UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS CAMPUS POÇOS DE CALDAS

RAIRA CHEFER APOLINARIO

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICO AISI 316L E DUPLEX SAF2205 OBTIDOS POR SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA

Poços de Caldas/MG

2019

RAIRA CHEFER APOLINARIO

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICO AISI 316L E DUPLEX SAF2205 OBTIDOS POR SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais. Orientadora: Neide Aparecida Mariano.

Poços de Caldas/MG 2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas Biblioteca campus Poços de Caldas

A643p Apolinário, Raira Chefer. Processamento e caracterização dos aços inoxidáveis austenítico AISI 316L e Duplex SAF2205 obtidos por solidificação rápida. / Raira Chefer Apolinário -- Poços de Caldas/MG, 2019. 153 f. –
Orientador(a): Neide Aparecida Mariano. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019. Bibliografia.
1. Solidificação rápida. 2. Aço inoxidável duplex. 3. Aço inoxidável austenítico. I. Mariano, Neide Aparecida. II. Título.

Ficha Catalográfica elaborada por Giovani Ribeiro Bibliotecária-Documentalista CRB6/ 2822

RAIRA CHEFER APOLINARIO

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICO AISI 316L E DUPLEX SAF2205 OBTIDOS POR SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 17 de julho de 2019.

Martan

Prof^a. Dr(a). Neide Aparecida Mariano Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Prof.^aDr(a). Erika Coaglia Trindade Ramos Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Prof^o. Dr. Natal Nerímio Regone

Prof^o. Dr. Natal Nerimio Regone Instituição: Universidade Estadual do Estado de São Paulo - UNESP-SP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a DEUS pela força e oportunidade concedida. Aos meus pais, Valéria Chefer e José Reginaldo Apolinario pelo incentivo, força,

dedicação, e por me ensinarem a valorizar cada conquista.

Ao meu irmão, Cainã Chefer Apolinario, pelo incentivo e pela força.

À minha querida orientadora Prof^a. Dra. Neide Aparecida Mariano por estimular o meu trabalho e contribuir significativamente para meu crescimento profissional, pela amizade, e por toda paciência.

À Dra. Lucíola Lucena de Sousa pela paciência, amizade e pela grande ajuda laboratorial e incentivo durante os trabalhos desenvolvidos.

À Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade cursar a pós-graduação em ciência e engenharia de materiais rodeada por pessoas competentes e pelos recursos fornecidos.

Aos funcionários da UNIFAL - MG, em especial ao Bruno Dias de Souza, Cristiano Ramos da Cunha, Guilherme Rodrigues de Paula da Silva, Mansueto Bartelega Pederiva, Marcel de Freitas Santos e Mayara da Mota Matos pela ajuda em todos momentos necessários.

Ao grupo de materiais metálicos da UNIFAL-MG – *Campus* Poços de Caldas, por todo apoio durante as análises laboratoriais e trabalhos em equipes, e aos demais colegas de mestrado da UNIFAL-MG.

Ao DEMa pela disponibilização do laboratório para o processamento e análises.

À USP, *campus* Pirassununga pela realização de análises laboratoriais.

À UNIFAL-MG campus Alfenas, o Laboratório de Cristalografia, pelas análises realizadas.

A todos os professores que foram meus mestres e incentivadores para concretizar este trabalho.

À CAPES, FAPEMIG, FAPESP E CNPq pelo aporte educacional e financeiro.

As minhas amigas e minha família, pela força, paciência, compreensão e pelas palavras que me ajudaram e estimularam a concretizar este trabalho.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente me auxiliaram nesta trajetória.

"Education is the most powerful weapon which you can use to change the world." (Nelson Mandela)

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos e aços inoxidáveis duplex possuem boas características tanto mecânica quanto de resistência à corrosão, que os tornam aplicáveis em diversos ramos da indústria. O objetivo deste trabalho foi processar os aços por solidificação rápida, com posterior tratamento térmico. Foram realizadas caracterizações microestruturais nas condições como recebido, por solidificação rápida e nos tratamentos térmicos. A caracterização microestrutural foi realizada através de técnicas como: microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura com análise por dispersão de energia e difração de raios X. Realizou-se medidas de microdureza, análise térmica por calorimetria exploratória diferencial termogravimetria e ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica cíclica. Os aços AISI 316L na condição como recebido e após os tratamentos térmicos as microestruturas obtidas foram similares, variando o tamanho de grão com o aumento da temperatura. O aço AISI 316L na condição por solidificação rápida apresentou uma microestrutura com dendrita colunar, dendrita acircular e dendrita equiaxial. E após os tratamentos térmicos do aço na condição por solidificação rápida observou-se a formação de grãos equiaxiais, aumento do tamanho do grão e a formação de fases como a sigma e chi que são indesejáveis pelo fato de promoverem a fragilização e a corrosão, do aço. A condição por solidificação rápida do aço AISI 316L apresentou melhor resistência à corrosão por pite. O aço inoxidável duplex SAF2205 na condição como recebido e após os tratamentos de solubilização apresentaram uma matriz ferrítica com lamelas dispersas de austenita e observou-se o aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura da solubilização. A microestrutura na condição por solidificação rápida foi de grãos de ferrita equiaxial e austenita nos contornos dos grãos da ferrita. Após o tratamento de solubilização na condição por solidificação rápida, obteve-se uma matriz ferrítica com grãos equixiais, austenita no contorno de grão, austenita widmänstten e austenita intragranular. Para o aço inoxidável duplex SAF2205 não ocorreu variação significativa do potencial de pite entre as rotas de processamento e a passivação iniciou mais rapidamente, na condição como recebido.

Palavras chave: Solidificação rápida. Aço inoxidável duplex. Aço inoxidável austenítico.

ABSTRACT

Austenitic stainless steels and duplex stainless steels have good mechanical and corrosion resistance characteristics that make them applicable in various industries. The objective of this work was to process the steels by rapid solidification, with subsequent heat treatment. Microstructural characterizations were carried out under conditions as received, by rapid solidification and in heat treatments. Microstructural characterization was performed using techniques such as: optical microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersion analysis and X-ray diffraction. Microhardness, thermal analysis by differential scanning calorimetry and thermogravimetry and polarization corrosion tests cyclic potentiodynamics. The AISI 316L steels in the condition as received and after the heat treatments the obtained microstructures were similar, varying the grain size with the temperature increase. AISI 316L steel in the fast set condition showed a microstructure with columnar dendrite. acircular dendrite and equiaxed dendrite. After the heat treatments of the steel in the condition by rapid solidification, it was observed the formation of equiaxed grains, increase in grain size and the formation of phases such as sigma and chi which are undesirable because they promote the embrittlement and corrosion of the steel. The fast set condition of the AISI 316L steel showed better resistance to pitting corrosion. The duplex stainless steel SAF2205 in the condition as received and after the solubilization treatments presented a ferritic matrix with dispersed lamellae of austenite and the increase of the grain size was observed with the increase of the solubilization temperature. The microstructure in the condition by rapid solidification was of equiaxed ferrite grains and austenite in the contours of the ferrite grains. After the solubilization treatment in the condition by rapid solidification, a ferritic matrix with equiaxed grains, austenite in grain contour, austenite widmänstten and intragranular austenite was obtained. For SAF2205 duplex stainless steel there was no significant variation of pitting potential between the processing routes and the passivation started faster, in the condition as received.

Keywords Rapid solidification. Duplex stainless steel. Austenitic stainless steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Efeito do cromo na resistência à corrosão de um aço inoxidável. (a)
	temperatura ambiente com atmosfera industrial por 10 anos; (b)
	temperatura de 1000 °C sem controle de atmosfera por 48h24
Figura 2 –	Diagrama de Schaeffler, indicando a composição química associada
	aos diferentes grupos26
Figura 3 –	Diagrama de equilíbrio para sistema Fe-Cr27
Figura 4 –	Diagrama de fases Fe-Cr-Ni-Mo com corte isotérmico. (a) 816°C; (b)
	1093°C28
Figura 5 –	Representação do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni
Figura 6 –	Tipos de solidificação segundo o diagrama de equilíbrio de
	solidificação pseudo-binário30
Figura 7 –	Representação esquemática do modo de solidificação. (a) Modo I; (b)
	Modo II; (c) Modo III; (d) Modo III, com maior fração volumétrica
	de ferrita; (e) Modo IV32
Figura 8 –	Esquema de um corte vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para um
	teor de cromo para cada modo de solidificação33
Figura 9 –	Microestrutura típica do aço inoxidável austenítico AISI 316L36
Figura 10 –	Microestrutura típica do aço inoxidável duplex 22%Cr - 5%Ni - 3%Mo
	– 0,17%N43
Figura 11 –	Diagramas pseudo-binário com teor de fase ferrita constante na faixa
	de 40% a 90%43
Figura 12 –	Coeficiente de partição dos elementos de liga em função de
	temperatura da laminação45
Figura 13 –	Microestrutura típica do AIA AISI 316L após tratado térmico por
	solubilização a 1050°C resfriada em água46
Figura 14 –	Esquema da precipitação da fase σ nos aços inoxidáveis austeníticos
	contendo ferrita-δ47
Figura 15 –	Precipitação da fase sigma no interior da ferrita-δ de um aço
	inoxidável austenítico AISI 316LN48
Figura 16 –	Identificação da fase sigma nos contornos de grão e nos pontos triplos
	de grãos de AIAs48

Figura 17 –	Microestrutura típica do aço inoxidável duplex UNS			
	S31803(SAF2205), após um tratamento termomecânico à 1250°C.51			
Figura 18 –	Microestrutura típica do AID após tratamento térmico a 1300°C. A			
	fase escura representa a fase ferrita enquanto que as ilhas claras			
	representam a austenita52			
Figura 19 –	Diagrama esquemático que mostra as possíveis fases precipitadas no			
	aço inoxidável duplex53			
Figura 20 –	Diagrama esquemático e semiquantitativo mostrando a precipitação			
	de diferentes fases que podem ocorrer nos AIDs54			
Figura 21 –	Esquema da precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis duplex.			
Figura 22 –	Desenho esquemático da nucleação da fase sigma na interface			
	ferrita/austenita56			
Figura 23 –	Formação da fase chi e crescimento da fase sigma em aço inoxidável			
	duplex			
Figura 24 –	Regiões prováveis de ocorrência de formação de pites61			
Figura 25 –	Processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pite em uma			
	solução aerada62			
Figura 26 –	Curva de polarização de um metal ativo-passivo64			
Figura 27 –	 Curvas de polarização cíclica típicas para os aços inoxidáveis Al 			
	316L e SAF2507 obtidas em solução de 3% de NaCl e temperatura			
	de 25°C			
Figura 28 –	Diagrama de blocos da metodologia utilizada nesse trabalho70			
Figura 29 –	Mini forno a arco MAN-1 utilizado para realização da fusão das ligas.			
	(a) Representação esquemática do equipamento; (b) Imagem do			
	equipamento70			
Figura 30 –	Molde utilizado para fusão das ligas71			
Figura 31 –	Chapa da liga fundida por SR indicando as regiões de análise. SR1 =			
	Região localizada próxima a região de vazamento do metal líquido.			
	SR2 = Centro da amostra. SR = Parte final da amostra72			
Figura 32 –	Aparato do ensaio de corrosão em solução 3,5% NaCl. (a)			
	potenciostato; (b) célula eletroquímica com eletrodos76			

Figura 33 –	Diagrama de Schaeffler indicando a composição química associada aos diferentes acos
Figura 34 –	Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L na condição como recebido, por MO. (a) visão geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia
Figura 35 –	Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L na condição como recebido, por MEV. (a) visão geral; (b) em detalhe; Resultado da microanálise por EDS no ponto A. Ataque químico com água régia.
Figura 36 –	Micrografias do aço inoxidável austenítico AISI 316L-SR, por MO. (a) SR1; (b) SR2; (c) SR3. D.C.= Dendrítica colunar, D.E.= Dendrítica equiaxial; D.A.= Dendrítica acircular. Ataque químico com água régia. 81
Figura 37 –	Micrografias do aço inoxidável austenítico AISI 316L-SR, por MEV da região SR1: (a) vista geral; (b) em detalhe; (c) Resultado da microanálise por EDS. D.A.= Dendrítica acircular. D.C.= Dendrítica colunar. Ataque químico com água régia
Figura 38 –	Micrografias do aço inoxidável austenítico AISI 316L-SR, por MEV da região SR2: (a) vista geral; (b) em detalhe; (c) Resultado da microanálise por EDS. D.A.= Dendrítica acircular. D.E.= Dendrítica equiaxial. Ataque químico com água régia
Figura 39 –	Micrografias do aço inoxidável austenítico AISI 316L-SR, por MEV da região SR3: (a) vista geral; (b) em detalhe;(c) Resultado da microanálise por EDS. D.E.= Dendrítica equiaxial. Ataque químico com água régia
Figura 40 –	Mapeamento elementar por EDS no aço AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida86
Figura 41 –	Micrografias por MO do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1000°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço CR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia
Figura 42 –	Micrografias por MEV do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1000°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço CR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia87

- Figura 45 Micrografias do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1100°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço CR, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe; (c) região da fase ferrita-δ. Ataque químico com água régia.....90
- Figura 46 Micrografias do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1100°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia......91
- Figura 47 Micrografias por MEV do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1100°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia...........91
- Figura 49 Micrografias por MEV do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço CR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia......92
- Figura 50 Micrografias obtidas por MO do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia...........93
- Figura 51 Micrografias obtidas por MEV do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia...........93
- Figura 52 Micrografias obtidas por MO do AID-SAF 2205, na condição CR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara modificado.
- Figura 53 Micrografias obtidas por MEV do AID-SAF 2205, na condição CR. (a) vista geral. (b) em detalhe. (c) resultado da microanálise por EDS no

	ponto A. (d) resultado da microanálise por EDS no ponto B. Ataque químico com Behara modificado94
Figura 54 –	Micrografias por MO do AID-SAF 2205 na condição SR. (a) vista geral na região SR1; (b) vista geral na região SR2; (c) vista geral na região SR3. Ataque químico com Behara modificado95
Figura 55 –	Micrografias do aço inoxidável duplex AID-SAF 2205-SR, por MEV da região SR1. (a) vista geral; (b) em detalhe; (c) região de contorno de grão; (d) Resultado da microanálise por EDS no ponto A; (e) Resultado da microanálise por EDS no ponto B. Ataque químico com Behara Modificado
Figura 56 –	Micrografias do aço inoxidável duplex AID-SAF 2205-SR, por MEV da região SR2. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara modificado
Figura 57 –	Micrografias do aço inoxidável duplex AID-SAF 2205-SR, por MEV da região SR3. (a) vista geral; (b) em detalhe; (c) resultado da microanálise por EDS ponto C; (d) resultado da análise por EDS ponto D; (e) região de contorno de grão; (f) resultado da análise por EDS no ponto E. Ataque químico com Behara modificado
Figura 58 –	Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1000°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, por MO: (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara.
Figura 59 –	Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1000°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição de solidificação rápida, por MO: (a) vista geral; (b) em detalhe. A.W. = austenita Widmänstten. A.I.G. =Austenita intragranular. A.C.G. = Austenita contorno de grão. Ataque químico com Behara
Figura 60 –	Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1000°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição de solidificação rápida, por MEV: (a) vista geral; (b) em detalhe. A.W. = austenita Widmänstten. A.I.G. =Austenita intragranular. A.C.G. = Austenita contorno de grão. Ataque químico com Behara

Figura 61 –	Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1100°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara. 104
Figura 62 –	Micrografias do o aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1100°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara
Figura 63 –	Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1100°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição por solidificação rápida, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara
Figura 64 –	Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1100°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição por solidificação rápida, por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara
Figura 65 –	Micrografias obtida do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1200°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara
Figura 66 –	Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1200°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe; Ataque químico com Behara.
Figura 67 –	Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1200°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição ode solidificação rápida, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara
Figura 68 –	Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1200°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição ode solidificação rápida, por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara

- Figura 71 Espectro de difração de raios X do AID-SAF 2205, nas condições CR, SR1, SR2 e SR3......113
- Figura 73 Curvas de DSC e TG realizada de 30°C a 1240°C do aço AIA-AISI
 316L como recebido, utilizando ar sintético como gás de arraste com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min (a) aquecimento; (b) resfriamento.

- Figura 76 Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1300°C do aço AIA-AISI 316L na condição por solidificação rápida, utilizando argônio como gás de arraste com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min (a) aquecimento; (b) resfriamento......122

Figura 77 –	Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1500°C do aço AID-SAF2205
	como recebido, utilizando ar sintético ar sintético como gás de arraste
	com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min (a) aquecimento;
	(b) resfriamento123
Figura 78 –	Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1500°C do aço AID-SAF2205
	solidificação rápida, utilizando ar sintético como gás de arraste com
	taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. (a) aquecimento; (b)
	resfriamento124
Figura 79 –	Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1500°C do aço AID-SAF2205
	como recebido, utilizando N_2 como gás de arraste com taxa de
	aquecimento e resfriamento de 5°C/min (a) aquecimento; (b)
	resfriamento125
Figura 80 –	Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1500°C do AID-SAF2205 por
	solidificação rápida, utilizando N_2 como gás de arraste com taxa de
	aquecimento e resfriamento de 5°C/min (a) aquecimento; (b)
	resfriamento126
Figura 81 –	Potencial em circuito aberto em solução de cloreto de sódio nas
	condições como recebido e por solidificação rápida. (a) AIA-AISI
	316L. (b) AID-SAF 2205127
Figura 82 –	Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica dos aços AIA-AISI
	316L e AID-SAF2205 nas condições como recebido e por solidificação
	rápida, em solução de 3,5% de NaCl. (a) aço AIA-AISI 316L. (b) AID-
	SAF 2205129
Figura 83 –	Curva típica de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável
	duplex UNS S32520 em solução de 3,5% NaCl, a temperatura
	ambiente132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Valores dos coeficientes utilizados para obter Ni e Cr equivalentes.		
Tabela 2 –	Mecanismo e modo de solidificação dos aços inoxidáveis		
Tabela 3 –	Propriedade mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos à		
	temperatura, conforme a norma ASTM A240		
Tabela 4 –	Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis duplex41		
Tabela 5 –	Estrutura cristalina e composição da fase sigma49		
Tabela 6 –	Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex		
Tabela 7 –	Designação dos aços inoxidáveis estudados69		
Tabela 8 –	Composição química dos aços inoxidáveis na condição de como		
	recebido em % massa77		
Tabela 9 –	Composição química dos aços inoxidáveis de acordo com a norma		
	ASTM F-139-12 para o AIA-AISI 316L e Unified Numbering System		
	UNS S31803 para o AID-SAF 2205 em % massa		
Tabela 10 –	Valores de cromo e níquel equivalentes para os aços AIA-AISI 316L		
	e AID-SAF 2205 obtidos através da composição química78		
Tabela 11 –	Resultados da Microanálises semiquantitativa por EDS do AIA-AISI		
	316L (em % massa)85		
Tabela 12 –	Valores de Cr _{eq} / Ni _{eq} para os aços AIA como recebido e para cada		
	região da solidificação rápida86		
Tabela 13 –	Valores de Cr_{eq}/Ni_{eq} para o aço AID nas regiões SR1, SR2, e SR3, em		
	que foi analisado as microanálises semiquantitativas por EDS 100		
Tabela 14 –	Resultado da Microanálise semiquantitativa por EDS do AID-SAF2205		
	na condição como recebido (em % massa)101		
Tabela 15 –	Resultado da Microanálise semiquantitativa por EDS do AID-SAF2205		
	na condição de solidificação rápida (em % massa)101		
Tabela 16 –	Frações volumétricas de fase ferrita e de fase austenita do aço AIA-		
	AISI 316L nas condições de como recebido e após tratamento térmico		
	a 1000°C108		
Tabela 17 –	Tamanho de grão do aço AIA-AISI 316L nas condições como		
	recebido, por solidificação rápido e após tratamentos térmicos109		

Tabela 18 –	Frações volumétricas de fase ferrita e de fase austenita do aço AID-
	SAF 2205 nas condições como recebido, por solidificação rápida e
	após solubilizados110
Tabela 19 –	Medidas de microdureza (HV) do aço AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205
	na condição como recebido
Tabela 20 –	Medidas de microdureza (HV) do aço AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205
	na condição de solidificação rápida
Tabela 21 –	Medidas de microdureza (HV) do aço AIA-AISI 316L tratado
	termicamente nas condições como recebido e de solidificação rápida.
Tabela 22 –	Medidas de microdureza (HV) do aço AID-SAF 2205 solubilizado na
	condição como recebido 117
Tabela 23 –	Medidas de microdureza (HV) do aço AID-SAF 2205 solubilizado na
	condição de solidificação rápida118
Tabela 24 –	Potencial em circuito aberto do AIA-AISI 316L e do AID-SAF2205 em
	solução de 3,5% de NaCl nas condições como recebido e por
	solidificação rápida128
Tabela 25 –	Parâmetros eletroquímicos obtidos em solução de cloreto de sódio
	para os aços AIA-AISI 316L e AID-SAF2205 nas condições como
	recebido e por solidificação rápida130
Tabela 26 –	Número equivalente de resistência ao pite (PREN) das fases dos aços
	AIA-AISI 316L e AID-SAF2205 na condição como recebido e por
	solidificação rápida133

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

α	Fase alfa (ferrita)
3	Alongamento
χ	Fase chi
γ	Fase gama (austenita)
σ	Fase sigma
η	Fase de Laves
δ	Fase ferrita delta
α'	Fase alfa linha (ferrita com alto teor de cromo)
γ2	Austenita secundária
A	Austenítica
A.C.G.	Austenita contorno de grão
A.I.G.	Austenita intragranular
A.W.	Austenita Widmänstten
AF	Austenítica-ferrítica
AIA	Aço inoxidável austenítico
AID	Aço inoxidável duplex
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
CR	Como recebida
Cr	Cromo
Cr _{eq}	Cromo equivalente
D.A.	Dendrítica acircular
D.C.	Dendrítica colunar
D.E.	Dendrítica equiaxial
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
ECS	Eletrodo de referência de calomelano saturado
Ecorr	Potencial de corrosão
EP	Contra-eletrodo de platina
Epite	Potencial de pite

Eprot	Potencial de proteção
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
F	Ferrítica
FA	Ferrítica-austenítica
Fe	Ferro
HV	Hardness Vickers
HRC	Dureza Rockwell C
lcorr	Corrente de corrosão
Ipass	Corrente de passivação
ICP-A ES	Espectroscopia de emissão atômica por plasma
K/s	Kelvin/segundo
LABMAT	Laboratório de materiais
LE	Limite de escoamento
LR	Limite de resistência
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Min	Minuto
Mm	Milímetros
MO	Microscopia ótica
Мо	Molibdênio
Ν	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de sódio
Ni	Níquel
Ni _{eq}	Níquel equivalente
OCP	Potencial de circuito aberto
pН	Potencial de Hidrogeniônico
SR	Solidificação rápida
Т	Temperatura
тсс	Tetragonal de corpo centrado
TG	Termogravimetria
ТТ	Tratamento térmico
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas
UNS	Unified Numbering System

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS	24
2.1.1	Diagrama de equilíbrio	27
2.1.2	Aços inoxidáveis austeníticos	35
2.1.3	Aços inoxidáveis duplex	39
2.2	TRATAMENTO TÉRMICO	45
2.2.1	Tratamento térmico aço inoxidável austenítico	45
2.2.2	Tratamento térmico aço inoxidável duplex	50
2.3	CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS	59
2.3.1	Mecanismo autocatalítico de propagação de pites	61
2.3.2	Passivação	63
2.3.3	Curva de polarização	64
2.4	ROTAS DE PROCESSAMENTO	66
3	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1	PROCESSAMENTO	70
3.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	71
3.2.1	Preparação de amostra para microscopia	71
3.2.2	Microscopia Ótica	72
3.2.3	Microscopia Eletrônica de varredura	72
3.2.4	Estereologia Quantitativa	72
3.2.5	Difração de Raios X	73
3.3	TRATAMENTO TÉRMICO	73
3.4	MICRODUREZA	73
3.5	ANÁLISE TÉRMICA	74
3.6	ENSAIO DE CORROSÃO	74
3.6.1	Potencial de circuito aberto e Polarização potenciodinâmica cíclica	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1	ANÁLISE QUÍMICA	77
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	79
4.2.1	Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura	79
4.2.2	Estereologia Quantitativa	. 108
4.2.3	Difração de raios X	. 110
4.3	MICRODUREZA	. 115
4.4	ANÁLISE TÉRMICA	. 118

4.5	ENSAIOS DE CORROSÃO	126
4.5.1	Polarização Potenciodinâmica cíclica	126
5	CONCLUSÃO	135
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
	REFERÊNCIAS	138
	APÊNDICE A – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	153

1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável austenítico (AIA) e o aço inoxidável duplex (AID) possui uma microestrutura composta por austenita, ferrita e austenita, respectivamente, ambos possuem adição de elementos de liga como: cromo, níquel molibdênio, silício e manganês. Os aços AIA e AID possuem as principais características de alta resistência à tração e à fadiga, boa tenacidade, boa soldabilidade e excelente resistência à corrosão. Este conjunto de características, tanto do ponto de vista mecânico, quanto corrosivo, os tornam aplicáveis em vários ramos da indústria química e petroquímica, papel e celulose, siderúrgicas, alimentícias e de geração de energia (SILVA, 2012).

Os aços inoxidáveis AIA e AID normalmente são processados por métodos convencionais tais como, conformação mecânica a quente ou a frio, moldagem por injeção, forjadas, laminação e fundição. Porém podem ser processados pelo método de solidificação rápida através da aplicação de altas taxas de resfriamento (102-106 K/s) (FU, 2013). A solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características de elevado interesse tecnológico como os grãos refinados, as fases metaestáveis, as estruturas homogêneas sem segregações, as estruturas amorfas, e as soluções sólidas supersaturadas (PADILHA; GUEDES, 2004). O emprego desta técnica de solidificação rápida como ferramenta de investigação permite um bom controle das taxas de resfriamento e proporciona controlar e compreender a microestrutura dos aços inoxidáveis (ZIWIEC, 2014).

Sendo assim, torna-se clara a necessidade da caracterização das fases e estudo de morfologia da microestrutura dos aços AIA e AID obtidos por solidificação rápida a fim de se realizar os estudos comparativos entre o processamento convencional e solidificação rápida.

Este trabalho teve como objetivos o estudo do processamento dos aços inoxidáveis austenítico AISI 316L e duplex SAF2205 na microestrutura e a resistência dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex, além de determinar as condições de tratamento ideal para atender as aplicações do mercado industrial, as microestruturas e as fases obtidas dos aços AIA e AID nas condições de solidificação rápida e tratadas termicamente. A caracterização microestrutural das amostras foram realizadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrômetro de

energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX). Também foi realizado a análise química, e análise térmica para o estudo do comportamento térmico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis (Als) são ligas a base de ferro, com percentual mínimo de 11% de cromo (Cr), teor que garante a formação de uma película passivadora de óxido de cromo e aderente à superfície do material (VLACK, 1970).

Os aços inoxidáveis são selecionados para a indústria química, petroquímica e biomateriais, principalmente, devido à sua excelente resistência à corrosão em diversos meios. O cromo forma um filme (espessura de 30 a 50nm) invisível e aderente de um óxido rico em cromo (Cr₂O₃), também denominado filme passivador (CHIAVERINI, 1996; LLEWELLYN *et al.*, 2005). As características deste filme dependem fortemente da quantidade de elementos de liga tais como cromo, molibdênio e nitrogênio. Na Figura 1 é possível observar o efeito do cromo na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis expostos à temperatura ambiente em uma atmosfera classificada como industrial, e a 1000°C sem controle de atmosfera por 48 horas (CHIAVERINI, 2005).





Fonte: CHIAVERINI et al. (2005).

Nota-se na Figura 1a que a corrosão diminui com o aumento do teor de cromo e que, a partir de 10% de cromo, não é observado o fenômeno de corrosão. Para os

aços inoxidáveis submetidos a 1000°C sem controle de atmosfera, cujo comportamento está representado na Figura 1b, nota-se que a taxa de corrosão diminui progressivamente com o aumento do teor de cromo, porém a partir de 20% de cromo o fenômeno de corrosão já não é observado (CHIAVERINI, 2005).

Outros elementos de liga como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio são adicionados para induzir a formação de certas microestruturas e garantir propriedades adequadas a solicitações mecânicas, meios agressivos e temperaturas. O carbono está presente em teores que variam de 0,015% a 1,2% de carbono (ASM HANDBOOK, 1994).

Para avaliar o efeito dos elementos de liga que compõem o aço inoxidável (AI), foram propostas algumas expressões na literatura de acordo com seus efeitos no material (COLPAERT, 2008). O conceito de cromo equivalente (Cr_{eq}) foi proposto por Shaeffler para avaliar o efeito dos elementos alfagênicos ou ferritizantes nos AIs, e o conceito de níquel equivalente (Ni_{eq}) proposto para avaliar o efeito dos elementos austenitizantes ou gamagênicos nos aços inoxidáveis. A seguir as Equações (1) e (2) representam, respectivamente o Ni_{eq} e Cr_{eq} (COLPAERT, 2008; SHAEFFLER, 1949).

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

$$Cr_{eq} = %Cr + dx (%Mo) + ex (%Si) + fx (%Ti) + gx (%Nb)$$
 (2)

Onde: a, b, c, d, e, f, g são constantes para elementos específicos, dependendo da composição química e a forma de resfriamento utilizado. Os coeficientes das Equações (1) e (2) encontram-se na Tabela 1.

а	b	С	d	е	f	g	Referência
0,5	30	-	1,5	1	-	0,5	Suutala
0,5	30	30	1,5	1	-	0,5	Brooks
0,5	30	-	1,5	1	-	0,5	Rajasekhar
0,5	30	-	1,5	1	2	0,5	Takalo

Tabela 1 – Valores dos coeficientes utilizados para obter Ni e Cr equivalentes.

Fonte: FERRRANDINI et al. (2006).

O conceito de Cr_{eq} e Ni_{eq} foi desenvolvido para normalizar os efeitos dos elementos de liga levando em consideração a composição equivalente e não apenas o efeito de níquel e cromo isoladamente. A partir das Equações (1) e (2), foi possível obter o diagrama de Schaeffler, conforme mostra a Figura 2 (COLPAERT, 2008; HONEYCOMBE, 1995).



Figura 2 – Diagrama de Schaeffler, indicando a composição química associada aos diferentes grupos de aços inoxidáveis.

O diagrama Schaeffler descreve a relação entre a composição e a microestrutura dos Als, e fornece uma aproximação prática das fases presentes, porém não prevê a ação do nitrogênio como elemento estabilizador da austenita. As linhas são referentes ao limite de composição da ferrita, austenita e martensita à temperatura ambiente, entretanto, não considera a influência da taxa de resfriamento e subsequentes tratamentos térmicos (PADILHA; GUEDES, 1994).

Fonte: COLPAERT et al. (2008).

A velocidade de resfriamento influencia no desenvolvimento da microestrutura e consequentemente das fases presentes na mesma, de modo que durante o resfriamento ocorre várias transformações por difusão no estado sólido, podendo formar novas fases como a austenita, ferrita delta e a sigma (COLPAERT, 2008; PADILHA; GUEDES, 1994).

2.1.1 Diagrama de equilíbrio

O diagrama de equilíbrio para o sistema Fe-Cr, está representado na Figura 3, e apresenta que a solidificação tem início com a formação de uma fase cúbica de face centrada (CFC), denominada ferrita alfa (α) (PADILHA; GUEDES, 1994).

Sendo o cromo um elemento ferritizante, este elemento atua como redutor do campo da austenita (γ), na qual estabiliza a ferrita para teores superiores a 13% no diagrama de equilíbrio Fe-Cr. Desse modo, o campo de austenita é limitado a uma faixa de temperatura entre 850°C a 1400°C e a teores máximos de Cr de 12%. E em temperaturas entre 500 e 850°C há formação da sigma (σ), e há presença da fase ferrita (PADILHA; GUEDES, 1994; PESSANHA, 2011).





Fonte: PADILHA, PLAUT e RIOS (2006).

Os campos da austenita (γ) e da austenita (γ) - ferrita (α) no diagrama de equilíbrio no sistema Fe-Cr podem ser deslocados para regiões de maiores teores de cromo na presença de elementos austenitizantes. E com a adição de elementos intersticiais C e N, constata-se que a temperatura de transformação ferrita/austenita aumenta à medida em que esses campos são deslocados para teores mais elevados de cromo (PADILHA; GUEDES, 1994).

Em diagramas de equilíbrio para sistemas Fe-Cr-Ni-Mo, como o molibdênio é um elemento fortemente alfagênicos, a adição do mesmo ao diagrama de equilíbrio no sistema Fe-Cr-Ni, provoca a estabilização da fase ferrita e o surgimento de várias fases intermetálicas sendo que algumas delas ocorrem frequentemente nos aços inoxidáveis: a fase sigma (σ), a chi (χ), e a fase de Laves Fe₂Mo (η) (PADILHA; GUEDES, 1994; PIMENTA, 2001).

A Figura 4, mostra o diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni-Mo com cortes isotérmicos a 816°C e 1093°C para 70% de Fe (PIMENTA, 2001).



Figura 4 – Diagrama de fases Fe-Cr-Ni-Mo com corte isotérmico. (a) 816°C; (b) 1093°C.

Adicionalmente, sistemas Fe-Cr-Ni representam a base dos aços inoxidáveis com matriz predominantemente austenítica. As ligas presentes a este grupo podem

apresentar parcialmente a fase ferrítica ou totalmente fase austenítica (no estado de bruta fusão). As fases pertencentes neste sistema Fe-Cr-Ni são a ferrita e a austenita, cujo campo ferrítico está próximo às composições enriquecidas de cromo e o campo austenítico próximo às composições enriquecidas de níquel.

No entanto, há um campo que coexistem as fases ferrítica e austenítica, sendo que as duas fases possuem composições intermediárias na qual os limites ampliamse conforme a temperatura diminui.

Desse modo, o aumento do campo austenítico é diretamente proporcional ao percentual de Ni, elemento austenitizantes, sendo que, são necessários aproximadamente 8% de Ni em um aço inoxidável com teor aproximado 18% de Cr, além de outros elementos de liga (PADILHA; GUEDES, 2004; SEDRIKS, 1996). A Figura 5 ilustra o diagrama de equilíbrio no sistema Fe-Cr-Ni (HSIEH *et al.*, 2012).

Figura 5 – Representação do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni.



Fonte: Adaptado de HSIEH et al. (2012).

A solidificação dos aços inoxidáveis acontece tanto na fase ferrita (ferrita delta) quanto na fase austenita como sendo a fase primária, dependendo do balanço entre os elementos promovedores de austenita (elementos gamagênios) e os de ferrita (elementos alfagêneos) e da taxa de resfriamento. A microestrutura resultante pode ser formada tanto de austenita quanto de ferrita (LIPPOLD; KOTECHI, 2005; HSIEH *et al.*, 2012).

Para uma elevada relação de Cr_{eq}/Ni_{eq} é observada uma solidificação primária ferrítica e para uma baixa relação de Cr_{eq}/Ni_{eq} a solidificação primária é austenítica, como pode ser notado no diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 6 (PADILHA; GUEDES, 2002).

No entanto, ainda é possível observar uma região no diagrama de equilíbrio no sistema Fe-Cr-Ni, onde a austenita, ferrita, e líquido coexistem no sistema (PADILHA; GUEDES, 2002).

Segundo Lippold e Kotechi (2005) e Garcia (2007), é possível identificar basicamente quatro modos de solidificação para aços inoxidáveis tais como: I (A), II(AF), III (FA) e IV (F), são classificados de acordo com o efeito da composição química na sequência de solidificação (GARCIA, 2007; LIPPOLD E KOTECHI, 2005; PADILHA; GUEDES, 2002).

Os valores do Cr_{eq} e Ni_{eq} indicam os modos de solidificação que ocorrem nos aços, para valores Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,5, tem-se os modos I (A) e II (AF), para os valores 1,5 < Cr_{eq}/Ni_{eq} < 2,0, tem-se o modo III (FA) e para o Cr_{eq}/Ni_{eq} > 2,0, tem-se o modo IV (F) (LIPPOLD; KOTECHI, 2005; GARCIA, 2007).



Figura 6 – Tipos de solidificação segundo o diagrama de equilíbrio de solidificação pseudo-binário.

Fonte: LIPPOLD; KOTECHI (2005).

Os modos de solidificação estão apresentados na Tabela 2 (PADILHA; GUEDES, 2004; PESSANHA, 2011).

Solidificação	Modo de solidificação	Mecanismo
austenítica	I (A)	Líquido \rightarrow Líquido + $\gamma \rightarrow \gamma$
austenítica- ferrítica	II (AF)	Líquido \rightarrow Líquido + $\gamma \rightarrow$ Líquido + γ + $\delta \rightarrow \gamma$ + δ
ferrítica- austenítica	III (FA)	Líquido \rightarrow Líquido + $\delta \rightarrow$ Líquido + δ + $\gamma \rightarrow \delta$ + γ
ferrítica	IV (F)	$L(quido \rightarrow L(quido + \delta \rightarrow \delta$

Tabela 2 - Mecanismo e modo de solidificação dos aços inoxidáveis.

Fonte: PADILHA; GUESDES (2004); PESSANHA (2011).

No entanto, os aços inoxidáveis não se solidificam obrigatoriamente de acordo as sequências, desse modo, pode surgir a nucleação simultânea das fases ferrita e austenita em diferentes regiões da massa líquido, pois a variações na composição química durante o processo de solidificação, ou também por variações na velocidade de resfriamento, ou seja, o modo de solidificação depende essencialmente da composição química e da velocidade de solidificação (LIPPOLD; KOTECHI, 2005; PESSANHA, 2011; PADILHA;GUEDES, 2004).

Sendo assim, a sequência de solidificação e as características da transformação subsequente é o que determina o nível de segregação e como ocorre a distribuição da ferrita. A ferrita pode ser dendrítica ou interdendrítica dependendo do modo de solidificação, conforme apresentado na Figura 7 (SUUTALA *et al.*, 1979; COLPERT, 2008). Os modos de solidificação podem ser divididos em:

 Modo I (A): a microestrutura é totalmente austenita ao final da solidificação, o metal solidifica completamente em austenita, e não ocorre nenhuma outra transformação em alta temperatura. Essa solidificação apresenta subestrutura (células e dendritas) que são aparentes na microestrutura. Esta característica de solidificação como austenita primaria é devido a segregação de elementos de ligas e impurezas que ocorrem durante a solidificação e a baixa difusividade desses elementos em elevada temperatura, o qual preserva o perfil de segregação durante o processo de solidificação (LIPPOLD; KOTECHI, 2005).

- Modo II (AF): nesse tipo de solidificação é formada certa quantidade de ferrita por uma reação eutética (L → δ + γ) com a solidificação possuindo austenita como fase primaria, só ocorre se houver elementos promovedores de ferrita suficientemente partilhados na fronteira de solidificação de subgrãos durante a solidificação para promover a formação de ferrita como um produto de solidificação final. A ferrita formada ao longo da fronteira é estável e resistente a transformação em austenita durante o resfriamento desde que está enriquecido com elementos alfagênicos (LIPPOLD; KOTECHI, 2005).
- Modo III (FA): nesse modo de solidificação ocorre a formação primária com a formação de certa quantidade de austenita. A austenita é formada por uma reação peritética-eutética (δ + L → γ/L → δ + γ) e ocorre ao final da solidificação.
- Modo IV (F): ocorre a solidificação completa em ferrita, ou seja, a microestrutura é completamente ferrítica ao final do processo de solidificação.
 O grau de transformação para austenita depende da composição e da taxa de resfriamento.





Conforme pode ser notado na Figura 8, no estado sólido acontece a transformação de $\delta \rightarrow \gamma_S + \delta_S$, ou seja, a austenita cresce para a ferrita remanescente do processo de solidificação, ocorrendo a estabilização da fase ferrita, de modo que a segregação de elementos ferritizantes para esta fase surge durante a transformação no estado sólido.

A fase ferrítica pode se decompor no resfriamento por meio da reação do tipo eutetóide, em austenita e carbonetos ($\delta \rightarrow \gamma$ + carbonetos) e outra possibilidade é a decomposição da fase ferrita em austenita e fase sigma ($\delta \rightarrow \gamma$ + σ) (PADILHA; GUEDES, 2004).

Na Figura 8 é mostrada uma seção do diagrama de equilíbrio no sistema Fe-Cr-Ni, onde estas sequências de solidificação estão representadas de forma esquemática no digrama (PADILHA; RIOS, 2002).

Figura 8 – Esquema de um corte vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para um teor de cromo para cada modo de solidificação.



Fonte: PADILHA; RIOS (2002).

Quando comparada a outras sequências de solidificação descritas anteriormente, a que exige maior atenção é a transição da ferrita para austenita porque possui maior complexidade na reação de solidificação, ligas que iniciam a solidificação com a formação de ferrita possuem um comportamento menos susceptível à ocorrência de trincas a quente na solidificação (PESSANHA, 2011; PADILHA; GUEDES, 2004).

A transformação da fase ferrita para a fase austenita nestas ligas acontece durante a solidificação por meio de uma reação que envolve as três fases: ferrita, austenita e líquido.

Entretanto, segundo Padilha e Guedes (1994) e Fredriksson (1972), por meio de interrupções na solidificação direcional em aços do tipo 304 e 316, a formação de austenita entre os braços das dendritas primárias de ferrita por uma reação peritética. A reação pode ser definida através da Equação (3).

Líquido + Fase sólida primária
$$\rightarrow$$
 Fase sólida secundária (3)

De modo, que a fase sólida secundária possui uma composição química intermediária entre as outras duas fases que participam da reação. E segundo Padilha e Guedes (1994), o mecanismo é dividido em três etapas:

- Primeiramente a formação da fase sólida secundária na interface sólido primário/líquido;
- (II) Em seguida, ocorre a transformação do sólido primário em secundário na interface entre essas duas fases;
- (III) E posteriormente, acontece a difusão, através da fase sólida secundária, com o crescimento da fase sólida secundária para a fase sólida primária.

Em ligas de ferro, a fase sólida primária é a ferrita e a fase sólida secundária é a austenita, sendo a reação descrita pela Equação (4).

$$\mathsf{L} + \delta \to \gamma \tag{4}$$

Na reação peritética, a austenita é nucleada na interface líquido/ferrita, crescendo ao redor da fase ferrita, está etapa acontece rapidamente e é controlada por meio da difusão na fase líquida (PESSANHA, 2011; PADILHA; GUEDES, 2004).

A próxima etapa consiste no envolvimento da ferrita pela austenita, passando a crescer austenita em direção à ferrita e ao líquido. Desse modo para a reação continuar, deve ocorrer difusão através da austenita, porque esta fase possui composição química intermediária entre a ferrita (fase primaria) e o líquido. No entanto, a difusão em sólido é mais lenta que nos líquidos, o que provoca a redução na velocidade da reação. Sendo assim, dependendo das condições de resfriamento, a reação peritética pode ou não ser completada, podendo resultar ao final da solidificação existir a presença da fase ferrita e da fase austenita (PADILHA; GUEDES, 2004; PESSANHA, 2011).

Segundo Fredriksson (1972) e Padilha e Guedes (1994), há muitas evidências em que certas regiões, as dendritas de ferrita e o líquido mantêm-se em contato, não havendo o envolvimento completo da dendrita de ferrita pela austenita, o que permite que a reação ocorra mais rapidamente quando comparada à situação em que a ferrita permanece isolada do líquido.

Porém, mesmo que a ferrita tenha contato com o líquido, a transformação peritética tende a se tornar cada vez mais lenta à medida que prossegue a solidificação (FREDRIKSSON, 1972; PADILHA; GUEDES, 2004).

A austenita uma vez nucleada, passa a crescer em direção ao líquido e à ferrita primária. Durante o processo de crescimento a austenita provoca a segregação, para o líquido e para o interior das dendritas de ferrita, e dos elementos estabilizadores de ferrita. Esta segregação pode provocar uma supersaturação do líquido com elementos ferritizantes, promovendo desta forma a nucleação de ferrita.

Sendo assim, pode acontecer a nucleação simultânea, a partir do líquido, de ferrita e de austenita e, ao mesmo tempo, a austenita propaga-se para a ferrita (PADILHA; GUEDES, 2004).

2.1.2 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIAs) segundo a norma ASTM F139 (2012) são ligas que apresentam estrutura austenítica em temperatura ambiente, ou seja, cúbica de face centrada (CFC) e são essencialmente ternárias Fe-Cr-N, cuja composição química primária é composta pelos elementos Fe e Cr (mínimo de 16% em massa), com adição de elementos de liga como o níquel (Ni), molibdênio (Mo), manganês (Mn), e silício (Si) com a finalidade de alterar a microestrutura e as propriedades (SENATORE, 2007; PESSANHA, 2011). A Figura 9 apresenta uma microestrutura dos grãos equiaxiais com presença de maclas, ao longo da matriz de um aço inoxidável austenítico.
Os elementos de liga presentes na composição química dos aços inoxidáveis austeníticos (AIAs) oferecem uma excelente resistência à corrosão química, especialmente a adição de cromo na liga, pois em contato com o ar atmosférico, ou outro meio oxidante, possui a tendência de formar, rapidamente, uma camada de óxido de cromo na superfície do aço inoxidável austenítico (SENATORE, 2007).

Figura 9 – Microestrutura típica do aço inoxidável austenítico AISI 316L.



Fonte: APARECIDA (2006).

A camada de óxido é uma barreira invisível, aderente, continua, impermeável e praticamente insolúvel em inúmeros reagentes, é nomeada de camada passiva e possui a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos (ROBERGE, 2000; SEDRIKS, 1996).

Apesar do níquel ser o principal elemento utilizado para estabilizar a austenita, o carbono e nitrogênio também são utilizados, uma vez que são solúveis na estrutura cúbica de fase centrada do AIA (ROBERGE, 2000).

Os aços inoxidáveis austeníticos podem variar sua microestrutura dependendo do balanço de composição entre os elementos estabilizadores da austenita e ferrita, níquel e cromo, respectivamente. Os AIAs apresentam uma única estrutura cristalina capaz de dissolver uma grande quantidade de carbono em elevadas temperaturas, de modo que esta estrutura se mantenha supersaturada em solução sólida através de um rápido resfriamento, e são essencialmente não magnéticos na condição solubilizada (COLOMBIER, 1967). Os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser endurecidos por tratamento térmico, porém através de deformação a frio a dureza pode ser aumentada (ASM HANDBOOK, 1994).

Segundo Sedriks (1996) os elementos de liga Cr e Mo são adicionados aos aços inoxidáveis austeníticos para aumentar a resistência à corrosão, porém, podem provocar a formação de fases intermetálicas, que precipitam na matriz ou nos contornos de grãos, causando significativos impactos nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. As principais fases intermetálicas são: fase sigma (σ), fase chi (χ), fases de Laves (η) (SEDRIKS, 1996).

A tensão de escoamento dos aços inoxidáveis austeníticos, na condição austenitização entre 1000-1300°C é de aproximadamente 205-275 MPa, a tensão máxima da ruptura varia de 520-760 MPa e alongamento de 40-60% (ASM HANDBOOK, 1994).

A precipitação de carbonetos ocorrência pode ocorrer entre 425-900°C, a temperatura para a realização do tratamento térmico de solubilização deve ser necessariamente acima desta faixa, sendo que o tempo e o método de resfriamento dependem diretamente da espessura da peça e da composição química da liga (ASM HANDBOOK, 2000).

A precipitação destas fases promove empobrecimento da matriz metálica em elementos de liga, tais como cromo, molibdênio e nióbio, ocasionando na redução da resistência mecânica e da resistência à corrosão (LEE, 2017).

Os aços inoxidáveis austeníticos são geralmente categorizados pela quantidade de elementos na liga. Dependendo do balanço da composição química as propriedades são favorecidas.

- Aço AISI 304: possui alta resistência à oxidação e à corrosão, esta liga é excelente para fabricação de equipamentos para hospitais, indústrias químicas, farmacêuticas e petroquímicas.
- Aço AISI 304L: uma versão aprimorada do AISI 304, está liga possui aplicações semelhantes ao 304, porém, com preferência para situações nas quais é necessário evitar a corrosão intercristalina.
- Aço AISI 316: possui o molibdênio em sua composição, o que torna esta liga superior aos aços AISI 304 e 3 AISI 304L para aplicações nos mesmos tipos de indústrias.

 Aço AISI 316L: semelhante ao aço AISI 316, só que com baixo teor de carbono, o que proporciona maior resistência à corrosão intercristalina.

As especificações de propriedades mecânicas de alguns aços da classe dos AISI, conforme a norma ASTM A240 estão representados na Tabela 3.

A microestrutura de solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos depende da sua composição, principalmente pela quantidade de cromo, que intensifica a estabilização da fase CCC (ferrita), e de níquel, que estabiliza a fase CFC (austenita). Além disso, também depende dos parâmetros térmicos, na qual inclui-se a taxa de resfriamento, a velocidade de solidificação e os gradientes térmicos durante o processo.

Os aços inoxidáveis austeníticos são recomendados para aplicações criogênicas, devido a sua transição dúctil-frágil ser desprezível a temperaturas maiores que -269°C (MICHLER, 2007).

Material	LR (MPA)	LE (MPA)	ε (%) em 50 mm (mín.)	HV (máx.)
AISI 304	515	205	40	201
AISI 316	515	205	40	217
AISI 316L	485	170	40	217
AISI 316LN	515	205	40	217
AISI 317	515	205	40	217
AISI 317L	515	205	40	217
AISI 317LN	550	240	40	217

Tabela 3 – Propriedade mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos à temperatura, conforme a norma ASTM A240.

LR = limite de resistência; LE = limite de escoamento; ε = alongamento; HV = dureza Vickers. Fonte: ASTM A240 (2008).

Considerando o comportamento mecânico, de maneira geral, as ligas austeníticas apresentam alta plasticidade e grande capacidade de encruamento, possibilitando, dessa forma, sua utilização na fabricação de peças ou componentes metálicos nos quais é necessária a realização de deformação plástica relativamente severa ou que exibam certo nível de detalhes (SILVA & MEI, 2010).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos é classificada como boa e, em geral, aumenta com o teor de cromo e de molibdênio. Para situações específicas, a presença de determinados elementos é considerada mais relevante como, por exemplo, no caso de corrosão sob tensão, onde além do próprio molibdênio, o níquel exerce um papel fundamental (SILVA & MEI, 2010).

Os aços inoxidáveis austeníticos podem ser divididos em duas classes: estáveis e metaestáveis (SILVA & MEI, 2010). Os primeiros são aqueles que apresentam a tendência de retenção da estrutura austenítica mesmo após a deformação plástica a frio. Já nas ligas metaestáveis, as propriedades ou características mudam lentamente com o tempo, ou seja, o estado de equilíbrio não é alcançado (SILVA & MEI, 2010).

2.1.3 Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) possuem uma estrutura de duas fases ferrita (α), com estrutura cúbica de corpo centrada (CCC) e austenita (γ) de estrutura cúbica de face centrada (CFC). As propriedades favoráveis aos aços duplex são encontradas quando as fases estão balanceadas entre 30-70% de ferrita e o restante de austenita. Porém o aço inoxidável duplex é mais utilizado com quantidades iguais de ferrita e austenita (IMOA, 2009).

A composição química e o balanço destas fases proporcionam alta resistência ao trincamento por corrosão sob tensão e corrosão localizada, além da resistência mecânica, superior aos aços inoxidáveis austeníticos, combinada com uma boa tenacidade. A combinação de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão permite que estes aços sejam amplamente utilizados nas indústrias petroquímicas e de óleo e gás (LIPPOLD; KOTECHI, 2005)

Os AIDs, são tipicamente compostos por cerca de 20 - 30% de cromo, 1,5% a 5% de molibdênio e 4% a 7% de níquel, possui baixo teor de carbono, normalmente menor que 0,03%, e adição de elementos de liga tais como nitrogênio, cobre, tungstênio (IMOA, 2009; LIPPOLD; KOTECHI, 2005).

Para a obtenção das fases em proporções adequadas é importante realizar tratamento térmico pertinente à composição química do aço, normalmente é empregado o tratamento de solubilização, no entanto durante o resfriamento, podem surgir novas fases tais como, a fase sigma (σ), produto da decomposição eutetóide

da ferrita original, gerando austenita secundaria, com disposição lamelar (NILSSON, 1992).

A fase chi (χ) é uma fase frágil e indesejável num AID por comprometer tanto a resistência à corrosão como a tenacidade. Sua presença está diretamente ligada à presença de sigma, possui estrutura cúbica ordenada, de composição 25%Fe -15%Cr - 2%Ni - 20%Mo - 1%Mn (TAVARES, 2006).

A fase de Laves (η), é rica em molibdênio, e a precipitação ocorre na maioria dos AID entre 550°C e 700°C, é composta por 28% Fe - 35% Cr - 3% Ni – 3,4% Mo (HERLACH, 1994). A formação destas fases intermetálicas define o desempenho do material, podendo impedir a obtenção ou provocar a degradação das suas propriedades, uma vez que por conterem cromo, níquel e molibdênio acabam empobrecendo a matriz (LO, 2012).

Uma microestrutura completamente ferrítica forma-se durante a solidificação. A transformação parcial da ferrita em austenita ocorre durante o resfriamento produzindo precipitados de austenita na matriz de ferrita. Durante a laminação a quente e o recozimento, a microestrutura permanece dentro do campo bifásico do diagrama de fases Fe-Cr-Ni, com lamelas alternadas de ferrita e austenita (LO, 2012).

Os aços inoxidáveis duplex são processados por laminação ou forjamento a quente, e laminação a frio seguido pelos tratamentos térmicos de recozimento e de têmpera para equilibrar a proporção das duas fases (REICK, POHL e PADILHA, 1998; LO, SHEK e LAI, 2009).

Os aços inoxidáveis duplex devido ao fato de apresentarem austenita em sua constituição, apresentam um elevado valor de alongamento, e por possuir a ferrita que apresenta um alto limite de escoamento, essa combinação resulta em um conjunto de boas propriedades mecânicas, com um alongamento mínimo de 25% e dureza de 260HV (MARTINS e CASTELETTI, 2007).

Adicionalmente, a austenita promove um aumento significativo na tenacidade e contribui indesejadamente para aumentar a resistência à fragilização por hidrogênio, já a fração ferrítica permite o aumento da resistência mecânica e resistência à corrosão sob tensão, além de aumentar consideravelmente o valor de microdureza, sendo que a microestrutura da ferrita é mais dura e a da austenita é mais macia e dúctil (MARTINS e CASTELETTI, 2007; MAGNABOSCO, 2001; VALERIANO, 2012).

A combinação das duas fases é responsável pelo aço inoxidável ser o diferencial no mercado industrial, sendo aplicado na indústria de prospecção de petróleo, química, energia elétrica, petroquímica e de papel e celulose, onde exige-se a utilização de um material que além de possuir resistência mecânica e tenacidade, seja resistente à corrosão sob tensão (BRANDI; SILVEIRA; VASCONCELLOS, 2010; MARTINS; CASTELETTI, 2005; MAGNABOSCO, 2001; VALERIANO, 2012).

A elasticidade dos AID é superior a duas vezes a elasticidade em aços de uma única fase, como os austeníticos. Eles possuem também alta tenacidade e ductibilidade quando comparados com outros aços, e alta resistência à corrosão intergranular sob tensão, se comparados com aços austeníticos.

Os AID's apresentam alta resistência ao impacto na temperatura ambiente, no entanto a tenacidade está limitada à fração volumétrica e à distribuição de ferrita (MAGNABOSCO, 2001; VALERIANO, 2012). As especificações de propriedades mecânicas de alguns aços AID's estão representadas na Tabela 4.

Material	LR (MPA)	LE (MPA)	ε (%) em 50 mm (mín.)	HV (máx.)
S 32304	600-820	400	25	230
S 31803	680-880	450	25	260
S 32750	680-1000	550	25	290

Tabela 4 – Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis duplex.

LR = limite de resistência; LE = limite de escoamento; ϵ = alongamento; HV = dureza Vickers. Fonte: SENATORE (2007).

De acordo com a literatura os aços inoxidáveis duplex são separados em diferentes grupos devido a sua diferença de concentração dos elementos de liga, considerando que as fases ferrita e austenita não podem ter percentual menor que 30% na liga (PADILHA e PLAUT, 2009).

- (I) Aços inoxidáveis duplex de baixa liga: apresentam uma concentração de elementos de liga aproximadamente de 23%Cr-4%Ni-0,10%N e não possuem Mo em sua composição. Esse tipo de AID é mais econômico que os demais AID.
- (II) Aços inoxidáveis duplex de média liga: apresentam aproximadamente a seguinte concentração de elementos de liga 22%Cr-5%Ni-3%Mo-0,17%N.

São caracterizados por apresentarem uma maior resistência à corrosão por pite em ambientes agressivos devido a sua maior concentração de nitrogênio.

(III) Aços inoxidáveis duplex de alta liga: com uma composição de elementos de liga em torno de 25%Cr-6,8%Ni-3,7%Mo-0,27%N podendo ter ou não a presença dos elementos tungstênio (W) e cobre (Cr) são os conhecidos como aço inoxidável superduplex. Sendo muito utilizados em ambientes altamente agressivos.

Os aços inoxidáveis duplex são aços produzidos através do sistema de descarburação por sopro combinado de oxigênio e argônio (AOD), e por isso podem apresentar baixíssimo teor de carbono (BORSATO, 2001).

Segundo Solomon e Devine (1982), e Bain e Griffiths (1927) observaram uma mistura de α + γ em estudos de sistema Fe-Cr-Ni, na qual verificaram a presença de campos com fase γ + martensita, α + martensita e α + γ + martensita, e também a existência de carbonetos do tipo s M₂₃C₆ e M₇C₃ e da fase σ , identificada como uma fase frágil.

No entanto o modo mais fácil de considerar o sistema Fe-Cr-Ni não é a partir de diagramas ternários, mas a partir de uma série de diagramas pseudo-binários. Os aços inoxidáveis duplex são os que possuem composições no campo α + γ sendo a porcentagem de Fe na maioria dos aços AID, de aproximadamente 70% (Bain e Griffiths, 1927; SOLOMON e DEVINE, 1982).

Os aços inoxidáveis duplex possuem uma microestrutura formada por duas fases, em uma mistura de cerca de 50% em volume de ilhas de austenita em 50% de grãos de ferrita. A Figura 10 apresenta uma micrografia típica do aço inoxidável duplex mostrando a fase ferrita (cinza escuro) e a fase austenita (cinza claro) (SENDRIKS,1996).



Figura 10 – Microestrutura típica do aço inoxidável duplex 22%Cr - 5%Ni - 3%Mo – 0,17%N.

Fonte: SENDRIKS (1996).

A Figura 11 mostra uma série desses diagramas pseudo-binários para as variações de Cr e Ni com algumas porcentagens fixas de Fe (CHEN, 2002). É importante ressaltar que, na notação atribuída à fase ferrita, é comum considerar como ferrita delta (δ), formada a partir da fase líquida e como a ferrita alfa (α) formada a partir da fase sólida. (CHEN, 2002).





Fonte: CHEN (2002).

Na Figura 11 é possível observar que para 90% de Fe tem ferrita delta (δ) em altas temperaturas e ferrita alfa (α) para temperaturas baixas (CHEN, 2002). No entanto para teores menores de Fe a ferrita é chamada de α em toda a faixa de temperatura. Porém Solomon e Devine (1982) definem como α toda a ferrita formada por um processo controlado por difusão em altas temperaturas e consideram γ como instável em baixas temperaturas podendo se transformar em martensita ou ferrita (SOLOMON e DEVINE, 1982).

As fases ferrita e austenita têm composições químicas diferentes. A obtenção da proporção 1:1 das fases austenita e ferrita em um AID é atingida principalmente pelo controle dos elementos estabilizadores da austenita (carbono, níquel, nitrogênio, cobre e manganês) e ferrita (cromo, molibdênio, tungstênio, nióbio, ferro e silício) (REICK, POHL e PADILHA, 1998; POHL e STORZ, 2007; BONOLLO, TIZIANI e FERRO, 2009; PADILHA e PLAUT, 2009; RIBEIRO e SANTOS, 2009).

Considerando a presença de fases intermetálicas na liga, fase chi, fase sigma, austenita secundária, implica na diminuição da resistência à corrosão, além de comprometer as propriedades mecânicas. (DELLA ROVERE *et al.*, 2013; KASHIWAR *et al.*, 2012).

No entanto, segundo o Kashiwar (2012) pelo fato das fases chi e sigma serem ricas em Cr, Ni e Mo, a matriz e as regiões adjacentes a essas fases sofrem a redução desses elementos (VERMA; TAIWADE, 2017; KASHIWAR *et al.*, 2012).

Para cada elemento, o coeficiente de partição pode ser introduzido, definido como a razão entre as quantidades de elementos na ferrita e na austenita, respectivamente (BONOLLO, TIZIANI e FERRO, 2009). A Figura 12 mostra o coeficiente de partição dos elementos de liga em função da temperatura de laminação TEHOVNIK *et al.* (2011).

A partição dos elementos entre austenita e ferrita é conduzida pelo fenômeno da difusão, ou seja, o coeficiente de partição depende da taxa de resfriamento. No resfriamento lento existe uma excelente partição dos elementos entre as duas fases, baseado nas características termodinâmicas de cada elemento, já quando o resfriamento é rápido, a difusão é inibida, produzindo austenita e ferrita de composição homogênea, conduzindo a coeficientes de partição com valores muito próximos de 1 (BONOLLO, TIZIANI e FERRO, 2009; TEHOVNIK *et al.*, 2011).



Figura 12 – Coeficiente de partição dos elementos de liga em função de temperatura da laminação.

Fonte: TEHOVNIK et al. (2011).

2.2 TRATAMENTO TÉRMICO

2.2.1 Tratamento térmico aço inoxidável austenítico

Os aços inoxidáveis austeníticos são normalmente usados após um tratamento térmico de estabilização da microestrutura, ou seja, são aquecidos a temperaturas entre 1000-1100°C e resfriados rapidamente ao ar ou em água. Este tratamento tem como objetivo permitir a recristalização da microestrutura encruada causado pela solidificação, e manter uma solução sólida de carbono. Desse modo fornecer ao material uma estrutura essencialmente austenítica, com menor quantidade principalmente de carbonetos. Esta estrutura representa uma condição otimizada em termos de resistência à corrosão e ductilidade (MODENESI, 2001; PESSANHA, 2011). Em peças fundidas e em chapas mais grossas, particularmente de aços AIAs com teor elevado de Cr, o material pode apresentar, ferrita – δ em sua microestrutura (MODENESI, 2001).

A Figura 13 apresenta a microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico laminado após tratamento de solubilização na qual foi aquecido para homogeneização em temperatura em torno de 1050°C e resfriada em água até a temperatura ambiente (ISHIDA, 2009).

Figura 13 – Microestrutura típica do AIA AISI 316L após tratado térmico por solubilização a 1050°C resfriada em água.



Fonte: ISHIDA (2009).

2.2.1.1 Precipitação de fases

A microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos não é completamente austenítica, mesmo após a austenitização, podendo conter ferrita dependendo do histórico térmico do AIA. Esta tendência se acentua com o aumento da temperatura de tratamento térmico acima de 1100°C conforme o diagrama de equilíbrio Fe-Cr apresentado na Figura 3. As fases formadas em aços inoxidáveis austeníticos durante a exposição a temperatura na faixa de 500-900°C.

As fases são classificadas em dois grandes grupos: carbonetos e fases intermetálicas. Como já citado, as fases intermetálicas mais frequentes nos AIAs são a fase sigma (σ), fase chi (χ) e a fase de Laves (η) (SANSIKALA *et al.*, 2002; BATISTA *et al.*, 2010; HSIEH; WU, 2010).

Essas fases são deletérias por provocarem a fragilização do material e o empobrecimento da matriz em Cr, Mo, Ti e Nb. A fase de Laves (η) além de influenciar na perda de ductibilidade e empobrecimento da matriz, causa um considerável empobrecimento. por precipitação. Eventualmente, outras fases intermetálicas podem precipitar, tais como: G, R, μ , γ' , γ'' , η -Ni₃Ti, δ -Ni₃Nb (VILLANUEVA, *et al.*, 2006; PUJAR *et al.*, 1999; SANSIKALA *et al.*, 2002).

Alguns aços inoxidáveis austeníticos possuem um certo teor de ferrita-δ em sua composição, na condição de como fundido ou soldado. A precipitação da fase σ, a

partir da fase ferrita-δ é preferencial e significativamente acelerada, de modo que a difusão do cromo e do molibdênio é cerca de 100 vezes mais rápida na ferrita do que na austenita (VILLANUEVA, *et al.*, 2006; PUJAR *et al*, 1999; SANSIKALA *et al.*, 2002; BATISTA *et al.*, 2010; HSIEH; WU, 2010).

A Figura 14 mostra a formação da fase sigma preferencialmente em direção à ferrita em AIAs contendo ferrita-δ (VILLANUEVA, *et al.*, 2006; PUJAR *et al*, 1999; SANSIKALA *et al.*, 2002; BATISTA *et al.*, 2010; HSIEH; WU, 2010).



Figura 14 – Esquema da precipitação da fase σ nos aços inoxidáveis austeníticos contendo ferrita-δ.

Fonte: PADILHA; RIOS (2002).

A Figura 15 apresenta um esquema de precipitação da fase σ no interior das dendritas de ferrita- δ de um aço AISI 316LN em ensaio de fluência (VILLANUEVA, *et al.*, 2006; HSIEH; WU, 2010).

A precipitação dessas fases intermetálicas promove o empobrecimento da matriz metálica em elementos de liga, tais como o cromo, molibdênio e nióbio resultando na redução da resistência mecânica e da resistência corrosão.

Porém a exceção a está regra é a precipitação das fases δ ' Ni3(Al, Ti) nas superligas à base de ferro e a fase de Laves Fe₂Nb nos aços austeníticos que resultam no endurecimento por precipitação (PADILHA, RIOS, 2002; PADILHA, PLAUT, 2007; ESCRIBA, *et al.*, 2009).

Figura 15 – Precipitação da fase sigma no interior da ferrita-δ de um aço inoxidável austenítico AISI 316LN.



Fonte: PADILHA; RIOS (2002).

Fase sigma

A fase sigma (σ) é um composto intermetálico presente em muitos sistemas binários pois possui uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), dura e frágil que pode ser observado em ligas com teor de cromo inferior a 50%.

A precipitação da fase σ se inicia nos contornos de grãos ou nas regiões de interface, especialmente em junções triplas com uma morfologia de plaqueta, conforme mostrado na Figura 16. A fase σ precipita em uma faixa de temperatura entre 700°C e 900°C.

Figura 16 – Identificação da fase sigma nos contornos de grão e nos pontos triplos de grãos de AIAs.



Fonte: PADILHA; RIOS (2002).

Na composição química dos aços inoxidáveis há elementos de liga que favorecem a formação da fase σ (cromo, manganês, molibdênio, tungstênio, vanádio, silício, nióbio, titânio e tântalo) e aqueles que inibem a sua formação (níquel, cobalto, alumínio, carbono e nitrogênio) (JOUBERT, 2008; PADILHA; RIOS, 2002).

Possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) com 30 átomos por célula unitária, conforme mostrado na Tabela 5 (JOUBERT, 2008).

Fase	Célula Unitária	Átomos/célula	Parâmetros de rede (nm)	Composição
Sigma	TCC	30	a= 0,87 – 0,92	(Fe,Ni) _x (Cr,Mo) _y
			c=0,45554 - 0,48	

Tabela 5 – Estrutura cristalina e composição da fase sigma.

Fonte: PADILHA (2007).

A cinética de precipitação da fase σ é influenciada por fatores como a composição química do material e por frações volumétricas de ferrita e austenita, apesar de ser bastante lenta, devido à dificuldade de nucleação, ou seja, nucleia sempre em locais de alta energia, tais como junções triplas de grãos, contornos de grão e contornos de macla (PADILHA; GUEDES, 1994; JOUBERT, 2008). E possui dificuldade de crescimento, pois dependa da baixa difusividade dos elementos substitucionais.

Fase chi

A fase chi (χ) possui estrutura cúbica de corpo centrado com cinquenta átomos por célula unitária e estequiometria Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ ou Fe₃₅Ni₂Cr₁₃Ti₇ essa fase está associada a efeitos prejudiciais na resistência mecânica e à corrosão. Está presente no sistema ternário Fe-Cr-Mo e nos quaternários Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti. Essa fase precipita se os elementos químicos molibdênio e titânio estiverem presentes (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2007; ESCRIBA, *et al.*, 2009).

A fase χ é observada principalmente na região de contorno de grão, contornos de macla incoerentes com a matriz, e discordâncias, quando o material é deformado a frio (JOUBERT, 2008).

Fase de Laves

A fase de Laves (η) é formada basicamente por dois elementos químicos e possui uma estrutura hexagonal compacta. As fases de Laves mais presente são Fe₂Mo, Fe₂Nb e Fe₂Ti ou uma combinação das três fases, por exemplo Fe₂ (Mo, Nb, Ti). Essa fase é estável em temperaturas abaixo de 815°C, sua estabilidade depende do teor de Mo, Nb e Ti (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

Segundo Padilha (2002) o excesso apenas de 0,07% em massa de Nb em relação a estequiometria necessária para formar os carbonetos de nióbio pode formar o Fe₂Nb em recozimentos longos (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

Essa fase é observada em vários tipos de aços inoxidáveis austeníticos, precipita no interior dos grãos na forma de partículas equiaxiais, tendo ocorrência esporádica nos contornos de grãos. A fase de Laves apresenta estrutura cristalina hexagonal com doze átomos por célula (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006, VACH *et al.*, 2008).

Carbonetos do tipo $M_6C \in M_{23}C_6$

A similaridade entre os carbonetos M₆C e M₂₃C₆ dificulta a sua identificação por difração de elétrons em microscopia eletrônica de transmissão. Os carbonetos M₆C são frequentemente encontrados em aços ligados contendo Mo e W.

Em aços inoxidáveis austeníticos, o Mo e o W podem ser parcialmente substituídos por Cr e Fe. O efeito deste carboneto nas propriedades dos aços austeníticos tem tido pouca atenção na literatura, provavelmente porque ele ou está ausente, ou está presente em quantidades muito pequenas nesta classe de aços. (VACH *et al.*, 2008; PESSANHA, 2011).

A fase $M_{23}C_6$ é indesejável nos aços inoxidáveis austeníticos por causar corrosão intergranular, a precipitação ocorre abaixo de 900°C. Por outro lado, em determinadas condições o $M_{23}C_6$ tem efeito positivo na ductilidade em fluência, por dificultar o escorregamento dos contornos de grão (PESSANHA, 2011).

2.2.2 Tratamento térmico aço inoxidável duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AID) com concentrações de cromo de 13-90% estão sujeitos à fragilização quando são tratados e resfriados lentamente em temperaturas entre 400-550°C, causando mudanças no comportamento a tração, fratura e fadiga da liga. Essa fragilização produz aumento na resistência à tração e dureza e uma diminuição na ductibilidade, resistência ao impacto e resistência à corrosão (ASM HANDBOOK, 2002).

Durante o trabalho a quente, entre 900°C e 1200°C, a microestrutura do aço inoxidável duplex apresenta um comportamento muito próximo de equilíbrio estável e metaestável, produzindo uma estrutura formada por lamelas, com grãos alongados na direção de laminação e composta por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita, como mostra a Figura 17 (TOTTEN, 2007; SENATORE, 2007).

Figura 17 – Microestrutura típica do aço inoxidável duplex UNS S31803(SAF2205), após um tratamento termomecânico à 1250°C.



Fonte: SENATORE (2007).

Essa a microestrutura se deve ao fato de que a energia da interface ferritaaustenita é menor que a energia do contorno de grão ferrita-ferrita ou austenitaaustenita (TOTTEN 2007; SENATORE, 2007).

O tratamento de solubilização no AID é feito a fim de obter quantidades iguais de ferrita e austenita, que lhe confere melhores propriedades, o tratamento é feito com temperaturas em torno de 1050°C e aplicando um resfriamento rápido para que não haja precipitação de fases intermetálicas (TOTTEN 2007; SENATORE, 2007). A Figura 18 mostra uma microestrutura do AID UNS S31803 após tratamento térmico a 1300°C seguido de resfriamento rápido, na qual é possível observar a presença predominante de ferrita e a nucleação de austenita, com morfologia de pequenas ilhas (MAGNABOSCO, 2001). O processo mais importante dos AIDs é a decomposição eutetóide de ferrita delta (δ) em fase sigma (σ) e a fase austenita secundária (y₂), que acontecem devido aos tratamentos térmicos (GHOSH, 2008).

Figura 18 – Microestrutura típica do AID após tratamento térmico a 1300°C. A fase escura representa a fase ferrita enquanto que as ilhas claras representam a austenita.



Fonte: GHOSH (2008).

2.2.1.2 Precipitação de fases

No diagrama ternário Fe-Cr-Ni para uma faixa de altas temperaturas outras fases além de ferrita e austenita podem ser observadas. Assim, em tratamentos térmicos em altas temperaturas, a microestrutura do aço duplex se torna instável e, poe3 ocorrer a formação de outras fases alterando o balanço das fases ferrita e austenita ou formando fases deletérias (ESCRIBA *et al.*, 2009; SENATORE, 2007).

No envelhecimento, tanto a fase ferrita quanto a fase austenita estão sujeitas à decomposição em fases secundárias. Vários estudos vêm sendo feitos para entender os processos de precipitação de fases secundárias em temperaturas entre 300°C e 1000°C.

Precipitação de fases intermetálicas é normalmente associada às consequências indesejáveis, como perda de tenacidade e diminuição da resistência à corrosão (ESCRIBA *et al.*, 2009; SENATORE, 2007; CHEN, 2002). Isso se deve ao empobrecimento dos teores de cromo, molibdênio e nióbio na matriz.

O diagrama esquemático mostrado na Figura 19 demonstra como as fases podem ser precipitadas no aço inoxidável duplex de acordo também com a temperatura e o tempo de permanência em determinada temperatura (LO, SHEK e LAI, 2009).



Figura 19 – Diagrama esquemático que mostra as possíveis fases precipitadas no aço inoxidável duplex.

Fonte: Adaptado de LO, SHEK e LAI (2009).

Durante tratamento térmico as fases secundárias podem ser formadas no intervalo de temperatura de 300-1000°C, conforme mostrado na Figura 20. Essas fases podem afetar adversamente as propriedades mecânicas e as de resistência à corrosão desses materiais.

Além do aumento de dureza, formação de zonas empobrecidas em cromo na microestrutura e alteração na composição química (BRANDI, SILVEIRA e VASCONCELLOS, 2010). Por este motivo alguns cuidados devem ser tomados devido ao alto teor de elementos de liga que podem causar o surgimento de algumas fases intermetálicas como a fase sigma (σ), fase chi (χ), fase R, fase T, austenita secundária (γ_2), carbetos do tipo M₂₃C₆ e M₇C₃, e precipitados ricos em cobre (NILSON, 1992; MARTINS, CASTELETTI, 2007; PADILHA e PLAUT, 2009).

O efeito dos precipitados e de fases intermetálicas sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão é nocivo devido à distribuição diferenciada dos elementos de liga na fase ferrítica e austenítica. O Cr e o Mo são retirados da

matriz para a formação dessas fases intermetálicas (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).



Figura 20 – Diagrama esquemático e semiquantitativo mostrando a precipitação de diferentes fases que podem ocorrer nos AIDs.

Fonte: PADILHA e PLAUT (2009).

A fase ferrita apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com numerosos sistemas de escorregamento, baixa densidade de empacotamento e alta energia de defeito de empilhamento (EDE), enquanto a austenita é cúbica de face centrada (CFC), apresenta menos sistemas de escorregamento do que a ferrita, alta densidade de empacotamento e baixa EDE (REICK, POHL e PADILHA, 1998; PADILHA e PLAUT, 2009).

Por esse motivo, tecnicamente todas as precipitações relevantes podem ser encontradas na ferrita, uma vez que a taxa de difusão na ferrita é cerca de 100 vezes maior do que a taxa na austenita (REICK, POHL e PADILHA, 1998; POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

A Tabela 6 apresenta as principais fases presentes nos aços inoxidáveis duplex, a composição, a estrutura e os intervalos em que pode ocorre a formação das fases em temperatura correspondentes (FEDELE, BRANDI e LEBRÃO, 1999; PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006; LO, SHEK e LAI, 2009).

Fase	Fórmula química	Estrutura cristalina	Temperatura de precipitação (ºC)
Sigma (σ)	(Fe,Ni)x(Cr,Mo)y	Tetragonal de Corpo Centrado	600-1000
Nitreto de cromo	Cr ₂ N	Hexagonal	700-900
Nitreto de cromo	CrN	Cúbica	
Chi (χ)	$Fe3_6Cr_{12}Mo_{10}$	Cúbica de Corpo Centrado	700-900
Carboneto	M7C3		950-1050
Carboneto	M ₂₃ C ₆	Cúbica de Face Centrada	550-950
α'		Cúbica de Corpo Centrado	350-750
Austenita secundária		Cúbica de Face Centrada	600-1000

Tabela 6 - Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex.

Fonte: FEDELE, BRANDI e LEBRÃO (1999); PADILHA, PLAUT e RIOS (2006); LO, SHEK e LAI (2009).

Fase sigma

A fase sigma (σ) é a fase intermetálica mais comum nos aços inoxidáveis duplex, por ser uma fase com maior fração volumétrica. Através da análise química demonstra-se que a fase sigma é enriquecida de Cr, Mo, e Si, com Cr sendo o elemento em maior quantidade (SATHIRACHINDA *et al.*, 2009).

A precipitação desta fase causa o empobrecimento dos elementos citados nas regiões adjacentes, diminuindo assim a resistência à corrosão e mecânica dos AIDs (ZUCATO *et al.* 2002). A Figura 21 mostra esquematicamente a sequência de precipitação da fase sigma no AID (VILLANUEVA *et al.*, 2006).

A fase σ tem estrutura tetragonal, dura, frágil, e não magnética. A presença desta fase, mesmo que em pequenas quantidades tem efeito adversos na ductilidade, além de prejudiciais propriedades mecânicas e resistência à corrosão do AID. E para a prevenção da sua formação, é requerido um resfriamento rápido após um tratamento térmico a altas temperaturas (HSIEH; WU, 2012; VILLANUEVA *et al.*, 2006).





A fase sigma é formada por exposição térmica na faixa de temperatura entre 600-1000°C, sendo mais rápida entre 800°C e 900°C (HSIEH; WU, 2012). O mecanismo de precipitação da fase sigma é a transformação eutetóide de ferrita em fase sigma e austenita secundária de acordo com a Equação (5):

$$\alpha \to \sigma + \gamma_2 \tag{5}$$

A formação da fase sigma depende do teor dos elementos de liga Cr e Mo. A nucleação da fase sigma ocorre nos contornos de grão ferríticos-austeníticos e o crescimento se dá no interior do grão de ferrita como pode ser observado na Figura 22 (STRADOMSKI, 2004).





Fonte: STRADOMSKI (2004).

Uma vez que a nucleação ocorre, o crescimento da fase sigma é rápido, e está relacionado com a diminuição da fase ferrita. Os elementos estabilizantes de ferrita, especialmente Cr e Mo aceleram a formação da fase sigma já os elementos

Fonte: VILLANUEVA et al. (2006).

estabilizadores de austenita, como o Ni retardam a formação da fase sigma (HSIEH; WU, 2012; HUANG, 2005).

Segundo a literatura definem a morfologia em três tipos, segundo a temperatura e o tempo de tratamento: em temperaturas de 750°C, possui uma estrutura parecida com um coral. Em temperaturas de 850°C, a quantidade de fase sigma que nucleia no começo da precipitação é alta, devido a curta distância de difusão da fase sigma, e nas temperaturas de 950°C, a fase sigma aparece na forma maciça e maior (POHL, 2007; MACHADO; PADILHA, 1996).

Fase chi

A fase χ é um composto com carbono dissolvido, que pode comportar-se como um composto intermetálico ou como um carboneto como pode ser observado na Figura 23 (ESCRIBA *et al.*, 2009).

Figura 23 – Formação da fase chi e crescimento da fase sigma em aço inoxidável duplex.



Fonte: ESCRIBA et al. (2009).

A fase χ é formada em menor quantidade do que a fase sigma e sua composição química é de aproximadamente 56% de Fe, 17% de Cr e 27% de Mo (CHAVES *et al.*, 2006). Enquanto a fase sigma está presente no sistema binário Fe-Cr, a fase chi aparece somente no ternário Fe-Cr-Mo e nos sistemas quaternários Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2007).

A precipitação da fase χ em aços inoxidáveis duplex é metaestável, e ocorre entre 750°C a 850°C sempre antes da precipitação da fase sigma. Com o início da

precipitação da fase sigma, a fase χ é consumida em favor da fase sigma (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007; ESCRIBA *et al.*, 2009).

Fase alfa linha (α ')

A precipitação da fase alfa (α ') linha provoca diminuição na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (ESCRIBA *et al.*, 2009). A precipitação da fase alfa linha (α '), rica em cromo, ocorre entre 300°C e 550°C, tendo na temperatura de 475°C seu efeito mais pronunciado, com uma diminuição brusca da resistência à corrosão. Essa fase possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (ESCRIBA *et al.*, 2009; FONTES *et al.*, 2008).

Austenita secundária

A austenita secundária formada na reação eutetóide é mais pobre em Cr, Mo e N do que a austenita original e isso causa uma queda considerável na resistência à corrosão do aço (VILLANUEVA *et al.*, 2006; RIBEIRO e SANTOS, 2009; MAGNABOSCO, 2009).

O aumento da temperatura de solubilização de 1050°C a 1250°C favorece a precipitação de austenita secundária intergranular γ_2 nos estágios iniciais do envelhecimento e o atraso na formação da fase σ por causa da diluição dos elementos formadores de σ na região da ferrita, e a remoção do número de contornos de grãos que são sítios preferenciais para a precipitação (BADJI *et al.,* 2008).

Fase R

A fase R (Fe₂Mo, conhecida como Laves) é rica em Mo, e tem uma estrutura trigonal. Pode ser observada em precipitação intergranular e intragranular em temperaturas entre 550°C e 700°C (BADJI *et al.*, 2008). Parecida com as fases sigma e chi, a fase R tem efeitos indesejáveis na corrosão por pites. A fase R também reduz a tenacidade do aço (BADJI *et al.*, 2008).

Carbetos do tipo $M_7C_3 e M_{23}C_6$

Os carbetos precipitados na faixa de temperatura entre 950° C a 1050° C são os M_7C_3 e os que precipitam em temperaturas abaixo de 950° C são os $M_{23}C_6$. Os carbetos precipitam previamente na formação de outras fases, em estágios muito rápidos de envelhecimento, podendo ser formados rapidamente.

Os carbetos podem ser evitados por um resfriamento rápido de uma temperatura elevada. Os carbetos são encontrados, predominantemente, na fronteira entre as fases ferrita e austenita, mas também podem estar presentes na fronteira ferrita-ferrita ou austenita-austenita. A precipitação desta fase no aço duplex pode provocar perda da resistência à corrosão e fragilização do material (CHEN, 2002, BADJI *et al.*, 2008).

Nitretos (Cr₂N e CrN)

Uma forma de aumentar a resistência à corrosão em meios ricos em cloretos, é adicionando nitrogênio nas ligas. Porém, a adição de nitrogênio causa precipitação de Cr₂N em temperaturas entre 700°C e 900°C. O nitreto de cromo pode ser formado intragranularmente na ferrita como resultado da supersaturação de nitrogênio na ferrita durante o resfriamento, ou intergranular na interface ferrita-ferrita ou ferritaaustenita em tratamento térmico isotérmico (MARTINS; CASTELETTI, 2007).

2.3 CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS

O fenômeno de corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. À corrosão ocorre por meio de reações químicas irreversíveis resultando na dissolução de determinado elemento químico presente no material para o meio corrosivo, consequentemente o aço inoxidável perde potencialmente algumas propriedades, tais como resistência mecânica, ductilidade e elasticidade (RAMANATHAN, [198-]; RENWICK, 2018).

As formas ou tipos de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou a forma de ataque pelas diferentes causas e mecanismos. Considerando

a morfologia, causas ou mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo e a localização do ataque (RENWICK, 2018). A degradação por corrosão é classificada, principalmente, em seis categorias, a seguir.

A corrosão uniforme ocorre quando toda a área do material sofre corrosão na mesma taxa, alguns exemplos deste fenômeno são: polimento químico e eletroquímico, corrosão atmosférica, dissolução ativa em ácidos e oxidação anódica e passivação (RAMANATHAN, [198-]; RENWICK, 2018).

A corrosão localizada certas áreas da superfície sofrem corrosão a taxas maiores que outras devido à heterogeneidade do aço inoxidável, ao ambiente ou à geometria. Este fenômeno acontece em corrosão em fresta, corrosão intergranular, entre outras (RAMANATHAN, [198-]; RENWICK, 2018).

A *corrosão por frestas* é perfurante e provoca perda de massa no material, esse tipo de corrosão ocorre quando duas superfícies metálicas estiverem superpostas ou próximas, formando frestas entre si e nas quais a água pode ficar aprisionada como, por exemplo, quando chapas metálicas são empilhadas e armazenadas em local úmido (RAMANATHAN, [198-]; RENWICK, 2018; SENDRKIS, 1996).

A corrosão intergranular, ou intercristalina, inicia na superfície e se aprofunda no material, entre os grãos da microestrutura do aço inoxidável. De modo, que perde suas propriedades mecânicas e sofre fraturas quando há esforços mecânicos, ocorrendo a corrosão sob tensão (RAMANATHAN, [198-]; RENWICK, 2018; SENDRKIS, 1996).

A corrosão galvânica ocorre quando o aço inoxidável é eletricamente conectado a outro metal mais nobre e o conjunto estabelece contato com meio aquoso, desta forma a corrosão acontece no metal menos nobre (RAMANATHAN, [198-]; RENWICK, 2018; SENDRKIS, 1996).

A *corrosão por pite* acontece o ataque de forma localizada na superfície passiva do aço inoxidável em que há interações entre ânions agressivos, principalmente, Cl-, Br-, l- da solução ou eletrólito e o filme passivo. Essa interação é resultado de pequenas cavidades (pites) que penetram no aço inoxidável e podem levar à perfuração (SENDRKIS, 1996; SUDESH *et al.*, 2007).

A formação do pite pode ser considerada como um conjunto de etapas, que incluir a quebra da camada passiva (película de óxido formada na superfície dos aços

inoxidáveis) em presença de um ambiente contendo ânions halogênios (como cloreto e brometo).

E posteriormente o crescimento do pite está associado a dissolução do metal base pela solução contida no interior da cavidade, ou seja, pelos produtos de corrosão, em um processo denominado de autocatalítico, pois essa solução contida no interior da cavidade(pite) promove o aumento progressivo do seu tamanho. A Figura 24 representa regiões prováveis de ocorrência de formação de pites. (GEMELLI, 2001; PARDO, *et al.*, 2008).



Figura 24 - Regiões prováveis de ocorrência de formação de pites

Fonte: SENDRIKS (1996).

A quebra da película passiva pode ocorrer em fases precipitadas e nas suas interfaces, zonas empobrecidas de cromo, inclusões não metálicas como as de sulfeto de manganês e planos de escorregamento ativos que geram defeitos superficiais. Assim sendo, a região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, levando à ocorrência de corrosão por pite.

2.3.1 Mecanismo autocatalítico de propagação de pites.

O mecanismo autocatalítico é quando tem um metal (M) corroendo numa solução aerada de NaCl, conforme pode ser observado na Figura 25, o processo

autocalítico ocorrendo na corrosão por pite em uma solução de NaCI (SENDRIKS, 1996; ZANETIC *et al.*, 2006)

No interior do pite (ânodo) há uma dissolução rápida do metal, enquanto a redução de O₂ acontece nas superfícies adjacentes que funcionam como catodo. Esse processo é autoestimulado, devido a dissolução rápida do metal dentro do pite produzir um excesso de cargas positivas nessa área específica SENDRIKS, 1996; ZANETIC *et al.*, 2006).

Figura 25 – Processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pite em uma solução aerada de NaCl.



Fonte: ZANETIC et al. (2006).

Desse modo, no interior do pite, começa a surgir uma elevada concentração de cloreto do metal e como resultado de sua hidrólise, conforme a Equação (6).

$$MCI + H_20 \rightarrow MOH^+ + CI^-$$
(6)

Sendo assim, tem-se elevada concentração de íons H⁺ (pH baixo), o que torna o mecanismo autocalítico pois acontece o ataque mais intenso ao metal sob maior acidez, no interior do pite, pela reação representada pela Equação (7).

$$M + H^+ \rightarrow M^+ + 0.5 H_2$$
 (7)

A resistência à corrosão por pite é dependente da composição química do material, e pode-se obter uma maior resistência a esse mecanismo de corrosão através do uso de certos elementos de liga tais como Cr e Mo (SEDRIKS, 1996).

Os principais elementos de liga cromo, níquel, molibdênio, tântalo, titânio, nitrogênio e tungstênio são utilizados para proporcionar aos aços inoxidáveis uma melhor resistência à corrosão por pite, quando adicionados na liga em proporções adequadas. (GEMELLI, 2001; MUDALI; PUJAR, 2002; PADILHA; GUEDES, 2004; ROBERGE, 2000; SEDRIKS, 1996).

Porém há elementos de liga que diminuem a resistência dos aços inoxidáveis à formação de pites, tais como o cobre e o enxofre.

A adição de Mo (acima de 2% como no caso do aço AISI 316) e de Ni, assim como a redução da quantidade de inclusões e precipitados, reduzem a incidência de corrosão por pites (GEMELLI, 2001; MUDALI; PUJAR, 2002; PADILHA; GUEDES, 2004; ROBERGE, 2000; SEDRIKS, 1996).

Desse modo, tem uma relação empírica para prever a resistência à corrosão por pite, conhecida como Pitting Resistance Equivalent Number (PREN), de acordo com a composição química do material.

Existem diferentes fórmulas empíricas para a resistência por pite (PREN), o valor de dezesseis porcento de massa de nitrogênio (16) é utilizado para os aços inoxidáveis duplex., conforme apresentado pela Equação (8). E o valor de trinta (30) para o N é válido para aços inoxidáveis austeníticos, conforme Equação (9) (MUDALI; PUJAR, 2002; SENDRIKS, 1996).

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N)$$
(8)

$$PREN = %Cr + 3,3(%Mo) + 30(%N)$$
(9)

A equação para o cálculo do PREN foi elaborada em função dos principais elementos de liga quanto ao aumento da resistência à corrosão por pite e por fresta, tais como cromo, molibdênio e nitrogênio. Quanto maior o valor do PREN obtido no cálculo, melhor será a resistência à corrosão por pites do material (SEDRIKS, 1996).

2.3.2 Passivação

O processo de passivação depende do material e meio. Segundo Gentil (1996), com a passivação ocorre à diminuição da reatividade do metal e há perda de massa. A Figura 26 apresenta uma curva do comportamento típico de um metal ativo-passivo, que tem em toda sua extensão a corrosão do metal em andamento.

Em potenciais elevados, a taxa de dissolução começa a decrescer continuamente até que a densidade de corrente de corrosão se mantenha praticamente constante independente do potencial de corrosão (GENTIL, 1996; SEDRIKS, 1996).

Na Figura 26, essa região representa uma curva que se aproxima da reta vertical, como pode ser visto na região passiva. Esses valores de potencial são maiores que os da região ativa. O limite da passivação é alcançado em potenciais mais altos onde ocorre o rompimento da camada passiva.

Desse modo, o metal entra em contato com o meio novamente e a taxa de dissolução volta a crescer com o aumento do potencial, caracterizando a região transpassiva (SEDRIKS, 1996).

Figura 26 – Curva de polarização de um metal ativo-passivo.



Fonte: SEDRIKS (1996).

2.3.3 Curva de polarização

Polarização potenciodinâmica cíclica é um dos métodos para se determinar a resistência à corrosão em materiais metálicos, em que através das curvas obtidas por meio desta análise é possível obter os parâmetros eletroquímicos.

Esta técnica prevê a varredura contínua do potencial, o qual se inicia no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto) ou em potenciais que predominam as reações catódicas (potencial menor que o potencial de corrosão), e segue a varredura elevando-se o potencial até atingir uma determinada densidade de corrente (ASM HANBOOK, 2003; MAGNABOSCO, 2001; WOLYNEC; 2003).

Atingindo determinado valor de densidade de corrente, inicia-se a varredura de potencial no sentido inverso. Assim, a curva de polarização é obtida pela varredura contínua de potencial na superfície do metal juntamente com a corrente que é gerada (GEMELLI, 2001; WOLYNEC, 2003).

Existem alguns fatores que podem influenciar no resultado da curva de polarização como: a composição da solução, o tempo de imersão que antecede o início da varredura de potencial, a velocidade da varredura e a temperatura na qual será realizado o ensaio (SEDRIKS, 1996).

A Figura 27 exemplifica curvas de polarização cíclica típicas para os aços inoxidáveis AISI 316L e SAF2507 obtidas em solução de 3% de NaCI e temperatura de 25°C, com taxa de varredura de 10 mV/min., onde pode-se distinguir os parâmetros eletroquímicos: tem-se que E_{corr} é o potencial de corrosão, a partir do qual o ensaio de polarização cíclica é iniciado (SENATORE, 2007; SENDRIKS, 1996).

O potencial de pite (E_{pite}) representa o momento em que os pites são formados e há o aumento brusco da densidade de corrente. O E_{prot é} onde ocorre a polarização catódica do aço inoxidável (SEDRIKS, 1996).

E o trabalho elétrico, é representado por U, pois é necessário o trabalho elétrico para repassivação do pite formado (susceptibilidade ao pite), portanto, quanto maior a área, menor será a resistência à corrosão por pite (MAGNABOSCO, 2008; SEDRIKS, 1996; SENATORE, 2007).





Fonte: Adaptado de SENATORE (2007).

2.4 ROTAS DE PROCESSAMENTO

2.4.1 Processo Convencional

O processamento mais empregado para a fabricação dos aços inoxidáveis é por conformação mecânica: laminação, extrusão, forjamento e trefilação, dependendo da forma final desejada (ASKELAND, 2008).

O tratamento térmico mecânico é normalmente realizado em elevadas temperaturas entre 1000 a 1250°C, desse modo os aços inoxidáveis apresentam um comportamento muito próximo do equilíbrio estável e metaestável (REICK *et al.*, 1998).

No entanto o aço inoxidável duplex (AID) quando conformado a quente entre 1000 e 1250°C, produz uma microestrutura lamelar com grãos alongados na direção de laminação. Durante a deformação a quente com cargas baixas, a matriz ferrítica é bastante dúctil, devido à ocorrência de recristalização.

A formação da estrutura duplex promove a redução da ductilidade, resultando a formação de cavidades em pontos triplos e interfaces de austenita/ferrita, desse modo resultar em trincamento da fase ferrita na região deformada (IMOA, 2012; REICK *et al.*, 1998). Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam boa conformabilidade a frio, embora exijam maiores esforços de conformação do que os aços carbono. No estado solubilizado pode apresentar leve magnetismo que se eleva em função do grau de deformação a frio (IMOA, 2012).

2.4.2 Solidificação rápida

A solidificação pode ser definida como um processo de transformação de fase líquida em fase sólida que, de forma controlada, é largamente utilizado na moderna tecnologia industrial (CASTRO, 2006).

Na fase líquida não há ordenação atômica regular, pois os átomos possuem um alto nível de energia cinética, porém no instante que ocorre a extração forçada de calor ou a dissipação natural em função da geometria e do material do recipiente que acomoda o metal liquido, desencadeia-se o processo de solidificação que tende a arranjar os átomos com uma determinada simetria regular.

A solidificação só é possível devido à ocorrência do processo de nucleação e crescimento dos núcleos formados, originando grãos cristalinos (GARCIA, 2001; CASTRO, 2006).

A nucleação só ocorre quando a energia cinética de vários átomos do metal liquido atinge valores suficientemente baixos, permitindo que ocupem posições de equilíbrio na rede cristalina. O núcleo continua crescendo à medida que a retirada de calor evolui, desde que a variação total de energia livre forneça condições para a continuidade do crescimento (CANDIOTO, 2009)

A solidificação rápida é definida por taxa de resfriamento a partir do líquido igual ou superior a 10⁴K/s, e pode produzir efeitos como: a diminuição do tamanho de grão (formação de uma microestrutura fina), extensão do limite de solubilidade, retenção de fases de alta temperatura, formação de fases metaestáveis e formação de estrutura amorfa.

Para estes efeitos, o estado cristalino é estabelecido após a solidificação do aço, reduzindo a extensão de ordenamento, ou seja, produzindo um ordenamento cristalino de curto alcance. Porém, todos esses efeitos não estão associados somente à imposição de elevadas taxas de resfriamentos, mas também dependem da composição química da liga (PADILHA, 2007; ZIWIEC, 2014).

Alguns sistemas metálicos não apresentam fase amorfa, mesmo quando solidificados rapidamente. Nestes casos, os metais puros e ligas apresentam grãos com dimensões micrométricas (CANDIOTO, 2009; GARCIA, 2001).

Várias técnicas estão disponíveis para a produção de fitas, pós, discos e filamentos solidificados rapidamente, as técnicas mais usuais para solidificação são:

- A fundição em coquilha de cobre, onde o metal liquido é resfriado em molde de coquinha de cobre atingindo taxas de resfriamento da ordem de 10³K/s.
- (II) O método *melt-spinning*, o metal liquido é resfriado em uma roda resfriada internamente, usualmente com água ou nitrogênio líquido sob rotação com taxa de resfriamento na ordem de 10⁴-10⁷ K/s e produz fitas e filamentos.
- (III) A atomização a gás ou *sparkerosion*, o metal liquido é atomizado pela ação de um gás inerte com alta velocidade, que transforma o metal liquido em gotículas e as partículas formadas caem através de uma torre de resfriamento e solidificam produzindo pós.
- (IV) O método splat cooling o metal liquido é aquecido e levitado através de forças eletromagnéticas e seu resfriamento é realizado através da compactação por dois pistões de Cu, formando discos, e as taxas de resfriamento são da ordem de 10⁶K/s.
- (V) O self-substrate surface melting produz as maiores taxas de resfriamento de aproximadamente 10¹² K/s, através de pequenos pulsos de energia usados para fundir uma fina camada (≤100nm) próxima da superfície, fazendo desse um dos métodos mais rápidos de resfriamento disponível (CANDIOTO, 2009; GARCIA, 2001).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram estudados os aços inoxidáveis: AISI 316L de acordo com a *American Iron and Steel Institute*, e SAF 2205 (ou UNS S31803 de acordo com a *Unified Numbering System* (UNS), ambos foram recebidos na forma de chapas laminadas, com espessura de 3mm e 5mm, respectivamente.

Os aços foram denominados de acordo com a Tabela 7, e a composição química dos aços foram obtidas por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES), equipamento da marca Varian, instalado na Universidade Federal de São Carlos.

Designação dos aços	Composição
AIA-AISI 316L	23Cr-5Ni-3Mo-2Mn
AID-SAF 2205	22Cr-5Ni-3Mo-0,17N

Tabela 7 – Designação dos aços inoxidáveis estudados.

Fonte: Do autor.

Foram realizadas caracterizações dos aços nas condições como recebido (CR), por solidificação rápida (SR) e após os tratamentos térmicos (TT).

As caracterizações microestruturais foram realizadas através de análises por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por dispersão de energia (EDS), e difração de raios-X (DRX).

Posteriormente, foram realizadas análises térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG), medidas de microdureza e ensaio de corrosão. O diagrama de bloco apresentado na Figura 28 demonstra a metodologia utilizada neste trabalho.



Figura 28 – Diagrama de blocos da metodologia utilizada nesse trabalho.

Fonte: Do autor.

3.1 PROCESSAMENTO

Os aços AIA e AID foram fundidos por solidificação rápida usando o mini forno a arco MAM-1Standard da marca Edmund Blühler do laboratório de metais amorfos e nanocristalinos da Universidade Federal de São Carlos. O Mini forno a arco usado para a fusão das ligas está apresentado na Figura 29.

Figura 29 – Mini forno a arco MAN-1 utilizado para realização da fusão das ligas. (a) Representação esquemática do equipamento; (b) Imagem do equipamento.



Fonte: EDMUND BÜHLER (2015).



As massas iniciais e finais para o AIA foram de 2,190g e 2,090g, respectivamente, e a pressão de 1,0 bar sob atmosfera de argônio. E para o AID as massas iniciais e finais foram 2,523g e 2,483g, respectivamente, e a pressão foi 0,7 bar, sob atmosfera de argônio. A Figura 30 apresenta o molde de cobre empregado na fusão dos aços.

Figura 30 – Molde utilizado para fusão das ligas.



Fonte: Do autor.

3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.2.1 Preparação de amostra para microscopia

As amostras dos aços AIA e AID como recebido (CR) e por solidificação rápida (SR) foram preparadas para análise microestrutural segundo a norma ASTM E3-01 (2001) de acordo com as seguintes etapas: corte da chapa, embutimento em resina a frio e baquelite, lixamento com lixas de carbeto de silício variando a granulometria de 220 a 1500 mesh.

Posteriormente foi realizado o polimento com alumina de 1,0 μ m e 0,5 μ m, em seguida realizou-se um ataque químico para a revelação da microestrutura das amostras. Para o AIA utilizou-se o reagente químico água régia (15ml HCl + 5ml HNO₃). E para o AID utilizou-se Behara (20 ml H₂O + 5 ml 37% HCl + 0,25 g K₂S₂O₅) e Behara modificado (20 ml H₂O + 5 ml 37% HCl + 0,25 g K₂S₂O₅ + 0,5 g NH₅F₂).

A caracterização microestrutural dos aços AIA e AID obtidos por solidificação rápida (SR) foram analisadas em três regiões, conforme representado na Figura 31. A região (SR1) é localizada próxima a região de vazamento do metal líquido, a região
(SR2) é localizada no centro da amostra, e a região (SR3) corresponde à parte final da amostra.

Figura 31 – Chapa da liga fundida por SR indicando as regiões de análise. SR1 = Região localizada próxima a região de vazamento do metal líquido. SR2 = Centro da amostra. SR = Parte final da amostra.



Fonte: Do autor.

3.2.2 Microscopia Ótica

A caracterização por microscopia ótica foi realizada em microscópio ótico da marca Zeiss, modelo Axio Scope A1, acoplado à câmera de vídeo Axio Cam ICc3 e placa digitalizadora conectada ao computador equipado com o software Axio Vision 4.8.2 SP2, do LABMAT, na UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de varredura

A análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectrometria por dispersão de energia (EDS), para realizar microanálises semiquantitativa. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca FEI modelo Inspect S50 com detector de elétrons secundário. O detector de EDS foi da marca EDAX, modelo ApolloX, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos.

3.2.4 Estereologia Quantitativa

As amostras dos aços AIA-AIS 316L e AID-SAF2205 na condição como recebido e por solidificação rápida, foram polidas e atacadas para revelar a microestrutura, conforme descrito anteriormente e realizou-se o cálculo da distribuição das fases presentes nos aços e tamanho de grão.

Com o auxílio do analisador de imagem foram realizadas as medidas do tamanho de grão do aço AIA-AISI 316L, analisou-se cinco campos por amostra, com objetiva de 40 de magnitude.

Foi utilizado o software Axio Vision 4.8.2 SP2 conectado ao analisador de imagem da marca Zeiss, modelo AxioScope.A1, do LABMAT, na UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas. E para a quantificação de fases do aço AID-SAF 2205 na condição como recebido e por solidificação rápida utilizou-se o software Quantikov, analisou-se cinco campos por amostra, com objetiva de 40 de magnitude.

3.2.5 Difração de Raios X

Para identificar as fases presentes nos aços nas condições estudadas foi realizada análise por difração de raios X. As análises foram realizadas no difratômetro da marca Siemens D5005 instalado no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL, *campus* Alfenas, utilizando radiação de Cu Kα.

A varredura foi feita num intervalo de $10^{\circ} \le 20 \le 90^{\circ}$, com passo de 0,01° por segundo. A preparação das amostras foi efetuada por lixamento da superfície (até a granulometria de 800 mesh).

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras dos aços AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205 na condição de como recebido e por solidificação rápida foram tratados termicamente à temperatura de 1000°C, 1100°C e 1200°C durante o tempo de 60 minutos, e resfriadas em água. Os tratamentos térmicos foram realizados no forno: tipo mufla Teklabor, marca 200-FM, no LABMAT na UNIFAL-MG, *campus* Poços de Caldas.

3.4 MICRODUREZA

As medidas de microdureza Vickers (HV) foram realizadas em um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV2, com carga de 0,01 Kgf, durante 15 segundos, instalado no LABMAT, da UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas. Foram realizadas dez medidas de microdureza Vickers (HV) nas fases austenita e ferrita/austenita, para os aços AIA e AID, respectivamente.

3.5 ANÁLISE TÉRMICA

As amostras dos aços AIA-AISI 316L e AID-SAF2205 nas condições como recebido e por solidificação rápida foram analisados os comportamentos térmicos utilizando Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) para analisar os eventos físico-químicos endo/exotérmicos e possíveis alterações na massa em função da temperatura.

Os ensaios de DSC e TG foram realizados nas seguintes condições: para o AIA-AISI 316L o aquecimento ocorreu da temperatura ambiente até 1240°C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/minuto e ar sintético como gás de arraste, e sem tempo de permanência.

E realizou-se o aquecimento da temperatura ambiente até 1300°C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/minuto e argônio como gás de arraste. E para o aço AID-SAF2205 o aquecimento foi de 30° até 1500°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/minuto, utilizando cadinho de alumina com tampa, e utilizou ar sintético e nitrogênio como gás de arraste, e sem tempo de permanência.

As técnicas foram executadas no equipamento da marca Netzsch, modelo Júpiter STA 449F3, no LABMAT na UNIFAL-MG, *campus* Poços de Caldas.

3.6 ENSAIO DE CORROSÃO

3.6.1 Potencial de circuito aberto e Polarização potenciodinâmica cíclica

O potencial de circuito aberto (OCP) foi determinado por meio da variação do potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, em função do tempo. A técnica foi utilizada para avaliar o comportamento do filme passivo sobre a superfície dos aços. Foi analisado o OCP nas amostras dos aços AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205

nas condições como recebido e por solidificação rápida, e posteriormente foram submetidas ao ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica cíclica.

Para a realização dos ensaios de corrosão foi utilizado um potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PG START302, conectado a um microcomputador controlado pelo programa NOVA 1.8, do mesmo fabricante, instalado no LABMAT na UNIFAL-MG, *campus* Poços de Caldas, como mostra a Figura 32a.

Os ensaios foram realizados seguindo a norma ASTM G3-14 (2014), utilizando uma solução de NaCl 3,5% no sentido anódico, com pH de 5,84, e velocidade de varredura constante e igual a 1mV/s.

Para detectar o comportamento do filme passivo e os parâmetros eletroquímicos, foram utilizados: uma célula eletroquímica, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um contra eletrodo de platina (EP) e um eletrodo de trabalho (ET). Além disso, estabeleceu-se o tempo de OCP de 3600 segundos. Para validação dos resultados os ensaios foram realizados em triplicata para cada condição. E todas as medidas foram programada para iniciar após uma hora de estabilização do potencial de circuito aberto.

Os eletrodos de trabalhos possuíam geometria retangular e foram embutidos em resina de poliéster de cura a frio, lixados com lixa de granulometria de 220, 400, 600 e 1500 mesh e foram polidas com alumina de 1 µm, para a retirada de qualquer camada de oxido que pudesse interferir nos resultados e posteriormente foram lavados com água destilada, álcool e secadas com ar quente.

Devido a geometria dos aços AIA e AID, utilizou-se um funil com uma área de 3,74 mm² que foi encaixado nas amostras. No qual dentro do funil foi adicionado à solução de 3,5% de NaCI, o contra-eletrodo de platina (EP) e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), conforme apresentado na Figura 32b.



Figura 32 – Aparato do ensaio de corrosão em solução 3,5% NaCl. (a) potenciostato; (b) célula eletroquímica com eletrodos.

ECS = eletrodo de referência de calomelano saturado, EP = contra-eletrodo de platina, ET = eletrodo de trabalho.

Fonte: Do autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE QUÍMICA

No presente trabalho foram empregadas duas ligas de aços inoxidáveis distintas para caracterização: o AIA-AISI 316L e o aço AID-SAF2205, nas condições como recebido (CR), após solidificação rápida (SR) e após tratamentos térmicos. As composições químicas das ligas na condição como recebido e por solidificação rápida estão representadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição química dos aços inoxidáveis na condição de como recebido em % massa.

Composição	С	Mn	Si	Cr	Ni	Мо	Р	S	Ν
AIA-AISI	0,03	1,39	0,49	16,55	9,97	1,80	0,03	0,01	-
316L									
AID-SAF 2205	0,02	1,97	0,45	23,00	5,50	3,15	-	-	0,17

Fonte: Do autor.

Nota-se que as composições químicas dos aços estão em conformidade com a norma ASTM F-139-12 (para o AIA- AISI 316L) e a norma Unified Numbering System (para o AID- SAF 2205), conforme apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição química dos aços inoxidáveis de acordo com a norma ASTM F-139-12 para o AIA-AISI 316L e Unified Numbering System UNS S31803 para o AID-SAF 2205 em % massa.

COMPOSIÇÃO	С	Mn	Si	Cr	Ni	Мо	Ρ	S	Ν
AIA-AISI 316L*	0,03 máx.	2,00 máx.	0,75 máx.	16,00 - 18,00	10,00 - 14,00	2,00 -3,00	0,04 máx.	0,03 máx.	0,03 máx.
AID-SAF 2205**	0,03	2,00 máx.	1,00 máx.	21,0- 23,0	4,50- 6,50	2,50- 3,50	0,03 máx.	0,02 máx.	0,08- 0,20

*ASTM F-139-12 Fonte: ASTM (2012); ASTM (2005). **UNS S31803

A partir da composição química dos aços, foi possível calcular os valores de cromo e níquel equivalente. Os cálculos foram realizados a partir das Equações de Schaeffler (10) e (11). Os valores obtidos para Cr_{eq} e Ni_{eq} estão mostrados na Tabela 10.

$$Ni_{eq} = Ni + 30 (%C) + 0.5 (%Mn)$$
 (11)

Tabela 10 – Valores de cromo e níquel equivalentes para os aços AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205 obtidos através da composição química.

Aço	Cr _{eq}	Ni _{eq}
AIA	19	13
AID	27	7
onto: Do autor		

Fonte: Do autor.

A partir dos resultados obtidos através da relação entre o Cr_{eq} e Ni_{eq}, calculados por meio da Equação de Schaeffler, é possível observar no diagrama de Schaeffler na Figura 33, que o aço AIA encontra-se no interior da região da austenita. E o aço AID encontra-se dentro da região das fases ferrita e austenita.

Figura 33 – Diagrama de Schaeffler indicando a composição química associada aos diferentes aços.



Fonte: Adaptado de PADILHA e PLAUT (2009).

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.2.1 Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L, na condição como recebido foi caracterizado por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o resultado da microanálise semiquantitativa realizada por EDS, as micrografias estão apresentadas nas Figuras 34 e 35.

Figura 34 – Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L na condição como recebido, por MO. (a) visão geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

Figura 35 – Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L na condição como recebido, por MEV. (a) visão geral; (b) em detalhe; Resultado da microanálise por EDS no ponto A. Ataque químico com água régia.





Fonte: Do autor.

A Figura 34 apresenta a microestrutura do aço AIA-AISI 316L na condição como recebido, por microscopia ótica, é possível observar que os grãos possuem formato equiaxiais distribuídos homogeneamente, sendo uma microestrutura formada totalmente por austenita e a presença de macla típica.

Nas micrografias do aço AIA-AISI 316L na condição como recebido, obtidas por microscopia eletrônica de varredura na Figura 35a e 35b, foram observadas deformações decorrentes do processo de laminação, grãos equiaxiais distribuídos homogeneamente ao longo da matriz austenítica (γ), a presença de macla e a presença de fase ferrita δ com morfologia vermicular. Microestruturas similares foram encontradas por Silva *et al.* (2011), em aço inoxidável austenítico AISI 316L deformado a frio e por Karci *et al.* (2009) em aço inoxidável austenítico AISI 304 soldado. Segundo Silva *et al.* (2011) e Maeng *et al.* (2000) a deformação plástica no processo de laminação do aço inoxidável austenítico pode ocasionar a formação da fase ferrita- δ . E na Figura 35c, apresenta o resultado obtido da microanálise semiquantitativa por EDS na região A que apresenta uma composição típica da fase austenita, ou seja, maior presença de elementos gamagênicos.

A Figura 36 apresenta as microestruturas obtidas do aço AIA-AISI 316L, na condição por solidificação rápida (AISI 316L-SR), sendo observada as regiões SR1, SR2 e SR3 respectivamente, por microscopia ótica.

Figura 36 – Micrografias do aço inoxidável austenítico AISI 316L-SR, por MO. (a) SR1; (b) SR2; (c) SR3. D.C.= Dendrítica colunar, D.E.= Dendrítica equiaxial; D.A.= Dendrítica acircular. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

As microestruturas da Figura 36, do AIA-AISI 316L obtidas para a condição de solidificação rápida apresentam uma microestrutura formada por austenita e nota-se que as microestruturas não são homogêneas nas regiões analisadas. A região SR1 possui uma estrutura dendrítica colunar (D.C.), na região SR2 observa-se a presença de dendritas acirculares (D.A.) e dendritas equiaxiais (D.E.) circulares, e na região SR3 há presença de dendritas equiaxiais (D.E.) circulares, isso se deve à taxa de resfriamento utilizado e à rota do processamento.

As microestruturas do AIA-AISI 316L das regiões SR1, SR2 e SR3 na condição de solidificação rápida obtidas por MEV e os resultados das microanálises semiquantitativa realizadas por EDS, estão apresentadas nas Figuras 37 a 39. Sendo observada as regiões SR1, SR2 e SR3 respectivamente, por microscopia ótica.

Figura 37 – Micrografias do aço inoxidável austenítico AISI 316L-SR, por MEV da região SR1: (a) vista geral; (b) em detalhe; (c) Resultado da microanálise por EDS. D.A.= Dendrítica acircular. D.C.= Dendrítica colunar. Ataque químico com água régia.





Fonte: Do autor.

Na Figura 37a é possível observar que a microestrutura do aço AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida na região SR1 é composta por uma matriz austenítica, e com formação de dendritas colunares e dendríticas acircular. Foi realizado a análise pontual na região A como mostrado na Figura 37b, e os resultados das microanálises por EDS estão apresentados nas Figuras 37c.

Figura 38 – Micrografias do aço inoxidável austenítico AISI 316L-SR, por MEV da região SR2: (a) vista geral; (b) em detalhe; (c) Resultado da microanálise por EDS. D.A.= Dendrítica acircular. D.E.= Dendrítica equiaxial. Ataque químico com água régia.





Fonte: Do autor.

A Figura 38a mostra a microestrutura do aço AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida na região SR2 sendo composta por uma matriz austenítica, e com formação de dendritas colunares e dendríticas equiaxiais. Também foi realizada a análise pontual na região B como mostrado na Figura 38b, e os resultados das microanálises por EDS estão apresentados nas Figuras 38c.

Figura 39 – Micrografias do aço inoxidável austenítico AISI 316L-SR, por MEV da região SR3: (a) vista geral; (b) em detalhe;(c) Resultado da microanálise por EDS. D.E.= Dendrítica equiaxial. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

Na Figura 39a é possível observar que a microestrutura do aço AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida na região SR3 é composta por uma matriz austenítica, e com formação de dendritas equiaxiais. Quando comparada a região SR3 com as regiões SR1 e SR2 observa-se que a microestrutura do AIA-AISI 316L por solidificação rápida possui uma microestrutura heterogênea. Foi realizada a análise pontual na região C como mostrado na Figura 39b, e os resultados das microanálises por EDS estão apresentados nas Figuras 39c.

еv (С)

A Tabela 11 apresenta os resultados das microanálises semiquantitativas realizadas por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) das amostras do AIA-AISI 316L na condição CR e SR. As análises foram realizadas nas regiões A B e C, indicadas nas micrografias. De modo que foi observado que a região SR3, onde o

resfriamento foi mais lento, teve uma composição similar a condição como recebido do aço AIA-AISI 316L. E as regiões SR1 e SR2 teve composições similar, dos elementos de liga Cr, Ni e Mo, pois teve uma taxa de resfriamento mais rápida comparada a SR3.

AISI 316L	Fases	Fe	С	Cr	Ni	Мо	Si	0	Mn
CR	γ	69,66	1,37	16,52	10,36	2,09	-	-	-
SR1	γ	60,86	-	17,21	14,70	2,89	1,08	3,26	-
SR2	γ	64,94	-	17,29	14,40	2,70	0,67	-	-
SR3	γ	63,36	2,32	16,42	14,53	1,94	-	-	1,43

Tabela 11 - Resultados da Microanálises semiquantitativa por EDS do AIA-AISI 316L (em % massa).

Fonte: Do autor.

Mediante as microestruturas obtidas foi possível verificar a presença de dendritas colunares, dendritas acirculares e dendritas equiaxiais nas microestruturas do aço AIA-AISI 316L, sendo possível a ocorrência de solidificação do tipo I (A), ou seja, o aço AIA-AISI 316L solidifica completamente em austenita (fase primária) e não ocorre outra transformação em alta temperatura.

Desse modo, foram calculados os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} utilizando as Equações (10) e (11), para se obter a razão de Cr_{eq}/Ni_{eq} a partir dos dados da microanálise semiquantitativa de EDS para as amostras SR1, SR2 e SR3, os valores encontrados foram inferiores a 1,5 conforme esperado para a solidificação do tipo A, pois de acordo com Lippold; Kotechi, (2005) e Garcia (2007) valores inferior a 1,5 a solidificação é do tipo I (A).

A Tabela 12 apresenta os valores de Cr_{eq}/Nieq para os aços AIA-AISI 316L como recebido e para cada região (SR1, SR2 e SR3) da solidificação rápida.

AISI 316L	Cr _{eq} /Ni _{eq}
CR	1,46
SR1	1,27
SR2	1,21
SR3	1,10

Tabela 12 – Valores de Cr_{eq} / Ni_{eq} para os aços AIA como recebido e para cada região da solidificação rápida.

Fonte: Do autor.

A fim de uma análise mais detalhada da microestrutura e composição química do aço AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida foi realizado o mapeamento elementar por EDS, conforme apresentado na Figura 40.

Figura 40 – Mapeamento elementar por EDS no aço AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida.



Fonte: Do autor.

Analisando a Figura 40, foi observado que tanto no interior da estrutura dendrítica quanto no contorno de grão são regiões ricas com os elementos de liga Fe, Cr, Ni e Mo. Os elementos C e O, estão distribuídos mais intensamente no interior da estrutura dendrítica.

As Figuras 41 e 42 apresentam as micrografias obtidas por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras dos aços AIA-AISI 316L na condição como recebido após tratamento térmico a 1000°C durante 60 minutos e resfriado em água.

Figura 41 – Micrografias por MO do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1000°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço CR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

- (u)
- Figura 42 Micrografias por MEV do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1000°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço CR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

Nas micrografias da Figura 41 do aço AIA-AISI 316L na condição como recebida, obtida por MO, é possível observar a presença de maclas na matriz austenítica, no entanto, os grãos equiaxiais possuem uma pequena variação de tamanho na microestrutura, a fase ferrita- δ não foi possível a identificação por MO.

No entanto, na Figura 42, nas micrografias obtidas por MEV, foi possível observar a presença de maclas, deformação proveniente da laminação, e a fase ferrita-δ, de modo que está fase acompanha o alinhamento da laminação no aço AIA-AISI 316L.

Segundo (PADLHA, 1994), a fase ferrita- δ é indesejável em acos inoxidáveis, devido a suas características magnéticas e por diminuir a resistência mecânica e à corrosão. Observou-se também que ocorreu um pequeno aumento do tamanho de grão após o tratamento térmico, corroborando com os resultados obtidos por Chen et. *al* (2018).

As microestruturas do AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida foram tratadas termicamente a 1000°C por 60 minutos e resfriado em água. As regiões que foram realizadas os tratamentos térmicos encontram-se entre as regiões SR2 e SR3.

As Figuras 43 e 44 apresentam as micrografias obtidas por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

Figura 43 – Micrografias por MO do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1000°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

Figura 44 – Micrografias do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1000°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR, por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

As micrografias obtidas nas Figuras 43 e 44 após tratamento térmico do aço AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida, foi observado que não ocorreu a presença de estruturas dendríticas, como observado na condição de SR, sem tratamento térmico. Foi observado também uma microestrutura com matriz austenítica e grãos equiaxiais distribuídos homogeneamente. Observou-se um aumento significativo no tamanho de grão, sem a presença de precipitação de fase.

Também realizou-se tratamento térmico a 1100°C por 60 minutos, e resfriado em água, no aço AIA-AISI 316L na condição como recebido. A microestrutura obtida por microscopia ótica (MO), está apresentada na Figura 45.

As micrografias da Figura 45a e 45b do aço AIA-AISI 316L na condição de como recebido, demonstra que o tratamento térmico a 1100°C promoveu um aumento significativo no tamanho do grão com o aumento da temperatura, corroborando com os resultados obtidos Chen *et al.* (2018). E na Figura 45c, nota-se que apesar do tratamento térmico a 1100°C ainda há a presença indesejável da fase ferrita- δ na região do alinhamento da laminação.

Figura 45 – Micrografias do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1100°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço CR, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe; (c) região da fase ferrita-δ. Ataque químico com água régia.





Fonte: Do autor.

As microestruturas do AIA-AISI 316L tratada termicamente a 1100°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR, analisados por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentados nas Figuras 46 e 47.

As micrografias nas Figuras 46 e 47 obtidas após tratamento térmico a 1100°C para o AIA-AISI 316L na condição por solidificação rápida, apresentam uma microestrutura com matriz austenítica e grãos equiaxiais semelhante com o tratamento térmico de 1000°C, que também aumentou o tamanho de grão com o aumento de temperatura, também foi observado que não ocorreu a presença de estrutura dendríticas como observado na condição de SR sem tratamento térmico. Nota-se que ocorreu a presença de precipitação fase χ e ferrita- δ .

Figura 46 – Micrografias do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1100°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

Figura 47 – Micrografias por MEV do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1100°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

A fim de obter a microestrutura homogênea contendo somente a fase austenita, também foi realizado um tratamento térmico a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço AIA-AISI 316 na condição CR. As micrografias obtidas estão apresentadas nas Figuras 48 e 49.

Após o tratamento térmico a 1200°C, foi possível observar uma microestrutura de matriz austenítica com precipitação da fase chi na região de contorno de grão, e um aumento significativo no tamanho de grão em relação ao AIA-AISI 316L nas condições CR e após o tratamento térmico a 1000°C. Também ocorreu a dissolução

da fase ferrita- δ , pois a difusão foi facilitada com o aumento da temperatura, corroborando com os resultados obtidos de Chen *et al.* (2018) e por Song *et al.* (2015).

Figura 48 – Micrografias por MO do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço CR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Figura 49 – Micrografias por MEV do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço CR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

Realizou-se a análise da microestrutura no AIA-AISI 316L, a partir da condição SR (nas regiões entre SR2 e SR3), tratado termicamente a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as micrografias estão apresentadas nas Figuras 50 e 51.

O tratamento térmico a 1200°C promoveu um aumento significativo no tamanho do grão em relação aos tratamentos térmicos de 1000°C e 1100°C, e observou-se também a presença de maclas.

Figura 50 - Micrografias obtidas por MO do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

Figura 51 – Micrografias obtidas por MEV do AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço SR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com água régia.



Fonte: Do autor.

O aço inoxidável duplex SAF2205 como recebido foi caracterizado por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados das microanálises semiquantitativas realizadas por EDS, conforme mostram as Figuras 52 e 53, respectivamente.

Figura 52 – Micrografias obtidas por MO do AID-SAF 2205, na condição CR. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara modificado.



Fonte: Do autor.

Figura 53 – Micrografias obtidas por MEV do AID-SAF 2205, na condição CR. (a) vista geral. (b) em detalhe. (c) resultado da microanálise por EDS no ponto A. (d) resultado da microanálise por EDS no ponto B. Ataque químico com Behara modificado.





Fonte: Do autor.

Observa-se que as micrografias do aço duplex SAF2205 na condição como recebido nas Figuras 52 e 53, estão livres de precipitados e apresentam uma microestrutura típica composta pela fase austenita (γ) em formato de ilhas alongadas dispersas na matriz de ferrítica (α), conforme também observado por Vijayalakshmi, Muthupandi e Jayachitra (2011), Moteshakker e Danaee (2016) e Arturo *et al* (2015).

A Figura 54 apresenta as micrografias do aço AID-SAF 2205 na condição de solidificação rápida por microscopia ótica, nas regiões SR1, SR2 e SR3.

Figura 54 – Micrografias por MO do AID-SAF 2205 na condição SR. (a) vista geral na região SR1; (b) vista geral na região SR2; (c) vista geral na região SR3. Ataque químico com Behara modificado.



(a)





(c)

Fonte: Do autor.

Na Figura 54, obtida por MO, foi possível observar nas micrografias que houve uma variação em relação ao tamanho do grãos equiaxiais de ferrita na microestrutura das regiões SR1, SR2 e SR3 do aço AID-SAF 2205 obtido por solidificação rápida, nota-se uma estrutura com matriz ferrítica com grãos equiaxiais semelhante à microestrutura obtida por Lessa *et al.* (2016) e Zhang *et al.* (2012), e a formação da fase austenita na região de contorno de grão (A.C.G).

Para uma análise mais detalhada sobre a microestrutura, foi realizado uma análise microestrutural por MEV, conforme apresentada nas Figuras 55 a 57.

Figura 55 – Micrografias do aço inoxidável duplex AID-SAF 2205-SR, por MEV da região SR1. (a) vista geral; (b) em detalhe; (c) região de contorno de grão; (d) Resultado da microanálise por EDS no ponto A; (e) Resultado da microanálise por EDS no ponto B. Ataque químico com Behara Modificado.





Nas Figuras 55a e 55b, apresentam a da região SR1 na qual possui grãos de ferrita equiaxiais e austenita nos contornos dos grãos (A.C.G) em formato de glóbulos diferentemente da microestrutura do aço AID na condição como recebido que tinha uma microestrutura com austenita (γ) em formato de ilhas alongadas sob a matriz ferrítica (α).

Essa mudança na microestrutura é devido ao resfriamento rápido resultado similar com as microestruturas obtidas Zhang *et al.* (2012) e por Lessa *et al.* (2016), e os resultados das microánalise apresentado na Figura 55d na região indicada como ponto A, corrobora com a composição da fase ferrítica pois possui maior quantidade dos elementos ferritizantes tais como Cr e Mo, também são denominados de alfágenos que favorecem a formação da ferrita.

A Figura 55c mostra a austenita no contorno de grão da ferrita e foi realizada uma microanálise por EDS na região B, mostrada na Figura 55e, e observa se que a composiçao química é similar com a composiçao química da fase austenita porque há maior quantidade de elementos austenitizantes, denominados também de gamágenos tais como Ni e C que favorecem a formação da fase austenita.

Figura 56 – Micrografias do aço inoxidável duplex AID-SAF 2205-SR, por MEV da região SR2. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara modificado.





(b)

Fonte: Do autor.

As Figuras 56a e 56b, apresentam as micrografias da região SR2 do aço AID-SAF 2205, e observa se grãos de ferrita equiaxiais e austenita na região de contorno do grão (A.C.G) da ferrita, microestrutura semelhante a região SR1.

As Figuras 57a e 57b, mostram as micrografias do AID-SAF 2205 da região SR3, e observa se grãos de ferrita equiaxiais e austenita no contorno de grão (A.C.G) com formato de glóbulos ao longo da matriz ferrítica, similar ao obtido nas regiões SR1 e SR2, corroborando com os resultados da microanálise de EDS apresentados nas Figuras 57c e 57d.

A Figura 57e aprensenta a região de contorno de grão em detalhe e foi realizado uma microanálise por EDS na região E, mostrada na Figura 57f, corroborando com a microestrtura que na região de contorno grão da ferrita tem-se a presença da fase austenita no formado arrendondada similar a microestrutura obtida por Lessa *et al.* (2016) e Zhang *et al.* (2012).

Figura 57 – Micrografias do aço inoxidável duplex AID-SAF 2205-SR, por MEV da região SR3. (a) vista geral; (b) em detalhe; (c) resultado da microanálise por EDS ponto C; (d) resultado da análise por EDS ponto D; (e) região de contorno de grão; (f) resultado da análise por EDS no ponto E. Ataque químico com Behara modificado.







Fonte: Do autor.



99

Para a realização da análise de solidificação foi calculado a relação de Cr_{eq}/Ni_{eq} utilizando as equações (10) e (11) através dos valores obtidos da microanálise semiquantitativa por EDS para o AID-SR, o valor obtido para as regiões SR1, SR2 E SR3 estão apresentados na Tabela 13.

AID-SAF2205 - SR	Cr _{eq} / Ni _{eq}
SR1(A)	8,0
SR1(B)	1,7
SR3(C)	1,6
SR3(D)	4,6
SR3(E)	1,6

Tabela 13 – Valores de Cr_{eq}/Ni_{eq} para o aço AID nas regiões SR1, SR2, e SR3, em que foi analisado as microanálises semiquantitativas por EDS.

Fonte: Do autor.

Portanto, observando a Tabela 13, nota-se que a região SR1(A) e SR3(D) têmse uma microestrutura completamente ferrítica do tipo IV (F) de acordo com Lippold; Kotechi (2005) e Garcia (2007) quando a relação de Cr_{eq}/Ni_{eq} for superior a 2 é previsto uma microestrutura com solidificação do tipo IV (F).

E para SR1(B), SR3(C) e SR3(E), possui uma microestrutura com solidificação do tipo ferrítica-austenítica do modo III(FA) devido a relação de Cr_{eq}/Ni_{eq} estar entre 1,5 e 2. Nesse processo a austenita foi formada por uma reação peritética-eutética segundo Lippold; Kotechi (2005) e Garcia (2007).

As Tabelas 14 e 15 apresentam os resultados das microanálises semiquantitativa por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) das amostras do AID-SAF2205 na condição como recebido e por solidificação rápida. As análises foram realizadas nas regiões A, B, C, D e E como indicadas nas micrografias.

SAF2205	Fases	Fe	С	Cr	Ni	Мо	Si	0	Mn	Ti
CR	α (Α)	62,52	1,19	24,14	3,96	3,18	0,47	-	0,47	-
	γ (B)	64,01	1,14	20,77	6,75	2,72	0,32	-	2,09	-

Tabela 14 – Resultado da Microanálise semiquantitativa por EDS do AID-SAF2205 na condição como recebido (em % massa).

Fonte: Do autor.

Tabela 15 – Resultado da Microanálise semiquantitativa por EDS do AID-SAF2205 na condição de solidificação rápida (em % massa).

SAF2205	Região	Fe	С	Cr	Ni	Мо	Si	0	Mn	Ti
SR1 (A)	grão	65,79	-	22,11	3,63	5,24	1,34	1,90	-	-
SR1 (B)	c.g.	62,86	3,24	22,79	5,62	3,37	-	2,13	-	-
SR3 (C)	c.g.	50,88	2,57	17,92	6,67	4,71	0,56	15,17	1,29	0,22
SR3 (D)	grão	65,05	-	21,76	6,04	4,92	0,92	2,30	-	-
SR3 (E)	c.g.	60,80	3,27	20,30	5,72	3,80	0,64	5,47	-	-

c.g. – Contorno de grão

Fonte: Do Autor.

Corroborando com os resultados da microanálise por EDS expostos por Isern *et al.* (2016) observou-se que fase ferrita é mais rica em Cr e Mo que são elementos de liga alfagênicos, e que a fase austenita é mais rica em Ni que é um elemento gamagênico, uma vez que, o cromo e o molibdênio são elementos estabilizadores da fase ferrita, e o níquel é um elemento estabilizador da austenita.

Nota-se que a região SR1 (A) E SR3 (D) que é o interior do grão possui composição típica da fase ferrita e as regiões SR1 (B), SR3 (C) e SR3(E) que são os contornos de grãos possui uma composição típica da fase austenita.

As micrografias do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1000°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, obtidas por microscopia ótica estão apresentadas na Figura 58.

Figura 58 – Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1000°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, por MO: (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.

A microestrutura observada nas Figuras 58a e 58b apresenta uma morfologia e distritubuição de fases, correspondentes às microestrutura descrita por Chan e Tjong, (2014) para aços inoxidáveis duplex laminados e tratados termicamente, apresentando uma matriz ferrítica com distribuição de ilhas de austenita sem presença de precipitados.

As micrografias do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1000°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição de solidificação rápida, obtidas por microscopia ótica e microscopia de varredura eletrônica, estão apresentadas nas Figuras 59 e 60, respectivamente.

Foi possivel observar nas Figuras 59a e 59b que a microestrutura do aço AID solidificado rapidamente, consiste em grãos de ferrita equiaxial com austenita no contorno de grão (A.C.G), austenita tipo Widmänstten (A.W.) e austenita intragranular (A.I.G) semelhante com os resultados obtidos por Zhang *et al.* (2012).

As Figuras 60a e 60b, apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletronica de varredura com uma microestrutura formada por matriz ferrítica com austenita de contorno de grão (A.C.G.) e austenita intragranular (A.I.G), e nota-se que não há presença de precipitação de fase.

Figura 59 – Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1000°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição de solidificação rápida, por MO: (a) vista geral; (b) em detalhe. A.W. = austenita Widmänstten. A.I.G. =Austenita intragranular. A.C.G. = Austenita contorno de grão. Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.

Figura 60 – Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1000°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição de solidificação rápida, por MEV: (a) vista geral; (b) em detalhe. A.W. = austenita Widmänstten. A.I.G. =Austenita intragranular. A.C.G. = Austenita contorno de grão. Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.

Nas Figuras 61 e 62 estão apresentadas as micrografias do aço AID-SAF 2205 na condição como recebido e solubilizado a 1100°C durante 60 minutos e resfriado em água, obtidas por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

Figura 61 – Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1100°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.

Figura 62 – Micrografias do o aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1100°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.

As micrografias nas Figura 61 e 62 do aço AID-SAF 2205 na condição como receido e solubilizado a 1100°C, durante 60 minutos e resfriado em água, obtidas por MO e por MEV apresentam uma microestrutura típica de um aço inoxidável duplex, composta pela fase austenita em formato de ilhas alongadas dispersas na matriz ferrítica, no entanto, houve um aumento no tamanho de grão, corroborando com os resultados expostos por Chen *et al.* (2018) que com o aumento da temperatura o

tamanho de grão aumenta. E apresentaram-se livres de precipitados na microestrutura.

E posteriormente, realizou-se o tratamento térmico de solubilização a 1100°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição por solidificação rápida do aço AID-SAF 2205, e foram analisados por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentados nsa Figuras 63 e 64.

Figura 63 – Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1100°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição por solidificação rápida, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.

Figura 64 – Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1100°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição por solidificação rápida, por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.

A microestrutura no aço AID-SAF 2205 solubilizado a 1100°C na condição de solidificação rápida nas Figura 63 e 64 obtidas por MO e por MEV, respectivamente, consiste em uma matriz ferrítica com grãos equixiais e com austenita no contorno de grão (A.C.G), austenita widmänstten (A.W) e austenita intragranular (A.I.G) semelhante a microestrutra obtida por Zhang *et al.* (2012).

Foi realizada microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), no aço AID-SAF 2205 na condição como recebido, solubilizado a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, as micrografias obtidas estão apresentadas nas Figuras 65 e 66.

Figura 65 – Micrografias obtida do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1200°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.

Figura 66 – Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1200°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição como recebido, por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe; Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.

E observa-se na microestrutura uma matriz ferrítica (α) com ilhas alongadas da fase austenita (γ), porém observa-se que o tratamento térmico promoveu um aumento do tamanho do grão comparado à condição como recebido, fato também observado por Chen *et al.* (2018).

E por fim, foi caracterizada a microestrutura por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica varredura do aço AID-SAF 2205 na condição de solidificação rápida, solubilizado a 1200°C por 60 minutos e resfriado em água, conforme mostrado nas Figuras 67 e 68.

Figura 67 – Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1200°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição ode solidificação rápida, por MO. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.

Figura 68 – Micrografias do aço inoxidável duplex SAF2205 solubilizado a 1200°C durante 60 minutos e resfriado em água na condição ode solidificação rápida, por MEV. (a) vista geral; (b) em detalhe. Ataque químico com Behara.



Fonte: Do autor.
As micrografias do AID-SAF 2205 na condição de solidificação rápida mostram que possuem grãos equiaxiais e que os tamanhos dos grãos são heterogêneos. Observa-se ainda que a austenita no contorno de grão aumentou com a solubilização a 1200°C e ainda há presença da austenita intragranular.

4.2.2 Estereologia Quantitativa

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos através da estereologia quantitativa em que foi analisado a presença da fase ferrita- δ no AIA-AISI 316L na condição como recebido e após tratamento térmico de 1000°C, após tratamento térmico de 1100°C houve a presença da fase ferrita- δ , no entanto, era pequeno o teor da fase ferrita- δ sendo desprezível, e após tratamento de 1200°C não foi observado a presença da fase ferrita- δ . Os resultados obtidos na Tabela 16, observou a presença majoritária da fase austenita e uma pequena porcentagem da fase ferrita- δ , esses resultados são semelhante com os resultados obtidos por Ishida (2009) e Silva *et al.* (2011) que também utilizaram aço inoxidável austenítico na forma laminado.

Aço	Condição	Fase austenita (%)	Fase ferrita (%)
AIA-AISI 316L	CR	98,01 ± 0,43	1,99 ± 0,43
	CR-Tratamento térmico a 1000°C	98,38 ± 0,17	1,62 ± 0,17

Tabela 16 – Frações volumétricas de fase ferrita e de fase austenita do aço AIA-AISI 316L nas condições de como recebido e após tratamento térmico a 1000°C.

Fonte: Do autor.

A Tabela 17 mostra os resultados obtidos através da estereologia quantitativa em que foi analisado o tamanho de grão do aço AIA-AISI 316L na condição como recebido e após tratamento térmico e por solidificação rápida após tratamento térmico.

O AIA-AISI 316L na condição por solidificação rápida ocorreu a formação de dendritas equiaxiais, aciculares e colunares, dificultando a determinação do tamanho de grão, por isso não foi realizado a análise de estereologia quantitativa.

Pode-se observar que após os tratamentos térmicos de 1000°C, 1100°C e 1200°C, ocorreu um aumento do tamanho de grão, tanto para a condição como

recebida como por solidificação rápida, o que corrobora com as microestruturas obtidas, e com os resultados expostos por Chen *et al.* (2018) e por Song *et al.* (2015).

Com os resultados obtidos da estereologia quantitativa do tamanho de grão, é possível observar que o varia conforme há aumento no tamanho do grão, o que é similar com as microestruturas obtidas, e com os resultados expostos por Chen *et al.* (2018) e por Song *et al.* (2015).

Condição	Contagem de grãos	Diâmetro médio (µm)
CR	250,00 ± 15,00	$5,36 \pm 0,76$
CR a 1000°c	149,70 ± 8,69	5,49 ± 0,19
CR a 1100°C	109,60 ± 5,09	11,20 ± 0,91
CR a 1200°C	52,00 ± 5,96	17,90 ± 0,89
SR a 1000°C	72,30 ± 3,86	$7,59 \pm 0,16$
SR a 1100°C	30,60 ± 4,12	11,20 ± 0,98
SR a 1200°C	8,10 ± 3,98	17,90 ± 0,35

Tabela 17 – Tamanho de grão do aço AIA-AISI 316L nas condições como recebido, por solidificação rápido e após tratamentos térmicos.

Fonte: Do autor.

Para o aço AID-SAF 2205 na condição como recebido e por solidificação rápida e solubilizados a 1000°C, 1100°C e 1200°C, os resultados obtidos através da estereologia quantitativa em que foi analisado a variação das frações volumétricas das fases ferrita e austenita, está apresentado na Tabela 18.

Observou que ocorreu uma diminuição significativa na fração volumétrica da fase austenita com aumento da temperatura de solubilização, em contrapartida houve um aumento da fração volumétrica da fase ferrita. Este comportamento se deve a transformação da fase austenita em fase ferrita ($\gamma \rightarrow \alpha$), assim como exposto por TAN *et al.* (2011) e Tehovink *et al.* (2011).

De acordo com Vijayalakshmi, Muthupandi e Jayachitra (2011), quando a temperatura de solubilização está acima de 1050°C, mas abaixo da linha solvus, 1450°C, há um aumento da fase ferrita com o aumento da temperatura, corroborando com os resultados obtidos na Tabela 18.

Material	Condição	Fase austenita (%)	Fase ferrita (%)
AID- SAF2205	CR	45,67 ± 1,02	54,33 ± 1,02
	CR-Solubilizado a 1000°C	42,38 ± 3,18	57,62 ± 3,18
	CR-Solubilizado a 1100°C	38,30 ± 1,25	61,70 ± 1,25
	CR-Solubilizado a 1200°C	29,40 ± 0,91	70,60 ± 0,91
	SR	10,18 ± 2,39	89,82 ± 2,39
	SR-Solubilizado a 1000°C	15,32 ± 1,66	84,68 ± 1,66
	SR-Solubilizado a 1100°C	13,28 ± 1,46	86,72 ± 1,46
	SR-Solubilizado a 1200°C	10,04 ± 0,85	89,96 ± 0,85

Tabela 18 – Frações volumétricas de fase ferrita e de fase austenita do aço AID-SAF 2205 nas condições como recebido, por solidificação rápida e após solubilizados.

Fonte: Do autor.

4.2.3 Difração de raios X

Os espectros de difração de raios X do aço AIA-AISI 316L na condição como recebido e por solidificação rápida (nas regiões SR1, SR2 e SR3) estão apresentados na Figura 69.

Foi observado no aço AIA-AISI 316L como recebido a presença da fase austenita (γ) e a fase ferrita – δ corroborando com a microestrutura analisada e com os resultados obtido por Dadfar *et al.* (2007) e por Silva *et al.* (2011).

E para o aço AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida, foi observada a presença da fase austenita (γ), corroborando com a microestrutura apresentada, porém observou-se um leve deslocamento e uma pequena variação na intensidade dos picos das regiões SR1, SR2 e SR3 provavelmente devido à uma possível texturização do aço AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida.



Figura 69 – Espectros de difração de raios X do AIA- AISI 316L, nas condições CR, SR1, SR2 e, SR3.

Fonte: Do autor.

A Figura 70 mostra os espectros de difração para o aço AIA-AISI316L tratado termicamente a 1000°C, 1100°C e 1200°C durante 60 minutos e resfriado em água, a partir do aço da condição como recebido e por solidificação rápida.

Analisando os espectros de difração de raios X, nota-se que em todas as condições de tratamento térmico do aço AIA-AISI 316L, tanto a partir da condição como recebido como por solidificação rápida, há uma diminuição do pico de austenita (γ) com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

Além disso, é possível notar a presença da fase ferrita-δ no aço AIA-AISI 316L tratado termicamente a 1000°C, 1100°C e 1200°C, a partir da condição como recebido. E também foi observado um pico de baixa intensidade referente à fase chi em todas as condições, e a presença da fase sigma, no entanto, as fases chi e sigma, não foram observadas nas microestruturas analisadas.

Figura 70 - Espectros de difração de raios X do AIA-AISI 316L tratado termicamente. (a) a 1000°C a partir da condição como recebido; (b) a 1000°C partir da condição solidificação rápida; (c) a 1100°C a partir da condição como recebido; (d) a 1100°C a partir da condição solidificação rápida; (e) a 1200°C a partir da condição como recebido; (f) a 1200°C a partir da condição solidificação rápida.



Fonte: Do autor.

Os espectros de difração de raios X do AID-SAF2205 nas condições como recebido e por solidificação rápida, estão apresentados na Figura 71. Na Figura 71, é possível observar a presença das fases ferrita (α) e austenita (γ) em todas as condições, e nota-se um deslocamento das fases na condição por solidificação rápida, decorrente da rota de processamento corroborando com o que foi observado nas micrografias analisadas.

Figura 71 – Espectro de difração de raios X do AID-SAF 2205, nas condições CR, SR1, SR2 e SR3.



Fonte: Do autor.

A Figura 72 mostra os espectros de difração para o aço AID-SAF2205 solubilizados a 1000°C, 1100°C e 1200°C durante 60 minutos, a partir das condições como recebido e solidificação rápida.

Nota-se que na Figura 72, os aços AID-SAF2205 solubilizados a 1000°C, 1100°C e 1200°C, a partir da condição como recebido, foi observado a presença majoritária das fases ferrita e austenita. Figura 72 – Espectros de difração de raios X do AID-SAF2205 solubilizado. (a) a 1000°C a partir da condição como recebido; (b) a 1000°C partir da condição solidificação rápida; (c) a 1100°C a partir da condição como recebido; (d) a 1100°C a partir da condição solidificação rápida; (e) a 1200°C a partir da condição como recebido; (f) a 1200°C a partir da condição solidificação rápida.



E para os AID-SAF2205 solubilizados a 1000°C, 1100°C e 1200°C, a partir da condição solidificação rápida, foi observado redução da intensidade dos picos das fases ferrita e austenita. No entanto, para o AID-SAF2205 solubilizados a 1000°C e 1200°C, a partir da condição solidificação rápida e a presença de picos de baixa intensidade referente as fases $\chi e \sigma$. O aço AID-SAF 2205 solubilizado a 1100°C, na condição como recebido, e solidificação rápida não houve a presença de precipitação de fases indesejadas.

4.3 MICRODUREZA

A Tabela 19 apresenta os resultados de microdureza dos aços AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205 nas condições como recebido.

Tabela 19 – Medidas de microdureza (HV) do aço AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205 na condição como recebido.

Aço	Rota de Processamento	Fase	Microdureza (HV)
AIA-AISI 316L	CR	γ	138,5 ± 6,2
AID-SAF2205	CR	α	247,4 ± 1,8
		γ	256,1 ± 1,5

Fonte: Do autor.

O valor de medida de microdureza obtida do AIA-AISI 316L na condição como recebido é próximo aos resultados obtidos por Morais (2010) na qual obteve o valor de 166 ± 7, em que utilizou-se AIA-AISI 316L na forma laminado. As medidas de microdureza obtidas para o aço AID-SAF 2205 na condição como recebido observase que a fase austenita apresentou maiores valores de microdureza em comparação com a fase ferrita

A Tabela 20, apresenta as medidas de microdureza do aço AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205 na condição de solidificação rápida nas regiões SR1, SR2 e SR3.

As medidas de microdureza do AIA-AISI 316L na condição de solidificação rápida teve uma variação na microdureza nas regiões SR1, SR2 e SR3. A região SR1 com uma microestrutura dendrítica colunar apresentou-se maior valor de microdureza em comparação com as regiões SR2 que possui uma microestrutura formada por dendritas equiaxiais e dendritas acirculares. E a região SR3 com a microestrutura formada por dendrita equiaxiais maiores que a encontrada na região SR2, possui uma menor microdureza.

Aço	Rota de processamento	Microdureza (HV)
AIA-AISI 316L	SR1	$259,7 \pm 6,8$
	SR2	211,5 ± 2,2
	SR3	175,2 ± 1,9
AID-SAF 2205	SR1	$230,0 \pm 3,5$
	SR2	232,6 ± 4,1
	SR3	233,9 ± 2,6

Tabela 20 – Medidas de microdureza (HV) do aço AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205 na condição de solidificação rápida.

Fonte: Do autor.

As medidas obtidas de microdureza para o aço AID-SAF 2205 na condição de solidificação rápida das regiões SR1, SR2 e SR3 foram inferiores as medidas de microdureza do aço AID-SAFF 205 obtido na condição como recebido, devido a mudança da morfologia na microestrutura conforme apresentado nas Figura 54 a 57, na qual as micrografias apresentaram grãos de ferrita equiaxiais e austenita no contorno de grão com formato arredondado (A.C.G), e na condição como recebido nota-se matriz ferrita com ilhas alongadas de austenita.

Foram realizadas medidas de microdureza após os tratamentos térmicos do aço AIA-AISI 316L nas condições como recebido e por solidificação rápida, conforme apresentado na Tabela 21.

As medidas de microdureza obtidas do aço AIA-AISI 316L tratados termicamente na condição como recebido foram decrescendo à medida que aumentou a temperatura do tratamento térmico, pois com o aumento da temperatura houve aumento do tamanho de grãos, corroborando com os resultados obtidos na Tabela 16 e nas Figuras 41, 42, 45, 48 e 49, em que é possível observar que o tamanho do grão aumentou com o efeito da temperatura, resultados semelhantes foram obtidos por Chen *et al.* (2018) e por Song *et al.* (2016).

Aço	Rota de processamento	Microdureza (HV)	Tratamento térmico
AIA-AISI 316L	CR	134,5 ± 4,8	1000°C
		$120,8 \pm 4,3$	1100°C
		104,0 ± 5,2	1200°C
	SR	108,6 ± 3,6	1000°C
		105,0 ± 3,8	1100°C
		101,9 ± 4,6	1200°C

Tabela 21 – Medidas de microdureza (HV) do aço AIA-AISI 316L tratado termicame	nte nas condições
como recebido e de solidificação rápida.	

Fonte: Do autor.

De forma similar o aço AIA-AISI 316L na condição por solidificação rápida também diminuiu a microdureza à medida que aumentou a temperatura de tratamento térmico de modo que corrobora com os resultados obtidos na Tabela 16 e nas Figuras 43, 44, 46, 47, 50 e 51 em que é possível observar que o tamanho do grão aumentou com o efeito da temperatura e consequentemente, aumentou o tamanho de grão.

A Tabela 22 apresenta as medidas de microdureza obtidas do aço AID-SAF 2205 solubilizado na condição como recebido.

Aço	Solubilizado	Fase	Microdureza (HV)
AID-SAF2205	1000°C	α	242,4 ± 1,8
		γ	246,1 ± 1,5
	1100°C	α	$243,4 \pm 3,9$
		Y	246,2 ± 1,5
	1200°C	α	237,4 ± 2,8
		Y	245,7 ± 2,5

Tabela 22 – Medidas de microdureza (HV) do aço AID-SAF 2205 solubilizado na condição como recebido.

Os valores obtidos de microdureza na Tabela 22, corrobora com as micrografias apresentadas nas Figuras 58, 61, 62, 65 e 66 obtidas do aço AID-SAF 2205 na condição como recebido após solubilização, pois, com o aumento da temperatura houve aumento no tamanho de grão similar ao exposto por Chen *et al.* (2018) e por Song *et al.* (2016).

A Tabela 23 apresenta as medidas de microdureza obtidas do aço AID-SAF 2205 solubilizado na condição por solidificação rápida.

Aço	Solubilizado	Microdureza (HV)
AID-SAF2205	1000°C	207,4 ± 3,7
	1100°C	194,5 ± 1,4
	1200°C	179,5 ± 2,5

Tabela 23 – Medidas de microdureza (HV) do aço AID-SAF 2205 solubilizado na condição de solidificação rápida.

Fonte: Do autor.

No entanto, a microdureza obtida na Tabela 23 para o AID-SAF 2205 na condição por solidificação rápida aumentou comparado a condição como recebido, devido a presença da austenita Widmänstten e austenita intragranular, após solubilização.

4.4 ANÁLISE TÉRMICA

A Figura 73 apresenta as curvas de DSC e TG do aço AIA-AISI 316L como recebido, na qual utilizou-se o ar sintético como gás de arraste, na curva do ensaio de termogravimetria (TG) é possível compreender o comportamento do aço em relação a sua resistência a oxidação.

A Figura 73a, observou-se a ocorrência de um pico endotérmico na temperatura de 112,3°C, referente a perda de água molecular presente no sistema (forno e aço AIA-AISI 316L CR) e um pico exotérmico na temperatura de 702,67°C o qual pode ser atribuído à transformação ou à dissolução de precipitados (carbonetos e nitretos), corroborando com a curva de difração de raios X e um ganho de massa 1,01% na temperatura de 1181,84°C, este ganho é devido a reação de oxidação sofrida pelo

aço AIA-AISI 316L na condição como recebido. E a Figura 73b, apresenta um ganho de massa de 1,02% na temperatura de 1103,65°C.

Figura 73 – Curvas de DSC e TG realizada de 30°C a 1240°C do aço AIA-AISI 316L como recebido, utilizando ar sintético como gás de arraste com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min (a) aquecimento; (b) resfriamento.



Fonte: Do autor.

Para uma análise comparativa realizou-se analise térmica para a obtenção das de DSC e TG para o aço AIA-AISI 316L na condição por solidificação rápido nas mesmas condições do aço AIA-AISI 316L como recebido que está apresentado na Figura 74.

Na Figura 74a é possível observar um pico exotérmico na temperatura de 677,71°C o qual pode ser atribuído à dissolução de precipitados (carbonetos e nitretos), com ganho de massa 1,006% na temperatura de 1162,04°C. No entanto na Figura 74b nota-se ganho de massa de 1,02% na temperatura de 1103,65°C sendo também a temperatura de início da solidificação da austenita.

Figura 74 – Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1240°C do aço AIA-AISI 316L na condição por solidificação rápida, utilizando ar sintético como gás de arraste com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. (a) aquecimento; (b) resfriamento.



Fonte: Do autor.

As Figuras 75 e 76 apresentam as curvas de DSC e TG utilizando o argônio como gás de arraste, para o aço AIA-AISI 316L como recebido e na condição por solidificação rápida, respectivamente.

Na Figura 75a, apresenta as curvas de DSC e TG do AIA-AISI 316L na condição como recebido, e observou-se que houve um ganho de massa de 1,0% a 1290,3°C, e a ocorrência de um pico endotérmico a 879,7°C que pode ser atribuído à dissolução de precipitados (carbonetos e nitretos)e a 1290,3°C acontece a transformação das fase austenita se tornando líquida. E a Figura 75b nota-se um

ganho de massa de 0,60% e a 1226°C acontece o início da solidificação da austenita.



Figura 75 – Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1300°C do aço AIA-AISI 316L como recebido, utilizando argônio como gás de arraste com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min (a) aquecimento; (b) resfriamento.

Fonte: Do autor.

A Figura 76a apresenta as curvas de DSC e TG do aço AIA-AISI 316L na condição por solidificação rápida, na qual utilizou-se o argônio como gás de arraste. Observa-se que houve um ganho de massa de 1,02%, na temperatura de 1281,5°C atribuído a transformação da austenita em estado líquido. E na Figura 76b apresenta as curvas de DSC e TG no resfriamento, na qual possui um ganho de massa de 1,32% na temperatura e 92,7°C e a 1266,8°C iniciou-se a solidificação da fase austenita.

Figura 76 – Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1300°C do aço AIA-AISI 316L na condição por solidificação rápida, utilizando argônio como gás de arraste com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min (a) aquecimento; (b) resfriamento.



Fonte: Do autor.

As Figura 77 a 78 apresentam as curvas de DSC e TG obtidas da análise térmica de 30°C a 1500°C do aço AID-SAF 2205 na condição como recebido, a análise foi realizada utilizando ar sintético como gás de arraste, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min.

A Figura 77 mostra as curvas de DSC e TG do aço inoxidável duplex SAF 2205 como recebido, na qual utilizou-se o ar sintético como gás de arraste. Na Figura 77a observa-se um ganho de massa de 5,17% na temperatura de 1462,47°C, um pico exotérmico na temperatura de 824,6°C atribuído à transformação da austenita em

ferrita e precipitação de fases secundárias σ , χ , CrN, Cr₂N e carbonetos, e a 1392,62°C representa a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ conforme observado Steiner *et al.* (2012). Na Figura 77(b) é nota-se ganho de massa de 40,07% devido a reação de oxidação a 1396,2°C.

Figura 77 – Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1500°C do aço AID-SAF2205 como recebido, utilizando ar sintético ar sintético como gás de arraste com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min (a) aquecimento; (b) resfriamento.



Fonte: Do autor.

A Figura 78 representa a análise térmica DSC e TG do aço AID-SAF 2205 na condição de solidificação rápida nas mesmas condições do aço como recebido, para a realização de um comparativo.

Figura 78 – Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1500°C do aço AID-SAF2205 solidificação rápida, utilizando ar sintético como gás de arraste com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. (a) aquecimento; (b) resfriamento.



Fonte: Do autor.

A Figura 78a tem-se ganho de massa de 1,49% na temperatura de 1480,42°C, nota-se a um pico endotérmico na temperatura de 106,02°C, referente a perda de água molecular, presente no sistema (forno e aço AID SR) com picos semelhantes a condição como recebido, entre 1103,61 a 1248,45°C representa transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ e precipitação de fases secundárias σ , χ , CrN, Cr₂N e carbonetos. Na Figura 78b observa-se que a austenita a 1482,35°C começa a se solidificar e há um ganho de massa de 1,3% a 1231,02°C devido a reação de oxidação. E realizou-se analise térmica utilizando nitrogênio como gás de arraste, conforme apresentado nas Figura 79 e 80 que apresentam as curvas de DSC e TG do aço AID-SAF 2205 na condição como recebido e por solidificação rápida.

A Figura 79a representa as curvas da análise térmica DSC e TG AID-SAF 2205 na condição como recebido tem-se um ganho de massa de 0,38% a 1463,38°C na qual acontece a transformação da fase austenita. A Figura 79b em 1453,01°C acontece o início da solidificação da fase austenita e a massa de manteve constante até 345,61°C, em seguida tem uma queda expressiva de massa, devido a uma elevada reação exotérmica de modo que o material foi pulverizado.

Figura 79 – Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1500°C do aço AID-SAF2205 como recebido, utilizando N₂ como gás de arraste com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min (a) aquecimento; (b) resfriamento.



(b)

Fonte: Do autor.

A Figura 80a representa as curvas de DSC e TG AID-SAF 2205 na condição por solidificação rápida, c. A Figura 80b em 1454,74°C acontece o início da solidificação da fase austenita e a massa de manteve constante até 445,33°C, em seguida tem uma queda expressiva de massa, devido a uma elevada reação exotérmica de modo que o material foi pulverizado.

Figura 80 – Curvas DSC e TG realizada de 30°C a 1500°C do AID-SAF2205 por solidificação rápida, utilizando N₂ como gás de arraste com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min (a) aquecimento; (b) resfriamento.



Fonte: Do autor.

4.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

4.5.1 Polarização Potenciodinâmica cíclica

Os potenciais em circuito aberto (OCP) dos aços AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205 nas condições como recebido e por solidificação rápida, em solução de 3,5% de cloreto de sódio (NaCI) com pH de 5,84, em temperatura ambiente, estão apresentados na Figura 81 e na Tabela 24.





Fonte: Do autor.

Foi observado nos ensaios de potenciais em circuito aberto (OCP) para o aço AIA-AISI 316L na condição como recebido e por solidificação rápida, um

comportamento em que os potenciais se deslocaram para valores positivos com o decorrer do tempo, o que sugere a formação de um filme passivo na superfície metálica. A diminuição dos potenciais é um indicativo de corrosão generalizada, enquanto potenciais praticamente constantes com o tempo sugere que o filme passivo formado sobre a superfície é estável e aderente à superfície (TAIT, 1994; WANG *et al.*, 2011)

O aço AIA-AISI 316L na condição por solidificação rápida apresentou um potencial de circuito aberto mais negativo (E= -499mV), em relação a condição como recebido (E= -346mV), isso se deve a morfologia dendrítica da austenita que diminuiu a resistência à corrosão.

No aço AID-SAF 2205, também foi observado que os potenciais apresentaram um deslocamento para potenciais positivos de modo sugerindo a formação de um filme passivo na superfície metálica. Na condição como recebido o valor obtido (E= - 242mV) corrobora com o obtido por Valeriano (2012), ao estudar o aço inoxidável super duplex UNS S32520 em 3,5% de NaCl (E= -258mV).

O AID-SAF 2205 na condição como recebido apresentou um potencial de circuito aberto mais negativo (E= -242mV), comparado a condição por solidificação rápida (E= -134mV), a microestrutura obtida por solidificação rápida, grãos de ferrita equiaxiais e austenita nos contornos dos grãos da ferrita, promoveram melhor resistência à corrosão comparada à microestrutura na condição como recebido, com austenita (γ) em formato de ilhas alongadas sob a matriz ferrítica (α).

Aço	Condição	E (mV)
AIA-AISI 316L	CR	-346
	SR	-499
AID-SAF 2205	CR	-242
	SR	-134

Tabela 24 – Potencial em circuito aberto do AIA-AISI 316L e do AID-SAF2205 em solução de 3,5% de NaCI nas condições como recebido e por solidificação rápida.

Fonte: Do autor.

As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica dos aços AIAI-AISI 316L e AID-SAF 2205, nas condições como recebido e por solidificação rápida, em solução 3,5% de NaCI, na temperatura ambiente, estão apresentadas na Figura 82.

Figura 82 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica dos aços AIA-AISI 316L e AID-SAF2205 nas condições como recebido e por solidificação rápida, em solução de 3,5% de NaCI. (a) aço AIA-AISI 316L. (b) AID-SAF 2205.



Fonte: Do autor.

A partir das curvas de polarização foi possível determinar os principais parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), potencial de proteção (E_{prot}) e densidade de corrente passiva (I_{pass}), apresentados na Tabela 25.

Aço	Condição	E _{corr} (mV)	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	I _{pass} (A/cm ²)
AIA-AISI 316L	CR	-508	10	-205	5,5E-05
	SR	-728	338	-169	2,2E-03
AID-SAF 2205	CR	-609	946	945	2,4E-05
	SR	-509	1099	951	1,1E-03

Tabela 25 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em solução de cloreto de sódio para os aços AIA-AISI316L e AID-SAF2205 nas condições como recebido e por solidificação rápida.

Fonte: Do autor.

O potencial de corrosão (E_{corr}) obtido pelas curvas por OCP apresentou valores superiores aos obtidos pelas curvas de polarização cíclica tanto para o aços AIA-AISI 316L como para o AID-SAF 2205 nas condições como recebido e por solidificação rápida, isso se deve ao fato da varredura dos potenciais ter iniciado em potenciais mais negativos do que potencial de corrosão, o que pode ser causado a remoção parcial do filme passivo.

Os resultados obtidos através das curvas de polarização cíclica do aço AIA-AISI 316L mostra que a condição por solidificação rápida apresenta E_{pite} de 338mV, enquanto, na condição como recebido o E_{pite} foi 10mV, indicando que a solidificação rápida melhorou a resistência à corrosão por pite.

E para o aço AID-SAF 2205 os resultados obtidos através das curvas de polarização cíclica mostra que a condição por solidificação rápida representa E_{pite} de 1099 enquanto, na condição como recebido o E_{pite} de foi de 946, indicando que a solidificação rápida melhorou a resistência ao pite

O potencial de pite (E_{pite}) é o potencial que indica o início da nucleação de pites, no qual ocorre um brusco aumento da densidade de corrente devido à nucleação de pites.

Analisando as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, observa-se que após atingir o potencial de pite, ocorre uma diminuição do potencial, até obter o potencial de proteção (E_{prot}), ponto onde a curva é interceptada após a reversão da varredura do potencial conforme Sendriks (1996).

O potencial de proteção é mais negativo do que o potencial de pite e abaixo do potencial de proteção nenhum pite se forma e ocorre a passivação dos pites já existentes. Em potenciais acima do potencial de proteção, os pites já nucleados podem crescer.

E observa-se que o potencial de proteção ($E_{prot} = -169mV$) do AIA-AISI 316L na condição por solidificação rápida foi maior, que na condição como recebido ($E_{prot} = -205mV$), indicando que essa rota de processamento (solidificação rápida), favoreceu a resistência a formação de pites, uma vez que não é possível a nucleação de novos pites em potenciais menores do que o potencial de proteção.

No AIA-AISI 316L na condição como recebido o potencial de passivação foi 5,5E-05 A/cm² enquanto na condição por solidificação rápida foi 2,2E-03 A/cm², portanto na condição como recebido, a passivação inicia mais rapidamente, formando uma película passivadora.

O potencial de proteção para o aço AID-SAF 2205 não teve uma alteração significativamente entre as rotas de processamento, no entanto o potencial de passivação foi de 2,4E-05 A/cm² enquanto na condição de solidificação rápida foi de 1,1E-03 A/cm² portanto na condição como recebido, a passivação inicia mais rapidamente, formando uma película passivadora.

E ainda, observa-se que a corrosão iniciou-se primeiramente na condição por solidificação rápida do aço AIA-AISI 316L, pois o potencial de corrosão (E_{corr} = -728mV) foi menor comparado à condição como recebido (E_{corr} = -508mV), isso se deve ao fato da morfologia apresentada pela austenita, em forma de dendritas, que favorece o início da corrosão.

Porém, para o AID- SAF 2205 observou-se que a corrosão iniciou-se primeiramente na condição como recebido, pois o potencial de corrosão (E_{corr} = - 609mV) foi menor comparado à condição por solidificação rápida (E_{corr} =-509).

A Figura 83 apresenta uma curva de polarização potenciodinâmica típica, para de aço inoxidável duplex. Tais aços apresentam duas regiões passivas, este comportamento se deve pela microestrutura duplex do aço, composta pelas fases ferrita e austenita, a primeira região passiva está associada à passivação da fase ferrita e a segunda região passiva à fase austenita (VALERIANO, 2012; YOO *et al.,* 2010).



Figura 83 – Curva típica de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável duplex UNS S32520 em solução de 3,5% NaCl, a temperatura ambiente.

Fonte: VALERIANO (2012).

Os elementos Cr e Mo, têm a dupla função de estabilizar e passivar a ferrita, enquanto que dentro da austenita, estes elementos têm a função única de passivar a austenita. O efeito destes elementos em melhorar a resistência ao pite é muito maior na austenita do que na ferrita (BATISTA, 2002).

Os resultados obtidos na Figura 82b e na Tabela 25 mostram que não ocorreu variação significativa nos valores do potencial de corrosão, pite e proteção entre as condições de como recebido e por solidificação rápida.

Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) para o AID-SAF 2205 nas condições como recebido e por solidificação rápida foram -609mV e -509mV, respectivamente, apesar da variação não ser significativa, observa-se que a corrosão iniciou primeiro na condição como recebido, e isso está associado ao fato que por solidificação rápida a morfologia apresentada pelo aço foi de ferrita com grãos equiaxiais distribuídos homogeneamente e com austenita no contorno de grão da ferrita na forma de glóbulos, enquanto na condição como recebida o aço apresentou uma matriz ferrítica com ilhas alongadas de austenita, que favoreceu o início da corrosão.

Os valores do potencial de pite (E_{pite}) para o aço AID-SAF 2205 na condição como recebido e por solidificação rápida foram 946mV e 1068mV, respectivamente, esses valores corroboram com o obtido por Valeriano (2012) que obteve E_{pite} = 914mV, para um aço UNS S32520 em solução de 3,5% de NaCI.

A densidade de corrente de passivação (I_{pass}), para o aço AID-SAF 2205 na condição como recebido foi 2,4E-05 A/cm², enquanto na condição por solidificação foi 1,1E-03 A/cm², portanto na condição como recebido, a passivação inicia mais rapidamente, formando uma película passivadora.

Para a análise do comportamento da fase austenita para o aço AIA-AISI 316L e das fases ferrita e austenita para o aço AID-SAF 2205 é importante conhecer os valores de PREN (Número equivalente de resistência ao pite), de cada fase, uma vez que a corrosão seletiva preferencial de uma das fases pode ocorrer devido à grande diferença do PREN entre as fases.

Os valores de PREN próximos entre as fases são um indicativo de que os elementos responsáveis pela resistência ao pite (Cr e Mo), estão distribuídos uniformemente.

A Tabela 26 apresenta os valores de PREN de cada aço AIA-AISI 316L e AID-SAF 2205 nas condições como recebido e por solidificação rápida, calculados segundo as Equações (8) e (9). Os cálculos foram realizados a partir dos resultados da microanálise por EDS da Tabela 11 para o aço AIA-AISI 316L e das Tabelas 14 e 15 para aço AID-SAF 2205, considerando em ambos os aços regiões próximas a região SR3.

Aço	Condição	Fases	Cr	Мо	Ν	PREN
AIA-AISI 316L	CR	γ	16,52	2,09	-	24
	SR	γ	16,42	1,94	-	23
AID-SAF 2205	CR	α	24,14	3,18	-	35
		γ	20,72	2,72	-	30
	SR	α	21,76	4,92	-	38
		γ	20,30	3,80	-	33

Tabela 26 – Número equivalente de resistência ao pite (PREN) das fases dos aços AIA-AISI 316L e AID-SAF2205 na condição como recebido e por solidificação rápida.

Fonte: Do autor.

O PREN representa uma visão geral da resistência à corrosão por pites do aço em meios contendo cloreto, ou seja, quanto maior o valor de PREN, maior a resistência em meios contendo cloreto.

O valor do PREN para o aço AIA-AISI 316L nas condições como recebido e por solidificação rápida são semelhantes, este resultado está de acordo com o valor obtido por Senatore (2007), PREN de 24.

Para o aço AID-SAF 2205 para as condições como recebido e por solidificação rápida, o valor de PREN da fase ferrita foi superior ao valor da fase austenita. Nesse contexto, é possível que tenha ocorrido corrosão seletiva preferencial de uma das fases (austenita), devido a diferença do PREN entre as fases.

5 CONCLUSÃO

Os aços inoxidáveis austenítico AISI 316L na condição como recebido apresentaram uma microestrutura composta pelas fases austenita e ferrita, com fração volumétrica de fase austenita majoritária. Observou-se que após os tratamentos térmicos de 1000°C, 1100°C e 1200°C a microestrutura permaneceu similar à condição como recebido, os quais promoveram o aumento dos grãos com o aumento da temperatura. O AIA-AISI 316L na condição solidificação rápida observou-se uma microestrutura com dendrita colunar, dendrita acircular e dendrita equiaxial. E a microdureza na condição como recebida foi menor que na condição solidificação rápida.

Além disso, na análise térmica para os aços AIA-AISI 316L em ambas as rotas foi possível observar que quando utilizado o ar sintético ocorreu um ganho de massa entre 1,1% entre 1162-1182°C devido a reação de oxidação. Observou-se também a transformação da austenita ou a dissolução de precipitados a 703°C. Já para a análise térmica realizada com argônio a transformação da austenita ou à dissolução de precipitados (carbonetos e nitretos) ocorre a 678°C e não houve ganho de massa significativo. A condição por solidificação rápida apresentou maior potencial de pite, indicando que a solidificação rápida melhorou a resistência à corrosão por pite. No entanto os tratamentos térmicos realizados no aço AIA-AISI 316L em ambas as condições observou-se a homogeneização do aço e o aumento do tamanho do grão e consequentemente redução da microdureza e a formação de fases como a sigma e chi que são indesejáveis devido ao fato de promover a fragilização do aço e comprometer a resistência a corrosão.

O aço inoxidável duplex SAF2205 na condição como recebido apresentou uma microestrutura ferrítica com lamelas dispersas de austenita. Após o tratamento térmico de solubilização, o aço AID-SAF 2205 na condição como recebido apresentou uma microestrutura composta por matriz ferrítica e lamelas de austenita dispersa na matriz. Após o tratamento térmico de solubilização do aço AID-SAF 2205 obtido por solidificação rápida, obteve-se uma microestrutura com matriz ferrítica e com austenita nos contorno de grão da ferrita, austenita intragranular e austenita widmänstten.

Na análise térmica nos aços AID-SAF 2205 na condição como recebido realizada com ar sintético observou-se um ganho de massa de 5,17% na temperatura

entre 1462-1393°C. E para o AID-SAF 2205 por solidificação rápida ocorreu um ganho de massa de 1,49% na temperatura de 1480°C, e entre 1104-1248°C. Ocorreu uma variação do potencial de pite entre as rotas de processamento e passivação iniciou mais rapidamente, na condição como recebido para o aço AID-SAF 2205.

Segundo os valores do PREN, as rotas de processamentos não influenciou a resistência à corrosão por pites no aço AIA-AISI 316L. Nos aços AID-SAF 2205 para as condições como recebido e por solidificação rápida, houve variação dos valores do PREN entre as fases, o valor da ferrita foi superior em relação à austenita, levando a corrosão seletiva preferencial da fase austenita.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

a) Realizar microscopia eletrônica de transmissão para complementar.

 b) Determinar a microdureza das fase ferrita delta no AIA-AISI 316L como recebido, e da fase chi no aço AIA-AISI 316L tratado termicamente por meio de ensaios de nanodurômetro.

c) Realizar ensaios mecânicos para determinar a resistência mecânica e tenacidade.

d) Realizar difração de elétrons retroespalhamento (EBSD) para analisar possível texturização do AIA-AISI 316L por solidificação rápida.

 e) Realizar cálculos de parâmetro de rede através dos espectros obtidos por difração de raios X.

g) Realizar estudo do mecanismo da corrosão por pite.

h) Realizar espectroscopia de foto elétrons excitados por raios X (XPS) para a identificação de possíveis fases oriundas da análise térmica.

REFERÊNCIAS

APARECIDA, A. H. **Recobrimento de apatitas empregando-se o Método Biomimético: estudo da influência dos Íons K⁺, Mg^{2+,} SO₄²⁻ e HCO³⁻ na formação da hidroxiapatita**. 2006. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

ARTURO, G. R. M., *et al.* Electro chemical characterization of AISI 2205 duplex stainless steel welded joint switch electromagnetic interaction. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 950-958, 2015.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. Ciência e Engenharia dos Materiais. São Paulo: Thomson Learning, 2008.

ASTM Standard E3-01. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken: ASTM International, 2001.

ASTM Standard A 240/A240M-08. Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and trip for Pressure Vessels and for General Application. 2008. West Conshohocken: ASTM International, 2001.

ASTM A 790/A 790M – 05a. Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe. West Conshohocken: ASTM International, 2005.

ASTM Standard F139, 2012. **Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14 Nickel-2.5 Molybdenum Stainless Steel Sheet and Strip for Surgical Implants**. West Conshohocken: ASTM International. 2012, DOI: 10.1520/F0139-12, www.astm.org.

BADJI, R. *et al.* Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of σphase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering** A, v. 496, p. 447–454, 2008. BAIN, E.C.; GRIFFITHS, W.E. An introduction to the iron-chromium-nickel alloys. **Transaction AIME**. V.75, p.166-213, 1927.

BATISTA, H.J.; FAULKNER, L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nded. New York: John Wiley,2010.

BONOLLO, F.; TIZIANI, A.; FERRO, P. Welding processes, microstructural evolution and final properties of duplex and super duplex stainlees steels. In: ALVARES-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREULI, S. **Duplex Stainless Steels**. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, v. 1, cap. 4, p. 141-159, 2009.

BORSATO, K. S. Caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas de chapas espessas de aços inoxidáveis duplex UNS S31803, submetido a ciclos térmicos de soldagem. Florianópolis. 199f. Tese (Doutorado), UFSC, 2001.

BRANDI, S. D.; SILVEIRA, L. M. Y.; VASCONCELLOS, D. L. B. Aplicação da norma ASTM A923-Prática A para identificação de fases intermetálicas em junta soldada de aço inoxidável super duplex UNS 32750. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 1, p. 153–158, 2010.

CANDIOTO, K. C. G. **Solidificação rápida e avaliação de estabilidade de fases de ligas Ti-Si-B**. Tese (Doutorado em Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

CASTRO, W. B. Ligas Solidificadas Rapidamente: Ciência, Tecnologia E Aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 1, p. 37-44, 2006.

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

CHEN, X. *et a*l., Effect of heat treatment on microstructure, mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel 316L using arc additive manufacturing. **Materials Science & Engineering.** v.715, p.307-314, 2018.

CHAN, K.W., TJONG, S.C., Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. **Materials**. v.7 pp. 5268–5304, 2014

CHIAVERINI, V., **Aços e Ferros Fundidos**. Associação Brasileira de Metalurgia, 7^a ed., 1996.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2005. 599p.

COLOMBIER, L.; HOCHMANN, J. **Stainless and Heat Resisting Steels**, Editora Edward Arnold Ltda, 1^a edição, 1967.

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

DADFAR, M.*et al.*, Effect of TIG welding on corrosion behavior of 316L stainless steel. **Materials Letters**. v.61, p.2343 a 2346, 2007.

DAVIS, J.R (Org.). **ASM SPECIALTY Handbook**: Stainless Steels. 1 ed. West Conshohocken: ASM International, 1994. 1 v.

DELLA ROVERE, C.A. et al. Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. **Corrosion Science,** v. 68, p. 84–90, 2013.

EDMUND BÜHLER GMBH. **Operating Instructions**: Ultra Rapid Quenching Apparatus (Splat Cooling System). Tübingen: Edmund Bühler GmbH, 2003.

ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel, Materials Characterization. **Materials Characterization**, São Paulo, v. 60, p. 1214 - 1219, 2009.

FEDELE, Ricardo Alexandre; BRANDI, Sérgio Duarte; LEBRÃO, Susana Giampietri. Soldagem multipasse do aço inoxidável duplex UNS S31803 por eletrodo revestido. **Anais..** Rio de Janeiro: ABS, 1999.

FREDRIKSSON H. The Solidification sequence in an 18-8 stainless steel, investigated by directional solidification, **Metallurgical Transactions**, vol. 3, p. 2989-2997, 1972

FERRANDINI, P.L., RIOS, C.T., DUTRA, A.T., JAIME, M.A., MEI, P.R., CARAM, R., "Solute Segregation and Microstruture of Directionally Solidified Austenitic Stainless Steel". **Materials Science and Engineering**. vol.435-436, p.139-144, 2006

FONTES, T. F. *et al.*, **Avaliação da resistência à corrosão do aço inoxidável Superdúplex UR 52N+ envelhecido à 475°C.** 18° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas-PE: [s.n.]. 2008. p. 7007-7018.

FONTANA, M. G. Corrosion Engineering. Singapore: Tata Mcgraw-hill, 2005.
FU, J. W.; YANG, Y. S. Origin of the lathy ferrite in AISI 304 stainless steel during directional solidification. Journal of Alloys and Compounds, Shenyang, v. 580, p. 191-194, 2013

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

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

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

GHOSH, S. K.; *et.al.*, High temperature ageing behavior of duplex stainless steel. **Materials Characterization**. v. 59, p. 1776-1783, 2008.

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

HARRY, C. (Org.). **ASM Handbook:** Heat Treater's Guide – Practices and Procedures for Irons and Steels. 3. ed. Estado Unidos: ASM International, 2000. 1 v.

HERLACH, D. M. Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts. **Materials Science and Engeneering**, Germany, v. 12, n. 4-5, p.177-272, 1994.

HONEYCOMBE, R.W.K., BHADESHIA, H.K.D.H., **Metallurgy and Materials Science serie.** Steels Microstructure and Properties. 2° ed. Edward Norton, p.254-255,1995.

HSIEH, C.C; WU, W. Discussing the precipitation behavior of sigma phase using diffusion equation and thermodynamic simulation in dissimilar stainless steels. **Journal of alloy and Compounds**, v.506, p.820-825, 2010.

HSIEH, C.C.; WU, W. Overview of intermetalic sigma phase precipitation in stainless steels. International Scholary Research Network, v.2012, 16p.,2012.
HUANG, C.S., SHIH, C.C. Effects of nitrogen and high temperature aging on sigma phase precipitation of duplex stainless steel. Materials Science and Engineering.
2005, Vol. A402, pp. 66-75.

IMOA, **Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels**, International Molybdenum Association (IMOA), 2009. IMOA, Orientações práticas para processamento dos aços inoxidáveis duplex.
 2ª edição 2009, atualização 2012. Preparada por TMR Stainless. Publicado pela
 Associação Internacional do Molibdênio. Londres, UK,2012.

ISERN, N.L.;Luque,H.L.;Jiménez, I.L.;Biezma,M.V. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**. v.112, p.20-29, 2016.

ISHIDA, M.A. **Avaliação comparativa de barras laminadas do aço AISI316L com e sem tratamento térmico de solubilização**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 2009.

JOUBERT, J.M. Crystal chemistry and calphad modeling of the sigma phase. **Progress in Materials Science.** v.53, p.528-583, 2008.

KARCI, F., KARÇAR, R., GUNDUZ, S. "The effect of process parameter on the properties of spot welded cold deformed AISI 304 grade austenitic stainless steel", **Journal of Materials Processing Technology**. v. 209, p. 4011-4019, 2009

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

LEE, H. Ultimate strength of austenitic stainless steel fillet-welded connections with weld metal fracture. **Elsevier -Thin-Walled Structures**, South Korea, v. 116, p. 145-153, 2017.

LESSA, C.R.L., *et al.* Microstructural behavior of SAF 2205 Duplex Stainless Steel Welded by Friction Hydro Pillar Processing. **Materials Research**.v.19. p.928-936, 2016.

LIPPOLD, J.C.; KOTECHI, D.J. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Ohio: John Wiley & Sons Inc., p.356, 2005.
LLEWELLYN, D. T.; *et al.* **Steels: Metallurgy and Applications**. 3° edição. Woburn: Butterworth - Heinemann, 2004. p.403, 2005.

LO, K. H.; KI, J.; LAI, L.; SHEK, C. H. **Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments.** Hong Kong: Bentham Science Publishers, 2012.

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

LUDLUM, G. A. A. (Org.). **ASM Handbook:** Properties and selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys, Specialty Steels and Heat-Resistant Alloys. 4 ed. West Conshohocken: ASM International, 2002. 1.v.

SHRIKRISHNA, K. A.; SATHIYA, P. Effects of post weld heat treatment on friction welded duplex stainless steel joints. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 21, p. 196-200, 2016.

MAENG, W., Kim, W., Comparative study on the fatigue crack growth behavior of 316L and 316LN stainless steels: effect of microstructure of cyclic plastic strain zone at crack tip. **Journal of Nuclear Materials**, v.282, p. 32-39, 2000.

MACHADO, L.F.; PADILHA, A.F. **Precipitação de fase sigma em um aço inox duplex isento de níquel e contendo altos teores de manganês e nitrogênio**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 12, 1996. Águas de Lindóia, SP. p. 581–584.

MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). 2001. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 12, p. 321–327, 2009.

MARTINS, M; CASTELETTI, L. C. Obtenção e caracterização dos aços inoxidáveis dúplex e superdúplex. **Fundição e Serviços**, São Paulo, v. 17, n. ja 2007, p. 108-119, 2007.

MARSHALL, P. **Austenitic stainless steels:** microstructure and mechanical properties. England: Elsevier, 1984.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. **Aços inoxidáveis duplex e super duplex– obtenção e caracterização**. Revista Fundição e Serviços, ano 17, nº 169, 2007.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Caracterização microestrutural do aço inoxidável super duplex ASTM A 890 grau 6A. In: CONGRESSO NACIONAL DE FUNDIÇÃO, 12, São Paulo, 2005. **Anais...** São Paulo: ABM, 2005.

MICHLER, T. Toughness and hydrogen compatibility of austenitic stainless-steel welds at cryogenic temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, n.32, p.4081-4088, 2007.

MODENESI, Paulo J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis**. São Paulo. Centro Nacional de Tecnologia em Metalurgia. Osasco. S. 2001.

MORAIS, Viviane Lima de. **Estudo comparativo da deformação a frio e da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 201 e AISI 304**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MOTESHAKKER, A.; DANAEE, I. Microstructure and Corrosion Resistance of Dissimilar Weld-Joints between Duplex Stainless Steel 2205 and 84 Austenitic Stainless Steel 316L. **Journal of Materials Science & Technology,** v. 32, p.282-290, 2016. MUDALI, U.K.; PUJAR, M.G. Pitting corrosion of austenitic stainless steel and theis weldments. In: KHATAK, H.S.; RAJ, B. **Corrosion of austenitic stainless steels – mechanism, mitigation and monitoring**. India: Narosa. Cap.3, p.74-105, 2002.

NILSSON, J.O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, p.685-700, 1992

PADILHA A.F, GUEDES L.C. **AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS: MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES.** Hemus Editora Limitada, São Paulo, 1994, p. 27-61.

PADILHA, A.F.; Guedes, L.C. Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus, 2004.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Chapter 3: Phase transformation and microstructure. In: ALVARES-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREULI, S. Duplex Stainless Steels. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, v. 1, 2009. Cap. 3, p. 115-139.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. **Stainless steels heat treatment.** Editado: TOTTEN, G. E., Steel Heat Treatment Handbook. 2^a. ed., EUA: Taylor e Francis, p. 707-751, 2006.

PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless Steels. **ISIJ International**, **(Iron and Steel Institute of Japan)**, São Paulo, v. 42, n. 4, p. 325-337, 2002.

PARDO, A. et al. Comportamento de corrosão por pique de aços inoxidáveis austeníticos - combinando efeitos das adições de Mn e Mo. **Corrosion Science**, v. 50, n. 6, p. 1796-1806, 2008.

PESSANHA, E.C. Quantificação da ferrita e avaliação da relação microtextura/propriedades de um aço inoxidável austenítico 347 soldados.

2011. 95 f. Dissertação (mestrado)- Centro de ciência e tecnologia, Universidade estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacatazes, 2011.

PIMENTA, F. C. J. **Transformações de fase no estado solido do aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb (DIN W. Nr.1.4575**), Dissertação de Doutorado, EPEUSP, São Paulo, 2001.

POHL, M., STORZ, O., GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitation on the properties of duplex stainless steel. **Material Chacacterization**. V.48, n1, p 56-71, 2007.

PUJAR, M.G.; DAYAL, R.K.; GILL, T.P.S.; MALHOTRA, S.N. Role delta-ferrite in the dissolution of passive films on the austenitic stainless-steel weld metals. **Journal of Materials Science Letters,** v.18,823-825,1999.

RAMANATHAN, L.V. Corrosão e seu controle. São Paulo: Hermus, [198-].

REICK, W., POHL, M., PADILHA, F. Recristalization Transformation Combined Reactions during Annealing of a Cold Rolled Ferritc- Austenitic Dúplex Stainless steel. **ISIJ International**, v. 38, nº 6, p 567-571, 1998.

RENWICK, Sally. Engineering materials: design, properties and fabrication. Reino Unido: **Clanrye International**, 2018.

REZENDE, S.C. **ESTUDO DO Mo NA MICROESTRUTURA E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX**. 2018, 107f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.

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 pite. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. nº 1/2, p. 68–83, 2009. ROBERGE, P.R. Handbook of corrosion engineering. New York: McGraw-Hill, 2000.

SANSIKALA, G.; RAY, S.K; MANNAN, S.L. Kinetics of transformation of delta ferrite during creep in a type 316(N) stainless steel weld metals. **Materials Scince and Engineering**, v.359, 86-90,2002.

SATHIRACHINDA, N., *et. al.*, Depletion effects at phase boundaries in duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. **Corrosion Science**. 2009, Vol. 51, pp. 1850-1860.

SENDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steel. 2nded. New York: John Wiley, 1996.

SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E., **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e austenítico AISI 304L/316L**. Revista Escola de Minas, Vol.60, 2007.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P.R. **Aços e ligas especiais.** 3. ed. São Paulo: Blucher, 2010.

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

SILVA, E. S. *et al.* Hot deformation behavior of an Nb- and N-bearing austenitic stainless-steel biomaterial. **Materials Science and Engineering**, Ribeirão Preto, v. 543, n.1, p. 69-75, 2012.

SILVA, M. B. R. *et al.* Thermo mechanical controlled processing to achieve very fine grains in the ISO 5832-9 austenitic stainless-steel biomaterial. **Materials Characterization,** São Carlos, v. 127, p. 153-160, 2017.

SILVA, P.M.O., *et al.* Cold deformation effect on the microstructures and mechanical properties of AISI 301LN and 316L stainless steels. **Materials and Design**. v.32, p.605-614, 2011.

SKOOG, W, HOLLER, C. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8^a Edição norte-americana, editora Thomson. São Paulo,p.163-204, 2006.

SPEICH, G. R. Constitution of ternary alloys Cr-Fe-Ni. In: **Metals Handbook**: Metallografy and Microstructures. 8a ed. EUA: ASM, 1973. P424-426.

SOLOMON, H. D., DEVINE Jr., T.M. **Duplex stainless steel – A tale of two phase.** In: Duplex stainless steel – conference proceedings. ASM Metals Park: Ohio, p. 693-756, 1982.

SONG, M., *et al.* Deciphering deviation in mechanical properties of differently processed AISI 316L austenitic stainless steel using the small punch test. **Material Science & Engineering A.** v.628, p.112-123, 2016.

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

STEINER P., *et. al.* The effect of cooling rate on the solidification and microstructure evolution in duplex stainless steel: a DSC study. **Journal of thermal analysis and calorimetry**. v. 3, no. 109, p. 1185–1191, 2012.

SUDESH, T. L.W., *et al.* Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions, **Corrosion Science**. v. 49, p. 1755-1764, 2007.

SUUTALA, N., *et al.* The relationship between solidification and microstucture in austenitic and austenic-ferritic stainless-steel welds. **Metallurgical Transactions A**, vol.10, p.512-514,1979.

TAIT, W. S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. Recine: Pair O Docs Publications, 1994.

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

TEHOVNIK, F.; ARZENŠEK, B.; ARH, B.; SKOBIR, D.; PIRNAR, B.; ŽUŽEK, B. Microstructure Evolution in SAF 2507 Super Duplex Stainless Steel. **Materials and technology**, v. 45, n. 4, p. 339–345, 2011.

TOTTEN, G.E. **Steel Heat Treatment Handbook**. 2ndEdition, Steel Heat Treatment Metallurgy and Technologies, p.561-706, 2007.

VACH, M., *et al.* Evolution of secondary phases in austenitic stainless steels during long term exposures at 600, 650 and 800°C. **Materials Characterization**. v.59. p. 1792-1798, 2008.

VALERIANO, L.C. Influência da Precipitação de Fases Secundárias na
Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Super duplex UNS S32520.
2012, 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Materiais para Engenharia).
Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.

VERMA, J.; TAIWADE, R. V. Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 25, p. 134–152, 2017.

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

VIJAYALAKSHMI, K.; MUTHUPANDI, V.; JAYACHITRA, R. Influence of heat treatment on the microstructure, ultrasonic attenuation and hardness of SAF 2205

duplex stainless steel. **Materials Science And Engineering: A,** v. 529, p.447-451, 2011.

VLACK, L.H.V., **Princípios de Ciência dos materiais**, Edgard Blücher LTDA, São Paulo, p.342,1970.

VORT, G.F.V. (Org.). **ASM Handbook:** Metallography and microstructures. 3 ed. Ohio: ASM International, 2004. 9 v.

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

WEI, Z.; et al. Study of mechanical and corrosion properties of a Fe–21.4Cr–6Mn– 1.5Ni–0.24N–0.6Mo duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 497, p. 501-504, 2008.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

ZANETIC, S.T., et al., Neusa. Influência de diferentes processos de nitrocarbonetação sobre a resistência à corrosão do aço UNS S30400 em meios contendo íons cloreto. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ZHANG, Z.; Wang, Z.; Jiang, Y.; Tan, H.; Han, D.; Guo, Y. Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless-steel welds. **Corrosion Science**. v.62, p.42-50, 2012.

ZIEWIEC, A., *et al.*, The influence of rapid solidification on the microstructure of the 17Cr–9Ni–3Mo precipitation hardened steel. **Journal of Alloys and Compounds**, Kraków, p.627–632, 2014.

ZUCATO, I., et al., Microstructural characterization and the effect of phase

transformations on toughness of the UNS S31803 duplex stainless steel aged treated at 850°C. **Materials Research**. v. 5, 3, p. 385-389, 2002.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

A - Trabalhos apresentados em Eventos Científicos

1 - **APOLINARIO, R. C.; MELO**, L. L. S.; SOUZA, J. J.; SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. ESTUDO DA CORROSÃO DE AÇO CARBONO UTILIZADO EM BLINDAGEM. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (Cbecimat),** Foz do Iguaçu, 2018.

2 - **APOLINARIO, R. C**.; PALMIRO, T. F.; CASSIANO, G. A.; SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. CARACTERIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316 L OBTIDO POR SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (Cbecimat),** Foz do Iguaçu, 2018.

3 - DAIANEZI, I.; REZENDE, S. C.; **APOLINARIO, R. C**.; SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. EFEITO DA CORROSSÃO POR PITE EM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX EM MEIO SUPERSATURADO DE CLORETO DE LÍTIO. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (Cbecimat),** Foz do Iguaçu, 2018.

4 - PALMIRO, T. F.; CASSIANO, G. A.; **APOLINARIO, R. C**.; SOUSA, L. L.; SANTOS, C. M. A.; MARIANO, N. A. EFEITO DO TEMPO E TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA DE AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX COM E SEM MO. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** (**Cbecimat**), Foz do Iguaçu,2018.

5- DAIANEZI, I. REZENDE, S. C.; **APOLINARIO, R. C**.; SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. INFLUÊNCIA DO MOLIBDÊNIO NA MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (Cbecimat),** Foz do Iguaçu,2018.

B - Trabalhos submetidos em Eventos Científicos

1 - **APOLINARIO, R. C**.; DAIANEZI, I.; SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. EFEITO DO PROCESSAMENTO POR SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA NO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316LIn: **XVIII Brazilian Materials Research Society-SBPMat Brazil,** Balneário Camboriú, Setembro 2019.

C – Artigos publicados

SOUSA, L. L. ; RICCI, V. P. ; PRADO, D. G. ; **APOLINARIO, R. C.** ; VERCIK, L. C. O. ; RIGO, E. C. S. ; FERNANDES, M. C. S.; MARIANO, N. A. Titanium Coating with Hydroxy apatite and Chitosan Doped with Silver Nitrate. **Materials Research-Ibero-american Journal of Materials**, 2017.

REZENDE, S.; DAIANEZI, I.; **APOLINARIO, R. C.; Sousa,** L.L.; MARIANO, N. A.; INFLUENCE OF MOLYBDENUM ON SOLUTION-TREATED AND ON THE CORROSION BY PITE OF DUPLEX STAINLESS STEEL IN SOLUTION OF LITHIUM CHLORIDE. **Materials Research-Ibero-american Journal of Materials,**2019 (submetido).