



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

**Efeito da temperatura de recozimento de solubilização na
resistência à corrosão e mecânica de aços inoxidáveis duplex**

Trabalho realizado por:

Rui Santos

Disciplina: Tese de Mestrado

Orientador: Professor Doutor Henrique Santos

Data de entrega: 30 de Julho de 2008

Candidato: Rui Jorge Mendonça Santos

Código: 020508017

Título: Efeito da temperatura de recozimento de solubilização na resistência à corrosão e mecânica de aços inoxidáveis duplex

Data: 30 de Julho de 2008

Local: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Sala Ponto de Encontro –
11:30 h

Júri **Presidente:** Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira

Arguente: Professora Doutora Ana Maria Pires Pinto

Orientador: Professor Doutor Henrique Manuel Cunha Martins dos Santos

Agradecimentos

Muitas são as pessoas que tenho necessidade de deixar uma palavra de apreço e agradecimento. Em primeiro lugar ao meu orientador pela disponibilidade que sempre demonstrou e a forma como sempre me encaminhou na realização deste trabalho.

Agradeço a disponibilidade da empresa ARSOPI, SA na pessoa do Sr. Engenheiro Armando Costa Leite de Pinho, Presidente do Conselho de Administração pela possibilidade de, na continuação do seminário, poder realizar este trabalho na sua empresa.

Não poderia esquecer de agradecer ao Sr. Engenheiro Barbosa, ao Sr. Paulo Soares e ao Sr. António Pedro pela excelente recepção que tive na empresa, respondendo afirmativamente a todos os pedidos que fui fazendo.

Um agradecimentos aos meus colegas Fábio André Ribeiro e à Joana Leal pelo excelente ambiente de trabalho criado durante o período em que este decorreu.

Por ultimo à minha família e à minha namorada Engenheira Ana Oliveira por toda a ajuda disponibilizada, que foi bastante importante durante todo este período.

Índice

1. Resumo	5
2. Aços inoxidáveis duplex – Como surgiram	7
3. Composição química	8
4. Ciclo térmico	10
5. Microestrutura	11
5.1. Microestrutura típica	11
5.2. Fases Secundárias	12
5.2.1. Fase Sigma	12
5.2.2. Fase chi	13
5.2.3. Fase R	14
5.2.4. Nitretos de cromo	14
5.2.5. Fase ϵ (Rica em cobre)	14
6. Propriedade mecânicas	15
6.1. Tensão limite convencional de proporcionalidade ($R_{0,2\%}$)	15
6.2. Resistência ao choque	15
6.3. Tensão limite de fadiga	16
7. Corrosão	16
7.1 Corrosão por Picada	17
7.1.1. Processo	17
7.1.2. Pitting Resistance Equivalent (PREN)	17
7.1.3. Critical Pitting Temperature (CPT)	18
7.2 Corrosão por fenda	18
7.3 Testes de corrosão	19
7.3.1 Ensaio de polarização potenciodinamica de condução cíclica	19
7.3.2 Ensaio à corrosão por picada e por fenda dos aços inoxidáveis e ligas relacionadas usando solução de cloreto de ferro	20
8. Aplicações dos AID	20
9. Materiais e métodos	21
9.1 Materiais, tratamentos térmicos e técnicas	21
9.2 Análise Metalográfica	23
9.2.1. Análise microestrutural	23
9.2.2. Ensaios de dureza	23
9.3. Ensaios de corrosão	24
9.3.1. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48 – 03	24
9.3.1.1. Teste de picada do cloreto de ferro – Método A	24
9.3.1.2. Teste da temperatura critica de picada para aços inoxidáveis	25
– Método E	
9.3.2. Ensaio de corrosão segundo a norma G 61 – 98	26
9.3.3. Soluções utilizadas nos ensaios de corrosão realizados	27
9.4. Ensaios de Tracção	28

10. Apresentação de Resultados	
10.1. Resultados do aço EN 1.4362	
10.1.1. Análise Metalográfica	28
10.1.1.1. Microestrutura	29
10.1.1.2. Quantificação fásica	29
10.1.1.3. Macro e Microdurezas	29
10.1.2. Análise microestrutural e química através do microscópio electrónico de varrimento	30
10.1.3. Ensaio de corrosão	31
10.1.3.1. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48 – 03 (Método A)	32
10.1.3.2. Ensaio de corrosão segundo a norma G 61 – 98	32
10.1.4. Ensaio de tracção	
10.2. Discussão do aço EN 1.4362	33
10.3. Resultados do aço EN 1.4517	35
10.3.1. Metalografia	36
10.3.1.1. Microestruturas	38
10.3.1.2. Quantificação fásica	38
10.3.1.3. Macro e Microdurezas	39
10.3.2. Análise microestrutural e química através do microscópio electrónico de varrimento	40
10.3.3. Ensaio de corrosão	
10.3.3.1. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48 – 03	41
10.3.3.2. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48 – 03 (Método E)	42
10.3.3.3. Ensaio de corrosão segundo a norma G 61 – 98	42
10.3.4. Ensaio de Tracção	42
10.4. Discussão dos resultados do aço EN 1.4517	43
10.5. Apresentação dos resultados do aço EN 1.4517.09	44
10.5.1. Metalografia	46
10.5.1.1. Microestrutura	48
10.5.1.2. Quantificação fásica	48
10.5.1.3. Macro e Microdurezas	48
10.5.1.4. Análise microestrutural e química através do microscópio electrónico de varrimento	49
10.5.2. Ensaio de corrosão	50
10.5.2.1. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48 – 03	
10.5.2.2. Ensaio de corrosão segundo a norma G48 – 03 (Método E)	51
10.5.2.3. Ensaio de corrosão segundo a norma G 61 – 96	51
10.5.3. Ensaio de Tracção	
10.6. Discussão de resultados do aço EN 1.4517.09	52
	53
11. Conclusões	54
12. Bibliografia	56
13. Anexos	57
13.1. Anexo A – Secções do diagrama ternário Fe-Cr-Ni	
13.2. Anexo B – Curvas de polarização	60

13.3.	Anexo C – Espectros	60
13.3.1.	Aço inoxidável duplex EN 1.4362	62
13.3.2.	Aço inoxidável duplex EN 1.4517	79
13.3.3.	Aço inoxidável duplex EN 1.4517.09	79
13.4.	Anexo D – Composição química de cada fase e das inclusões presentes nos aços estudados	81 84 87

1. Resumo

O objectivo deste trabalho consistia no estudo do efeito da temperatura de tratamento térmico de solubilização na resistência à corrosão e mecânica de três aços inoxidáveis duplex. O trabalho foi realizado em estreita colaboração com a empresa ARSOPI S.A., que se disponibilizou no fornecimento do material necessário para a sua execução.

Os aços inoxidáveis duplex são ligas que apresentam uma constituição física de austenite e ferrite. A composição química e o tratamento térmico controlam as propriedades finais destes materiais. O compromisso entre a alta resistência à corrosão e as boas propriedades mecânicas conferem a este aço inoxidável inúmeras aplicações na indústria química, petroquímica e do papel.

Duas ligas comerciais de aço inoxidável duplex (AID) e uma de aço inoxidável super duplex (AISD) denominadas EN 1.4362, EN 1.4517 e EN 1.4517.09, foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização a três temperaturas distintas, 1050°C, 1090°C e 1130°C. Os ensaios realizados incluíam a análise metalográfica, ensaios de corrosão e ensaios de tracção.

A análise metalográfica envolveu a observação e registo das microestruturas, quantificação física, macro e micro durezas e análise microestrutural e química com microscopia electrónica de varrimento. A resistência à corrosão por picada das três ligas em estudo foi analisada utilizando dois métodos incluídos na norma G 48 – 03 (Método A – Teste de picada do cloreto de ferro e Método E - Teste de temperatura critica de picada para aços inoxidáveis) e o ensaio presente na norma G 61 – 98 (Método cíclico de polarização potenciodinâmica). Por último, foram executados ensaios de tracção que forneceram informações sobre o comportamento mecânico destas ligas.

Os resultados demonstram que, com a excepção do aço 1.4517, a utilização da temperatura de tratamento térmico de solubilização mais elevada, proporcionava ao aço melhores propriedades de resistência à corrosão e mecânica. No caso do aço EN 1.4517, o material tratado termicamente à temperatura de 1090°C apresentava uma resistência à corrosão equivalente à do material tratado à temperatura de 1130°C.

No culminar deste trabalho foi possível discriminar a melhor temperatura de tratamento térmico de solubilização para cada aço tendo em conta a resistência à corrosão assim como a resistência mecânica.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis duplex vazados, recozimento de solubilização, propriedades mecânicas, composição e corrosão por picada.

Abstract

The aim of this work was the study of the solution annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance and mechanical properties of three different duplex stainless steels (DSS). It has been done with the collaboration of the company ARSOPI, SA that supplied the material.

The properties of these alloys are the high corrosion resistance and good mechanical properties that ensure several applications in chemical, petrochemical and paper industries.

In this study were used three different stainless steels (EN 1.4362, EN 1.4517 and 1.4517.09) and three different solution annealing temperatures (1050°C, 1090°C e 1130°C). The experimental work included the metallographic analysis, corrosion, tensile and hardness tests.

The pitting corrosion resistance of the three alloys was analysed by two different methods included in the specification ASTM G 48 – 03 (Method A – Iron chloride pitting test and Method E – Critical Pitting temperature in stainless steels) and the specification ASTM G 61 – 98 (Cyclic method of potential polarisation).

It was concluded that the adequate temperature to the solution annealing treatment was 1130°C once the corrosion resistance and the mechanical properties were higher except in the case of EN 1.4517. The solution annealing at 1090°C and 1130°C at the EN 1.4517, shown the same corrosion and mechanical resistance results.

Finally, it was possible to obtain the best solution annealing temperature regarding to the corrosion and mechanical resistance.

Key words: Cast duplex stainless steels, solution annealing, mechanical properties, chemical composition and pitting corrosion.

2. Aços inoxidáveis duplex – Como surgiram

A procura incessante de melhores desempenhos nos materiais existentes e no desenvolvimento de novos materiais que possibilitam a melhoria de processos, levou ao surgimento do aço inoxidável duplex. Este material surgiu em 1930 na Suécia, tendo sido patentado em França em 1936. [1]

A primeira geração de AID possuía uma composição química à base de ferro, cromo, níquel e molibdénio e apresentava já boas características de resistência à corrosão e mecânicas. No entanto apresentava deficiências ao nível da soldadura, devido à formação de microestrutura essencialmente ferrítica, não permitindo que no arrefecimento o níquel estabilizasse a austenite originando uma diminuição da resistência à corrosão e da tenacidade do material. [1-3]

Tabela 1 – Composição química de alguns AID da primeira e da segunda geração. É visível a principal diferença entre gerações (adição de azoto), assim como a presença dos principais elementos químicos utilizados. [4]

Designação UNS	Composição química %					
	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Outros
Primeira geração de AID						
S31500	18,5	4,7	2,7	1,7 Si
S32404	21	7	2,5	1,5
S32900	26	4,5	1,5
J93370	25	5	2	3
Segunda Geração de AID						
S31200	25	6	1,7	...	0,15	...
S31260	25	7	3	0,5	0,15	0,3 W
S31803	22	5	3	...	0,15	...
S32550	25	6		2	0,2	...
S32950	26,5	4,8	1,5	...	0,2	...

A segunda geração do AID surge em 1970 e tinha como grande alteração a adição de azoto à composição química, como demonstra a tabela 1, possibilitando uma melhoria considerável da soldabilidade e a capacidade do aumento da percentagem de austenite presente no material. O azoto tem uma difusividade bastante elevada, duas e três ordens de grandeza mais elevada do que a difusividade do níquel na ferrite e na austenite. Com esta alteração foi possível melhorar a tenacidade e a resistência à corrosão das zonas termicamente afectadas com a vantagem de reduzir a percentagem de níquel necessária para obter uma microestrutura duplex, sabendo-se à partida do elevado custo deste elemento. [1-3]

A segunda geração de AID surge simultaneamente com o começar das plataformas de extracção de petróleo no mar do norte e a consequente necessidade de um aço inoxidável com excelente resistência à corrosão, alta resistência mecânica e facilidade de produção. O desenvolvimento deste material prosseguiu e na década de 1980 assomaram os super AID, possuidores de PREN (Pitting Resistance Equivalent) superior a 40. Ainda em desenvolvimento, os aços inoxidáveis hiper duplex com um PREN superior a 50, são um exemplo do contínuo desenvolvimento deste material. [3]

3. Composição química

A composição química é um dos principais parâmetros que c as propriedades dos AID. Esta influência verifica-se em vários pontos, entre eles a percentagem fásica da austenite e da ferrite bem como as possíveis fases secundárias que se podem formar durante o arrefecimento. Cada elemento de liga apresenta uma determinada influência nas características do AID final; deste modo impõe-se uma análise da actuação de cada elemento de liga no material.

A resistência à corrosão do AID é bastante condicionada pela percentagem de crómio presente na liga. Este elemento é responsável pela formação de uma capa protectora, aderente e auto regenerativa. Um aço inoxidável contém um teor de crómio mínimo de 12%. No material em estudo é comum a utilização de teores deste elemento na ordem dos 21%, tendo esta diferença origem na responsabilidade do crómio na formação da estrutura austenite/ferrite. Este elemento de liga é um estabilizador da ferrite, por conseguinte, um aumento da sua percentagem no material provoca naturalmente um aumento da percentagem desta fase. [1-5]

O níquel apresenta como o crómio uma posição de extrema importância nos AID. Sendo um elemento gamagéneo favorece a formação da austenite aumentando o campo da existência

desta fase no diagrama de equilíbrio. Normalmente em valores entre os 4% e os 7% a sua adição à liga provoca um incremento da ductilidade, resistência mecânica, soldabilidade e resistência à corrosão do material. [1-5]

Desde o início da sua utilização nos aços inoxidáveis duplex que o azoto tem um papel de extrema importância na formação da microestrutura duplex, pois tem um elevado poder estabilizador da austenite. A adição de azoto à liga é realizada até ao limite da sua solubilidade, sendo comum a utilização de valores entre os 0,31% e os 0,45%. Este elemento dificulta a formação de fases secundárias quando usado simultaneamente com elevados teores de cromo e molibdénio. O azoto possibilita o aumento da resistência mecânica sem o risco de provocar fragilização do material, melhora a resistência à corrosão localizada e aumenta a temperatura de formação da primeira picada. [1,5-7]

A influência do molibdénio é também elevada especialmente no aumento da resistência à corrosão na presença de cloretos. Elemento estabilizador da ferrite (alfageneo) é utilizado em percentagens até aos 7,5% tendo como um valor comum os 4%. Apresenta efeitos combinados com outros elementos de liga, no caso do cromo estabiliza o filme protector, enquanto que no caso do cobre aumenta consideravelmente a resistência à corrosão em meios com elevada concentração de sulfatos e cloretos. A sua utilização nestes materiais tem de ser controlada pois facilita a formação de fases secundárias quando utilizados teores demasiado elevados. [1,5]

O manganês é outro elemento gamagéneo que se utiliza na estabilização da austenite, este possibilita a diminuição da percentagem de níquel necessário, que tendo um custo elevado aumenta o preço final do material. Tradicionalmente, este elemento encontra-se entre 1% e 3% podendo chegar aos 8%. Quando adicionado provoca o aumento da solubilidade do azoto em solução sólida e aumenta a resistência à deformação a altas temperaturas. [1,5]

Para além dos elementos já mencionados é de referir a influência que o cobre possui neste tipo de aços. Este elemento não deve ser adicionado acima dos 2%, pois a sua adição em demasia no aço pode provocar a saturação da ferrite, devido à sua baixa solubilidade a baixas temperaturas. Este processo pode conduzir à precipitação de fase ϵ (fase secundária muito rica em cobre), no entanto devido ao aumento da resistência à corrosão faz com que seja utilizado. [7,13]

São tratados neste trabalho os principais elementos de liga que influenciam as características dos aços inoxidáveis duplex; existem outros cuja influência nas propriedades do material em questão é de menor importância, que podem ser consultados no seminário

denominado “Aços Inoxidáveis Duplex – Processamento, características e aplicações”, entregue a 8 Fevereiro de 2008.

4. Ciclo térmico

O ciclo térmico é um parâmetro que condiciona as propriedades do produto final, logo o seu controlo tem especial importância para a obtenção de um material com as características pretendidas.

Dependendo da composição química do aço a solidificação ocorre no intervalo entre os 1400°C e os 1500°C como é perceptível na figura 1 do anexo A.[7] O arrefecimento é realizado normalmente no interior da moldação dando origem a arrefecimentos perto do equilíbrio. Nos aços inoxidáveis duplex arrefecimentos lentos a partir da temperatura de vazamento dão origem à precipitação de fases secundárias indesejáveis. É possível verificar o comportamento do aço à medida que arrefece utilizando secções dos diagramas ternários Fe-Cr-Ni. Analisando estes diagramas

é possível averiguar a composição física do AID a uma determinada temperatura. Para o AID EN 1.4462 (crómio entre 21,0% e 23,0% e níquel entre 4,5% e 6,5%) à temperatura de 900°C a composição física é constituída por austenite, ferrite e fase sigma como o diagrama ternário presente na figura 1 pode atestar. Esta última é prejudicial às boas propriedades do material e a sua remoção é um dos motivos para a realização do tratamento térmico.

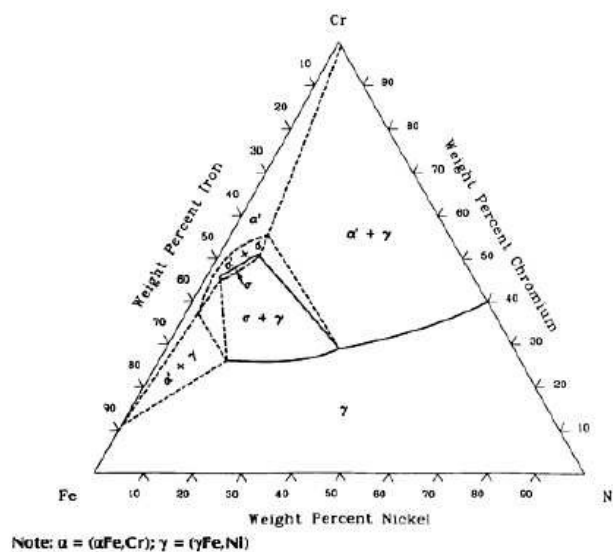


Figura 1 - Diagrama ternário Fe-Cr-Ni à temperatura de 900°C.[4]

Após vazamento e arrefecimento este material é levado a temperaturas acima dos 1000°C, sendo comum a utilização de temperaturas na ordem dos 1090°C. O tempo de estágio a esta temperatura encontra-se intimamente ligado com a espessura das peças. Por último é efectuado um arrefecimento rápido, normalmente em água, de forma a evitar nova formação de fases secundárias, requalificar a estrutura e a percentagem das diferentes fases presentes.

Mesmo com taxas de arrefecimento severas nem sempre é possível evitar a formação destas fases secundárias nas peças com espessuras mais elevadas. [7]

A escolha da temperatura de tratamento térmico depende da composição química do AID, utilizando-se tipicamente valores entre os 1000°C e os 1200°C. [4,7,8] O aumento da temperatura de solubilização utilizada no tratamento térmico não afecta apenas o equilíbrio ferrite/austenite como também:

- Provoca um aumento da sensibilidade à formação de austenite secundária e de Cr₂N mas tem o efeito contrário nas restantes fases secundárias,
- Empobrece a ferrite em cromo, enriquecendo-a em níquel,
- As formas dos grãos de cada fase, inicialmente com formas muito irregulares, passam a possuir formas mais suaves com o aumento da temperatura de tratamento térmico de solubilização. [7]

5. Microestrutura

5.1. Microestrutura típica

O tratamento térmico e a composição química do AID são responsáveis pela microestrutura apresentada pelo aço estudado. Na figura 2 é possível observar a presença de austenite (visível numa tonalidade mais clara) e de ferrite (visível numa tonalidade mais escura devido à acção do ataque electrolítico). [3]

A austenite grosseira patente forma-se a partir da ferrite a uma temperatura na ordem dos 1300°C, denominando-se austenite primária (este conceito é incorrecto pois esta não se forma directamente a partir do aço líquido mas após a solidificação deste); a temperaturas na ordem dos 1000°C dá-se a formação da austenite secundária, estando esta associada à precipitação na ferrite de nitretos de cromo.

Como indicado anteriormente a temperatura de tratamento térmico é bastante importante na obtenção da microestrutura pretendida e depende da composição química. A elevação

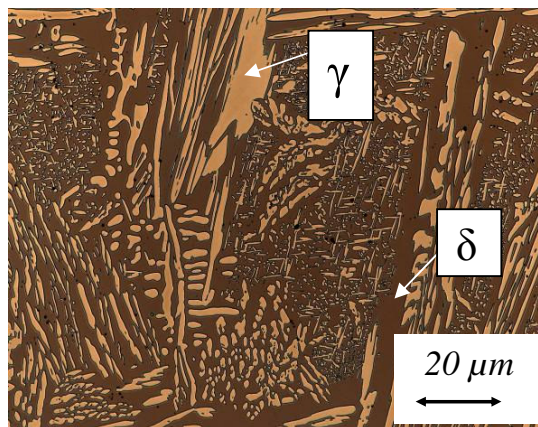


Figura 2 – Microestrutura do AID EN 1.4362, sujeito a um tratamento térmico de 2 horas a 1050°C. Foi utilizado um ataque electrolítico de NaOH durante 14 segundos e com 3V. É visível uma matriz ferrítica e ilhas de austenite a mais claro.

exagerada da temperatura provoca o aumento excessivo da percentagem fásica de ferrite, enquanto que temperaturas de tratamento térmico demasiado baixas, para além de não promoverem a dissolução das fases secundárias formadas no vazamento, irão facilitar o seu possível reaparecimento. [9-11]

5.2. Fases Secundárias

O aparecimento de fases secundárias neste material encontra-se dependente da composição química e do tratamento térmico a que foi sujeito. Estas fases podem alterar as características e o comportamento do material e é importante o seu controlo ou mesmo remoção. Na figura 3 é possível verificar as diferentes fases que se podem formar durante o arrefecimento de um AID.

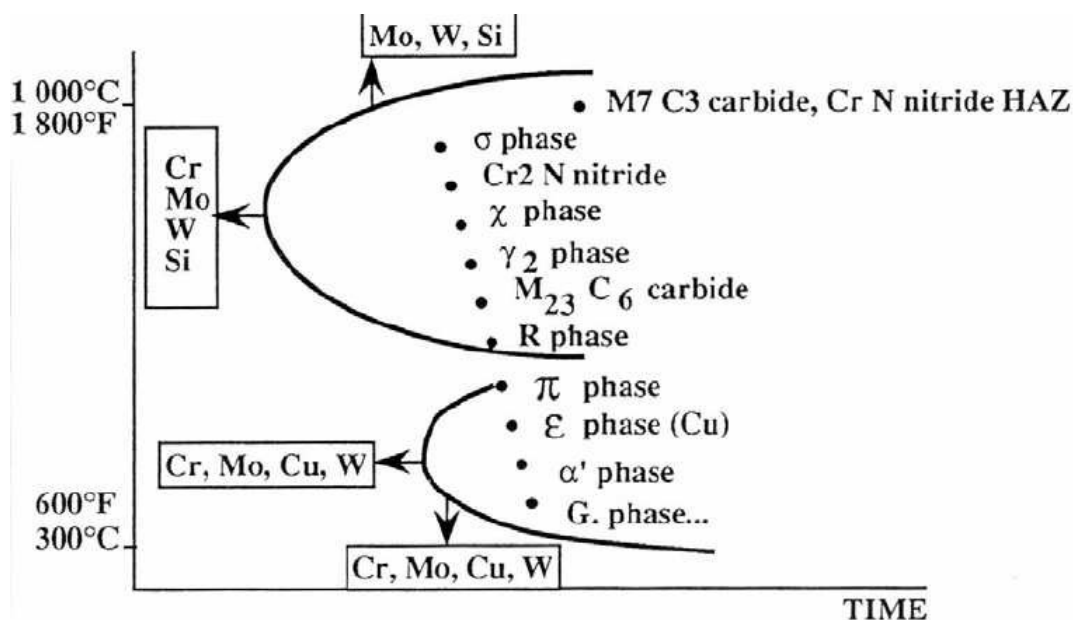


Figura 3 – Diagrama TTT representativo da formação das diferentes fases secundárias que podem ocorrer e as respectivas temperaturas de formação, durante o arrefecimento de um AID. [7]

5.2.1. Fase sigma

Apresenta uma temperatura de formação entre os 650°C e os 1000°C e é composta por uma larga percentagem de ferro, elevados teores de crómio (29 - 34%), de molibdénio (3-9%) e de níquel (3-9%), podendo ainda ser encontradas pequenas fracções de silício e tungsténio. Os altos teores de crómio e molibdénio presentes nesta fase, provocam o empobrecimento das

zonas adjacentes destes elementos na matriz ferrítica, diminuindo a resistência à corrosão por picada e intergranular nestas zonas. [7,11]

A nucleação desta fase ocorre preferencialmente nas fronteiras de grão com especial incidência nos pontos triplos ferrite/ferrite/austenite. Esta apresenta uma morfologia díspar dependendo do ponto de nucleação. [7,10,11] Devido às diferenças na sua composição química com qualquer uma das fases tradicionais dos AID é possível a confirmação da presença desta fase no material utilizando o EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). [7]

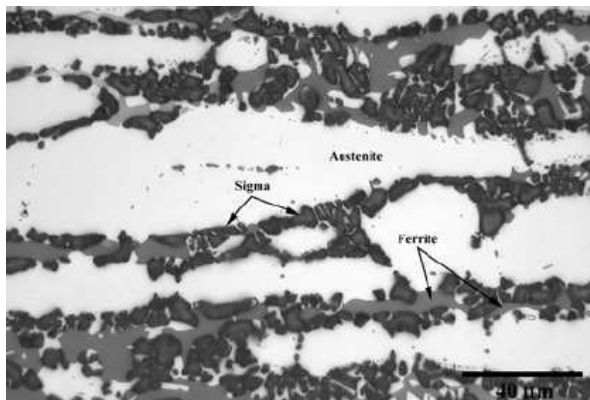


Figura 4 – Imagem de uma microestrutura em que é visível a fase sigma e as duas fases principais dos AID (Austenite e Ferrite). [11]

O tratamento térmico elimina esta fase pois a elevação da temperatura acima dos 1000°C promove a dissolução completa desta, enquanto que o arrefecimento rápido evita a sua nova formação. [7,10,11]

5.2.2. Fase chi (χ)

A temperatura de formação desta fase encontra-se no intervalo entre os 700°C e os 900°C, possuindo valores de crómio semelhantes aos apresentados pela fase sigma, no entanto os teores de molibdénio são superiores a esta. A composição química desta fase é de 25% de crómio,

20% de molibdénio e 50% de ferro, sendo comum a existência de pequenas fracções de níquel e manganês. A sua cinética de precipitação é máxima entre os 800°C e os 850°C e tem tendência a transformar-se

em fase sigma através de um processo de envelhecimento. A sua presença provoca a perda de

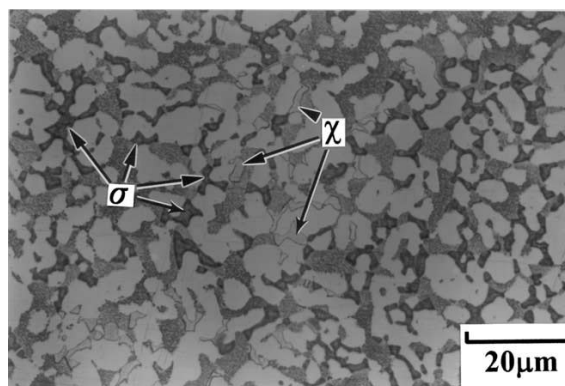


Figura 5 – Imagem da microestrutura de um AID, onde são perceptíveis a fase chi e a fase sigma. Este material foi sujeito a um tratamento térmico a 900°C durante 2 horas. [15]

resistência à corrosão e ao impacto. É uma fase de difícil estudo pois normalmente existe simultaneamente com a fase sigma. [7,12]

5.2.3. Fase R

Com uma composição química constituída por aproximadamente 31% de ferro, 25% de crómio, 34% de molibdénio e 4% de silício, a sua presença provoca a redução da capacidade de absorção ao impacto e diminui a resistência à corrosão dos AID formando precipitados intra e intergranulares. Apresenta uma temperatura de formação entre os 550°C e os 800°C, sendo bastante mais rápida entre os 550°C e os 650°C. Da mesma forma que a fase chi a altas temperaturas, também esta se transforma em fase sigma por envelhecimento. [7,12]

5.2.4. Nitretos de crómio

Com a adição do azoto como elemento de liga nos AID surgiram os precipitados de nitreto de crómio. A sua formação ocorre no intervalo de temperaturas entre os 700°C e os 900°C, podendo apresentar uma morfologia globulizada ou alongada. Com preferência para surgirem na fronteira do grão ferrítico, podem também aparecer no seu interior. Surgem após arrefecimentos severos a partir de temperaturas elevadas ou tempos longos a cerca de 850°C e devem a sua formação à saturação de azoto na matriz ferrítica durante o arrefecimento. A sua quantidade encontra-se directamente relacionada com a percentagem de azoto presente na liga. [7,12]

5.2.5. Fase ϵ (Rica em cobre)

Não possuindo um efeito tão nefasto como a fase sigma, o efeito da sua presença nos AID começa a ser estudado. A sua presença é visível nos AID quando o material apresenta uma percentagem de cobre a partir de aproximadamente 2%. A adição de cobre ao AID tem sido utilizada com o intuito de aumentar a resistência à corrosão, assim como para induzir endurecimento por precipitação. Este elemento apresenta um comportamento diferente em cada fase presente nos AID (austenite e ferrite). Por um lado, em solução sólida facilita a passivação da austenite, por outro, quando em precipitado, diminui a resistência da ferrite à corrosão por picada. [5,13]

A precipitação desta fase ocorre num estágio anterior à nucleação da austenite promovendo-a e conseqüente refinando a sua microestrutura. O aparecimento desta fase também pode ocorrer em estágios de longa duração (100 horas) a temperaturas na ordem dos

500 °C. A sua precipitação ocorre devido à diminuição da solubilidade do cobre na ferrite e consequente precipitação nesta. [7,12]

6. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas são resultado da composição química do AID e pelo tratamento térmico que lhe é aplicado.

Como é visível na figura 6, o AID encontra-se situado no diagrama de Schaeffler entre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, apresentando características de ambos, ou seja, os valores de resistência mecânica são superiores aos austeníticos mas inferiores aos ferríticos; no entanto, a ductilidade é inferior aos valores apresentados pelos austeníticos mas superior aos apresentados pelos ferríticos. [14]

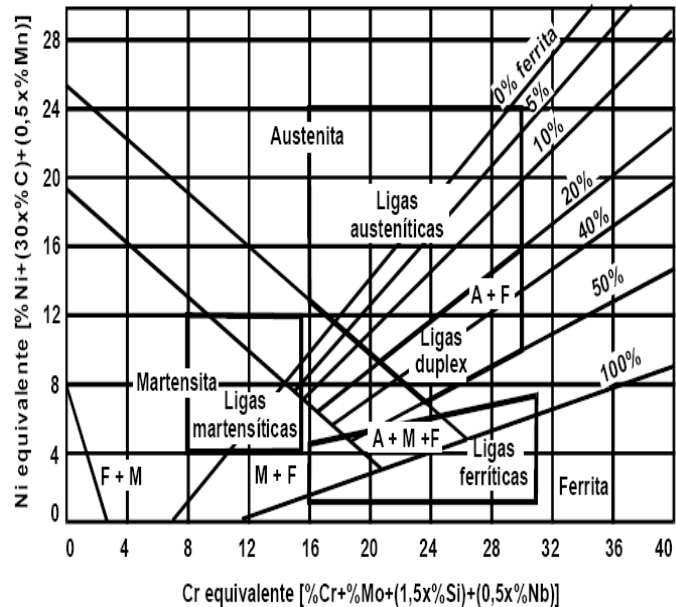


Figura 6 – Diagrama de Schaeffler que demonstra o posicionamento dos AID, relativamente a outros aços inoxidáveis. [27]

6.1. Tensão limite convencional de proporcionalidade ($R_{0,2\%}$)

Na avaliação da tensão limite convencional de proporcionalidade deste material deve-se ter em conta a contribuição das duas fases presentes. Tradicionalmente, à temperatura ambiente, a ferrite apresenta valores de $R_{0,2\%}$ superiores à austenite, no entanto nos AID isso pode não acontecer pois aumento do teor de azoto na liga (a solubilidade deste elemento é superior na fase austenítica) vai provocar um aumento da resistência mecânica desta fase para valores, por vezes, superiores aos da ferrite. [6,13]

A tensão limite convencional de proporcionalidade pode também ser melhorada através do controlo do tamanho de grão. Geralmente o tamanho de grão do AID é inferior ao dos seus mais directos concorrentes com composições químicas semelhantes. Esse ponto deve-se ao mútuo crescimento das duas fases que constituem o AID. [6,13]

A tabela 2 apresenta a título comparativo, as propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis.

6.2. Resistência ao choque

A presença da austenite possibilita a melhoria da resistência ao choque deste material pois esta retarda, ao contrário da ferrite, o desenvolvimento de fissuras. O aumento da percentagem de elementos de liga presentes no material provoca uma diminuição da resistência ao choque dos AID, sendo de referir que a transição dúctil-frágil encontra-se na ordem dos -60°C o que é mais que satisfatório para a grande maioria das aplicações. Esta característica é bastante sensível a precipitações de fases secundárias. [6,13]

Aço	Standard	Tensão proporcionalidade a 0,2% (MPa)	Tensão de rotura (MPa)	Extensão após rotura (%)	Resistência ao choque (J)
AISI 304	UNS S30400	210	515-690	45	>300
AISI 430	UNS S43000	205	450	20	-
SAF 2304	UNS S32304	400	600-820	25	300
SAF 2205	UNS S31803	450	680-880	25	250
SAF 2507	UNS S32750	550	880-1000	25	230

Tabela 2 – Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis duplex e de um aço austenítico e ferrítico para que possam ser utilizados como termos de comparação. [13]

6.3. Tensão limite de fadiga

O comportamento dos aços inoxidáveis duplex sobre o efeito de uma tensão cíclica inferior ao limite de proporcionalidade a 0,2% é geralmente bastante bom, comportando-se normalmente bastante melhor que os seus concorrentes austeníticos, devido à superior resistência mecânica conferida pela fase ferrítica. Como visto anteriormente, o crescimento das fissuras ocorre preferencialmente nesta fase, sendo a fase austenítica um obstáculo ao seu crescimento. A resistência à fadiga deste aço poderá ser melhorada através de um tratamento térmico que induza a presença de fase sigma, no entanto e como foi mencionado anteriormente, esta fase provoca uma diminuição da resistência à corrosão e ao impacto. [6,13]

7. Corrosão

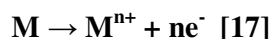
A corrosão consiste numa reacção química ou electroquímica entre um material e o meio envolvente, produzindo uma deterioração daquele e das suas propriedades. [16] A resistência à corrosão nos aços inoxidáveis pode ser avaliada pela capacidade deste passivar e de se

manter neste estado, quando sujeito à acção de um determinado ambiente. [13] O aço inoxidável duplex apresenta um bom desempenho quando sujeito aos vários processos corrosivos, sendo no entanto sensível à corrosão por picada e por fenda. Estes processos possuem taxas de penetração elevadas apenas em determinados pontos provocando, deste modo, ataques bastante agressivos. [17] Estes ataques ocorrem quando existe a quebra do filme passivo devido a defeitos estruturais ou a ambientes mais agressivos, promovendo o início da corrosão. [18]

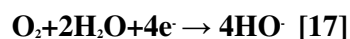
7.1. Corrosão por Picada

7.1.1. Processo

A corrosão por picada ocorre devido à dissolução do metal num meio rico em cloretos. A iniciação de uma picada deve-se a vários factores, desde o polimento, sujidade, inclusões e fases secundárias. [13] A quebra do estado de passivação origina uma célula electrolítica em que o ânodo se encontra no fundo da picada, enquanto que o cátodo é a superfície do metal. A reacção anódica,



é balanceada pela reacção catódica



O aumento dos iões metálicos no interior da picada, atrai iões cloro de forma a manter a neutralidade, acarretando a formação de ácido clorídrico e de um hidróxido metálico.



A formação deste ácido diminui o pH no interior da picada e aumenta a velocidade da reacção anódica tornando o processo auto catalítico. [16-18]

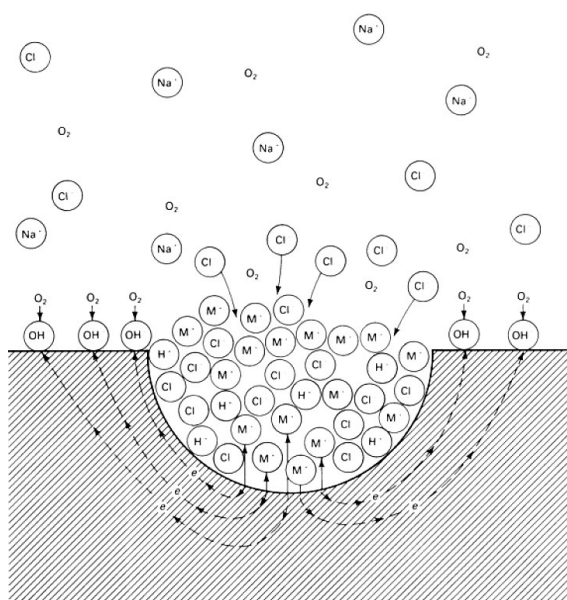


Figura 7 – Diagrama do processo de corrosão por picada. [17]

7.1.2. Pitting Resistance Equivalent (PREN)

O processo mais comum de hierarquizar os aços inoxidáveis duplex quanto à sua resistência à corrosão é através do PREN (Pitting Resistance Equivalent Number). [18]

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 [\% \text{Mo} + 0,5\% \text{W}] + 16 \% \text{N} \text{ [13]}$$

O PREN fornece-nos a relação entre as várias composições químicas dos AID e a sua resistência à corrosão. Para a manutenção de uma elevada resistência à corrosão da liga, os elementos de liga têm de se encontrar em solução sólida e distribuídos homogeneamente. Como foi referido no capítulo “Composição Química”, a distribuição dos diversos elementos químicos não é idêntica nas duas fases. O cromo e o molibdénio encontram-se em maior percentagem na ferrite, enquanto que o azoto se encontra maioritariamente na austenite, o que incita que o valor do PREN seja diferente nas duas fases. Enquanto os teores de azoto presentes na liga são demasiado baixos, o PREN da ferrite é superior ao da austenite, devido ao efeito conjugado do cromo e do molibdénio. O aumento da percentagem de azoto na liga para valores na ordem dos 0,4% promove o aumento do PREN da austenite para valores, que podem mesmo ultrapassar o da ferrite. Caso a percentagem de azoto seja aumentada, o PREN da austenite continua a aumentar enquanto que o da ferrite começa a diminuir; esta diminuição deve-se ao efeito do azoto sobre a repartição do cromo e do molibdénio nas duas fases. Este elemento fomenta de facto o efeito de homogeneização dos elementos de liga nas duas fases; no entanto, o níquel estimula o efeito contrário. Quando o aumento da percentagem de azoto não é possível, a escolha da temperatura de tratamento térmico é essencial. A sua escolha correcta pode suavizar as diferenças da composição química de cada fase. [6,18]

7.1.3. Critical Pitting Temperature (CPT)

O conceito de temperatura crítica de picada (CPT) foi introduzido inicialmente por Brighman and Tozer em 1973 que demonstraram que era possível estratificar diversos aços inoxidáveis utilizando a temperatura como único factor. [24]

Para cada ambiente envolvente, cada AID apresenta uma temperatura acima da qual a corrosão por picada se inicia e se propaga, abaixo desta temperatura a iniciação de picadas não ocorre. [1]

7.2. Corrosão por fenda

A corrosão por fenda sucede devido ao facto de parte da superfície se encontrar num ambiente restrito, estando todo o restante metal exposto a um elevado volume de electrólito. [19]

O processo electroquímico presente na corrosão por fenda e por picada é bastante semelhante. O método de análise da resistência à corrosão por fenda é o CCT (Critical Crevice Temperature), cujas condições de ensaio são semelhantes ao processo de análise da corrosão por picadas (CPT). [13,20]

7.3. Testes de corrosão

No estudo da corrosão por picadas diversos são os ensaios normalizados existentes, no entanto, devido à informação relevante que fornecem, dois se realçam:

- O ensaio de polarização potenciodinâmica de condução cíclica, que se rege pela norma ASTM G61,
- O método de ensaio de resistência à corrosão por picada e por cavitação de aços inoxidáveis e ligas relacionadas usando solução de cloreto de ferro, que se rege pela norma ASTM G 48 – 03. [21,22]

7.3.1. Ensaio de polarização potenciodinâmica de condução cíclica

Técnicas de polarização têm sido bastante utilizadas na classificação da resistência à corrosão localizada de aços inoxidáveis duplex. Este ensaio tem como objectivo a obtenção de 3 valores:

- O potencial de picada;
- O potencial de protecção;
- Área de ciclo de histerese.

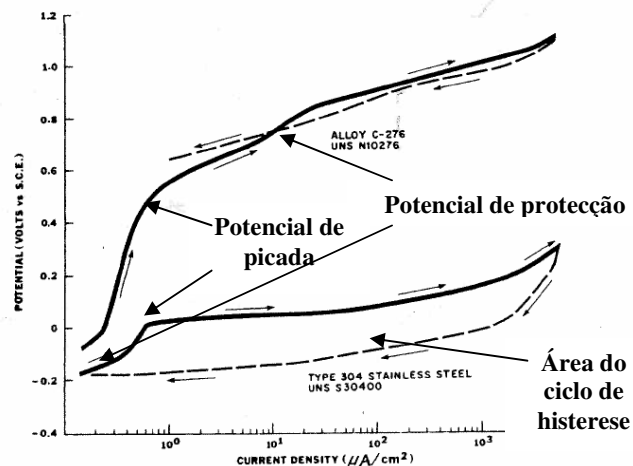


FIG. 2 Representative Cyclic Potentiodynamic Polarization Curves

Figura 8 – Exemplo de uma curva de condução cíclica por polarização potenciodinâmica. [27]

O potencial a partir do qual a picada se forma e cresce é referido como o potencial de picada. A corrosão arranca a partir deste potencial, servindo este como um dos critérios

electroquímicos na caracterização da susceptibilidade à corrosão dos materiais. [21,22] Na curva de polarização, este ponto é verificado no momento em que a densidade de corrente sofre um aumento considerável, e é possível observá-lo na figura 8.

O potencial de protecção consiste no valor em que o material repassiva, ou seja, abaixo deste valor de potencial o material não sofre corrosão por picadas, pois este possibilita a nova formação de um filme protector na superfície. [21,22] Na curva de polarização este potencial corresponde ao ponto em que o varrimento directo e o varrimento revertido se cruzam.

A área do ciclo de histerese corresponde à área circundada pelo varrimento directo e o varrimento invertido descendente como é visível na figura 8. Quanto maior for a área de histerese menor será a resistência à corrosão da liga.

7.3.2. Resistência à corrosão por picada e por fenda de aços inoxidáveis e ligas relacionadas usando solução de cloreto de ferro

Este teste de resistência à corrosão segue a norma ASTM G 48 – 03 e é um ensaio de imersão em que uma amostra é mergulhada numa solução de cloreto de ferro durante 72 horas a uma temperatura de 22°C. [23] Neste tipo de ensaio a temperatura da solução e a duração do mesmo pode variar.

É utilizada uma solução de tricloreto de ferro devido a 4 factores:

- A reacção de redução do ião Fe^{3+} a Fe^{2+} é altamente oxidante o que conduz a um elevado potencial de corrosão;
- A equação de redução dos iões ferro apresenta uma cinética elevada;
- A hidrólise dos iões ferro baixa o pH da solução;
- O tricloreto de ferro fornece à solução 3 iões cloreto por cada ião de ferro. [22]

8. Aplicações dos AID

A área de aplicação deste material é alargada sendo as características que mais cativam para a sua utilização a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas.

A indústria do papel foi a principal propulsora do desenvolvimento deste material, continuando a ser utilizado. Todas as aplicações que possuam como requisito a resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, são passíveis de serem produzidas com este material. Tanques e tubagens que entram em contacto com soluções agressivas, que eram construídos nos tradicionais aços inoxidáveis austeníticos (AISI 316L), têm vindo a ser substituídos pelos

AID que, para além de apresentarem um preço mais competitivo, apresentam tempos de vida mais elevados. [2]

Sectores como a construção naval aplicam este material na construção de navios devido à elevada resistência à corrosão por picada. Estando este sector intimamente ligado ao sector da petroquímica, é de referir que tanques de transporte de combustível são construídos com aços inoxidáveis duplex. [25]

A indústria automóvel, no seio do seu contínuo desenvolvimento em busca de materiais com superiores características começa a utilizar AID. Relações como a resistência mecânica versus resistência à fractura, módulo de Young versus densidade e resistência mecânica versus densidade são analisadas continuamente, estando os AID na linha da frente no que toca aos melhores resultados nestas categorias. Materiais como o alumínio, polímeros, cerâmicos apresentam comportamentos inferiores aos apresentados pelos AID; são os aços inoxidáveis austeníticos os seus directos concorrentes. A estrutura duplex e a menor percentagem de níquel necessária na sua produção colocam os AID numa posição bastante competitiva relativamente aos tradicionais austeníticos. [29]

A indústria petroquímica é utilizadora assídua deste material, quer em aplicações off-shore ou aplicações on-shore há mais de uma década; devido a este facto diversos programas de desenvolvimento para o melhoramento deste material têm sido realizados com o intuito de melhorar o seu comportamento. Elevada resistência a diversos ambientes (CO_2 , H_2S , cloretos e pHs baixos), assim como uma boa resistência mecânica são os motivos para a sua utilização por esta indústria.

9. Materiais e métodos

Neste capítulo serão mencionados os materiais utilizados durante o estudo, as técnicas, métodos e equipamentos que foram necessários para a sua realização.

9.1. Materiais, tratamentos térmicos e técnicas

Neste trabalho foram empregues os seguintes três aços inoxidáveis duplex vazados:

- EN 1.4362
- EN 1.4517
- EN 1.4517.09 (este aço pertence à gama do EN 1.4517, mas apresenta pequenas alterações na composição química que o torna super duplex).

Todo o material utilizado neste trabalho foi cedido pela empresa ARSOPI S.A. responsabilizando-se esta pela maquinagem dos mesmos. O material entregue apresentava 2 formatos:

- Prismas quadrangulares com 25 mm de lado e 250 mm de comprimento,
- Cilindros com 10 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento.

Existiu uma excepção aos formatos referidos, que consistiu nos provetes destinados aos ensaios de tracção; na produção e maquinagem destes foi seguida a norma europeia EN 10002-1 de 2001 (Metallic Materials – Tensile testing – Part 1: Method of test at ambient temperature). Na tabela 3 apresenta-se a composição química dos materiais utilizados.

Tabela 3 – Composição química dos aços utilizados na execução deste trabalho.

	Crómio (%)	Níquel (%)	Molibdénio (%)	Manganês (%)	Azoto (%)	Cobre (%)	Carbono (%)	Ferro (%)
Aço 1.4517.09	26,70	6,74	3,51	1,40	0,30	2,83	0,03	<57,47
Aço EN 1.4517	26,38	6,0	3,09	1,26	0,18	2,82	0,04	<59,28
Aço EN 1.4362	23,69	4,65	0,31	1,28	0,06	0,29	0,03	<68,71

Após a preparação e maquinagem dos materiais a estudar, estes foram sujeitos ao tratamento térmico de solubilização, que o colocou nas condições requeridas para este trabalho. O tratamento térmico executado consistiu no aquecimento a diferentes temperaturas de solubilização 1050°C, 1090°C e 1130°C, seguido de um estágio



Figura 9 – Imagem do forno utilizado no tratamento térmico realizado aos aços estudados para as temperaturas de 1050°C e 1130°C.

com uma duração de 120 minutos e um arrefecimento rápido em água. A empresa que colaborou com este trabalho (ARSOPI S.A.) responsabilizou-se pelo tratamento à temperatura de 1090°C usando para o efeito um forno “M.J. Amaral”, modelo “Jumo”. Os restantes tratamentos foram efectuados no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade da Engenharia da Universidade do Porto (DEMM-FEUP) tendo sido empregue o forno “TermoLab” que funciona com um controlador “Shimaden FP 21”. É de referir que o tempo de estágio das

amostras tratadas na empresa foi de 4 horas, enquanto que as tratadas no DEMM-FEUP foram sujeitas a estágios de 2 horas apenas, devido à diferente massividade das peças da empresa e dos provetes utilizados neste trabalho.

9.2. Análise Metalográfica

9.2.1. Análise Microestrutural

No âmbito do estudo microestrutural foram retiradas pequenas amostras quadradas, com dimensões 12,5 mm de lado e 5 mm de espessura, que posteriormente foram desbastadas utilizando para o efeito lixas de SiC, finalizando o polimento com o auxílio de uma suspensão de diamante em base aquosa de 1 µm. Após as amostras desbastadas e polidas realizou-se um ataque electrolítico de NaOH durante 14 segundos a um potencial de 3V, para revelar a microestrutura de cada aço.

De seguida observou-se a microestrutura dos AID em estudo num microscópio óptico de reflexão “Zeiss – Axiovert 100^a”, que incorpora uma câmara digital de modelo “AXIOCAM MRC5 Zeiss”. Este ponto consistiu na observação das duas fases tradicionais presentes nos AID, assim como a verificação da presença de fase sigma no material seguindo os itens presentes na norma ASTM A923-01 (Test methods for detecting intermetallic phase in wrought duplex austenitic/ferritic stainless steels).

A realização da quantificação fásica foi um parâmetro importante na análise da evolução do material quando sujeito a diferentes tratamentos térmicos. Foi utilizado para o efeito o microscópio óptico de reflexão “Zeiss – Axioplan” que desfruta de uma câmara digital modelo SONY – CCD-IRIS/RGB” juntamente com o software “Paqi: Processamento e Análise Quantitativa de Imagem”, desenvolvido pelo CEMUP (Centro de Engenharia Metalúrgica da Universidade do Porto).

As amostras sujeitas ao tratamento térmico de solubilização a 1090°C dos 3 aços em estudo foram observadas no microscópio electrónico de varrimento, tendo sido realizadas micro análises com o equipamento de raios X SEM/EDX “FEI Quanta 400 FEG ESEM/EDAX Pegasus X4M”. Neste equipamento analisaram-se três campos diferentes de cada fase e três campos de cada zona das inclusões.

9.2.2. Ensaios de dureza (Macro e Microdurezas)

A análise metalográfica foi finalizada pela avaliação da macro e da microdureza dos AID já referenciados. Para esse fim utilizou-se o equipamento de ensaios de dureza “Frank

Welltest 38505”, com uma carga de 306,5 N, e o microdurímetro “Duramin-1 Struers”, com uma carga de 981,2 mN respectivamente.

As amostras sujeitas aos ensaios de dureza foram submetidas a um processo de desbaste e polimento semelhante ao executado para as amostras preparadas para a análise microestrutural.

9.3. Ensaios de corrosão

No seguimento do trabalho realizado, foram efectuados ensaios de corrosão com o objectivo de avaliar a influência da temperatura de tratamento térmico na resistência à corrosão nos 3 aços estudados.

9.3.1. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48-03 (Methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferritic chloride solution)

A norma referenciada apresenta vários métodos de estudo da resistência à corrosão de aços inoxidáveis. Neste estudo foram executados 2 desses métodos:

- Teste de picada do cloreto de ferro – Método A;
- Teste da temperatura crítica de picada para aços inoxidáveis – Método E

As amostras preparadas para este ensaio apresentavam a forma de um quadrado, com 25 mm de lado e 5 mm e as suas faces foram desbastadas usando para isso lixas de SiC com granulometria grosseira (120 mesh).

9.3.1.1. Teste de picada do cloreto de ferro – Método A

O objectivo deste ensaio foi avaliar a resistência à corrosão por picada dos aços inoxidáveis duplex em estudo, quando sujeitos a um ambiente agressivo, para as diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Para a realização deste teste foram preparados banhos isotérmicos com o objectivo de manter a temperatura do ensaio a $22^{\circ}\text{C}\pm 1$. Foram colocados 600 ml de solução A (a sua composição química encontra-se



Figura 10 – Aspecto das amostras utilizadas nos ensaios de corrosão que se regem pela norma G 48-03.

detalhada na secção 9.3.3) num recipiente e colocada a amostra a estudar devidamente pesada no seu interior, com o auxílio de pequenos ganchos, como no esquema da figura 11. Por fim, o conjunto foi inserido no banho isotérmico onde permaneceu durante 72 horas. Finalizado este tempo, a amostra foi retirada, lavada e escovada com uma escova macia, desengordurada utilizando para o efeito ultra sons e por último pesada.

A análise das amostras seguia os pontos definidos pela norma G 46 – 94 (Examination and evaluation of pitting corrosion) que tem como critérios de análise a perda de massa, densidade, o diâmetro e a profundidade de picada.

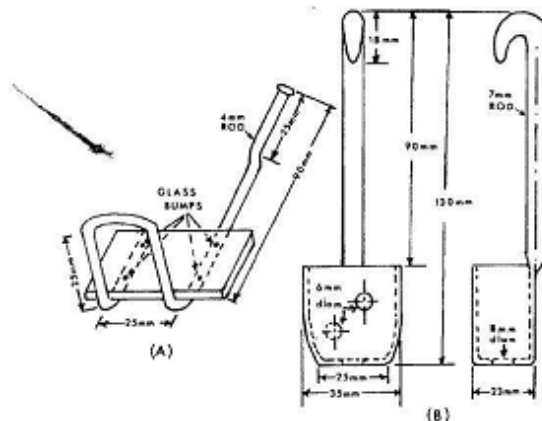


Figura 11 – Imagem demonstrativa dos ganchos usados para colocar as amostras na solução de teste. [29]

9.3.1.2. Teste da temperatura crítica de picada para aços inoxidáveis – Método E

A avaliação da temperatura crítica de picada inicia-se com o cálculo do seu valor previsto, sendo este baseado na composição química aplicando a fórmula seguinte:

$$\text{CPT } (^{\circ}\text{C}) = 2,5\% \text{ Cr} + 7,6\% \text{ Mo} + 31,9\% \text{ N} - 41$$

Este teste foi efectuado aos AID EN 1.4517 e EN 1.4517.09, no entanto, para o aço 1.4362, não foi realizado devido à baixa temperatura prevista para a CPT apresentada e a consequente dificuldade em manter esta temperatura constante. O cálculo da CPT é aplicado segundo a norma já referida que rege este ensaio, como a temperatura de referência para o início do teste. Na tabela 4 são visíveis as temperaturas críticas de picada previstas dos 3 aços estudados.

Tabela 4 – O teor de cada elemento necessário para o cálculo da CPT e o respectivo valor desta temperatura.

	Crómio %	Molibdénio %	Azoto %	CPT ($^{\circ}\text{C}$) previsto
Aço EN 1.4517.09	26,70	3,51	0,30	62
Aço EN 1.4517	26,38	3,09	0,18	54
Aço EN 1.4362	23,69	0,31	0,06	22

Partindo do CPT previsto, a temperatura do ensaio foi aumentado 5°C como determina a norma. Como referido na secção 9.3.1.1, foi necessário homogeneizar a temperatura da solução B usada antes do início do ensaio. Para o efeito, a solução foi mergulhada no banho isotérmico uma hora antes do ensaio, à temperatura requerida. A duração do ensaio e o processo de lavagem foi semelhante ao realizado no ensaio anterior. A análise da presença de picadas seguiu duas etapas:

- Análise visual da presença de picadas (caso fossem visíveis, a sua presença encontrava-se automaticamente comprovada);
- Varrimento da superfície da amostra ao microscópio óptico (já mencionado anteriormente) com uma ampliação baixa (20x).

Verificada a presença de picadas à temperatura a que o ensaio decorreu, a temperatura do ensaio seguinte era diminuída 5°C; caso a corrosão por picadas não se verificasse, a temperatura do novo ensaio era aumentada 10°C. A temperatura crítica de picada foi fixada quando, a uma determinada temperatura, uma amostra resistia à corrosão por picadas e 5°C acima ela apresentava picadas na sua superfície. É de referir que todas as temperaturas críticas de picada foram confirmadas através da repetição dos ensaios.

9.3.2. Ensaio de corrosão segundo a norma G 61-98 (Method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron, nickel, or cobalt alloys)

A resistência à corrosão por picada foi também avaliada por um processo electroquímico de polarização cíclica potenciodinâmica. Para este efeito, foram empregues amostras com 10 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, que sofreram uma operação de

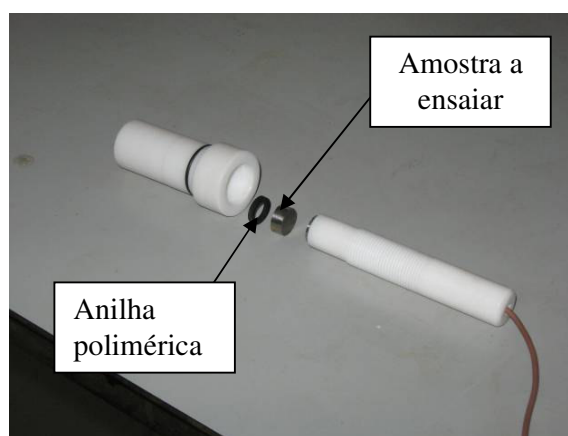


Figura 12 – Imagem representativa da montagem do electrodo de trabalho para a realização do ensaio de corrosão que é regido pela norma G 61 -96.

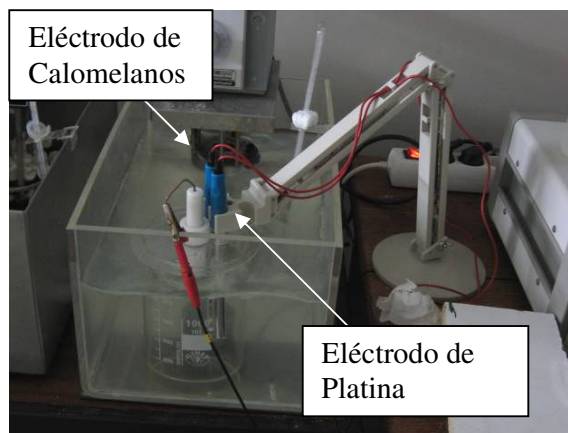


Figura 13 – Imagem da célula de polarização em funcionamento.

desbaste usando lixas de SiC e polimento com o auxílio de uma suspensão de diamante em base aquosa de 6 µm.

Foram preparados 920 ml de solução C (Capítulo 9.3.3), tendo esta sido purgada (para este efeito provocou-se o borbulhar de argon no seu interior) durante 1 hora com o intuito de diminuir o oxigénio dissolvido na solução. Após lavagem e desgorduramento, a amostra foi colocada no suporte como é visível na figura 12. De seguida a célula de polarização foi montada como é visível na



Figura 14 – Imagem da montagem experimental para a realização do ensaio de corrosão regido pela norma G 61-96.

figura 13, e o sistema eléctrico necessário foi ligado. O eléctrodo de trabalho foi imerso e mantido durante um hora em circuito aberto, com o intuito de estabilizar o potencial antes de iniciar o ensaio. Neste método experimental são utilizados 2 eléctrodos, observáveis na figura 13, que juntamente com a amostra a ensaiar se encontram ligados ao potenciostato “AUTOLAB Pgstat 10”, visível na figura 14. O software “GES3”, instalado num computador, possibilita o registo dos valores do potencial e da intensidade de corrente aplicada.

Após o término do ensaio, a amostra foi retirada da célula de polarização, lavada e desgordurada verificando-se se a corrosão por picadas tinha ocorrido. Os dados retirados do ensaio foram convertidos para um ficheiro Excel e tratados de forma a serem obtidas curvas de polarização. Estas foram analisadas e recolhidos os parâmetros a ter em conta neste ensaio (potencial de picada, potencial de protecção e área do ciclo de histerese). Este estudo foi executado para todas as temperaturas de solubilização dos 3 aços mencionados anteriormente e realizou-se duas vezes com as mesmas condições para cada material.

9.3.3. Soluções utilizadas nos ensaios de corrosão realizados

Para a execução dos ensaios de corrosão foram necessárias três soluções diferentes. Para a realização dos ensaios de corrosão segundo a norma G-48 – 03 usaram-se duas soluções denominadas neste trabalho como A e B:

- Solução A: Dissolveram-se 100 g de cloreto de ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 900 ml de água; de seguida filtrou-se a solução com papel de filtro;

- Solução B: Dissolveram-se 68,72 g cloreto de ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 600 ml de água e adicionaram-se 16 ml de ácido clorídrico HCl. Por fim a solução foi filtrada utilizando papel de filtro.

No caso da norma G 61 – 03, apenas foi usada 1 solução, denominada como C:

- Solução C: Dissolveram-se 34g de NaCl em 920 ml de água.

9.4. Ensaio de Tracção

A relação existente entre as propriedades mecânicas e a temperatura de tratamento térmico de recozimento de solubilização de cada material estudado, foi o objectivo para a realização deste ensaio. Para a sua realização foram necessários três provetes tratados termicamente a cada temperatura de estudo, para cada material analisado.

Após o tratamento térmico necessário (já descrito no capítulo 9.1 Materiais), os provetes foram traccionados servindo-se para o efeito da máquina de tracção “W.H.Mayes&Son Limited – SM 250”, apresentada nas figuras 15 e 16.

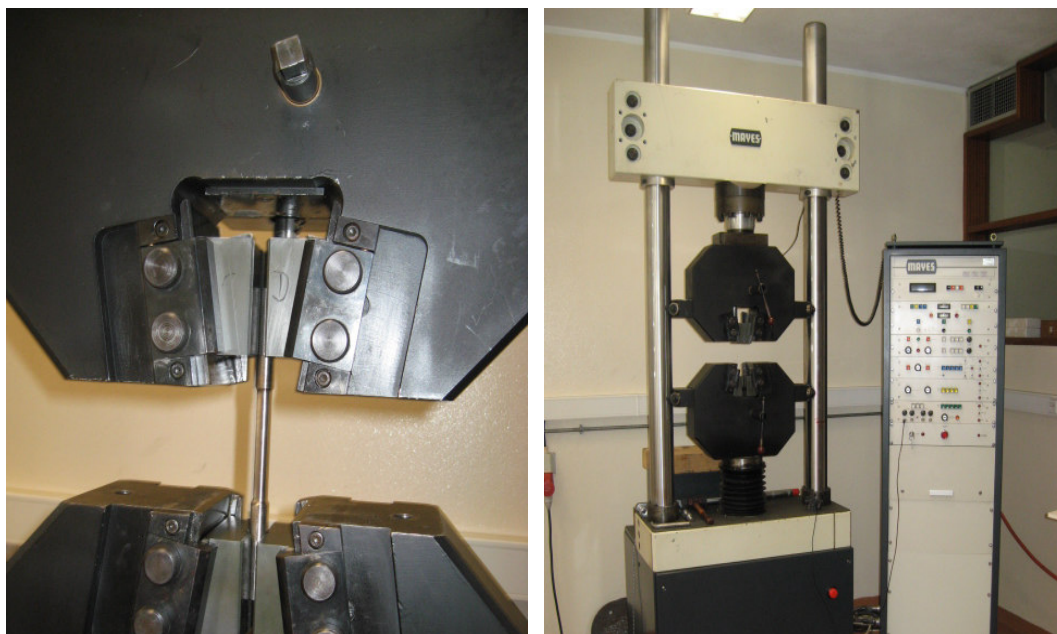


Figura 15 e 16 – Imagens dos provetes e da máquina de tracção usada no decorrer dos ensaios de tracção. A imagem 15 (à esquerda) apresenta o provete e a forma de amarração utilizada para a realização deste ensaio e a imagem 16 representa a máquina de tracção e respectivo quadro registador.

10. Apresentação e discussão de resultados

Os resultados obtidos durante os ensaios executados encontram-se neste capítulo explanados e discutidos.

10.1. Resultados do aço EN 1.4362

10.1.1. Análise Metalográfica

A análise metalográfica consistiu no estudo da microestrutura, dureza, quantificação química e física do AID EN 1.4362.

10.1.1.1. Microestrutura

A análise microestrutural é de extrema importância nas propriedades dos AID, devido à influência que a microestrutura possui nas propriedades que este material pode apresentar. Nas figuras 17, 18, 19 e 20 apresentam-se as microestruturas do aço EN 1.4362

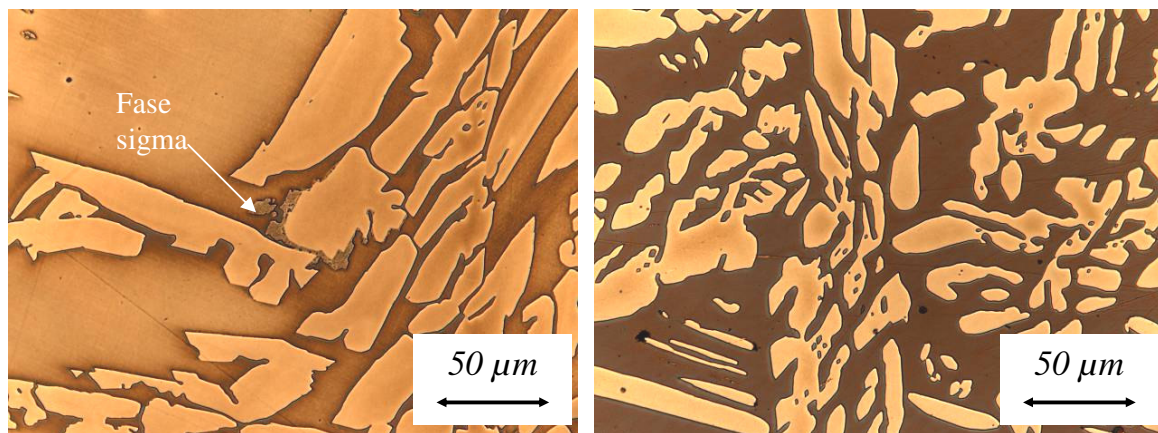


Figura 17 e 18 – Microestruturas do aço EN 1.4362 sem tratamento (à esquerda) e com tratamento térmico de solubilização à temperatura de 1050°C à direita. São notórias as fases que constituem o AID apresentando-se a ferrite numa tonalidade mais escura e a austenite numa tonalidade mais clara. No estado as cast a fase sigma é visível, desaparecendo após tratamento térmico.

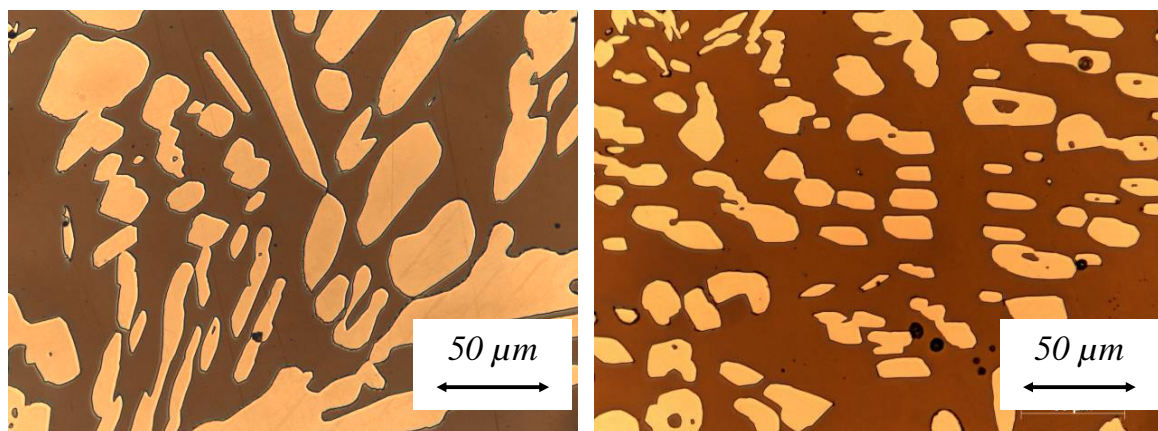


Figura 19 e 20 – Microestruturas do aço EN 1.4362 com tratamento térmico a 1090°C (à esquerda) e com tratamento térmico a 1130°C (à direita). A fase austenítica é observada numa tonalidade mais clara e a ferrite numa tonalidade mais escura.

10.1.1.2. Quantificação física

A repartição física do material é analisada na figura 21, onde é possível verificar um aumento da percentagem de ferrite à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta como aliás é descrito no capítulo “Ciclo Térmico”.

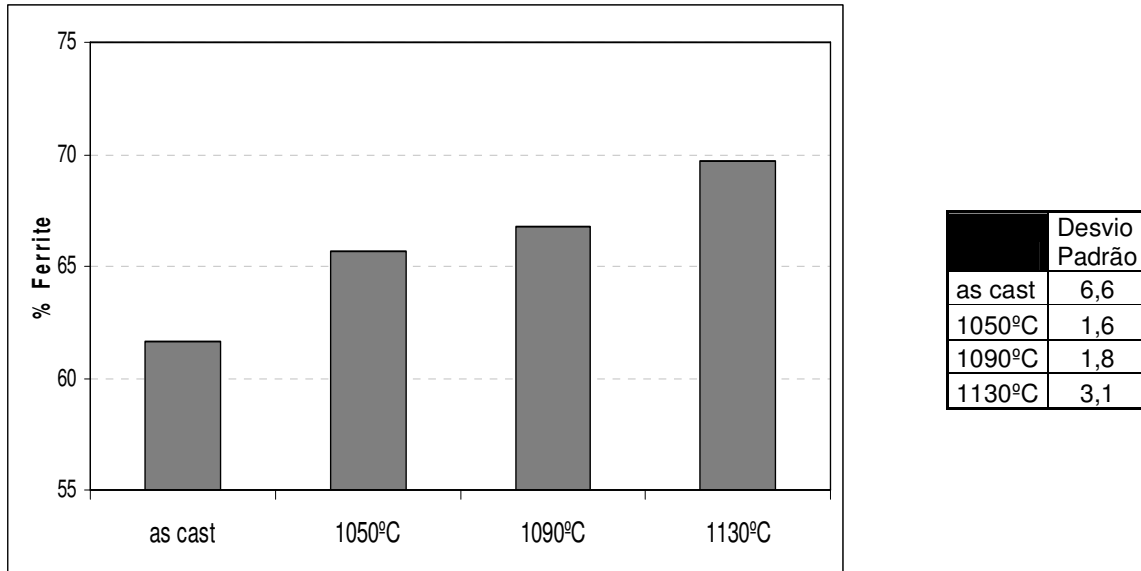


Figura 21 – Percentagem de ferrite presente no AID EN 1.4362 para diversas temperaturas de tratamento térmico de solubilização.

10.1.1.3. Macro e Microdurezas

As figuras 22 e 23 apresentam a dureza do material no conjunto das duas fases (macro durezas) e a dureza individual de cada fase.

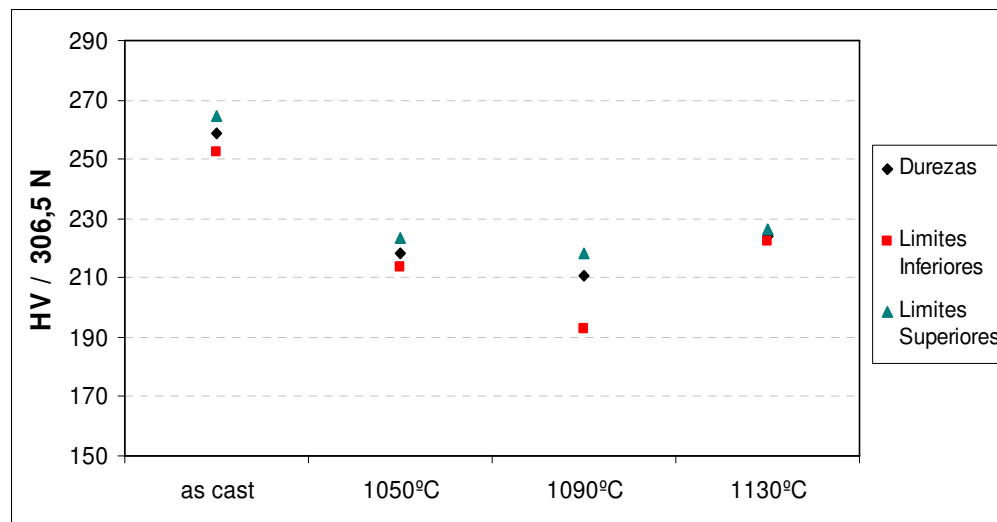
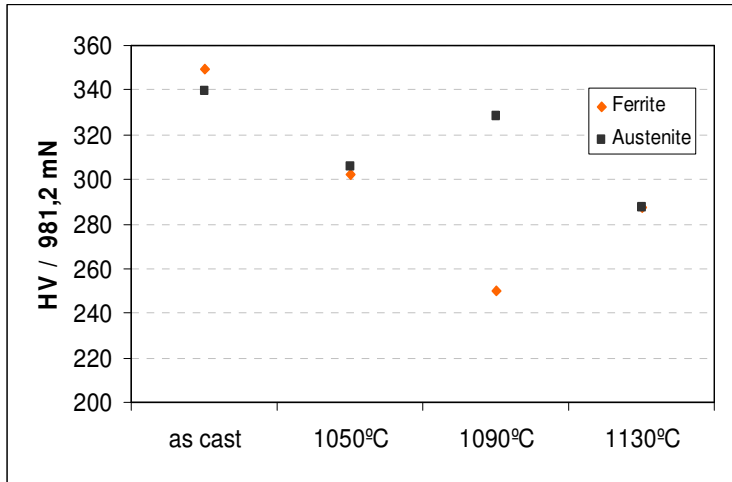


Figura 22 – Evolução da dureza do aço EN 1.4362 com o aumento da temperatura de tratamento térmico de solubilização.



	Desvio Padrão (ferrite)	Desvio Padrão (austenite)
as cast	19,7	14,0
1050°C	4,3	5,0
1090°C	2,8	3,8
1130°C	4,3	5,4

Figura 23 – Evolução da dureza de cada fase presente no material com o aumento da temperatura de tratamento térmico de solubilização.

10.1.2. Análise microestrutural e química através do microscópio electrónico de varrimento

A quantificação química das fases presentes nos AIDs foi o principal objectivo na análise realizada no microscópio electrónico de varrimento. O resultado desta análise encontra-se exposto nesta secção. As figuras 24 e 25 apresentam a microestrutura do aço EN 1.4362 assim como a constituição das inclusões presentes no material. Uma análise mais profunda é indicada na tabela 5, que apresenta como se dividem os elementos de liga pelas diferentes fases e inclusões presentes no material.

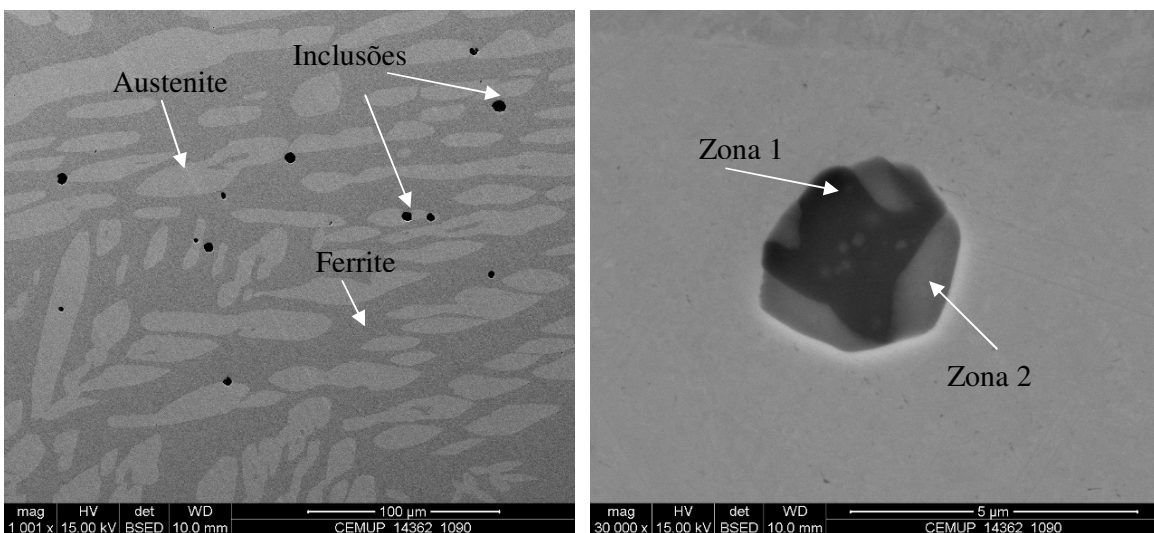


Figura 24 e 25 – Imagens em microscopia electrónica de varrimento onde é visível ferrite e austenite assim como inclusões dispersas pela microestrutura do aço EN 1.4362. Na figura 24 (à esquerda) é visível a constituição física do material sendo perceptíveis inclusões. Na figura 25 apresenta-se em pormenor uma inclusão.

Tabela 5 – Composição química de cada fase e das inclusões encontradas no AID EN 1.4362 quando sujeito a um tratamento térmico a 1090°C.

	Austenite	Ferrite	Inclusões (zona 1)	Inclusões (zona 2)
	%	%	%	%
Crômio	20,6	25,0	4,2	17,2
Níquel	6,0	4,0	0,5	1,05
Manganês	1,6	1,3	36,0	32,0
Oxigênio	-	-	32,7	19,4
Alumínio	-	-	0,8	2,9
Silício	1,0	1,1	21,3	5,6
Enxofre	-	-	0,8	9,1
Cobre	-	-	0,5	0,6

10.1.3. Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão realizados deram origem a resultados apresentados nesta secção deste trabalho.

10.1.3.1. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48 -03 (Método A)

O ensaio G 48 – 03 (método A) forneceu, para este aço, bastantes informações quanto à sua resistência à corrosão por picadas e à variação da mesma, consoante a temperatura de tratamento térmico aplicada. No seguimento da análise do material esta norma remete para a norma G 46 – 94 para um estudo mais aprofundado. Esta norma apresenta uma escala que varia de 1 a 5, que avalia a densidade, área e profundidade de picada. O aumento destes parâmetros reflecte-se nesta escala com o aumento do seu índice, ou seja, valores mais elevados tem como consequência o aumento deste índice e vice-versa. Esta escala foi aplicada neste trabalho como forma de avaliação destes três parâmetros que se encontram apresentados nas tabelas 6.

Tabela 6 – Parâmetros resultantes do ensaio G 48 – 03 para o aço EN 1.4362, após tratamento térmico de solubilização às temperaturas indicadas.

i) Número e densidade de picada e taxa de corrosão;

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Número de picadas	Densidade de Picada (picadas/m ²)	Taxa de corrosão (mdd – mg/dm ² /dia)	Caracterização da densidade de picada (G 46 - 94)
1050°C	14	10800	330	3
1090°C	14	11200	851	3
1130°C	10	8000	315	2

ii) Profundidade e factor de picada;

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Profundidade média de picada (µm)	Factor de picada	Caracterização da profundidade de picada (norma G 46 - 94)
1050°C	348	6,6	2
1090°C	545	2,1	2
1130°C	911	6,2	3

iii) Diâmetro máximo e mínimo de picada;

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Diâmetro de picada máximo (µm)	Diâmetro de picada mínimo (µm)	Caracterização da área de picada (G46 - 94)
1050°C	3521	47	2
1090°C	3292	72	3
1130°C	3440	136	3

10.1.3.2. Ensaio de corrosão segundo a norma G 61 – 96

Os dados fornecidos por este ensaio consistem em curvas de polarização ilustradas por um exemplo na figura 26. Para uma observação mais cuidada, o anexo B contém as restantes curvas de polarização obtidas no decurso deste ensaio.

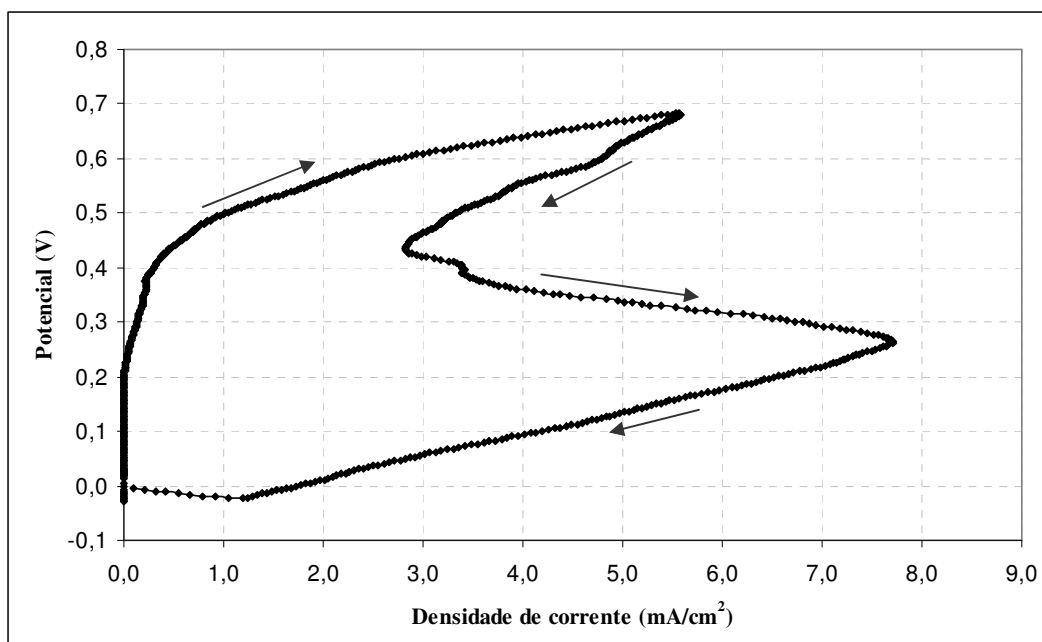


Figura 26 – Curva de polarização do AID EN 1.4362 com um tratamento térmico de solubilização à temperatura de 1090°C (as setas apresentam o sentido de varrimentos).

A tabela 7 menciona os valores resultantes do ensaio de corrosão segundo a norma G 61 – 98 para o aço EN 1.4362 com as respectivas temperaturas de solubilização.

Tabela 7 – Dados extraídos dos ensaios cíclicos de polarização potenciodinâmica segundo a norma G 61 – 98 para o aço EN 1.4362, sobre amostras dos aços sujeitos a tratamento térmico às temperaturas de solubilização referidas.

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Potencial em circuito aberto (V)	Potencial de picada (V)	Potencial de repassivação (V)	Área do ciclo de histerese (mVA/cm ²)	Área do ciclo de histerese média (mVA/cm ²)
	1050°C	-0,14	0,23	-	2,76
	-0,4	0,29	-	3,83	
1090°C	-0,04	0,23	-	2,54	3,24
	-0,23	0,23	-0,22	3,94	
1130°C	-0,10	0,34	-	1,07	1,60
	-0,15	0,43	-	2,13	

10.1.4. Ensaios de tracção

Os resultados dos ensaios de tracção estão representados nas tabelas 8, onde se pode averiguar a evolução de algumas propriedades mecânicas deste AID, quando se faz variar a temperatura do tratamento térmico de solubilização.

Cada ensaio corresponde à média de três ensaios com excepção da temperatura de 1090°C; os resultados para esta temperatura foram disponibilizados pela empresa ARSOPI S.A., correspondendo à média de dez ensaios.

Tabela 8 – Parâmetros resultantes do ensaio de tracção realizados ao aço EN 1.4362 após tratamento térmico de solubilização às temperaturas referidas.

i) Tensão limite convencional de proporcionalidade ($R_{0,2\%}$)

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Tensão limite convencional de proporcionalidade ($R_{0,2\%}$)	Desvio Padrão	Valor mínimo /máximo
1050°C	358		343/ 389
1090°C	385	26,4	
1130°C	457		364 / 506

ii) Tensão de rotura

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Tensão de rotura (MPa)	Desvio Padrão	Valor mínimo /máximo
1050°C	642		641 / 642
1090°C	626	15,7	
1130°C	643		641 / 646

iii) Extensão após rotura

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Extensão após rotura (%)	Desvio Padrão	Valor mínimo /máximo
1050°C	39		37 / 41
1090°C	36	5,3	
1130°C	35		34 /36

10.2. Discussão para o aço EN 1.4362

O estudo do aço EN 1.4362 surgiu do interesse em colocar no mercado uma solução que fosse equiparada ao aço inoxidável austenítico 316. A composição química deste novo produto indica uma material de baixo custo, apresentando assim elementos como o níquel, o molibdénio e o cobre em teores reduzidos, influenciando as propriedades finais.

O estudo efectuado englobou diversas áreas de análise:

- A metalografia,
- Ensaio de corrosão,
- Ensaio de tracção.

Todas as áreas contribuíram com informação importante para o melhor conhecimento deste material e desta forma, ajudar a completar os objectivos deste estudo.

A análise microestrutural revelou um AID composto por austenite e ferrite, com presença de fase sigma, no caso do aço estar em estado bruto de vazamento (ou as cast), como se observa na figura 17. A eliminação deste tipo de fases, quando existem, é um dos factores que obriga à realização do tratamento térmico. A presença desta fase endurece o material como é possível confirmar nas figuras 22 e 23; no entanto, a resistência à corrosão por picadas é comprometida; sujeitando o material ao tratamento térmico, esta fase é solubilizada e a dureza diminui. Os grãos de austenite apresentam tendência a tornarem-se mais arredondados à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, tal como demonstram as figuras 19 e 20. A elevação da temperatura de tratamento térmico de recozimento de solubilização provoca também um aumento da percentagem de ferrite presente no material, como é comprovado pela figura 21. Este aço apresenta uma quantificação fásica que varia entre os 60% de ferrite, no material num estado as cast e os 70% quando sujeito ao tratamento térmico

à temperatura de 1130°C. A dureza de cada fase manteve-se semelhante com excepção da resultante do tratamento à temperatura de 1090°C.

A microanálise realizada possibilitou a confirmação de uma percentagem superior de crómio na ferrite e a presença mais intensa do níquel na austenite. Através desta análise foi possível calcular o PREN da ferrite (PREN = 24) e da austenite (PREN = 20).

A percentagem de crómio nas diversas fases é responsável pela variação do valor do PREN pois o aço não apresenta molibdénio nem tungsténio. É de referir que este aço apresenta valores de azoto bastante reduzidos; no entanto, mesmo que os teores deste elemento fossem mais elevados, a análise química realizada não conseguiria quantificar este elemento, logo não é possível saber como se reparte pelas duas fases. A diminuta concentração de azoto dificulta a estabilização da fase austenítica, sendo um dos motivos para as elevadas percentagens de ferrite presente no material. Para além do azoto, o níquel também tem um papel importante na estabilização da austenite e o baixo teor deste elemento é outro motivo para a percentagem de ferrite encontrada. Durante o estudo deste aço foram encontradas inclusões por todos os campos estudados, figura 24 e tabela 5, tendo sido encontrada na sua composição química a presença de oxigénio, manganês e silício assim como a presença de enxofre. A existência destes elementos pode indicar a presença de óxido de silício (a sílica é tradicionalmente proveniente das areias de moldação) e de manganês (adicionado ao aço), sendo o enxofre segregado pelo aço para as inclusões.

O aço EN 1.4362 apresentou corrosão por picadas em todas as amostras sujeitas ao ensaio de corrosão G 48 – 03 – Método A, possibilitando a análise do seu comportamento consoante a temperatura de tratamento térmico. Existiu uma diminuição do número de picadas com o aumento da temperatura de recozimento de solubilização. Este facto provocou um aumento do índice de caracterização da densidade de picada presente na norma G 46 – 94. Por outro lado, estas tabelas demonstram que a profundidade média de picada aumenta com a temperatura de solubilização (sendo comprovado pelo índice de caracterização presente na norma G 46- 94). A profundidade de picada pode ser expressa pelo factor de picada, que consiste no quociente entre a maior profundidade de picada e a profundidade média determinada pelo processo de perda de massa. De referir que um factor de picada igual à unidade corresponde à corrosão generalizada no metal. Para o material tratado termicamente à temperatura de 1090°C, o factor de picada é mais baixo, aproximando-se da corrosão generalizada. Denota-se uma evolução do processo corrosivo com o aumento da temperatura de tratamento térmico de solubilização, ou seja, para temperaturas mais baixas são verificadas mais picadas, mas com uma

profundidade e área menores; com o aumento da temperatura de tratamento térmico de solubilização, o número de picadas diminui, aumentando a profundidade e a área destas.

O ensaio de polarização potenciodinâmica de condução cíclica apresentou um material com áreas do ciclo de histerese elevadas assim como baixos potenciais de picada. Analisando a resistência à corrosão entre temperaturas de tratamento térmico, denota-se uma melhoria com o aumento desta, tendo as amostras com tratamentos térmicos a 1130°C apresentado áreas de histerese menores e potenciais de picada mais elevados. Apenas uma das amostras apresentou potencial de repassivação, não sendo possível analisar este parâmetro.

Complementando os dados obtidos pelos ensaios de corrosão, o ensaio de tracção realizado forneceu dados sobre o comportamento mecânico do material, para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. Tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas provocam um aumento da tensão de proporcionalidade a 0,2%, como é visível na tabela 8. O aumento da temperatura de tratamento térmico tem como consequência o aumento da percentagem de ferrite que, como apresenta uma resistência mecânica superior à austenite, induz o aumento da resistência mecânica do material. Devido ao mesmo mecanismo, o aumento da resistência mecânica do material conduz a uma diminuição da ductilidade, medida pela extensão após rotura, como comprova a tabela 8. Este facto não influencia a tensão de rotura apresentada pelo material; como indica a tabela 8, este parâmetro manteve-se constante para todas as temperaturas de tratamento térmico em estudo.

10.3. Resultados do aço EN 1.4517

10.3.1. Metalografia

A análise metalográfica consistiu no estudo da microestrutura, da quantificação fásica, dureza e da análise química de cada fase presente no material.

10.3.1.1. Microestruturas

As microestruturas obtidas encontram-se visíveis nas figuras 27, 28, 29 e 40.

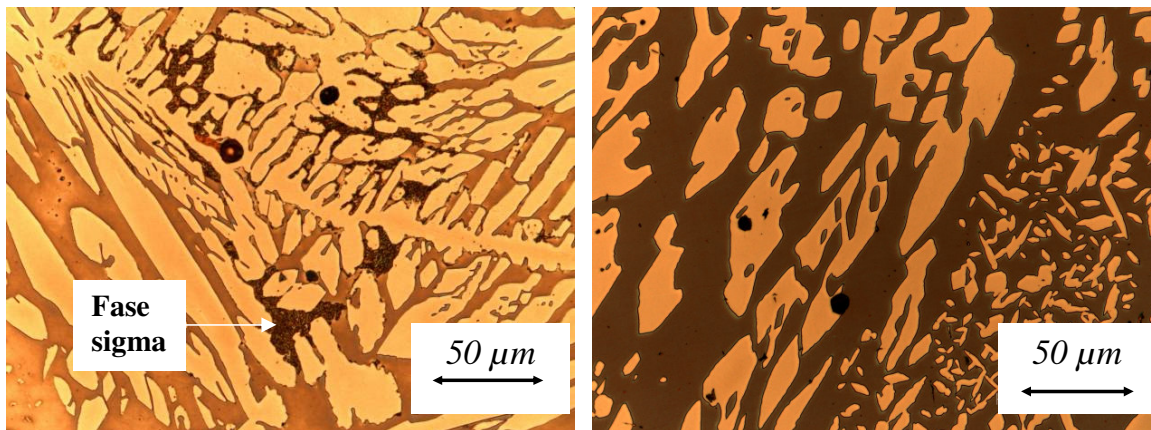


Figura 27 e 28 – Microestrutura do aço EN 1.4517 sem tratamento térmico (à esquerda) com presença de fase sigma; com tratamento térmico a 1050°C (à direita) já não é visível esta fase. Com uma tonalidade mais clara afigura-se a austenite enquanto a ferrite surge com uma tonalidade mais escura.

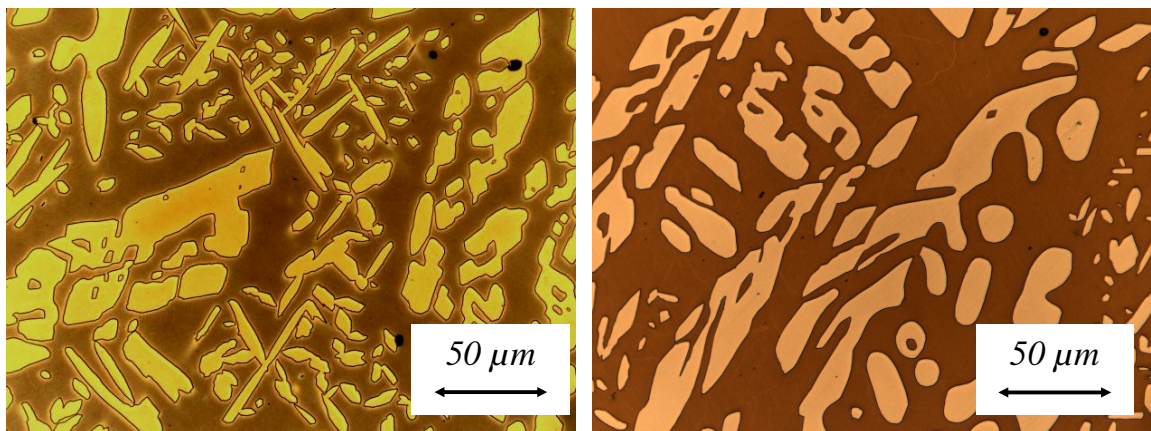


Figura 29 e 30 – Microestruturas do aço EN 1.4517 com tratamento térmico de solubilização a 1090°C (à esquerda) e 1130°C (à direita). A austenite surge com uma tonalidade mais clara e a ferrite numa tonalidade mais escura.

10.3.1.2. Quantificação física

A repartição física é examinada na figura 31 podendo verificar-se a sua evolução com o aumento da temperatura de tratamento térmico de solubilização.

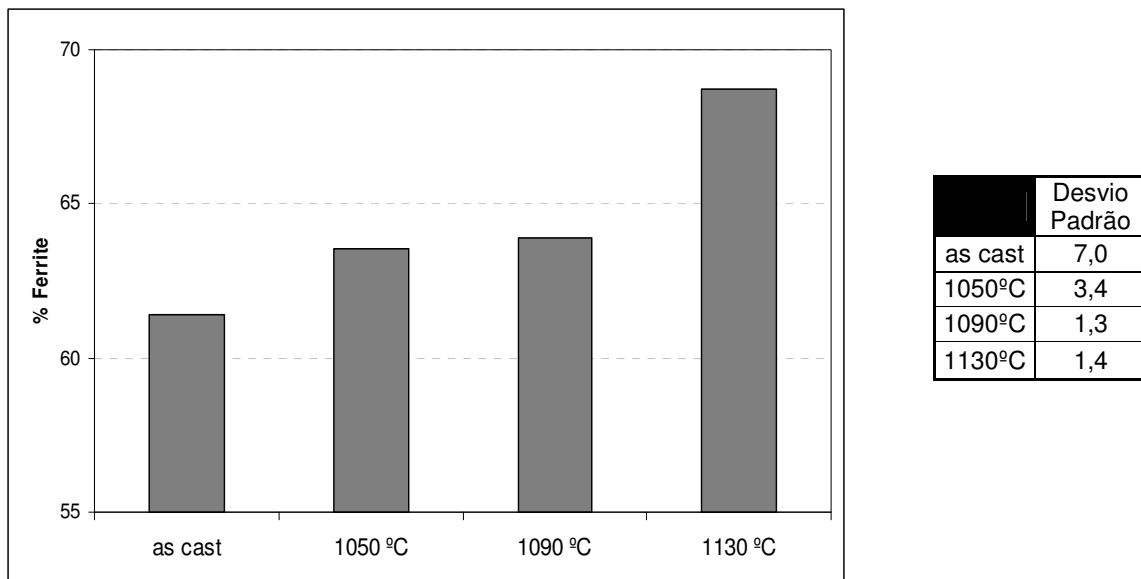


Figura 31 – Evolução da percentagem de ferrite presente no material com a variação da temperatura de solubilização.

10.3.1.3. Macro e Microdurezas

As figuras 32 e 33 apresentam as macro e micro durezas obtidas.

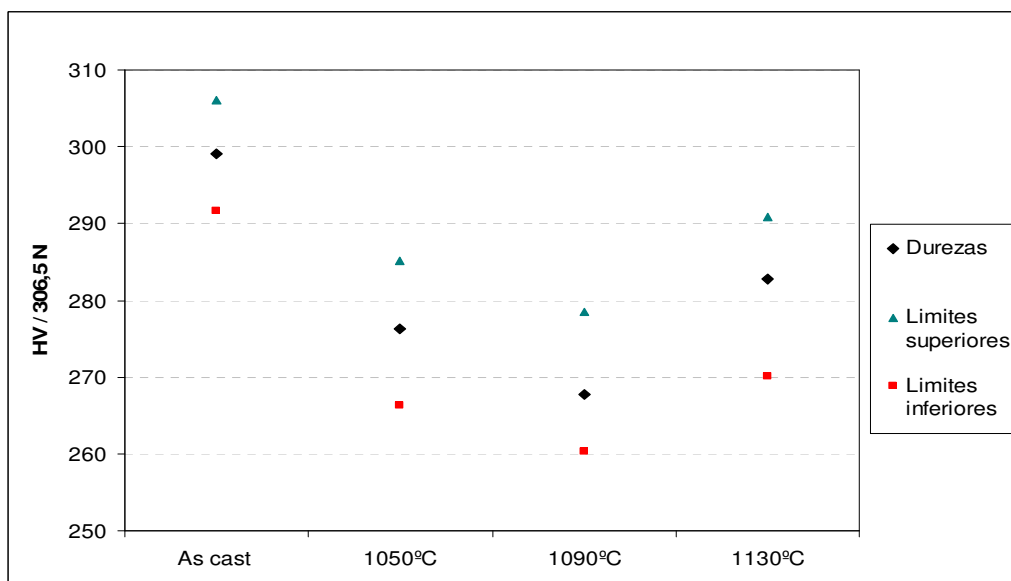
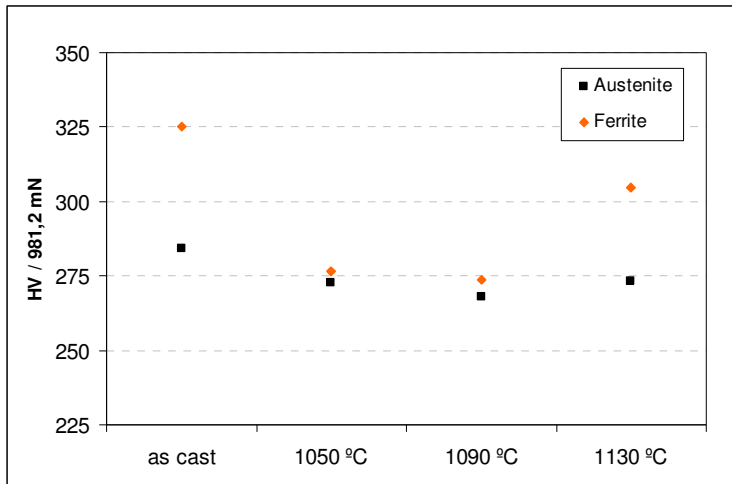


Figura 32 – Evolução da dureza do aço EN 1.4517 com o aumento das temperaturas de tratamento térmico de solubilização.



	Desvio ferrite	Desvio austenite
As cast	16,9	25,4
1050°C	13,1	13,7
1090°C	10,1	5,5
1130°C	8,2	4,8

Figura 33 - Evolução da dureza de cada fase presente no aço EN 1.4517 com o aumento das temperaturas de tratamento térmico de solubilização.

10.3.2. Análise microestrutural e química através do microscópio electrónico de varrimento

O aço EN 1.4517 sujeito ao tratamento térmico de solubilização a 1090°C, foi analisado do ponto de vista da microestrutura e da composição química de cada fase. Desse estudo foram obtidas as figuras 34 e 35, que apresentam a constituição física do material (figura 34) e a constituição de três zonas díspares das inclusões (figura 35).

As fases presentes no material assim como as três zonas descritas na figura 35 foram sujeitas a micro análises cujos resultados se apresentam na tabela 9.

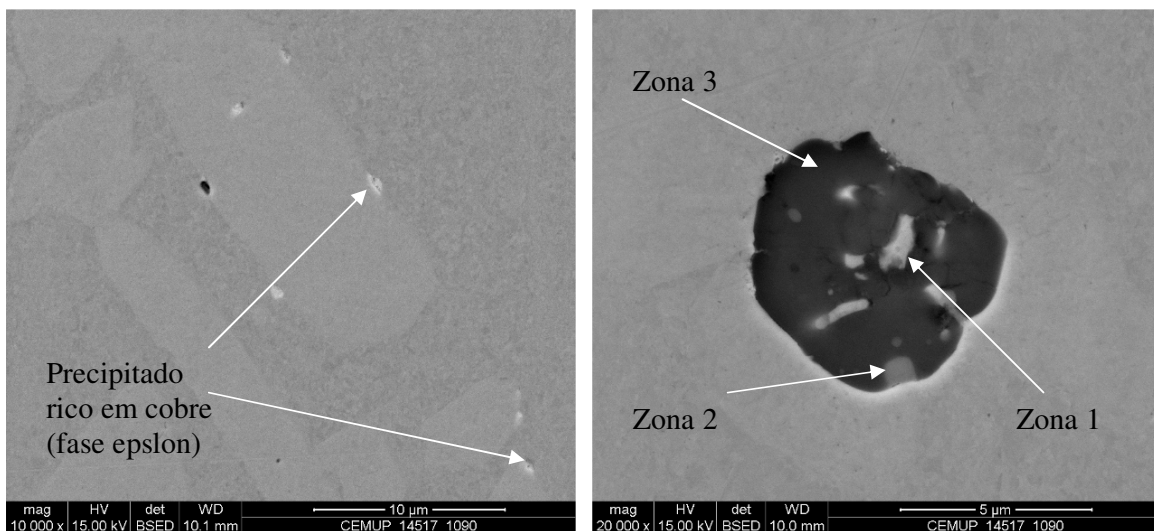


Figura 34 e 35 – Imagens obtidas em microscopia electrónica de varrimento, são visíveis nas fronteiras de fase, precipitados finos na figura 34 (à esquerda) e na figura 35 a presença de várias zonas nas inclusões deste material.

Tabela 9 – Composição química de cada fase e das inclusões encontradas no AID EN 1.4517 quando sujeito a um tratamento térmico a 1090°C.

	Austenite %	Ferrite %	Inclusões (zona 1) %	Inclusões (zona 2) %	Inclusões (zona 3) %	Fase ϵ %
Crómio	22,0	27,0	3,5	5,6	10,5	8,0
Níquel	8,0	5,0	0,7	1,0	0,6	3,9
Molibdénio	3,95	4,0	-	-	-	-
Manganês	1,5	1,4	11,5	45,1	29,8	2,4
Oxigénio	-	-	15,2	12,9	33,9	1,8
Alumínio	-	-	0,1	0,3	1,9	0,1
Silício	1,0	1,2	6,8	17,4	23,7	0,4
Enxofre	-	-	13,7	20,3	1,0	0,4
Cobre	4,7	3,0	45,5	3,7	2,4	65,1

10.3.3. Ensaio de corrosão

10.3.3.1. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48 -03

A resposta deste material ao processo corrosivo provocado pelo ensaio foi bastante positiva; não surgiram picadas na superfície do metal. Conclui-se que a resistência à corrosão do aço EN 1.4517 é superior às condições de ensaio praticadas.

10.3.3.2. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48 -03 (Método E)

A elevada resistência à corrosão apresentada por este aço ao ensaio à corrosão por imersão em tricloreto de ferro encaminhou o estudo para a análise da temperatura crítica de picada. O objectivo deste teste foi diferenciar a resistência à corrosão entre os materiais tratados termicamente, assim como realizar um ensaio que possibilitasse a comparação da resistência à corrosão entre o aço EN 1,4517 e o aço EN 1.4517.09. Os resultados obtidos estão referidos na tabela 10.

Tabela 10 – Temperatura crítica de picada do aço EN 1.4517 após tratamento térmico de solubilização às temperaturas estudadas.

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Temperatura máxima a que o material não apresenta picadas (°C)	Temperatura mínima a que o material apresenta picadas (°C)
1050°C	36	41
1090°C	41	46
1130°C	41	46

10.3.3.3. Ensaio de corrosão segundo a norma G 61 – 98

Foram realizados ensaios de polarização cíclica a este material cujos resultados são apresentados nesta secção. Como exemplo é apresentada uma das curvas, estando as restantes para um estudo mais aprofundado, visíveis no anexo B.

Como já referido, a partir das curvas de polarização são obtidos os parâmetros importantes para a análise da resistência à corrosão do material em estudo. Esses dados encontram-se patentes na tabela 13 e serão motivo de discussão posterior.

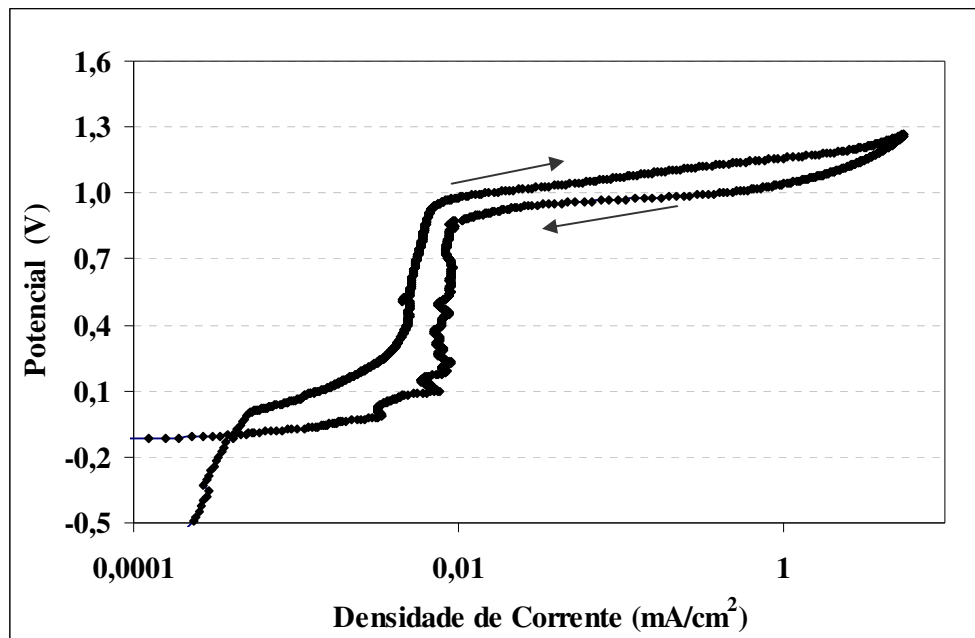


Figura 36 – Curva de polarização do aço EN 1.4517 sujeito a um tratamento térmico de solubilização à temperatura de 1090°C (as setas indicam o sentido do varrimento).

Tabela 11 – Dados extraídos dos ensaios cíclicos de polarização potenciodinâmica segundo a norma G 61 – 98 para o aço EN 1.4517, sobre amostras dos aços sujeitos a tratamento de recozimento às temperaturas de solubilização referidas.

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Potencial em circuito aberto (V)	Potencial de picada (V)	Potencial de repassivação (V)	Área do ciclo de histerese (mVA/cm ²)	Área do ciclo de histerese média (mVA/cm ²)
1050°C	-0,13	1,02	-0,12	0,29	0,29
	-	-	-	-	
1090°C	-0,17	1,04	-0,09	0,38	0,35
	-0,3	1,02	-	0,32	
1130°C	-0,1	1,03	-0,09	0,33	0,39
	-0,05	1,0	-	0,45	

10.3.4. Ensaios de Tracção

Da mesma forma que o aço EN 1.4362, o aço EN 1.4517 foi sujeito a ensaios de tracção com o objectivo de analisar a influência da temperatura de tratamento térmico no seu comportamento mecânico. Os dados recolhidos desse ensaio encontram-se apresentados na tabela 12. Cada ensaio corresponde à média de três ensaios com excepção da temperatura de 1090°C; os resultados para esta temperatura foram disponibilizados pela empresa, correspondendo à média de dez ensaios.

Tabela 12 – Parâmetros resultantes do ensaio de tracção realizado ao aço EN 1.4517 após tratamento térmico de solubilização às temperaturas referidas.

i) Tensão limite convencional de proporcionalidade ($R_{0,2\%}$)

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Tensão limite convencional de proporcionalidade $R_{0,2\%}$ (MPa)	Desvio Padrão	Valor mínimo /máximo
1050°C	486		474 / 506
1090°C	558	35,3	
1130°C	529		523 / 538

ii) Tensão de rotura

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Tensão de rotura (MPa)	Desvio Padrão	Valor mínimo /máximo
1050°C	818		813 / 826
1090°C	804	2,6	
1130°C	798		774 / 826

iii) Extensão após rotura

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Extensão após rotura (%)	Desvio Padrão	Valor mínimo /máximo
1050°C	26		24 / 28
1090°C	28	2,6	
1130°C	22		21 / 23

10.4. Discussão dos resultados do aço EN 1.4517

A composição química é o primeiro factor que condiciona a resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex; deste modo, o aço EN 1.4517, com um PREN de 37, indica um bom comportamento na resistência à corrosão.

A microestrutura deste aço é semelhante à do aço EN 1.4362, apresentando fase sigma nas amostras as cast, como é visível na figura 28 e um arredondamento das partículas de austenite à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta. A percentagem de ferrite aumenta com a temperatura de tratamento térmico, variando entre os 61% no AID as cast e os 69% para o AID tratado a 1130°C.

A dureza do aço EN 1.4517 diminui com a temperatura de tratamento térmico até à temperatura de 1090°C. No entanto, para a temperatura de 1130°C, ocorre um aumento da dureza que se encontra associado ao aumento da percentagem de ferrite presente no material. Analisando a dureza de cada fase, é possível observar que a dureza da austenite mantém-se constante com o aumento da temperatura de tratamento térmico de solubilização. A fase ferrítica não apresenta o mesmo comportamento pois verifica-se que a sua dureza se mantém constante até à temperatura de tratamento térmico de 1090°C, aumentando após tratamento de solubilização à temperatura de 1130°C.

A análise realizada ao material através do microscópio electrónico de varrimento possibilitou a detecção das fases tradicionais deste material, de um precipitado nas fronteiras de fase e a visualização de três zonas distintas nas inclusões. Como referida no capítulo “Composição química”, a adição de cobre não deve ultrapassar os 2% para não se correr o risco de saturação da ferrite e consequente precipitação. A composição química deste aço indica 2,82% de cobre, ultrapassando o valor referido. A análise química comprova que estamos na presença de uma fase secundária rica em cobre, mais concretamente a fase ϵ . Nas figuras 34 e 35, para além dos pontos bem visíveis entre fases, é possível observar pontos constituídos por uma percentagem muito significativa de cobre nas inclusões (zona 1). Esta zona apresenta elevados teores de cobre assim como teores de oxigénio, manganês e enxofre, provavelmente provenientes da área circundante. De referir que o exame químico realizado necessita de 1 μm^3 de volume; caso o substrato analisado apresente dimensões inferiores, é previsível que a contaminação deste pelas zonas envolventes. Podemos verificar que a fase ϵ , para além de precipitar nas fronteiras de fase, pode também aparecer no interior das inclusões. A composição química de cada fase expõe a austenite com teores mais elevados de níquel e de cobre, enquanto que o crómio se encontra mais concentrado na ferrite. Para a temperatura de tratamento térmico de 1090°C, este aço apresenta uma diferente distribuição nas

respectivas fases de elementos de liga responsáveis pelo valor do PREN. Para esta temperatura de solubilização a ferrite apresenta um PREN de 40 e a austenite um PREN de 38. Esta análise encontra-se limitada pela incapacidade em quantificar o azoto em cada fase através do EDX. A influência deste elemento foi calculada, a partir do conhecimento que a ferrite recolhe 0,05 % de azoto, encontrando-se o restante na austenite. Os resultados de cada fase estão de acordo com o valor do PREN calculado ($\text{PREN} = 39$) a partir da composição química do material.

O ensaio à corrosão segundo a norma G 48 – 03 não produziu picadas no material; logo, e com o intuito de diferenciar a resistência à corrosão deste aço consoante a temperatura de tratamento térmico, foi procurada a temperatura crítica de picada. A tabela 10 apresenta os resultados deste ensaio demonstrando que o aço tratado à temperatura de tratamento térmico mais baixa (1050°C) possui uma temperatura crítica de picada inferior à dos aços tratados às restantes temperaturas de tratamento térmico.

Para além dos ensaios à corrosão segundo a norma G 48 – 03, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica de condução cíclica, tendo o material apresentado parâmetros de resistência à corrosão substancialmente melhores que os apresentados pelo aço EN 1.4362. Analisando a tabela 11, e conseqüentemente a resistência à corrosão entre as amostras do mesmo aço sujeitas a diferentes temperaturas de tratamento térmico, não é possível apresentar uma temperatura que possua uma resistência à corrosão de forma evidentemente superior. O potencial de picada é bastante semelhante, o potencial de repassivação também e a área do ciclo de histerese não varia suficientemente para que uma temperatura de tratamento térmico possa ser seleccionada.

Os ensaios de corrosão demonstraram que o comportamento do material tratado termicamente à temperatura de 1050°C é o pior das três temperaturas ensaiadas, subsistindo bastantes semelhanças na resistência à corrosão dos materiais tratados às temperaturas de 1090°C e 1130°C.

Foram executados ensaios de tracção com o intuito de conhecer o comportamento mecânico deste AID consoante a temperatura de tratamento térmico de solubilização do material. Os resultados apresentados na tabela 12 mostram um material cuja tensão limite convencional de proporcionalidade tem um pequeno aumento com a temperatura, mantendo a tensão de rotura para os materiais tratados termicamente às três temperaturas estudadas enquanto que a extensão após rotura sofre uma ligeira diminuição após tratamento térmico a 1130°C. Este comportamento pode associar-se ao aumento da fracção ferrítica com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

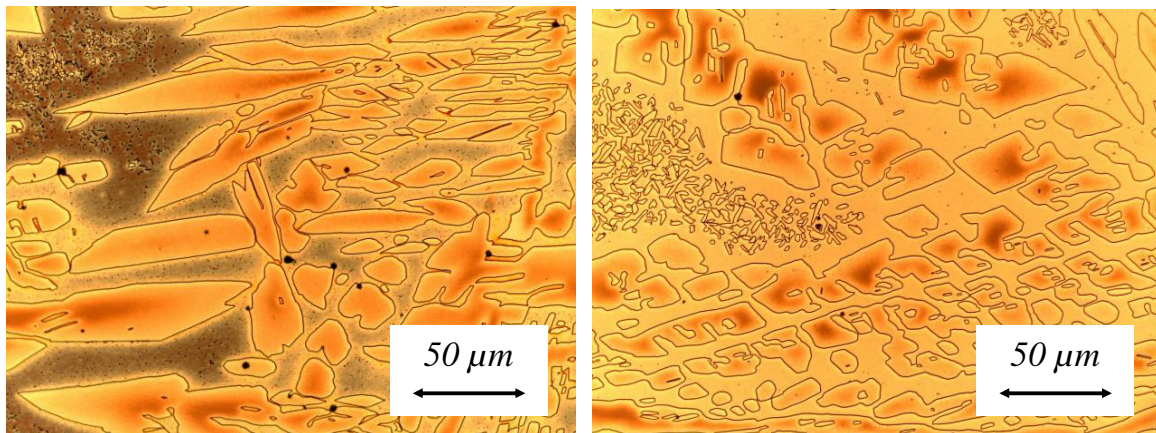
10.5. Apresentação dos resultados do aço 1.4517.09

10.5.1. Metalografia

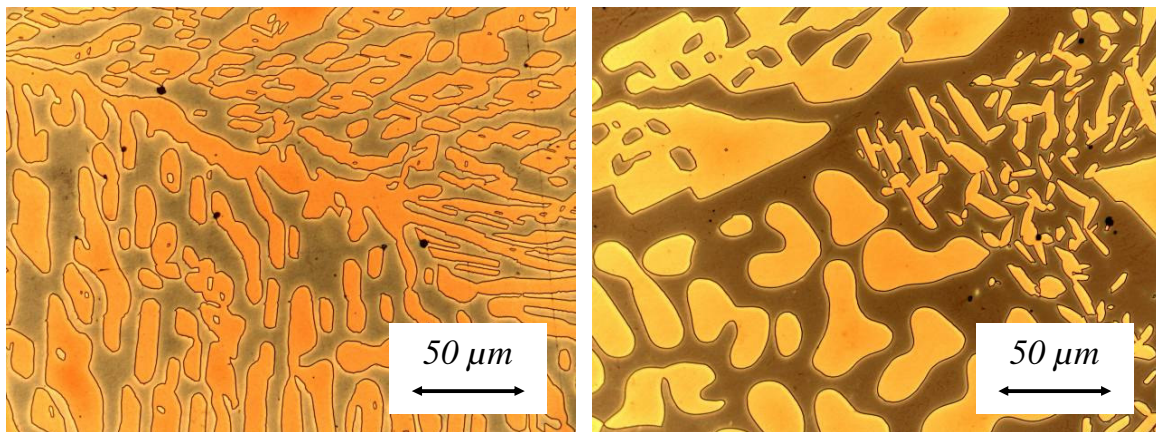
A análise metalográfica consistiu no estudo da microestrutura, da quantificação física, dureza e da análise química de cada fase presente no material.

10.5.1.1. Microestrutura

As propriedades de cada material encontram-se intimamente ligadas com a microestrutura que este possui. Nas figuras 37, 38, 39 e 40 apresentam-se as microestruturas do aço EN 1.4517.09.



Figuras 37 e 38 – Microestrutura do aço EN 1.4517.09 sem tratamento térmico (à esquerda), e ausência de fase sigma; com tratamento térmico a 1050°C (à direita). Com uma tonalidade mais clara afigura-se a austenite enquanto a ferrite surge com uma tonalidade mais escura



Figuras 39 e 40 – Microestruturas do aço EN 1.4517.09 com tratamento térmico de solubilização a 1090°C (à esquerda) e 1130°C (à direita). A austenite surge com uma tonalidade mais clara e a ferrite numa tonalidade mais escura

10.5.1.2. Quantificação física

A figura 41 apresenta o resultado da quantificação física do aço EN 1.4517.09.

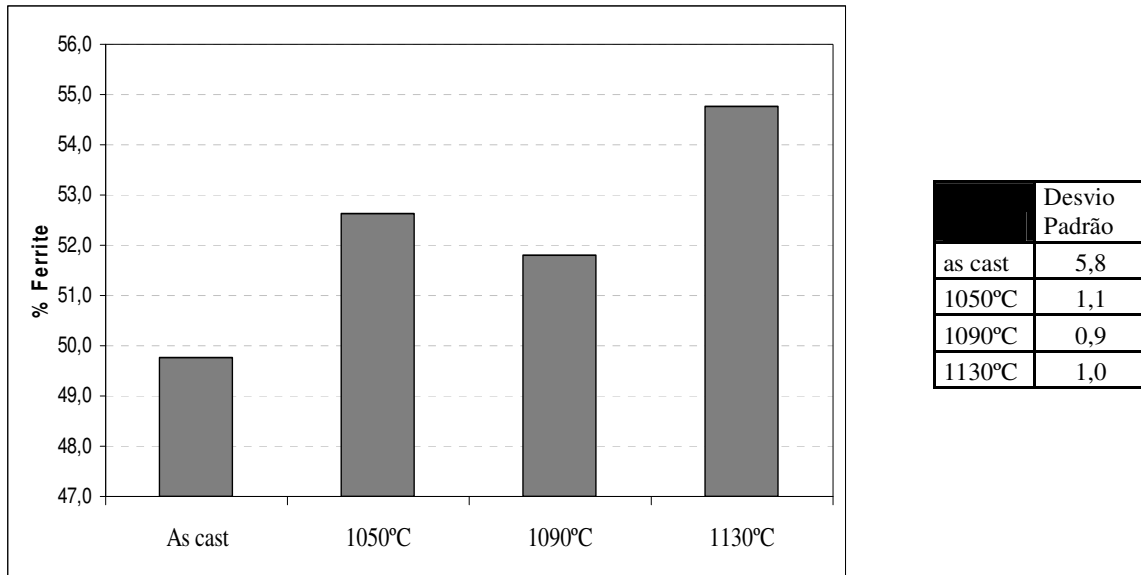


Figura 41 – Percentagem de ferrite medida no AID EN 1.4362 para diversas temperaturas de tratamento térmico de solubilização

10.5.1.3. Macro e Microdurezas

As figuras 42 e 43 apresentam a evolução da dureza do AID EN 1.4517.09 e das suas fases isoladamente com o aumento da temperatura de recozimento de solubilização.

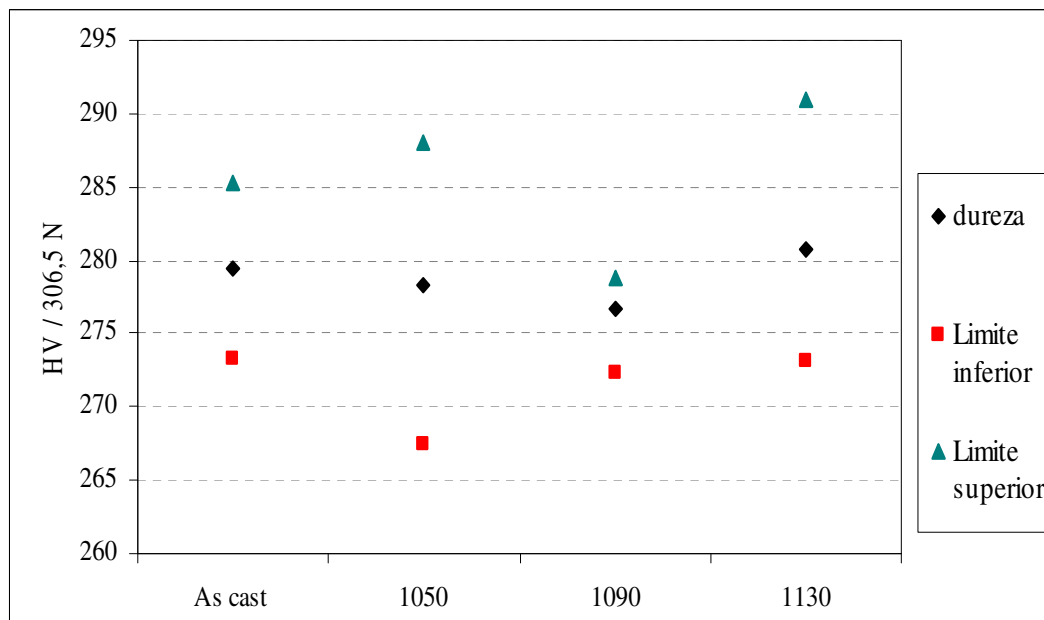
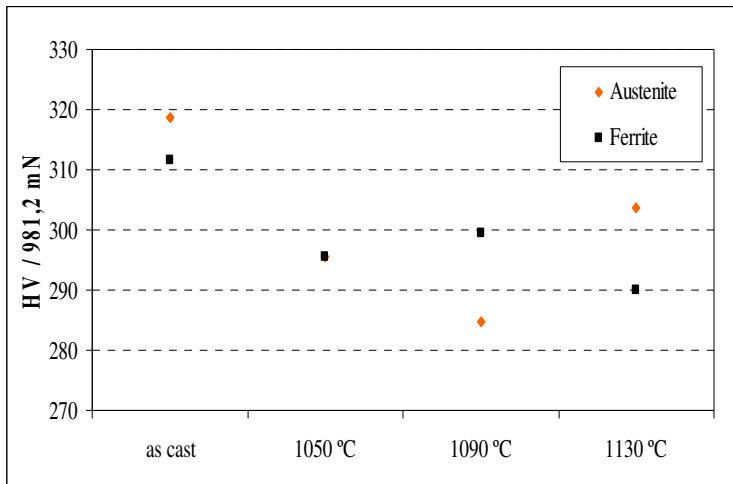


Figura 42 – Evolução da dureza do aço EN 1.4517.09 com a temperatura de solubilização. É visível a manutenção da dureza do aço com as quatro condições apresentadas.



	Desvio padrão (ferrite)	Desvio padrão (austenite)
as cast	16,5	15,5
1050°C	10,9	11,1
1090°C	6,0	4,9
1130°C	10,3	14,8

Figura 43 – Evolução da dureza de cada fase presente no aço EN 1.4517.09 com o aumento da temperatura de tratamento térmico de solubilização

10.5.1.4. Análise microestrutural e química através do microscópio electrónico de varrimento

O aço EN 1.4517.09 sujeito ao tratamento térmico de solubilização à temperatura de 1090°C, foi analisado do ponto de vista microestrutural e da composição química. As figuras 44 e 45 apresentam as fases constituintes do AID, a fase ϵ e mais pormenorizadamente uma inclusão.

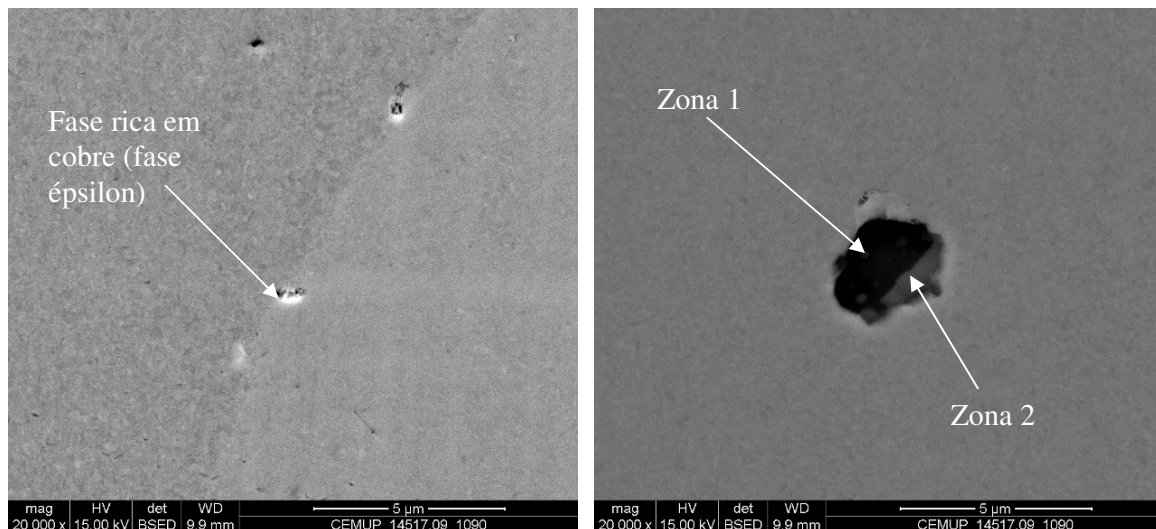


Figura 44 e 45 – A observação microestrutural realizada no microscópio electrónico de varrimento do AID EN 1.4517.09 mostrou a presença de uma fase secundária que surgia, com preponderância, nas fronteiras de fase e é visível na figura 44 (à esquerda). Na figura 45 (à direita) é possível observar uma inclusão deste material onde mais uma vez se podem observar duas tonalidades e consequentemente duas zonas distintas.

Tabela 13 – Composição química de cada fase e das inclusões encontradas no AID EN 1.4517.09 quando sujeito a um tratamento térmico a 1090°C.

	Austenite %	Ferrite %	Inclusões (zona 1) %	Inclusões (zona 2) %	Fase ϵ %
Crómio	23,6	28,4	8,8	16,8	16,0
Níquel	8,3	5,2	0,8	1,4	4,7
Molibdénio	3,0	4,6	-	-	-
Manganês	1,5	1,2	32,4	33,6	2,3
Oxigénio	-	-	28,3	17,2	2,7
Alumínio	-	-	0,73	1,9	0,1
Silício	0,9	1,1	17,3	4,3	0,7
Enxofre	-	-	2,0	13,0	1,0
Cobre	4,4	2,9	2,3	2,0	39,4

10.5.2. Ensaio de corrosão

10.5.2.1. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48 -03 (Método A)

O aço 1.4517.09 apresentou um excelente comportamento quando sujeito a este ensaio de corrosão, não possuindo picadas na superfície das amostras ensaiadas.

10.5.2.2. Ensaio de corrosão segundo a norma G 48 -03 (Método E)

Todos os ensaios de corrosão realizados até este ponto apresentaram um aço com elevada resistência à corrosão para todas as temperaturas de solubilização. A temperatura crítica de picada foi então estudada com o objectivo de diferenciar a resistência à corrosão consoante a temperatura de tratamento térmico.

Tabela 14 – Apresentação das temperaturas críticas de picada para o aço EN 1.4517.09, para as diversas temperaturas de tratamento térmico

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Temperatura máxima a que o material não apresenta picadas (°C)	Temperatura mínima a que o material apresenta picadas (°C)
1050°C	41	46
1090°C	46	51
1130°C	56	61

10.5.2.3. Ensaio de corrosão segundo a norma G 61 – 96

Para além dos ensaios à corrosão segundo a norma G 48 – 03, foram realizados ensaios cíclicos por polarização potenciodinâmica cujos resultados, depois de convenientemente tratados, deram origem a curvas de polarização. Apresenta-se uma delas como exemplo estando as restantes, para um estudo mais aprofundado, presentes no anexo B. A tabela 15 expõe os dados de interesse retirados das curvas de polarização.

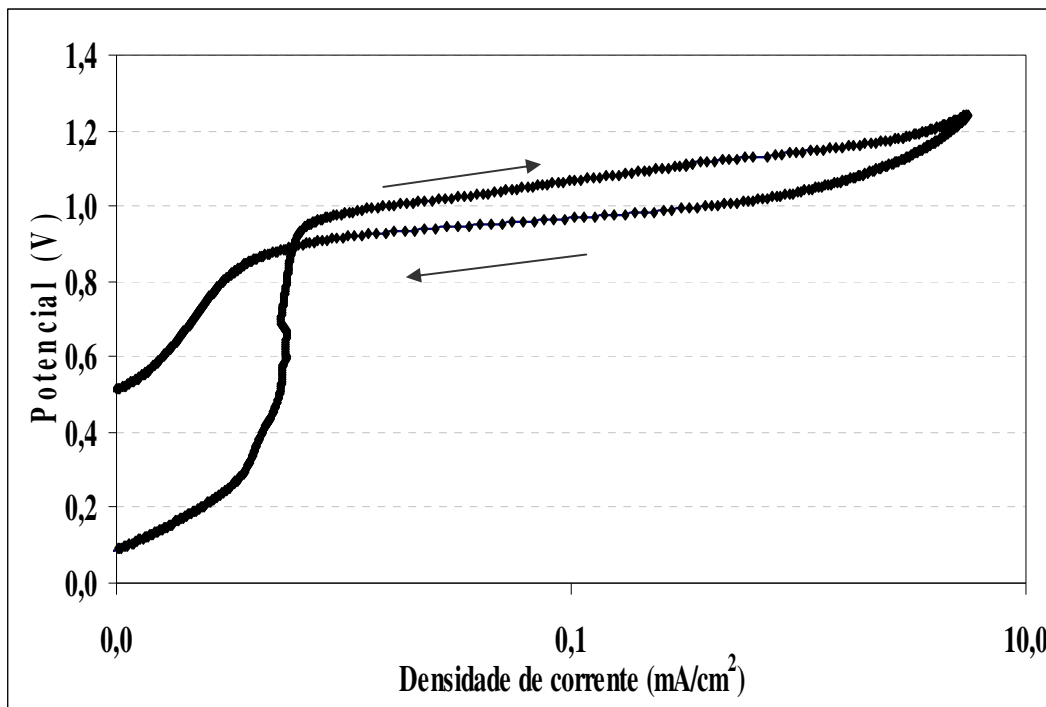


Figura 46 – Curva de polarização do aço 1.4517.09 tratado à temperatura de 1090°C (as setas indicam o sentido do varrimento).

Tabela 15 – Dados extraídos dos ensaios cíclicos de polarização potenciodinâmica segundo a norma G 61 – 96 para o aço EN 1.4517.09, sobre amostras dos aços sujeitos a tratamento térmico à temperatura de solubilização referida

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Potencial em circuito aberto (V)	Potencial de picada (V)	Potencial de repassivação (V)	Área do ciclo de histerese (mVA/cm ²)	Área do ciclo de histerese média (mVA/cm ²)
1050°C	-0,13	1,05	0,90	0,24	0,29
	-0,16	1,03	0,86	0,33	
1090°C	-0,13	0,99	0,76	0,25	0,27
	-0,13	1,04	0,89	0,30	
1130°C	0,05	1,02	0,63	0,20	0,28
	0,04	0,92	0,81	0,35	

10.5.3. Ensaio de Tracção

Do mesmo modo que os restantes AIDs em estudo, o EN 1.4517.09 foi sujeito à análise do seu comportamento mecânico quando sujeito a temperaturas de tratamento térmico de solubilização diferentes. Os resultados desse teste encontram-se na tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros resultantes do ensaio de tracção realizado ao aço EN 1.4517.09 após tratamento térmico de solubilização às temperaturas referidas.

i) Tensão limite convencional de proporcionalidade ($R_{0,2\%}$)

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Tensão limite convencional de proporcionalidade $R_{0,2\%}$ (MPa)	Desvio Padrão	Valor mínimo / máximo
1050°C	468		460 / 478
1090°C	493	26,4	
1130°C	488		481 / 502

ii) Tensão de rotura

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Tensão de rotura (MPa)	Desvio Padrão	Valor mínimo /máximo
1050°C	826		793 / 848
1090°C	782	21,6	
1130°C	840		831 / 845

iii) Extensão após rotura

Temperatura de tratamento térmico de solubilização	Extensão após rotura (%)	Desvio Padrão	Valor mínimo /máximo
1050°C	21		21 /22
1090°C	31	31,3	
1130°C	35		34 / 35

10.6. Discussão de resultados do aço EN 1.4517.09

O aço EN 1.4517.09 enquadra-se no grupo do aço EN 1.4517, diferenciando-se por pequenas alterações na composição química que geram um aumento no valor do PREN para valores superiores a 41, designando-se como um aço inoxidável super duplex. Elementos como o azoto, o molibdénio e o níquel são utilizados em teores mais elevados, sendo de referir o aumento do azoto para próximo do dobro da percentagem existente no aço EN 1.4517. Estas alterações têm repercussões sobre as características do material, desde logo na microestrutura do AID. Neste aço não foi detectada a presença de fase sigma, nem mesmo nas amostras as cast, devendo-se este facto aos altos teores de azoto que dificultam a formação de fases secundárias. Paralelamente ao aumento do azoto ocorre o aumento do molibdénio que facilita a formação de fases secundárias. O efeito do azoto é mais intenso na oposição à formação de fases secundárias do que o efeito do molibdénio na promoção da sua formação.

A evolução da microestrutura com o aumento da temperatura de tratamento térmico é semelhante à observada nos restantes aços estudados, ou seja, ocorre o arredondamento das partículas da fase austenítica com o aumento da temperatura de solubilização utilizada. A quantificação fásica aproxima-se dos 50% de ferrite e 50% de austenite, variando entre ao 50% (nas amostras as cast) e os 55% de ferrite (nas amostras tratadas a 1130°C).

A macrodureza do AID 1.4517.09 mantém-se constante na ordem dos 280 HV, não sendo notórias grandes alterações com o aumento da temperatura do tratamento térmico. A análise da dureza de cada fase expôs valores próximos entre ambas para cada temperatura de solubilização estudada.

Os estudos da microestrutura e da composição química de cada fase, assim como das inclusões presentes no material, evidenciaram a presença de um precipitado que surge preferencialmente na fronteira de fase; a análise química comprovou tratar-se de uma fase rica em cobre. A figura 44 apresenta esta fase e na tabela 13 é visível a sua composição química. Devido aos elevados teores de cobre é possível afirmar-se que se trata da fase epsilon; esta fase precipita devido à diminuição da solubilidade na ferrite com o arrefecimento, para AID com teores de cobre acima dos 2%. A análise química realizada às inclusões demonstrou a presença de duas zonas distintas na mesma partícula. A zona 1 apresenta uma constituição à base de oxigénio, manganês e silício e indica a presença de óxidos de silício e manganês. A zona 2 apresenta uma constituição à base de oxigénio, manganês crómio e enxofre, indicando a presença de óxidos de manganês e possivelmente sulfuretos de manganês. A presença de crómio ocorre por contaminação do metal envolvente.

O ensaio de corrosão segundo a norma G 48 – 03 não forneceu dados distintivos pois não foram encontradas picadas na superfície deste material após tratamento térmico às temperaturas de solubilização ensaiadas. Deste modo foi determinada a temperatura crítica de picada do aço EN 1.4517.09 como forma de seriar a resistência à corrosão, consoante a temperatura do tratamento térmico. Como é possível verificar através da tabela 14, a temperatura crítica de picada sobe com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Tendo em conta as temperaturas de recozimento de solubilização ensaiadas, a que induz um melhor comportamento na resistência à corrosão corresponde aos 1130°C, o que confirma as indicações presentes na norma NP EN 10283 de 2000 que indica 1120°C a 1150°C como melhor intervalo para tratamento térmico de solubilização. Comparativamente ao aço EN 1.4517, este aço possui valores de CPT mais elevadas, com especial incidência nas temperaturas de recozimento de solubilização mais elevadas. Esta melhoria deve-se ao

aumento dos teores de azoto e molibdénio que possuem a capacidade de subir a temperatura crítica de picada.

Os ensaios de corrosão segundo a norma G 61 – 98 apresentaram um material com uma elevada resistência à corrosão independentemente da temperatura de solubilização, como se pode verificar na tabela 15. A área do ciclo de histerese, o potencial de repassivação e o potencial de picada não sofrem alterações significativas com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Possuindo um elevado potencial de picada, o início deste tipo de corrosão é dificultado e possuindo um potencial de protecção elevado, o material facilmente forma novamente a camada inoxidável. Este aço apresenta como especial diferença relativamente ao aço EN 1.4517 o elevado potencial de protecção, o que denota facilidade na nova formação do filme protector.

Os ensaios à tracção denotaram a manutenção da resistência mecânica e o aumento da ductilidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A tensão limite convencional de proporcionalidade e a tensão de rotura mantêm-se constantes, independentemente da temperatura de tratamento térmico de solubilização.

11. Conclusões

- O aço EN 1.4362 com tratamento térmico de solubilização a 1130°C apresentou melhorias na resistência à corrosão por picada relativamente ao material tratado termicamente às restantes temperaturas estudadas. A área do ciclo de histerese avaliada neste material tratado a 1130°C (obtida no ensaio cíclico de polarização potenciodinâmica G 61) é bastante inferior à apresentada pelos materiais tratados às restantes temperaturas e o potencial de picada é ligeiramente superior.

- Os ensaios de tracção realizados a este aço demonstraram um aumento da tensão de proporcionalidade a 0,2% à medida que a temperatura de recozimento de solubilização subia. Este efeito deveu-se ao aumento da percentagem de ferrite presente no material com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

- Para o aço EN 1.4362, 1130°C é a melhor temperatura de recozimento de solubilização pelos motivos mencionados nos itens anteriores.

- Para o aço EN 1.4517 tratado às temperaturas de 1090°C e 1130°C a resistência à corrosão é semelhante com base nos resultados do ensaio de corrosão por imersão em solução de cloreto de ferro (método E do ensaio G 48 - 03), e para o material tratado termicamente à temperatura de 1050°C é inferior.

- A tensão de proporcionalidade a 0,2% e a extensão após rotura apresentam valores máximos para o aço EN 1.4517 nos materiais tratados termicamente a 1090°C.
- A melhor temperatura de recozimento de solubilização para o aço EN 1.4517 é 1090°C pelas razões mencionadas nos dois itens anteriores.
- Os resultados da aplicação do método E do ensaio G 48-03 ao aço EN 1.4517.09 revelaram um aumento da resistência à corrosão com o aumento da temperatura de recozimento de solubilização. Das temperaturas de solubilização estudadas, a melhor temperatura de tratamento térmico de solubilização é 1130°C.
- A resistência mecânica do aço EN 1.4517.09 manteve-se constante independentemente da temperatura de recozimento de solubilização do material.
- A temperatura de recozimento de solubilização mais indicada para o tratamento térmico do aço EN 1.4517.09 é 1130°C, pois apresenta melhor resistência à corrosão e mecânica.
- Os AID ensaiados foram ordenados por ordem crescente de resistência à corrosão por picada com base nos resultados dos ensaios à corrosão realizados, tendo sido obtida a seguinte seriação: EN 1.4362, EN 1.4517 e EN 1.4517.09; verifica-se que esta seriação coincide com o aumento dos valores do PREN dos aços estudados.

12. Bibliografia

- [1] - I. Molybdenum Association, Practical guideline for the fabrication of duplex of stainless steels, 2001.
- [2] – K. C. Bendall, Duplex stainless steels in the pulp and paper industry, in: Anti-Corrosion Methods and Materials, vol 44, 1997, pp. 170-174.
- [3] – H. Santos, J. Leal, Aços vazados inoxidáveis duplex - Evolução e qualidade, in: Revista da associação portuguesa de fundição, vol 235, 2004.
- [4] – The materials information society, Stainless steels, ASM specialty handbook, 1994.
- [5] – S.-T. Kim, High-grade duplex stainless steel with much suppressed formation of intermetallic phases and having an excellent corrosion resistance, embrittlement resistance and hot workability, 2002.
- [6] – H.Hanninem, J.Romu, R.LLola, J.Tervo, A.Laitinen, Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties, in: Journal of Materials Processing Technology vol 117, 2001, pp. 424-430.

- [7] – S. T. Russell, C. D. Lundin, The development of qualification standards for cast duplex stainless steel, Materials science and Engineering, in: University of Tennessee, Knoxville, 2005.
- [8] – C. A. Penhalber, Influência dos parâmetros térmicos durante a solidificação na formação da microestrutura do aço inoxidável austeníticos AISI 304, in: Universidade São Francisco.
- [9] – M. S. S. Tavares, V. F. Pardal, J. M. Cindra, J. M. Fonseca, Influence of the microstructure on the toughness of a duplex stainless steel UNS S31803, in: Departamento de Engenharia Mecânica, PGMEC, 2004.
- [10] - L. E. Oiye, Microdureza de Fase Sigma em Aço Inoxidável Duplex SAF 2205, Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI, Departamento de Engenharia Mecânica – FEI, 2003.
- [11] - T. A. Palmer, W. J. Elmer, S. S. Babu, E. D. Specht, Direct Observations of Sigma Phase and Dissolution in 2205 Duplex Stainless Steel, in: L. L. N. Laboratory 2005
- [12] – M. Martins, Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A 890M Grau 6A, in: Tese de Doutorado, Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (Eds.), 2006.
- [13] – O. Smuch, Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels, Department of Materials Science and Engineering, Division of Ceramics, in: Royal Institute of Technology
- [14] – M. Senatore, L. Finzetto, E. Perea, Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os aços inoxidáveis AISI 304L/316L, in: Sandvick technology
- [15] – T. H. Chen, K.L.Weng, Yang, The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel, in: I. o. M. S. a. Engineering, N. T. University (Eds.).
- [16] – W. F. Smith, Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, in: McGraw-Hill (Ed.) 1998.
- [17] – ASM Handbook, ASM International, Corrosion, volume 13, 9th edition, 1992
- [18] – Z. Cvijovic, G. Radenkovic, Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel, in: F. o. T. a. M. o. Belgrade, U. o. N. Faculty Of Mechanical Engineering (Eds.), 2006.
- [19] – K. R. Trethewey, J. Chamberlain, Corrosion for science and Engineering, Longman, 1995
- [20] – M. Hubbell, C. Price, R. Heidersbach., “Crevice and Pitting Tests for Stainless Steels: A comparison of Short-Term Tests with longer exposures” Laboratory Corrosion Tests and

Standards, ASTM STP 866, G.S. Haynes and Baboin, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1985, pp.324-336

[21] – R. Baboian, G. S. Haynes., “Cyclic Polarization Measurement – Experimental Procedure and Evaluation of Test Data”, Electrochemical Corrosion Testing. ASTM STP 727, Florian Mansfeld Ugo Bertocci, Eds., American Society for Testing and Materials, 1981, pp. 274-282

[22] – E. E. Stansbury, R. A. Buchenan, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, T. M. I. Society (Ed.) ASTM International, 2000

[23] – J. Leal, L. Ribeiro, M. F. Vieira, H. Santos, Avaliação da susceptibilidade à corrosão por picada de um aço inoxidável duplex vazado, em diferentes estados microestruturais, Departamento de Metalurgia e Materiais, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2006

[24] – P. E. Arnvig, A. D. Bisgård, Determining the Potential Independent Critical Pitting Temperature (CPT) by a Potentiostatic Method Using the Avesta Cell, in: R. D. Avesta Sheffield AB (Ed.) Avesta.

[25] – F. Neessen, P. Bandsma, F. Smitweld, F. Eindhoven, Tankers – A Composition in Duplex Stainless, Welding Inovation, Vol XVIII, N° 3, 2001

[26] – H. Sieurin, Fracture toughness properties of duplex stainless steels, in: Department of Materials Science a. Engineering (Ed.) Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006.

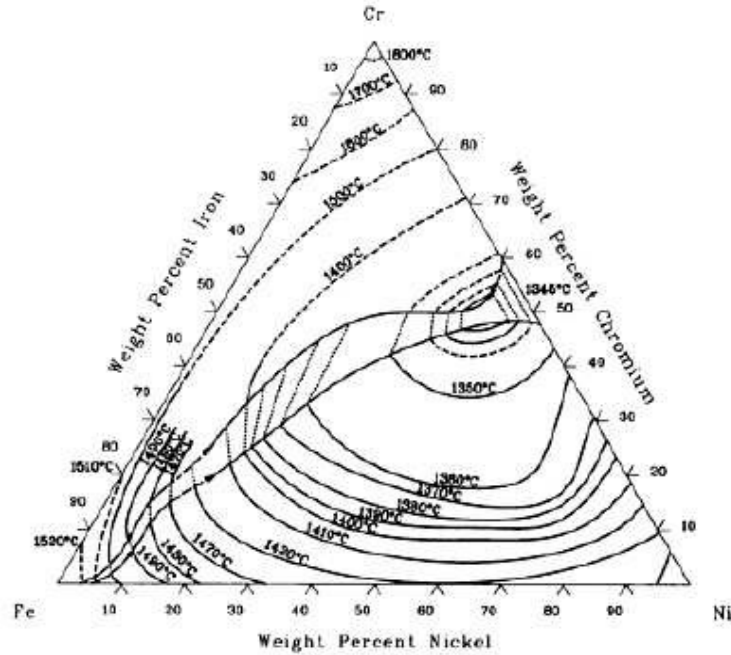
[27] – ASTM G 61-98 (2003) E1, “Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys”

[28] – ASTM G 48 – 03, “Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferritic chloride solution”

[29] - P. Cunat, Steel properties for structural automotive applications, in: Euroinox (Ed.) The European Stainless Steel Development Association, 2000.

13.Anexos

13.1. Anexo A – Secções do diagrama ternário Fe-Cr-Ni



Cr-Fe-Ni solidus projection [88Ray 60].

Figura 1 – Diagrama ternário de solidus Fe-Cr-Ni [7]

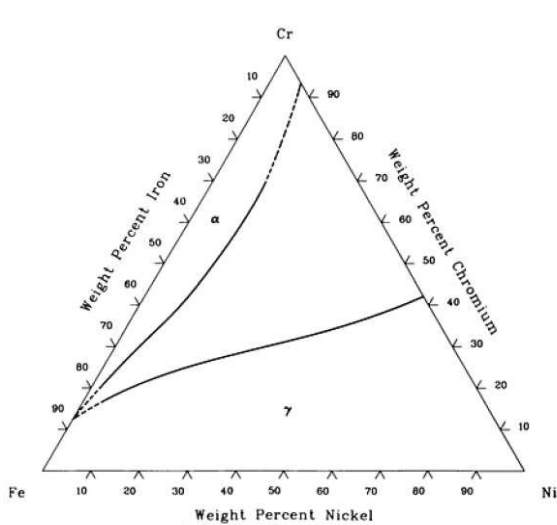


Figura 2 - Diagramas ternários Crómio–Ferro Níquel para a temperatura de 1000°C

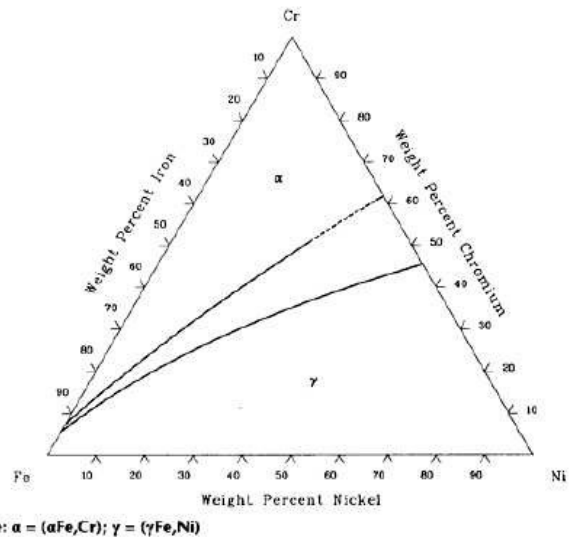
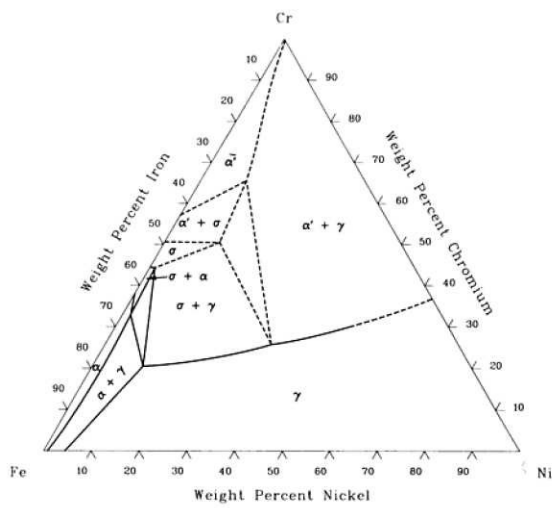
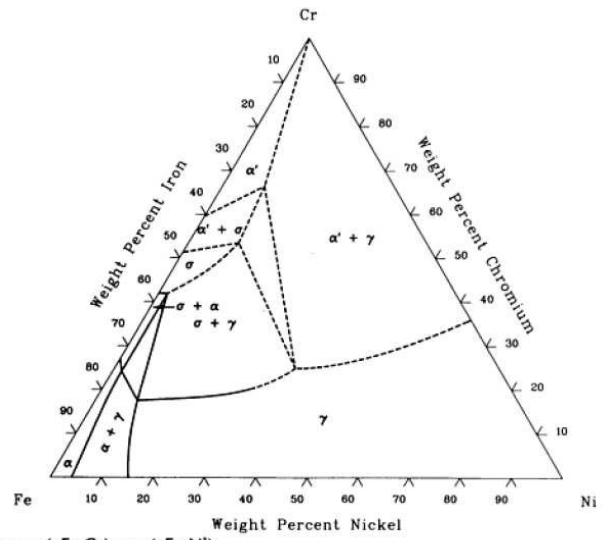


Figura 3 - Diagramas ternários Crómio–Ferro Níquel para a temperatura de 1300°C



Note: $\alpha = (\alpha\text{Fe,Cr})$; $\gamma = (\gamma\text{Fe,Ni})$

Figura 4 - Diagramas ternários Crômio-Ferro-Níquel para a temperatura de 800°C



Note: $\alpha = (\alpha\text{Fe,Cr})$; $\gamma = (\gamma\text{Fe,Ni})$

Figura 5- Diagramas ternários Crômio-Ferro-Níquel para a temperatura de 650°C

13.2. Anexo B – Curvas de polarização

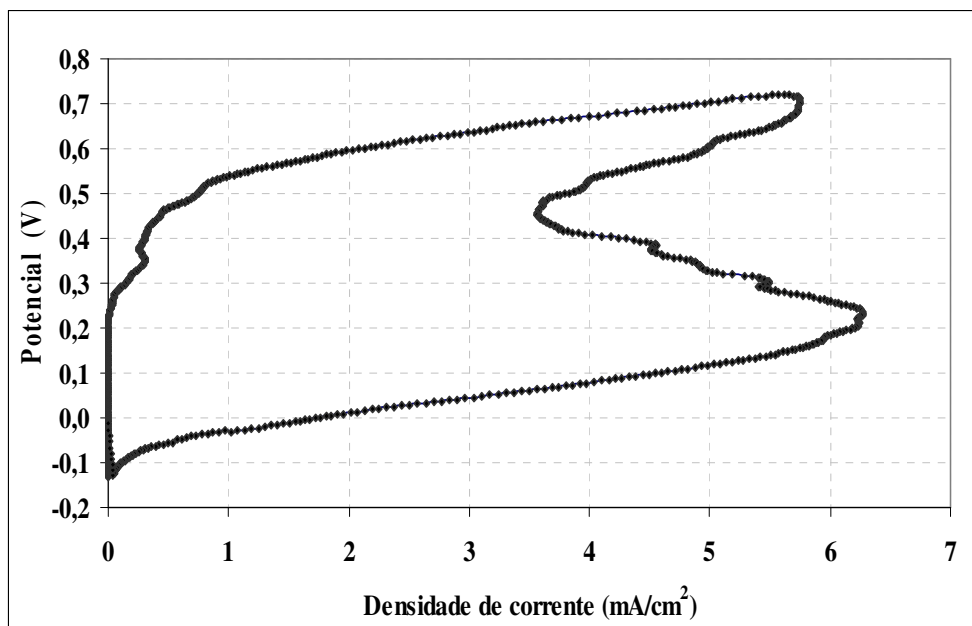


Figura 1 – Curva de polarização do aço EN 1.4362 tratado termicamente à temperatura de 1050°C

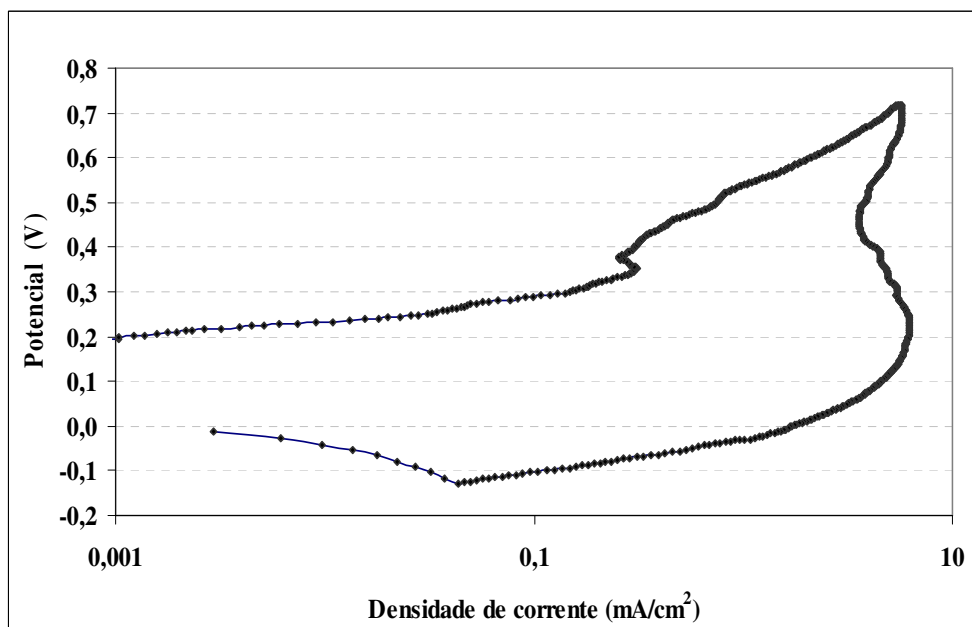


Figura 2 – Curva de polarização do aço EN 1.4362, tratado termicamente à temperatura de 1050°C

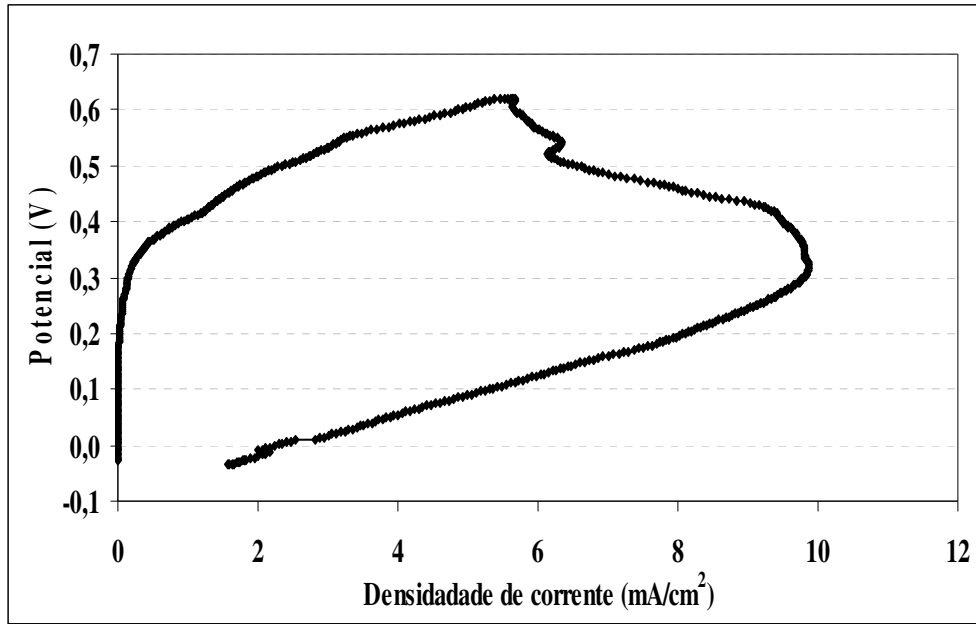


Figura 3 – Curva de polarização do aço EN 1.4362 tratado termicamente à temperatura de 1050°C

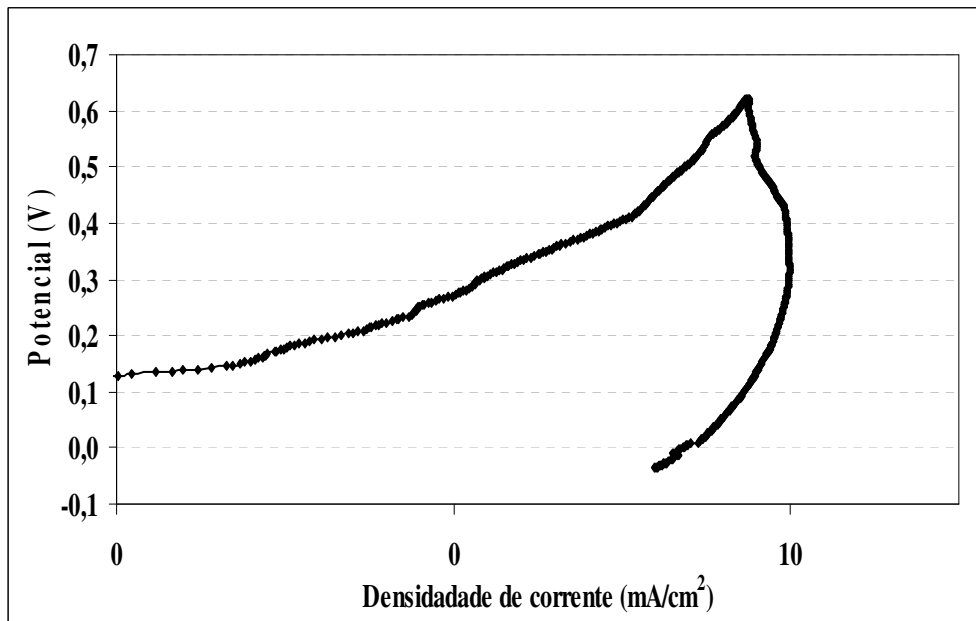


Figura 4 – Curva de polarização do aço EN 1.4362, tratado termicamente à temperatura de 1050°C

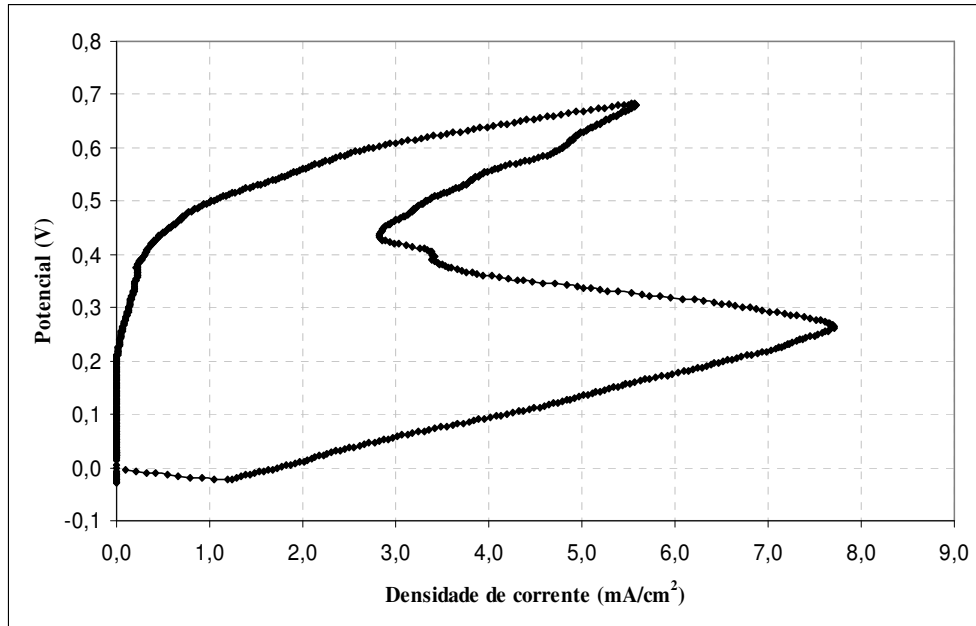


Figura 5 – Curva de polarização do aço EN 1.4362 tratado termicamente à temperatura de 1090°C

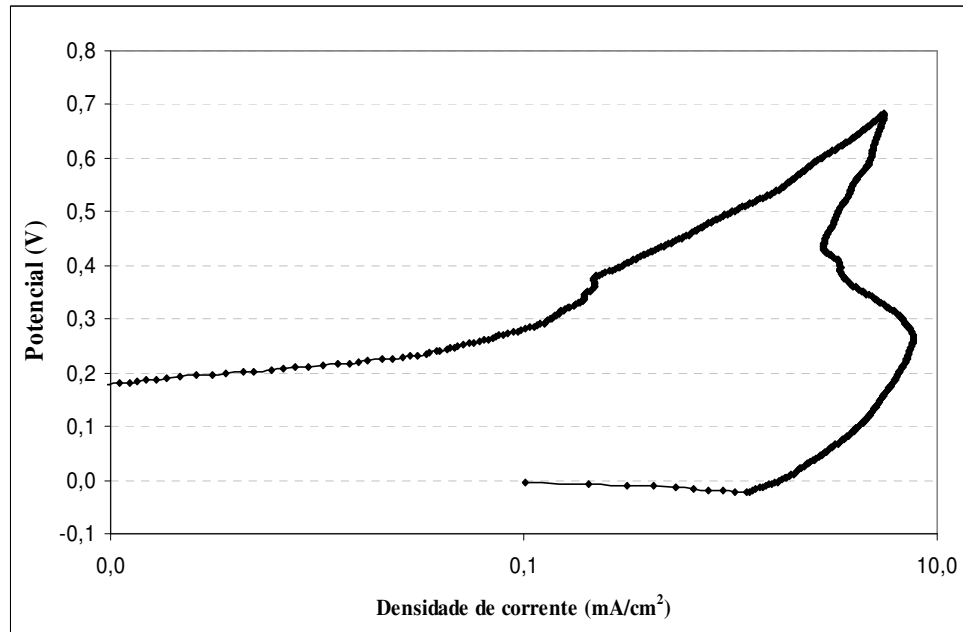


Figura 6 – Curva de polarização do aço EN 1.4362, tratado termicamente à temperatura de 1090°C

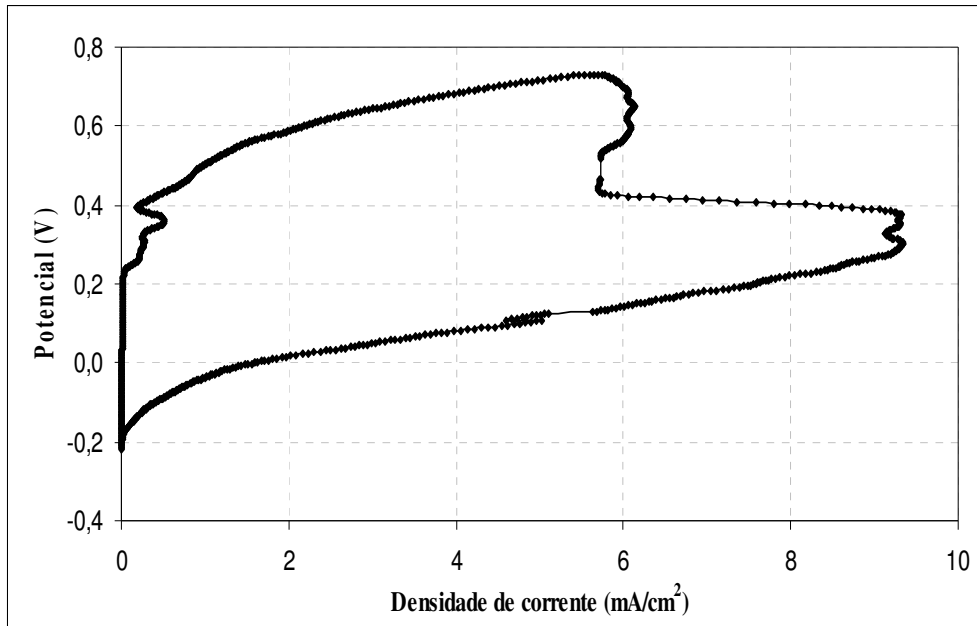


Figura 7 – Curva de polarização do aço EN 1.4362 tratado termicamente à temperatura de 1090°C (amostra 2)

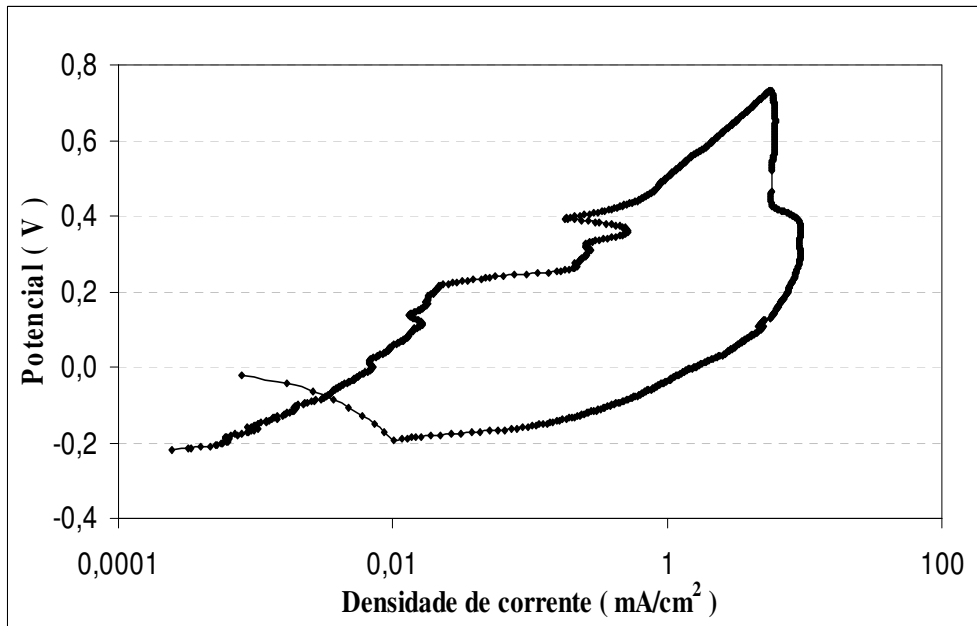


Figura 8 – Curva de polarização do aço EN 1.4362 tratado termicamente à temperatura de 1090°C

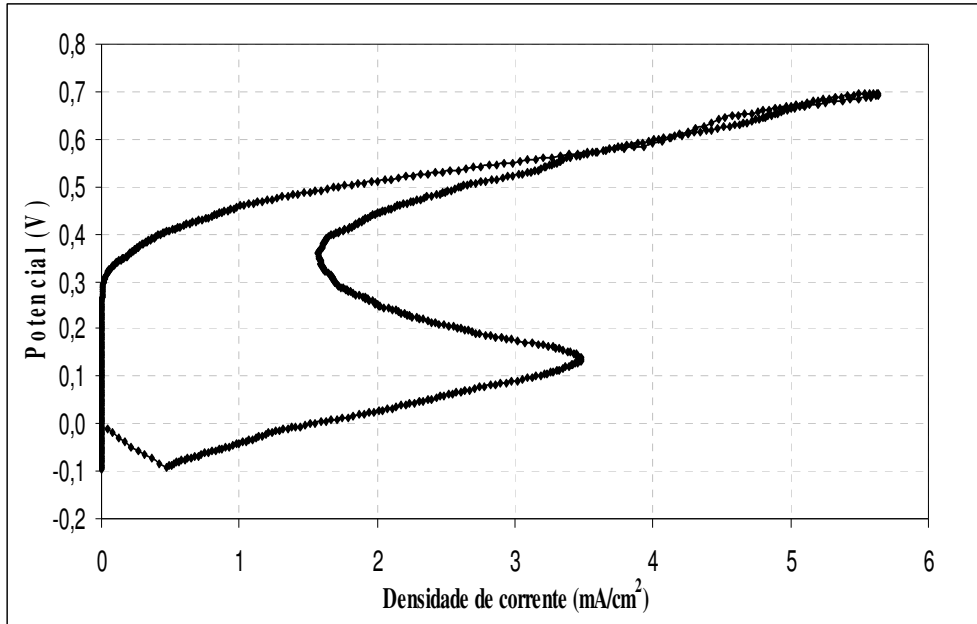


Figura 9 – Curva de polarização do aço EN 1.4362 tratado termicamente à temperatura de 1130°C (amostra 1)

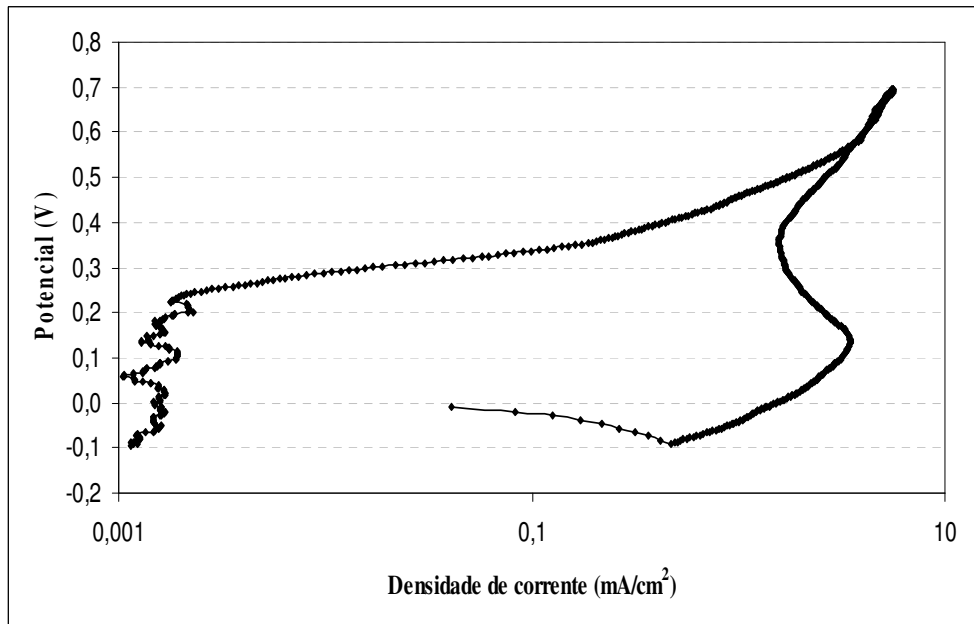


Figura 10 – Curva de polarização do aço EN 1.4362, tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

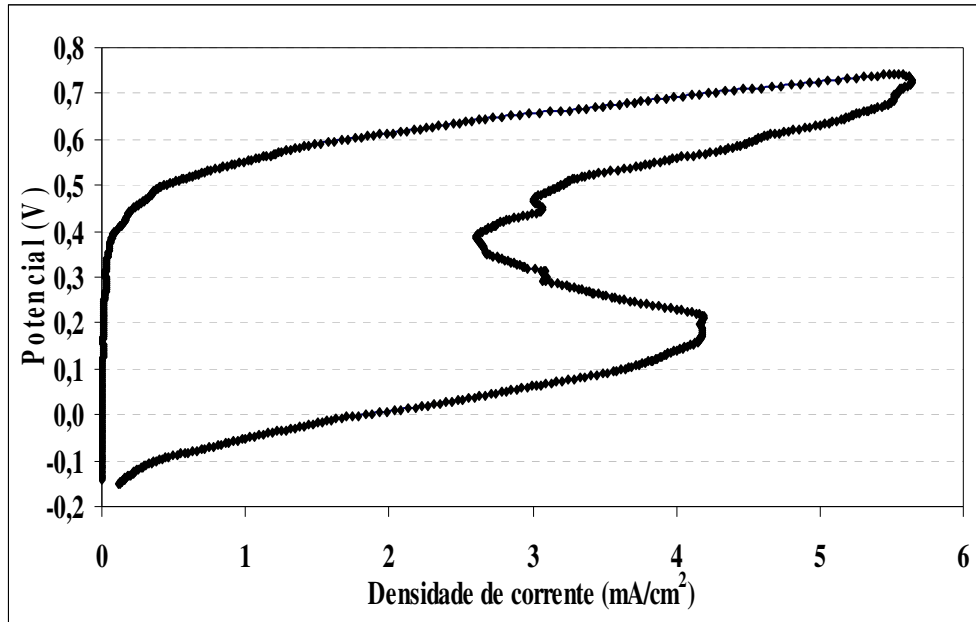


Figura 11 – Curva de polarização do aço EN 1.4362 tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

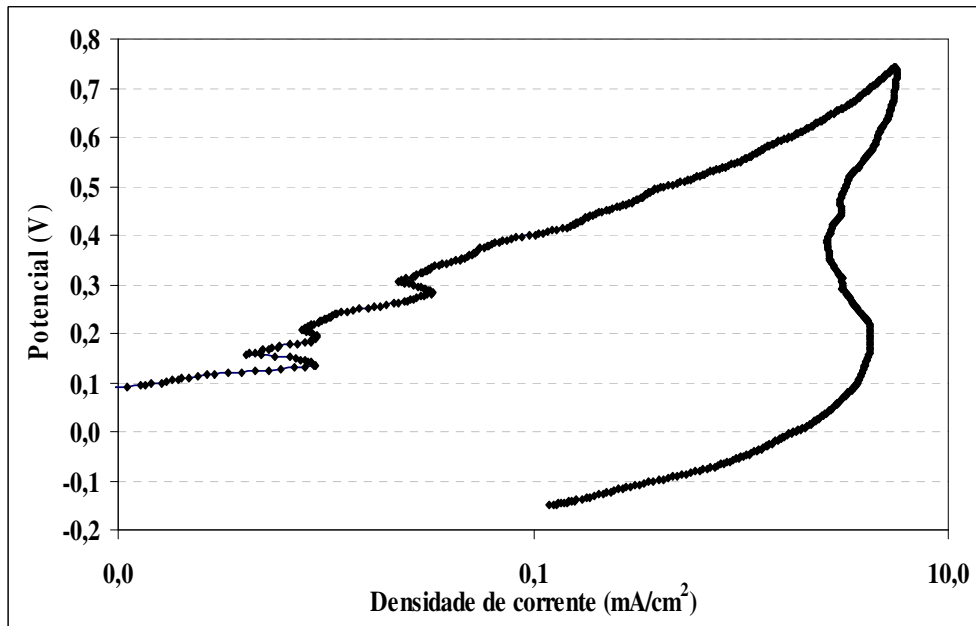


Figura 12 – Curva de polarização do aço EN 1.4362, tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

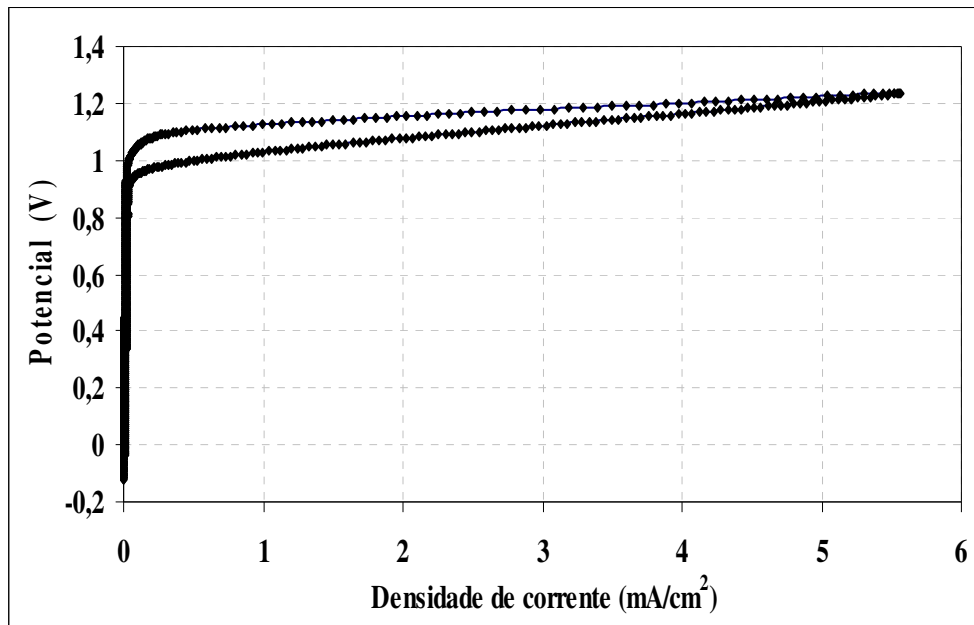


Figura 13 – Curva de polarização do aço EN 1.4517 tratado termicamente à temperatura de 1050°C.

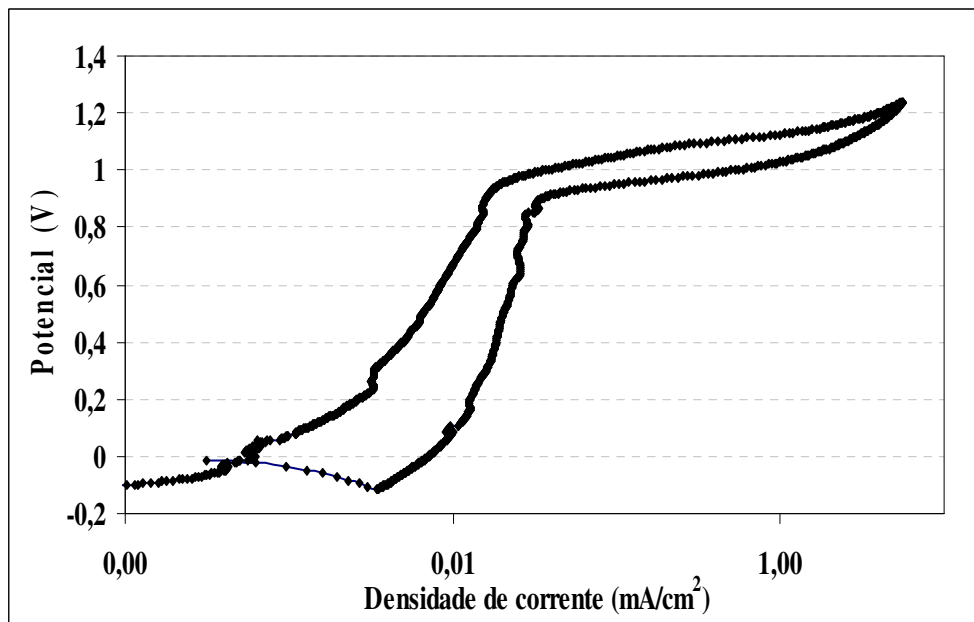


Figura 14 – Curva de polarização do aço EN 1.4517, tratado termicamente à temperatura de 1050°C.

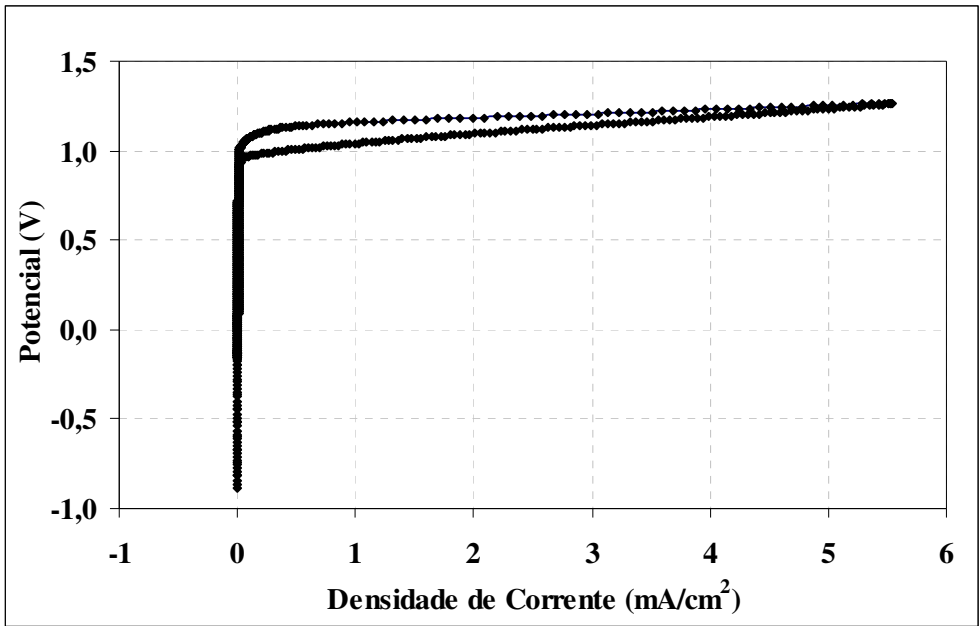


Figura 15 – Curva de polarização do aço EN 1.4517 tratado termicamente à temperatura de 1090°C.

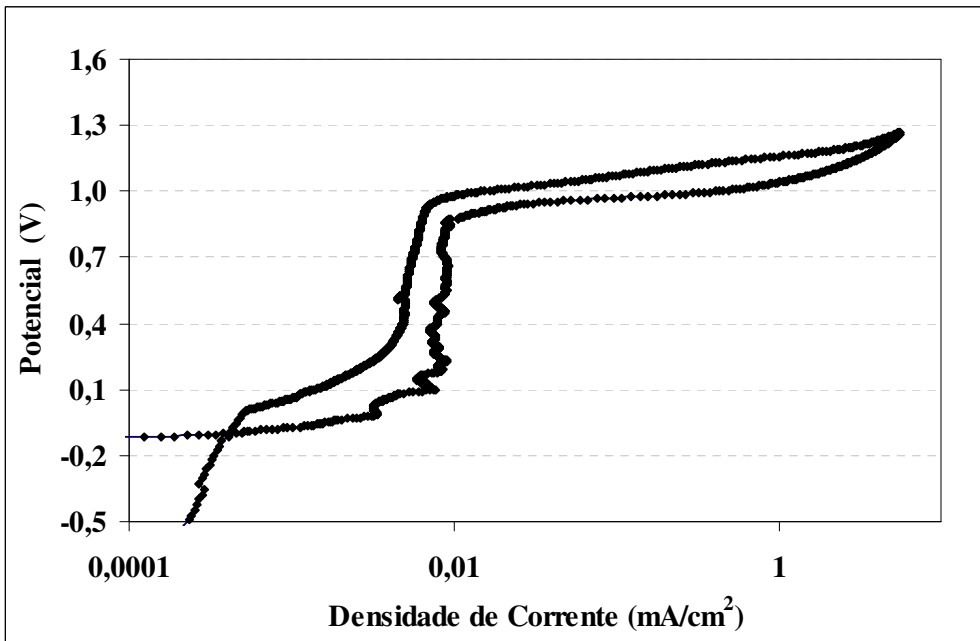


Figura 16 – Curva de polarização do aço EN 1.4517, tratado termicamente à temperatura de 1090°C (amostra 1).

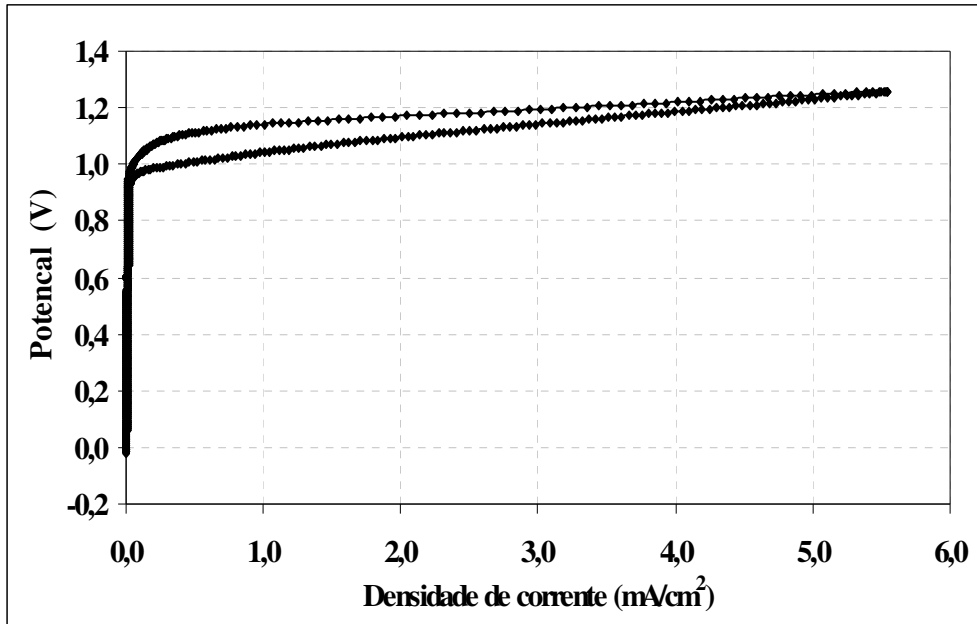


Figura 17 – Curva de polarização do aço EN 1.4517 tratado termicamente à temperatura de 1090°C.

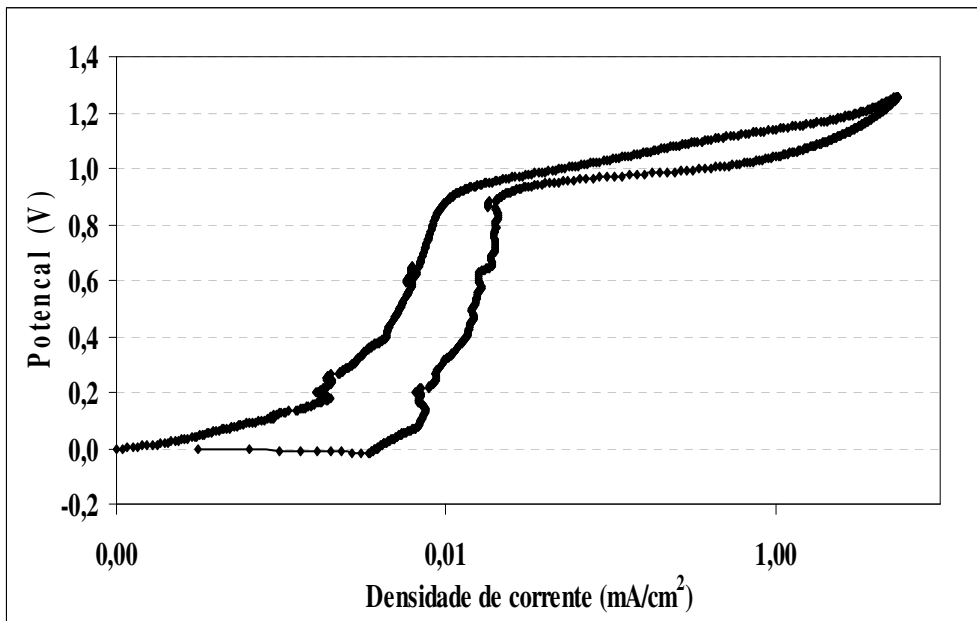


Figura 18 – Curva de polarização do aço EN 1.4517, tratado termicamente à temperatura de 1090°C.

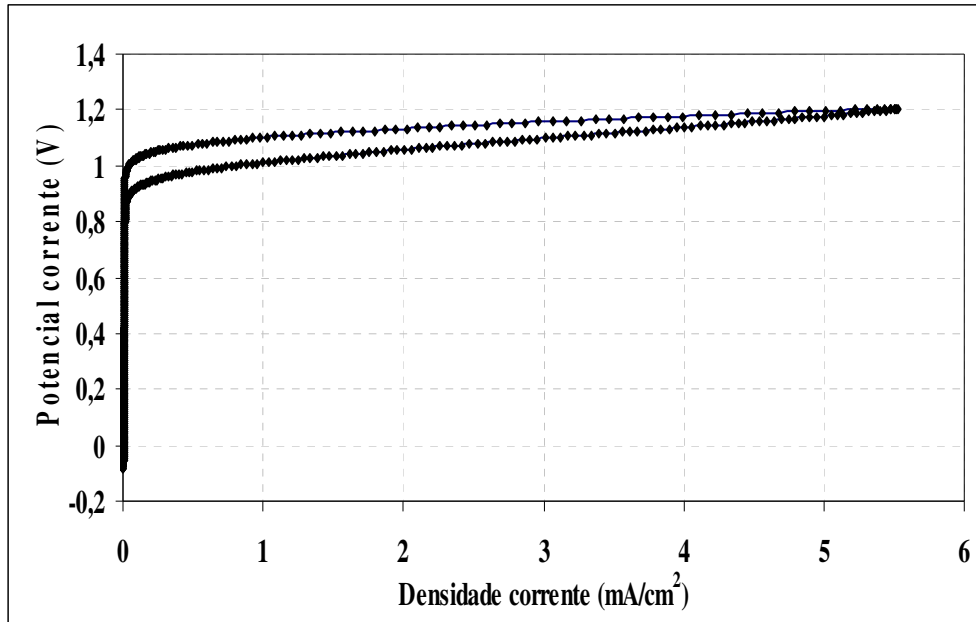


Figura 19 – Curva de polarização do aço EN 1.4517 tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

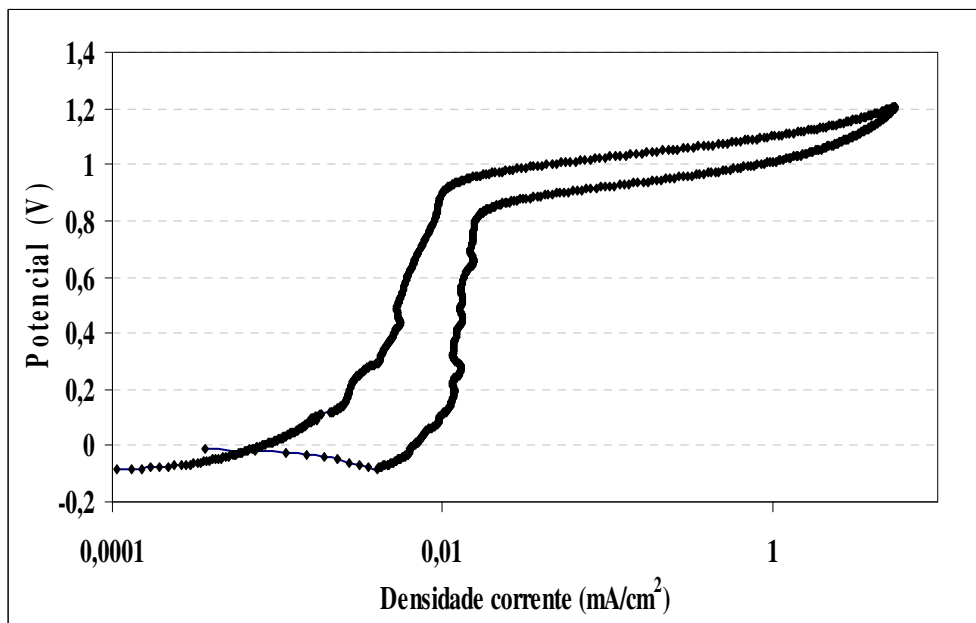


Figura 20 – Curva de polarização do aço EN 1.4517, tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

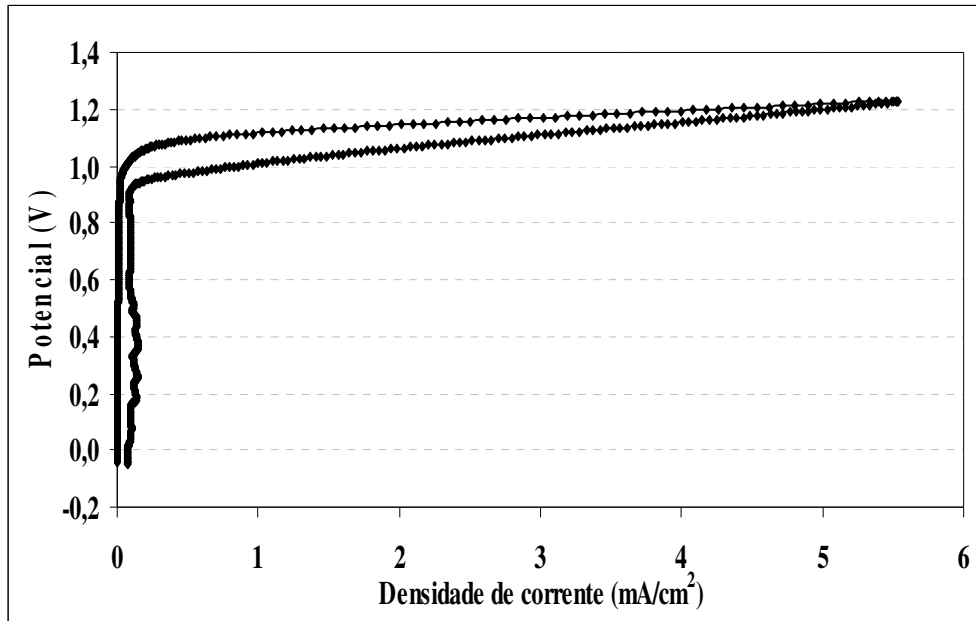


Figura 21 – Curva de polarização do aço EN 1.4517 tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

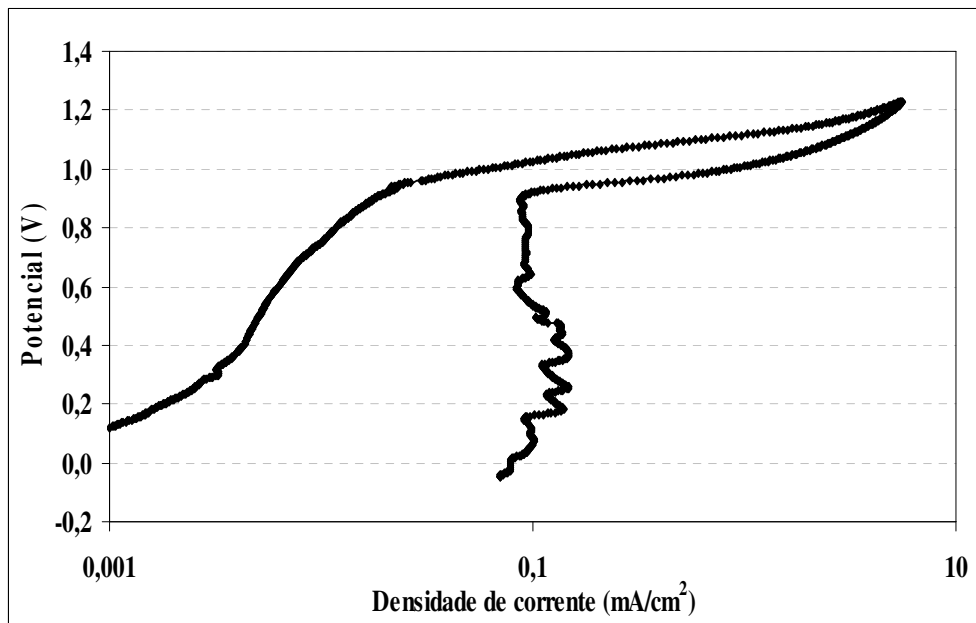


Figura 22 – Curva de polarização do aço EN 1.4517 tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

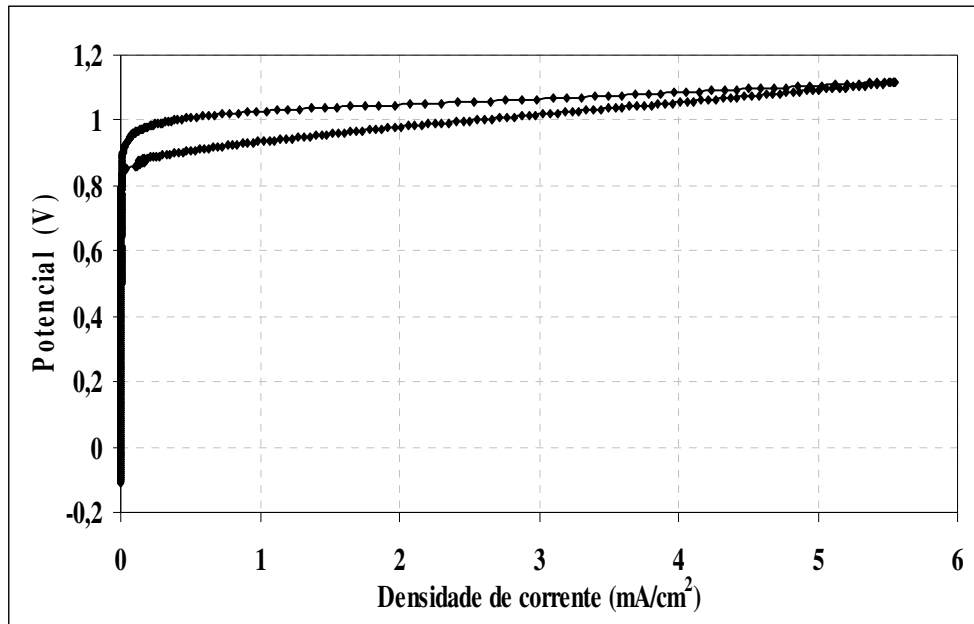


Figura 23 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09, tratado termicamente à temperatura de 1050°C.

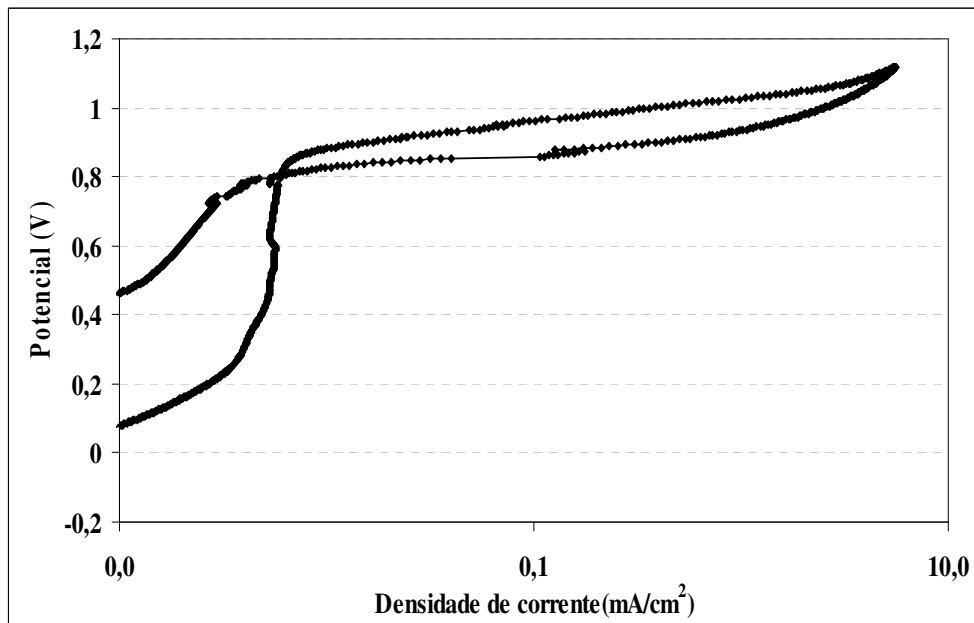


Figura 24 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09, tratado termicamente à temperatura de 1050°C.

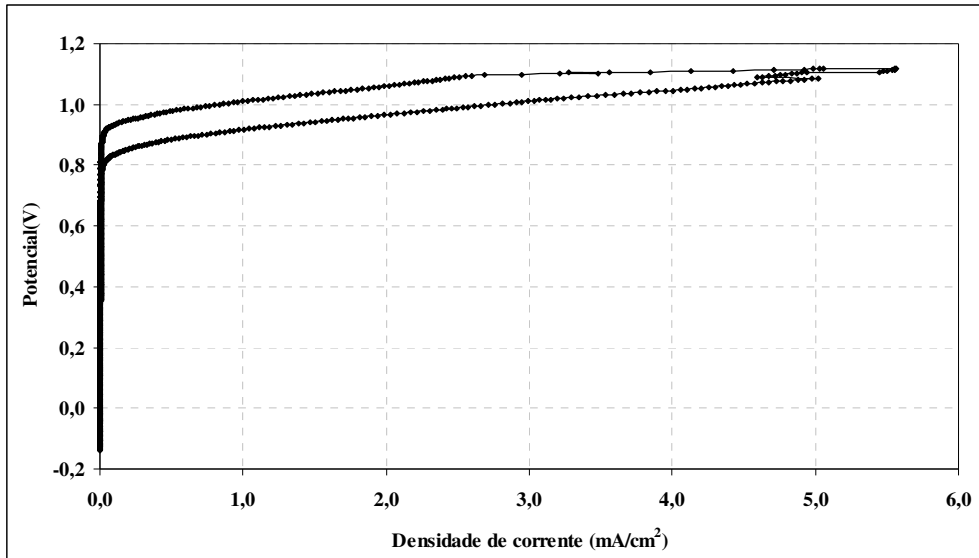


Figura 25 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09 tratado termicamente à temperatura de 1050°C.

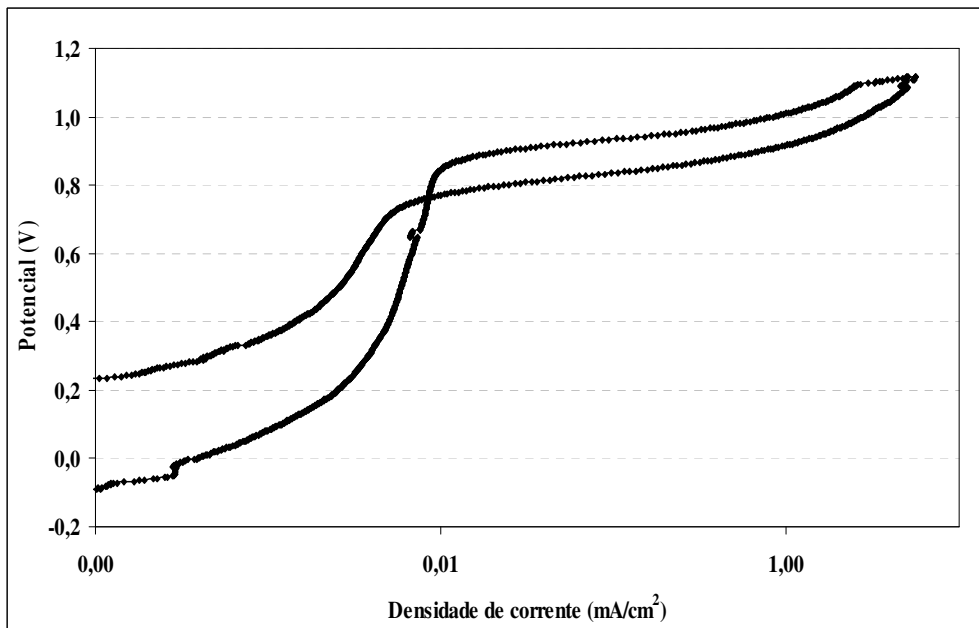


Figura 26 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09, tratado termicamente à temperatura de 1050°C.

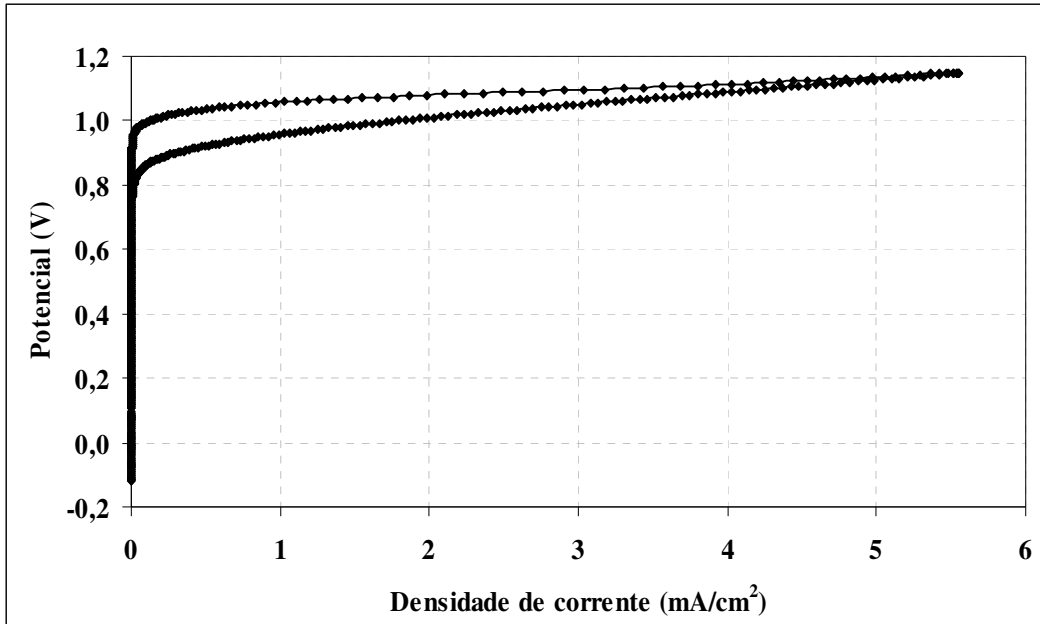


Figura 27 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09 tratado termicamente à temperatura de 1090°C.

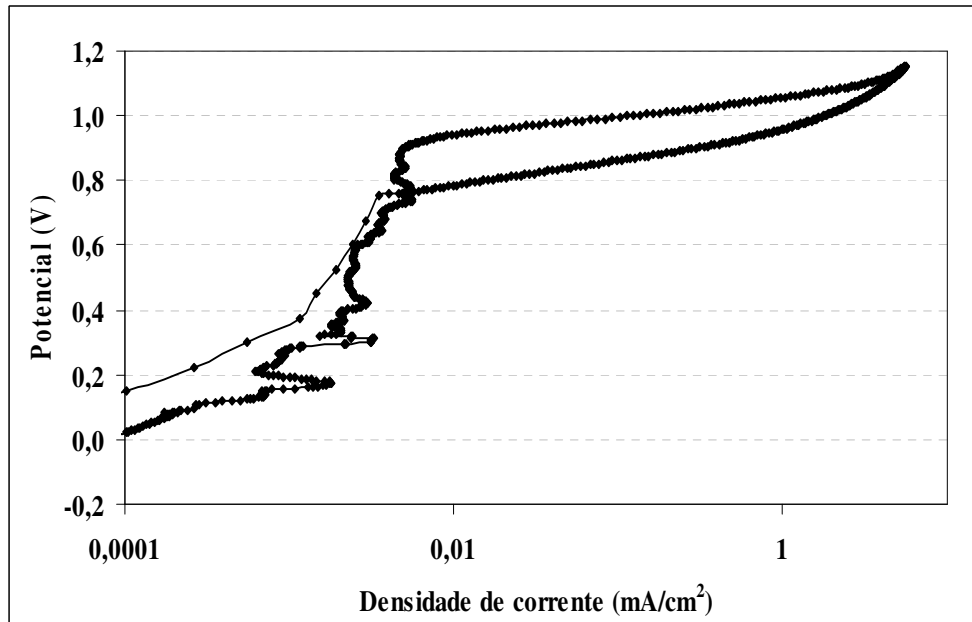


Figura 28 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09, tratado termicamente à temperatura de 1090°C.

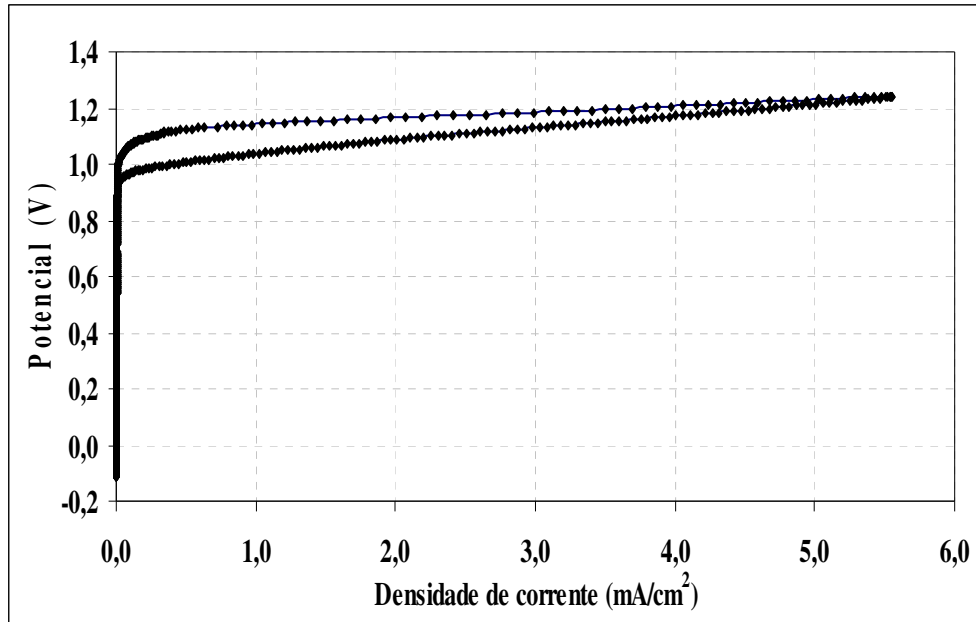


Figura 29 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09 tratado termicamente à temperatura de 1090°C.

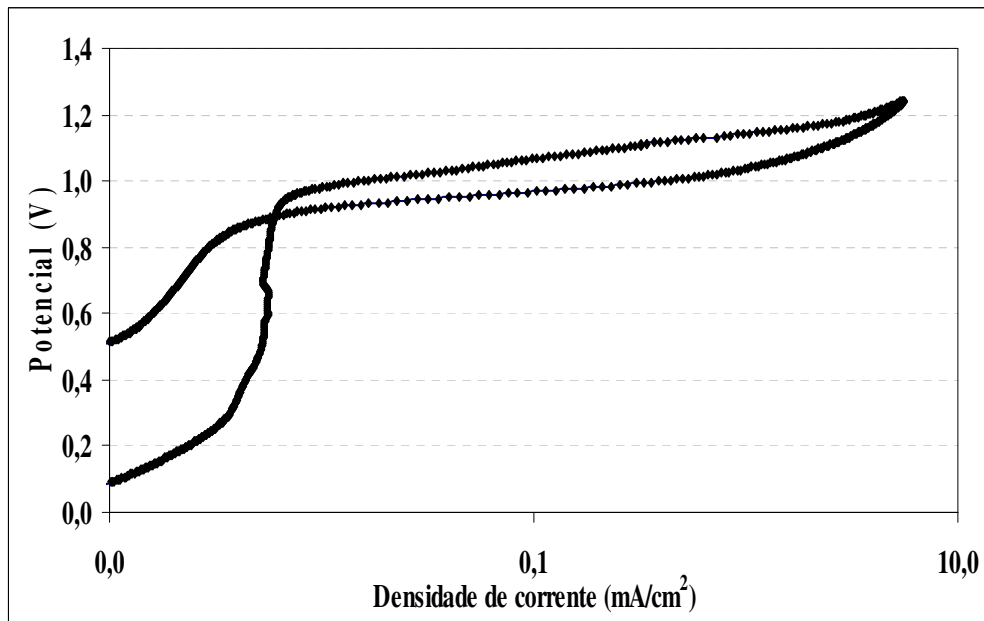


Figura 30 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09, tratado termicamente à temperatura de 1090°C.

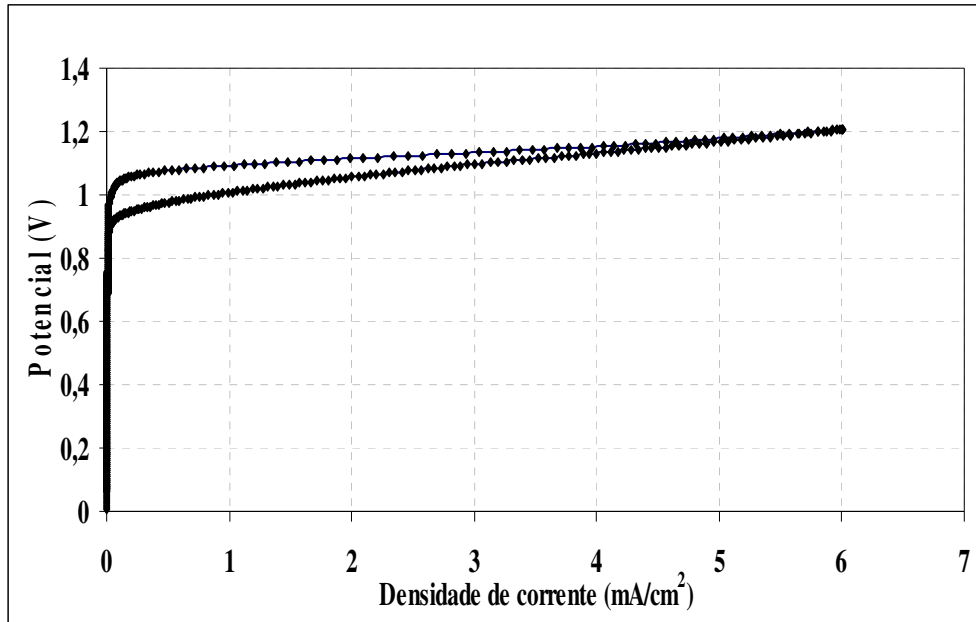


Figura 31 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09 tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

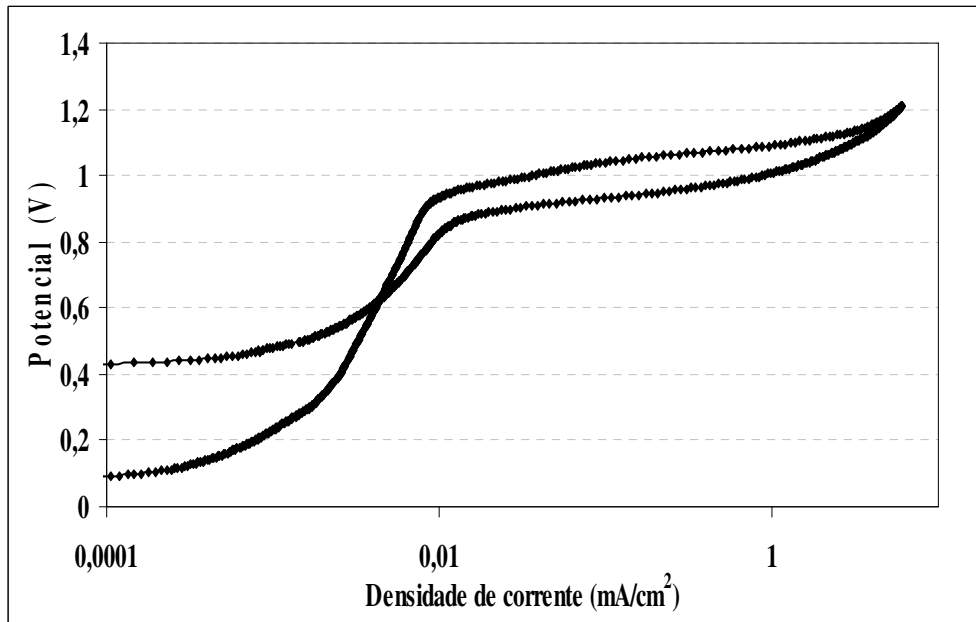


Figura 32 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09, tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

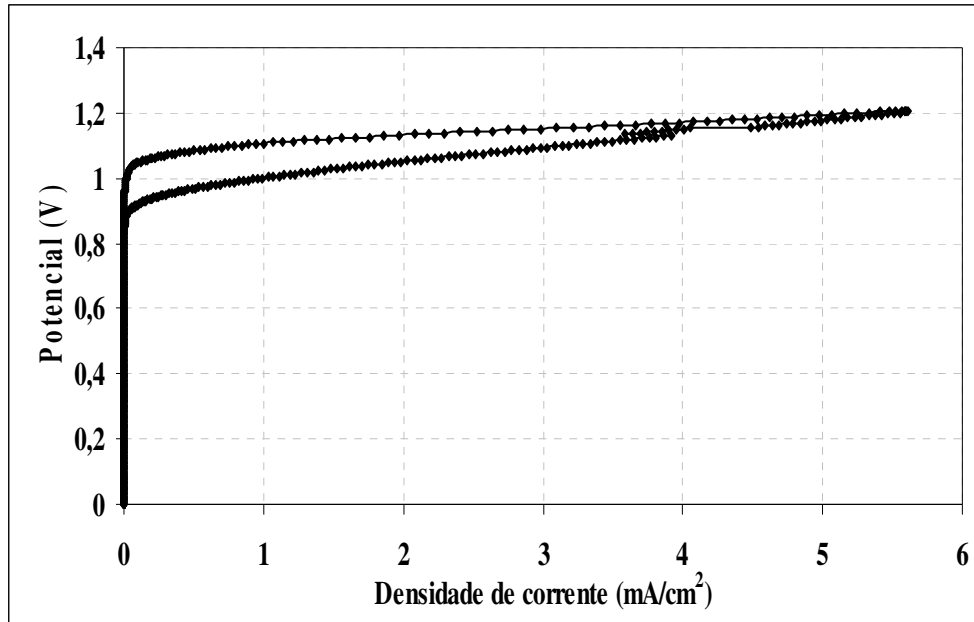


Figura 33 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09 tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

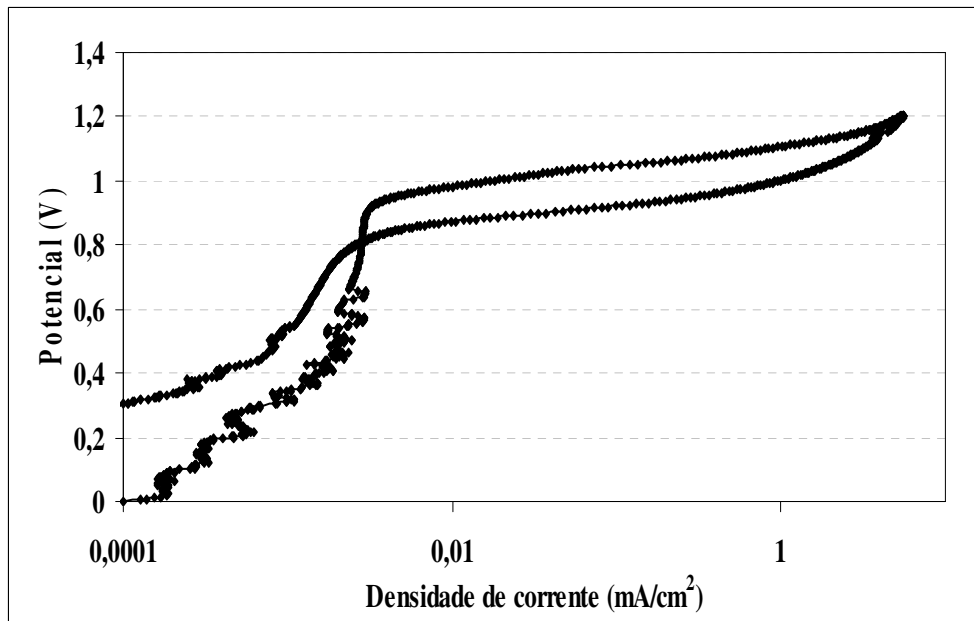


Figura 34 – Curva de polarização do aço EN 1.4517.09, tratado termicamente à temperatura de 1130°C.

13.3. Anexo C – Espectros

13.3.1. Aço inoxidável duplex EN 1.4362

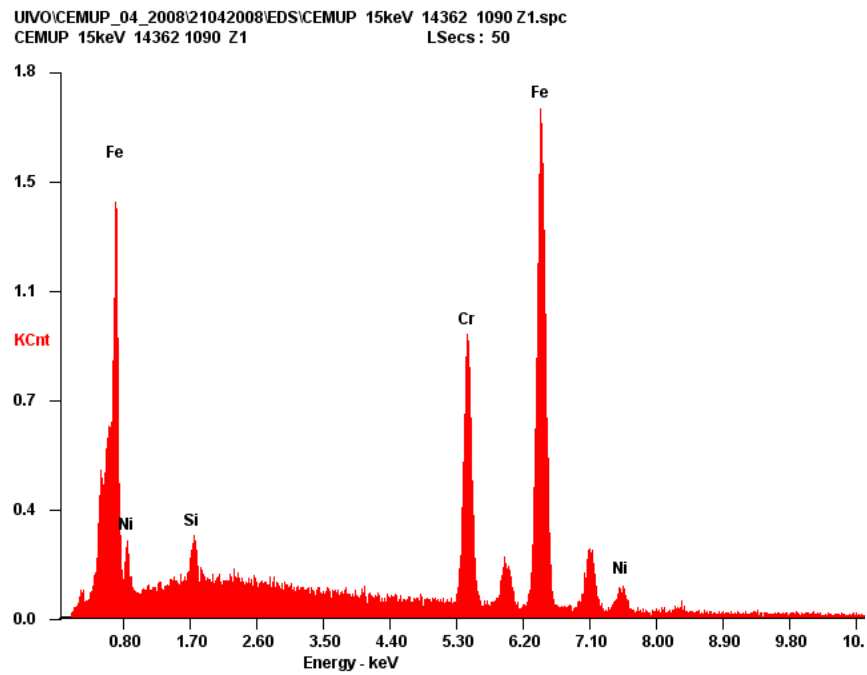


Figura 1 – Espectro da composição química analisada na fase austenítica do aço EN 1.4362 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C.

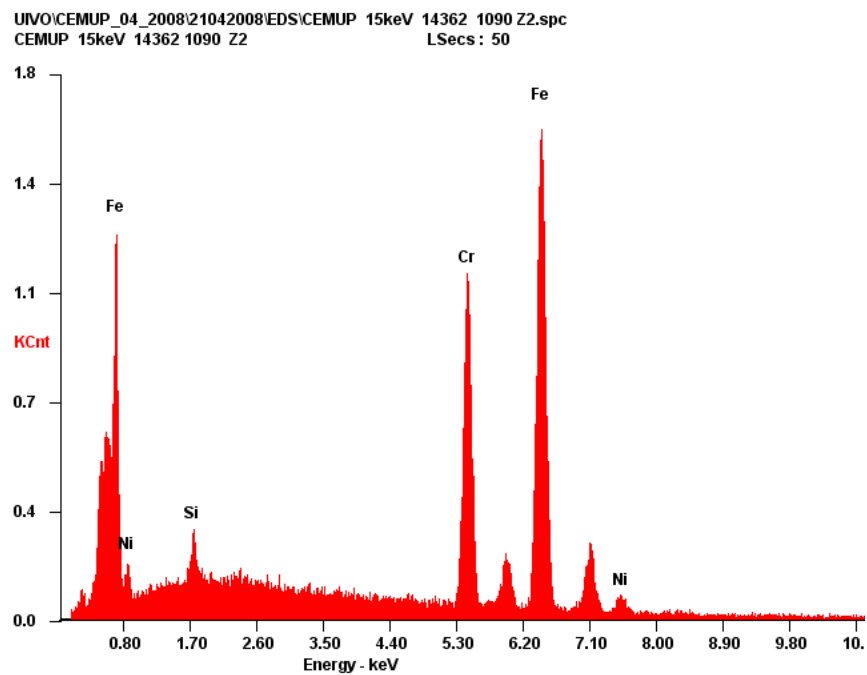


Figura 2 – Espectro de composição química analisada na fase ferrítica do aço EN 1.4362 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

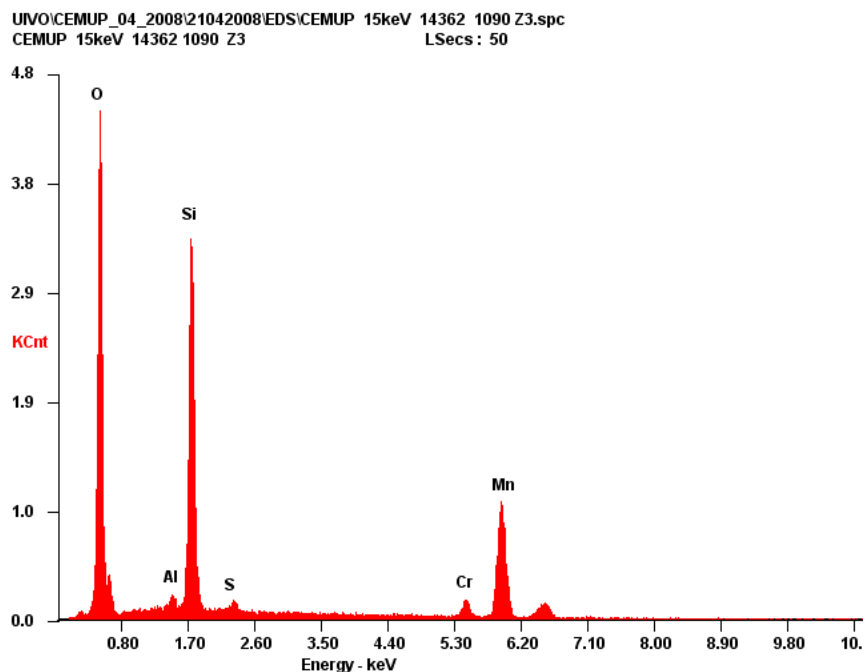


Figura 3 – Espectro de composição química analisada na zona 1 das inclusões do aço EN 1.4362 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

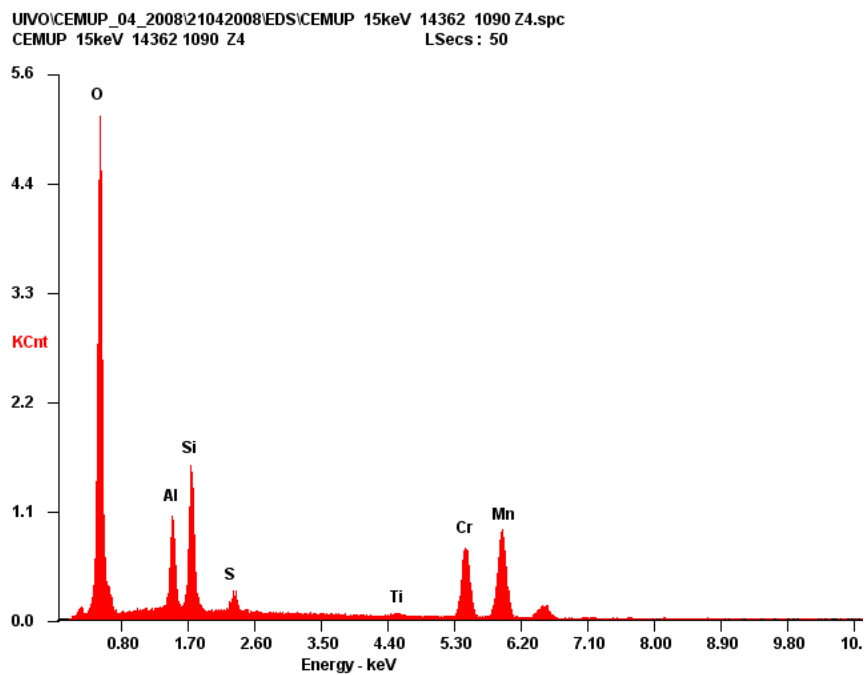


Figura 4 – Espectro de composição química analisada na zona 2 das inclusões do aço EN 1.4362 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

13.3.2. Aço inoxidável duplex EN 1.4517

QUIVO\CEMUP_04_2008\21042008\EDS\CEMUP 15keV 14517 1090 Z3.spc
CEMUP 15keV 14517 1090 Z3 LSecs: 50

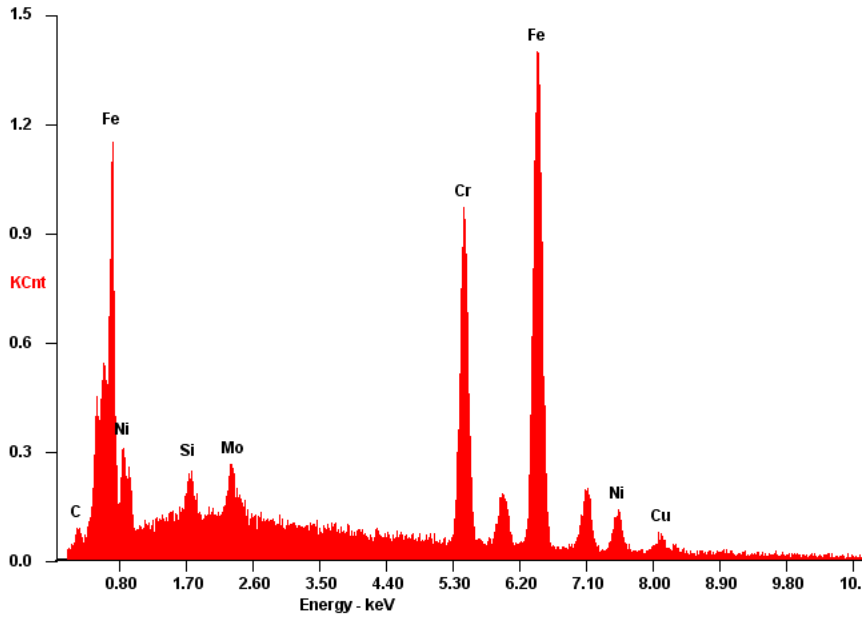


Figura 5 – Espectro de composição química analisada na austenite do aço EN 1.4517 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

QUIVO\CEMUP_04_2008\21042008\EDS\CEMUP 15keV 14517 1090 Z4.spc
CEMUP 15keV 14517 1090 Z4 LSecs: 50

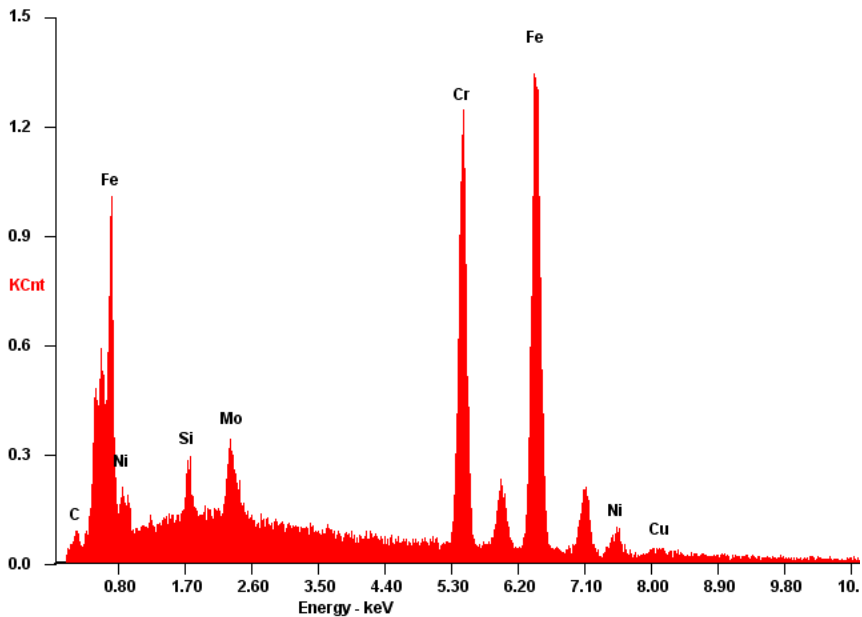


Figura 6 – Espectro de composição química analisada na ferrite do aço EN 1.4517 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

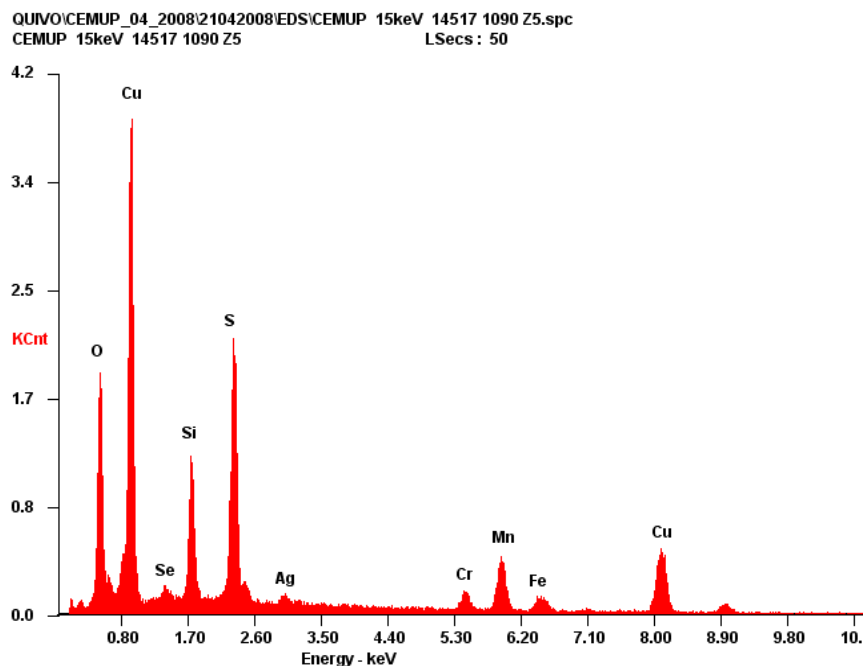


Figura 7 – Espectro de composição química analisada na zona 1 das inclusões do aço EN 1.4517 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

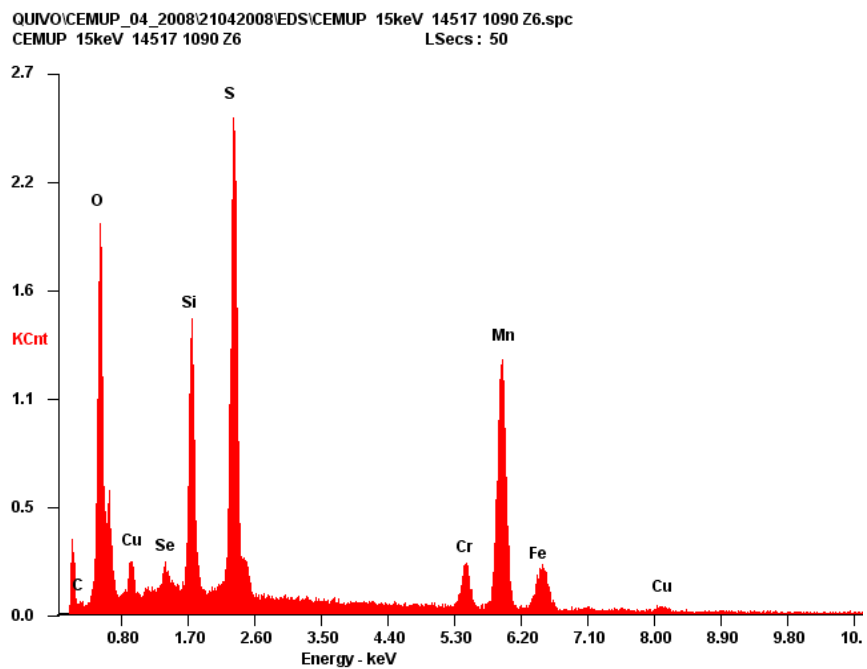


Figura 8 – Espectro de composição química analisada na zona 2 das inclusões do aço EN 1.4517 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

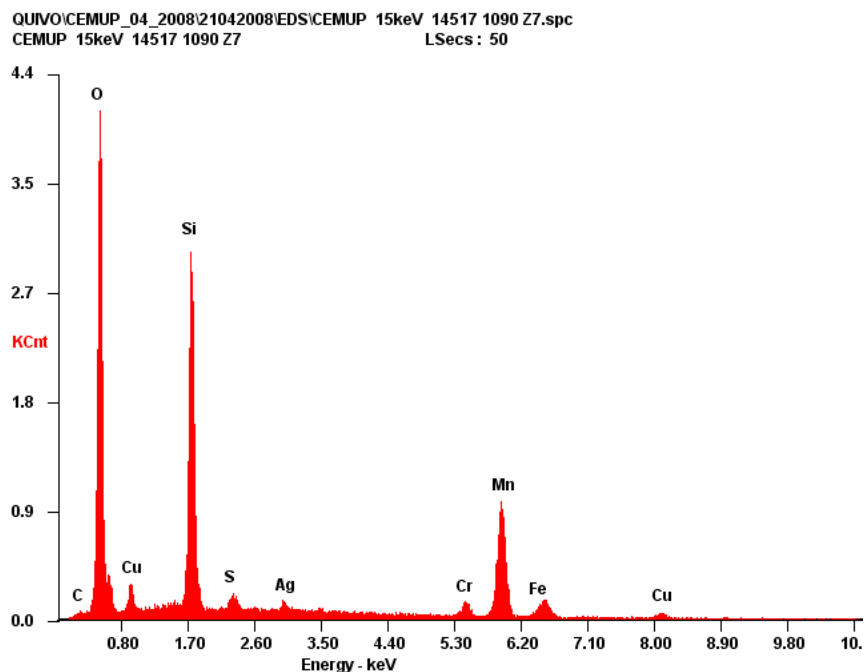


Figura 9 – Espectro de composição química analisada na zona 3 das inclusões do aço EN 1.4517 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

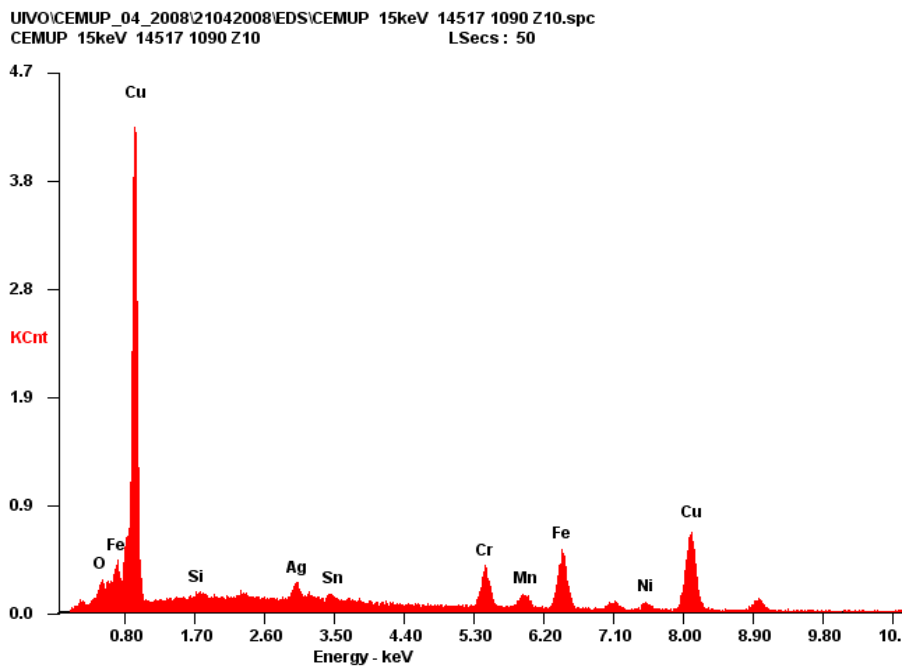


Figura 10 – Espectro de composição química analisada da fase epsilon das inclusões do aço EN 1.4517 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

13.3.3. Aço inoxidável duplex 1.4517.09

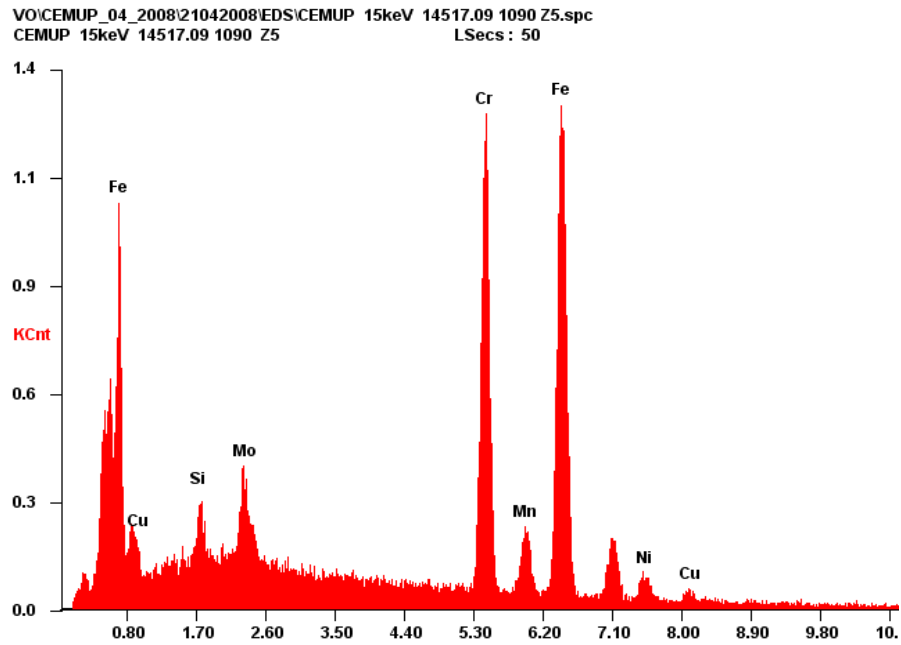


Figura 11 – Espectro de composição química analisada na fase ferrítica do aço EN 1.4517.09 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

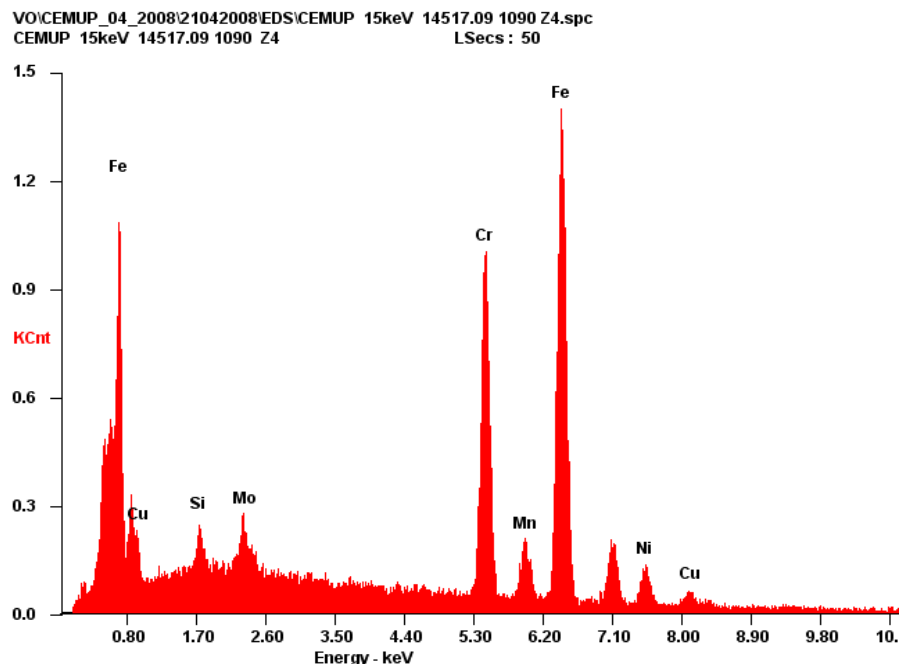


Figura 11 – Espectro de composição química analisada na fase austenítica do aço EN 1.4517.09 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

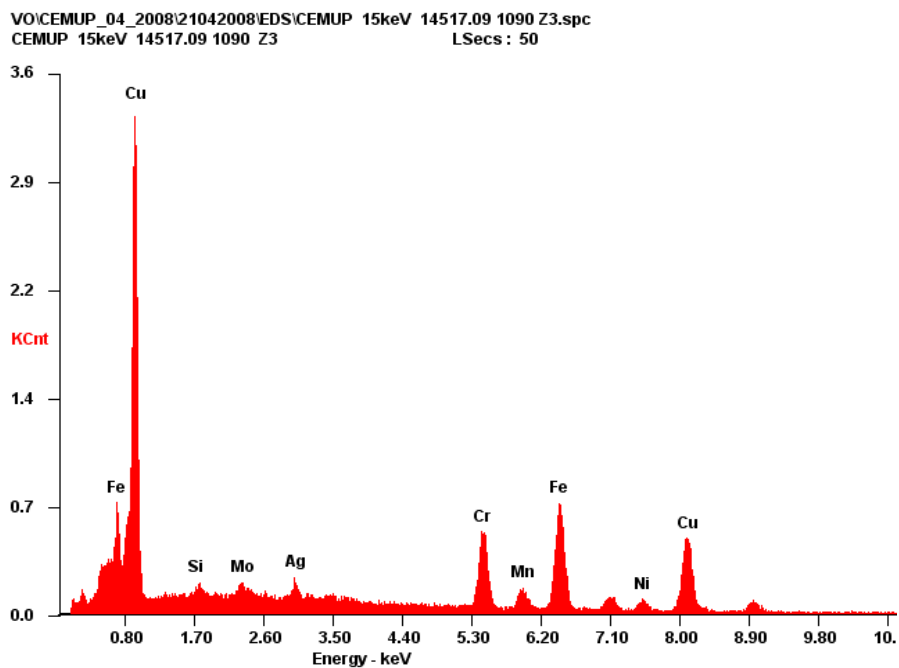


Figura 12 – Espectro de composição química da fase epsilon analisada no aço EN 1.4517.09 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

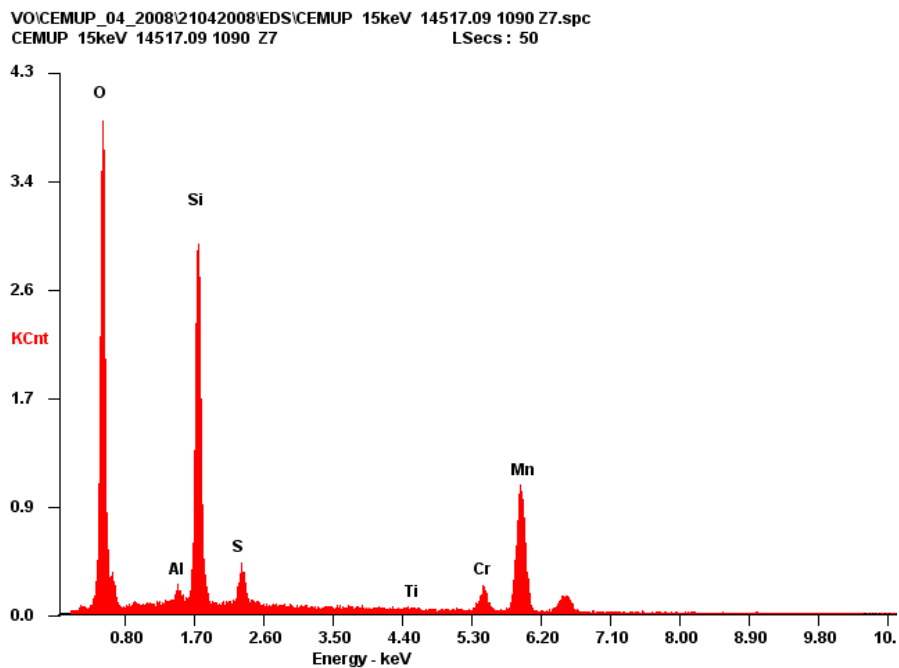


Figura 13 – Espectro de composição química da zona 1 analisada nas inclusões do aço EN 1.4517.09 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

VO\CEMUP_04_2008\21042008\EDS\CEMUP 15keV 14517.09 1090 Z6.spc
CEMUP 15keV 14517.09 1090 Z6 LSecs: 50

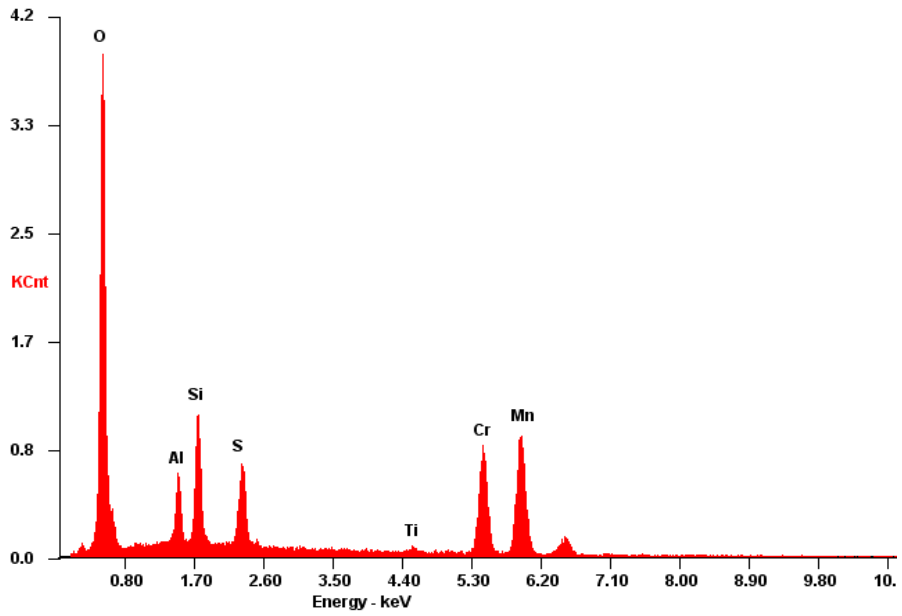


Figura 13 – Espectro de composição química da zona 1 analisada nas inclusões do aço EN 1.4517.09 sujeito a um tratamento térmico a 1090°C

13.4. Anexo D – Composição química de cada fase e das inclusões presentes nos aços estudados

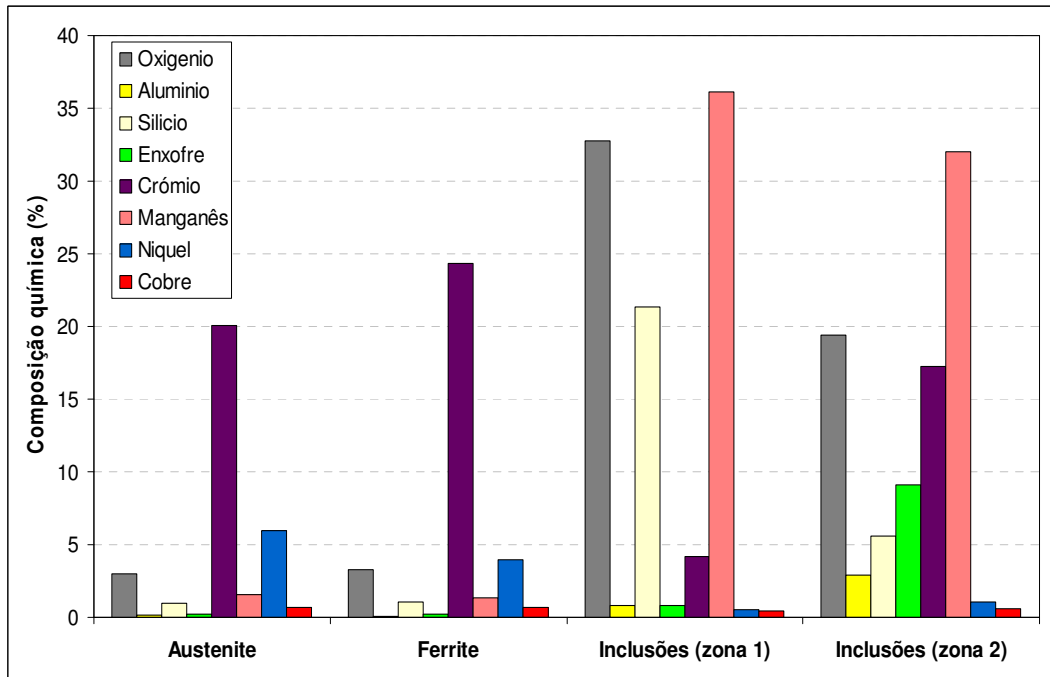


Figura 1 – Gráfico onde é visível a composição química das fases presentes no AID EN 1.4362 quando sujeito a um tratamento térmico a 1090°C. A composição química das inclusões presentes neste aço também se encontra aqui figurado.

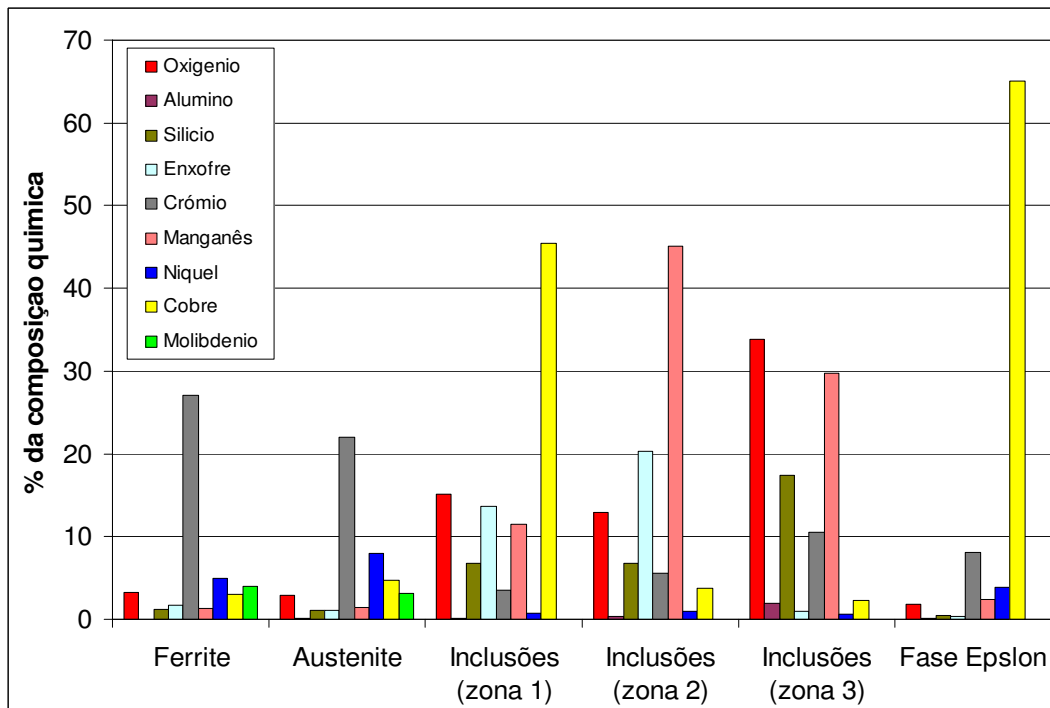


Figura 2 – Gráfico onde é visível a composição química das fases presentes no AID EN 1.4362 quando sujeito a um tratamento térmico a 1090°C. A composição química das inclusões presentes neste aço também se encontra aqui figurado.

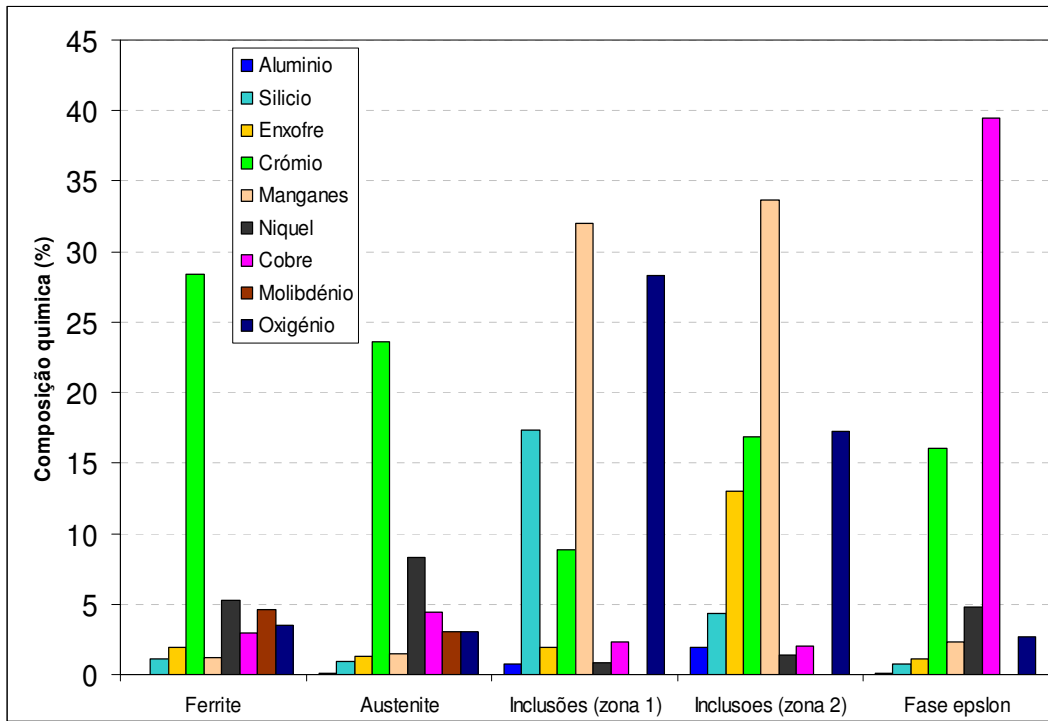


Figura 3 – Gráfico que demonstra a composição química de cada fase e das zonas encontradas nas inclusões do aço EN 1.4517.09.