

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Departamento de Metalurgia

CARACTERIZAÇÃO FRENTE À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPER  
DUPLEX ENDURECIDOS SUPERFICIALMENTE POR NITRETAÇÃO A PLASMA

Grégor Carvalho de Aragão Baldin  
Trabalho de Diplomação

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski  
Co-orientador(a): Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti.  
Prof. Dr. Alexandre Rocha.

Porto Alegre  
2010

Dedico este trabalho aos meus amados pais Ilara Carvalho de Aragão Baldin e Luiz Antônio Baldin que mesmo distantes sempre me apoiaram e torceram pelo meu sucesso, a minha avó e mãe amada Ilma Janner de Aragão por tudo que fez por mim, ao meu irmão Rodrigo Carvalho de Aragão Baldin, aos meus familiares e amigos por tornarem isso possível. Amo vocês.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski pela orientação dada.

A Professora Dra. Célia de Fraga Malfatti pela co-orientação, ajuda e companheirismo.

Ao Professor Dr. Alexandre Rocha pela co-orientação e ajuda.

Ao Mestrando Guilherme Brandes Both pela colaboração na nitretação a plasma.

As Colegas e amigas Juliane Silveira e Nataly Cé pela colaboração nos ensaios de corrosão e muitos mais.

A todo o pessoal do Laboratório de Metalurgia Física e ao professor Dr. Telmo Strohaecker pelo espaço, equipamentos disponibilizados e auxílio no trabalho.

Aos colegas da UFRGS que apoiaram ao longo de todo curso.

Aos meus amigos de São Paulo e Cachoeira do Sul que felizmente estiveram presentes em muitos anos em minha vida.

Aos meus amigos Bedias, Prates, Fabio Aragão, Toro, Justo, Ratinho, Rafael Machado, Marim e Mateus me proporcionaram diversos dias de alegrias durante todo este tempo em Porto Alegre.

A todas as mulheres que passaram pela minha vida durante esses anos e em especial a Melaine Terra por ser a beleza e o amor em pessoa.

Aos meus tios, tias, primos, primas, avôs e avós que também me acompanharam durante esta caminhada.

A jovem senhora Ilma Janner pelo equilíbrio, dedicação, conselhos, apoio e amor que a mim foi dado.

Ao meu irmão pela força, atenção e conselhos durante todos estes anos.

E aos meus batalhadores e guerreiros pais pela minha criação, educação e por todo o enorme amor que me deram. Mesmo com muitas dificuldades nunca desistiram desse objetivo comum, torceram e aplaudiram todas as conquistas da minha vida.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	VII
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	IX
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	X
<b>RESUMO</b> .....	XII
<b>ABSTRACT</b> .....	XIII
<b>1.0 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1 Aços inoxidáveis .....	3
2.2 Características e generalidades dos aços inoxidáveis duplex e super duplex.....	4
2.3 Resistência à corrosão .....	11
2.4 Propriedades físicas .....	16
2.5 Propriedades mecânicas.....	17
2.6 Precipitação de fases.....	21
2.7 Nitretação à plasma .....	30
2.8 S-phase .....	33
<b>3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	35
3.1 Material estudado.....	35
3.2 Corpos de prova .....	35
3.3 Preparação dos corpos de prova .....	36
3.4 Análise química .....	36
3.5 Nitretação à plasma.....	36
3.6 Ensaios de dureza .....	38
3.7 Caracterização microestrutural .....	38
3.8 Ensaios de corrosão .....	38
3.9 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39

<b>4.0</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
4.1	Resultado da Análise Química.....	40
4.2	Análise Metalográfica.....	40
4.3	Camada Nitretada .....	42
4.4	Resultados de Microdureza.....	45
4.5	Resistência a corrosão.....	48
<b>5.0</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	51
<b>6.0</b>	<b>CONTINUAÇÃO DO TRABALHO</b> .....	53
<b>7.0</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial .....	3
Figura 2.2	Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis Duplex conforme PRE.....	5
Figura 2.3	Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex .....	6
Figura 2.4	Resistência à corrosão sob tensão em função da temperatura e concentração do íon cloreto.....	12
Figura 2.5	Relação entre o índice de resistência à corrosão por pites (PRE) e a temperatura crítica de corrosão por pite (CPT) de alguns aços inoxidáveis duplex e austeníticos .....	13
Figura 2.6	Concentração de cromo na interface ferrita/austenita que contém um carboneto do tipo M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ou um nitreto. Em (a) região sensibilizada e em (b) não sensibilizada .....	16
Figura 2.7	Comparação do limite de escoamento em dependência da temperatura para aços inoxidáveis duplex contendo 50 a 60% em massa de ferrita, com aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos .....	19
Figura 2.8	Dependência do limite de escoamento de aços inoxidáveis duplex com relação à porcentagem em volume de ferrita.....	19
Figura 2.9	Dependência do limite de resistência dos aços inoxidáveis duplex com relação à porcentagem em volume de ferrita.....	20
Figura 2.10	Efeito da quantidade de ferrita no ensaio de impacto Charpy V.....	21
Figura 2.11	Gráfico temperatura x tempo adaptado .....	22
Figura 2.12	Diagrama esquemático TTT para os aços inoxidáveis duplex e super duplex com relação a algumas ligas e sua composição química.....	24
Figura 2.13	Solubilidade do nitrogênio em função da temperatura para a fase ferrítica e austenítica.....	27
Figura 2.14	Configuração esquemática do equipamento de nitretação a plasma.....	31

Figura 3.1	Aço inoxidável super duplex UNS S32760 como recebido .....	35
Figura 3.2	Corpos de prova de dimensões 20 mm x 20 mm x 10 mm .....	36
Figura 3.3	Equipamento de nitretação a plasma .....	37
Figura 4.1	Microestrutura típica do aço inoxidável super duplex com matriz ferrítica em escuro com ilhas de austenita em branco. Behara modificado.....	41
Figura 4.2	Proporção das fases ferrita e austenita no material base .....	41
Figura 4.3	Metalografia da camada nitretada, amostra 400_5h (1000X) .....	43
Figura 4.4	Metalografia da camada nitretada, amostra 450_4h (1000X) .....	43
Figura 4.5	Metalografia da camada nitretada, amostra 450_5h (1000X) .....	44
Figura 4.6	Influencia da temperatura de nitretação na espessura da camada .....	44
Figura 4.7	Influencia do tempo de nitretação na espessura da camada .....	45
Figura 4.8	Influencia do aumento da camada nitretada na dureza superficial.....	46
Figura 4.9	Perfil de microdureza para a amostra 400_5h .....	47
Figura 4.10	Perfil de microdureza para a amostra 450_4h .....	47
Figura 4.11	Perfil de microdureza para a amostra 450_5h .....	48
Figura 4.12	Curvas de Potencia de Circuito Aberto (OCP).....	48
Figura 4.13	Curvas de Polarização .....	49
Figura 4.14	Caracterização da corrosão predominante (MEV). a) aumento 150X b) aumento 500X .....	50



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Efeitos causados pelos diversos elementos de liga nos aços inox duplex.....	7
Tabela 2.2	Principais aços inoxidáveis duplex e super duplex comerciais.....	11
Tabela 2.3	Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis .....	17
Tabela 2.4	Propriedades mecânicas dos principais AID e AISD comerciais .....	18
Tabela 2.5	Fases observadas nos AID e AISD adaptado de Antônio Londonõ.....	23
Tabela 3.1	Nomenclatura das amostras nitretadas .....	37
Tabela 4.1	Composição química do aço UNS S32760 (% em Massa) .....	40
Tabela 4.2	Espessura das camadas nitretadas para as diferentes amostras .....	42
Tabela 4.3	Dureza superficial das amostras com diferentes cargas de ensaio .....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Cr	Elemento químico Cromo
Ti	Elemento químico Titânio
Ni	Elemento químico Níquel
C	Elemento químico Carbono
Mo	Elemento químico Molibdênio
V	Elemento químico Vanádio
S	Elemento químico Enxofre
Si	Elemento químico Silício
N	Elemento químico Nitrogênio
Mn	Elemento químico Manganês
Al	Elemento químico Alumínio
AISI	American National Standards Institute
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
i	Corrente
$i_{\text{corr}}$	Corrente de corrosão
E	Potencial
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosão
T	Temperatura
t	Tempo
TTT	Transformação, temperatura e tempo
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
$\alpha$	Ferrita

$\gamma$  : Austenita

$\alpha'$  : Alpha prime

$\gamma_2$  : Austenita secundária

$\sigma$  : Sigma

$\chi$  : Chi

$\pi$  : pi

K: Fator intensidade de tensões

AID: Aços Inoxidáveis Duplex.

AISD: Aços Inoxidáveis Super Duplex

ASME: American Society of Mechanical Engineers

PRE: Índice de equivalência a resistência ao pite.

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo obter um aumento de dureza superficial do aço inoxidável super duplex UNS S32760 endurecido superficialmente por nitretação a plasma em temperaturas abaixo de 450°C evitando assim uma extensa formação de nitretos de cromo, que diminuem a resistência a corrosão do material.

A resistência à corrosão foi influenciada de forma diferente pela variação da temperatura e do tempo de nitretação. As temperaturas utilizadas foram 400 e 450°C e variou-se o tempo de nitretação em uma hora (4 e 5 horas), para uma mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>.

As amostras foram analisadas através de microdureza procurando-se avaliar a dureza superficial, influencia do substrato nos resultados e perfil de microdureza. A caracterização microestrutural foi feita por microscopia ótica e os ensaios de corrosão em solução de NaCl 0,6M através de curvas de polarização.

A influência da temperatura e do tempo de nitretação sobre o tamanho da camada e aumento de dureza também são discutidos e avaliados. Utilizou-se de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar o tipo de corrosão causado pelos ensaios.

Os resultados mostraram um aumento significativo na dureza do material estudado em todos os parâmetros de nitretação, sem um grande decréscimo na resistência a corrosão. Além disso, as amostras nitretadas a 400°C por cinco horas apresentaram um aumento nesta propriedade.

## ABSTRACT

The aim of this work is obtain a increase of superficial hardness of the super duplex stainless steel UNS S32760, superficially hardened through plasma nitriding on temperature below 450°C, avoiding the huge formation of chromium nitrides, which decrease the material corrosion.

The corrosion resistance was influenced differently by the temperature variation and time of nitridation. The temperature used was 400 and 450°C and was changed the time in one hour (4 and 5 hours), for a gas mixing of 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>.

The samples were analyzed through microhardness testing in order to evaluate the superficial hardness, substrate's influence on results and microhardness profile. The microstructural characterization was done by optical microscopy and corrosion testing in solution NaCl 0,6M through polarization curves.

The influence of temperature and time of nitriding on the size and layer hardness increase are also discussed and evaluated. We used electron microscopy (SEM) to evaluate the type of corrosion caused by the tests.

The results showed a significant increase of hardness in all nitriding parameters, without a huge decrease in corrosion resistance. Furthermore, the samples nitrided in 400°C during Five hours presented a increase in this property.

## 1.0 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de ligas com ótima combinação entre propriedades mecânicas e de resistência à corrosão principalmente em ambientes muito agressivos contendo cloretos e sulfetos esta sendo cada vez mais requisitado em indústrias do setor químico, petroquímico, nuclear e estrutural, onde a crescente severidade nas condições de aplicação exige a substituição de materiais menos nobres por materiais mais nobres, aumentando assim a vida útil de equipamentos para garantir uma maior continuidade operacional.

Os aços inoxidáveis super duplex possuem uma maior quantidade de elementos de liga em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos e duplex, principalmente de molibdênio e nitrogênio, possuindo assim uma maior resistência à corrosão por pites. Esta combinação de elementos de liga em sua composição permite excelentes propriedades de resistência à corrosão com ótimas propriedades mecânicas, possibilitando a utilização destes materiais em ambientes agressivos. Geralmente são utilizados em dutos, evaporadores, unidades de dessanilização e dessulfuração, equipamentos para destilação, equipamentos da indústria do petróleo offshore e tanques de condução e armazenamento.

Contudo, estes materiais não apresentam uma alta dureza e resistência ao desgaste. A nitretação é um método viável para aumentar a dureza superficial e as propriedades de resistência ao desgaste do material. No entanto, devido às altas temperaturas utilizadas nos processos convencionais de nitretação, observa-se uma extensa formação de nitretos de cromo, que ocorrem em elevadas temperaturas, reduzindo drasticamente a resistência à corrosão. Este fenômeno está associado às altas temperaturas dos processos convencionais, levando a um empobrecimento do cromo nas regiões adjacentes aos precipitados, causando assim a perda na característica de inoxidabilidade.

Como alternativa, o processo de nitretação a plasma em temperaturas relativamente baixas (abaixo de 450°C). Em tais temperaturas ocorre a formação de uma fase chamada S-

phase ou austenita expandida, produzindo camadas de micrometros de espessura, com boas propriedades mecânicas e acima de tudo o mantendo uma boa resistência à corrosão.

Este trabalho tem por objetivo principal avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex UNS S32760 endurecido por nitretação a plasma, focando condições limites que permitem o aumento da dureza e das propriedades mecânicas, sem comprometer a resistência a corrosão.

## 2.0 REVISAO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são um grande grupo de ligas especiais desenvolvidas primordialmente para resistir à corrosão. Outras características desejáveis podem incluir excelente conformabilidade, alta tenacidade à temperatura ambiente e a temperaturas criogênicas, e boa resistência à oxidação e à fluência em temperaturas elevadas. O cromo é o elemento de liga que confere resistência à corrosão de aços inoxidáveis, mas muitos outros elementos podem ser adicionados para estabilizar as outras fases, proporcionar maior resistência à corrosão, ou produzir melhores propriedades mecânicas (KRAUSS, 1995).

A figura 2.1 ilustra a passividade dos aços inoxidáveis expostos a uma atmosfera industrial.

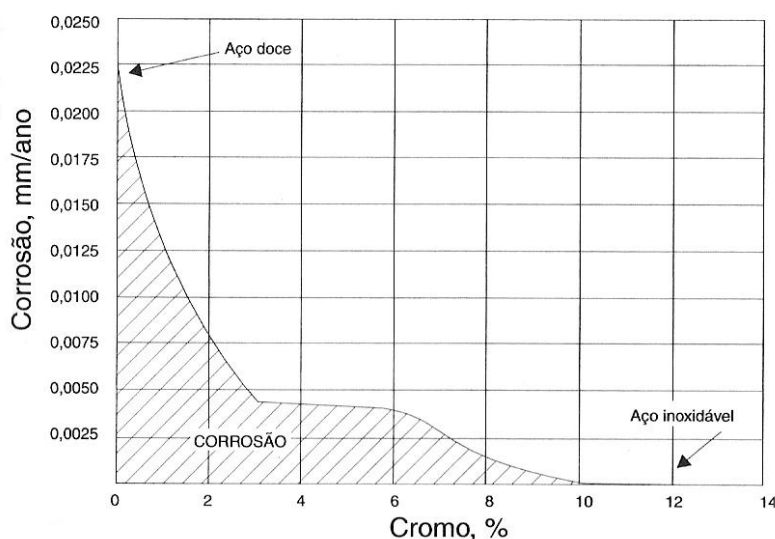


Figura 2.1 Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial (CHIAVERINI 2005).



Estes aços caracterizam-se por possuírem um conteúdo de Cromo de, no mínimo 12%, com ou sem outros elementos de liga (WELDING HANDBOOK 1998). A resistência à corrosão destes materiais é devida a uma fina camada de óxido superficial conhecida como filme passivo que é um filme de óxido invisível formado pela interação do metal com o ambiente. Normalmente estes filmes são livres de poros, mas sua estabilidade pode ser enfraquecida localmente (AYDOGDU 2006). Estas camadas são muito finas, da ordem de alguns angstroms de espessura, contudo, são capazes de efetivamente proteger ou passivar os aços inoxidáveis em muitos meios corrosivos (FORTIS 2009)

Os aços inoxidáveis são divididos em categorias distintas de acordo com sua microestrutura predominante e presença de precipitados endurecedores, estas categorias são: Aços Inoxidáveis Ferríticos, Austeníticos, Martensíticos, Duplex e Super Duplex e endurecíveis por Precipitação. Cada família apresenta diferentes comportamentos mecânicos e comportamento frente à corrosão. Aços inoxidáveis são susceptíveis a ataques corrosivos localizados tais como corrosão por pites, corrosão intergranular, e também a outros tipos de corrosão como corrosão generalizada, corrosão sob tensão, corrosão erosão, etc (METALS HANDBOOK 1987).

## 2.2 Características e Generalidades dos Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex

Segundo CHARLES, J. os aços inoxidáveis austenítico-ferríticos surgiram na França, antes de 1933, quando um erro de adição de elementos de liga durante a fusão de um aço inox do tipo 18%Cr – 9%Ni – 2,5%Mo, na Companhia Jacob Holtzer, levou a uma composição química com 20%Cr – 8%Ni – 2,5%Mo, contendo uma alta fração volumétrica de ferrita numa matriz austenítica.

Existem atualmente duas gerações de aços inoxidáveis duplex: a primeira delas agrupa as ligas praticamente isentas de nitrogênio ou com adições discretas, da ordem de 0,15% em peso e a segunda geração, englobando as ligas com teores de cromo maiores (até 28% em peso) e com apreciáveis adições de nitrogênio (até 0,30% em peso).

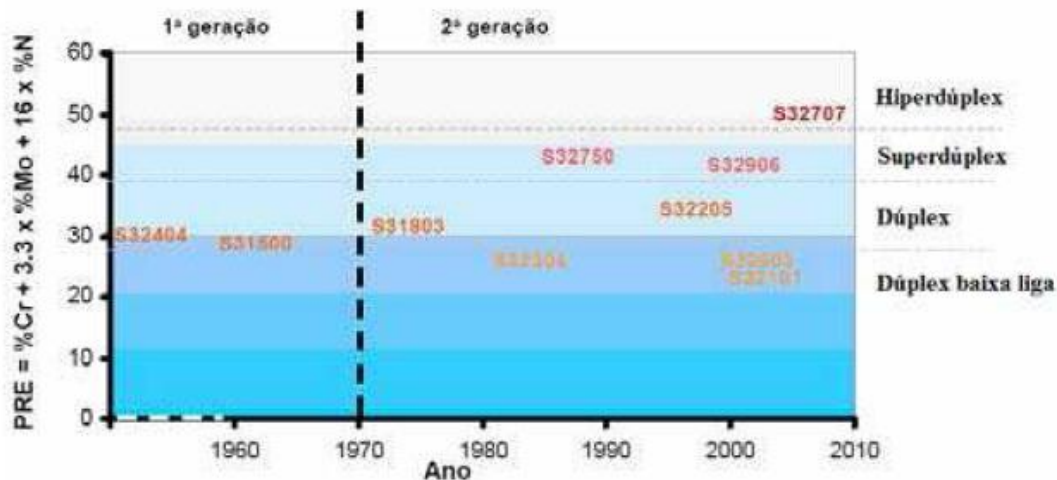


Figura 2.2 Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis Duplex conforme PRE (FORTIS 2009).

O processo de aciaria é de difícil prática uma vez que envolvem vários controles a serem realizados, tais como: balanceamento microestrutural entre ferrita e austenita, cálculo da solubilidade do nitrogênio no metal líquido, ajuste matemático microestrutural das características mecânicas, através de expressões empíricas, além do ajuste da resistência equivalente à corrosão por pite (“Pitting Resistance Equivalente”, PREN). Essas ligas são normalmente elaboradas em fornos de indução com desgaseificação a vácuo (VID), ou em conversores do tipo AOD (MARTINS 2004). Assim como a família dos aços inoxidáveis austeníticos, estes materiais não podem ser endurecidos por meio de tratamentos térmicos. Estas ligas são usadas em uma faixa de temperaturas intermediárias (entre  $-60$  a  $300^{\circ}\text{C}$ ) onde resistências a ácidos e soluções contendo cloretos são requeridas. Os aços inoxidáveis duplex e super duplex requerem cuidadosos procedimentos de fabricação para se evitar formação de fases secundárias indesejáveis e para manter iguais proporções tanto da fase ferrítica quanto da austenítica (LEITE 2009). Estes aços solidificam com uma estrutura ferrítica, onde a austenita se forma no estado sólido, crescendo primeiramente nos contornos de grão da ferrita e somente depois, dentro dos grãos de ferrita. Durante o trabalho a quente, entre  $900^{\circ}\text{C}$  e  $1200^{\circ}\text{C}$ , forma-se uma estrutura lamelar com ferrita e austenita intercaladas, devido a energia de interface  $\alpha - \gamma$  ser mais baixa do que as energias de contorno de fase  $\alpha - \alpha$  e  $\gamma - \gamma$  (TOTTEN 2007).

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e super duplex (AISD) são ligas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni e apresentam estrutura mista de ferrita e austenita, sendo a quantidade exata de cada fase função da composição química e do tratamento térmico. A grande maioria destas ligas é projetada para conter iguais quantidades de cada fase em sua microestrutura na condição de recozida, são caracterizadas por terem baixa quantidade de carbono (<0,03% em peso) com adições de Mo, W, Cu e N (SOLOMON 1993). Estes aços apresentam vantagens em relação a serie normal dos aços inoxidáveis austeníticos como maior resistência ao escoamento (aproximadamente o dobro), maior resistência ao trincamento de corrosão sob tensão por cloretos e maior resistência a corrosão por pites (LARSSON 1993). Além disso, possuem propriedades mecânicas superiores (dependem do teor de ferrita na microestrutura) e menores custos devido ao menor teor de níquel (NILSSON 1992). Se a proporção de austenita aumenta, a resistência a corrosão sob tensão e a resistência mecânica diminuem. Por outro lado, se a proporção de ferrita aumenta, diminui a tenacidade a fratura do material (BAESLACK 1988).

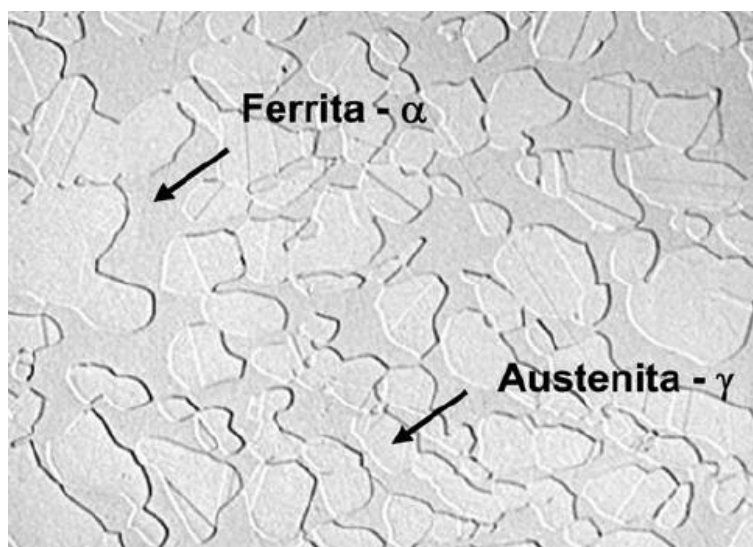


Figura 2.3 Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex (NILSSON 1992).

As classificações comerciais atuais contem entre 22 e 26% de Cr, 4 a 7% de Ni, Mo maior que 4,5%, 0,7% de Cu e W e 0,08 a 0,35% de N (VAN NASSAU 1993). Atualmente

contínuas modificações na composição destas ligas têm sido feitas para melhorar as propriedades de resistência à corrosão, soldabilidade e usinabilidade. As adições de Mo e Ni e a elevação do teor de Cr aumentam a resistência à corrosão (CHARLES 1994).

Tabela 2.1 Efeitos causados pelos diversos elementos de liga nos aços inox duplex (WEBER).

ELEMENTOS	CONSEQUÊNCIA
Cromo	Estabiliza a ferrita. Melhora a resistência à corrosão por pite. Aumenta tendência à fragilização ( $\sigma$ a 475°C).
Molibdênio	Estabiliza a ferrita. Melhora a resistência à corrosão por pite. Aumenta a tendência a fragilização ( $\sigma$ a 475°C).
Níquel	Estabiliza a austenita. Aumenta a tenacidade ao impacto.
Manganês	Estabiliza a austenita. Aumenta a solubilidade do nitrogênio. Substitui o níquel.
Cobre	Melhora a resistência à corrosão. Permite endurecimento por tratamento térmico.
Nitrogênio	Estabiliza a austenita. Melhora resistência a corrosão por pite. Aumenta a dureza e resistência mecânica.
Nióbio e Titânio	Melhoram a soldabilidade, se o teor de carbono for alto; porém o Titânio favorece a formação de nitretos.

Pode-se dividir os aços inoxidáveis da família duplex em cinco tipos genéricos. Primeiramente o grupo (FE-23CR-4NI-0.1N) que é mais bem representado pelo material de denominação UNS S32304. Mesmo não apresentando melhores características de resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis austeníticos padrões, a liga 2304 está incluída entre os aços inoxidáveis de alto desempenho devido ao baixo carbono e o alto nitrogênio, comum aos aços inoxidáveis duplex de segunda geração. Este grupo de AID podem ser soldados e oferecem alta resistência mecânica e melhor resistência à corrosão sob tensão do que os tipos AISI 316L e AISI 317L (KOVACH). Em meios contendo cloretos e com risco de ocorrência de corrosão sob tensão, o duplex UNS S32304 constituem-se interessante alternativa quando comparado com o AISI 304L e AISI 316L.

As ligas mais úteis da família dos aços inoxidáveis duplex são as do segundo tipo genérico (FE-22CR-5.5NI-3MO-0.15N). A liga 2205 é uma das mais conhecidas tendo a designação UNS S31803. Estas ligas combinam uma boa capacidade de conformação com boas propriedades de resistência à corrosão, além de um menor custo em relação aos outros tipos de AID. Apresentam também grande versatilidade em resistência à corrosão e facilidade de fabricação. Possuem melhor resistência à corrosão sob tensão que o aço inoxidável austenítico AISI 316 (KOVACH), trabalhando com a liga SAF 2205 (UNS S31803) nas condições recozida e soldada afirmam que, apesar da possibilidade de serem obtidas neste material frações volumétricas de ferrita entre 30 e 90% através apenas de diferentes tratamentos térmicos e pequenas mudanças de composição química, a melhor combinação de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão pode ser obtida se a fração volumétrica de ferrita estiver entre 35% e 65% (ECKENROD 1984). DAVISON e REDMOND descrevem as propriedades mecânicas mínimas dos aços inoxidáveis dúplex; para o aço SAF 2205, apontam um limite de escoamento mínimo de 450 MPa (o dobro do encontrado nos aços inoxidáveis austeníticos comuns, como o AISI 316L), limite de resistência mínimo 620 MPa e alongamento mínimo em 50 mm de 25%; denominando o aço SAF 2205 como de segunda geração, pelo alto teor de nitrogênio e baixo carbono nele encontrado, os autores também afirmam ser possível manter tenacidade, resistência mecânica e à corrosão mesmo após soldagem, fazendo deste aço um dos duplex mais utilizados até mesmo em condições de clima ártico. Sua utilização em condições criogênicas, no entanto, não é possível por apresentar transição gradual de comportamento dúctil-frágil.

Conhecidos como 25 Cromo, os materiais da família FE-25CR-5NI-2.5MO-0.17N-CU tem designação UNS S32550. Um desses materiais é o Ferralium 255. Comparadas ao segundo tipo genérico de AID, estas ligas possuem grande quantidade de cromo favorecendo uma melhor resistência à corrosão localizada. O cromo existente nesses materiais fornece boa capacidade de resistência na presença de ácidos oxidantes. A quantidade de níquel é também aumentada para que haja um balanço com a quantidade de cromo, melhorando assim a resistência para com ácidos redutores. A desvantagem grande quantidade de cromo é acelerar a cinética de precipitação de fases que deterioram as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão quando o material sofre algum ciclo

térmico (KOVACH). O cobre contido neste material inibe ativamente a corrosão por pites, pois o cobre se dissolve na liga e se re-deposita em sítios ativos de corrosão abafando assim o crescimento de pites (<http://www.nationalmetaldistributors.com/download/Ferralium%20Leaflet.pdf>).

Também com 25 % de cromo, a classe dos AID FE-25CR-7NI-3.5MO-0.25N-W-CU possuem excelente resistência a corrosão, superior aos três tipos anteriores, devido a alta quantidade de cromo, níquel molibdênio e nitrogênio. Por possuírem alta resistência mecânica, são freqüentemente denominados de aços inoxidáveis super duplex. A resistência à corrosão por pites e por frestas em água do mar em temperatura ambiente é similar a liga austenítica com 6% de molibdênio (KOVACH). Devido à grande quantidade de elementos de liga, estes materiais podem sofrer mais facilmente com a precipitação de fases indesejáveis quando submetidos a condições de algum tratamento térmico na sua fabricação. Durante o processamento, no resfriamento, desenvolvem-se microestruturas contendo frações volumétricas comparáveis de fases austeníticas e ferríticas com diferentes propriedades físicas e mecânicas. Isto leva à evolução de níveis elevados de tensões internas, tornando o material susceptível a formação de trincas durante o resfriamento e fazendo com que o processamento de tais fundidos seja complicado e custoso. Esta fragilização é atribuída à precipitação da fase sigma nos contornos de fase. Para contornar este problema, é desejável produzir uma distribuição vantajosamente homogênea da fase sigma, através da formação de uma microestrutura primaria refinada durante a solidificação (SANTOS 2005). Estes materiais são utilizados na indústria do petróleo, aplicações marinhas, na industria química e de celulose. Em ambientes geralmente corrosivos, como as águas dos oceanos, onde as concentrações de NaCl variam de 3.0% a 21%. Os aços inoxidáveis superduplex têm propriedades mais nobres em relação aos duplex e apresenta uma superior resistência equivalente a corrosão por pite (P. R. E., *Pitting Resistance Equivalent*) com o valor mínimo de 40. O P. R. E. será abordado posteriormente.

O hyper duplex (FE-27CR-6.5NI-5MO-0.4N) fabricado pela empresa Sandvik é a ultima classe na família dos inoxidáveis duplex. Segundo o fabricante, este material apresenta as melhores propriedades de resistência à corrosão entre todas as ligas duplex até

hoje comercializadas. Conhecido como SAF 2707HD e com designação UNS S32707 este material mostra uma maior temperatura crítica de piting e de fresta quando se comparando com ligas austeníticas com alto molibdênio e com ligas de aços inoxidáveis super duplex em meio contendo cloretos. O SAF 2707HD tem PRE de 49, variando de apenas uma unidade na estrutura ferrítica e austenítica. Em relação à resistência mecânica, a tensão de escoamento alcança 800 MPa e a resistência à tração valores de 1000 MPa, com valores maiores que 25 % de alongamento no estado recozido e solubilizado. Todas essas propriedades de resistência mecânica foram medidas a temperatura ambiente. Essas ligas são recomendadas para ambientes contendo íons da família dos halogênios, principalmente por íon cloreto (Cl<sup>-</sup>). Podem ser utilizados em trocadores de calor, condensadores de topo que operam em temperaturas mais altas e em equipamentos que operam em meios altamente agressivos contendo ácidos como em refinarias de petróleo e etc. ([http://www.sandvik.com/sandvik/0140/internet/s001664.nsf/Index/3c85c80ff467214fc1257267005814da/\\$FILE/S-51-63-ENG%20061101.pdf](http://www.sandvik.com/sandvik/0140/internet/s001664.nsf/Index/3c85c80ff467214fc1257267005814da/$FILE/S-51-63-ENG%20061101.pdf))

Na Tabela 2.2 são apresentados os principais aços inoxidáveis duplex, super duplex e hiper duplex com sua composição química e PRE próprios.

Tabela 2.2 Principais aços inoxidáveis duplex e super duplex comerciais (ASM HANDBOOK)

FABRICANTE DO MATERIAL	CLASSE SEGUNDO FABRICANTE	COMPOSIÇÃO %							Valor Típico PRE	Classe
		Cr	Ni	Mo	N	Cu	Outro			
<b>FE-23CR-4NI-0.1N</b>										
AVESTA	2304	23	4	...	0.10	...	...	25	S32304	
CLI	UR 35 N	23	4	...	0.12	...	...	25	S32304	
SANDVIK	SAF 2304	23	4	...	0.10	...	...	25	S32304	
<b>FE-22CR-5.5NI-3MO-0.15N</b>										
ALLEGHENY LUDLUM	AL 2205	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
AVESTA	2205	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
BOHLER	A 903	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
CLI	UR 45 N	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
KRUPP	FALC 223	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
MANNESMANN	AF22	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
NIPPON KOKAN	NKCR22	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
SANDVIK	SAF 2205	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
SUMITOMO	SM22CR	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
THYSSEN	REMANIT	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
VALOUREC	VS22	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
BRITISH STEEL	HYRESIST	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
<b>FE-25CR-5NI-2.5MO-0.17N-CU</b>										
BOHLER	A 905	25.5	3.7	2.3	0.37	...	5.8	39	...	
CARPENTER	7-MO PLUS	27.5	4.5	1.5	0.25	...	...	37	...	
CLI	UR 47N	25	7	3.0	0.16	0.2	...	38	S31260	
CLI	UR 52N	25	7	3.0	0.16	1.5	...	38	S32550	
LANGLEY ALLOYS	FERRALIUM 225	26	5.5	3.3	0.17	2.0	...	39	S32550	
MATHER AND PLATT	ZERON 25	25	4	2.5	0.15	...	...	36	...	
SUMITOMO	DP-3	25	6.5	3.0	0.2	0.5	0.3 W	38	...	
<b>FE-25CR-7NI-3.5MO-0.25N-CU-W</b>										
KRUPP-VDM	FALC 100	25	7	3.5	0.25	0.7	0.7 W	41	S32760	
AVESTA	2507	25	7	4	0.28	...	...	43	S32750	
SANDVIK	SAF 2507	25	7	4	0.28	...	...	43	S32750	
WEIR MATERIALS	ZERON 100	25	6.5	3.7	0.25	0.7	0.7 W	41	S32760	
CLI	UR 52N +	25	6.5	3.7	0.24	1.6	...	41	S32550	
<b>FE-27CR-6.5NI-5MO-0.4N</b>										
SANDVIK	SAF 2707 HD	27	6.5	5	0.4	...	...	49	S32707	

### 2.3 Resistência à Corrosão

A ampla aplicabilidade que os AID vêm tendo nas últimas décadas se deve principalmente a sua excelente resistência à corrosão localizada (pites e frestas) e à corrosão sob-tensão por cloretos, aliada às propriedades mecânicas. No entanto, eles também são usados em aplicações onde a resistência à corrosão generalizada é necessária. Devido à presença da fase ferrítica, que ao interagir mecanicamente e eletroquimicamente



com a fase austenítica, a susceptibilidade a corrosão sob tensão por cloretos dos AIDs é bem superior a dos aços inoxidáveis austeníticos (SOLOMON 1993)

A Figura 2.4 compara a resistência à corrosão sob tensão em função da temperatura e concentração de cloreto, em meio neutro com concentração de aproximadamente 8ppm de O<sub>2</sub> em solução. A comparação é feita em alguns aços inoxidáveis austeníticos (UNS S30400, UNS S30403, UNS S31600 e UNS S31603) com dois aços inoxidáveis duplex (UNS S31803 e UNS S32304) e um aço inoxidável super duplex (UNS S32750) com tensões aplicadas da ordem do limite de escoamento desses materiais. Abaixo da linha pontilhada o material não sofre o trincamento associado ao fenômeno de corrosão sob tensão.

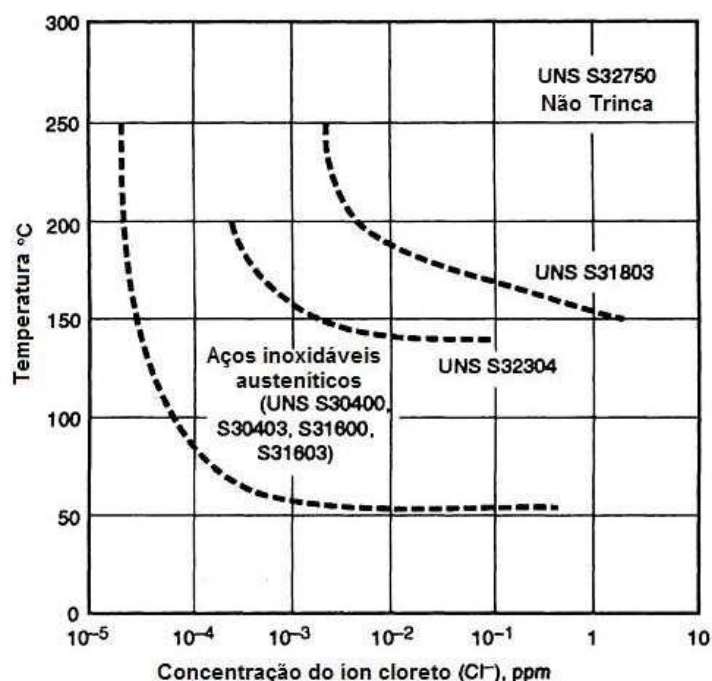


Figura 2.4 Resistência à corrosão sob tensão em função da temperatura e concentração do ion cloreto (ASM HANDBOOK)

A Figura 2.5 apresenta a relação linear existente entre o PRE e a temperatura crítica de corrosão por pites (CPT), para diferentes aços austeníticos e duplex. Observa-se também que a resistência à corrosão por pites depende, basicamente, da composição química da liga e não da relação ferrita/austenita de equilíbrio.

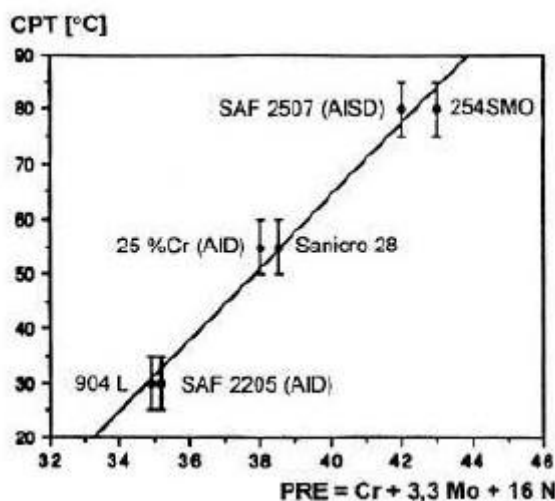


Figura 2.5 Relação entre o índice de resistência à corrosão por pites (PRE) e a temperatura crítica de corrosão por pite (CPT) de alguns aços inoxidáveis duplex e austeníticos (TSAI 2000).

Os AID são suscetíveis à corrosão por pites, assim como os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. Esta nucleação ocorre em locais preferenciais, como nas interfaces  $\alpha$ - $\gamma$ . Nestes locais, podem precipitar fases que produzem regiões empobrecidas em cromo ou existir a presença de sulfetos, que pode ser controlada pelo processo de fusão e refino do aço. Já a precipitação de fases dependerá da história térmica do material durante o seu processamento ou durante a fabricação de equipamentos. A resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis depende fortemente da composição química da liga, principalmente dos teores de Cr, Mo e N da sua composição. A seguir são apresentadas as diversas relações empíricas desenvolvidas, definidas como índice de resistência à corrosão por pites (PRE ou PREW) (ASTM 2003):

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \text{ Eq. 1}$$

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N \text{ Eq. 2}$$

$$\text{PREW} = \%Cr + 3,3 (\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N \text{ Eq. 3}$$

A Equação 1 é usada nos aços inoxidáveis austeníticos, mas pode ser usada com cautela nos AID pois a austenita é a fase mais resistente à corrosão por pites nos AID. A Equação 2 foi formulada levando-se em conta o efeito benéfico do N na resistência a corrosão por pites e a partição deste elemento para a austenita. Assim como a Equação 3 é utilizada nos AID ligados ao W, graças ao seu efeito marcante na resistência à corrosão por pites. Como ocorre a partição dos elementos de liga entre as duas fases nos AID, deve-se considerar separadamente o PRE da ferrita e austenita. Esta partição dos elementos de liga em cada fase dos AID causa uma diferença no potencial eletroquímico entre a ferrita e austenita levando a dissolução de uma dessas fases preferencialmente em um dado meio corrosivo. Sridhar e Kolts (LEITE 2009) observaram que a corrosão ocorria preferencialmente na austenita em alguns meios tais como o ácido sulfúrico e o fosfórico, enquanto que a corrosão preferencial da fase ferrítica ocorria em meios como o ácido clorídrico e meios oxidantes contendo cloretos em AISD Fe-25.6Cr-5.7Ni-3.4Mo-0,17N . No estudo da corrosão galvânica da liga duplex FeCr-10%Ni em meio contendo ácido redutor, Wen Ta Tsai e Shiang Liang Chou descobriram que o ataque preferencial ocorre na fase ferrítica. Fourie et al observaram que a austenita do AID de composição Fe-21.96Cr-5.58Ni-2.95Mo-0.15N obteve um potencial mais nobre que a fase ferrítica no meio com solução de 1 M NaCl + 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, revelando que a fase austenítica foi protegida catodicamente pela fase ferrítica.

A resistência à corrosão sob-tensão dos AID é superior aos aços inoxidáveis austeníticos (GUSTAFSSON 1986). A composição química e a microestrutura destas ligas têm uma influência na sua resistência ao TCST. O aumento na resistência ao TCST é devido à presença da ferrita, que interage eletroquímica e mecanicamente com a austenita, reduzindo assim a suscetibilidade ao trincamento (SOLOMON 1984).

O nitrogênio é essencial como elemento de liga nos aços super duplex. Quando se tem uma maior quantidade deste elemento na liga, há uma melhora na resistência à corrosão por pites. O nitrogênio em conjunto com o molibdênio e o cromo agem sinergeticamente em benefício da resistência à corrosão localizada, sendo, portanto essenciais no cálculo do PRE. (LEITE 2009). A formação de fases intermetálicas formadas em altas temperaturas, que deterioram as propriedades de resistência a corrosão como

também as propriedades mecânicas, são cineticamente retardadas pelo elemento nitrogênio em solução (MERELLO 2003). Logo, a estabilidade dos AISD em altas temperaturas é influenciada positivamente pelo elemento nitrogênio (CHARLES 1991)

Chan Jin Park e Hyuk Sang Know estudaram o comportamento de quatro aços inoxidáveis super duplex, projetados para o mesmo PRE, e sua relação com a temperatura crítica de pite em um ensaio de polarização. As ligas continham aproximadamente 25% de cromo e 6,5% de níquel e 0,28 de nitrogênio. No estudo, eles mudaram a composição química destes quatro aços basicamente em dois elementos de liga, o molibdênio e o tungstênio. As designações das ligas eram 3Mo, 2Mo-2W, 3W-1.5 Mo e 6 W, além dos elementos básicos citados. O ensaio de polarização foi realizado em solução 4M de NaCl, na temperatura de 80°C em meio desaerado. A liga 3W-1,5 Mo obteve o mais alto potencial de pite entre as ligas estudadas, revelando assim a existência de um efeito sinérgico entre o Mo e o W na melhora na resistência à corrosão por pite nos AISD com 25 % de cromo, e quando os elementos de liga W e Mo estavam numa razão de 2 para 1.

Nos aços inoxidáveis, a corrosão intergranular ocorre pelo empobrecimento de cromo na região adjacente aos precipitados ricos neste elemento. Estes são geralmente carbonetos do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> ou nitretos. Chamado de sensitização, este é o fenômeno no qual o teor de cromo na região adjacente ao precipitado fica abaixo de 12%, apresentando assim uma velocidade de corrosão acentuada nesta região. A figura 2.6 mostra que a região empobrecida em cromo em volta de um carboneto ou nitreto precipitado numa interface  $\alpha / \gamma$  é diferente para a ferrita e a austenita. Este fenômeno ocorre devido a partição diferenciada do cromo, carbono e nitrogênio entre a ferrita e a austenita, associada aos diferentes coeficientes de difusão destes elementos nestas duas fases. Como o coeficiente de difusão do cromo na austenita é menor, a região empobrecida é mais estreita e com um teor mínimo de cromo menor que do lado da ferrita. Assim, este é o lado mais sensível à corrosão. Dependendo do teor de cromo do aço, das condições de resfriamento e do tratamento térmico posterior, a concentração mínima de cromo pode estar acima de 12%. Assim o aço pode apresentar fases precipitadas nas interfaces  $\alpha / \gamma$  sem estar sensitizado, conforme a Figura 2.6.

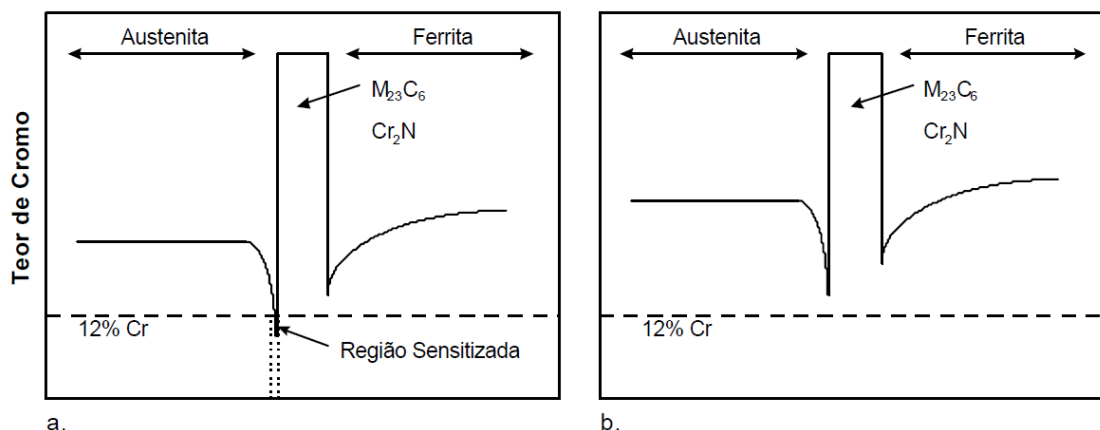


Figura 2.6 Concentração de cromo na interface ferrita/austenita que contém um carboneto do tipo  $M_{23}C_6$  ou um nitreto. Em (a) região sensibilizada e em (b) não sensibilizada (LONDONO 1997).

A excelente resistência à corrosão intergranular dos AID modernos, causada pela precipitação de carbonetos e nitretos, é devido a dois fatores: as modernas tecnologias de refino, usadas na produção dos AID, que permitem a obtenção de ligas com teores extremamente baixos de carbono e praticamente suprime a precipitação de carbonetos (NILSSON 1992); e o teor elevado de cromo nestas ligas. No trabalho de V.M Linton et al eles reportam que está se tornando usual a designação de sensitização para descrever a precipitação de intermetálicos, tais como sigma, chi, nitretos e alpha prime, que causam depleção de cromo em regiões adjacentes a esse precipitados.

#### 2.4 Propriedades Físicas

Os AID e AISD apresentam menores coeficientes de expansão térmica quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, os coeficientes são similares aos dos aços inoxidáveis ferríticos, o que os tornam aconselháveis para uso em temperaturas de aplicação menores do que  $300^{\circ}C$ , em condições de ciclos térmicos.

São fortemente magnéticos devido à ferrita na microestrutura, permitindo assim o uso de fixadores magnéticos durante o processo de inspeção e usinagem. Maior condutividade térmica em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos, que com a baixa expansão térmica, possibilita sua utilização em trocadores de calor.

Na Tabela 2.3 apresenta as principais características físicas dos aços inoxidáveis duplex e super duplex estabelecendo um comparativo com as dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

Tabela 2.3 Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis (CHARLES 1995).

Tipo	Grau UNS	Temp [°C]	Módulo de Young [GPa]	Calor Específico [J/kg.K]	Condutividade Térmica [W/mK]	Coef. de Expansão Térmica Linear	
						Temp [°C]	16 <sup>-6</sup> /K
Ferrítico	S43000	20	205	480	22	20-100	10
	S44700	20	205	480	21	20-100	10
Austenítico	S30400	20	205	520	16	20-100	16
	S08904	20	205	544	15	20-100	16
Duplex	S31803	20	200	450	17	20-100	13,5
Superduplex	S32750	20	200	470	16	20-100	13
	S32760	20	200	500	15	20-100	13

## 2.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de aços inoxidáveis duplex e superduplex se espelham nas propriedades mecânicas das fases ferrita e austenita individualmente, particularmente da fase ferrítica. Geralmente o limite de escoamento para aços inoxidáveis ferríticos, para aproximadamente o mesmo conteúdo intersticial, é maior que os austeníticos, exibindo também maior dependência da temperatura. A ferrita, portanto, ao se combinar com a austenita para formar um aço inoxidável duplex, especialmente em baixas temperaturas, tem o efeito de crescimento de limite de escoamento (FLOREEN 1968).

A resistência à tração e ao escoamento dos AID é considerada alta. A ductilidade está entre os tipos de inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Ao adicionar mais elementos de liga, a resistência aumenta e a ductilidade diminui, especialmente com a adição de nitrogênio. A resistência mecânica é uma propriedade a ser ressaltada nesses materiais, pois é resultado da combinação da estrutura ferrítica em aumentar a resistência ao escoamento com a estrutura austenítica em aumentar o limite de resistência devido ao endurecimento por deformação. A resistência ao escoamento mínima para chapas de AISD é de 550 MPa como pode ser visto na tabela 2.4 (LEITE 2009)

Tabela 2.4 Propriedades mecânicas dos principais AID e AISD comerciais. Tanto o limite de resistência como o limite de escoamento apresentam valores mínimos. (High Performance Stainless Steels, Nickel Development Institute)

Nome Comercial	Código UNS	Limite de Resistência	Limite de Escoamento	Dureza (Máxima)	Alongamento (Mínimo)
		MPa	MPa	Brinell	%
Type 239	S32900	620	485	269	15.0
3RE60	S31500	630	440	290	30.0
2304	S32304	600	400	290	25.0
45M	--	588	392	277	40.0
44LN	S31200	690	450	293	25.0
2205	S31803	620	450	293	25.0
7-Mo Plus	S32950	690	485	293	15.0
DP3	S31260	690	485	290	20.0
UR 47N	--	690	500	-----	25.0
64	--	620	450	302	18.0
255	S32550	760	550	302	15.0
DP3W	S39264	800	550	-----	25.0
100	S32760	750	550	270	25.0
2507	S32750	795	550	310	15.0

A Figura 2.7 ilustra a equivalência entre a dependência da temperatura para o limite de escoamento do aço duplex rico em ferrita para a ferrita pura.

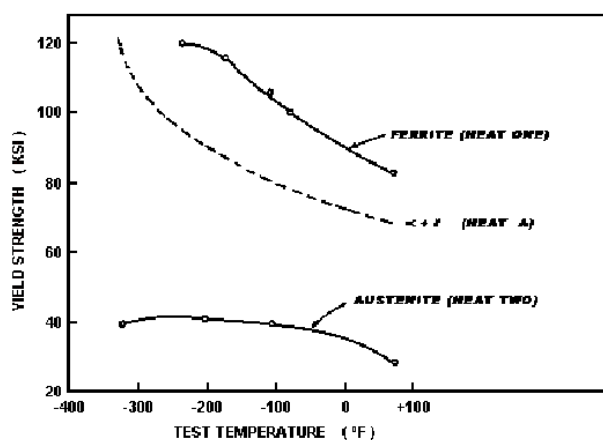


Figura 2.7 Comparação do limite de escoamento em dependência da temperatura para aços inoxidáveis duplex contendo 50 a 60% em massa de ferrita, com aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos (FLOREEN 1968).

A Figura 2.8 ilustra o aumento do limite de escoamento com o aumento da porcentagem volumétrica de ferrita.

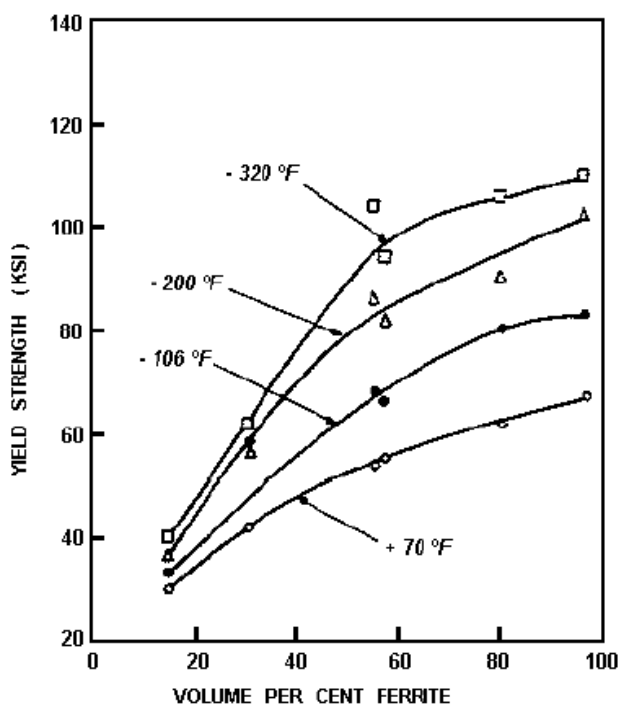


Figura 2.8 Dependência do limite de escoamento de aços inoxidáveis duplex com relação à porcentagem em volume de ferrita (FLOREEN 1968).

A Figura 2.9 mostra o limite de resistência dos aços inoxidáveis duplex, que diminui com o aumento da porcentagem volumétrica de ferrita (SOLOMON 1984).



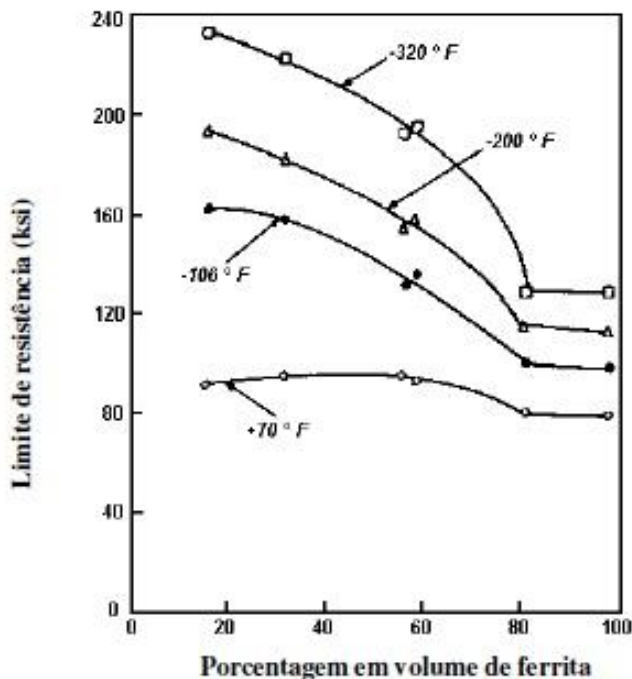


Figura 2.9 Dependência do limite de resistência dos aços inoxidáveis duplex com relação à porcentagem em volume de ferrita (FLOREEN 1968).

A tenacidade e a temperatura de transição dos AID e AISD variam com a quantidade de ferrita presente na microestrutura. Quanto maior a quantidade de ferrita menor a tenacidade e conseqüentemente, a temperatura de transição dúctil frágil se desloca para temperaturas maiores. Isto ocorre principalmente quando se tem um excesso de ferrita comum em processos de soldagem mal executados para esses tipos de ligas (LEITE 2009)

A Figura 2.10 mostra o efeito do aumento da quantidade de ferrita em aços inoxidáveis duplex quando submetidos ao ensaio de impacto Charpy.

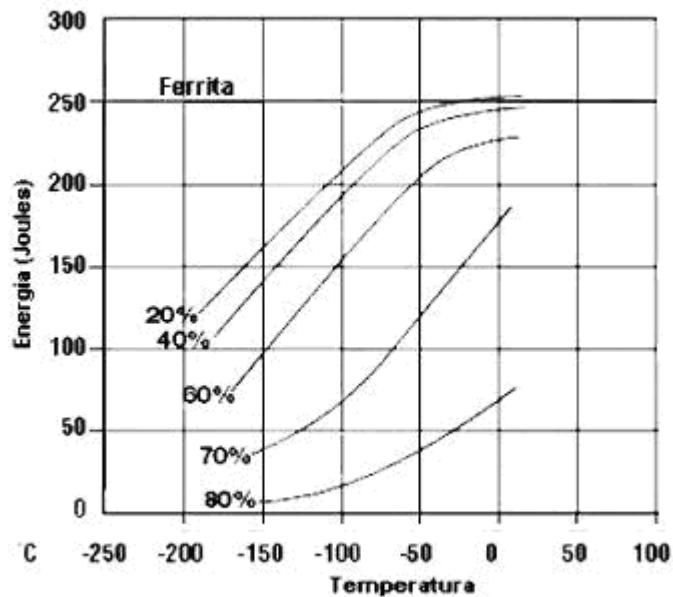


Figura 2.10 Efeito da quantidade de ferrita no ensaio de impacto Charpy V (High Performance Stainless Steels, Nickel Development Institute)

## 2.6 Precipitação de Fases

Os aços inoxidáveis duplex são susceptíveis a formação de diversas fases não desejáveis. Estas fases são formadas devido a alta quantidade de elementos de liga e a presença de uma matriz ferrítica, e se formam em temperaturas que variam de 300 a 1000°C. Estas ligas são expostas nessa faixa de temperatura devido a tratamentos térmicos mal executados, exposição em condições de trabalho e ciclos térmicos. Recomenda-se que a maior temperatura de aplicação dos AID seja de 280°C para materiais não soldados e de 250°C para materiais soldados (CASTRO 1993)

A Figura 4 mostra o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para os aços inoxidáveis duplex, enfatizando as duas faixas de temperaturas distintas para o aparecimento de diversas fases e os efeitos causados pelos elementos de liga. Na faixa de temperatura situada entre 300 e 600°C, onde o aparecimento da fase  $\alpha'$  (fragilização a 475°C) é mais deletério. A segunda faixa, entre 600 e 1000°C, a fase  $\sigma$  é a fase de maior relevância.

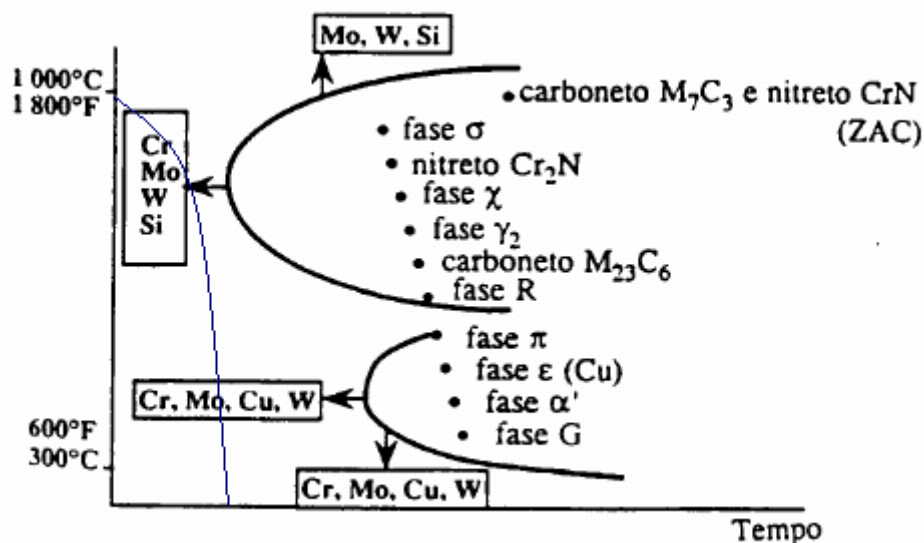


Figura 2.11 Gráfico temperatura x tempo adaptado (o resfriamento tem que ocorrer de maneira rápida, com o tempo de resfriamento variando de acordo com o tamanho da peça, para não entrar faixa em que ocorre fragilização das fases.) (ASM SPECIALTY HANDBOOK)

A Tabela 2.5 resume as principais características de algumas das fases mais comuns que podem precipitar e nuclear nos AID. Tanto as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade, como as de resistência à corrosão podem ser prejudicadas de diversas formas, dependendo da fase presente.

Tabela 2.5 Fases observadas nos AID e AISD adaptado de Antônio Londonõ (LONDOÑO 1997).

Fase (Fórmula Química)	Est. Cristalina [Grupo Espacial]	Parâmetro de Rede [ângstrom]	Faixa de Temperatura [°C]	Composição Química [%]				
				Fe	Cr	Ni	Mo	Outros
Ferrita <sup>(a)</sup>	ccc [1m3m (229)]	a=2,86-2,88	-	54.5	27.9	8.4	2.9	0,05 N
Austenita <sup>(a)</sup>	fcc [Fm3m (225)]	a=3,58-3,62	-	55.5	27	10	3.6	0,54 N
Austenita Secundária <sup>(a)</sup>	fcc [Fm3m (225)]	a=3,539	600-1000	56.8	25.3	11.2	2.4	0,19 N
Nitreto <sup>(b)</sup> (Cr <sub>2</sub> N)	Hexagonal [P31m (162)]	a=4,750-4,796 c=4,429-4,470	550-1000	4.6	85.5	-	4.8	N
Nitreto <sup>(b)</sup> (CrN)	fcc [Fm3m (225)]	a=4,140	550-1000	5.8	83.1	-	9.3	1,8 Mn N
$\pi$ <sup>(b)</sup> (Mo <sub>13</sub> F <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )	Cúbica prim. [P4 <sub>3</sub> 2 (213)]	a=6,47	500-600	28.4	34.9	2.8	33.9	N
Carboneto (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	fcc [Fm3m (225)]	a=10,56-10,68	550-900	35	60	2	3	C
Carboneto (M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> )	Ortorrômbica [Pnma (62)]	a=4,52 b=6,99 c=12,11	950-1100	-	-	-	-	-
$\chi$ (Fe <sub>18</sub> Cr <sub>6</sub> Mo <sub>5</sub> )	ccc [143m (217)]	a=8,920 a=8,862-8,878	400-950	48.2	26.7	3.3	21.8	-
$\sigma$ (FeCr)	Tetragonal [P4 <sub>2</sub> /mnm (136)]	a=8,799-8,828 c=4,544-4,597	650-1000	55	29	5	11	-
$\epsilon$ (rica em Cu)	fcc [Fm3m (225)]	a=3,615	400-650	-	-	-	-	Cu
G <sup>o</sup>	Cúbica [Fm3m (225)]	a=10,9-11,6	300-500	16	25	26	16	14 Si
$\alpha'$ ( $\alpha$ rica em Cr)	ccc [14/m32/m]	a=2,87-2,89	350-750	12	72	3	10	3 Si
R (Fe <sub>28</sub> Cr <sub>13</sub> Mo <sub>12</sub> )	Trigonal romboédrica Hexagonal [R3 (146:11)]	a=9,01 $\alpha=74^{\circ}30'$ a=10,937 c=19,346	550-800	44.8	25.6	-	27.8	1,8 Co
$\tau$ (Fe-Cr-Mo)	Ortorrômbica [Fmmm (69)]	a=4,054 b=3,436 c=2,867	550-650	43.4	23.9	5.9	22.8	3,6 Mn
Laves (Fe <sub>2</sub> Mo)	Hexagonal	a=4,73 c=7,72	650-815	-	-	-	-	-

O aumento nos níveis de elementos de liga nos AID favorece a cinética da precipitação de fases secundárias. A Figura 2.12 mostra esta cinética de precipitação de fases para as faixas de temperaturas anteriormente citadas. As ligas UNS S32520 e UNS

S32550 são consideradas aços inoxidáveis super duplex, com maior quantidade de elementos de liga, em comparação as restantes que são apenas duplex e conseqüentemente com menor quantidade de elementos de liga (OTÁROLA 2005).

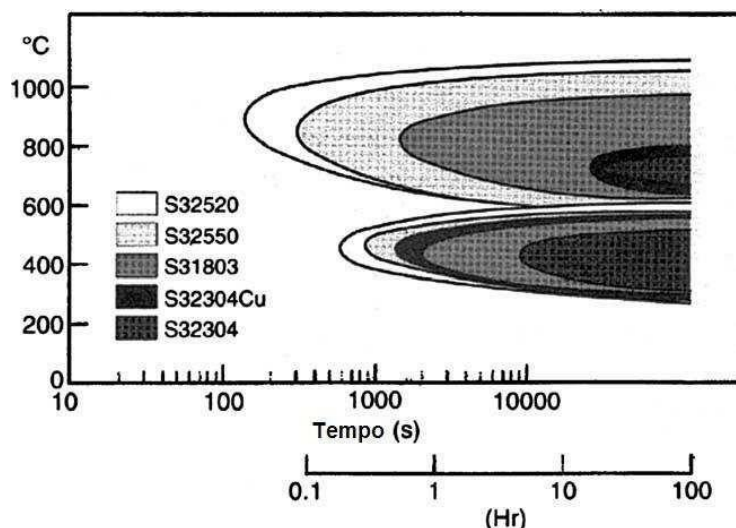


Figura 2.12 Diagrama esquemático TTT para os aços inoxidáveis duplex e super duplex com relação a algumas ligas e sua composição química (OTÁROLA 2005).

### Fase alfa' ( $\alpha'$ ) – Fragilização a 475°C

A fragilização a 475°C é um fenômeno que ocorre na faixa de temperatura entre 300 a 525°C (GUNN 1997) e aumenta a resistência à tração e dureza, diminuindo a ductilidade, a resistência ao impacto, resistividade elétrica e resistência à corrosão. Na microestrutura, os contornos de grão ficam mais atacados e os interiores dos grãos ficam mais escurecidos. Este fenômeno ocorre com as ligas ferríticas Fe-Cr e com os aços inoxidáveis duplex, mas não com as ligas austeníticas e é causada pela precipitação de uma fase cúbica de corpo centrado coerente, rica em cromo, com parâmetro de rede levemente maior que a fase cúbica de corpo centrado ferrítica rica em ferro (SPECIALTY HANDBOOK 1994).

A precipitação da fase ( $\alpha'$ ) rica em cromo nas ligas Fe-Cr pode ocorrer ou por decomposição espinoidal quando o teor de Cr na ferrita é alto ou por nucleação e

crescimento quando o teor de Cr nesta mesma fase é baixo, dependendo também da temperatura de envelhecimento e da composição da liga. (GUNN 1997)

O grau de fragilização aumenta com a quantidade de cromo, sendo a fragilização muito menos eficaz em ligas contendo menos que 13% de cromo. A adição de ligantes que formam carbeto, tais como Mo, V, Ti, e Nb parecem aumentar a fragilização, particularmente com maiores níveis de cromo. O aumento dos níveis de carbono e nitrogênio também aumenta a fragilização. O trabalho mecânico a frio, primário a exposição destas ligas na faixa de temperaturas onde há o aparecimento da fase  $\alpha'$ , acelera a fragilização, principalmente para as ligas de alto cromo. No estudo de (PARK 2002) constatou-se que a degradação da resistência à corrosão por pite nas ligas envelhecidas foi menos prejudicial para as ligas onde a razão tungstênio para molibdênio aumentava, revelando resultados que a adição de W atrasava o processo de precipitação da fase  $\alpha'$  rica em cromo nos AISD.

Quanto maior quantidade de ferrita nos AID maior é a susceptibilidade a corrosão localizada devido a precipitação da fase  $\alpha'$ , principalmente para grandes tempos de envelhecimento (ordem de 1000 horas). Esta precipitação é observada somente na fase ferrítica, sendo bastante fina com o tamanho dos precipitados ficando em torno de 5 a 10 nanômetros. O comportamento em fadiga dos AID também é prejudicado quando sofrem fragilização a 475° (CIACOVIELLO 2005).

### **Carbonetos de Cromo**

Os aços inoxidáveis duplex com alto teor de carbono, normalmente até 0,08%, se solidificam primeiramente como ferrita. O líquido restante é rico em carbono e solidifica-se formando austenita e uma rede de carbonetos ricos em cromo do tipo  $M_{23}C_6$ . Este carboneto possui um reticulado cúbico de face centrada com 92 átomos metálicos e 24 átomos de carbono em sua célula unitária. Sua precipitação ocorre na faixa de 600 a 950°C (GUNN 1997). Durante a precipitação nas regiões próximas aos carbonetos ocorre o empobrecimento de cromo, prejudicando a resistência a corrosão. A cinética de precipitação destes carbonetos é influenciada principalmente pela composição química, tipo da matriz e pelo tamanho dos grãos. Com a fabricação dos modernos AISD, que

possuem uma quantidade muito baixa do elemento carbono, a precipitação destes carbonetos torna-se menos usual.

### **Nitretos de Cromo (Cr<sub>2</sub>N e CrN)**

Os nitretos de cromo aparecem na microestrutura dos AID e AISD por nucleação e crescimento devido à precipitação, seguindo uma curva de cinética em “C”. A nucleação se dá nas inclusões, discordâncias, contornos de grão ( $\alpha/\alpha$  e  $\gamma/\gamma$ ) e interfaces ( $\alpha/\gamma$ ), mas pode ocorrer intragranularmente também. A cinética de precipitação é altamente dependente da composição química, temperatura e da história térmica da liga (BRANDI 1997). O limite de solubilidade do nitrogênio é dado pelo equilíbrio entre a matriz e o Cr<sub>2</sub>N. Portanto, quando o teor de nitrogênio supera esse limite, a liga se torna termodinamicamente instável e nitretos podem precipitar entre 600 e 1050°C (SIMMONS 1996). Cálculos termodinâmicos (LONDOÑO 2001) verificaram que, no caso do AID UNS S31803, ainda que as condições de resfriamento permitissem a formação da austenita, o Cr<sub>2</sub>N é termodinamicamente estável a temperaturas abaixo de 900°C. Portanto, a presença dos nitretos é esperada quando o material é submetido por longos períodos de tempo a temperaturas abaixo dos 900°C.

O nitreto de cromo pode precipitar a partir da ferrita ou da austenita. Nos AID e AISD, bastonetes de Cr<sub>2</sub>N, ou plaquetas de CrN precipitam a partir da ferrita (RADEMAKERS 1991). Durante o resfriamento a partir do campo ferrítico, ocorre uma competição entre a precipitação de austenita e de nitreto de cromo. Se a quantidade de austenita formada for próxima do valor de equilíbrio, praticamente todo o nitrogênio estará dissolvido nela. Como consequência, a quantidade de nitreto de cromo precipitado na ferrita é praticamente nula. Por outro lado, se a precipitação da austenita for retardada ou impedida, a ferrita torna-se supersaturada em nitrogênio, precipitando nitreto de cromo. A Figura 2.13 mostra o efeito da temperatura na solubilidade do nitrogênio para a fase ferrítica e austenítica. (LONDOÑO 1997)

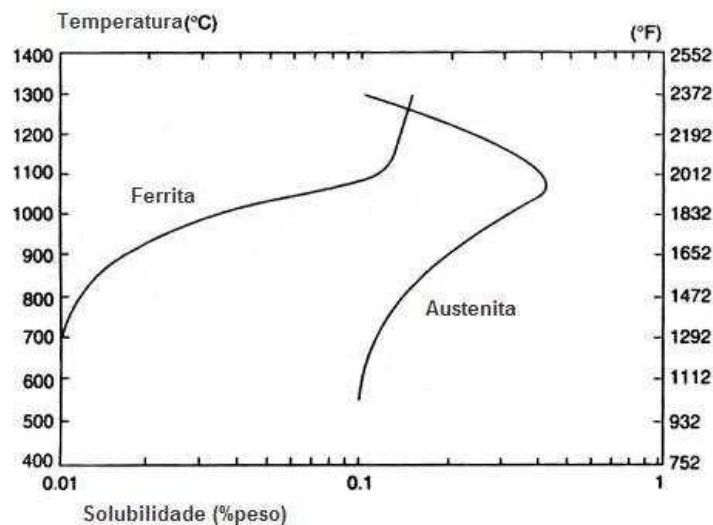


Figura 2.13 Solubilidade do nitrogênio em função da temperatura para a fase ferrítica e austenítica (LIPPOLD 2005)

Quanto à influência dos elementos de liga na cinética de precipitação dos nitretos nos AID, o Cr, Mo e W aceleram a sua cinética de precipitação. Da mesma maneira, o Mo e o W estendem o campo de precipitação destas fases para temperaturas mais elevadas (CHARLES 1991). O Ni aumenta a fração de austenita e, portanto, diminui e retarda a precipitação de nitretos. Já o efeito do N deve ser visto com maior cuidado. Como este é um elemento fortemente austenitizante, pode chegar a retardar e diminuir a precipitação de nitretos (LILJAS 1986). Mas, por outro lado, este elemento faz parte do nitreto e, portanto, pode ter o efeito contrário (NILSSON 1992).

A precipitação de nitretos de cromo pode levar a diminuição da resistência à corrosão nos AID e AISD, sendo que ao redor destes precipitados pode-se iniciar corrosão localizada devido ao empobrecimento de cromo, como verifica Londonõ (LONDOÑO 1997) em sua dissertação de mestrado e citando referências na sua revisão bibliográfica. As propriedades mecânicas podem ser afetadas pela precipitação destes nitretos, levando a queda de tenacidade. De uma maneira geral, devido a frações volumétricas menores, a presença dos nitretos de cromo nos AID e AISD é menos prejudicial do que outras fases como a fase sigma (LONDOÑO 1997).



### **Fase Sigma ( $\sigma$ )**

Esta fase nos AID forma-se no intervalo de temperaturas entre 600 a 1000 °C apresenta uma estrutura tetragonal e é basicamente um composto intermetálico Fe-Cr- Mo. Se forma pela decomposição eutetóide da ferrita em sigma mais austenita, nucleando nos contornos de grão ferrítico e nas interfaces austenita/ferrita, e crescendo para o interior da ferrita (BARBOSA 1976). Os elementos que estabilizam a ferrita favorecem a formação de fase sigma, por exemplo, o cromo e o molibdênio aceleram a sua formação. Esta fase intermetálica pode alcançar dureza de até 1000 Vickers, tem estrutura tetragonal com 30 átomos por célula unitária e seu aparecimento nas ligas causa grande perda de tenacidade. Normalmente a fase sigma só se forma em teores de Cr acima de 20%, após grande tempo de exposição, que se reduz bastante se o aço é totalmente ferrítico.

Outros fatores que tem influência na formação da fase sigma são: o tamanho de grão grosso que a retarda, e a deformação a frio que a acelera. Foi constatado (ROSCOE 1984) que a precipitação da fase sigma é influenciada pela temperatura de tratamento de solubilização. Ocorre mais rapidamente para temperaturas de solubilização menores, enquanto para as temperaturas maiores apresenta uma cinética de precipitação mais lenta, obtendo-se baixas frações volumétricas de sigma. Os tempos de formação de fase sigma variam segundo a composição dos aços.

As propriedades mecânicas dos AID também são seriamente prejudicadas com a precipitação da fase sigma. A precipitação de 25 a 30% em volume de fase sigma eleva a dureza dos AID de 250 para 450 Vickers (MAEHARA 1983). O limite de escoamento e o limite de resistência à tração aumentam ligeiramente, mas o alongamento pode cair de 40% para 7%, com a precipitação da fase sigma (ATAMERT 1993). Assim, para teores de 1%, a energia absorvida durante o ensaio de impacto diminui em 50%. Para 10% de sigma precipitada, o valor da energia absorvida diminui em até 5% do valor de uma liga sem a presença de sigma (FOLKHARD 1988).

Como a precipitação de sigma usualmente está acompanhada pelo empobrecimento em cromo da ferrita adjacente, tem-se associada uma forte influência na resistência à corrosão, diminuindo principalmente a resistência à corrosão localizada (BARBOSA

1976). A presença dessa fase pode aumentar a velocidade de corrosão em até oito vezes (BRANDI 1990).

### **Fase G**

A Fase G ocorre na faixa de temperatura de 300 a 600°C sendo formada por precipitados com composição baseada em níquel, silício e uma maior quantidade de molibdênio. É composta de partículas da ordem de 1 a 10 nanômetros, podendo alcançar 50nm. Sua precipitação ocorre dentro dos grãos ferríticos e depende da composição química dos aços inoxidáveis. Aços inoxidáveis contendo molibdênio em sua composição mostram uma precipitação mais uniforme do que aqueles que não possuem. Estas partículas costumam precipitar em sítios de discordâncias e nas interfaces ferrita/austenita em AID. Sua composição depende das condições de envelhecimento e dos elementos presentes no aço. A concentração total dos elementos que compõem a fase G aumenta de 40 a 60% quando os AID são mantidos numa faixa de temperatura ao redor de 350°C, para tempos de envelhecimento de 1000 a 30000 horas (NILSSON 1992).

### **Fase Pi ( $\pi$ )**

Descoberta por NILSSON e LIU em 1991 (NILSSON 1991) no metal de solda do aço inoxidável duplex 22Cr-8Ni-3Mo. Esta fase tem uma estrutura cristalina cúbica e a precipitação intergranular ocorre quando este material é tratado a 600 °C. Assim como a fase R a fase  $\pi$  contribui para a diminuição da tenacidade e resistência à corrosão.

### **Precipitados ricos em Cobre (fase $\epsilon$ )**

A adição de cobre em aços vem sendo estudado por muito tempo, principalmente em aços baixa liga e fundidos. O decréscimo da temperatura diminui a solubilidade deste elemento, precipitando assim partículas ricas em cobre na fase ferrítica. Esse processo pode ser dividido em três estágios.

- A formação e crescimento de "clusters" coerentes de fase cúbica de corpo centrado ricos em cobre.

- A transformação destes “clusters” em partículas de fase cúbica de face centrada; contendo além do cobre, o ferro e outros elementos em pequenas quantidades, e muitas vezes essas partículas são referidas como fase  $\epsilon$ .
- O subsequente crescimento destas partículas em precipitados na forma de bastão depois de prolongado envelhecimento.

A adição de cobre aos aços inoxidáveis tem sido usada para induzir um endurecimento por precipitação e também melhorar as propriedades de resistência à corrosão (SOYLU 1991).

Devido esta precipitação de fase rica em cobre em temperaturas mais baixas, por volta dos 300°C, ocorre um endurecimento da matriz atribuída a esses finos precipitados. Este endurecimento provoca também uma queda de tenacidade ao impacto nos AID que contém este elemento, devido a tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 260°C a 320°C como reportado por Smuk citando Charles (SMUK 2004).

## 2.7 Nitretação à Plasma

A nitretação a plasma, conhecida também como nitretação iônica, é um método termoquímico de endurecimento superficial no qual é utilizada uma descarga luminescente para introduzir nitrogênio na superfície do material, o qual se difundirá para o interior do material. Ao serem acelerados, os íons de nitrogênio colidem sobre o metal, aquecendo a peça, limpando a superfície e proporcionando nitrogênio ativo. (O`BRIEN 1991).

O processo de nitretação a plasma possibilita nitretar peças a partir de 375C, possibilitando o tratamento de ferramentas e outras peças temperadas, evitando assim altas temperaturas em longos períodos, o que é comum no processo convencional (acima de 500C), não ocorrendo perda nas propriedades mecânicas (26). Como a alta concentração de nitrogênio na superfície é o principal fator para a acelerada difusão intercrystalina e intergranular do nitrogênio, o tratamento pode ser realizado em tempo reduzido (EDENHOFER 1974). O pré tratamento com plasma de hidrogênio ou argônio permite a utilização do processo de nitretação iônica em aços inoxidáveis, pois esse pré tratamento remove a pequena camada de oxido encontrada nesses materiais, que age como barreira

para a difusão do nitrogênio (TIER 1998). A possibilidade de alterar variáveis como composição atmosférica, temperatura, pressão gasosa (TIER 1998) e densidade de corrente (OCHOA 2005), permite uma maior possibilidade de controle sobre a camada nitretada.

A nitretação iônica é realizada em um reator (câmara), onde ocorre substituição do ar por uma atmosfera de N<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> ou amônia em baixas pressões (1 a 10 mbar). Ocorre a ionização por diferença de potencial elétrico (400-1000 V) entre os dois eletrodos imersos no reator (DOSSETT 2006). O aumento desta ddp é necessário para manter a descarga incandescente, que depende basicamente da distancia entre os eletrodos, natureza dos gases e tamanho e forma do catodo (WOLFART 1996). A peça a ser tratada é acoplada ao catodo e a câmara do reator é usada como anodo. Por descarga elétrica é gerado um plasma, por onde os íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeando o catodo (peça) com alta energia cinética. Ao atingirem a peça, os íons participam do sputtering da superfície, adsorção gasosa e difusão do nitrogênio no substrato (ALVES 1991).

A figura 2.14 mostra, esquematicamente, a configuração de um equipamento usado para nitretação a plasma.

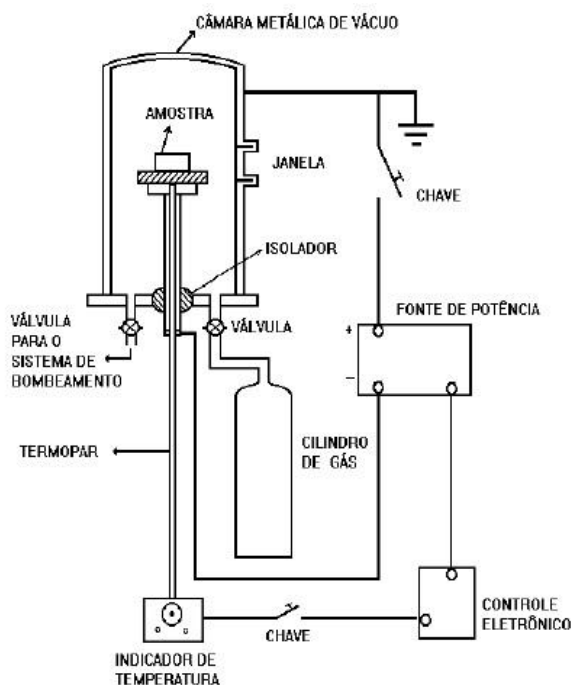


Figura 2.14 Configuração esquemática do equipamento de nitretação a plasma.

A limpeza superficial no processo de nitretação a plasma é feita pelo hidrogênio. Sua função redutora remove óxidos superficiais, fazendo com que a adsorção de elementos químicos na superfície seja mais eficiente (RIE 1999). Mesmo para baixos teores de hidrogênio na mistura gasosa, ele exerce papel fundamental na ionização do nitrogênio, aumentando a eficiência do processo (DIGIACOMO 1995). O processo pelo qual o hidrogênio aumenta a energia do plasma é dado pela formação de grandes quantidades de vacâncias na superfície do material, formando pares hidrogênio-vacância (SZASZ 1989). Átomos de nitrogênio trocam de posição com os de hidrogênio, que formam novos pares. A formação dos pares vazio-nitrogenio diminui a barreira de potencial para a migração do nitrogênio, causando aceleração na difusão. Nitretações a plasma com 100% nitrogênio proporcionam resultados não satisfatórios, difundindo menores quantidades de nitrogênio em relação a misturas gasosas com alguma quantidade de hidrogênio (geralmente 25%, 75%, 95% de H<sub>2</sub>)(CLARKE 2005).

Existem duas hipóteses de mecanismos de formação de nitretos na nitretação iônica. Na primeira, nitrogênio atômico ou molecular é adsorvido pela superfície da peça (catodo), reagindo com átomos de ferro formando nitretos. Na segunda, átomos de ferro que resultam da pulverização catódica, combinam-se com espécies reativas de nitrogênio, formando assim nitretos de ferro (FeN), que se condensam na superfície. Por ser metaestável, o FeN ao entrar em contato com a superfície, dissocia-se em fases mais pobres em nitrogênio (Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N e Fe<sub>4</sub>N). Ocorre liberação do nitrogênio atômico, que ao se difundir para a estrutura cristalina do substrato de ferro, produz a camada nitretada. Em seu estudo, Simon definiu a nitretação iônica como uma mistura de bombardeamento do catodo por espécies iônicas e neutras, pulverização do catodo, reações químicas no plasma com formação de nitretos, adsorção e difusão de nitrogênio. A ocorrência desses processos é de forma intermitente, simultânea e fora do equilíbrio termodinâmico, dificultando análise (BALLEES 2004).

A estrutura da camada nitretada inclui uma zona de difusão e uma zona de compostos ou camada branca, que dependem dos tipos de elementos de liga presentes, da temperatura e tempo de tratamento. A formação destas estruturas depende da concentração de nitrogênio no gás, ou seja, o mecanismo usado para gerar o nitrogênio elementar na

superfície da peça afeta a esta estrutura (TSUJIKAWA 2005). Sua profundidade e dureza esta diretamente ligada a elementos formadores de nitretos, quanto maior a quantidade de elementos de liga, maior será a dureza e menor a profundidade da camada.

A zona de difusão consiste na microestrutura original do núcleo com nitrogênio em solução sólida e precipitação de nitretos. Sua espessura depende do gradiente de concentração de nitrogênio, temperatura, tempo e composição do material (ESFAHANI 2008). Quando o limite de solubilidade do nitrogênio é atingido, precipitados coerentes são formados. Esses precipitados podem ocorrer tanto nos contornos de grãos como no reticulado cristalino dos grãos. A dureza do material é aumentada pela distorção do reticulado e ancoramento de discordâncias causado pelos precipitados de nitreto de ferro e de elementos de liga.

A formação da camada branca se dá através de sítios de nucleação que não se difundem para dentro do material, permanecendo na superfície do aço, e aumentando sua espessura com o tempo, temperatura e composição gasosa. Esta camada inicia sua formação com a fase  $\gamma$ -(Fe<sub>4</sub>N) que se situa mais a baixo, até que ocorra a formação de  $\epsilon$ -(Fe<sub>3</sub>-2N) mais na superfície (PYE 2003). Procura-se uma camada monofásica, a homogeneidade da camada é importante para evitar a ocorrência de microtrincas. Essas microtrincas são causadas pela formação de tensões entre as diferentes estruturas ( $\gamma$  e  $\epsilon$ ) nas regiões de transição. O aumento na espessura da camada de compostos diminui a ductilidade da camada nitretada, logo, a espessura deve ser a menor possível e de tamanho suficiente para resistência ao desgaste e a corrosão necessária (HOLMBERG 1993).

## 2.8 S-Phase

Em aços inoxidáveis austeníticos, a precipitação de nitretos de cromo pode ser reduzida ou evitada pela nitretação a plasma, com temperaturas entre 400-500°C. Nesta faixa de temperatura, é formada no material uma camada superficial de alta dureza e boa resistência a corrosão (DEARNLEY 1988) chamada S-phase (ICHII 1986), austenita supersaturada (HANNULA 1989) ou nitrogen-expanded austenite (YN-layer) (SAMANDI 1993). Esta fase metaestável é uma solução sólida supersaturada em nitrogênio (austenita) que se forma antes dos nitretos de cromo e  $\gamma$ '-Fe<sub>4</sub>N e possui boas propriedades mecânicas

(WILLIAMSON 1990). Quando nitretos de cromo não são formados, esta camada causa um aumento na resistência a corrosão por pite em meios contendo cloretos (DEARNLEY 1988).

Mingolo em estudo realizado em aço inoxidável austenítico AISI 316 L, observou-se após a nitretação a plasma a 400°C a formação predominante de S-phase, com vestígios de nitretos de cromo e ferro. Essa fase austenítica pode ser descrita como uma estrutura cristalina triclinica (t) especial, que tem sua estrutura cristalina distorcida (10% expansão) pelo alto teor de nitrogênio supersaturado em solução sólida (45% at), causando tensões residuais compressivas.

Na nitretação a plasma do AID X2 CrNiMoN 22 5 3, Kliuga observou a formação de s-phase na fase austenítica em nitretação à 350°C, com mistura gasosa de 1H<sub>2</sub> : 2N<sub>2</sub> durante 20 horas. Quando as amostras foram nitretadas a 400°C sobre mesma mistura gasosa e tempo, se obteve a formação de nitretos de cromo juntamente com  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N and  $\delta$ -Fe<sub>4</sub>N, com aumento significativo da dureza e da espessura da camada. Concluindo que nitretação a plasma em temperaturas em torno de 350°C pode aumentar as propriedades tribológicas do material sem diminuir as propriedades de corrosão.

### 3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Material estudado.

O material estudado consiste em uma chapa de aço inoxidável super duplex de nome comercial ZERON 100 e de especificação UNS S32760, fabricado pela Weir Materials. O material estava em forma de chapas laminadas no estado solubilizado e tinha 10 mm de espessura. A figura 3.1 mostra material como recebido.

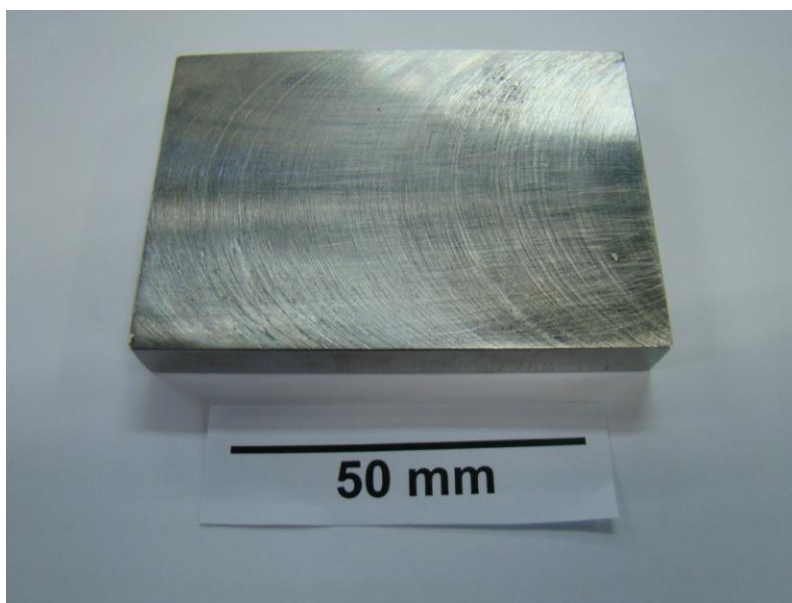


Figura 3.1 Aço inoxidável super duplex UNS S32760 como recebido.

#### 3.2 Copos de prova.

Para o estudo realizado, as chapas laminadas foram usinadas buscando uma maior precisão e um melhor acabamento. Foram feitos um total de doze corpos de prova, sendo subdivididos em 4 grupos de 3 amostras cada. As dimensões dos corpos de prova são mostradas na figura 3.2.



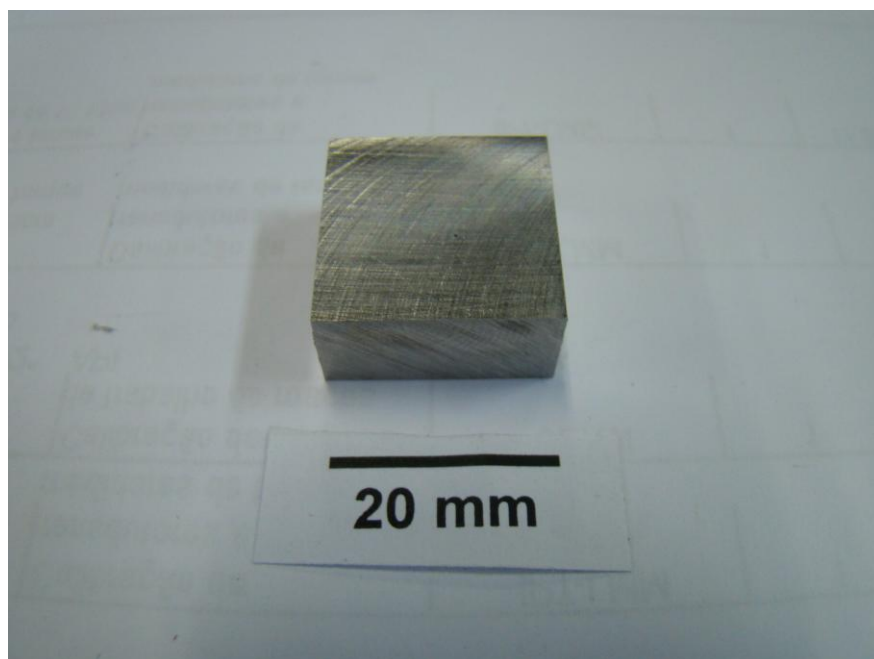


Figura 3.2 Corpos de prova de dimensões 20 mm x 20 mm x 10 mm.

### 3.3 Preparação dos corpos de prova.

Os corpos de prova foram lixados usando seqüência de lixas com granulometria 80, 120, 220, 320, 400, 600 e 1200. O polimento foi realizado em politriz com pasta de diamante de 4 e 1 $\mu$ m para poder receber o tratamento de nitretação à plasma. Foi retirado um dos grupos de corpos de prova e reservado como material base (Base).

### 3.4 Análise Química.

A análise química foi realizada utilizando-se um espectrômetro de emissão ótica modelo Espectrolab do tipo LAVFA18B da marca Spectro. Utilizando como resultado uma média de três análises.

### 3.5 Nitretação à Plasma.

As amostras foram previamente limpas com imersão em acetona e vibração durante 20 minutos. A nitretação foi feita no equipamento construído na UFRGS pelo grupo de engenharia de superfície (GES), figura 3.3. O processo de nitretação foi realizado em uma atmosfera nitrogênio-hidrogênio com 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>, à uma pressão de 600 Pa, uma voltagem de 300V. As amostras foram divididas em 4 grupos, sendo um deles de material

base (base). Os outros três grupos foram nitretados sobre as mesmas condições de atmosfera gasosa, pressão e voltagem, porem com os parâmetros de tempo e temperatura diferentes, citados na tabela 3.1. No decorrer do texto as amostras serão tratadas como Base, 400\_5h, 450\_4h e 450\_5h.

Tabela 3.1 Nomenclatura das amostras nitretadas.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
400_5h	400°C	5
450_4h	450°C	4
450_5h	450°C	5



Figura 3.3 Equipamento de nitretação a plasma.

### 3.6 Ensaio de Dureza.

Os ensaios de dureza superficial foram realizados em um microdurometro Vickers, modelo Duramim da marca Struers, utilizando carga de 50, 100 e 200g. Foram realizadas dez medições para cada grupo de amostras, e utilizou-se o valor médio.

Os perfis de microdureza foram realizados em um microdurometro Vickers, modelo Duramim da marca Struers com carga de 100g. Foram realizados 28 pontos da superfície até o núcleo de cada grupo de amostra.

### 3.7 Caracterização Microestrutural.

Para a caracterização microestrutural, as amostras foram cortadas em máquina de corte da marca Struers modelo Secotom-10 e embutidas em máquina de embutimento a quente da marca Struers modelo LaboPress-3. Após embutimento, as amostras foram lixadas com seqüência de lixas de granulometrias 120, 220, 320, 400, 600 e 1.200 mesh, seguido do polimento das mesmas em politriz com pasta de diamante de granulometria 4 e 1  $\mu\text{m}$ . A superfície foi então atacada com solução de Behara, com tempo médio de imersão de 5 segundos com agitação.

Posteriormente, as amostras foram examinadas através de microscopia óptica, visando identificar e caracterizar as microestruturas do metal base e das amostras nitretadas, assim como a espessura da camada nitretada.

### 3.8 Ensaios de corrosão.

Para avaliar a corrosão dos corpos de prova foi montada uma célula eletroquímica: com eletrodo de trabalho (peça a ser analisada), eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e contra-eletrodo (fio de platina). O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora no eletrólito de NaCl 0,6M antes do ensaio de polarização.

As curvas de polarização foram obtidas variando-se o potencial de 1000mV abaixo do potencial de circuito aberto até 2000mV acima do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de  $1,6 \text{ mV.s}^{-1}$  em uma solução de NaCl 0,6M. O equipamento empregado para essa análise foi um potenciostato da marca PAR de modelo 273A. Os dados foram simulados a partir do software CORR.

### 3.9 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os corpos de prova também foram analisados no MEV, equipamento Shimadzu modelo Superscan-SSX 550 após polarização potenciodinâmica para caracterizar o tipo de corrosão predominante.

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resultado da Análise Química.

O material estudado UNS S32760 na forma de chapas laminadas apresentou a seguinte composição química, conforme é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Composição química do aço UNS S32760 (% em Massa).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N
0,027	0,24	0,6	0,024	0,001	25,6	6,9	3,8	0,63	0,6	0,28

OBSERVAÇÕES: Média de três análises.

Foi calculado o índice de equivalência a resistência ao pite (PRE) baseado na composição química realizada via espectrômetro de emissão ótica (Análise Química). O valor do índice de equivalência a corrosão por pite se encontra dentro do especificado para os AISD, valores iguais ou maiores que 40, como calculado na equação abaixo.

$$PRE_w = \% Cr + 3,3 (\% Mo + 0,5 \% W) + 16 \% N$$

$$PRE_w = 25,6 + 3,3 (3,8 + 0,5(0,63)) + 16 \% (0,28) = 43,7$$

### 4.2 Análise Metalográfica.

Foi realizada a caracterização microestrutural do material no estado como recebido na direção de laminação da chapa. Revelou-se uma estrutura com as ilhas austeníticas em branco e a matriz ferrítica em escuro. O reagente Behara, usado no ataque químico para revelar a microestrutura, apresentou boa capacidade para o uso em análise de imagens com relação ao material de base. A figura 4.1 mostra a microestrutura do material base.

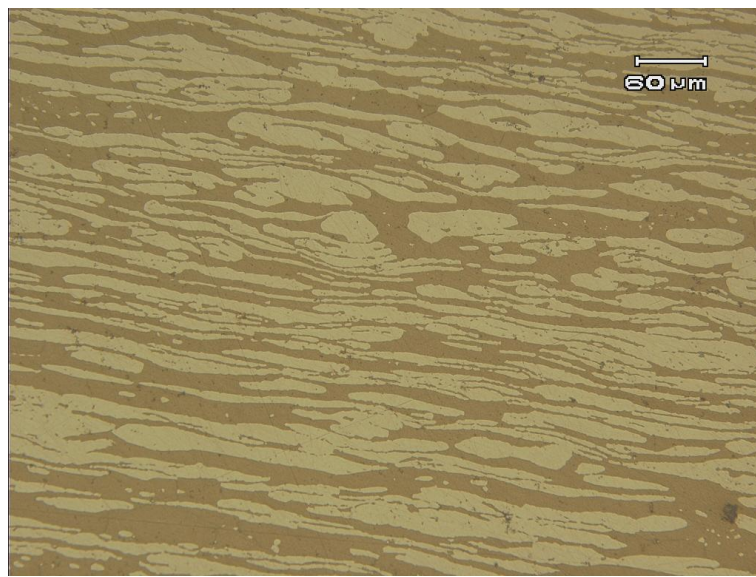


Figura 4.1 Microestrutura típica do aço inoxidável super duplex com matriz ferrítica em escuro com ilhas de austenita em branco. Behara modificado.

Pelas micrografias podemos perceber o equilíbrio entre as fases austenita e ferrita na microestrutura do material e estas fases dispostas alternadamente, característica das ligas duplex.

A Figura 4.2 mostra a porcentagem de ferrita e austenita avaliada no material como recebido pelo sistema linear de medição.

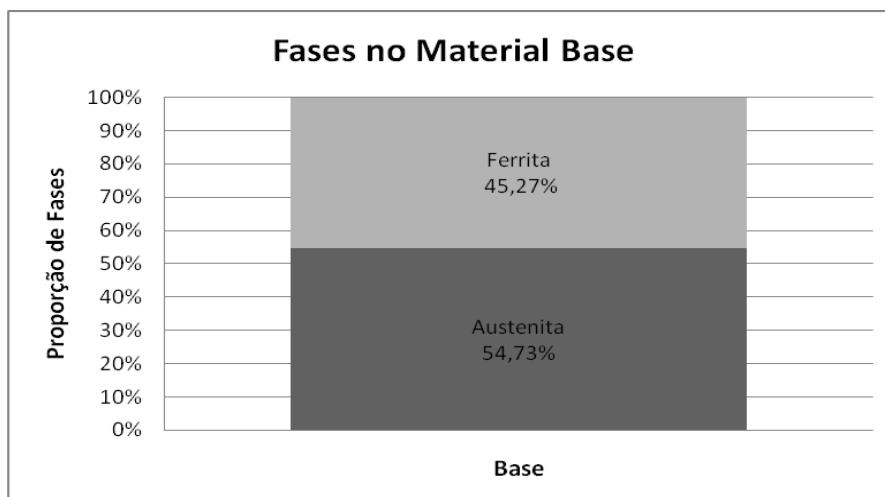


Figura 4.2 Proporção das fases ferrita e austenita no material base.

### 4.3 Camada Nitretada.

As medidas das espessuras das camadas nitretadas, realizadas via microscópio ótico, com o auxílio do programa image J para efetuar a medição, são apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Espessura das camadas nitretadas para as diferentes amostras.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Camada Nitretada (μm)
Base	-	-	-
400_5h	400	5	4,1
450_4h	450	4	7
450_5h	450	5	7,1

As análises metalográficas em microscopia ótica revelam que em todas as condições de tempo e temperatura na nitretação a plasma há a formação de uma fina camada na superfície das amostras nitretadas. Esta camada se mostrou-se bem homogênea (com pequenas variações de espessura de uma região para outra), definida e destacada em relação a microestrutura da matriz ferrítica-austenítica. Acredita-se então que o processo de nitretação a plasma favoreça uma nitretação de melhor qualidade, devido aos parâmetros do processo.

Não foi evidenciado a presença de nenhuma camada de difusão na análise por microscópio ótico. O fato da camada ser única não exclui a possibilidade de existir a formação de outras fases como nitretos de cromo (não significando que eles estejam presentes), e sim a incorporação de nitrogênio na fase austenítica formando s-phase e ferrítica formando nitretos de ferro. Não foram observadas trincas nas camadas evidenciando a não ocorrência de camadas frágeis para esses parâmetros de tempo e temperatura do processo.

Podemos observar que as pequenas variações na camada nitretada acompanham a fase ferrítica (camada minimamente mais espessa) e austenítica (menos espessa). A este fato esta atribuída a precipitação de nitretos de ferro ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ) na interface entre a camada e a fase ferrítica.

As metalografias para as amostras 400\_5h, 450\_4h e 450\_5h podem ser observadas nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente.

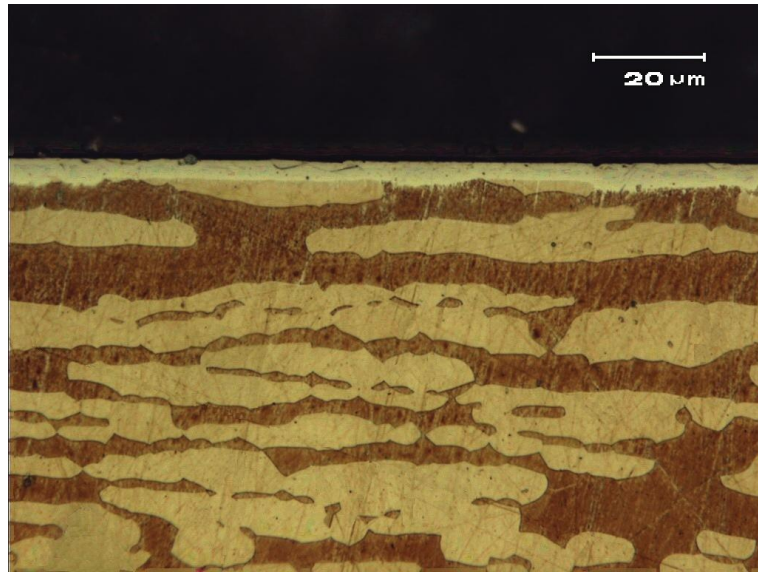


Figura 4.3 Metalografia da camada nitretada, amostra 400\_5h (1000X).

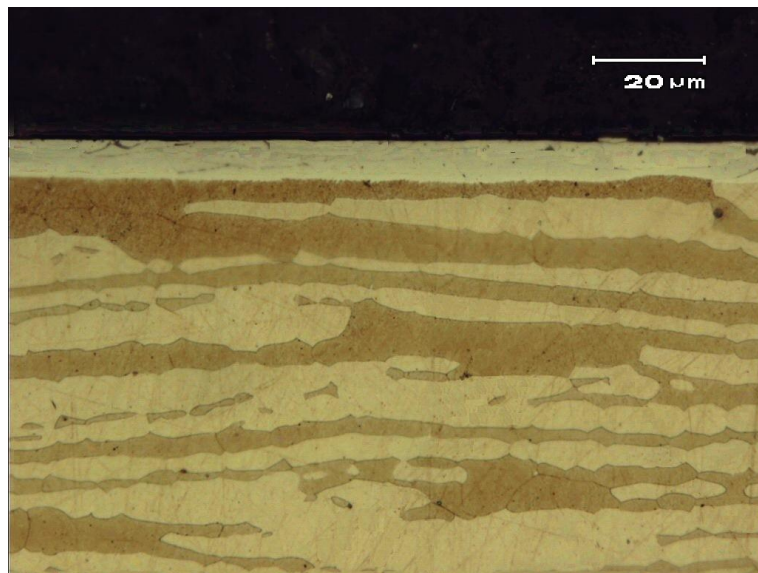


Figura 4.4 Metalografia da camada nitretada, amostra 450\_4h (1000X).



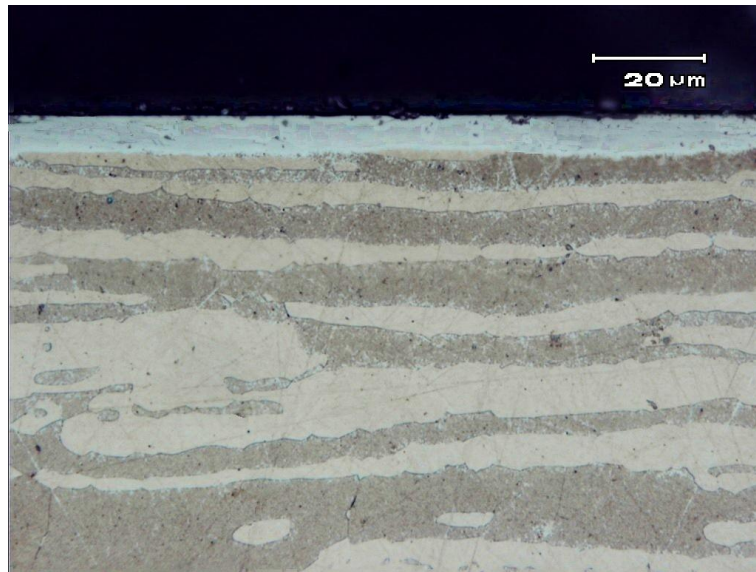


Figura 4.5 Metalografia da camada nitretada, amostra 450\_5h (1000X).

O gráfico abaixo mostra a influencia das diferentes temperaturas de nitretação usados no processo em relação à espessura da camada nitretada formada, para um tempo de 5 horas.

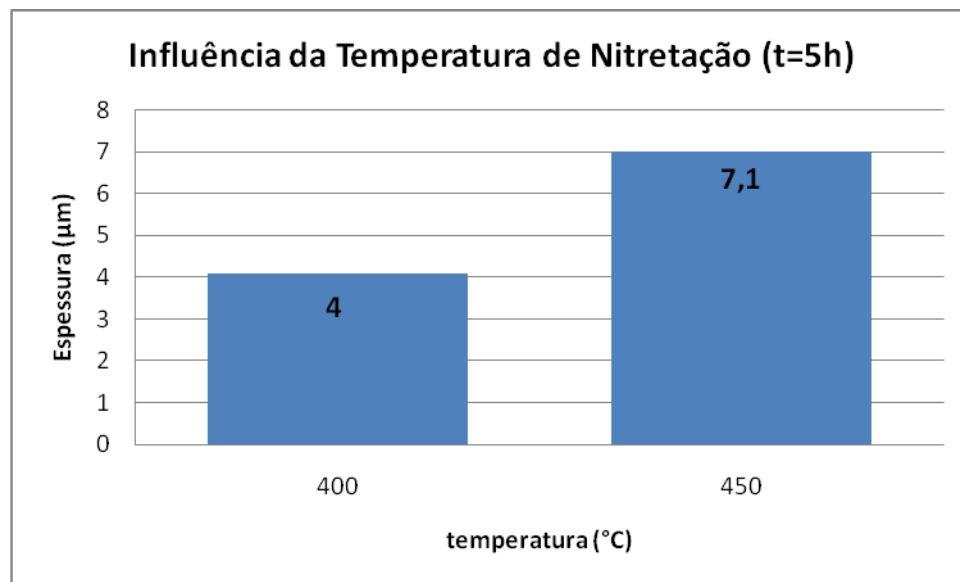


Figura 4.6 Influência da temperatura de nitretação na espessura da camada.

Podemos observar uma grande variação na espessura da camada nitretada. A amostra tratada a 400°C apresentou uma camada de 4µm, enquanto a amostra tratada a 450°C apresentou uma camada de 7,1µm. Um acréscimo de quase 100% no tamanho da camada com uma variação de apenas 50°C na temperatura do processo se dá ao fato do crescimento da camada na nitretação ser controlado por difusão, que é regida principalmente pela temperatura.

O gráfico abaixo mostra a influência dos diferentes tempos de nitretação usados no processo em relação à espessura da camada nitretada formada, para uma temperatura de 450°C.

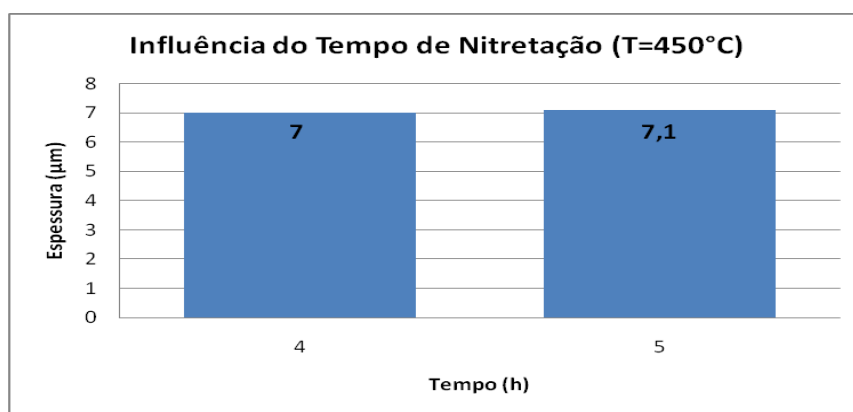


Figura 4.7 Influência do tempo de nitretação na espessura da camada.

Podemos observar a pequena variação causada pelo tempo no processo de nitretação. Uma variação de uma hora no processo acarretou a variação de cerca de 0,1 µm na espessura da camada nitretada.

#### 4.4 Resultados de Microdureza.

Devido ao fato das camadas nitretadas resultantes apresentarem uma espessura pequena, para a medição da dureza superficial utilizou-se de três variações na carga do ensaio, minimizando assim a influência do substrato, que pode mascarar os valores reais de dureza da fina camada. Na tabela 4.3 mostra os resultados de dureza superficial para as amostras e cargas do ensaio.

Tabela 4.3 Dureza superficial das amostras com diferentes cargas de ensaio.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Microdureza (HV <sub>50g</sub> )	Microdureza (HV <sub>100g</sub> )	Microdureza (HV <sub>200g</sub> )
Base	-	-	270	270	270
400_5h	400	5	530	530	480
450_4h	450	4	1005	1005	700
450_5h	450	5	1010	1010	705

Analisando os resultados das diferentes cargas, podemos observar a grande influência do substrato nos resultados de microdureza. Esta influência ocorreu de forma intensa quando se variou a carga de 100g para 200g, causando alterações de até 30% nos valores de microdureza.

Comparando os resultados de dureza superficial antes e após a nitretação, podemos observar o aumento significativo dos valores de dureza de 270HV até um valor Máximo de 1010HV, representando um aumento de 374%.

O gráfico abaixo mostra a influência da espessura da camada nitretada em relação à dureza superficial.

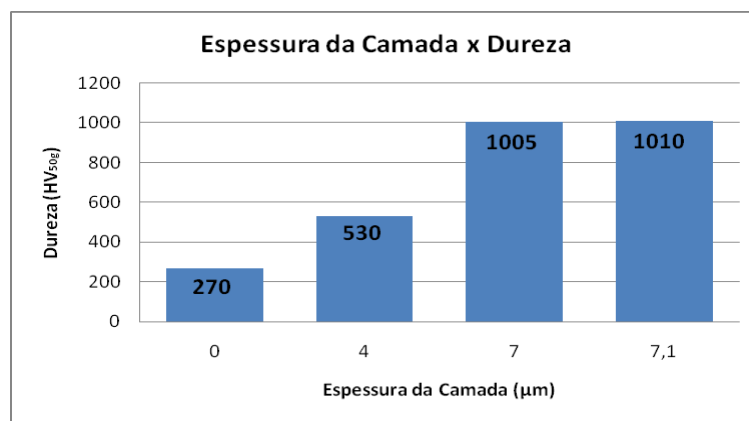


Figura 4.8 Influência do aumento da camada nitretada na dureza superficial.

Observou-se nos ensaio de microdureza que os valores são diretamente proporcionais a temperatura e ao tempo de nitretação, entretanto a influência da temperatura é mais expressiva que a do tempo de nitretação na dureza da camada nitretada.

As amostras nitretadas com temperatura de 450°C, apresetam uma maior camada e consecutivamente uma maior dureza superficial.

O perfil de microdureza para as amostras 400\_5h, 450\_4h e 450\_5h podem ser observadas nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11, respectivamente.

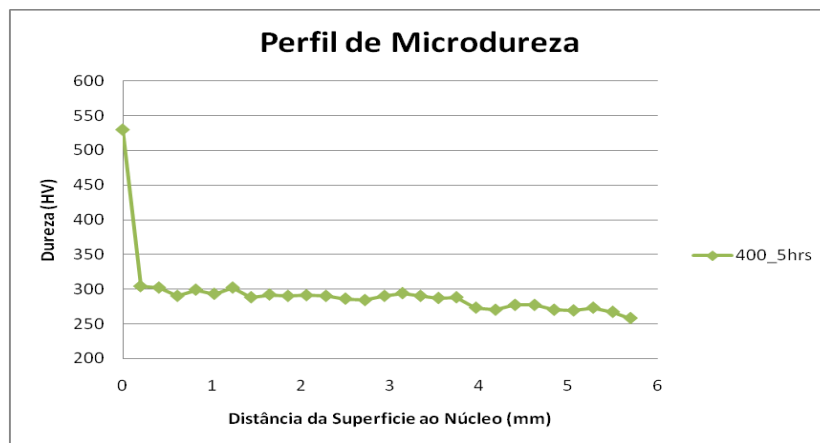


Figura 4.9 Perfil de microdureza para a amostra 400\_5h.

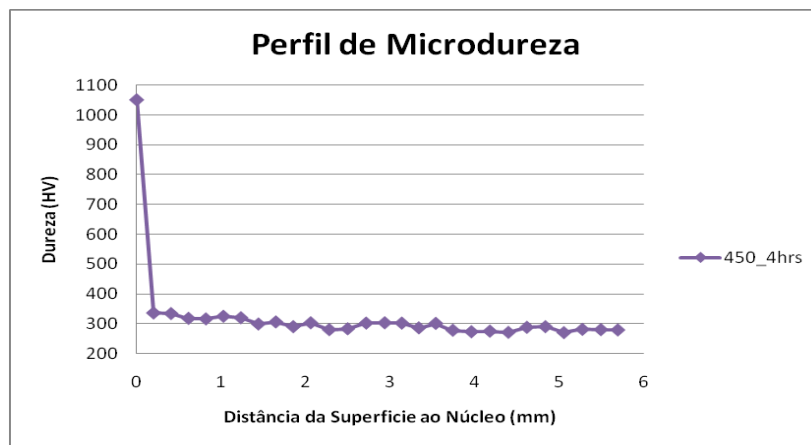


Figura 4.10 Perfil de microdureza para a amostra 450\_4h.

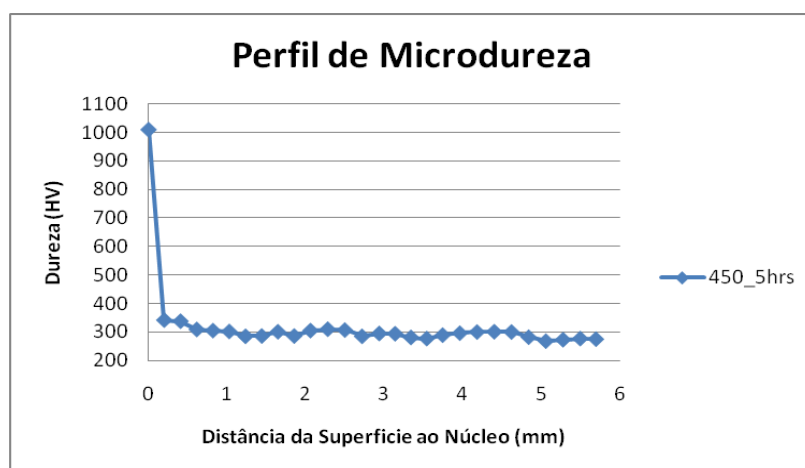


Figura 4.11 Perfil de microdureza para a amostra 450\_5h.

Observou-se em todos os casos uma maior, mas não muito significativa dureza próxima a superfície das amostras em relação ao núcleo, esse fato se deve a provável existência de uma zona de difusão que fica abaixo da camada nitretada, que não pode ser evidenciada por meio de microscopia ótica,

#### 4.5 Resistência a Corrosão.

Os resultados para as curvas de potencial de circuito aberto (OCP) no eletrólito de NaCl 0,6M que precedeu o ensaio de polarização é mostrado na figura 4.12.

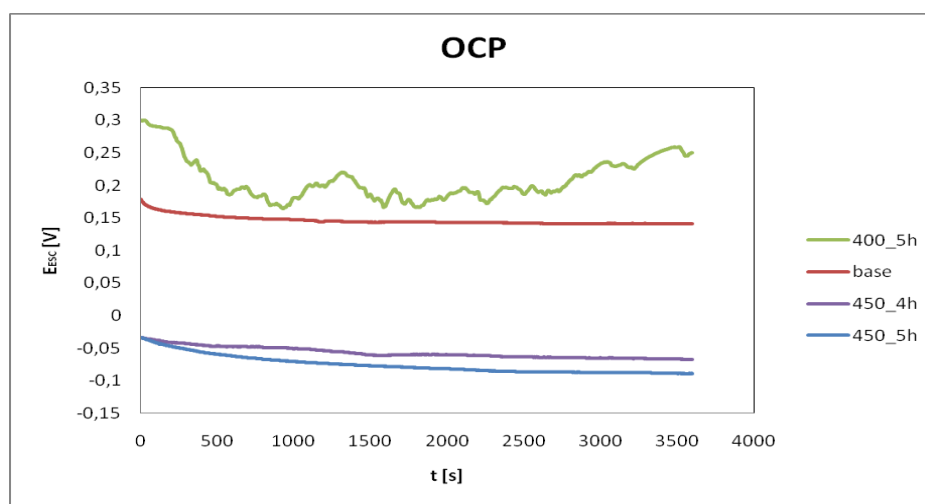


Figura 4.12 Curvas de Potência de Circuito Aberto (OCP).

Pode ser observado na figura 4.12, que a amostra tratada a 400°C por 5 horas obteve um deslocamento para potenciais menos ativos em comparação a amostra base não tratada. O comportamento contrário foi observado pelas amostras tratadas por 450°C durante 4 e 5 horas, onde o potencial se deslocou para valores mais ativos em relação ao base. Além disso, pode-se observar que para as amostras tratadas a 450°C, quanto maior o tempo de nitretação, maior é o deslocamento para potenciais mais ativos, piorando ainda mais o comportamento em relação a corrosão.

A figura 4.13 mostra as curvas típicas de polarização anódica em uma solução de NaCl 0,6M com 1000mV abaixo do potencial de circuito aberto até 2000mV acima do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de 1,6 mV.s<sup>-1</sup>.

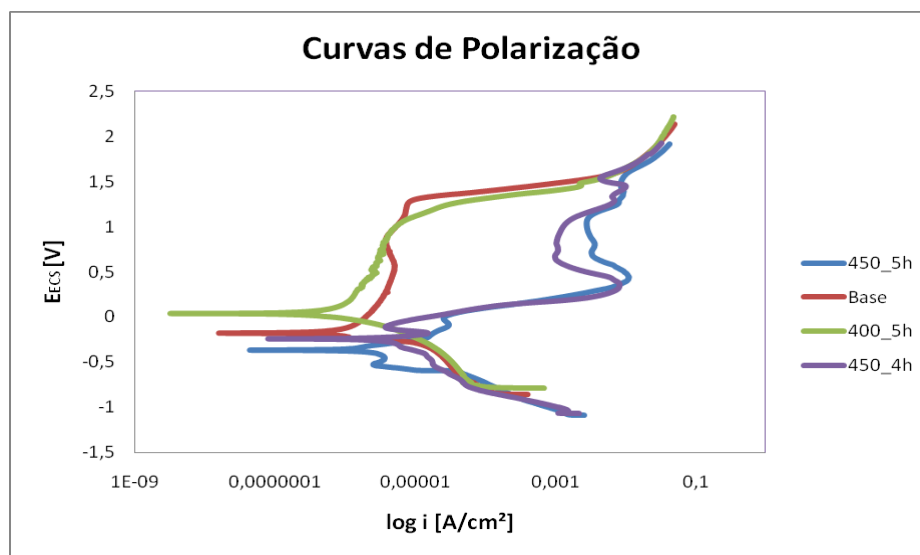


Figura 4.13 Curvas de Polarização.

O potencial de corrosão seguiu uma mesma tendência que o OCP, observando-se um deslocamento para potenciais de corrosão menos nobres em relação à base quando se nitretou a 400°C, pode-se observar também uma grande região passiva em correntes menores que a material base evidenciando um aumento significativo na resistência a corrosão desta amostra. As amostras tratadas a 450°C pode-se observar uma menor região passiva e em valores de corrente muito maiores quando comparadas ao base, ou seja, o sistema está piorando com o aumento da temperatura e do tempo de nitretação, evidenciando um decréscimo significativo na resistência a corrosão.

A figura 4.14 caracteriza o tipo de corrosão predominante analisada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) para diferentes aumentos.

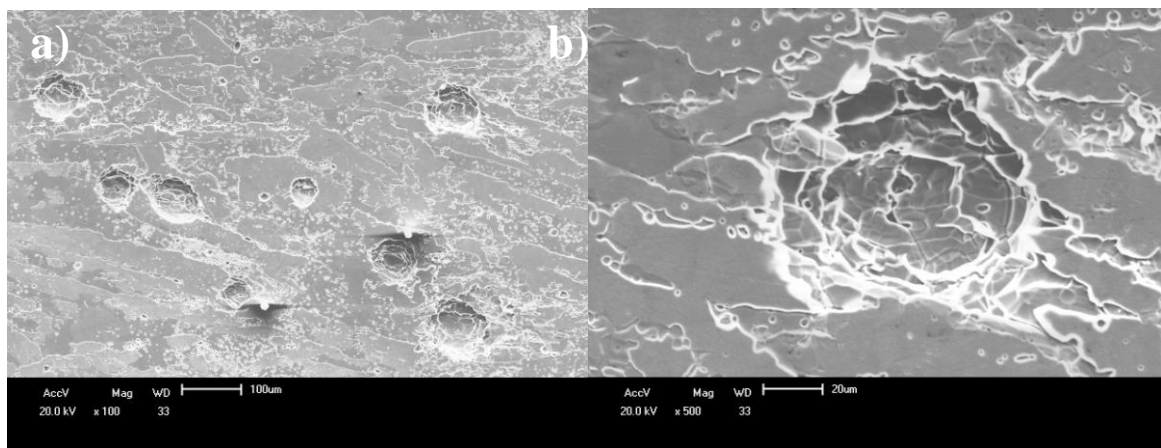


Figura 4.14 Caracterização da corrosão predominante (MEV). a) aumento 150X b) aumento 500X.

Pode-se observar nas figuras que ocorreu uma predominância de corrosão por pites, como era esperado.

## 5.0 CONCLUSÕES

O índice de equivalência a corrosão por pites do material estudado foi de 43,7 se encontrando acima da exigência mínima (min. 40) para os aços inoxidáveis super duplex.

A microestrutura apresentada pelo material apresentou um equilíbrio entre as fases austeníticas (54,73%) e ferríticas (45,27%), com estas fases dispostas alternadamente, característica das ligas duplex.

As camadas apresentaram-se de forma homogênea, definida e destacada em relação a matriz, com pouca variação de espessura ao longo da amostra.

Não foram observadas trincas nas camadas evidenciando a não ocorrência de camadas frágeis para esses parâmetros de tempo e temperatura do processo.

As camadas obtidas pelas amostras nitretadas a 450°C foram maiores que as nitretadas a 400°C.

A variação de 50°C na temperatura do processo causou um acréscimo de quase 100% na espessura da camada, enfatizando a alta influência da temperatura do processo na espessura da camada nitretada.

A variação de uma hora no tempo do processo não acarretou mudanças significativas na espessura da camada, enfatizando a menor influência do tempo na espessura da camada nitretada.

O ensaio de microdureza com diferentes cargas revelou a influência do substrato na medição dos valores de dureza da camada nitretada, com alterações de até 30% nos valores.



A nitretação a plasma possibilitou um aumento nos valores de durezas de camada com um aumento de 374%.

Os valores de dureza são diretamente proporcionais a temperatura e ao tempo de nitretação, sendo a influencia da temperatura mais expressiva.

O aumento na espessura da camada nitretada apresentou um aumento na dureza superficial do material.

Os perfis de microdureza revelaram a possibilidade da existência de uma zona de difusão abaixo da camada nitretada, que não pode ser observada por microscopia ótica.

As amostras nitretadas a 400°C por 5 horas tiveram um aumento na resistência a corrosão quando comparadas ao material base.

As amostras nitretadas a 450°C por 4 e 5 horas tiveram um decréscimo na resistência a corrosão quando comparadas ao material base.

Tanto o aumento da temperatura de nitretação em 50°C para um mesmo tempo como o aumento do tempo em uma hora para uma mesma temperatura causaram um decréscimo significativo na resistência a corrosão das amostras.

A corrosão predominante das amostras foi corrosão por pites.

Os parâmetros que apresentaram melhores resultados quanto a resistência a corrosão foram de 400°C por 5 horas, apresentando-se com melhores propriedades frente a corrosão que o próprio material base e com um aumento de dureza considerável.

O processo de nitretação a plasma obteve sucesso em relação a formação da camada, ao esperado endurecimento superficial e a perda não significativa nas propriedades de resistência a corrosão, possibilitando até o acréscimo desta propriedade.

\

## 6.0 CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

Ensaio para determinação de fases que estão presentes na camada nitretada através da técnica de difração de raios-x.

GDOS (Glow Discharge Optical Spectrometry) para determinação das composições e profundidade da camada nitretada. Atingindo resoluções da profundidade na ordem de décimos de microns.

Acompanhar as modificações superficiais causadas pelo bombardeamento iônico através da técnica de avaliação da rugosidade superficial.

## 7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES JR., C., RODRIGUES, J. A., Nitretação dos aços assistida por plasma (variabilidade de uso para as indústrias nacionais), *Metalurgia, ABM*, Vol.47, N 398, 1991.

ASM Specialty Handbook: Stainless pág 236

**ASTM G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens.** 2003.

ATAMERT, S; KING, J.E. Sigma phase formation and its prevention in duplex stainless steels. **Journal of Materials Science Letters.** v.12, p. 1144-1147, 1993

**AYDOGDU, Determination Of Susceptibility To Intergranular Corrosion And Electrochemical Reactivation Behaviour Of AISI 316L Type Stainless Steel.** *Corrosion Science* 48 (2006) 3565–3583, Metallurgical and Materials Engineering Department, Middle East Technical University, Ankara 06531, Turkey, March 2006.

BAESLACK, W e LIPPOLD, J.C. Phase transformation behavior in duplex stainless steels weldments. *Metal construction.* v.20, n.1, p.26R-31R, 1988.

BALLES, A. C., Nitretação a Plasma com Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra Na Proteção a Corrosão de Aço Baixo Carbono, Dissertação de Mestrado, Curitiba, 2004, p. 8-10.

BARBOSA, C.A. et al. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. *Metalurgia & Materiais*, v.32, n.227, p 669-73, 1976

BRANDI, S.D. e RAMÍREZ, A.J. Precipitation of intermetallic phases in the HAZ of multipass welding of duplex and superduplex stainless steels. In: *International Conference Duplex Stainless Steels'97*, Maastricht-The Netherlands, 1997. Proceedings. The Netherlands, KCI, 1997, p. 411-41.

BRANDI, S.; PADILHA, A.F. **Precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex.** In: *Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, Inox-90*, Brasil, 1990, p. 135-152

- CASTRO, R.; CADENET, J.J. Selection of wrought duplex stainless steels. In: **Welding, Brazing and Soldering**. ASM Handbook, 10a Ed., v. 6, ASM International, USA, 1993.
- CHARLES, J.; BERNHARDSSON, S. (1991). In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions of physique, v. 1, p.3 – 48, 1991.
- CHARLES, J. Super duplex stainless steels: structure and properties, In: Conference duplex stainless steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, p. 3-48. 1991
- CHARLES, J. Composition and properties of duplex stainless steels. *Welding in the world*. v. 36, p. 43 – 54, 1995.
- CHARLES, J. Duplex Stainless Steels 94 4th Int. Conf, Glasgow, Escócia, 1994, TWI Abington Publishing, Abington, Cambridge, Inglaterra 1994, paper no. KI
- CHIAVERINNI, V. **Aços e ferros fundidos**. 2005.
- CIACOVIELLO, F.; CASARI.; GIALANELLA, S. Effect of 475°C embrittlement on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, v.47, p. 909-922. 2005
- CLARKE, T. G. R., da SILVA ROCHA, A., REGULY, A., HIRSCH, T., In situ XRD measurements during plasma nitriding of a medium carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 2005, p. 283-289.
- DAVISON, R. M. REDMOND, J. D. *Practical guide to using duplex stainless steels*. Materials performance jan. 1990 p. 57-62.
- DEARNLEY, P.A., A. Namvar, G.G.A. Hibberd. T. Bell. Proc. First Int. Conf. PSE '88. Sept. 1988, 19
- DIGIACOMO, M. R., Influência do Hidrogênio na Dissociação do Nitrogênio em Descargas Elétricas, Dissertação de Mestrado. Florianópolis, 1995, p.82.
- DOSSETT, J. L., BOYER, H. E., American Society for Metals, *Practical Heat Treating – Second Edition*, 2006, p. 155.
- ECKENROD J. J. PINNOW K. E. *Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel*, New Developments in Stainless Steel Technology, Detroit, 77-87, 1984.
- EDENHOFER, B., Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding – Part 1, *Heat Treatments of Metals*, 1974, p 23-28.

ESFAHANI, A., SOHI, M. H., RASSIZADEHGHANI, J., MAHBOUBI, F., Effect of treating atmosphere in plasma post-oxidation of nitrocarburized AISI 5115 steel, *Vacuum*, 2008, p. 346-351.

FLOREEN, S. e H.D., HAYDEN. The influence of austenite and ferrite on the mechanical properties of two phases stainless steel having microduplex structures. *Trans ASM*. v.61, n.3, p.489-499, 1968

FOLKHARD, E. *Welding Metalurgy of Stainless Steels*. Springer-Verlag Wien, New York, 1988

FORTIS, C.; KISS, F. **Metalografia e tratamentos térmicos de aços e ferros fundidos**. UFRGS. Porto Alegre, 2009.

GUSTAFSSON, P. e ERIKSSON, H. Duplex stainless steels in chloride, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S containing media, corrosion properties. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hauge-The Netherlands, 1986. Proceedings. The Netherlands, Nederlands Institut Voor Lastechniek, 1986, p. 381-387

S.P. Hannula, P. Nenonen and J.P. Hirvonen, *Thin Solid Films*, 181 (1989) 343.

HOLMBERG, K, RONKAINEN, H., MATTTHEWS, A., *Thins Film in Tribology*, Tribology Series vol. 25, Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 399.

K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase, *Technol. Rep. Kansai Univ.*, (27) (March 1986) 135

GUNN, R.N. *Duplex stainless steels – Microstructures, properties and applications*. Woodlhead Publishing, 1997, p. 204

KOVACH, C.W. Duplex high performance stainless steels. In: **High Performance Stainless Steels**. Nickel Development Institute.

KRAUSS G. **Steels: Heat Treatment and Processing Principles**. Materials Park, Ohio: ASM International, c1990.

LARSSON, B.; LUNDQVIST, B. Selection of wrought duplex stainless steels. In: **Welding, Brazing and Soldering**. ASM Handbook, 10<sup>a</sup> Ed., v. 6, ASM International, USA, 1993.

LEITE, R. AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DE UMA JUNTA SOLDADA DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX COM A UTILIZAÇÃO DE PROTEÇÃO CATÓDICA. Tese. PPGEM:UFRGS, 2009.

LILJAS, M. e QVARFORT, R. Influence of nitrogen on weldments in UNS S 31803. In: Conference Duplex Stainless Steels'86, The Hauge-The Netherlands, 1986. Proceedings. The Netherlands, Nederlands Institut Voor Lastechniek, 1986, p. 244-256

LINTON, V.M.; LAYCOCK, N.J.; THOMSEN, S.J.; KLUMPERS, A. Failure of a super duplex stainless steel reaction vessel. **Engineering Failure Analysis**, v.11, p.-243-256. 2004.

LIPPOLD, J.C.; KOTECHI, D.J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**, Wiley-Interscience, Hoboken, Estados Unidos.2005

LONDOÑO, A.J.R. Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma por Simulação Térmica da Zona Afetada Pelo Calor na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex. São Paulo, 1997. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

LONDOÑO, A.J.R. Precipitação de Fases Intermetálicas e Austenita Secundária na ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex. São Paulo, 2001. 241 p. Tese (Doutorado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

MAEHARA, Y.; KOIKE, M.; FUGINO, N.; KUNITAKE, T. Precipitation of sigma phase in 25Cr-7Ni-3Mo duplex phase stainless steel. **Transactions ISIJ**. v.23, p, 240-246, 1983

MARTINS, M. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO À CORROSÃO DO AÇO INOX SUPER DUPLEX ASTM A890 GR 6A. 59CONGRESSO ANUAL DA ABM, de 19 a 22 de Julho de 2004, São Paulo – SP.

MERELLO, R. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non standard low – Ni high – Mn – N duplex stainless steels. **Corrosion Science**, p. 909- 921. 2003

METALS HANDBOOK. **Corrosion** .9º. ed. P. 547-554, 1987.

MINGOLO, N. A.P. Tschiptschin, C.E. Pinedo, On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 4215–4218

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

NILSSON, J.-O.; e LIU, P. Aging at 400°C-600°C of submerged arc welds of 22%Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure. **Materials Science Technology**, v.7, pp. 853-862, 1991

O'BRIEN, J. M, GOODMAN, D., 1991. Plasma (Ion) Nitriding. In: ASM International andbook Committee (Eds), *ASM Handbook: Heat Treating* vol. 4. Utah, International Library Service, p. 420-424.

OCHOA, E. A., FIGUEROA, C. A., ALVAREZ, F., The Influence of the ion current on plasma nitriding process. *Surface and Coatings Technology*, 2005, p. 2165-2169.

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

PARK, C.J.; KNOW, H.S. Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, p. 2817-2830. 2002.

PYE, D., ASM American Society for Metals – Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, 2003, p. 1-256.

RADEMAKERS, P.L.F. e VUIK, J. Factors influencing microstructure and properties of weldments in duplex stainless steels. In: Conference Joining/Welding 2000, The Hague-The Netherlands, 1991. Proceedings. London, IIW, 1991, p. 253-270.

RIE, K. T., Recent Advances in Plasma Diffusion Processes. *Surface and Coatings Technology*, 1999, p. 56-62.

ROSCOE, C.V., GRADWELL, K.J. e LORIMER, G.W. Structure/properties relationships in a series of duplex stainless steels. In: *Stainless Steels'84*. Proceedings. Goteborg, 1984, p 563-77

SANTOS, R. J. e BOLFARINI, C. Controle da evolucao microestrutural durante a solidificacao de fundidos de acos inoxidaveis superduplex. 12° CONAF – Congresso de Fundição. 2005 Sao Paulo.

SAMANDI, M. B.A. Shedden, D.I. Smith, G.A. Collins, R. Hutchings and J. Tendys, *Surf. Coat. Technol.*, 59 (1993) 261

SMUK, O. **Microstructure and Properties of Modern Powder Metallurgy Super Duplex Stainless Steels**. Stockholm, Sweden, 2004. Doctoral Thesis. Department of Materials Science and Engineering, Division of Ceramics, Royal Institute of Technology

SIMMONS, J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. *Materials Science and Engineering A*. v. A207, p. 159-169, 1996

SOLOMON, H.D.; DEVINE JR., T.M. Selection of wrought duplex stainless steels. In: **Welding, Brazing and Soldering**. ASM Handbook, 10<sup>a</sup> Ed., v. 6, ASM International, USA, 1993.

SOLOMON, H. D. e DEVINE, T. M. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: *Conference Duplex Stainless Steels 1994*. Proceedings. Ohio, 1984, p. 693-757.)

SOYLU, B.; HONEYCOMBE, R.W.K. Microstructural refinement of duplex stainless steels. **Materials Science Technology**, v.7, p. 137-145, 1991  
**Specialty Handbook "Stainless Steels"**. Ohio: American Society for Metals; 1994

SZASZ, A., FABIAN, D. J., HENDRY, A., SZASZNE-CSIH, Z., Nitriding of stainless steel in an plasma, *Journal of Applied Physics* 66, 1989, p. 5598-5601.

TIER, M. D., Avaliação da Resistência ao desgaste do Aço AISI M2 Nitretado a Plasma, Tese de Doutorado, Porto Alegre, 1998, p. 1-128.

TOTTEN, G. E. Steel heat treatment: metallurgy and technologies. Boca Raton (USA) : Taylor & Francis, 2007.

TSAI, W.T.; CHOU, S.L. Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution. **Corrosion Science**, p. 1741-1762. 2000.

TSUJIKAWA, M., YAMAUCHI, N., UEDA, N., SONE, T., HIROSE, Y., Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 2005, p. 309-313.

VAN NASSAU, L.; MEELQUER, H.; HILKES, J. Selection of wrought duplex stainless steels. In: **Welding, Brazing and Soldering**. ASM Handbook, 10<sup>a</sup> Ed., v. 6, ASM International, USA, 1993.

WEBER, J. Materials for seawater pumps and related systems. *SULZER Brothers Limited; Winterthur; Switzerland*, p. 1-11.

WELDING HANDBOOK. **Metals And Their Weldability**. 7<sup>o</sup>.ed, 1998.

Welding Brazing and Soldering Vol. 6 – ASM Handbook

WILLIAMSON D.L., L. Wang, R. Wie, P.J. Wilbur, *Mat. Lett.* 9 (1990) 302

WOLFART JR., M. Nitretação lônica de Aço Ferramenta para Trabalho a Frio – ABNT D6, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 1996, p. 1-68.

(<http://www.nationalmetaldistributors.com/download/Ferralium%20Leaflet.pdf> – acessado em 12/11/2010)

([http://www.sandvik.com/sandvik/0140/internet/s001664.nsf/Index/3c85c80ff467214fc1257267005814da/\\$FILE/S-51-63-ENG%20061101.pdf](http://www.sandvik.com/sandvik/0140/internet/s001664.nsf/Index/3c85c80ff467214fc1257267005814da/$FILE/S-51-63-ENG%20061101.pdf) – acessado em 12/11/2010)