2, 15 August 2009, Pages 126–130.

SCHWARTZ, A.J., KUMAR, M., ADAMS, B.L. *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Plenum, Nova York, 2000.

Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials. *Annual book of ASTM Standards : metals test methods and analytical procedures*. Danvers: ASTM, 1996. p. 136-55. (ASTM E23-96).

Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials. In : *Annual book of ASTM Standards : metals test methods and analytical procedures*. Danvers: ASTM, 1996. p. 136-55. (ASTM E23-96).

THOMPSON, R.B.; MARGETAN, F.J.; HALDIPUR, P.; YU, L., LI, A.; PANETTA, WASAN, H. Scattering of elastic waves in simple and complex polycrystals. *Wave Motion* 45 (2008) 655–674.

THORVALDSSON, T. ERIKSSON, H. KUTKA, J. SALWÉN, A. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel. *Stainless steels`84 Conf. Proceedings The Institute of Metals, London, 1985* p. 101-5.

TILLEY, R. J. R. *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley & Sons Ltda (2006).

TSAI, W-T CHEN, M-S. Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution. *Corrosion Science* v. 42 2000 p. 545-59.

VILLANUEVA, D. M. E.; JUNIOR, F. C. P.; PLAUT, P. L.; PADILHA, A. F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. *Materials Science and Engineering A*, v. 22, n. 9, p. 1098- 1104, 2006.

VORONENKO, B.I. Austenitic – Ferritic Stainless Steels: a State of the art Review. *Materials Science and Heat Treatment*. Vol. 39, 9 – 10, 1997.

WANG, J.Y.Q.; HAN, WU, H.C. W. ; YANG, B.; X.T. WANG, X.T. Effect of sigma phase precipitation on the mechanical and wear properties of Z3CN20.09M cast duplex stainless steel. Nuclear Engineering and Design 259 (2013) 1–7.