

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Alex Maia do  
Nascimento ..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 12, 07, 05 .....

Prof.ª Dr.ª Maria Clara Filippini Ierardi  
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

# Mudanças Microestruturais e Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Duplex após Tratamentos Superficiais por Refusão a Laser

Autor: Alex Maia do Nascimento  
Orientadora: Prof.ª Dra. Maria Clara Filippini Ierardi

07/05

BIBLIOTECA CENTRAL  
DESENVOLVIMENTO  
COLEÇÃO  
UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

# **Mudanças Microestruturais e Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Duplex após Tratamentos Superficiais por Refusão a Laser**

**Autor: Alex Maia do Nascimento**

**Orientadora: Prof.a Dra. Maria Clara Filippini Ierardi**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2005  
S.P. – Brasil

|            |                                     |
|------------|-------------------------------------|
| UNIDADE    | BC                                  |
| Nº CHAMADA | T/UNICAMP                           |
|            | N17m                                |
| V          | EX                                  |
| TOMBO BC/  | 66198                               |
| PROC.      | 16-1-00086-05                       |
| C          | <input type="checkbox"/>            |
| D          | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO      | 11,00                               |
| DATA       | 09/07/05                            |
| Nº CPD     |                                     |

Bib ID 373716

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

N17m Nascimento, Alex Maia do  
Mudanças microestruturais e resistência à corrosão de  
aços inoxidáveis duplex após tratamentos superficiais  
por refusão a laser / Alex Maia do Nascimento. --  
Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Maria Clara Filippini Ierardi  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Aço inoxidável. 2. Fusão a laser. 3. Materiais  
laser. 4. Aço inoxidável – Corrosão. 5. Microestrutura.  
I. Ierardi, Maria Clara Filippini. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Microstructural changes and corrosion resistance of the duplex  
stainless steel after laser surface remelting.

Palavras-chave em Inglês: Stainless steel, Laser Fusion, Laser materials, Corrosion  
stainless steel e Microstructure

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Célia Marina de Alvarenga Freire e Hamilton Ferreira Gomes de  
Abreu

Data da defesa: 12/07/2005

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

# **Mudanças Microestruturais e Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Duplex após Tratamentos Superficiais por Refusão a Laser**

**Autor: Alex Maia do Nascimento**

**Orientadora: Prof.a Dra. Maria Clara Filippini Ierardi**



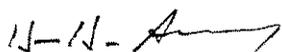
**Prof.a Dra. Maria Clara Filippini Ierardi, Presidente**

**Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica**



**Prof.a Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**

**Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica**



**Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu**

**Instituição: Universidade Federal do Ceará – Departamento de Engenharia Mecânica**

Campinas, 12 de julho de 2005.

## **Dedicatória:**

Dedico este trabalho:

- A meus pais, José Afonso do Nascimento e Adília Maria Maia do Nascimento, por todo incentivo, apoio, formação e amor durante toda a vida. Saibam que essa vitória é nossa.

## Agradecimentos

Durante o tempo dedicado a esse trabalho, várias pessoas foram importantíssimas e aqui deixo meus agradecimentos:

Aos meus pais pelo incentivo em todos os momentos da minha vida.

À minha orientadora Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi, pela oportunidade e orientação para realização do mesmo. Agradeço também pela força, apoio e conselhos.

À Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas pelo programa de pós-graduação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e a Capes, pelas bolsas concedidas que permitiram o desenvolvimento do meu trabalho.

À minha irmã Andréia Maia do Nascimento pelo apoio e incentivo.

A Luana Dias Gonzaga, pelo incentivo, compreensão e momentos maravilhosos vividos juntos durante essa etapa.

Aos amigos de Laboratório: Maria Aparecida Pinto, Noé Cheung, Maria Aparecida Larosa, Evaldo J. F. Soares e Carlos Alberto Siviero Filho, pelas sugestões e discussões que contribuíram no desenvolvimento do meu trabalho, mas também pelo estímulo e apoio durante esse período de convívio.

Aos integrantes da Família Caixas d'Água: Lagarto, Presi, Vivi, Bomba, Fofoca, Babu, Nena, Big, Serjão, Tasso, Chickilson, e Café, pois juntos aprendemos a respeitar as diferenças existentes entre as pessoas.

Às gringas: Sarah, Nina e Gabi, pelo apoio, carinho e incentivo.

A todos os professores e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela possibilidade de utilizar o equipamento de laser e o microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Microscopia Eletrônica.

Aos amigos Marco Eid, Tonnyfran Sousa, Maria Loffredo e Thais Filippo, pelo incentivo e companhia nos estudos.

Aos Professores Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Ana Vlândia Cabral Sobral, Marcelo Henrique Prado, Pedro de Lima Neto, Hélio Cordeiro de Miranda, Marcelo Ferreira Motta, Jesualdo Pereira Farias, Sônia Maria Araújo Castelo Branco e Sérgio Souto Maior Tavares, que sempre me incentivaram para seguir a carreira acadêmica após a graduação.

A Sandvik do Brasil e a Campsteel, em especial aos Engenheiros Leonardo Oliveira Ribeiro e Gustavo Rocha ambos da Sandvik e Norberto Gambetta da Campsteel, pela doação das ligas utilizadas para desenvolvimento do mesmo.

A Deus, que me concedeu a vida e todos os dons possíveis para conclusão do meu trabalho.

Muito Obrigado!!!

*A paz que procuramos, muitas vezes,  
está no silêncio que não fazemos.*

## Resumo

NASCIMENTO, Alex Maia, *Mudanças Microestruturais e a Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex após Tratamentos Superficiais por Refusão a Laser*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. x p. Dissertação de Mestrado.

Neste trabalho procurou-se observar as mudanças microestruturais e os efeitos na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex UNS S32304 e S32205, bastante utilizados pela indústria petrolífera, após realização de tratamentos superficiais por refusão a laser. Foram realizados inicialmente vários testes para a determinação experimental dos parâmetros de processo. Após a escolha otimizada dos parâmetros, as mudanças microestruturais foram analisadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura - MEV, difração de raios-X e microdureza Vickers. Com isso, obteve-se dados que puderam ser comparados a condição inicial das ligas. Para analisar o comportamento corrosivo das ligas, antes e após os tratamentos, foram feitos ensaios de polarização cíclica com utilização da solução de 3,5% de NaCl (água do mar artificial), já que os aços inoxidáveis duplex estão sendo bastante utilizados em situações *offshore* na indústria do petróleo. Os resultados obtidos mostraram que quando tratadas superficialmente a laser, devido à rápida resolidificação, as ligas praticamente ferritizaram, e como o teor de nitrogênio existente na composição de ambas ligas é superior ao seu limite de solubilidade na ferrita, ocorreu uma precipitação de  $Cr_2N$  (nitretos de cromo) na matriz ferrítica o que promoveu uma perda de resistência à corrosão, porém um aumento significativo de dureza superficial.

### *Palavras Chave*

- Aços Inoxidáveis Duplex, Tratamento Superficial por Refusão a Laser, Corrosão e Mudanças Microestruturais.

## **Abstract**

NASCIMENTO, Alex Maia, *Microstructural Changes and Corrosion Resistance of the Duplex Stainless Steel after Laser Surface Remelting*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. x p. Dissertação de Mestrado.

The objective of this work is to observe the microstructural changes and effects on corrosion resistance of the duplex stainless steels UNS S32304 and S32205, commonly used by the petroleum industry, following the execution of laser surface remelting treatments. Various initial tests were carried out to determine the parameters for the experimental process. Following the optimum choice of parameters, microstructural changes were analyzed by means of optical microscopy, Scanning Electron Microscopy, X-ray Diffraction and Vickers Microhardness. In this way, data was obtained, which could then be compared with the starting condition of the alloys. In order to analyze the corrosive behavior of the alloys before and after the treatments, cyclic polarization tests were carried out. A solution of 3.5% NaCl (artificial sea water) was utilized, as duplex stainless steels are regularly used by the petroleum industry in offshore locations. The results obtained showed that when treated superficially by laser, due to rapid resolidification, the alloys became almost ferritic, and since the level of nitrogen in the composition of both alloys is superior to their solubility limit in ferrite, a precipitation of Cr<sub>2</sub>N (chromium nitrides) occurred in the ferritic matrix, causing loss of corrosion resistance, thus signifying an increase in surface hardness.

### *Key Words*

Duplex Stainless Steel, Laser Surface Remelting, Corrosion and Microstructural Changes.

# Índice

|   |     |
|---|-----|
| Lista de Figuras  | iii |
| Lista de Tabelas  | vii |
| Nomenclatura  | ix  |
| 1. Introdução   | 1   |
| 1.1 Considerações Iniciais                                  | 1   |
| 1.2 Objetivos   | 4   |
| 2. Aços Inoxidáveis   | 5   |
| 2.1 Breve histórico da obtenção dos aços inoxidáveis        | 5   |
| 2.2 Aços Inoxidáveis  | 6   |
| 2.2.1 Classificação dos aços inoxidáveis                    | 7   |
| 2.2.2 Aços inoxidáveis ferríticos                           | 7   |
| 2.2.3 Aços inoxidáveis martensíticos                        | 9   |
| 2.2.4 Aços inoxidáveis austeníticos                         | 10  |
| 2.2.5 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação        | 11  |
| 2.2.6 Aços inoxidáveis duplex                               | 12  |
| 3. Tratamentos Superficiais a Laser                         | 29  |
| 3.1 Tratamentos Superficiais a laser e suas características | 29  |
| 3.2 Solidificação   | 35  |
| 4. Corrosão   | 39  |
| 4.1 Corrosão por pites                                      | 40  |
| 4.2 Corrosão sob tensão                                     | 42  |
| 4.3 Corrosão naftênica                                      | 43  |
| 4.4 Corrosão intergranular                                  | 44  |

|  |    |
|--|----|
| 5. Materiais e Métodos                           | 45 |
| 5.1 Tratamentos superficiais por refusão a laser | 45 |
| 5.2 Ensaio eletroquímico                         | 50 |
| 5.3 Caracterização microestrutural               | 51 |
| 5.4 Microdureza Vickers                          | 52 |
| 5.5 Difração de raios-X                          | 52 |
| 6. Resultados e Discussão                        | 55 |
| 6.1 Caracterização inicial                       | 55 |
| 6.2 Tratadas por refusão a laser                 | 66 |
| 7. Conclusões                                    | 89 |
| 7.1 Conclusões                                   | 89 |
| 7.2 Sugestões para trabalhos futuros             | 90 |
| Referências Bibliográficas                       | 91 |

## Lista de Figuras

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Desenho esquemático do processo de fabricação dos aços inoxidáveis duplex fundidos e obtenção da estrutura duplex                                    | 14 |
| 2.2 | Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S31803: a ferrita é a fase escura e a austenita é a fase clara  | 14 |
| 2.3 | Secção vertical com Fe constante 68% do diagrama ternário Fe-Cr-Ni   | 19 |
| 2.4 | Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos aços inoxidáveis duplex   | 22 |
| 2.5 | Aço Inoxidável Duplex UNS S32304 – diagrama pseudo-binário, onde a linha tracejada indica a composição da liga                                       | 25 |
| 2.6 | Aço Inoxidável Duplex UNS S32205 – diagrama pseudo-binário, onde a linha tracejada indica a composição da liga                                       | 26 |
| 3.1 | Variação da refletividade com o ângulo e o plano de polarização  | 31 |
| 3.2 | Processo de refusão superficial a laser  | 33 |
| 3.3 | Processo de adição de elementos de ligas a laser   | 33 |
| 3.4 | Processo de deposição a laser  | 34 |
| 3.5 | Representação esquemática de uma microestrutura de solidificação   | 36 |
| 4.1 | Corrosão por pites   | 41 |
| 4.2 | Temperatura mínima que pode ocorrer corrosão por pites (CPT) e Temperatura mínima que pode ocorrer corrosão por frestas (CCT) nos duplex 2304 e 2205 | 42 |
| 4.3 | Corrosão sob tensão  | 43 |
| 4.4 | Corrosão Intergranular   | 44 |
| 5.1 | (a) Vista geral da máquina laser Mazak Laser Path Turbo-X36, (b) Feixe do laser acionado com sistema de proteção (gás argônio) funcionando           | 46 |
| 5.2 | Representação esquemática do processo de refusão a laser   | 47 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 5.3  | Máquina utilizada para jateamento das amostras   | 47 |
| 5.4  | (a) Amostras no estado CR, (b) Amostras tratadas superficialmente por refusão a laser  | 49 |
| 5.5  | Esquema de montagem do experimento de polarização cíclica  | 51 |
| 6.1  | Micrografia de amostra de aço UNS S32304 no estado CR. Eletrólito: 40% de HNO <sub>3</sub> em água destilada   | 55 |
| 6.2  | Micrografia de amostra de aço UNS S32205 no estado CR. Eletrólito: 40% de HNO <sub>3</sub> em água destilada   | 56 |
| 6.3  | Micrografia de amostra de aço UNS S32304 no estado CR, livre de precipitações. MEV, Eletrólito: 40% de HNO <sub>3</sub> em água destilada  | 56 |
| 6.4  | Micrografia de amostra de aço UNS S32205 no estado CR, livre de precipitações. MEV, Eletrólito: 40% de HNO <sub>3</sub> em água destilada  | 57 |
| 6.5  | Espectro de análise de energia dispersiva de raios-X em amostra de aço UNS S32304 no estado como recebido  | 57 |
| 6.6  | Espectro de análise de energia dispersiva de raios-X em amostra de aço UNS S32205 no estado como recebido  | 58 |
| 6.7  | Impressões oriundas do ensaio de microdureza Vickers: (a) UNS S32304 e (b) UNS S32205  | 60 |
| 6.8  | Difratograma da amostra UNS S32304 na condição CR  | 61 |
| 6.9  | Difratograma da amostra UNS S32205 na condição CR  | 61 |
| 6.10 | Curva de polarização do UNS S32304 na condição CR, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de 25°C | 64 |
| 6.11 | Curva de polarização do UNS S32205 na condição CR, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de 25°C | 64 |
| 6.12 | Micrografia de amostra da liga UNS S32304 no estado CR, após realização do ensaio de polarização cíclica   | 65 |
| 6.14 | Micrografia de amostra de aço UNS S32304 tratado superficialmente a laser com v=1000mm/min. Ataque: 40% em HNO <sub>3</sub> de água destilada.   | 66 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 6.15 | Micrografia de amostra de aço UNS S32205 tratado superficialmente a laser com $v=1000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% em $\text{HNO}_3$ de água destilada.  | 67 |
| 6.16 | Micrografia por MO detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32304 tratado com velocidade de $1000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de $\text{HNO}_3$ em água destilada.                                  | 68 |
| 6.17 | Micrografia por MEV detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32304 tratado com velocidade de $1000\text{mm/min}$ . Ataque: 10% de ácido oxálico   | 68 |
| 6.18 | Micrografia por MO detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32205 tratado com velocidade de $1000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de $\text{HNO}_3$ em água destilada.                                  | 69 |
| 6.19 | Micrografia por MEV detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32205 tratado com velocidade de $1000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de $\text{HNO}_3$ em água destilada.                                 | 69 |
| 6.20 | Micrografia de amostra de aço UNS S32304 tratado superficialmente a laser com $v=2000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de $\text{HNO}_3$ em água destilada.  | 70 |
| 6.21 | Micrografia de amostra de aço UNS S32205 tratado superficialmente a laser com $v=2000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de $\text{HNO}_3$ em água destilada.  | 71 |
| 6.22 | Micrografia por MEV detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32304 tratado com velocidade de $2000\text{mm/min}$ . Ataque: 10% de ácido oxálico.  | 72 |
| 6.23 | Micrografia por MEV detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32205 tratado com velocidade de $2000\text{mm/min}$ . Ataque: 10% de ácido oxálico.  | 73 |
| 6.24 | Micrografias da amostra de aço UNS S32304, apresentando precipitados.<br>a) velocidade de $1000\text{mm/min}$ e b) velocidade de $2000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de $\text{HNO}_3$ em água destilada, 60s | 74 |
| 6.25 | Micrografias da amostra de aço UNS S32205, apresentando precipitados.<br>a) velocidade de $1000\text{mm/min}$ e b) velocidade de $2000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de $\text{HNO}_3$ em água destilada, 60s | 75 |
| 6.26 | Difratograma do aço UNS S32304 após tratado por laser com $v=1000\text{mm/min}$   | 76 |
| 6.27 | Difratograma do aço UNS S32205 após tratado por laser com $v=1000\text{mm/min}$   | 77 |
| 6.28 | Difratograma do aço UNS S32304 após tratado por laser com $v=2000\text{mm/min}$   | 78 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 6.29 | Difratograma do aço UNS S32205 após tratado por laser com $v=2000\text{mm/min}$  | 79 |
| 6.30 | Perfil de microdureza Vickers da amostra UNS S32304 tratada com $v=1000\text{mm/min}$  | 81 |
| 6.31 | Perfil de microdureza Vickers da amostra UNS S32205 tratada com $v=1000\text{mm/min}$  | 82 |
| 6.32 | Perfil de microdureza Vickers da amostra UNS S32304 tratada com $v=2000\text{mm/min}$  | 82 |
| 6.33 | Perfil de microdureza Vickers da amostra UNS S32205 tratada com $v=2000\text{mm/min}$  | 83 |
| 6.34 | Curva de polarização do UNS S32304 na condição tratado com $v=1000\text{mm/min}$ , levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de $25^{\circ}\text{C}$ | 84 |
| 6.35 | Curva de polarização do UNS S32205 na condição tratado com $v=1000\text{mm/min}$ , levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de $25^{\circ}\text{C}$ | 84 |
| 6.36 | Curva de polarização do UNS S32304 na condição tratado com $v=2000\text{mm/min}$ , levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de $25^{\circ}\text{C}$ | 85 |
| 6.37 | Curva de polarização do UNS S32205 na condição tratado com $v=2000\text{mm/min}$ , levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de $25^{\circ}\text{C}$ | 85 |
| 6.38 | Micrografia de amostra da liga UNS S32304 tratada a laser com $v=1000\text{mm/min}$ , após realização do ensaio de polarização cíclica   | 87 |
| 6.39 | Micrografia de amostra da liga UNS S32205 tratada a laser com $v=1000\text{mm/min}$ , após realização do ensaio de polarização cíclica   | 87 |
| 6.40 | Micrografia de amostra da liga UNS S32304 tratada a laser com $v=2000\text{mm/min}$ , após realização do ensaio de polarização cíclica   | 85 |
| 6.41 | Micrografia de amostra da liga UNS S32205 tratada a laser com $v=2000\text{mm/min}$ , após realização do ensaio de polarização cíclica   | 85 |

## Lista de Tabelas

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.1  | Aços Inoxidáveis Ferríticos  | 8  |
| 2.2  | Aços Inoxidáveis Martensíticos   | 9  |
| 2.3  | Aços Inoxidáveis Austeníticos  | 11 |
| 2.4  | Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação   | 12 |
| 2.5  | Composição Típica  | 15 |
| 2.6  | Valores das Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente  | 16 |
| 2.7  | Propriedades Físicas a Temperatura Ambiente  | 17 |
| 2.8  | Propriedades Físicas em Temperaturas elevadas  | 17 |
| 2.9  | Fases observadas nos Aços Inoxidáveis Duplex   | 21 |
| 2.10 | Temperatura solidus, liquidus e de início de precipitação das fases, calculadas com o Thermo-Calc®                       | 27 |
| 5.1  | Parâmetros iniciais de processamento do tratamento superficial por laser   | 48 |
| 5.2  | Dimensões obtidas após execução da trilha  | 49 |
| 5.3  | Amostras para ensaio eletroquímico   | 51 |
| 5.4  | Parâmetros do ensaio de difração de raios-x  | 53 |
| 6.1  | Composição química dos materiais utilizados  | 58 |
| 6.2  | Valores de $Cr_{eq}$ e $Ni_{eq}$ e PRE para as ligas estudadas   | 59 |
| 6.3  | Valores de microdureza Vickers das ligas na condição CR  | 59 |
| 6.4  | Picos identificados no aço UNS S32304 na condição CR   | 62 |
| 6.5  | Picos identificados no aço UNS S32205 na condição CR   | 62 |
| 6.6  | Potenciais de pite e de proteção para as ligas no estado CR, Referência ao ECS, Temperatura: 25°C, Solução: 3,5% de NaCl | 63 |
| 6.7  | Picos identificados no aço UNS S32304 depois de tratado com $v=1000\text{mm/min}$  | 77 |
| 6.8  | Picos identificados no aço UNS S32205 depois de tratado com $v=1000\text{mm/min}$  | 78 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 6.9  | Picos identificados no aço UNS S32304 depois de tratado com $v=2000\text{mm/min}$  | 79 |
| 6.10 | Picos identificados no aço UNS S32205 depois de tratado com $v=2000\text{mm/min}$  | 80 |
| 6.11 | Valores obtidos nos ensaios de microdureza Vickers para as amostras nas condições analisadas   | 81 |
| 6.12 | Comparação dos potenciais de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e de proteção ( $E_{\text{pp}}$ ) nas condições analisadas. Referência ao ECS, Temperatura: $25^{\circ}\text{C}$ , Solução: 3,5% de NaCl | 86 |

## Nomenclatura

### *Letras Latinas*

|   |          |
|---|----------|
| <b>G</b> – gradiente de temperatura                         | [°C/s]   |
| <b>r</b> – velocidade de avanço da interface sólido/líquido | [m/s]    |
| <b>v</b> – velocidade de varredura                          | [mm/min] |

### *Letras Gregas*

|                       |
|-----------------------|
| $\alpha$ – ferrita    |
| $\gamma$ – austenita  |
| $\sigma$ – fase sigma |

### *Siglas*

|   |
|---|
| <b>AISI</b> – American Iron and Steel Institute   |
| <b>ASTM</b> – American Society for Testing and Materials  |
| <b>CCC</b> – Cúbica de corpo centrado   |
| <b>CCT</b> – Temperatura crítica de corrosão por frestas (Critical Crevice Corrosion Temperature) |
| <b>CFC</b> – Cúbica de face centrada  |
| <b>CPT</b> – Temperatura crítica de pites (Critical Pitting Temperature)                          |
| <b>CR</b> – Como recebido   |
| <b>DEMA</b> - Departamento de Engenharia de Materiais   |
| <b>ECS</b> – Eletrodo de Calomelano Saturado  |
| <b>JCPDS</b> - Joint Committee for Powder Diffraction Studies                                     |
| <b>LNLS</b> – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron  |
| <b>MEV</b> – Microscópio(ia) eletrônico(a) de varredura   |
| <b>MO</b> – Microscópio(ia) óptico(a)   |
| <b>PRE</b> – Pitting Resistance Equivalent  |
| <b>TEM</b> – Transverse Electromagnetic Mode  |
| <b>TIG</b> –Tungsten Inert Gás  |
| <b>TTT</b> – Temperatura Tempo Transformação  |
| <b>UNS</b> – Sistema de numeração unificado (Unified Numbering System)                            |
| <b>ZF</b> – Zona fundida  |
| <b>ZTA</b> – Zona termicamente afetada  |

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Considerações Iniciais

No mundo inteiro, as indústrias petrolíferas e químicas trabalham constantemente para otimizar a produção e qualidade dos produtos. Novos e mais eficientes processos são desenvolvidos, freqüentemente implicando em temperaturas e pressões mais elevadas, o que gera especificações mais severas para os materiais de construção.

Visto que as perdas de produção, em caso de falha dos equipamentos, são enormes, as exigências de alta confiabilidade aumentam continuamente. Este fator, em conjunto com as crescentes exigências quanto à segurança no trabalho e proteção ao meio ambiente, também contribui para a utilização de materiais cada vez mais elaborados.

Conseqüentemente, quando se chega à etapa de seleção de materiais, os argumentos a favor de aços inoxidáveis duplex são cada vez mais ouvidos, pois esses aços podem solucionar sérios problemas de corrosão com maior economia e ainda reduzir ao mínimo os custos de manutenção.

O uso crescente dos aços inoxidáveis duplex em estruturas e na fabricação de tubos para a indústria petrolífera tem provocado uma demanda cada vez maior no estudo das propriedades mecânicas desses aços. Entretanto, poucos trabalhos têm abordado a utilização de tratamentos superficiais para verificar as mudanças microestruturais e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex.

Atualmente, os lasers são aplicados em diversas áreas como medicina, comunicação e indústria. A grande versatilidade, a facilidade em controlar e automatizar o processo, e as

excelentes propriedades que podem resultar destes tratamentos superficiais a laser tem suscitado grande interesse industrial [Crafer et al., 1993]. Os processos a laser estão sendo cada vez mais usados para modificar as características de uma superfície, visando melhorar as propriedades para atender a várias aplicações industriais.

Técnicas de tratamentos superficiais como a refusão a laser, têm-se mostrado como processos industriais viáveis para melhorar o desempenho de superfícies. Mesmo assim, é necessário examinar, cuidadosamente, o que será executado e se isto será possível usando a tecnologia do laser. Muitas pesquisas estão sendo feitas no sentido de entender melhor e viabilizar a utilização da técnica de refusão a laser para tratamento de superfícies [Pinto, 2004].

O estabelecimento de relações entre os parâmetros de processamento por laser, a microestrutura resultante e as propriedades, em particular a resistência à corrosão, de dois aços inoxidáveis duplex – UNS S32205 e S32304 - será o foco desse estudo. Sabe-se que estudar materiais que são utilizados em instalações que representam investimentos vultosos é de grande importância, já que espera-se dos mesmos uma durabilidade e resistência à corrosão que justifiquem os valores investidos e evitem acidentes com danos materiais incalculáveis ou danos pessoais irreparáveis.

Poucos trabalhos relacionados a tratamentos de refusão superficial a laser em aços inoxidáveis foram realizados até o presente momento, porém pode-se citar Kwok et al. [Kwok et al., 2000] que verificaram um aumento na resistência à corrosão por pites e na resistência à erosão no aço martensítico AISI 420, também Kwok et al. [Kwok et al., 2003] realizaram trabalhos utilizando amostras de aço inoxidável martensítico AISI 440C, e conseguiram um aumento na resistência à corrosão por pites para determinados parâmetros de tratamento. Conde et al. [Conde et al., 2000] estudaram o comportamento da resistência à corrosão por pites após os tratamentos em dois aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304 e AISI 310), um ferrítico (AISI 430) e um martensítico (AISI 420) e, no geral, pôde-se conseguir aumento na resistência à corrosão por pites nas quatro ligas, porém salientaram a importância da escolha adequada dos parâmetros de processamento.

No Departamento de Engenharia de Materiais da UNICAMP existe uma linha de pesquisa trabalhando com tratamentos superficiais que utilizam o laser como fonte de calor. Esses tratamentos podem ser divididos em tratamentos no estado sólido, e tratamentos que envolvem a refusão de camadas superficiais, com ou sem a adição de pós ou ligas metálicas para modificação da composição química da superfície. Diversos trabalhos foram realizados e outros estão atualmente em desenvolvimento entre os quais pode-se citar: Caracterização de Revestimentos Compósitos WC-Co Depositados por Fusão a Laser, Considerações sobre o Tratamento de Ligações Metal/Cerâmica por Laser, Tratamento superficial a laser do aço 1045 - simulação numérica e caracterização estrutural da zona tratada e Influência de Tratamentos à Laser na Resistência à Corrosão de Instrumentais Cirúrgicos.

Portanto visualizou-se uma necessidade de estudar os efeitos do tratamento superficial a laser, em ligas com microestrutura bifásica. Baseando-se na revisão bibliográfica feita pode-se dizer que este tema foi estudado pela primeira vez neste trabalho.

O trabalho iniciou-se com uma revisão da literatura que é apresentada nos capítulos 2, 3 e 4. No capítulo 2, aborda-se sobre os aços inoxidáveis dando ênfase aos duplex, que é a matéria-prima do nosso estudo, comenta-se sobre precipitações de fases, suas aplicações e cita-se dados sobre suas propriedades físicas e mecânicas. No capítulo 3 são apresentadas as características de tratamentos superficiais a laser, dando ênfase ao processo de refusão e solidificação. No capítulo 4, apresenta-se uma descrição sobre corrosão, procurando mencionar as mais comuns na família dos inoxidáveis. A metodologia usada para obtenção dos resultados é apresentada no capítulo 5. Os resultados obtidos nas análises são apresentados e discutidos no capítulo 6. No capítulo 7 são apresentadas as conclusões acerca do trabalho desenvolvido e, finalizando, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 1.2 Objetivos

Neste trabalho de dissertação, uma série de testes com diferentes parâmetros operacionais do tratamento superficial por refusão a laser foram realizados, com os objetivos de:

1. Analisar o efeito dos parâmetros de processamento por laser sobre a microestrutura dos aços inoxidáveis duplex UNS S32304 e S32205 e determinar os parâmetros ótimos de processamento;
2. Caracterizar a microestrutura antes e após os tratamentos superficiais a partir dos parâmetros ótimos de processamento;
3. Correlacionar as características microestruturais obtidas com a propriedade de resistência à corrosão.

## Capítulo 2

### Aços Inoxidáveis

#### 2.1 Breve histórico da obtenção dos aços inoxidáveis

A siderurgia foi o ramo da metalurgia que mais se desenvolveu ao longo da história do homem. No entanto, o problema da corrosão do ferro e do aço ficou insolúvel até o início do século XX. Nas décadas de 1910 e 1920, pesquisadores em vários países, conseguiram obter os aços inoxidáveis, diz a história, por acaso [Moreau, 1998].

Na Inglaterra, Harry Brearley, em 1912, obteve os primeiros aços martensíticos com cerca de 12,8% de Cromo e 0,24% de Carbono, justamente quando tentava fazer algumas observações metalográficas verificou que a liga fabricada resistia à maior parte dos reagentes que se utilizavam na época em metalografia. E foi Brearley mesmo que deu o nome a liga, chamando-a de “stainless steel” que traduzindo quer dizer “aço que não mancha” [Leffler, 1998].

Nos Estados Unidos, Christiam Dantsizen, em 1911, obteve aços ferríticos com cerca de 14 a 16% de cromo e com carbono entre 0,007 e 0,015%. Na tradicional siderúrgica alemã Krupp, o Dr. Eduard Maurer, chefiado pelo Dr. Breno Strauss desenvolveu, entre 1908 e 1910, diversos aços austeníticos tendo a Krupp entrado com um pedido de patente, em Berlim, no final de 1912. Esta patente era de um inox contendo 20% de cromo, 7% níquel e 0,25% de carbono [Moreau, 1998].

Passados mais de 90 anos, hoje se sabe que os aços descobertos por eles são os nossos conhecidos AISI 420 (MARTENSÍTICO), AISI 430 (FERRÍTICO) e AISI 302 (AUSTENÍTICO). De lá para cá, os aços inoxidáveis evoluíram muito, principalmente em

função da indústria petrolífera, aeronáutica, criogênica e até mesmo devido à 2ª guerra mundial [Leffler, 1998].

## 2.2 Aços Inoxidáveis

Aços com teores de cromo superiores a 11% e baixo carbono (<1,2%) têm grande resistência à oxidação e são comumente designados como aços inoxidáveis. Estes aços são de grande interesse para engenharia, em função de sua resistência à corrosão e propriedades mecânicas a temperaturas elevadas [Costa e Silva et al., 1988].

Entretanto, nenhum material é completamente inoxidável, no sentido da palavra, e muita atenção deve ser dada à correta seleção do material para aplicações em meios corrosivos; um aço ao carbono comum, por exemplo, pode apresentar resultados superiores a um aço “inoxidável”, inadequadamente selecionado [Costa e Silva et al., 1988].

Há atualmente um número grande de aços inoxidáveis. Sua resistência à corrosão, propriedades mecânicas e custo variam de um para outro, por essa razão é importante especificar o aço inoxidável mais apropriado para uma dada aplicação [Laufgang, 2003].

A resistência à corrosão de ligas à base de Fe + Cr está associada ao fenômeno de passivação, isto é, à formação de uma camada de óxidos mistos (de ferro, cromo e de outros elementos de liga) aderentes à superfície e impermeável ao oxigênio presente no meio, impedindo que o processo de oxidação prossiga. Na prática, são metais resistentes à corrosão, devido à sua facilidade de oxidação e ao fato de que o produto de oxidação forma esta película aderente, inferior a dois centésimos de micron. Esta camada pode ser aumentada artificialmente, aumentando a proteção do metal para usos mais agressivos.

Por exemplo, nos alumínio o processo de aumento da espessura da camada passivada é denominado “anodização”. A formação ou não desta camada, sua impermeabilidade e a sua taxa de dissolução no meio corrosivo, controlarão a resistência

à corrosão (medida em perda de peso/área/unidade de tempo) do material, no meio corrosivo em questão [Laufgang, 2003].

Os aços inoxidáveis permitiram um enorme avanço na solução de problemas de materiais que resistissem à corrosão em diversos meios.

### **2.2.1 Classificação dos aços inoxidáveis**

Os aços inoxidáveis atualmente estão divididos em cinco grupos:

- FERRÍTICOS,
- MARTENSÍTICOS,
- AUSTENÍTICOS,
- ENDURECÍVEIS POR PRECIPITAÇÃO,
- DUPLEX.

### **2.2.2 Aços inoxidáveis ferríticos**

São considerados ferríticos os aços inoxidáveis com mais de 11% Cr e que são empregados com estrutura essencialmente ferrítica (ferrita + carbonetos) em todas as temperaturas inferiores ao ponto de fusão [Laufgang, 2003].

Na aplicação destes aços devem ser levados em consideração a resistência ao impacto relativamente baixa e os problemas associados a sua soldagem. A soldagem dos aços inoxidáveis ferríticos normalmente conduz ao crescimento de grão na zona termicamente afetada (ZTA) e precipitação nos contornos de grão. Estes fenômenos, quando ocorrem, comprometem grandemente sua tenacidade e resistência à corrosão [Streicher, 1977].

Para aplicação em ambientes corrosivos, especialmente quando corrosão sob tensão é um problema, aços ferríticos de teores intersticiais (C,N) extremamente baixos e com

presença de ~2% de “Mo” na composição têm sido desenvolvidos (AISI 444) [SASSDA, 2003].

A redução de elementos intersticiais minimiza a ocorrência de precipitados (carbonetos e nitretos) nos contornos de grão, principais responsáveis pela baixa tenacidade dos inoxidáveis ferríticos e por sua degradação na soldagem [Costa e Silva et al., 1988].

A aplicação dos aços inoxidáveis ferríticos a alta temperatura é limitada a atmosferas oxidantes [ASM, 1980] e quando é necessária resistência à absorção de carbono e/ou enxofre [Apraiz, 1975]. Sua resistência à oxidação a alta temperatura é comparável a dos aços austeníticos e, por terem menor teor de elementos de liga, têm custos mais baixos. Estes aços têm temperaturas de transição elevadas (algumas vezes acima da temperatura ambiente) não sendo indicados, portanto, para serviços criogênicos [Abo et al., 1977].

A Tabela (2.1) apresenta a nomenclatura AISI e UNS de aços inoxidáveis ferríticos.

**Tabela 2.1 – Aços Inoxidáveis Ferríticos.**

| <b>AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS</b> |                    |             |                    |
|------------------------------------|--------------------|-------------|--------------------|
| <b>AISI</b>                        | <b>UNS</b>         | <b>AISI</b> | <b>UNS</b>         |
|                                    | <b>EQUIVALENTE</b> |             | <b>EQUIVALENTE</b> |
| 405                                | S40500             | 434         | S43400             |
| 409                                | S40900             | 436         | S43600             |
| 429                                | S42900             | 442         | S44200             |
| 430                                | S43000             | 444         | S44400             |
| 430F                               | S43020             | 446         | S44600             |

### 2.2.3 Aços inoxidáveis martensíticos

São aços com cromo, em teores na faixa de 11 a 18%. São magnéticos e podem ser endurecidos por têmpera (a dureza pode chegar até cerca de 57 HRC). Alguns podem conter níquel, mas o teor é baixo em comparação com os austeníticos.

Estes aços correspondem à escolha de materiais de componentes que exijam maiores resistências mecânicas (em relação aos austeníticos) ou que estas sejam controladas, de maneira semelhante ao controle que é feito em aços carbono e de baixa liga para têmpera e revenimento. A elevada resistência ao amolecimento no revenimento, conferida pelo cromo e a boa resistência à corrosão/oxidação, fazem com que estes aços encontrem amplas aplicações a altas temperaturas. Como as temperaturas de transição dos inoxidáveis martensíticos são, na melhor hipótese, comparáveis com a temperatura ambiente, não são empregados para o serviço criogênico [Costa e Silva et al., 1988]. A soldabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos é limitada pela sua elevadíssima temperabilidade [Streicher, 1977]. Estes aços encontram emprego em aplicações críticas onde resistência à corrosão e elevadas propriedades mecânicas são desejadas a até 425°C. Os aços martensíticos são inferiores aos austeníticos no aspecto de resistência à corrosão e são ferromagnéticos [Moreau, 1998].

A Tabela (2.2) apresenta a nomenclatura AISI e UNS de aços inoxidáveis martensíticos.

**Tabela 2.2 – Aços Inoxidáveis Martensíticos**

| <b>AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS</b> |                    |             |                    |
|---------------------------------------|--------------------|-------------|--------------------|
| <b>AISI</b>                           | <b>UNS</b>         | <b>AISI</b> | <b>UNS</b>         |
|                                       | <b>EQUIVALENTE</b> |             | <b>EQUIVALENTE</b> |
| 403                                   | S40300             | 420F        | S42020             |
| 410                                   | S41000             | 422         | S42200             |
| 414                                   | S41400             | 431         | S43100             |
| 416                                   | S41600             | 440A        | S44002             |
| 420                                   | S42000             | 440C        | S44004             |

## 2.2.4 Aços inoxidáveis austeníticos

Estes são classificados em austeníticos estáveis e austeníticos metaestáveis. Os austeníticos estáveis são os que retêm estrutura austenítica mesmo após considerável deformação a frio. Os austeníticos metaestáveis transformam a estrutura para martensita, quando sujeitos à deformação a frio. Nos aços metaestáveis (AISI 301 e 304), após 10% a 15% de deformação, ocorre um encruamento acelerado, associado à formação de martensita induzida por deformação [Costa e Silva et al., 1988]. Além disso, a baixa energia de falha de empilhamento e a maclação são outros fatores que contribuem para o elevado coeficiente de encruamento dos inoxidáveis austeníticos.

Os aços inoxidáveis austeníticos estão entre os aços que apresentam melhores propriedades de resistência à temperatura elevada. Por terem estrutura CFC, apresentam excelentes valores de resistência ao impacto e não sofrem o fenômeno de transição dúctil-frágil sendo, portanto, os mais indicados para serviços criogênicos ou quando a garantia de tenacidade em qualquer situação é fundamental [SASSDA, 2003].

No geral são os mais conhecidos e utilizados. A base de todos os austeníticos é o AISI 304, também conhecido como 18-8 (18% de Cr e 8% de Ni). A adição de “Mo” aumentou a resistência à corrosão em diversos meios agressivos, dando origem ao aço AISI 316. A retirada de carbono para aumentar a resistência à corrosão intergranular resultou nos aços AISI 304L e 316L. A adição de Nióbio e Tântalo estão presentes nos aços AISI 347 e AISI 348 e o Titânio está na composição do aço AISI 321 [Padilha et al., 1994].

Se os requisitos de resistência mecânica ou de resistência química não forem mais intensos, a primeira escolha de um aço inox austenítico deve ser o AISI 304. Ele tem um custo relativamente baixo, devido ao fator de produção em escala. Uma característica importante desta classe de aços é que eles não são ferromagnéticos [Moreau, F., 1998], exceto quando encruados.

Os procedimentos de solda em aços inoxidáveis austeníticos já estão bem estabelecidos. Normalmente é utilizada solda TIG ou outros processos que garantem o isolamento da tocha e da poça de solda do oxigênio do ar [SASSDA, 2003].

A Tabela (2.3) apresenta a nomenclatura AISI e UNS de aços inoxidáveis austeníticos.

**Tabela 2.3 - Aços Inoxidáveis Austeníticos.**

| <b>AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS</b> |                    |             |                    |
|--------------------------------------|--------------------|-------------|--------------------|
| <b>TIPO</b>                          | <b>UNS</b>         | <b>TIPO</b> | <b>UNS</b>         |
|                                      | <b>EQUIVALENTE</b> |             | <b>EQUIVALENTE</b> |
| 201                                  | S20100             | 310         | S31000             |
| 202                                  | S20200             | 310S        | S31008             |
| 205                                  | S20500             | 314         | S31400             |
| 301                                  | S30100             | 316         | S31600             |
| 302                                  | S30200             | 316L        | S31603             |
| 303                                  | S30300             | 317         | S31700             |
| 304                                  | S30300             | 317L        | S31703             |
| 304L                                 | S30403             | 321         | S32100             |
| 305                                  | S30500             | 347         | S34700             |
| 308                                  | S30800             | 348         | S34800             |
| 309                                  | S30900             | 384         | S38400             |

### 2.2.5 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação apresentam algumas similaridades com os aços martensíticos; entretanto o processo metalúrgico para endurecimento é diferente. Estes aços são capazes de atingir a resistência à tração até 1700 MPa. Normalmente, têm estrutura martensítica e, então, são ferromagnéticos. Os aços

endurecíveis por precipitação têm boa ductilidade e tenacidade, dependendo do tratamento térmico. Sua resistência à corrosão é comparável à do aço austenítico AISI 304.

Desenvolvidos inicialmente para a indústria aeronáutica, estes aços vêm sendo amplamente utilizados também em outros campos, como nas indústrias de extração de petróleo, petroquímica, química e de papel e celulose, entre outras [Costa e Silva et al., 1988].

A Tabela (2.4) apresenta a nomenclatura UNS de aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação.

**Tabela 2.4 - Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação.**

| <b>AÇOS INOXIDÁVEIS<br/>ENDURECÍVEIS POR<br/>PRECIPITAÇÃO</b> |
|---|
| <b>UNS EQUIVALENTE</b>  |
| S13800  |
| S15500  |
| S17400  |
| S17700  |

### **2.2.6 Aços inoxidáveis duplex**

#### **a) - Considerações Gerais**

Atualmente, em sistemas de recirculação e refrigeração de usinas nucleares, bem como na indústria química e petroquímica em vasos de pressão, reatores e em tubulações de trocadores de calor, e na indústria de papel, são largamente utilizados os aços inoxidáveis duplex. Na maioria

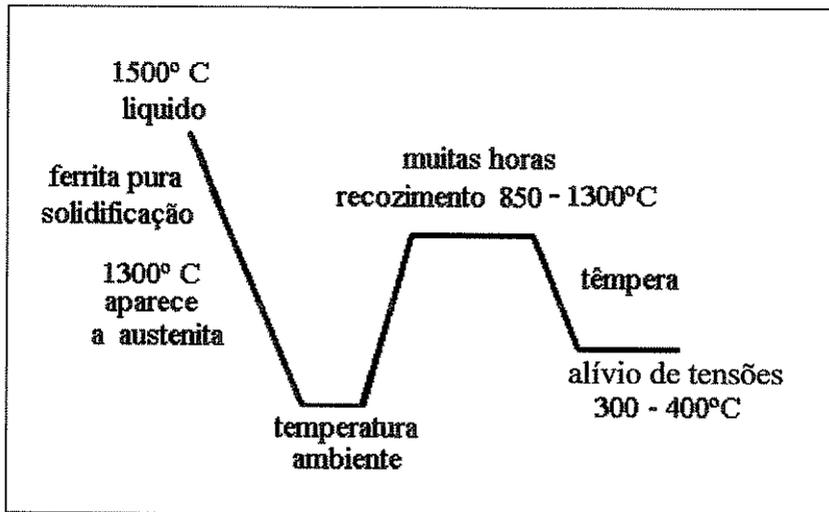
dos casos, estes aços são escolhidos por causa da combinação de boa resistência mecânica e alta resistência à corrosão [Shek et al., 1999].

O elevado custo de investimento de plantas industriais que trabalham com meios severamente agressivos, como por exemplo plataformas petrolíferas, implica necessariamente em um longo e confiável serviço, para se obter um retorno satisfatório do investimento inicial. Uma razão comum para uma substituição prematura de trechos de plantas industriais e equipamentos é a corrosão.

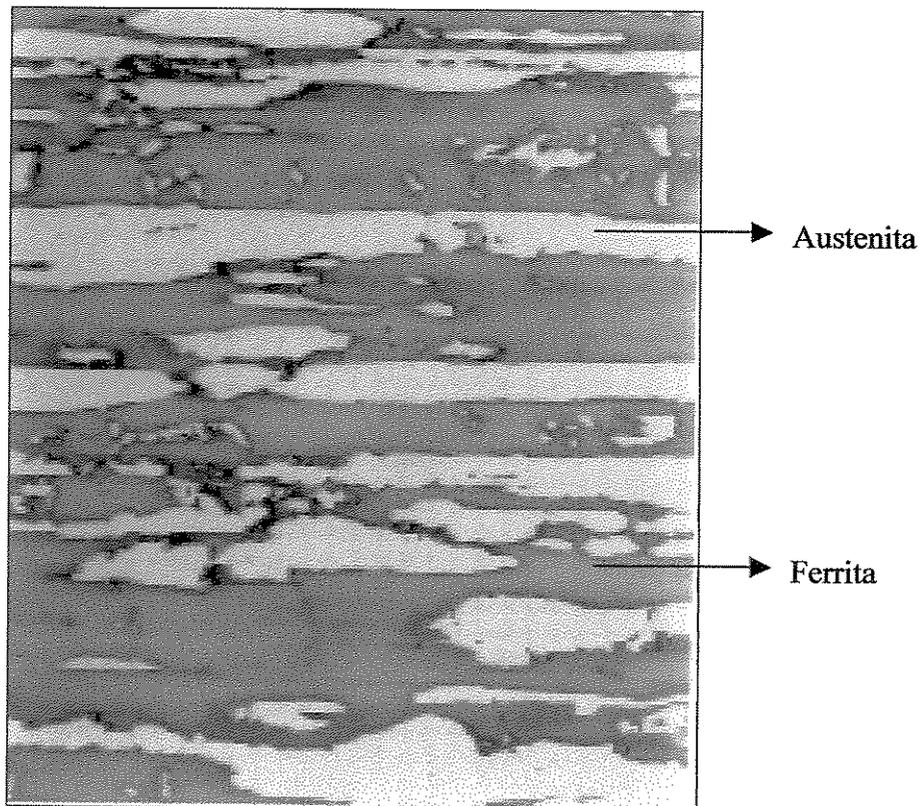
A corrosão pode ser um fenômeno complexo, onde uma pequena mudança nos parâmetros do processo ou algumas pequenas impurezas podem alterar completamente o desempenho das ligas. Uma outra razão para substituição prematura é a degradação das propriedades mecânicas oriundas das condições de trabalho. Por isto, uma seleção adequada do material deve levar esses fatos em consideração.

A classe de aços inoxidáveis duplex contém uma mistura de grãos de ferrita e austenita. Uma microestrutura completamente ferrítica é formada durante a solidificação. A transformação parcial para austenita ocorre durante o resfriamento, com a precipitação de austenita na matriz ferrítica. Durante a laminação a quente e recozimento, a microestrutura conserva-se dentro do campo bifásico do diagrama de fases Fe-Cr-Ni, constituindo-se de lamelas alternadas de ferrita e austenita. Os aços inoxidáveis duplex são processados por laminação a quente ou forjamento e laminação a frio seguido por um recozimento de recristalização conveniente, e têmpera para equalizar a proporção das duas fases [Charles, 1995].

A Figura (2.1) apresenta a seqüência usual de processamento dos aços inoxidáveis duplex e a Figura (2.2) apresenta uma microestrutura típica de um aço inoxidável duplex.



**Figura 2.1** - Desenho esquemático do processo de fabricação dos aços inoxidáveis duplex fundidos e obtenção da estrutura duplex [Reick et al., 1998].



**Figura 2.2** - Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S31803: a ferrita é a fase escura e a austenita é a fase clara [Nascimento et al., 2003].

A composição química típica das ligas que foram utilizadas nesse trabalho está listada na Tabela (2.5). Também nesta tabela é apresentado o índice de resistência à corrosão por pites (PRE) para as duas ligas estudadas. Este índice é utilizado como uma primeira aproximação da resistência à corrosão do material.

**Tabela 2.5 - Composição Típica [Khoshnaw et al., 2003].**

| Designação UNS | Tipo   | %Ni | %Cr | %Mo | %N   | %C   | %Fe  | PRE |
|----------------|--------|-----|-----|-----|------|------|------|-----|
| S32304         | Duplex | 4   | 23  | 0,2 | 0,1  | 0,03 | Bal. | 25  |
| S32205         |        | 5   | 22  | 2,8 | 0,15 | 0,03 | Bal. | 35  |

$$*PRE(\text{Pitting Resistance Equivalent}) = \%Cr + 3.3\%Mo + 16\%N$$

O UNS S32205 (anteriormente UNS S31803) é o aço inoxidável duplex mais amplamente utilizado e conhecido no mercado. Este material supera o desempenho do aço inoxidável austenítico AISI 316L na maioria das aplicações.

O UNS S32304 é o aço inoxidável duplex de menor valor no mercado e devido ao seu desempenho, comparado com o aço inoxidável austenítico AISI 304L, vem tomando uma importante parcela do mercado deste material. No entanto, além da importância tecnológica da inclusão deste material no presente trabalho, existe um outro fator de cunho científico, o qual faz com que esta liga tenha sido selecionada. Devido ao baixo teor de Ni e N neste material, a precipitação de austenita primária é dificultada em solidificações rápidas.

Dentre os aços inoxidáveis duplex os aços UNS S32205 e S32304 são frequentemente utilizados em aplicações “*offshore*” como: evaporadores de água e tubos de circuitos hidráulicos [Erbing et al., 1993]; na indústria de óleo e gás como tubos para transporte de dióxido de carbono seco e úmido, nas indústrias químicas em geral e de geração de eletricidade [Eckenrod et al., 1984]; na indústria de papel e celulose, em evaporadores e torres para estocagem de pasta de papel [Nordström et al., 1995]; e tanques para transporte marítimo de produtos químicos corrosivos, de até 800 toneladas [Leffler, 1990].

Hoje, os aços inoxidáveis duplex estão em competição direta com os aços inoxidáveis das classes dos ferríticos e austeníticos [Reick et al., 1998]. Porém, por conter aproximadamente partes iguais de austenita e ferrita, possui uma combinação das propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

### b) - Propriedades Mecânicas

Conforme apresentado anteriormente os aços inoxidáveis duplex possuem uma excelente combinação de propriedades mecânicas como pode ser visto na Tabela (2.6). O seu limite de escoamento é quase o dobro do valor para os aços inoxidáveis austeníticos, além de possuírem tenacidades comparáveis.

**Tabela 2.6** - Valores das Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente [Kovack, 2000].

| Família     | Nome | Nº UNS | Limite de Resistência (mín.) | Limite de escoamento (mín) | Alongamento | Dureza(Max) | Energia Absorvida no Ensaio de Chapy V |
|-------------|------|--------|------------------------------|----------------------------|-------------|-------------|--|
|             |      |        | MPa                          | MPa                        | %           | Brinell     | J                                      |
| Austenítico | 316L | S31603 | 485                          | 170                        | 40          | 217         | >300                                   |
| Ferrítico   | 444  | S44400 | 415                          | 275                        | 22          | -           | -                                      |
| Duplex      | 2304 | S32304 | 600                          | 400                        | 25          | 290         | 300                                    |
| Duplex      | 2205 | S32205 | 620                          | 450                        | 25          | 293         | 250                                    |

### c) - Propriedades Físicas

As propriedades físicas dos aços inoxidáveis duplex UNS S32304 e S32205 a temperatura ambiente e temperaturas elevadas estão listadas nas Tabelas (2.7) e (2.8), respectivamente. As características mais relevantes dos aços inoxidáveis duplex são o baixo coeficiente de expansão térmica, similar aos dos aços inoxidáveis ferríticos e a condutividade térmica maior que a dos aços inoxidáveis austeníticos.

**Tabela 2.7 - Propriedades Físicas a Temperatura Ambiente [Kovack, 2000].**

| Tipo        | Nome     | Nº UNS | Densidade<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Calor<br>específico<br>(J/kg.K) | Resistividade<br>elétrica<br>(μΩ/m) | Módulo de<br>elasticidade(GPa) |
|-------------|----------|--------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| Austenítico | 316L     | S31603 | 7,95                              | 469                             | 0,74                                | 200                            |
| Ferrítico   | SEA-CURE | S44460 | 7,70                              | 460                             | 0,66                                | 214                            |
| Duplex      | 2304     | S32304 | 7,75                              | 482                             | -                                   | 200                            |
| Duplex      | 2205     | S32205 | 7,85                              | 482                             | 0,8                                 | 200                            |

**Tabela 2.8 - Propriedades Físicas em Temperaturas elevadas [Kovach, 2000].**

| Nomes   | Nº UNS | 20°C | 100°C | 200°C | 300°C | 400°C | 500°C |
|---|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Módulo de Elasticidade em Tração em GPa                         |        |      |       |       |       |       |       |
| 316L  | S31603 | 200  | 194   | 185   | 177   | 169   | 160   |
| SEA-CURE  | S44660 | -    | -     | -     | -     | -     | -     |
| 2304  | S32304 | 200  | 190   | 180   | 170   | 160   | 150   |
| 2205  | S32205 | 200  | 190   | 180   | 170   | 160   | 150   |
| Coeficiente Médio de Expansão Térmica cm/cm/°Cx10 <sup>-6</sup> |        |      |       |       |       |       |       |
| 316L  | S31603 | 15,7 | 16,5  | 16,9  | 17,3  | 17,6  | 18,0  |
| SEA-CURE  | S44660 | -    | 9,7   | 10,2  | 10,5  | 10,8  | -     |
| 2304  | S32304 | 12,6 | 13,0  | 13,5  | 14,0  | 14,5  | 15,0  |
| 2205  | S32205 | 12,6 | 13,0  | 13,5  | 14,0  | 14,5  | 15,0  |
| Condutividade Térmica – W/m°C                                   |        |      |       |       |       |       |       |
| 316L  | S31603 | 14,0 | 14,9  | 16,0  | 17,3  | 18,6  | 19,9  |
| SEA-CURE  | S44660 | 16,4 | 18,3  | 20,5  | 22,5  | 24,2  | -     |
| 2304  | S32304 | 16,0 | 17,0  | 18,0  | 19,0  | 21,0  | 22,0  |
| 2205  | S32205 | 14,0 | 16,0  | 17,0  | 19,0  | 20,0  | 22,0  |

### c) – Aspectos Metalúrgicos dos Aços Inoxidáveis Duplex

A previsão da microestrutura dos aços inoxidáveis duplex é bastante difícil devido à grande quantidade de elementos de liga presentes, já que estes modificam o diagrama de fase do

sistema básico Fe-Cr-Ni. A Figura (2.3) mostra esquematicamente, no diagrama pseudo-binário 68%Fe-Cr-Ni, a solidificação ferrítica de um aço inoxidável duplex de composição química típica. À medida que avança o resfriamento, parte dessa ferrita se transforma, no estado sólido, em austenita. Deste modo, na temperatura ambiente, tem-se a estrutura bifásica  $\alpha/\gamma$ , caso as condições de resfriamento impeçam a formação de outras fases, as quais serão discutidas adiante.

Portanto, diversos pesquisadores desenvolveram trabalhos de formulação empírica que tentam prever as frações de austenita e ferrita presentes. Para isto os elementos de liga foram classificados como austenitizantes (ampliam o campo austenítico no diagrama de equilíbrio Fe-C) e ferritizantes (ampliam o campo ferrítico no diagrama de equilíbrio Fe-C) [Tavares, 1997].

O que se observa é que o cromo "abre" o campo ferrítico e o níquel "abre" o campo austenítico. Esta alteração na microestrutura que os elementos citados introduzem no aço também ocorre com outros elementos de liga. De uma maneira geral, elementos que provocam um comportamento semelhante ao cromo são denominados "elementos ferritizantes" como Si e Mo e os que se assemelham ao níquel "elementos austenitizantes" como o Cu, C, Mn e N [Moreau, 1998]. Assim, a introdução de elementos com o intuito de aumentar a resistência à corrosão leva a estabilização de uma ou outra fase, resultando em diferentes comportamentos mecânicos [Solomon et al., 1982].

A introdução de novas tecnologias de refino de aço nos anos setenta e o seu contínuo aprimoramento tem permitido a redução de elementos residuais e o controle das composições, incluindo o nitrogênio. Isto permitiu também um domínio bastante preciso das frações de ferrita e austenita no material, além do melhoramento da resistência a corrosão e da trabalhabilidade a quente. Assim, estes aços tomaram verdadeiro impulso nas duas últimas décadas [Charles, 1991].

Entretanto, nenhum material é completamente inoxidável, no sentido da palavra, e muita atenção deve ser dada à correta seleção do material para aplicações em meios corrosivos; um aço ao carbono comum, por exemplo, pode apresentar resultados superiores a um aço "inoxidável", inadequadamente selecionado [Costa e Silva et al., 1988].

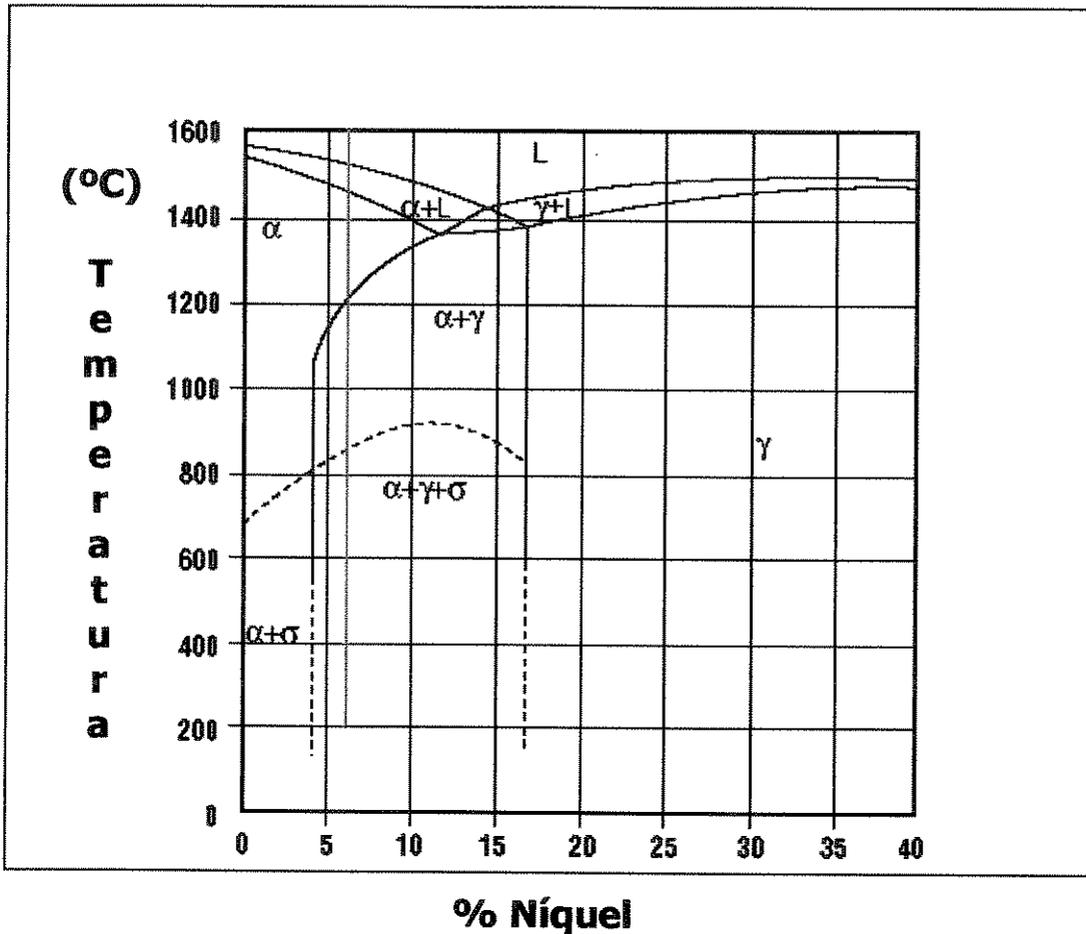


Figura 2.3 - Secção vertical com Fe constante 68% do diagrama ternário Fe-Cr-Ni [Atamert et al., 1991].

Como principais características, os aços inoxidáveis duplex apresentam:

- Excelente resistência à corrosão, conferida pelas adições de Mo e N e pela elevação do teor de Cr. Esses elementos aumentam a resistência à corrosão por pites. Além disso, por conter cerca de 50% de ferrita, os aços inoxidáveis duplex possuem melhor resistência à corrosão sob tensão do que os aços inoxidáveis austeníticos,
- Resistência mecânica superior à dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, devido a estrutura bifásica e ao endurecimento por solução sólida,
- Melhor ductilidade e tenacidade do que os aços inoxidáveis ferríticos,
- Melhor soldabilidade do que os ferríticos, pelo menos.

### e) – Fases Precipitadas

Apesar de boas propriedades mecânicas no estado solubilizado, os aços inoxidáveis duplex podem ser fragilizados quando aquecidos em determinadas faixas de temperatura devido à precipitação de outras fases. No estágio atual de desenvolvimento, pode-se dizer que a temperatura de serviço dos aços inoxidáveis duplex não deve ultrapassar os 300°C [Tavares, 2001].

A grande maioria das fases que precipitam nos aços inoxidáveis duplex são ricas em cromo e/ou molibdênio. Esta precipitação pode causar diminuição dos teores destes elementos na matriz, e o que é mais sério ainda, a formação à sua volta de regiões estreitas, altamente empobrecidas nestes elementos. Assim, estas precipitações de fases têm uma grande influência nos processos de corrosão dos aços inoxidáveis duplex [Ramirez et al., 1997].

Os aços inoxidáveis duplex são susceptíveis a corrosão por pites, similar aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. A nucleação dos pites ocorre em locais preferenciais como as interfaces  $\alpha/\gamma$ . Nestes locais, podem estar presentes sulfetos ou ocorrer a precipitação de fases que produzem regiões empobrecidas em cromo. A presença de sulfetos 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.

Como já foi mencionado, além da ferrita e austenita, outras fases podem precipitar nos aços inoxidáveis duplex numa faixa de temperatura de 300 a 1000°C. A exposição do aço nestas temperaturas pode ocorrer como resultado de condições de serviço, de ciclos térmicos de soldagem ou de tratamentos térmicos inadequados.

A Tabela (2.9) resume as principais características de algumas das fases mais comuns que podem precipitar nos aços inoxidáveis duplex.

**Tabela 2.9** - Fases observadas nos Aços Inoxidáveis Duplex [Vitek et al., 1986].

| Fase (Fórmula química)  | Est. Cristalina                      | Parâmetro de rede (Å)          | Faixa de Temperatura (°C) |
|---|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Ferrita ( $\alpha$ )  | ccc                                  | a=2,86-2,88                    | -                         |
| Austenita ( $\gamma$ )  | cfc                                  | a=3,58-3,62                    | -                         |
| Austenita Secundária ( $\gamma_2$ )                                   | cfc                                  | a=3,539                        | 600-1000                  |
| Nitreto ( $\text{Cr}_2\text{N}$ )                                     | trigonal                             | a=4,750-4,796<br>c=4,429-4,470 | 550-1000                  |
| Nitreto ( $\text{CrN}$ )  | cfc                                  | a=4,140                        | 550-1000                  |
| $\pi$<br>( $\text{Mo}_{13}\text{Fe}_7\text{N}_4$ )                    | cúbica simples                       | a=6,47                         | 500-600                   |
| Carboneto ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ )                               | cfc                                  | a=10,93-11,28                  |                           |
| Carboneto ( $\text{M}_7\text{C}_3$ )                                  | ortorrômbico                         | a=4,52<br>b=6,99<br>c=12,11    | 950-1100                  |
| Fase chi - $\chi$<br>( $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ ) | ccc                                  | a=8,86-8,92                    | 400-950                   |
| $\varepsilon$<br>(rica em Cu)   | cfc                                  |                                | 400-650                   |
| Fase sigma - $\sigma$<br>(FeCr)                                       | tretagonal                           | a=8,79<br>c=4,54               | 650-1000                  |
| $\alpha'$<br>( $\alpha$ rica em Cr)                                   | ccc                                  | a=2,877                        | 350-750                   |
| R<br>( $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{13}\text{Mo}_{12}$ )                 | trigonal<br>romboédrica<br>hexagonal | a=10,903<br>c=19,347           | 550-800                   |
| $\tau$<br>(Fe-Cr-Mo)  | ortorrômbica                         | a=4,05<br>b=4,84<br>c=2,86     | 550-650                   |
| Laves<br>( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ )                                   | cfc                                  | a=4,73-4,82<br>c=7,26-7,85     | 650-815                   |

A Figura (2.4) apresenta, esquematicamente, uma curva TTT para fases que podem precipitar nos aços inoxidáveis duplex, como: fases intermetálicas, austenita secundária ( $\gamma_2$ ) e  $\alpha'$ .

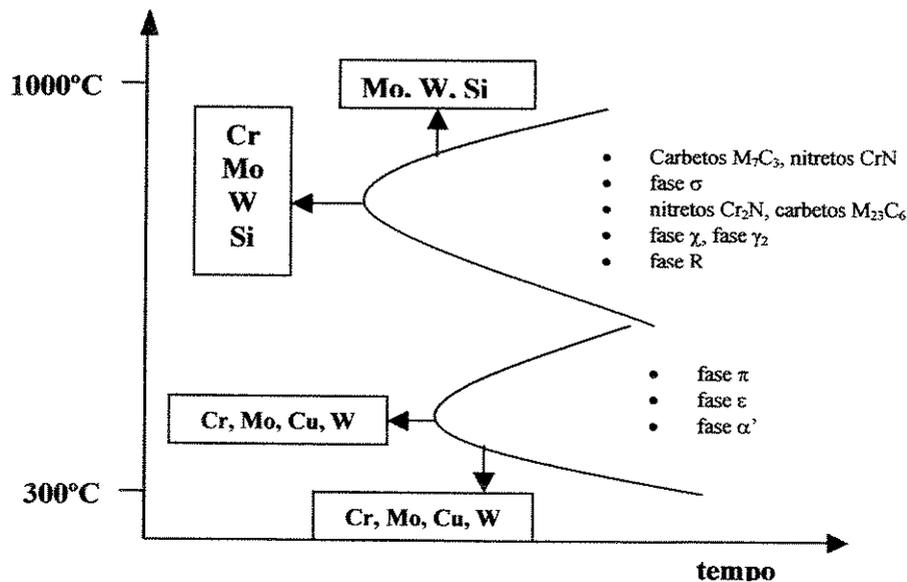


Figura 2.4 - Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos aços inoxidáveis duplex [Charles, 1994].

Tanto propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade, quanto a resistência à corrosão podem ser prejudicadas de diversas formas, dependendo da fase precipitada. Dentre as possíveis fases presentes nos inoxidáveis duplex, estão:

- **Fase  $\alpha'$**

A separação de  $\alpha$  e  $\alpha'$  se dá tanto por nucleação e crescimento quanto por decomposição espinodal, sendo a natureza da transformação dependente da composição química e da temperatura. Vale lembrar que o fenômeno de formação de  $\alpha'$  é de particular interesse no envelhecimento entre 450°C e 500°C, levando ao fenômeno de fragilização a 475°C, resultado da tendência a fratura por clivagem observada [Solomon et al., 1982] [Potgieter et al., 1991]. La Vecchia et al. [La Vecchia et al., 1994] atestam que o mecanismo de nucleação e crescimento é o principal responsável pela formação de  $\alpha'$  acima de 400°C, e abaixo desta temperatura o mecanismo dominante é o de decomposição espinodal.

- **Fase sigma ( $\sigma$ )**

Segundo Barbosa et al. [Barbosa et al., 1976] e Raynor et al. [Raynor et al., 1985], a fase sigma foi detectada pela primeira vez por Bain e Griffiths em 1927, em seus estudos sobre o ternário Fe-Cr-Ni. Por apresentar elevada dureza (equivalente em alguns casos a 68 HRC) e grande fragilidade (ensaios de microdureza induziam trincas no microconstituente em estudo), os pesquisadores denominaram o constituinte metalográfico formado por sigma de “B” (lembrando “brittleness”, fragilidade). Sua presença é indesejável nos aços duplex por comprometer tanto a resistência à corrosão quanto à tenacidade [Brandi et al., 1990].

- **Carbonetos**

Em temperaturas elevadas (entre 1050°C e 950°C) carbonetos do tipo  $M_7C_3$  precipitam preferencialmente nas interfaces  $\alpha/\gamma$ ; tal precipitação pode ser evitada se o resfriamento for conduzido nesta região em menos de 10 minutos, via de regra. Abaixo de 950°C, o carboneto que precipita é o  $M_{23}C_6$ , necessitando de menos de 1 minuto para precipitar-se a 800°C. Sua ocorrência também é mais comum nas interfaces  $\alpha/\gamma$ , mas também pode ser encontrado nas interfaces  $\alpha/\alpha$  e  $\gamma/\gamma$ , e ainda com menor incidência no interior dos grãos [Solomon et al., 1982]. No entanto, com as novas técnicas de descarburização empregadas, os teores de carbono encontrados nos aços inoxidáveis duplex são diminutos, diminuindo a importância deste tipo de precipitado no estudo destes materiais [Nilsson, 1992].

- **Fase Chi ( $\chi$ )**

Possui estrutura cúbica ordenada, com composição  $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$  [Solomon et al., 1982], ou Fe – 25% Cr – 2% Ni – 15-20% Mo – 1% Mn [Jackson et al., 1993]. A fase chi ( $\chi$ ), como a sigma, é também frágil e indesejável num aço inoxidável duplex por comprometer tanto a tenacidade como a resistência à corrosão. Sua presença é sempre associada à presença de fase sigma, particularmente no envelhecimento entre 600°C e 700°C por períodos de 6 a 10 horas, sendo identificada por microscopia eletrônica de varredura ou difração de raios-x usando a técnica de extração de precipitados. Thorvaldsson et al. [Thorvaldsson et al., 1984] afirmaram no entanto que apesar da fase chi formar-se tanto nas interfaces  $\alpha/\gamma$  como na ferrita, esta se transforma rapidamente em sigma.

- **Fases R e  $\pi$**

Indesejáveis pelos mesmos motivos que são  $\sigma$  e  $\chi$ . A fase R é rica em molibdênio, precipitando na maioria dos aços inoxidáveis dúplex entre 550°C e 700°C. No material de solda de composição química 22% Cr – 8% Ni – 3% Mo, a fase R foi encontrada com composição química 30% Fe – 25% Cr – 6% Ni – 35% Mo – 4% Si; na mesma faixa de temperatura pode se encontrar a fase  $\pi$ , composta por 28% Fe – 35% Cr – 3% Ni – 34% Mo [Nilsson, 1992]. O diâmetro máximo dos precipitados de fase R encontrados é da ordem de 0,1  $\mu\text{m}$  [Jackson et al., 1993].

- **Nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ )**

Com o aumento do teor de nitrogênio como elemento de liga nos aços inoxidáveis duplex a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  torna-se mais importante, ocorrendo principalmente na faixa dos 700°C a 900°C ou durante o resfriamento a partir da temperatura de solubilização. Neste último caso a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  é possível, pois ocorrerá supersaturação de nitrogênio na ferrita durante o resfriamento, levando a precipitação intragranular na ferrita. No caso de tratamento isotérmico, as partículas de nitreto se formam preferencialmente nas interfaces  $\alpha/\alpha$  ou particularmente nas interfaces  $\alpha/\gamma$ , usufruindo da maior mobilidade do cromo na ferrita, e do fornecimento de nitrogênio propiciado pela austenita [Nilsson, 1992]. O empobrecimento em cromo da ferrita pode levar a desestabilização desta, e sua transformação em austenita, como será discutido no próximo item.

- **Austenita secundária ( $\gamma_2$ )**

Pode se formar basicamente de duas maneiras distintas [Solomon et al., 1982] [Nilson, 1992]. Uma delas é através da redução da fração volumétrica de ferrita quando do envelhecimento entre 600°C e 800°C, buscando o equilíbrio entre  $\alpha$  e  $\gamma$  na temperatura do tratamento, uma vez que na temperatura de solubilização ou trabalho a quente, onde se obtém a estrutura bifásica, produz-se maior fração de ferrita. A outra maneira é a formação de fases ricas em cromo, como na precipitação de carbonetos, nitretos e fases  $\chi$ ,  $\pi$  e R ou na decomposição eutetóide da ferrita, gerando sigma e austenita secundária. A remoção de cromo (e molibdênio) da ferrita para a formação dos precipitados a desestabiliza, levando à formação de austenita.

Atualmente, alguns programas computacionais são utilizados para a determinação de diagramas de fase multicomponentes, é o caso do Thermo-Calc<sup>®</sup> (version L PC / Windows NT) da Foundation for Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden. Ramirez [Ramirez, 2001], utilizou-se dessa ferramenta para realizar os cálculos termodinâmicos para determinar os diagramas de fase pseudo-binários de cinco ligas de aços inoxidáveis, entre as quais estavam presentes as UNS S32304 e S32205. Nos cálculos foram levados em conta os elementos de liga: Fe, Cr, Ni, Mo, W, Cu, N, C, Si e Mn; e as fases: líquido, ferrita, austenita, Cr<sub>2</sub>N, sigma e M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Nos diagramas apresentados nas Figuras (2.5) e (2.6), o teor de nitrogênio é variado entre 0 e 1%, e a linha tracejada representa o teor da liga em estudo.

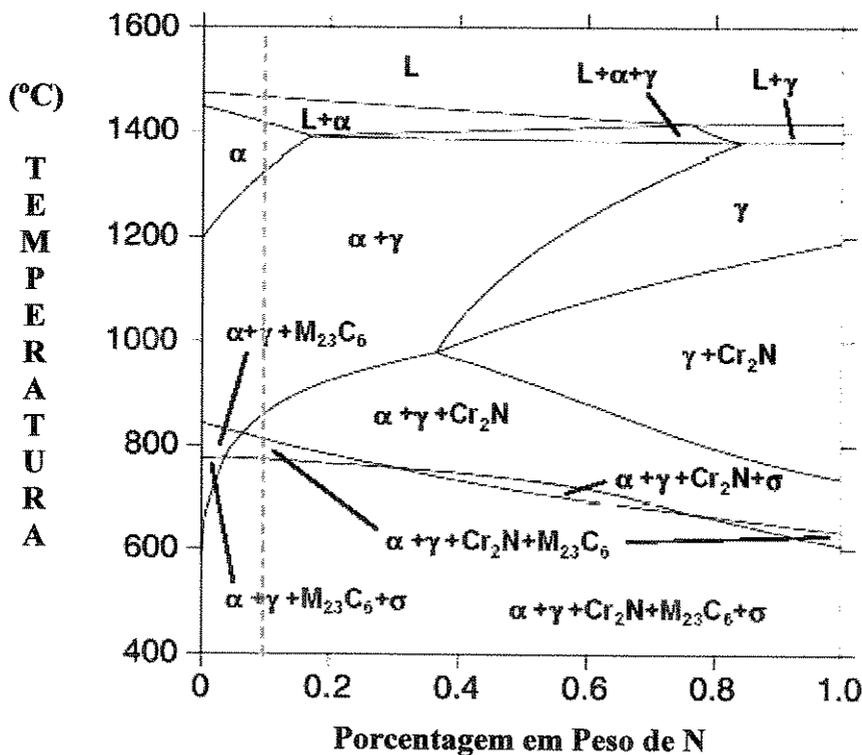


Figura 2.5 - Aço Inoxidável Duplex UNS S32304 – diagrama pseudo-binário, onde a linha tracejada indica a composição da liga [Ramirez, 2001].

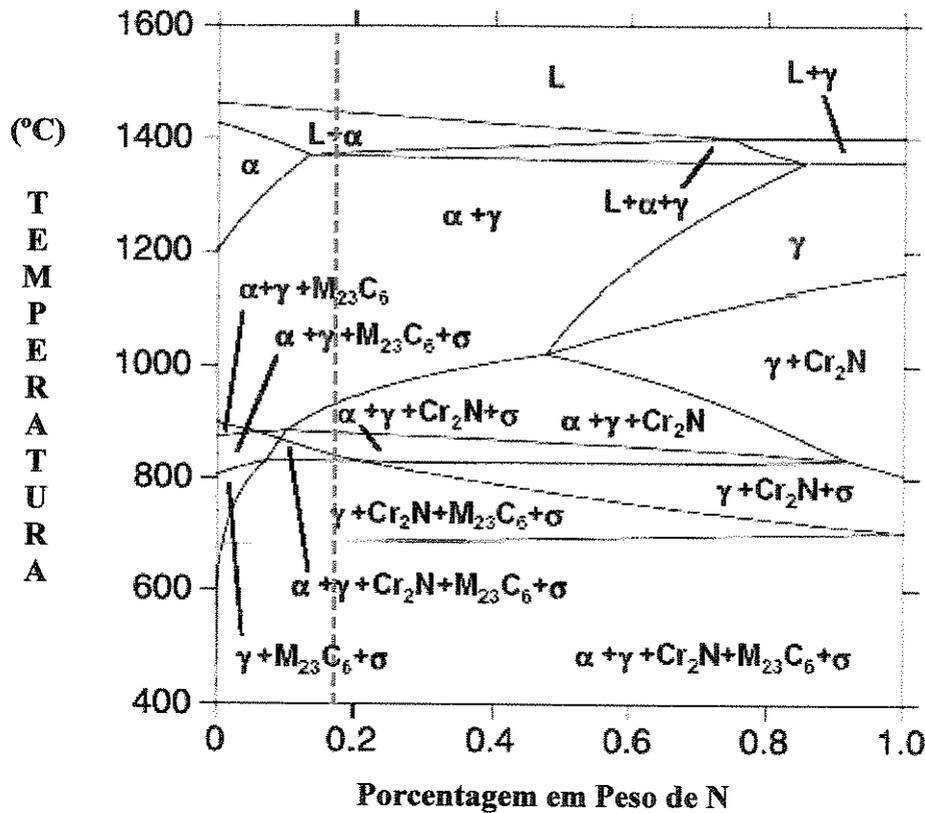


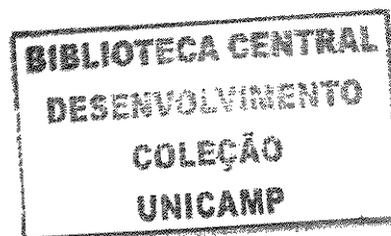
Figura 2.6 - Aço Inoxidável Duplex UNS S32205 – diagrama pseudo-binário, onde a linha tracejada indica a composição da liga [Ramirez, 2001].

Deve-se chamar a atenção para a seqüência de solidificação dos aços sugerida pelos diagramas mostrados anteriormente. No caso da liga UNS S32304, a solidificação é ferrítica. Mas, na outra liga UNS S32205, a solidificação é do tipo ferrítico-austenítica, de modo que segundo estes cálculos não existe uma faixa de temperatura na qual o material seja totalmente ferrítico [Ramirez, 2001].

Na Tabela (2.10) são apresentadas as temperaturas liquidus e solidus e de começo de precipitação da austenita,  $Cr_2N$ ,  $M_{23}C_6$  e fase sigma. No caso da ferrita, a sua temperatura de começo de transformação é a temperatura liquidus [Ramirez, 2001].

**Tabela 2.10** - Temperaturas solidus, liquidus e de início de precipitação das fases, calculadas com o Thermo-Calc<sup>®</sup> [Ramirez, 2001].

| Designação<br>UNS | Temperatura |         | Temperatura de Início de Precipitação [°C] |                   |                                |       |
|-------------------|-------------|---------|--|-------------------|--------------------------------|-------|
|                   | Liquidus    | Solidus | Austenita                                  | Cr <sub>2</sub> N | M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | Sigma |
| S32304            | 1446        | 1416    | 1328                                       | 862               | 814                            | 778   |
| S32205            | 1447        | 1369    | 1374                                       | 935               | 953                            | 774   |



## Capítulo 3

### Tratamentos Superficiais a Laser

#### 3.1 – Tratamentos superficiais a laser e suas características

Atualmente, os lasers (light amplification by stimulated emission of radiation) são aplicados em diversas áreas como medicina, comunicação e indústria. Existem dois principais tipos de lasers industriais, o Nd:YAG (granada de alumínio e ítrio dopada com neodímio) e o CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), aplicados em processos que envolvem corte, soldagem, tratamento de superfície, perfuração e gravações [Crafer et al., 1993].

Os tratamentos superficiais permitem adequar as propriedades do material às solicitações que se exercem sobre a superfície (desgaste, corrosão, oxidação e, até certo ponto, fadiga), sem prejuízo de propriedades necessárias para resistir a solicitações exercidas sobre o volume. Como tal, um vasto conjunto de tratamentos superficiais entre os quais: pintura, anodização, galvanização, cementação, nitretação, têmpera por indução, aspersão por plasma, eletrodeposição, etc, foram desenvolvidos e encontram ampla utilização na indústria. Sendo os tratamentos superficiais por laser relativamente recentes, a sua implantação industrial ainda é incipiente quando comparada com os tratamentos anteriormente mencionados [Colaço et al., 2001].

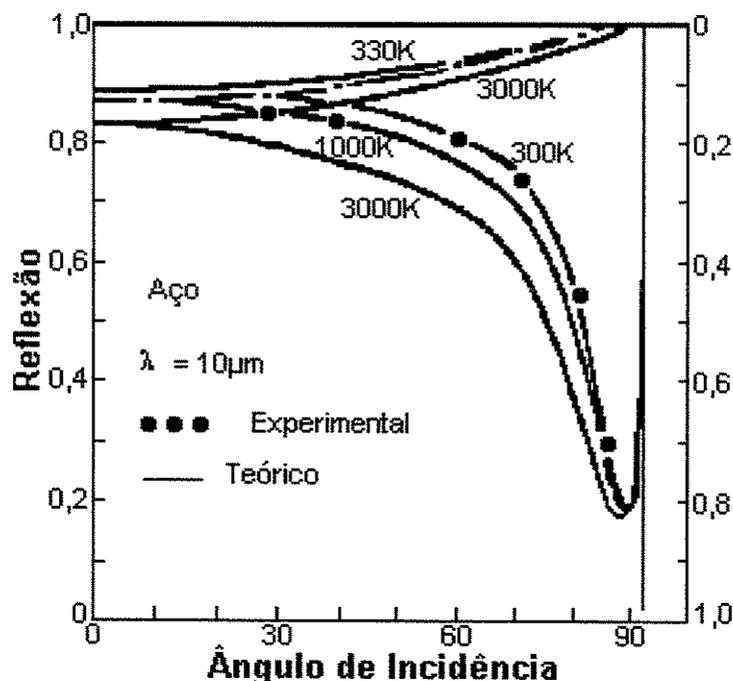
Normalmente, são necessários altos níveis de potência do laser para superar dificuldades associadas com a absorção da energia e fusão da superfície devido à refletância do feixe de laser e à condutividade térmica do material. Porém, há um valor limite de potência de saída acima do qual a probabilidade de ondulação da superfície, desenvolvimento de microporosidade/microvazios e trincas aumentam significativamente. Além disso, o tempo de

interação pode afetar muito o tempo de difusão dos elementos de ligas e, portanto, influenciar na microestrutura e na composição química resultante do tratamento [Kovopoulos et al., 1990].

Nos casos em que os materiais possuem alta refletividade superficial, tais como as ligas de alumínio e os inoxidáveis, pode-se encontrar dificuldades para realizar a refusão superficial, devido à absorção da quantidade de energia ser insuficiente para fundir o material. Nestes casos, as alternativas mais utilizadas são: jateamento da superfície com abrasivo, utilização de um espelho funcionando como refletor e a deposição de uma camada de material absorvente (grafite e fosfato) [Weerasinghe et al., 1987].

A absorção da radiação incidente depende da absortividade da superfície que é inverso da refletividade para materiais opacos. A refletividade de uma certa superfície depende do material e do acabamento superficial. A refletividade de uma superfície polida, de um certo material, também é função da temperatura e do comprimento de onda da radiação incidente, e varia com a inclinação relativa do plano de polarização em relação ao ângulo de incidência, como mostrado na Figura (3.1) [Steen, 1986]. Infelizmente, o caso da refletividade é mais complicado devido ao efeito marcante de filmes superficiais, particularmente, de filme de óxidos ( $\text{Cr}_2\text{O}$  – aços inoxidáveis), e à possível presença de plasmas superficiais de absorção. Entretanto, nos processos com fusão, estes filmes, normalmente são dissolvidos ou evaporados durante o processamento. Assim, é difícil ter certeza dos valores de refletividade em um dado momento durante o processo, e é ainda mais difícil desenvolver modelos, senão aqueles aproximados, dos processos de absorção. É interessante notar que os mecanismos reais de reflexão não estão totalmente entendidos.

Uma vez que a energia é absorvida, ela então é transportada por condução térmica através de rede cristalina, sendo também transportada por convecção e por radiação a partir da superfície. Quando ocorre a fusão há um fluxo convectivo de calor dentro da poça fundida. Neste caso também há uma absorção de calor, na forma de calor latente, que retorna ao material adjacente à poça fundida, quando ocorre a solidificação. Finalmente, dentro da zona termicamente afetada, há grandes variações de gradiente térmico que mostram que nem sempre é correto admitir que as propriedades térmicas são efetivamente constantes.



**Figura 3.1** – Variação da refletividade com o ângulo e o plano de polarização [Steen, 1986].

Outro fato que demonstra como a interdependência dos parâmetros de processo pode ser crítica no processo de deposição por fusão a laser é o efeito da velocidade de processamento sobre a refletividade. Para altas velocidades de processamento, uma pequena área é aquecida a altas temperaturas se comparada à área total na qual o feixe de laser está incidindo. Visto que a refletividade diminui para altas temperaturas, a deposição por fusão a laser com altas velocidades de processamento, isto é, quando temperaturas mais baixas e zonas de fusão menores são produzidas, será limitada pela quantidade de energia refletida [Komvopoulos et al., 1990].

As taxas de resfriamento na refusão a laser são muito elevadas (na faixa de  $5 \times 10^3$  a  $10^6$  K/s dependendo dos parâmetros de processo) e as transformações de difusão no estado sólido normalmente são suspensas. Conseqüentemente, a microestrutura e as propriedades do material são dependentes das condições de solidificação impostas. As condições de processo afetam a microestrutura de solidificação de tal forma que ela pode ser predita usando a teoria da solidificação rápida e, visto que a microestrutura determina as propriedades do material, é essencial entender e controlar sua formação. Para uma liga específica, a microestrutura de solidificação depende das condições locais de solidificação (taxa local de solidificação, e

gradiente de temperatura na interface sólido/líquido) que depende, por sua vez, da transferência de calor e massa no sistema [Vilar, 1999].

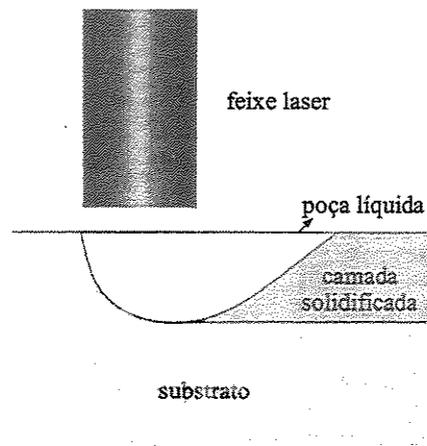
A fase que solidifica é determinada pela cinética e termodinâmica. Os diagramas de equilíbrio de fases, disponíveis para vários sistemas de ligas, dão uma boa indicação do provável resultado do processo de solidificação [Perepezko et al., 1983]. Entretanto, normalmente as poças fundidas por laser são assentadas sobre o substrato frio e, assim, pode-se atingir taxas de resfriamento, da ordem de 100 a  $100^{12}$  °C/s. Sob estas condições, o super-resfriamento poderá ocorrer e portanto, as fases metaestáveis podem tornar-se termodinamicamente possíveis e cineticamente atrativas.

Para altas taxas de resfriamento a estabilidade absoluta é possível quando todo o fundido solidifica sem que qualquer calor latente esteja envolvido. O fundido então solidifica como fase vítrea, quase-cristalina ou com estrutura cristalina muito refinada. A fase solidificada pode ter a forma planar, celular ou dendrítica. Visto que a solidificação tem lugar sobre um regime de crescimento estrangido (fluxo de calor oposto à direção de crescimento), a morfologia celular/dendrítica da fase primária e a interface sólido/líquido instável adjacente resultam do super-resfriamento constitucional. A segregação na frente de solidificação resulta no transiente final, que é a região com maior concentração de elementos de baixo ponto de fusão. Esta é a região mais vulnerável para o desenvolvimento de trincas.

Quando os aços são submetidos a processos de solidificação rápida, como em processos de tratamento por laser ou em processos de atomização, toda a seqüência de transformações que ocorre até à temperatura ambiente é condicionada, em primeiro lugar, pela solidificação [Löser et al., 1992; Vitek et al., 1992]. Neste contexto, assume particular importância a determinação da fase sólida que precipita em primeiro lugar (*fase primária de solidificação*) que, no caso de ligas ferrosas, pode ser a austenita ou a ferrita. Os modelos de solidificação existentes permitem prever com razoável rigor a influência das condições locais de solidificação (velocidade e taxa de resfriamento) sobre a microestrutura [Mullins et al., 1964].

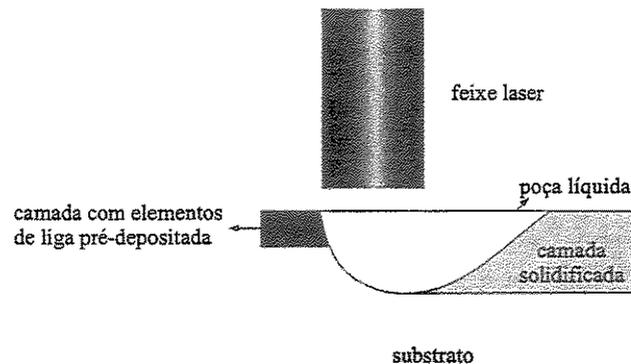
Os processos de tratamento superficial por laser, que envolvem fusão localizada, podem ser divididos em três categorias:

- **Refusão a laser (*laser remelting*):** onde a superfície do material é fundida e solidificada rapidamente, devido à alta difusividade térmica do substrato. A geometria da poça líquida, bem como a homogeneidade do banho, podem ser controladas pelos parâmetros do processo [Steen, 1996]. A Figura (3.2) ilustra o processo de refusão superficial a laser.



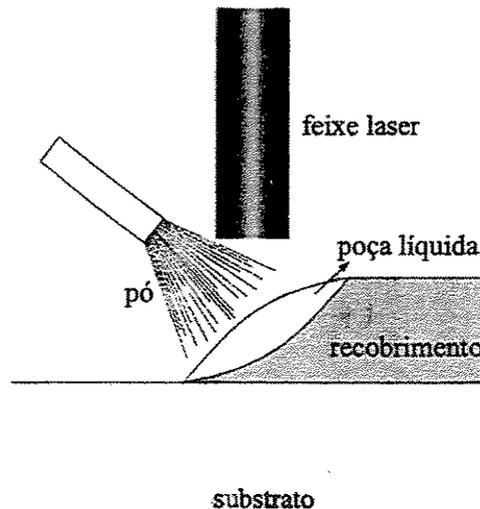
**Figura 3.2** – Processo de refusão superficial a laser.

- **Formação de ligas superficiais (*laser alloying*):** é idêntico ao processo anterior, com a diferença de alterar a composição química da superfície pela adição de um material na poça líquida [Steen, 1996]. A Figura (3.3) ilustra o processo de formação de ligas de superficiais.



**Figura 3.3** – Processo de adição de elementos de ligas a laser.

- **Deposição a laser (*laser cladding*):** é a deposição de um material com composição e propriedades diferentes do substrato. Cria-se uma camada de revestimento do material depositado sobre o substrato e não uma liga superficial. Este processo envolve a injeção de um pó sobre uma pequena poça líquida gerada pelo laser sobre o substrato [Steen, 1996]. A Figura 3.4 ilustra o processo de deposição a laser.



**Figura 3.4** – Processo de deposição a laser.

O presente trabalho vai abordar o tratamento de refusão superficial a laser (*laser melting*). Neste tratamento o feixe de laser, ao incidir sobre a superfície, aquece o material originando uma poça líquida na região em que a temperatura atingida é superior à temperatura de fusão. O movimento do feixe sobre a superfície, os elevados gradientes térmicos gerados e o conseqüente escoamento rápido de calor permitem obter uma zona tratada (pista) onde o material é submetido a elevadas taxas de resfriamento e/ou elevadas velocidades de solidificação. Assim, as pistas podem apresentar microestruturas refinadas e homogêneas, fases supersaturadas em elementos de liga [Kar et al., 1988] e fases metaestáveis com propriedades interessantes, como é o caso de fases amorfas [Carvalho et al., 1997] ou quase cristalinas [Audebert et al., 1999]. Deste modo, propriedades como dureza, tenacidade, resistência ao desgaste e resistência à corrosão podem ser significativamente modificadas.

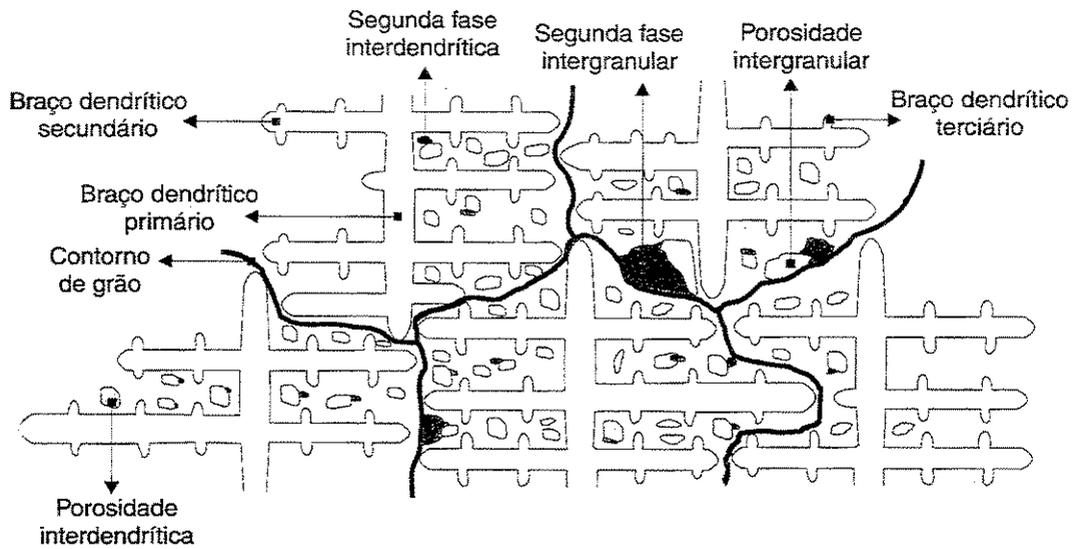
## 3.2 -Solidificação

Apesar de haver alguns trabalhos anteriores, o início de estudos sistemáticos de análise do fenômeno de solidificação deu-se na primeira metade do século XX, e sua frequência tem aumentado desde então. Esses trabalhos têm visado, através de uma análise teórico/experimental dos processos de solidificação, obter, com maior precisão, dados sobre os parâmetros que atuam efetivamente na transformação líquido/sólido, com o objetivo de se exercer um maior controle sobre a estrutura interna e, conseqüentemente, sobre os defeitos e propriedades das peças obtidas através desses processos [Santos, 2000].

O estudo dos processos de solidificação é importante pela sua aplicação em diversos campos de engenharia, entre os quais: solidificação de metais e ligas metálicas em processos metalúrgicos. No campo da metalurgia, é evidente a sua importância já que, com exceção das peças sinterizadas, todos os metais passam, em alguma etapa do seu processamento, por um processo de fusão e solidificação.

O processo de solidificação envolve uma transformação de fase com mudança de estado na qual o material, inicialmente no estado sólido, deve atingir as condições termodinâmicas que possibilitem a transformação e ter a parcela de calor latente removida para que a mesma se efetue levando-o ao estado sólido.

Uma vez fixada a composição química da liga metálica, a dinâmica do processo de solidificação é que se encarregará de determinar a microestrutura resultante. A termodinâmica do processo irá impor uma rejeição de soluto ou de solvente que dependerá da posição relativa da liga no respectivo diagrama de fases e que terá, como conseqüência, um movimento de espécies associado à transferência de calor. Essa conjunção de transferência de massa e calor irá impor condições que determinarão a morfologia de crescimento e conseqüentemente o arranjo microestrutural. Essa microestrutura resultante associada à distribuição de defeitos e heterogeneidades químicas, conforme mostra a Figura (3.5), é que definirá o perfil de características mecânicas e químicas do produto solidificado [Garcia, 2001].



**Figura 3.5** - Representação esquemática de uma microestrutura de solidificação [Garcia, 2001].

Uma grande parte dos materiais não apresenta nenhum tipo de melhora significativa em suas propriedades mecânicas quando submetida a tratamentos térmicos no estado sólido, como é o caso dos aços inoxidáveis duplex. Para esses materiais, a refusão superficial consiste em um meio eficiente de modificação localizada de características mecânicas ou químicas, sem a necessidade de envolver o reprocessamento de todo o volume da peça. A parte da peça não afetada pelo calor atua como absorvedor de calor proveniente da região que sofreu fusão e, nessas condições, a solidificação que se segue é extremamente rápida e com taxas de resfriamento até maiores que  $10^6$  K/s. Essas regiões afetadas pelo tratamento apresentarão características como resistência mecânica, plasticidade, resistência à fadiga, à corrosão, dentre outras, bastante modificadas em relação às partes da peça não afetadas. Evidentemente, tais modificações têm sua principal razão em fenômenos decorrentes, tais como: refino da microestrutura, formação de fases fora do equilíbrio, crescimento de fases cooperativas, como os eutéticos fora de sua composição nominal, extensão da faixa de solubilidade no sólido, redistribuição de produtos segregados, recolocação de precipitados em solução, volatilização de inclusões e etc. A refusão por laser é uma alternativa tecnológica para a reprogramação localizada de características mecânicas ou químicas superficiais, que vem ganhando, cada vez mais, espaço na indústria mecânica e metalúrgica [Garcia, 2001].

No processo de solidificação por refusão superficial com laser a velocidade de avanço da interface sólido/líquido é muito alta. Nesse caso a difusão de soluto no sólido é, normalmente, desprezível e a redistribuição de soluto no líquido é, em geral limitada. Pode ocorrer, então, acúmulo de soluto no líquido, gerando gradientes de composição em frente à interface sólido/líquido no caso de não haver completa mistura desse soluto.

A ocorrência do super-resfriamento constitucional tende a provocar a degeneração dessa interface na medida em que o líquido, dentro de uma certa extensão, está em condições de solidificação (temperatura liquidus maior que a temperatura real) e “protuberâncias sólidas” que avancem a partir da interface tendem a tornar-se estáveis.

A ocorrência de instabilidades depende do gradiente de temperatura ( $G$ ) em frente à interface sólido/líquido e da velocidade de avanço dessa interface ( $r$ ). A instabilidade tende a aumentar com o decréscimo da relação entre esses parâmetros ( $G/r$ ). A interface pode passar de plana pra celular ou dendrítica.

## Capítulo 4

### Corrosão

Corrosão é um processo natural e resulta da inerente tendência dos metais reverterem para sua forma mais estável, normalmente óxidos. A maioria dos metais é encontrada na natureza na forma de compostos estáveis (minérios) como óxidos, sulfetos e silicatos. Durante o processo de extração e refino é adicionada uma quantidade de energia ao minério para extrair o metal ou metais nele contido. É esta mesma energia que possibilita o aparecimento de forças capazes de reverter o metal à sua forma primitiva de composto mais estável.

Embora os aços inoxidáveis tenham permitido um enorme avanço na solução de problemas de materiais que resistissem à corrosão em diversos meios, ainda trabalha-se muito procurando obter resultados melhores. O desenvolvimento de aços inoxidáveis se faz presente até os dias atuais. Normas de diversos países padronizam dezenas de composições químicas para as mais diversas aplicações (construção civil, química, celulósica, petrolífera e etc).

A importância da corrosão fica mais clara quando se estima que, aproximadamente 5% da renda anual de todos os países modernos são aplicados direta ou indiretamente para manter, reparar, ou repor materiais deteriorados.

A corrosão é, em geral um processo espontâneo e, não fora o emprego de mecanismos protetores, ter-se-ia a destruição completa de materiais metálicos, já que os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal e obedecem a princípios bem estabelecidos [Gentil, 2003].

O fato de a corrosão ser, geralmente, uma reação de superfície faz supor que para manter os materiais protegidos contra a corrosão tem-se necessidade de aplicar técnicas que alterem seu comportamento corrosivo de forma satisfatória para determinado meio, dependendo logicamente das condições de emprego do metal, e uma das técnicas é através de tratamentos superficiais a laser.

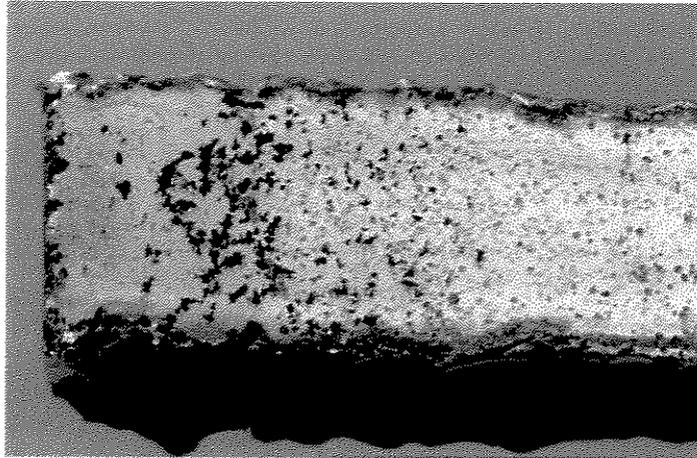
As variáveis referentes ao ambiente de corrosão, dentre as quais incluem-se velocidade, temperatura e composição do fluido, podem ter influência decisiva sobre as propriedades de corrosão de materiais que estão em contato com esse ambiente [Gentil, 2003].

Nas indústrias petrolíferas as ligas utilizadas estão expostas a meios altamente corrosivos, destaques maiores para os cloretos e ácidos. Abaixo tem-se um breve comentário sobre os tipos mais comuns de corrosão em aços inoxidáveis.

#### 4.1 - Corrosão por pites

A corrosão por pites é uma forma muito localizada de ataque por corrosão, onde pequenos pites se formam no material. Normalmente, eles penetram no interior do material a partir do topo de uma superfície horizontal, segundo uma direção praticamente vertical. Esse é um tipo de corrosão extremamente traiçoeiro, difícil de ser detectado e que apresenta perda de material muito pequena até a ocorrência da falha [Sedriks, 1996]. Um pite pode ser iniciado por um defeito de superfície localizado, como um arranhão ou uma pequena variação na composição. Um tipo de aplicação importante, no qual temos que considerar a corrosão por pite, é a de trocadores de calor que utilizam água do mar como meio de refrigeração. A Figura (4.1) mostra a corrosão por pites no aço inoxidável AISI 304 [Gentil, 2003].

Os pites apresentam uma reação anódica típica caracterizada por um processo auto-catalítico, isto é, o processo de corrosão no interior do pite produz condições necessárias que são tanto estimulantes como essenciais para a atividade contínua do pite [Freire, 1987].

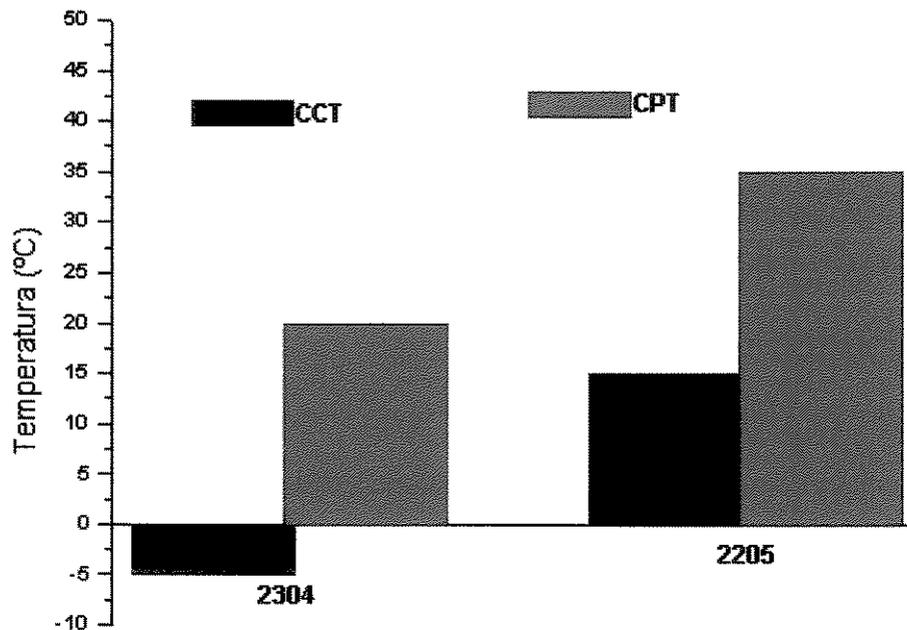


**Figura 4.1** - Corrosão por pites [Gentil, 2003].

A presença de certos ânions no meio corrosivo, que são considerados agressivos, é necessária para o aparecimento dos pites. O mais freqüente é o  $\text{Cl}^-$  (cloreto). Para que haja pites, no entanto, é necessário que a concentração do ânion agressivo seja superior a uma dada concentração limite. A formação de pites está associada também a condições de líquidos estagnados como, por exemplo, tanques. Aumentando-se a velocidade de fluxo, freqüentemente decresce o ataque por pites.

O trabalho a frio e o acabamento superficial têm um forte efeito sobre a resistência à corrosão por pite. O trabalho a frio aumenta o ataque da mesma forma que superfícies muito rugosas.

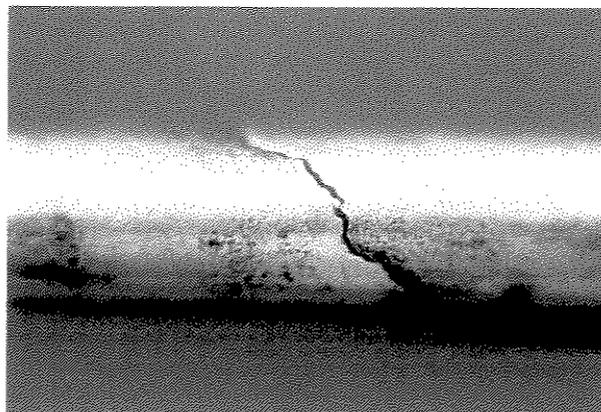
Para meios contendo cloretos, cada aço inoxidável pode ser caracterizado pela temperatura acima da qual pode-se iniciar e se propagar a corrosão por pites em aproximadamente 24 horas. Esta temperatura é conhecida como a temperatura de pites crítica (CPT), existe também a temperatura de frestas crítica (CCT). Elas são características particulares dos tipos de aços inoxidáveis e do meio ambiente específico. Atualmente, já existem ensaios normalizados para se medir as resistências à corrosão por pites e frestas da maioria dos aços inoxidáveis. A norma ASTM G48, possui um teste padrão com a solução aquosa de  $\text{FeCl}_3$ . Na Figura (4.2), estão ilustrados os resultados desse ensaio para os aços inoxidáveis duplex UNS S32304 e S32205.



**Figura 4.2** - Temperatura mínima que pode ocorrer corrosão por pites (CPT) e Temperatura mínima que pode ocorrer corrosão por frestas (CCT) nos duplex 2304 e 2205. (Solução: 10% FeCl<sub>3</sub> pela ASTM G48) [Kovack, 2000].

#### 4.2 - Corrosão sob tensão

Resulta da ação combinada de uma tensão de tração que é aplicada e de um ambiente corrosivo; ambas as influências são necessárias. O comportamento da falha é característico daquele apresentado por um material frágil, embora a liga metálica seja intrinsecamente dúctil. Além disso, as trincas podem se formar em níveis de tensão relativamente baixos, significativamente abaixo do limite de resistência a tração. Os aços inoxidáveis estão sujeitos a essa forma de corrosão em ambientes com presença de cloretos. Em meios típicos de refinarias, tais como dessalinização de óleo cru e tratamento de águas residuais, ou em poços de petróleo e gás ácidos, a presença combinada de H<sub>2</sub>S e cloretos aumenta a corrosividade [Sedriks, 1996]. A Figura (4.3) ilustra um aço inoxidável austenítico AISI 304 após sofrer corrosão sob tensão fraturante.



**Figura 4.3 - Corrosão sob tensão [Gentil, 2003].**

Na corrosão sob tensão tem-se sollicitação estática. As tensões residuais que causam esse tipo de ataque são geralmente – provenientes de operações de soldagem e deformações a frio como a estampagem e dobramento. Uma característica importante da corrosão sob tensão é que praticamente não se observa perda de massa do material. A fratura que ocorre pode ser intergranular ou transgranular.

#### **4.3 - Corrosão naftênica**

Os ácidos naftênicos são ácidos orgânicos, derivados de hidrocarbonetos alquil-cicloparafínicos, da família dos ácidos carboxílicos (-COOH). No entanto, o termo “ácidos naftênicos” refere-se a todos os ácidos carboxílicos derivados do petróleo, em geral ácidos graxos, durante o processo de refino [Fremann et al., 2001]. Vale salientar que um dos aspectos mais importantes da corrosão por ácidos naftênicos é que ela é causada por mistura de ácidos quimicamente indefinida, e que as espécies e seus respectivos teores podem variar num determinado petróleo, sem haver métodos adequados de análise química para uma correta caracterização. Por isso, o estudo deste tipo de ataque corrosivo torna-se bastante complexo e difícil [Brient et al., 1995].

#### 4.4 -Corrosão intergranular

Nos materiais policristalinos, os contornos de grãos são regiões de alta energia e, portanto mais ativas quimicamente. Assim, os contornos de grãos são atacados, normalmente, de forma um pouco mais rápida comparativamente ao ataque das faces dos grãos, quando expostos a um meio corrosivo, acarretando a corrosão intergranular [Freire, 1987]. A Figura (4.4) ilustra uma microestrutura de um material que sofreu corrosão intergranular.

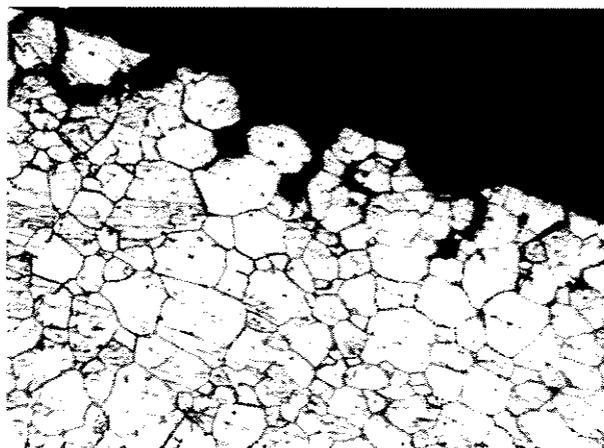


Figura 4.4 - Corrosão Intergranular [Gentil, 1996].

Nos aços inoxidáveis, esse ataque se processa nas adjacências dos grãos da rede cristalina do material, devido, muitas vezes, à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, fazendo com que sua zona adjacente torne-se empobrecida de cromo e susceptível à corrosão, o que ocasiona perda nas propriedades mecânicas, podendo levar o material a fratura numa menor sollicitação mecânica, tendo-se também a corrosão sob tensão fraturante [Sedriks, 1996].

## Capítulo 5

### Materiais e Métodos

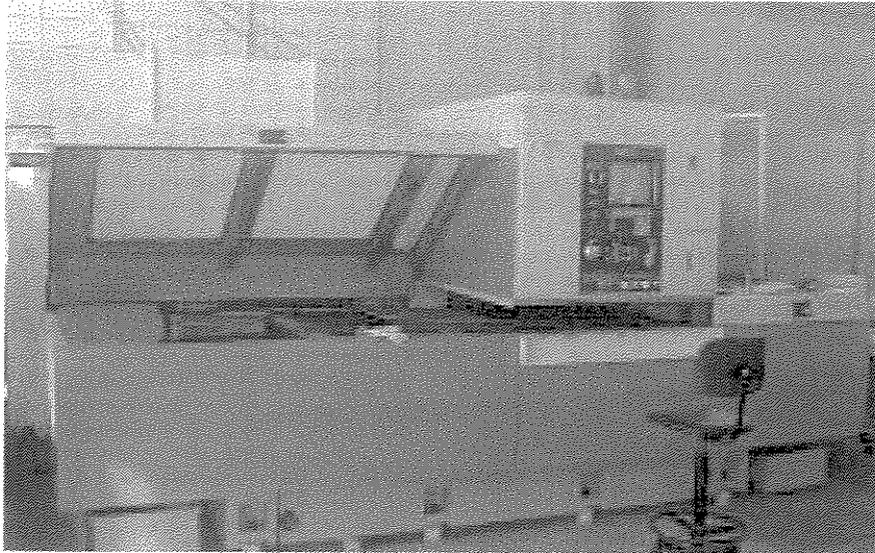
Os materiais usados neste trabalho são os aços inoxidáveis duplex UNS S32304 e UNS S32205 e, foram feitos tratamentos superficiais por refusão a laser nos mesmos. As amostras foram retiradas de tubos com 3mm de espessura.

As técnicas: ensaios eletroquímicos, ensaios de microdureza Vickers, caracterização microestrutural em MO, MEV e difração de raios  $-X$ , foram utilizadas com o objetivo de caracterizar o comportamento dessas ligas antes e após os tratamentos superficiais por laser.

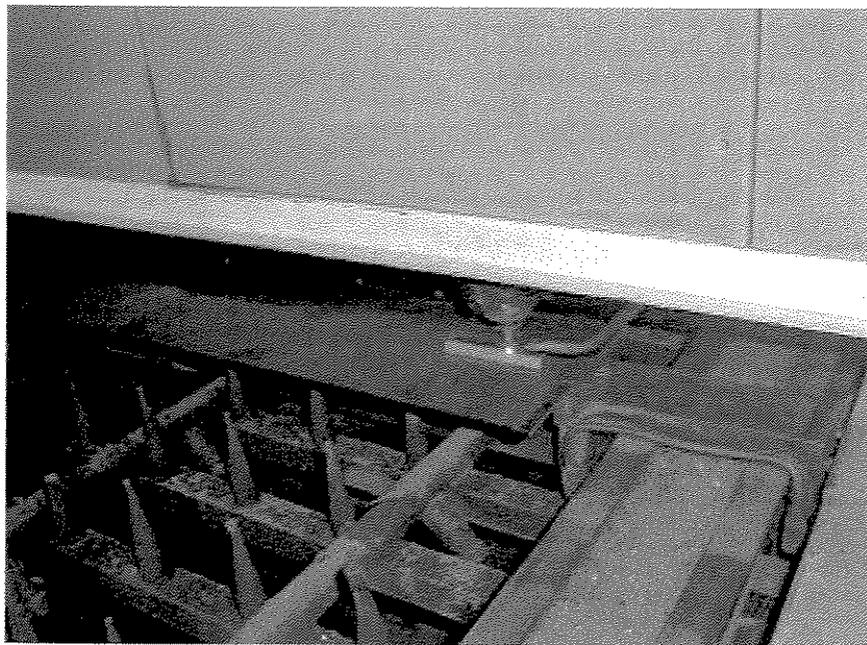
#### 5.1 Tratamentos superficiais por refusão a laser

Os tratamentos superficiais a laser foram feitos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e para realização dos tratamentos superficiais a laser foi utilizado o seguinte equipamento (Figura 5.1):

- Equipamento laser CO<sub>2</sub> modelo Mazak Laser Path Turbo X-6 com potência nominal de 1000W, trabalhando no modo contínuo, com distribuição de intensidade fundamentada no modo TEM<sub>00</sub>.



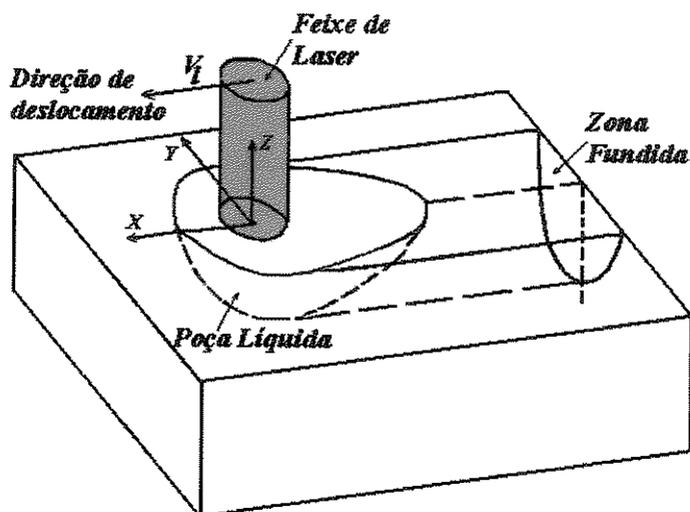
(a)



(b)

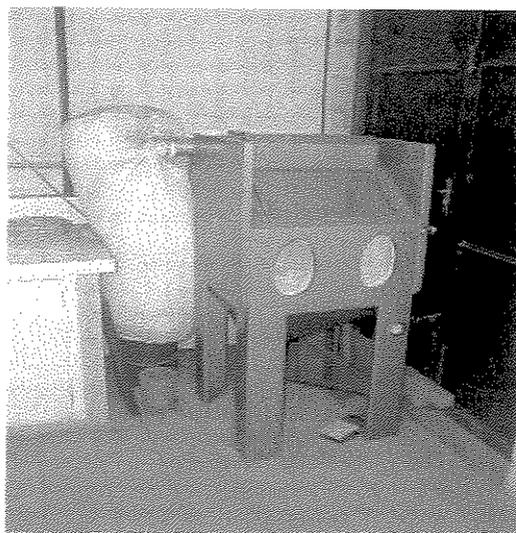
**Figura 5.1 - (a) Vista geral da máquina laser Mazak Laser Path Turbo-X36, (b) Feixe do laser acionado com sistema de proteção (gás argônio) funcionando.**

O tratamento realizado sobre as amostras foi o de refusão, conhecido como: *laser remelting*. Na Figura (5.2) está ilustrado o esquema desse tratamento.



**Figura 5.2** – Representação esquemática do processo de refusão a laser.

Os corpos de prova antes de serem levados para o tratamento de refusão passaram pelo processo de jateamento com alumina (Figura 5.3), reduzindo com isso a alta refletividade dos aços inoxidáveis. Os corpos de prova foram retirados de tubos, e possuíam as seguintes dimensões:  $65 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$ . Para compensar o raio de curvatura na etapa de processamento, variou-se o eixo z da máquina para se manter a mesma distância focal.



**Figura 5.3** – Máquina utilizada para jateamento das amostras.

Inicialmente, realizou-se o tratamento superficial a laser com diferentes parâmetros de processamento e após os mesmos, fez-se uma análise microestrutural que propiciou escolher os parâmetros ótimos. A Tabela (5.1) apresenta os parâmetros utilizados no primeiro instante da pesquisa e pode-se verificar facilmente que o único parâmetro de processo que se procurou modificar nesses ensaios foi a velocidade de varredura do feixe sobre a amostra.. A potência de 400W foi utilizada devido Larosa, et al. (Larosa, et al., 2004) terem conseguido modificações microestruturais no aço inoxidável austenítico AISI 304. E esse dado serviu como parâmetro de referência inicial.

Logo após a análise por microscopia ótica e MEV, passou-se para a etapa final de tratamento superficial, que consistiu do tratamento superficial com sobreposição. Criou-se, desta forma três condições a serem analisadas, para cada liga: amostras na condição como recebido (condição CR), amostras tratadas com velocidade de varredura do feixe do laser de 1000mm/min (condição V1) e amostras tratadas com velocidade de 2000mm/min (condição V2).

**Tabela 5.1 - Parâmetros iniciais de processamento do tratamento superficial por laser.**

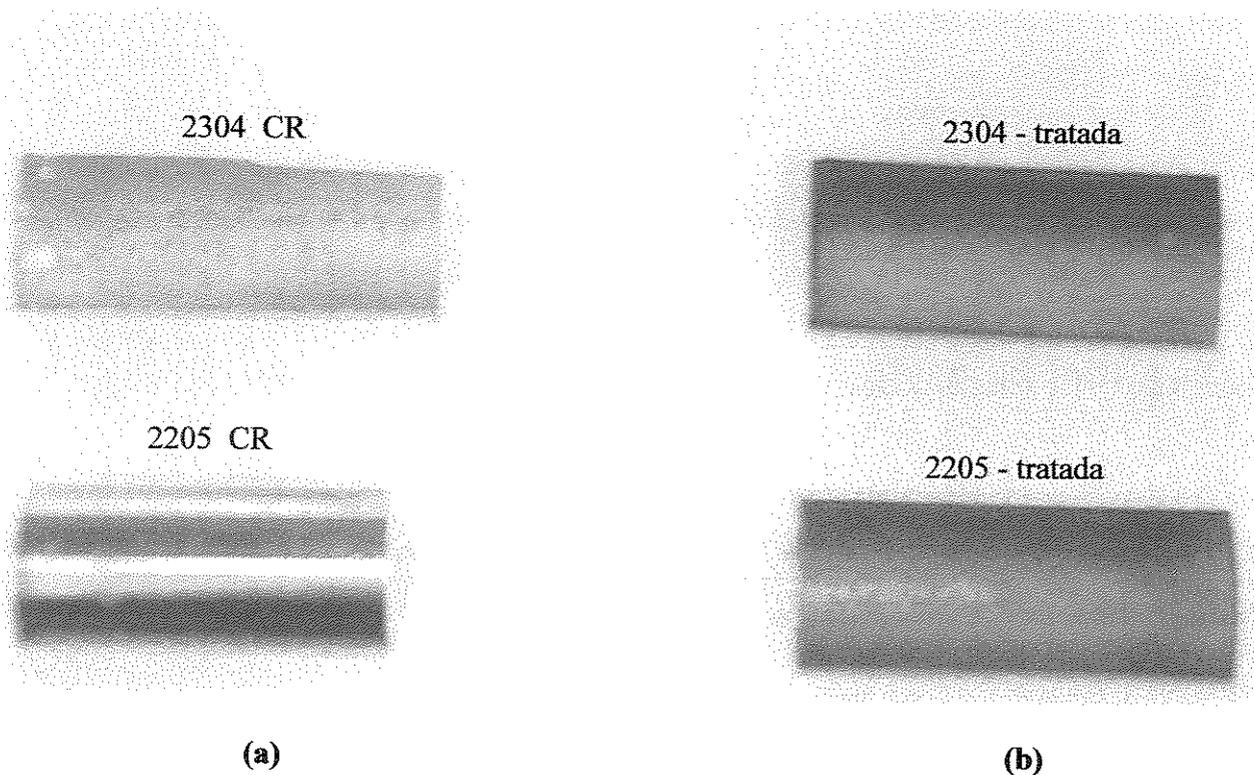
| <b>Material</b> | <b>Potência (W)</b> | <b>Velocidade (mm/min)</b> | <b>Ø feixe (mm)</b> | <b>Análise por MO</b> |
|-----------------|---------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------|
| <b>2304</b>     | <b>400</b>          | <b>1000</b>                | <b>2</b>            | <b>Boa Refusão</b>    |
| <b>2304</b>     | <b>400</b>          | <b>2000</b>                | <b>2</b>            | <b>Boa Refusão</b>    |
| 2304            | 400                 | 3000                       | 2                   | Pouca Refusão         |
| 2304            | 400                 | 4000                       | 2                   | Pouca Refusão         |
| 2304            | 400                 | 5000                       | 2                   | Não refundiu          |
| <b>Material</b> | <b>Potência (W)</b> | <b>Velocidade (mm/min)</b> | <b>Ø feixe (mm)</b> | <b>Análise por MO</b> |
| <b>2205</b>     | <b>400</b>          | <b>1000</b>                | <b>2</b>            | <b>Boa Refusão</b>    |
| <b>2205</b>     | <b>400</b>          | <b>2000</b>                | <b>2</b>            | <b>Boa Refusão</b>    |
| 2304            | 400                 | 3000                       | 2                   | Pouca Refusão         |
| 2304            | 400                 | 4000                       | 2                   | Não refundiu          |

As poças oriundas dos tratamentos superficiais iniciais forneceram dados importantíssimos para a etapa final. Esses dados estão apresentados na Tabela (5.2).

**Tabela 5.2 - Dimensões obtidas após execução da trilha.**

| Identificação | Largura ( $\mu\text{m}$ ) | ZF ( $\mu\text{m}$ ) | ZTA ( $\mu\text{m}$ ) |
|---------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|
| 2304_V1       | 1345                      | 180                  | 115                   |
| 2304_V2       | 1050                      | 120                  | 105                   |
| 2205_V1       | 1530                      | 170                  | 125                   |
| 2205_V2       | 1060                      | 110                  | 105                   |

A determinação da largura da poça fundida é de fundamental importância para que se possa fazer uma sobreposição de aproximadamente 50%. Utilizou-se gás de argônio como gás de proteção para eliminar eventuais problemas oriundos de oxidação. As Figuras (5.4.a) e (5.4.b), mostram as amostras no estado como recebido e tratado superficialmente, respectivamente.



**Figura 5.4 - (a) Amostras no estado CR, (b) Amostras tratadas superficialmente por refusão a laser.**

## 5.2 Ensaio eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Degradação de Materiais e Desenvolvimento de Revestimentos do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, e para sua realização foi utilizado o seguinte equipamento:

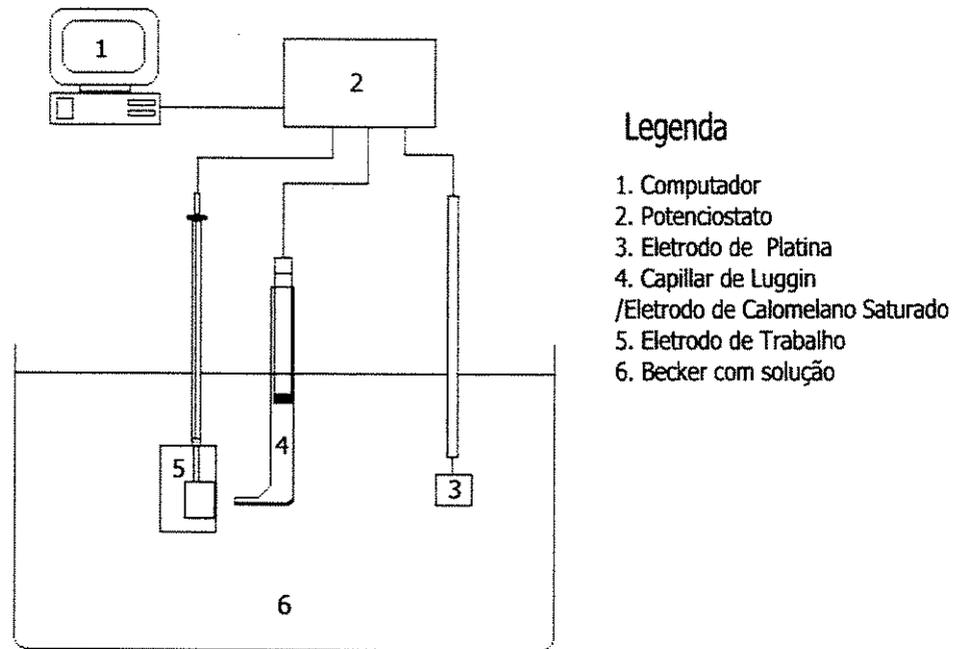
- Potenciostato tipo Potentiostat/Galvanostato Modelo 273A, acoplado ao analisador de resposta de frequência Sorlartron 1250, fazendo-se uso do software de corrosão PAR-M352.

Procurou-se verificar a resistência à corrosão por pites das ligas, antes e após os tratamentos de refusão superficial a laser, e para tanto, fez-se uso do ensaio de polarização cíclica baseado na norma ASTM G61 [ASTM, 1991]. Foi empregada a solução de 3,5% de NaCl (água do mar artificial), na temperatura de 25°C.

Para a realização deste ensaio utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado (ECS-Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) como eletrodo de referência, empregando-se um capilar de Luggin contendo solução saturada de KCl como ponte salina. Foi utilizada platina como contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho consistia no corpo de prova, com uma haste de cobre a este “soldada” para fins de contato elétrico, e vale ressaltar que somente a área de interesse ficou exposta a solução, já que tratou-se de isolar todas as demais áreas com esmalte.

O conjunto contendo eletrodo de trabalho, contra-eletrodo, eletrodo de referência, capilar de Luggin, Becker, constitui a célula eletroquímica usada neste trabalho. Segue um esquema da montagem do experimento como mostra a Figura (5.5).

Foram preparados 18 eletrodos de trabalho, contendo amostras das ligas no estado como recebido (CR) e nas diferentes condições de tratamento. Estas amostras foram denominadas segundo a Tabela (5.3), representando as condições as quais as ligas foram submetidas. Cada condição foi realizada em triplicidade para fins de se analisar a reprodutibilidade do experimento e obtenção das médias dos resultados.



**Figura 5.5** - Esquema de montagem do experimento de polarização cíclica.

Os corpos de prova ficaram expostos entre 5 e 15 minutos antes de ser iniciada a polarização, tempo esse necessário para a estabilização do potencial de corrosão. A varredura do potencial foi feita a uma taxa de 1 mV/s, a partir do potencial de corrosão. O potencial era revertido ao se atingir uma densidade de corrente de 0,001A/cm<sup>2</sup>.

**Tabela 5.3** – Amostras para ensaio eletroquímico.

| Amostra | Tratamento               | Quantidade |
|---------|--------------------------|------------|
| 2304 CR | Como recebido            | 3          |
| 2205 CR | Como recebido            | 3          |
| 2304 V1 | Velocidade de 1000mm/min | 3          |
| 2205 V1 | Velocidade de 1000mm/min | 3          |
| 2304 V2 | Velocidade de 2000mm/min | 3          |
| 2205 V2 | Velocidade de 2000mm/min | 3          |

### 5.3 Caracterização microestrutural

Foi feita a caracterização microestrutural das ligas no estado como recebido e tratadas superficialmente a laser. Foram utilizados a microscopia ótica, com o microscópio Neophot 32,

Carl Zeiss, com analisador de imagens Q500MC, Leica e a microscopia eletrônica de varredura, com o microscópio JEOL, modelo JXA-840A, ambos do Departamento de Engenharia Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas. Os corpos de prova para análise metalográfica foram embutidos a quente em baquelite e lixados com lixas de carbetto de silício de granulometria de nº 100, 220, 320, 400, 600, 800 e 1000µm. Em seguida foram realizados o polimento com pasta de diamante na seqüência de 6µm e 1µm de tamanho médio da partícula. Posteriormente, os corpos de prova foram atacados eletroliticamente por dois tipos de eletrólitos, uma solução de 40% de HNO<sub>3</sub> em água destilada aplicando-se uma tensão de 2V por aproximadamente 30 segundos, quando objetivo maior foi a diferenciação das fases, e 60 segundos quando desejou-se uma maior visualização do comportamento corrosivo, e a outra solução foi de 10% de ácido oxálico aplicando-se uma densidade de corrente de 1A/cm<sup>2</sup> durante aproximadamente 15-25 segundos, quando objetivo foi revelar os contornos de grão.

#### **5.4 Microdureza Vickers**

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas com carga de 100gf, em regiões distintas das amostras e procurou-se realizar impressões na zona fundida, na zta e no substrato. Traçou-se três perfis de dureza, de tal forma que cada valor de microdureza foi encontrado pela média dos valores.

Utilizou-se um microdurômetro Vickers acoplado ao microscópio ótico Neophot 32 do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas.

#### **5.5 Difração de raios-X**

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Quartzo do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, e para sua realização foi utilizado o seguinte equipamento:

- Difratorômetro de Raio-X - DMAX-2200, Rigako.

A difração de raios-X é um dos métodos mais utilizados para estudar a estrutura interna de materiais cristalinos por ser uma radiação com comprimento de onda da ordem do tamanho do espaçamento entre os átomos numa estrutura cristalina. A lei fundamental que descreve o fenômeno da difração de raios-x, ou seja, que relaciona o comprimento de onda incidente, a distância entre os átomos e o ângulo de desvio do feixe incidente, é a lei de Bragg.

Uma grande vantagem que essa técnica nos traz quando se tratando de análise de tratamentos superficiais é a baixa penetração do feixe de raios-x em um metal (cerca de 10 $\mu$ m), o que permite uma melhor análise das fases presentes na superfície.

A Tabela (5.4) apresenta os parâmetros usados no ensaio de difração de raios-x.

**Tabela 5.4** - Parâmetros do ensaio de difração de raios-x

|                      |                                   |
|----------------------|-----------------------------------|
| Tipo de Radiação     | Mo ( $\lambda=0,7093\text{\AA}$ ) |
| Tensão - Corrente    | 40V - 20mA                        |
| Ângulo ( $2\theta$ ) | 10° - 60°                         |
| Passo ( $2\theta$ )  | 0,02°                             |
| Tempo por passo      | 3s                                |

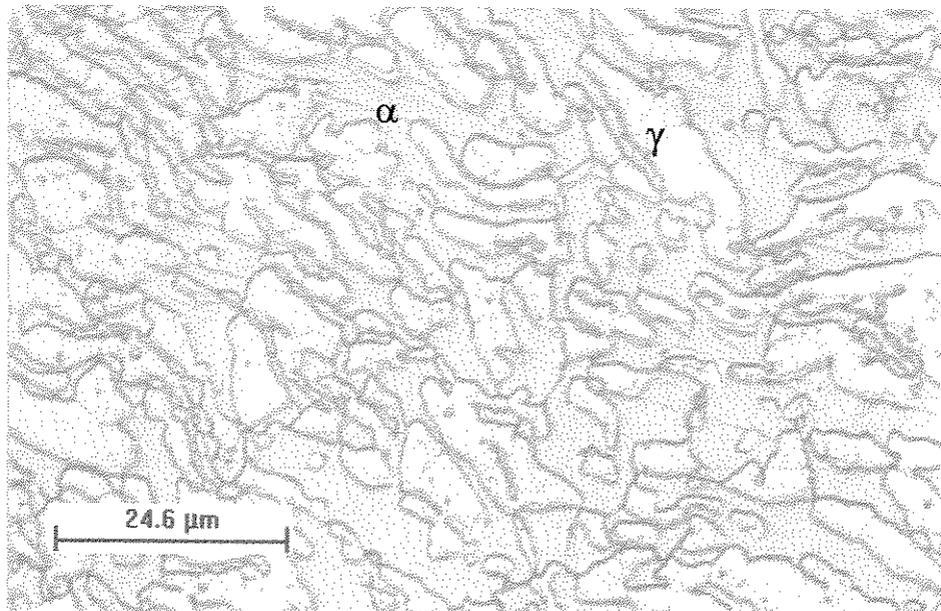
Os picos que aparecem nos difratogramas foram comparados com os cartões JCPDS correspondentes às fases ferrita (34-0396, 06-0696), austenita (31-0619), sigma (05-0708, 09-0224, 09-0550, 07-0096), chi (31-0401, 08-0200), Fe<sub>2</sub>Mo (06-0622), M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (05-0720), Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>(35-0783), Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (11-0550), Cr<sub>2</sub>N (79-2159, 35-0803), CrN (76-2494) para identificar quais destas fases estavam presentes.

## Capítulo 6

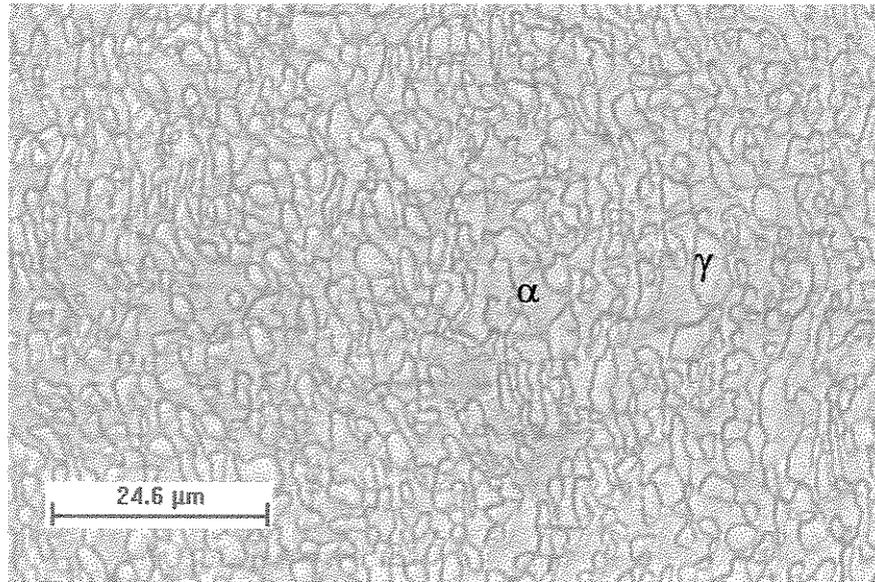
### Resultados e Discussão

#### 6.1 Caracterização Inicial

As Figuras (6.1) e (6.2) apresentam as micrografias das ligas UNS S32304 e UNS S32205 no estado como recebido, respectivamente. Pode-se observar uma microestrutura bifásica com grãos lamelares de austenita numa matriz ferrítica. As figuras foram obtidas por microscopia ótica.

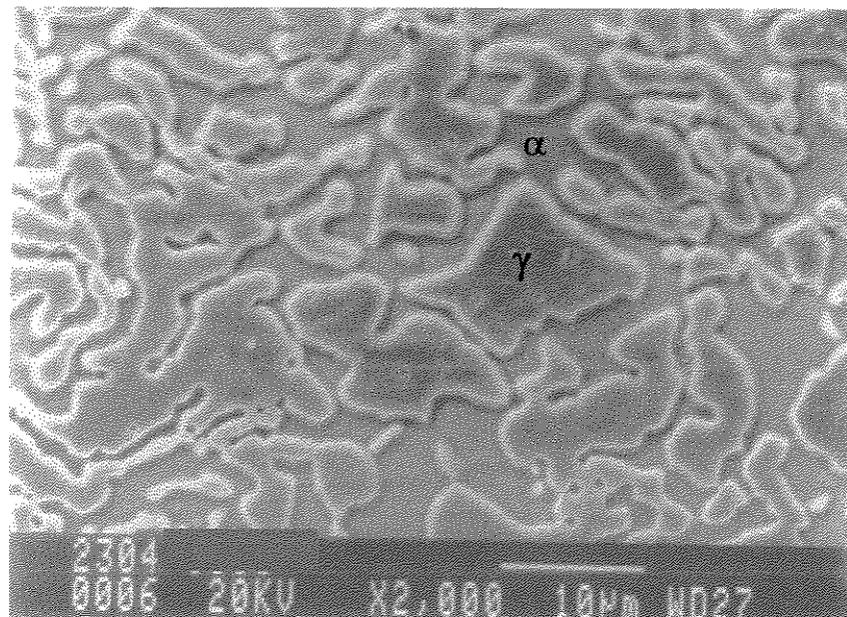


**Figura 6.1** – Micrografia de amostra de aço UNS S32304 no estado CR. Eletrólito: 40% de HNO<sub>3</sub> em água destilada.

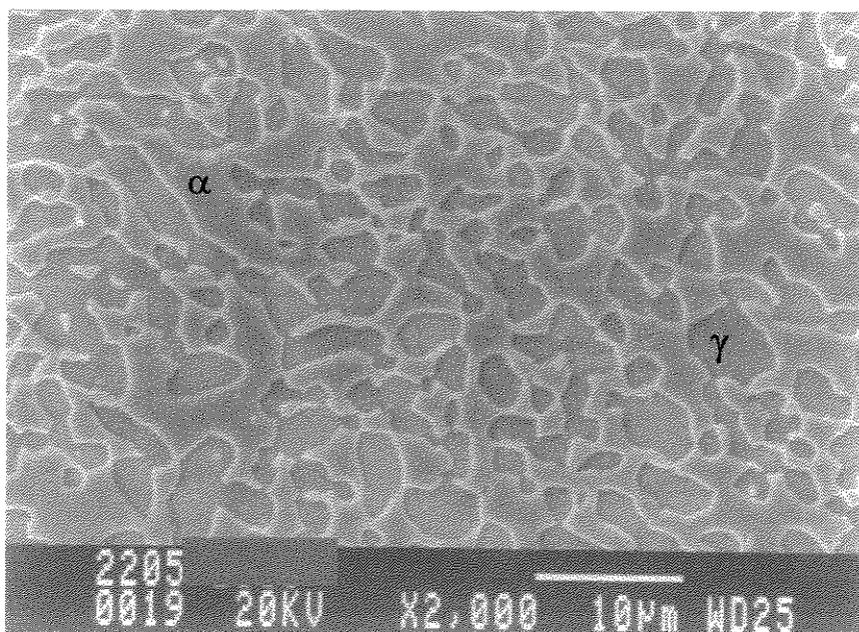


**Figura 6.2** – Micrografia de amostra de aço UNS S32205 no estado CR. Eletrólito: 40% de  $\text{HNO}_3$  em água destilada.

Já as Figuras (6.3) e (6.4) foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de se confirmar os resultados obtidos por microscopia ótica. Pode-se observar que as ligas encontram-se livres de precipitações provenientes do processo de fabricação.

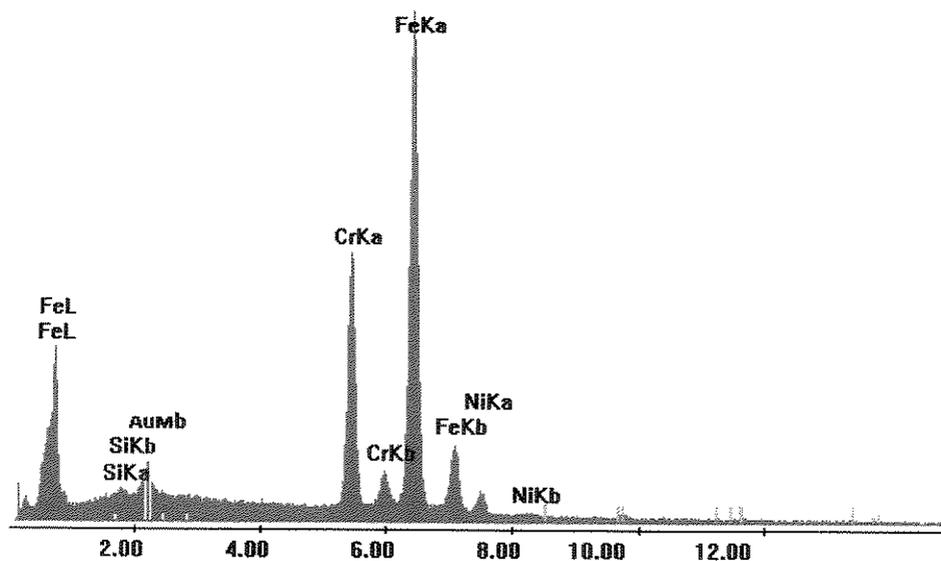


**Figura 6.3** – Micrografia de amostra de aço UNS S32304 no estado CR, livre de precipitações. MEV, Eletrólito: 40% de  $\text{HNO}_3$  em água destilada.



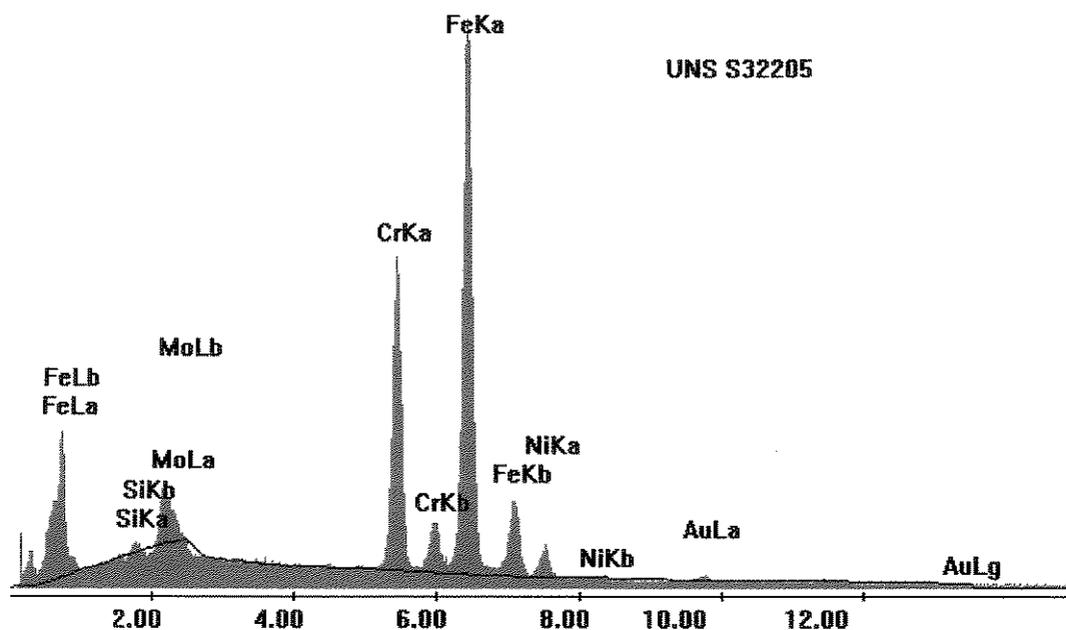
**Figura 6.4** – Micrografia de amostra de aço UNS S32205 no estado CR, livre de precipitações.  
MEV, Eletrólito: 40% de HNO<sub>3</sub> em água destilada.

As Figuras (6.5) e (6.6) apresentam as análises de energia dispersiva de raios-X (EDX) das amostras UNS S32304 e S32205, respectivamente, onde pode-se observar os picos dos principais componentes das ligas: ferro, cromo e níquel.



**Figura 6.5** – Espectro de análise de energia dispersiva de raios-X em amostra de aço UNS S32304 no estado CR.

Na Figura (6.6) observa-se a presença do pico do elemento molibdênio, o que realmente distingue uma liga da outra.



**Figura 6.6** – Espectro de análise de energia dispersiva de raios-X em amostra de aço UNS S32205 no estado CR.

As amostras das ligas antes de serem levadas ao microscópio eletrônico de varredura passaram por um processo de deposição de ouro com o objetivo de se evitar carregamento e, devido a isso pode-se verificar a presença do pico de ouro nas Figuras (6.5) e (6.6), elemento este que não faz parte das composições dos materiais em estudo.

Na Tabela (6.1) estão apresentadas as análises químicas dos materiais. As análises foram fornecidas pelo fabricante SANDVIK.

**Tabela 6.1** - Composição química dos materiais utilizados

| Designação | %C    | %Si  | %Mn  | %P    | %S    | %Cr   | %Ni  | %Mo  | %N    | %Cu  |
|------------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|
| UNS        |       |      |      |       |       |       |      |      |       |      |
| S32304     | 0.013 | 0.45 | 0.87 | 0.022 | 0.001 | 22.37 | 4.65 | 0.41 | 0.115 | 0.22 |
| S32205     | 0.015 | 0.45 | 1.50 | 0.023 | 0.001 | 21.90 | 5.80 | 3.06 | 0.179 | -    |

Ao comparar os valores da Tabela (6.1) com os da Tabela (2.5) verifica-se que as ligas encontram-se dentro da especificação.

Na Tabela (6.2) são apresentados os valores de cromo equivalente ( $Cr_{eq}$ ) e níquel equivalente ( $Ni_{eq}$ ) calculados segundo o diagrama WRC-1992 e relação  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ . Este diagrama de forma geral não consegue representar muito bem os aços inoxidáveis duplex. No entanto, os valores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  dão uma boa idéia da tendência da liga para formar austenita e ferrita. Também nesta tabela é apresentado o índice de resistência à corrosão por pites (PRE) para as ligas estudadas. Este índice é utilizado como uma primeira aproximação da resistência à corrosão localizada do material.

**Tabela 6.2 - Valores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  e PRE para as ligas estudadas.**

| Designação<br>UNS | $Cr_{eq}^1$ | $Ni_{eq}^1$ | $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ | PRE <sup>2</sup> |
|-------------------|-------------|-------------|-------------------|------------------|
| S32304            | 22,78       | 7,46        | 3,05              | 25,56            |
| S32205            | 24,96       | 9,905       | 2,52              | 34,86            |

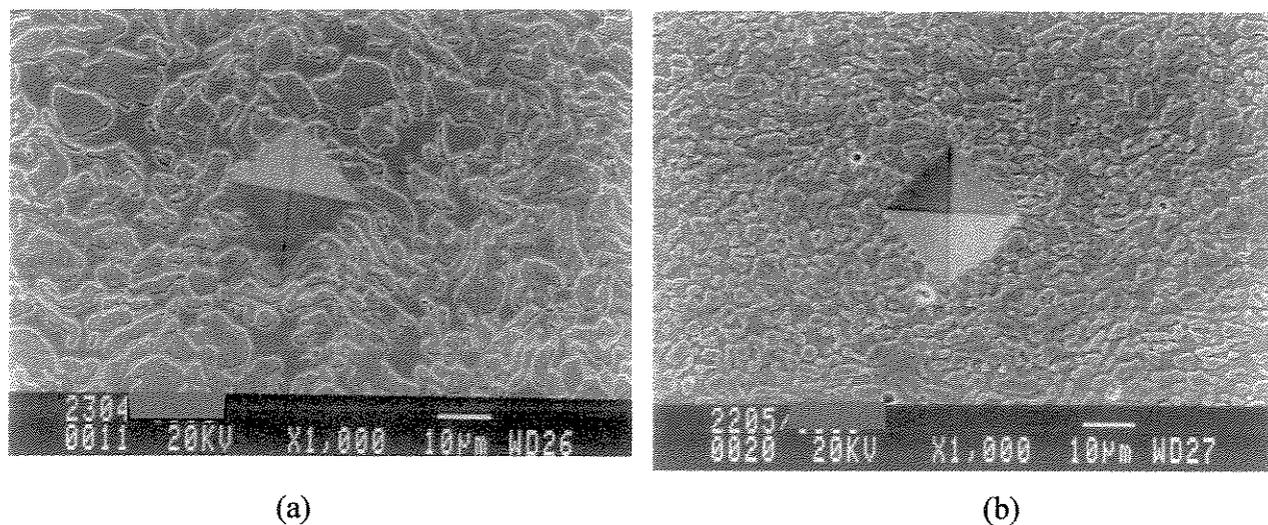
- 1 -  $Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7\%Nb$   
 $Ni_{eq} = \%Ni + 35\%C + 20\%N + 0,25\%Cu$
- 2 - PRE =  $\%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$

O ensaio de microdureza Vickers com as amostras no estado como recebido apresentaram os resultados mostrados na Tabela (6.3), valores médios de cinco impressões efetuadas segundo norma ASTM E384 [ASTM E384, 1999]:

**Tabela 6.3 - Valores de microdureza Vickers das ligas na condição CR.**

| UNS S32304   | UNS S32205   |
|--------------|--------------|
| 272,1 HV 0.1 | 294,5 HV 0.1 |
| 271,6 HV 0.1 | 292,1 HV 0.1 |
| 266,8 HV 0.1 | 293,7 HV 0.1 |
| 268,9 HV 0.1 | 294,2 HV 0.1 |
| 276,4 HV 0.1 | 291,5 HV 0.1 |

Encontra-se com isso uma microdureza Vickers média de 271,16 HV 0.1 e de 293,2 HV 0.1 para as ligas UNS S32304 e S32205, respectivamente. As Figuras (6.7a) e (6.7b) apresentam impressões das medições da microdureza Vickers das ligas.



**Figura 6.7** - Impressões oriundas do ensaio de microdureza Vickers: (a) UNS S32304 e (b) UNS S32205.

Os difratogramas das amostras UNS S32304 e S32205 na condição CR são mostrados nas Figuras (6.8) e (6.9), respectivamente. Nas Tabelas (6.4) e (6.5) são apresentados as indexações das fases correspondentes a estes difratogramas.

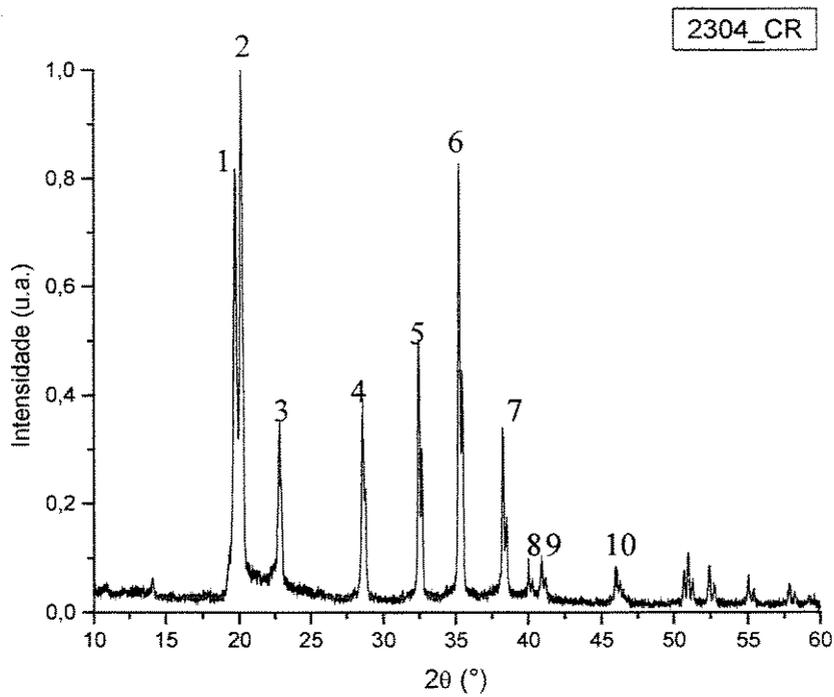


Figura 6.8 – Difratoograma da amostra UNS S32304 na condição CR.

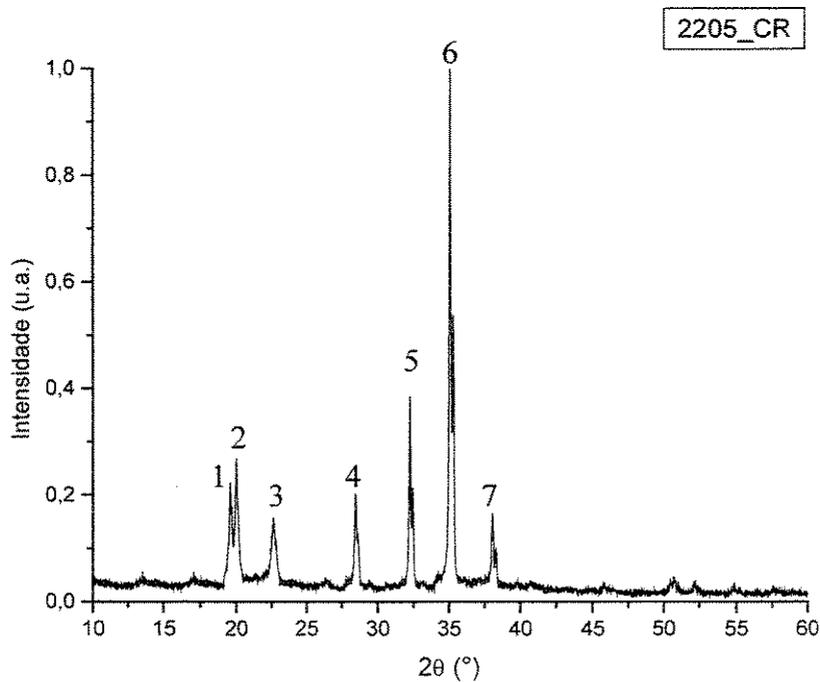


Figura 6.9 – Difratoograma da amostra UNS S32205 na condição CR.

**Tabela 6.4** - Picos identificados no aço UNS S32304 na condição CR.

| Pico | Ângulo ( $2\theta$ ) | Fase     | Plano (h k l) |
|------|----------------------|----------|---------------|
| 1    | 19,74                | $\gamma$ | (111)         |
| 2    | 20,18                | $\alpha$ | (110)         |
| 3    | 22,84                | $\gamma$ | (200)         |
| 4    | 28,64                | $\alpha$ | (200)         |
| 5    | 32,46                | $\gamma$ | (220)         |
| 6    | 35,24                | $\alpha$ | (211)         |
| 7    | 38,22                | $\gamma$ | (311)         |
| 8    | 40,02                | $\gamma$ | (222)         |
| 9    | 40,92                | $\alpha$ | (220)         |
| 10   | 46,08                | $\alpha$ | (310)         |

**Tabela 6.5** - Picos identificados no aço UNS S32205 na condição CR.

| Pico | Ângulo ( $2\theta$ ) | Fase     | Plano (h k l) |
|------|----------------------|----------|---------------|
| 1    | 19,58                | $\gamma$ | (111)         |
| 2    | 20,06                | $\alpha$ | (110)         |
| 3    | 22,68                | $\gamma$ | (200)         |
| 4    | 28,50                | $\alpha$ | (200)         |
| 5    | 32,28                | $\gamma$ | (220)         |
| 6    | 35,10                | $\alpha$ | (211)         |
| 7    | 38,06                | $\gamma$ | (311)         |

Analisando-se esses difratogramas percebe-se que os materiais são compostos somente de ferrita e austenita. A principal característica desses difratogramas é a relação entre as intensidades das fases austenítica e ferrítica, porém não é satisfatório quantificar as fases austeníticas e ferríticas por análise de difração de raios-X [Miranda, 2004]. Isto pode ser explicado pelo fato de que nos aços inoxidáveis duplex, tanto a fase austenítica como a ferrítica possuem uma

considerável quantidade de átomos intersticiais. O método utilizado de difração de raios-x não leva em conta esses átomos, que podem modificar significativamente as intensidades dos picos.

Nos testes de polarização cíclica foram determinados o potencial de pite ( $E_{pite}$ ) e o potencial de proteção ( $E_{pp}$ ). Na Tabela (6.6) são apresentados os resultados para os materiais no estado como recebido.

**Tabela 6.6** – Potenciais de pite e de proteção para as ligas no estado como-recebido.

Referência ao ECS, Temperatura: 25°C, Solução: 3,5% de NaCl

| Material   | $E_{pite}$ (mV, ECS) | $E_{pp}$ (mV, ECS) |
|------------|----------------------|--------------------|
| UNS S32304 | $350 \pm 36$         | $-121 \pm 57$      |
| UNS S32205 | $998 \pm 106$        | $-90 \pm 23$       |

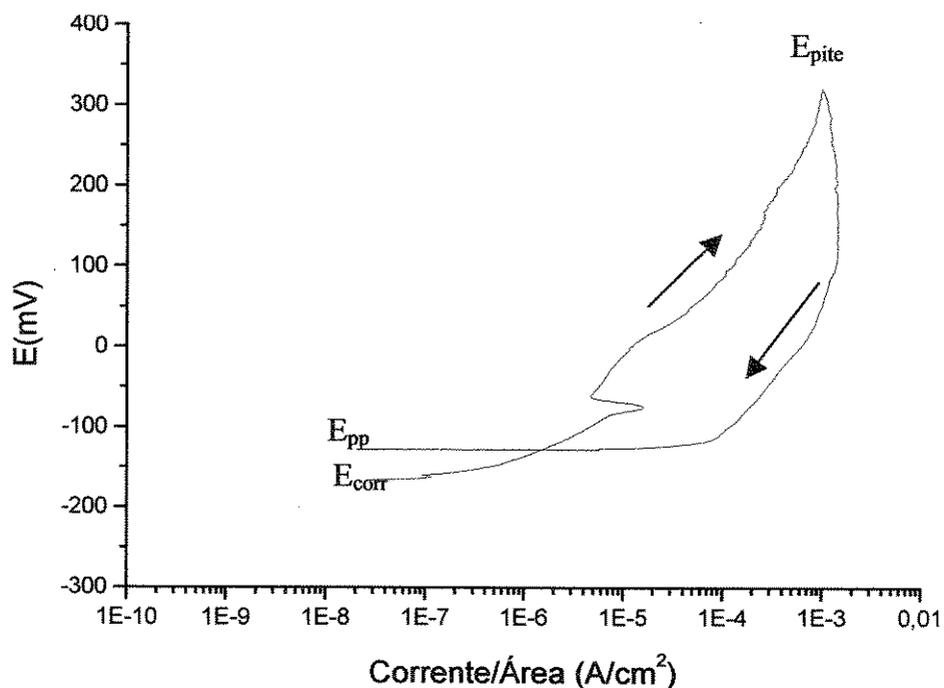
Nota: Intervalo de confiança da média de 95%

Observa-se que os valores obtidos experimentalmente estão coerentes com a teoria do PRE, sendo o aço UNS S32304 o menos resistente à corrosão por pite. Este comportamento era um comportamento esperado por ser um material isento de molibdênio. O molibdênio é um dos elementos que melhoram a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis duplex.

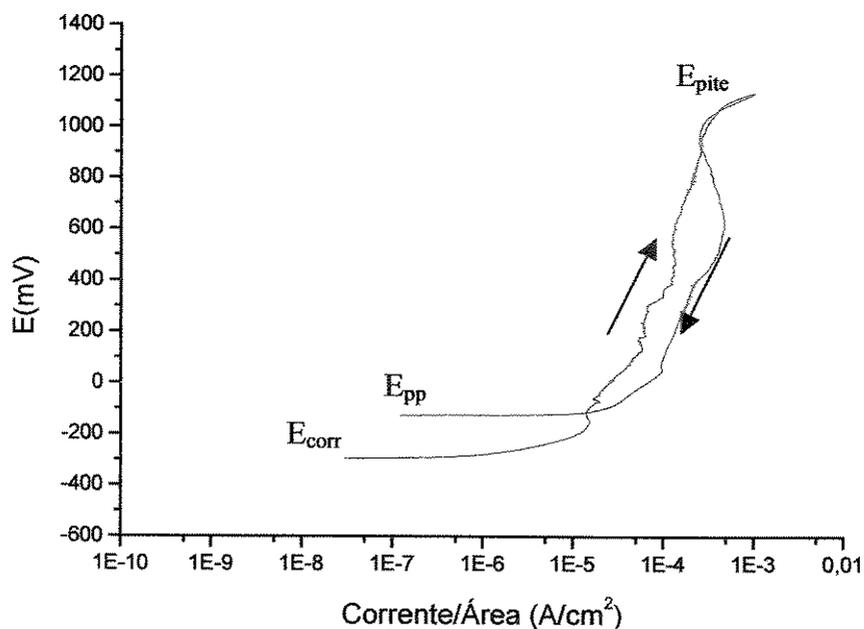
As Figuras (6.10) e (6.11), apresentam as curvas obtidas nos ensaios eletroquímicos de polarização cíclica das ligas UNS S32304 e UNS S32205, respectivamente, numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de 25°C. Posteriormente aos ensaios de corrosão os corpos de prova foram levados para observação em MEV, e desta forma, pôde-se verificar a quantidade de micropites formadas.

O formato da curva é típico de materiais passivos. Na subida de potencial, observam-se flutuações na corrente, as quais podem ser explicadas pela formação de pites instáveis, ou seja, ocorre a quebra da película passiva que dá lugar a formação de pites que rapidamente repassivam.

No que se refere aos potenciais de proteção encontrou-se que o aço UNS S32304 tem menor valor do que o UNS S32205, mostrando que foi mais difícil de repassivar, o que sugere pites maiores.

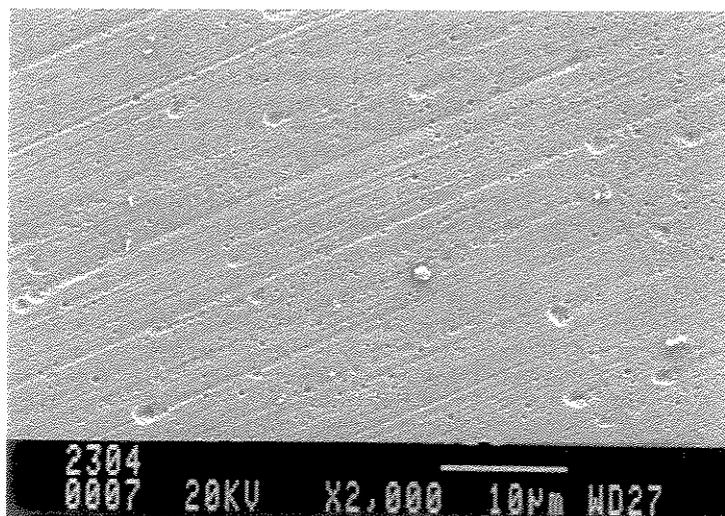


**Figura 6.10** – Curva de polarização do UNS S32304 na condição CR, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de 25°C.

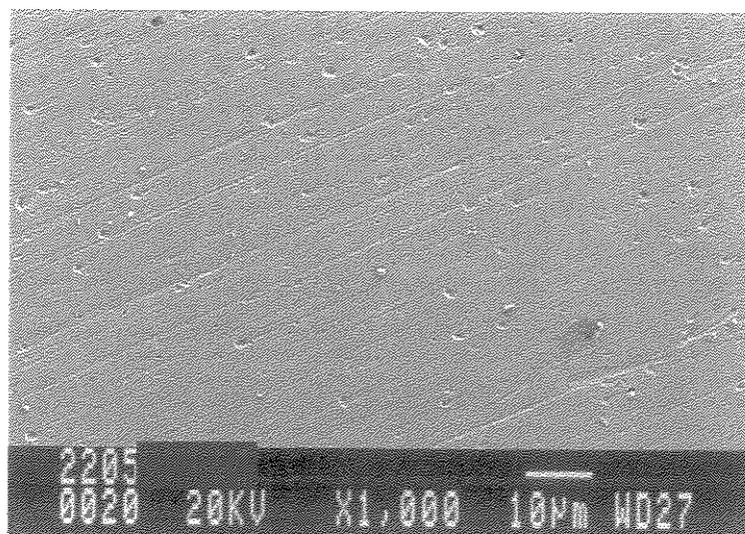


**Figura 6.11** – Curva de polarização do UNS S32205 na condição CR, levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de 25°C.

Os resultados obtidos pelo ensaio de polarização cíclica com as amostras no estado como recebido mostraram que os materiais não se encontravam susceptíveis a uma corrosão severa, isso devido a não existência de regiões anódicas (propícias a oxidação). A película de passivação se formou por quase toda a superfície de forma aderente, e para confirmarmos os resultados obtidos, levamos as amostras de ambas ligas para uma caracterização microestrutural e o que pôde-se observar é que ocorreu um aparecimento em pequena quantidade dos chamados micropites, conforme Figuras (6.12) e (6.13).



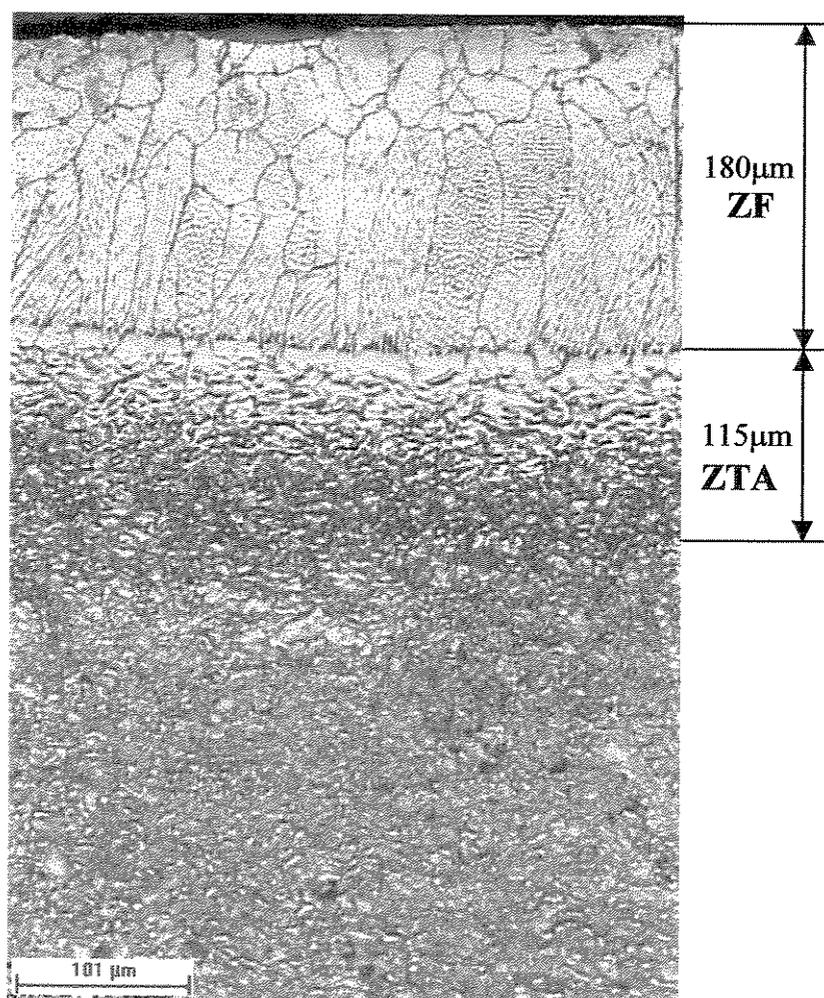
**Figura 6.12** - Micrografia de amostra da liga UNS S32304 no estado CR, após realização do ensaio de polarização cíclica.



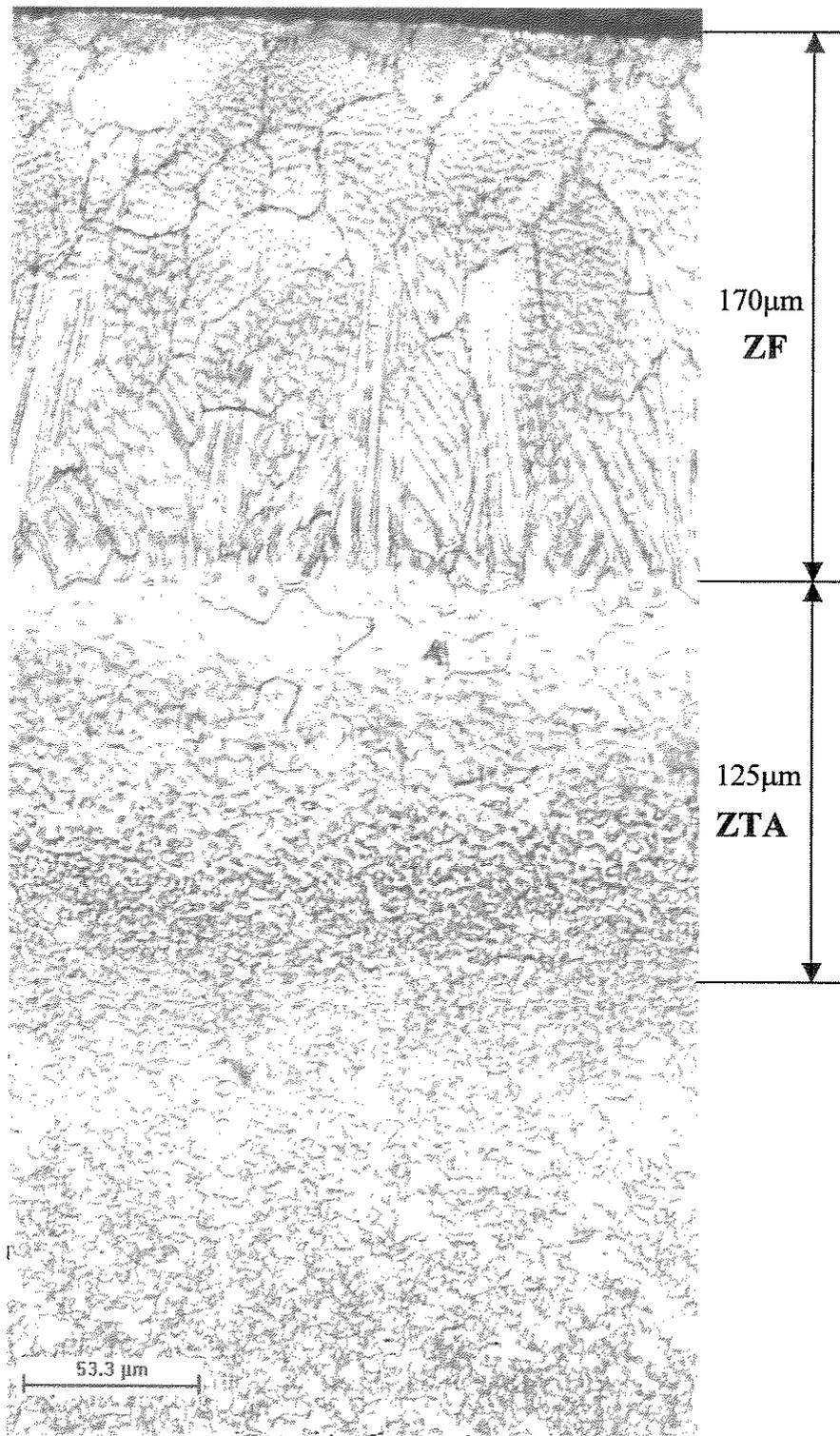
**Figura 6.13** - Micrografia de amostra da liga UNS S32205 no estado CR, após realização do ensaio de polarização cíclica.

## 6.2 Tratadas por refusão a laser

As Figuras (6.14) e (6.15) apresentam as microestruturas das ligas UNS S32304 e S32205 tratadas superficialmente por refusão a laser com a velocidade de varredura do feixe de 1000mm/min. As micrografias foram obtidas por microscopia ótica e pôde-se com o auxílio de um software acoplado ao MO, fazer as medições das zonas fundidas e zonas afetadas pelo calor de ambas ligas. Pelas figuras mencionadas acima pode-se verificar uma mudança microestrutural bastante acentuada quando compara-se a região refundida com o substrato.

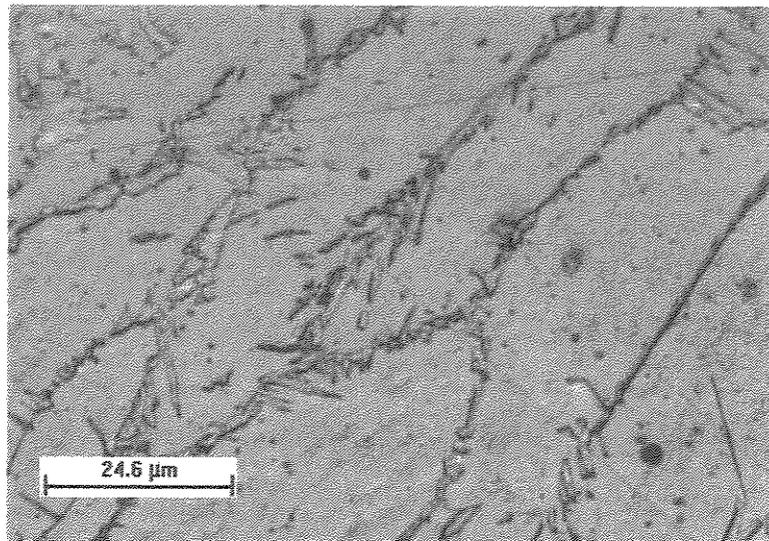


**Figura 6.14** – Micrografia de amostra de aço UNS S32304 tratado superficialmente a laser com  $v=1000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de  $\text{HNO}_3$  em água destilada.

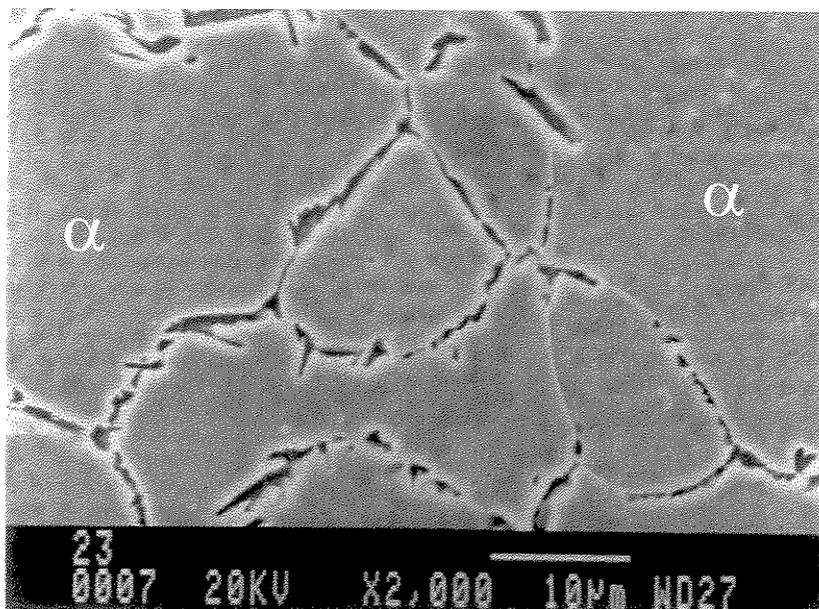


**Figura 6.15** – Micrografia de amostra de aço UNS S32205 tratado superficialmente a laser com  $v=1000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de  $\text{HNO}_3$  em água destilada.

As Figuras (6.16) e (6.17) apresentam detalhadamente a zona fundida das liga UNS S32304 por MO e MEV quando tratada com velocidade de varredura do feixe de 1000mm/min. Pode-se verificar que o teor de austenita é bastante baixo quando comparado ao de ferrita.

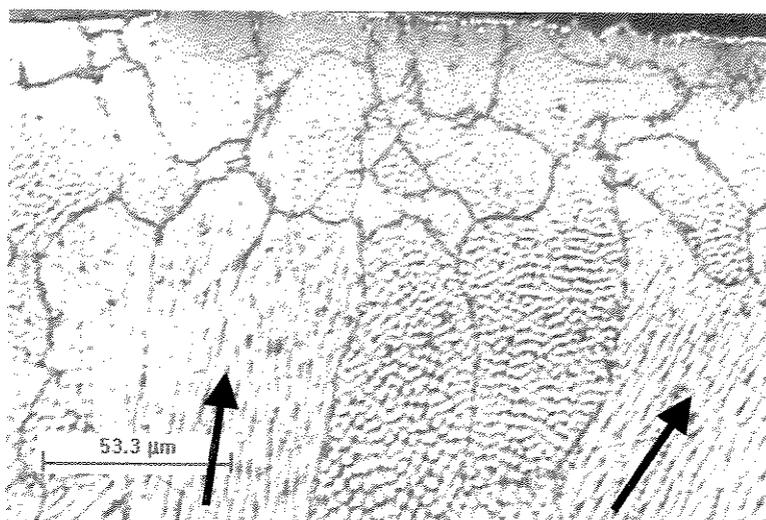


**Figura 6.16** – Micrografia por MO detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32304 tratado com velocidade de 1000mm/min. Ataque: 40% de HNO<sub>3</sub> em água destilada.

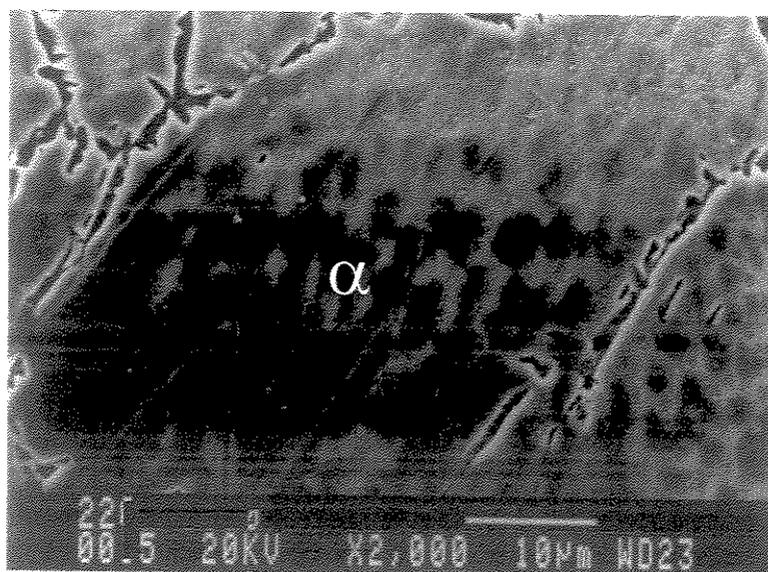


**Figura 6.17** – Micrografia por MEV detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32304 tratado com velocidade de 1000mm/min. Ataque: 10% de ácido oxálico.

Comportamento análogo ao da liga UNS S32304 foi verificado na liga UNS S32205. As Figuras (6.18) e (6.19) mostram micrografias da zona fundida da liga UNS S32205 após o tratamento de refusão por laser com velocidade de 1000mm/min. Nas micrografias consegue-se visualizar as microsegregações, o que é possível por se tratar de um processo de resfriamento extremamente rápido.



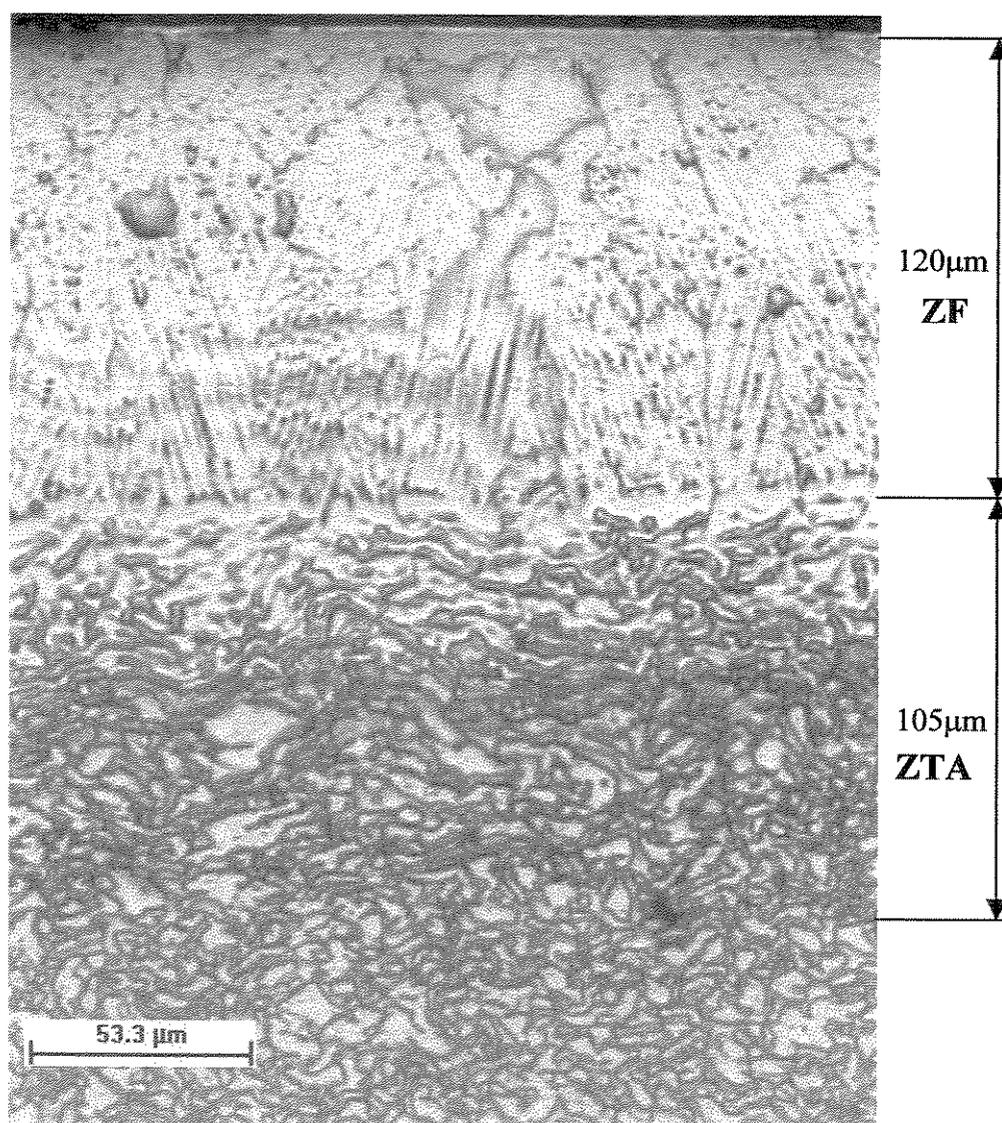
**Figura 6.18** – Micrografia por MO detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32205 tratado com velocidade de 1000mm/min. Ataque: 40% de HNO<sub>3</sub> em água destilada.



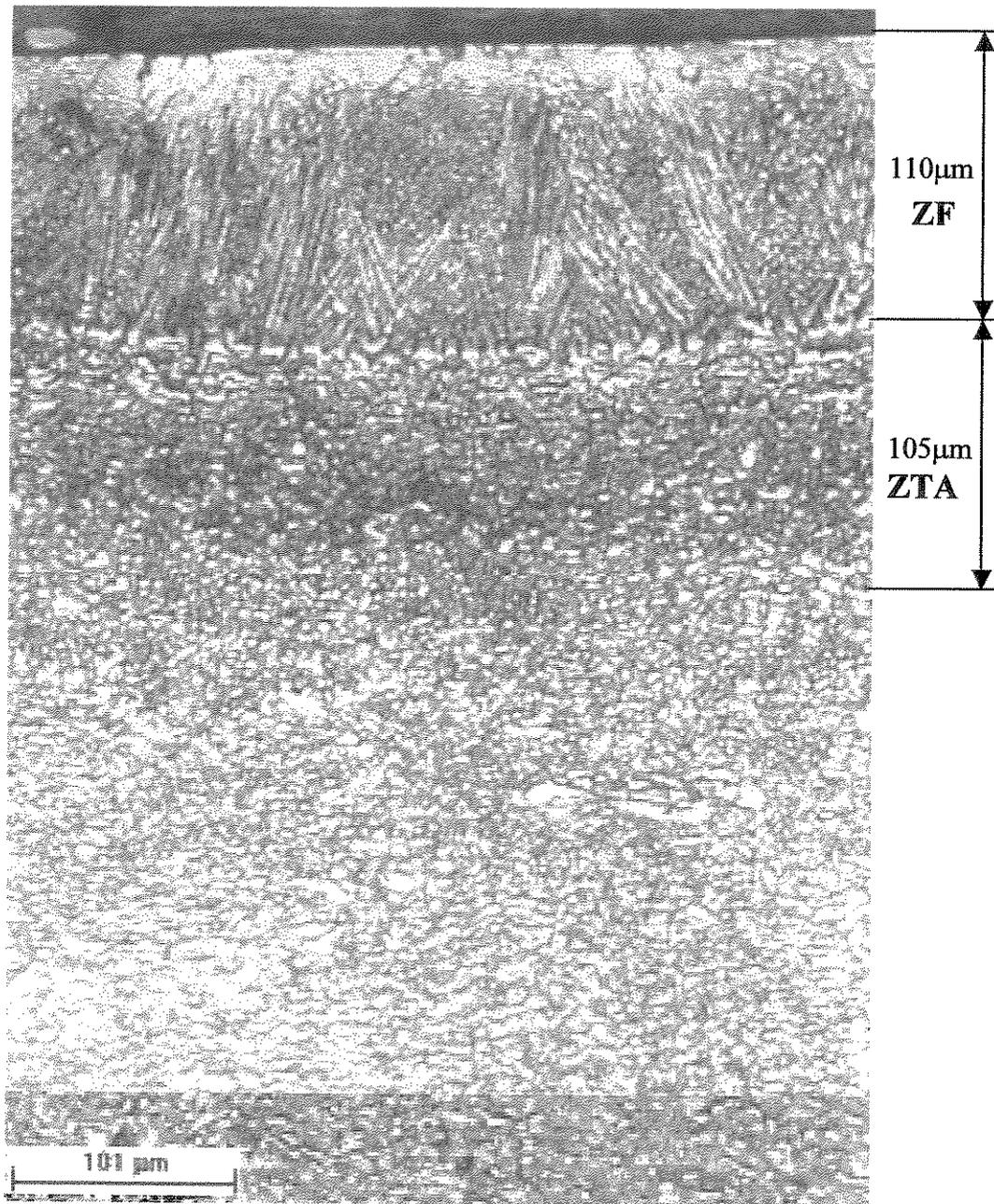
**Figura 6.19** – Micrografia por MEV detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32205 tratado com velocidade de 1000mm/min. Ataque: 40% de HNO<sub>3</sub> em água destilada.

As dimensões das poças fundidas e das zonas afetadas pelo calor quando as amostras foram tratadas com velocidades de 2000mm/min são menores, devido ao fato de o tempo de interação entre o feixe e a amostra ser menor.

As Figuras (6.20) e (6.21) ilustram as dimensões das zonas fundidas e zonas afetadas pelo calor das ligas UNS S32304 e S32205, respectivamente. Pôde-se verificar que as diferenças existentes nas composições das ligas não produziram praticamente nenhum efeito nos valores das dimensões.

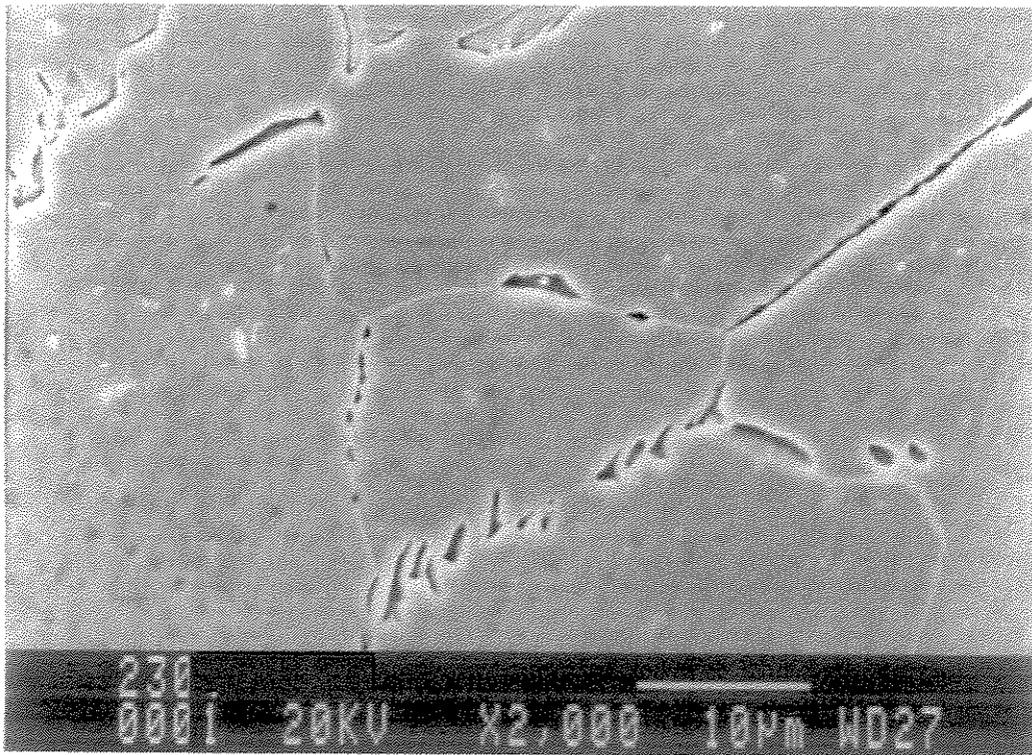


**Figura 6.20** – Micrografia de amostra de aço UNS S32304 tratado superficialmente a laser com  $v=2000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de  $\text{HNO}_3$  em água destilada.



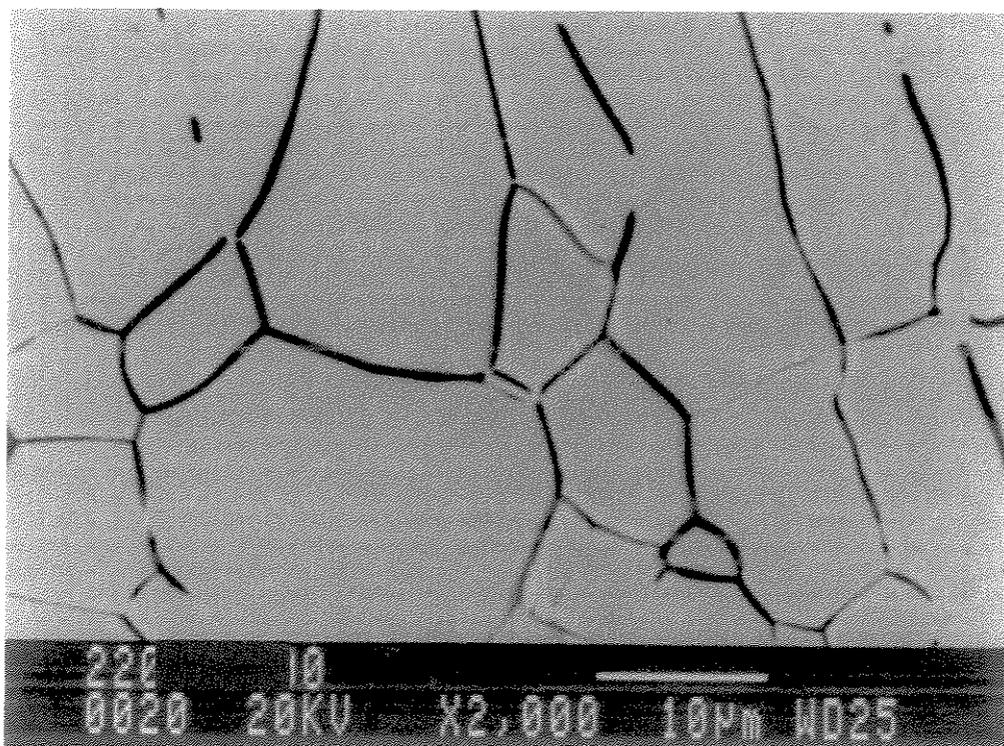
**Figura 6.21** – Micrografia de amostra de aço UNS S32205 tratado superficialmente a laser com  $v=2000\text{mm/min}$ . Ataque: 40% de  $\text{HNO}_3$  em água destilada.

O tratamento com velocidade de 2000mm/min se dá de forma mais rápida propiciando conseqüentemente uma taxa de resfriamento maior. O resfriamento mais rápido faz com que um menor percentual de austenita seja formado comparado ao tratamento com velocidade de 1000mm/min. As Figuras (6.22) e (6.23) ilustram de forma bastante clara que as ligas praticamente ferritizaram. A Figura (6.22) ilustra a liga UNS S32304 e a Figura (6.23) ilustra a UNS S32205.



**Figura 6.22** – Micrografia por MEV detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32304 tratado com velocidade de 2000mm/min. Ataque: 10% de ácido oxálico.

Pelas micrografias mostradas das zonas fundidas das ligas após os tratamentos, verifica-se que o percentual de austenita é bastante baixo, não chegando nem a 10%. Portanto o nitrogênio existente nas composições das ligas precipitará em forma de nitretos de cromo já que o baixo percentual de austenita não é capaz de dissolvê-lo em solução.

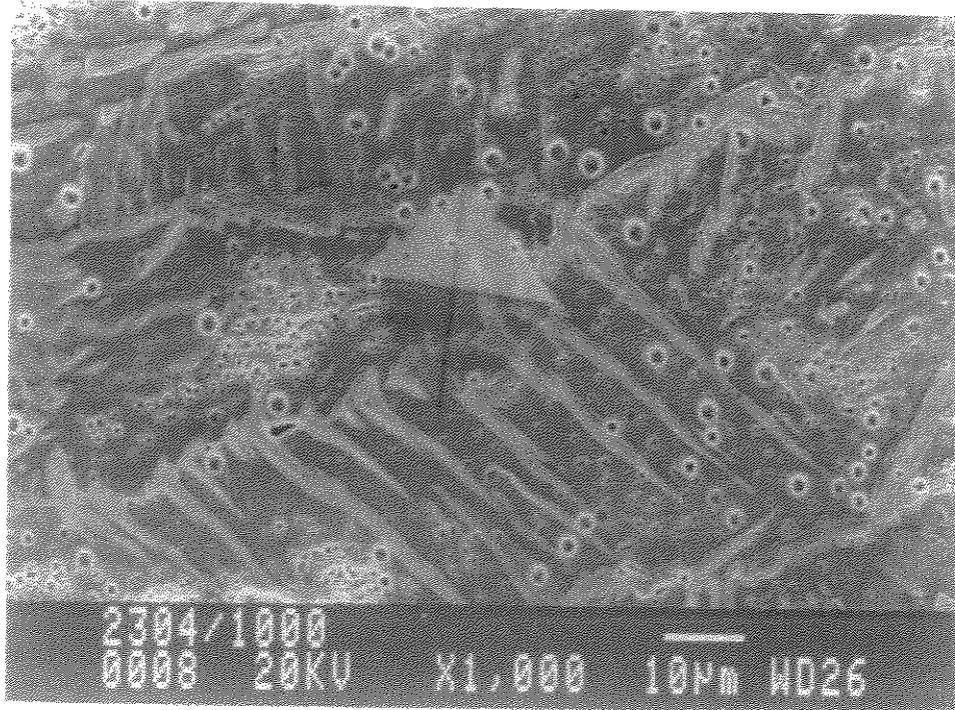


**Figura 6.23** – Micrografia por MEV detalhando a zona fundida da amostra de aço UNS S32205 tratado com velocidade de 2000mm/min. Ataque: 10% de ácido oxálico.

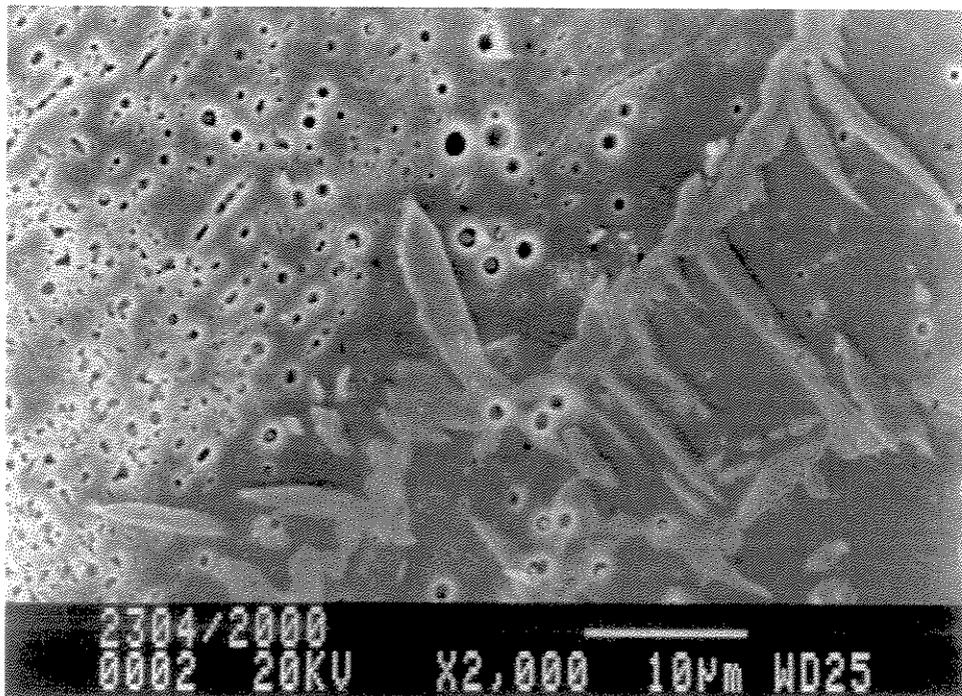
A Figura (6.24) apresenta micrografias da liga UNS S32304 após os tratamentos a 1000mm/min e 2000mm/min. Nestas micrografias observa-se a precipitação de nitretos de cromo na fase ferrítica. Essa precipitação faz com que regiões empobrecidas de cromo surjam em toda matriz ferrítica (regiões anódicas), propícias ao fenômeno da corrosão.

Os nitretos de cromo 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. Como a quantidade de austenita formada está muito distante do valor de equilíbrio, praticamente todo o nitrogênio aparece em forma de precipitado, devido ao baixo limite de solubilidade de nitrogênio na ferrita.

a)



b)

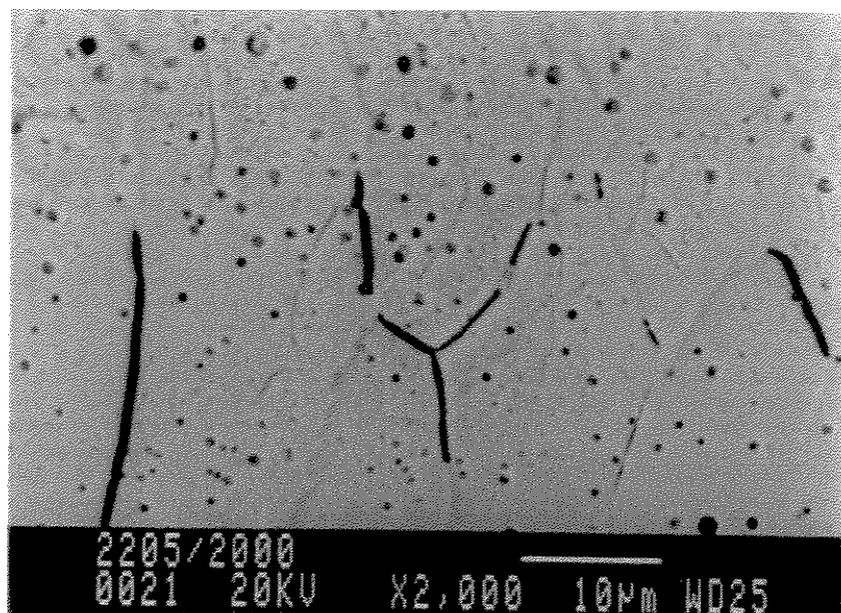
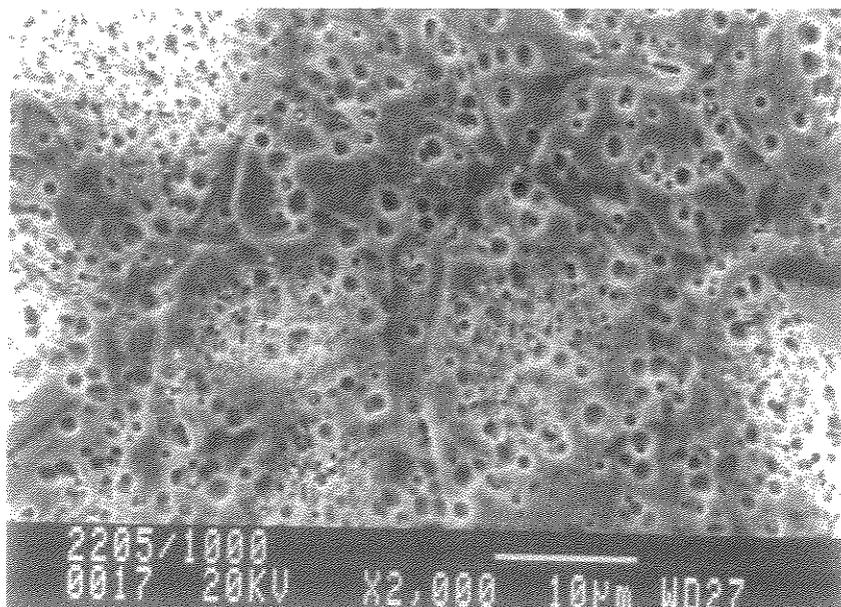


**Figura 6.24** – Micrografias da amostra de aço UNS S32304, apresentando precipitados.

a) velocidade de 1000mm/min e b) velocidade de 2000mm/min. Ataque: 40% de  $\text{HNO}_3$  em água destilada, 60s.

A Figura (6.25) apresenta micrografias da liga UNS S32205 após os tratamentos a 1000mm/min e 2000mm/min. Os locais de precipitação de nitretos de cromo podem ser visualizados nas mesmas.

a)



**Figura 6.25** – Micrografias da amostra de aço UNS S32205, apresentando precipitados.

a) velocidade de 1000mm/min e b) velocidade de 2000mm/min. Ataque: 40% de  $\text{HNO}_3$  em água destilada, 60s.

As Figuras (6.26), (6.27), (6.28) e (6.29) apresentam os difratogramas das amostras das ligas após serem tratadas superficialmente por refusão a laser. Comparando-se os difratogramas das amostras tratadas com as amostras no estado como recebido, pode-se observar a presença de novos picos. Os novos picos referem-se aos precipitados de nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). Esperava-se uma pequena quantidade de fases intermetálicas precipitadas, uma vez que o tempo de permanência no intervalo de precipitação é muito curto, por se tratar de processos com altas taxas de resfriamento.

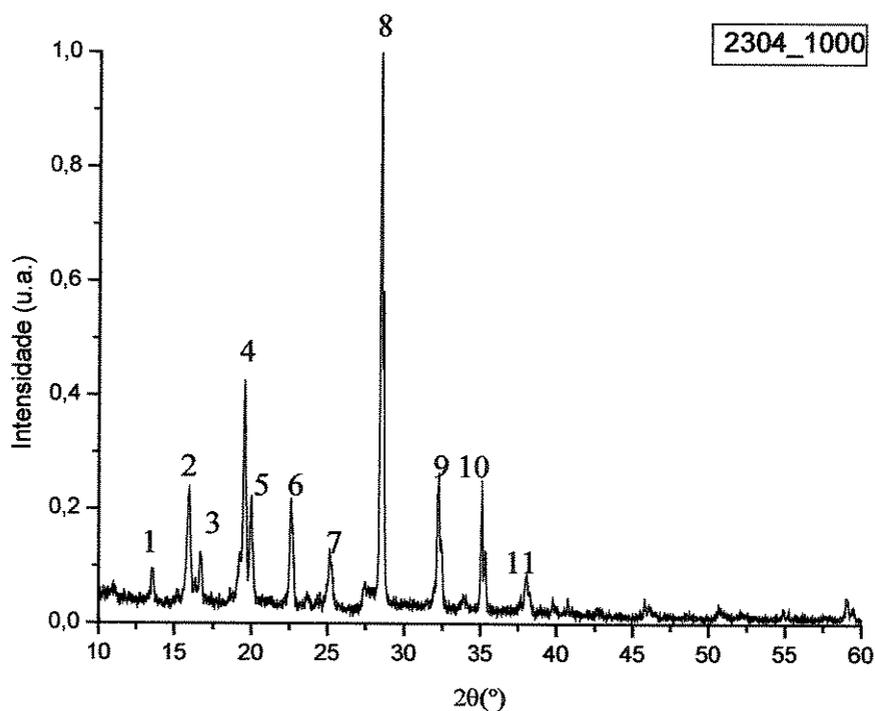
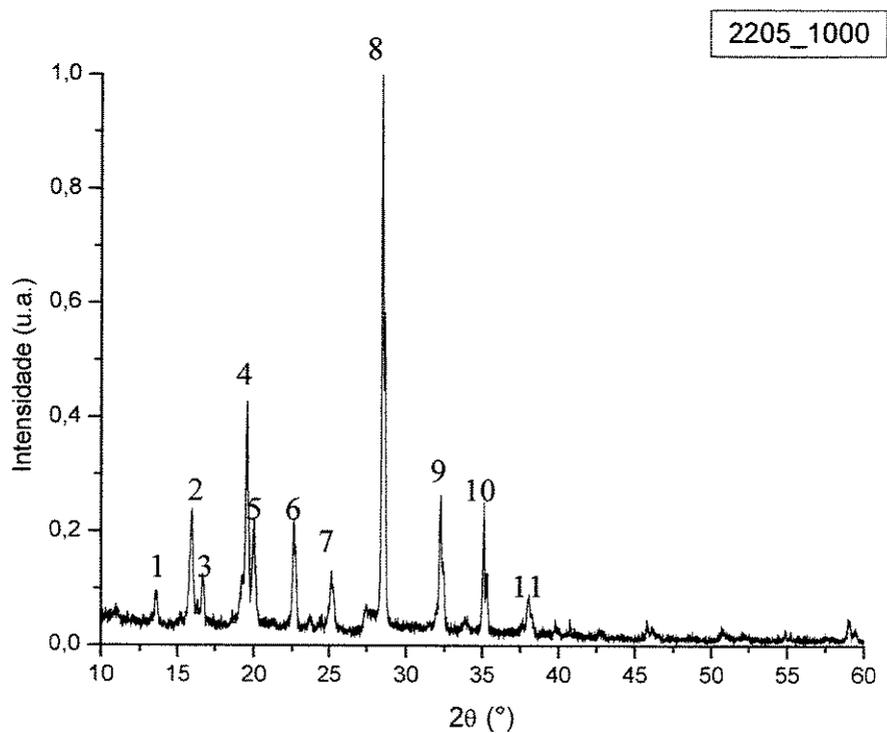


Figura 6.26 – Difratograma do aço UNS S32304 após tratado por laser com  $v=1000\text{mm/min}$ .

**Tabela 6.7** - Picos identificados no aço UNS S32304 após tratado com  $v=1000\text{mm/min}$ .

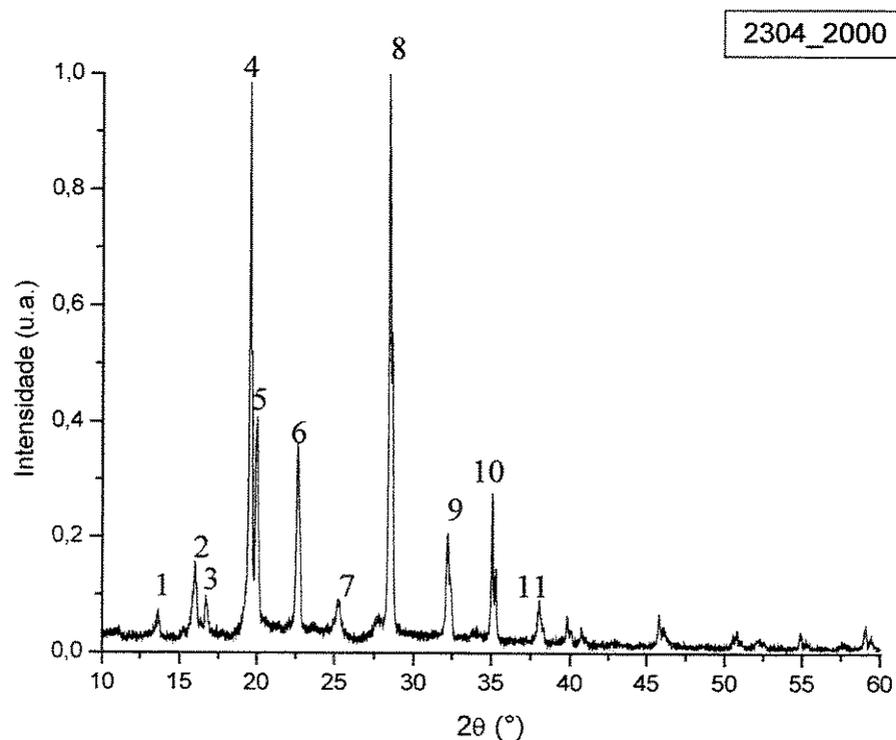
| Pico | Ângulo ( $2\theta$ ) | Fase                  | Plano (h k l) |
|------|----------------------|-----------------------|---------------|
| 1    | 13,62                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (110)         |
| 2    | 15,98                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (002)         |
| 3    | 16,72                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (111)         |
| 4    | 19,56                | $\gamma$              | (111)         |
| 5    | 20,02                | $\alpha$              | (110)         |
| 6    | 22,64                | $\gamma$              | (200)         |
| 7    | 25,18                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (112)         |
| 8    | 28,48                | $\alpha$              | (200)         |
| 9    | 32,26                | $\gamma$              | (220)         |
| 10   | 35,10                | $\alpha$              | (211)         |
| 11   | 38,14                | $\gamma$              | (311)         |



**Figura 6.27** – Difratograma do aço UNS S32205 após tratado por laser com  $v=1000\text{mm/min}$ .

**Tabela 6.8** - Picos identificados no aço UNS S32205 após tratado com  $v=1000\text{mm/min}$ .

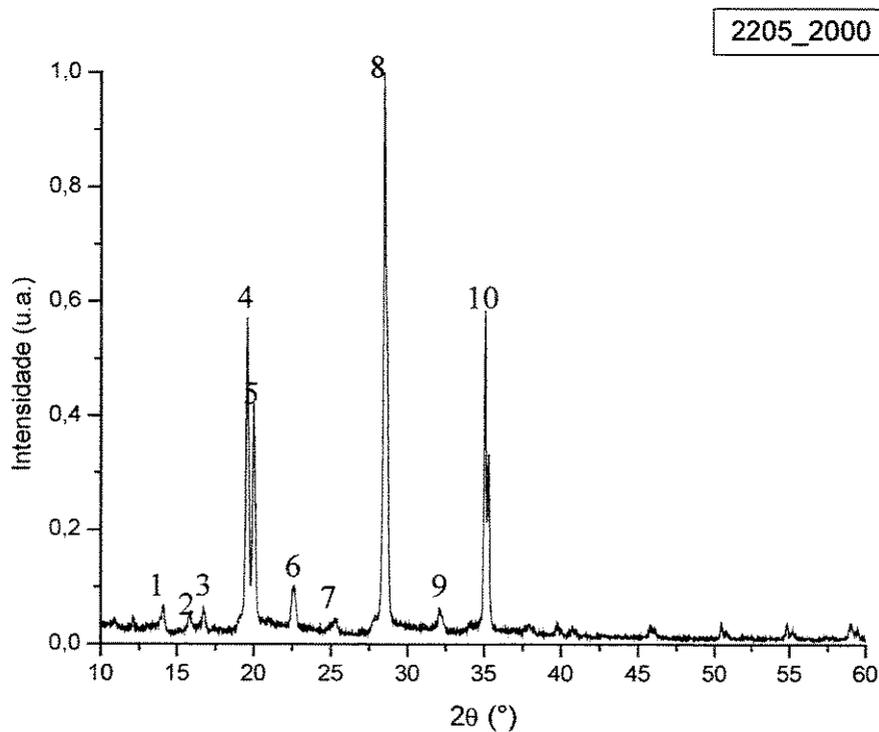
| Pico | Ângulo ( $2\theta$ ) | Fase                  | Plano (h k l) |
|------|----------------------|-----------------------|---------------|
| 1    | 13,62                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (110)         |
| 2    | 15,96                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (002)         |
| 3    | 16,72                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (111)         |
| 4    | 19,56                | $\gamma$              | (111)         |
| 5    | 20,00                | $\alpha$              | (110)         |
| 6    | 22,62                | $\gamma$              | (200)         |
| 7    | 25,14                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (112)         |
| 8    | 28,46                | $\alpha$              | (200)         |
| 9    | 32,26                | $\gamma$              | (220)         |
| 10   | 35,16                | $\alpha$              | (211)         |
| 11   | 38,06                | $\gamma$              | (311)         |



**Figura 6.28** – Difratoograma do aço UNS S32304 após tratado por laser com  $v=2000\text{mm/min}$ .

**Tabela 6.9** - Picos identificados no aço UNS S32304 após tratado com  $v=2000\text{mm/min}$ .

| Pico | Ângulo ( $2\theta$ ) | Fase                  | Plano (h k l) |
|------|----------------------|-----------------------|---------------|
| 1    | 13,66                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (110)         |
| 2    | 16,02                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (002)         |
| 3    | 16,70                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (111)         |
| 4    | 19,56                | $\gamma$              | (111)         |
| 5    | 20,00                | $\alpha$              | (110)         |
| 6    | 22,62                | $\gamma$              | (200)         |
| 7    | 25,24                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (112)         |
| 8    | 28,46                | $\alpha$              | (200)         |
| 9    | 32,24                | $\gamma$              | (220)         |
| 10   | 35,08                | $\alpha$              | (211)         |
| 11   | 38,08                | $\gamma$              | (311)         |



**Figura 6.29** – Difratograma do aço UNS S32205 após tratado por laser com  $v=2000\text{mm/min}$ .

**Tabela 6.10** - Picos identificados no aço UNS S32205 após tratado com  $v=2000\text{mm/min}$ .

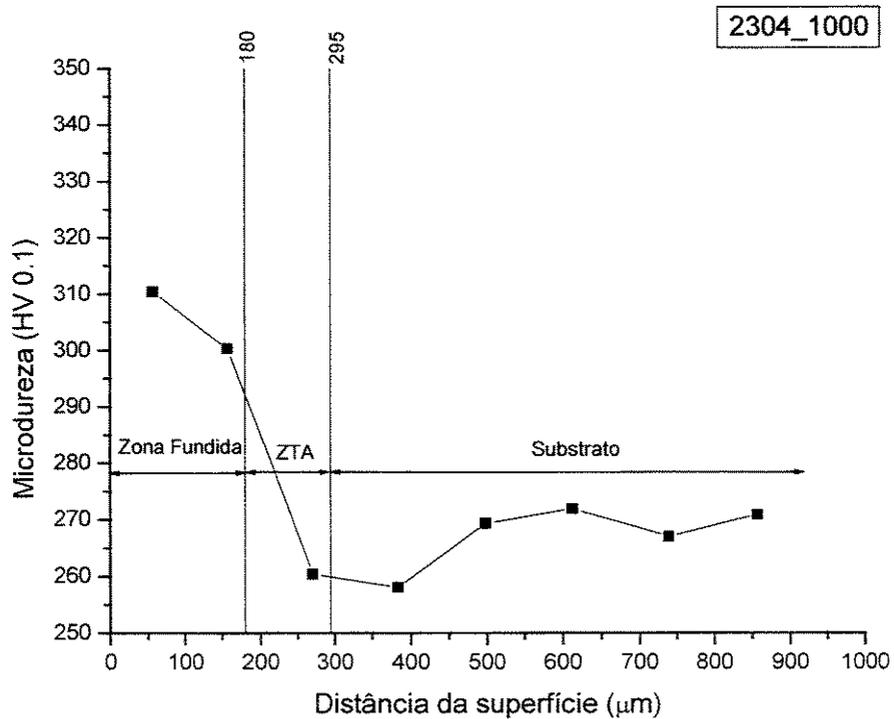
| Pico | Ângulo ( $2\theta$ ) | Fase                  | Plano (h k l) |
|------|----------------------|-----------------------|---------------|
| 1    | 14,14                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (110)         |
| 2    | 15,88                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (002)         |
| 3    | 16,70                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (111)         |
| 4    | 19,54                | $\gamma$              | (111)         |
| 5    | 19,98                | $\alpha$              | (110)         |
| 6    | 22,62                | $\gamma$              | (200)         |
| 7    | 25,32                | $\text{Cr}_2\text{N}$ | (112)         |
| 8    | 28,46                | $\alpha$              | (200)         |
| 9    | 32,08                | $\gamma$              | (220)         |
| 10   | 35,06                | $\alpha$              | (211)         |

A Tabela (6.11) apresenta os resultados do ensaio de microdureza Vickers das zonas fundidas das amostras tratadas superficialmente a laser, nas condições mencionadas anteriormente. As Figuras (6.30), (6.31), (6.32) e (6.33), mostram o comportamento da microdureza desde a zona fundida, passando pela zona afetada pelo calor, até a chegada ao substrato.

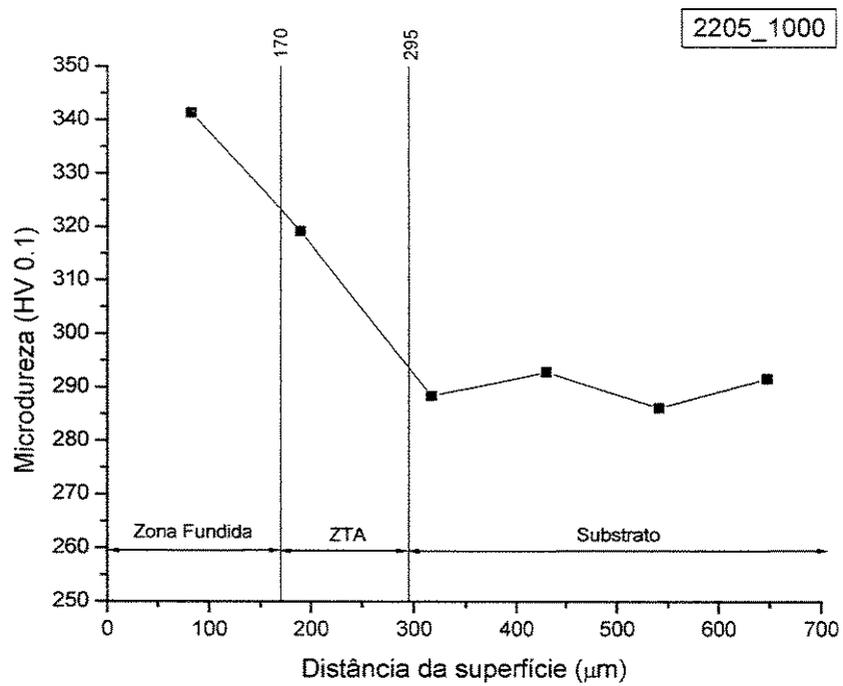
O aumento da dureza chega a ser de 25,9% do valor inicial nas amostras UNS S32304 tratadas com  $v=2000\text{mm/min}$ , mostrando que ocorre mudanças microestruturais do material (precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ ), que modifica drasticamente essa propriedade. Kikuchi et al. [Kikuchi et al., 1989] reportaram que a dureza do  $\text{Cr}_2\text{N}$  está próxima dos 1300 Vickers, o que pode explicar os aumentos significativos de microdureza nas ligas.

**Tabela 6.11** – Valores obtidos nos ensaios de microdureza Vickers para as amostras nas condições analisadas.

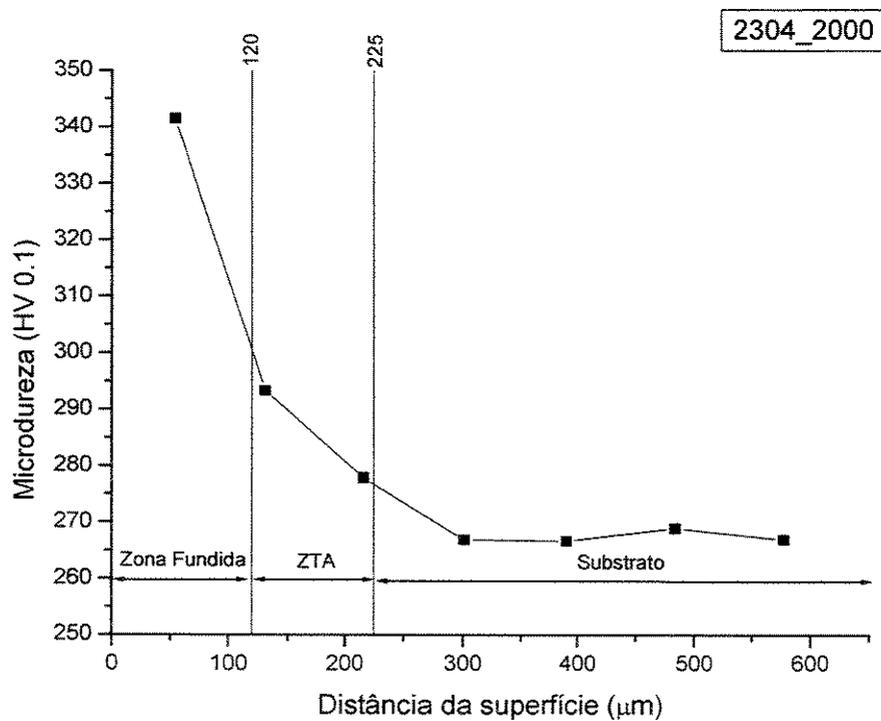
| Material / Velocidade de Tratamento | Dureza (HV) Zona Fundida | Dureza (HV) Substrato | Aumento da Dureza (%) |
|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| S32304 / 1000                       | 310,43                   | 271,16                | 14,5                  |
| S32205 / 1000                       | 341,51                   | 293,20                | 16,5                  |
| S32304 / 2000                       | 341,36                   | 271,16                | 25,9                  |
| S32205 / 2000                       | 341,55                   | 293,20                | 16,5                  |



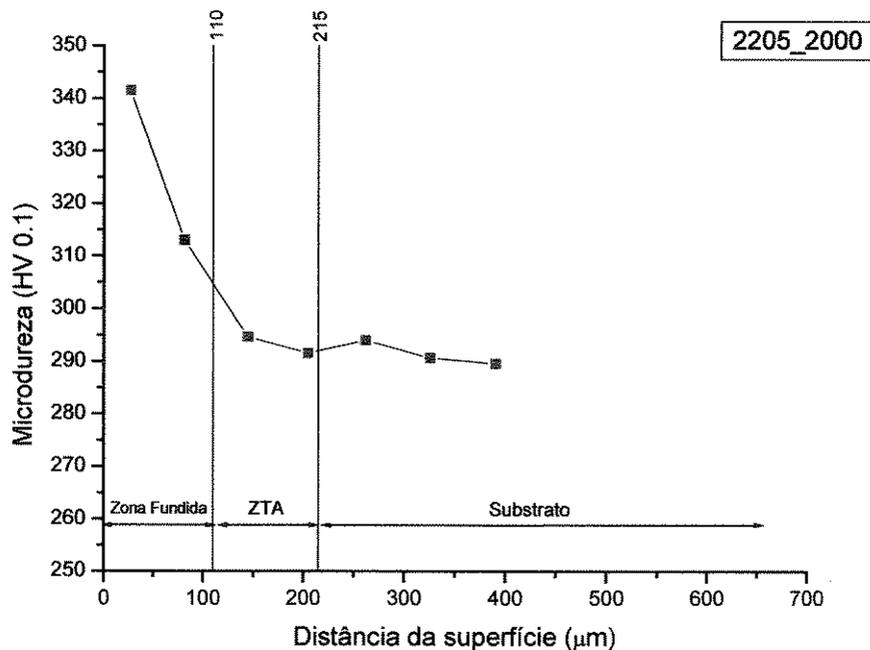
**Figura 6.30** – Perfil de microdureza Vickers da amostra UNS S32304 tratada com  $v=1000\text{mm/min}$ .



**Figura 6.31** – Perfil de microdureza Vickers da amostra UNS S32205 tratada com  $v=1000\text{mm/min}$ .



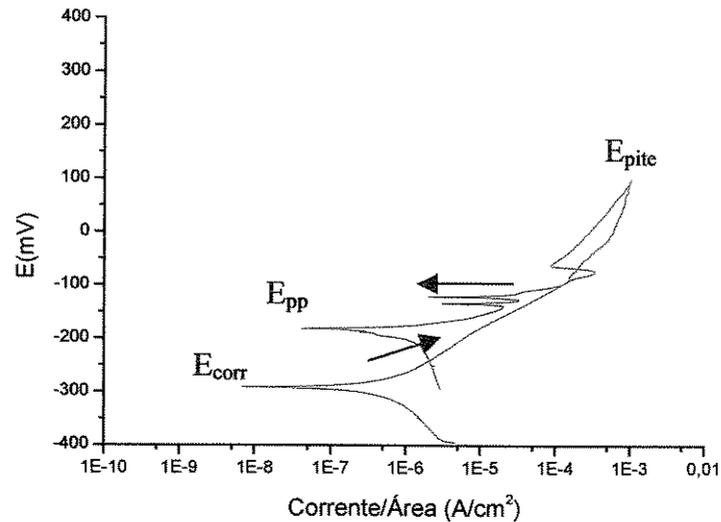
**Figura 6.32** – Perfil de microdureza Vickers da amostra UNS S32304 tratada com  $v=2000\text{mm/min}$ .



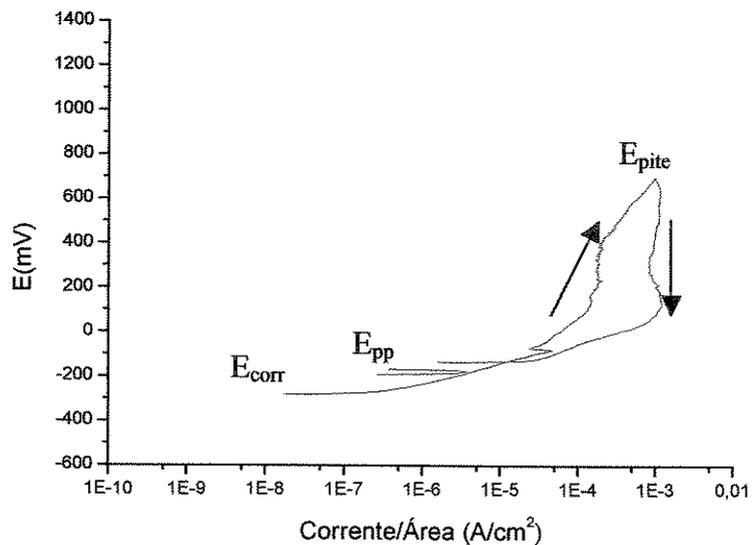
**Figura 6.33** – Perfil de microdureza Vickers da amostra UNS S32205 tratada com  $v=2000\text{mm/min}$ .

A precipitação de nitretos de cromo pode levar à diminuição da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex, sendo que ao redor destes precipitados pode-se iniciar um tipo de corrosão localizada [Kajimura et al., 1991]. O teor de cromo da matriz ferrítica nas proximidades aos nitretos é aproximadamente 3% menor que no restante da matriz [Ume et al., 1987]. Como a difusão do cromo na ferrita é facilitada, esta diferença tende a diminuir para velocidades de resfriamento menores. Este pequeno empobrecimento em Cr não parece justificar totalmente a corrosão localizada gerada nessas regiões. Portanto, outros fenômenos como a corrosão galvânica entre a zona empobrecida e a matriz, o desarranjo interfacial nitreto-matriz ou os esforços internos podem contribuir para que a corrosão localizada aconteça [Atamert et al., 1992].

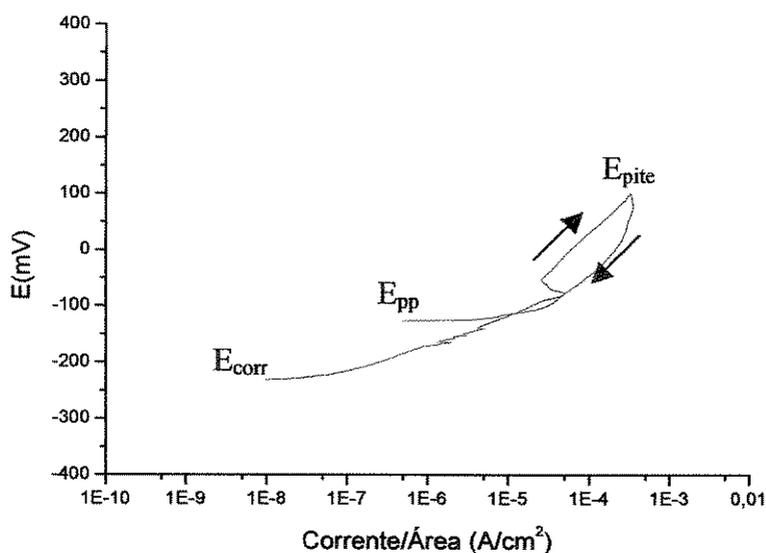
Nas Figuras (6.34), (6.35), (6.36) e (6.37) são mostradas a título de exemplo algumas das curvas de polarização cíclica dos ensaios supracitados.



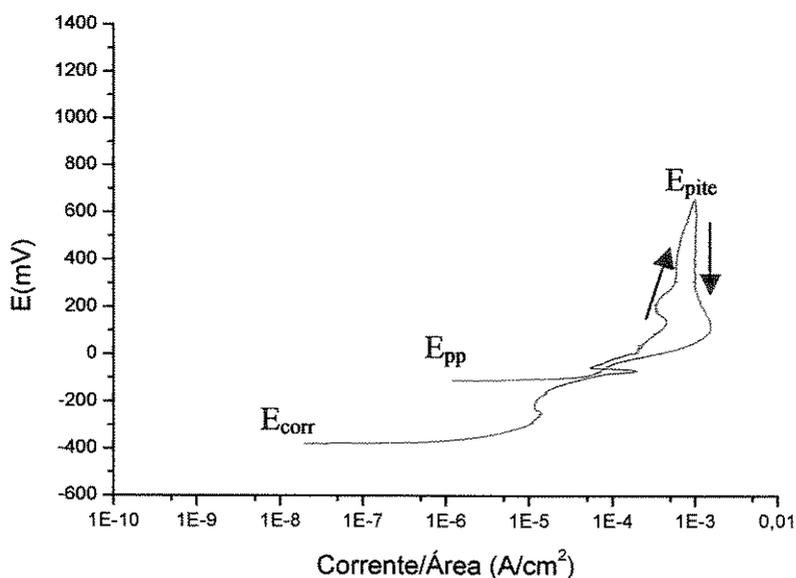
**Figura 6.34** – Curva de polarização do UNS S32304 na condição tratado com  $v=1000\text{mm/min}$ , levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de 25°C.



**Figura 6.35** – Curva de polarização do UNS S32205 na condição tratado com  $v=1000\text{mm/min}$ , levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de 25°C.



**Figura 6.36** – Curva de polarização do UNS S32304 na condição tratado com  $v=2000\text{mm/min}$ , levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de 25°C.



**Figura 6.37** – Curva de polarização do UNS S32205 na condição tratado com  $v=2000\text{mm/min}$ , levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 3,5% de NaCl, na temperatura de 25°C.

Na Tabela (6.12) são apresentados os valores de potenciais de pites e de proteção dos materiais após tratamentos por refusão superficial a laser. Esta tabela permite uma melhor visualização da variação da resistência à corrosão localizada dos materiais.

**Tabela 6.12** – Comparação dos potenciais de pite (E<sub>p</sub>ite) e de proteção (E<sub>p</sub>pp) nas condições analisadas, Referência ao ECS, Temperatura: 25°C, Solução: 3,5% de NaCl.

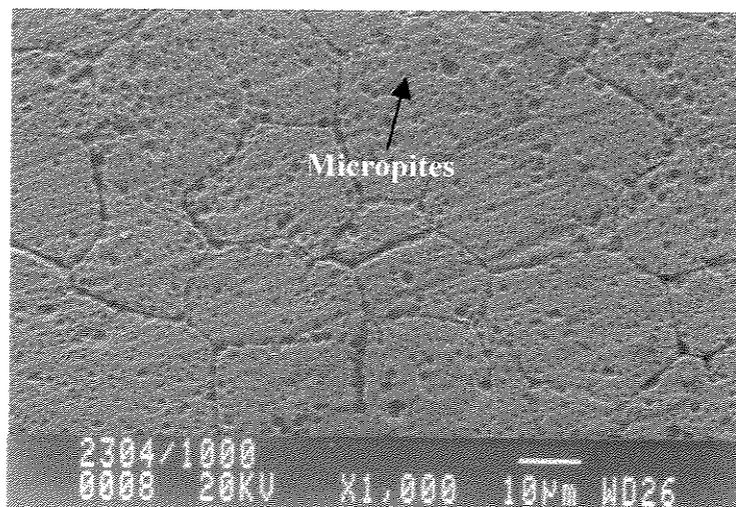
| Material / Velocidade de Tratamento | E <sub>p</sub> ite (mV, ECS) | E <sub>p</sub> pp (mV, ECS) |
|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| UNS S32304 / CR                     | 350 ± 36                     | -121 ± 57                   |
| UNS S32205 / CR                     | 998 ± 106                    | -90 ± 23                    |
| UNS S32304 / 1000                   | 198 ± 32                     | -166 ± 66                   |
| UNS S32205 / 1000                   | 712 ± 53                     | -161 ± 43                   |
| UNS S32304 / 2000                   | 95 ± 23                      | -133 ± 52                   |
| UNS S32205 / 2000                   | 698 ± 48                     | -113 ± 26                   |

Notas: Intervalo de confiança da média de 95%.

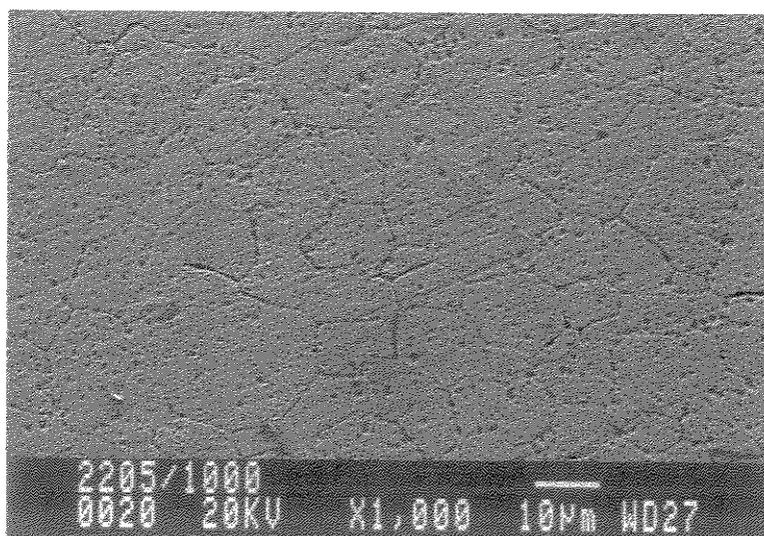
Analisando-se os resultados apresentados pelos corpos de prova submetidos aos tratamentos superficiais em termos práticos, as duas ligas nas duas condições de tratamento apresentaram uma considerável redução na sua resistência à corrosão por pites, ou seja, apresentaram uma queda importante nos seus potenciais de pite, isto com relação ao estado como recebido. Já os potenciais de proteção dos materiais não apresentaram mudanças significativas.

Outro fato a ser mencionado é que apesar da perda de resistência à corrosão, a liga UNS S32205 ainda apresentou um valor de potencial de pite duas vezes superior ao da liga UNS S32304 na condição CR.

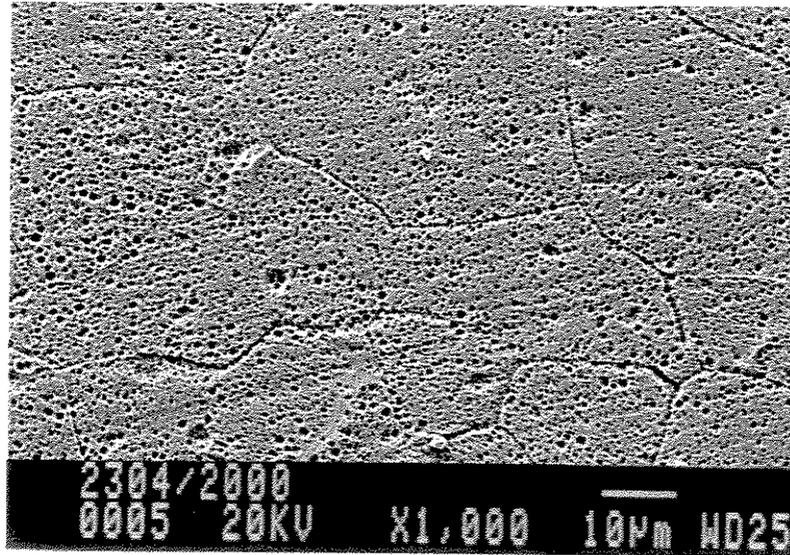
A seqüência de micrografias apresentadas pelas Figuras (6.38), (6.39), (6.40) e (6.41), mostram qualitativamente um aumento dos micropites em comparação as amostras no estado como recebido (Figuras (6.12 e 6.13)), confirmando os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos. Pode-se afirmar que regiões anódicas foram originadas dos tratamentos superficiais aos quais os materiais foram submetidos, tornando-os menos resistentes à corrosão por pites.



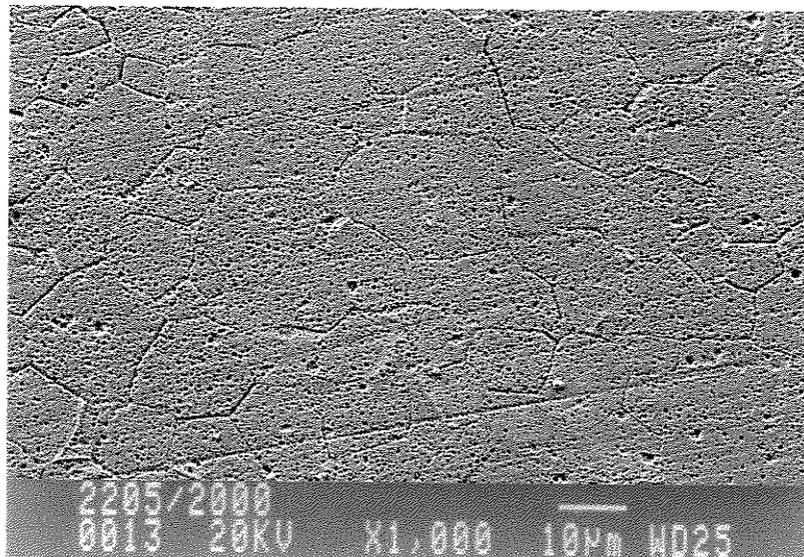
**Figura 6.38** - Micrografia de amostra da liga UNS S32304 tratada a laser com  $v=1000\text{mm/min}$ , após realização do ensaio de polarização cíclica.



**Figura 6.39** - Micrografia de amostra da liga UNS S32205 tratada a laser com  $v=1000\text{mm/min}$ , após realização do ensaio de polarização cíclica.



**Figura 6.40** - Micrografia de amostra da liga UNS S32304 tratada a laser com  $v=2000\text{mm/min}$ , após realização do ensaio de polarização cíclica.



**Figura 6.41** - Micrografia de amostra da liga UNS S32205 tratada a laser com  $v=2000\text{mm/min}$ , após realização do ensaio de polarização cíclica.

## Capítulo 7

### Conclusões

#### 7.1 Conclusões

Com base nos resultados obtidos neste trabalho chegam-se as seguintes conclusões:

1. As ligas após os tratamentos superficiais por refusão a laser apresentaram mudanças microestruturais, que acarretaram em acentuadas modificações na microdureza e na resistência à corrosão, isso se deve à precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  e ferritização.
2. Pode-se afirmar que ocorreu uma perda significativa na resistência à corrosão das ligas acompanhada diretamente pelo aumento de microdureza.
3. As ligas após os tratamentos superficiais por refusão a laser praticamente ferritizaram devido às elevadas taxas de resfriamento oriundas do processo. O percentual de austenita após os tratamentos é tão baixo que o nitrogênio existente nas composições das ligas, precipita-se na matriz ferrítica em forma de nitretos e outra parte localiza-se entre os braços celulares-dendríticos em forma de microsegregações.
4. A redução de resistência à corrosão se deve principalmente a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , já que determinadas regiões ficaram empobrecidas de cromo, o que dá origem a regiões anódicas propícias a corrosão.

5. Apesar da perda de resistência à corrosão, a liga UNS S32205 ainda apresentou um valor de potencial de pite duas vezes superior ao da liga UNS S32304 na condição CR.
6. Pelas micrografias obtidas por MO e MEV, observou-se mudanças microestruturais nas ligas que puderam ser confirmadas por difração de raios-X.
7. Os ensaios de polarização cíclica e as micrografias obtidas após os tratamentos mostraram de forma clara que os materiais tornaram-se menos resistentes à corrosão.

## **7.2 Sugestões para trabalhos futuros**

1. Realizar estudos análogos em aços inoxidáveis supermartensíticos, já que os mesmos foram desenvolvidos há poucos anos e poucos trabalhos abordam essas ligas até o presente momento.
2. Verificar que mudanças microestruturais são originadas nos aços inoxidáveis duplex com velocidades de varredura da ordem de 10 até 1000mm/min. Verificar o efeito sobre o percentual de austenita.
3. Realizar tratamentos superficiais por refusão a laser nas ligas estudadas nesse trabalho, a fim de se verificar a possibilidade de recuperação das propriedades anteriores ao tratamento, ou seja, buscar recuperar o percentual de austenita e a eliminação dos nitretos através de tratamentos de refusão.
4. Estudar a influência de um tempo passivo de resfriamento no tratamento de refusão dessas ligas, fazendo com que o efeito do calor gerado na sobreposição não influencie tão acentuadamente.

## Referências Bibliográficas

ABO, H., NAKAZAWA, T., TAKEMURA, S., ONOYAMA, M., OGAWA, H. and OKADA, H., *Stainless Steel'77*, ed. R. Q. Barr, Climax Molybdenum Co., London, p.35-47, 1977.

APRAIZ, J., *Aceros Especiales y otras Aleaciones*, 5ª edição, Uno, Madrid, 1975.

ASM, *Metals Handbook*, 9ª edição, Metals Park, v. 3, p. 3-93, 1980.

ASTM G61-86, Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localizes corrosion susceptibility of Iron-Nickel OR Cobair-based alloys. Annual book of ASTM Standards. ASTM G61-86, p. 223-227, 1991.

ASTM E384, Standard test method for microindentation hardness for materials. ASTM International. 24p., 1999.

ATAMERT, S., KING, J.E., Elemental Partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal. *Acta Metall. Mater.*, v.39, n.3, 273-285, 1991.

ATAMERT, S., KING, J.E., Super duplex stainless steel - part 1 heat affected zone microstructures, *Materials Science and Technology*, v.8, n° 10, p.896-911,1992.

AUDEBERT, F., COLAÇO, R., SIRKIN, H. and VILAR, R., Laser cladding of aluminium-base quasicrystalline alloys, *Scripta Materialia*, 40 (5), 551-557, 1999.

- BARBOSA, C. A et alli, Formação da fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico, *Metalurgia (ABM)*, vol. 32, 669-673, 1976.
- BRANDI, S. and PADILHA, A.F., Precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex, In: *II Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável. Inox-90. Proceedings*, p. 135-152, Brasil, 1990.
- BRIENT, J.A., WESSER, P.J. and DOYLE, M.N., Naphthenic Acids, In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, vol. 16, 1995.
- CARVALHO, D., CARDOSO, S. and VILAR, R., Amorphisation of  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  surface layers by laser processing for corrosion resistance, *Scripta Materialia*, 37 (4), 523-527, 1997.
- CHARLES, J., Super duplex stainless steel: structure and properties, In: *Conference Duplex Stainless Steel'94*, Glasgow-Scotland, Proceedings, p.3-48, France, 1991.
- CHARLES, J., Structure and mechanical properties of duplex stainless steels. In: *Conference Duplex Stainless Steel'91*, Beaune Bourcogne-France, Proceedings, England, TWI, paper KI, 1994.
- CHARLES, J., Duplex stainless steels from the theory to the practice, *La metallurgia italiana* vol. 87, n° 2, pp 83-91, 1995.
- COLAÇO, R.A.C., VILAR, R.M., Comportamento ao desgaste abrasivo de ligas Fe-Cr-C processadas e desenvolvidas por laser, Lisboa: Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2001, Tese (doutorado).
- CONDE, A., COLAÇO, R., VILAR, R. and DAMBORENEA, J., Corrosion behaviour of steels after laser surface melting, *Materials & Design*, v. 21, Issue 5, p. 441-445, 2000.

- COSTA E SILVA, A.L. and MEI, P.R., Aços e Ligas Especiais, 2ª edição, Sumaré, São Paulo, Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.
- CRAFER, R.C., OAKLEY, P.J., Laser processing in manufacturing, London, Chapman & Hall, p. 292, 1993.
- ECKENROD, J. J., PINNOW, K. E., Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel. In: New developments in stainless steel technology, Detroit, p.77-87, 1984.
- ERBING, M. L., GROTH, H. L., Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore, L'acciaio inossidabile, n° 2, p. 10-13, 1993.
- FREEMAN, M.H., and BRIENT, J.A., Copper Naphthenate: An Update and Status Report on an Effective Wood Pole Preservative, Wood Scientist, Memphis, TN, 2001.
- FREIRE, C.M.A., Corrosão Metálica, Apostila da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1987.
- GARCIA, A., Solidificação: fundamentos e aplicações, Editora da Unicamp, Campinas, 399p., 2001.
- GENTIL, V., Corrosão, Rio de Janeiro, Editora LTC, 341p, 2003.
- JACKSON, E. M. L. E. M. et alli, Distinguishing between chi and sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching, Materials characterization, n° 31, p. 198-90, 1993.
- KAJIMURA, H., OGAWA, K. and NAGANO, H., Effects of  $\alpha/\gamma$  phase ratio and N addition on the corrosion resistance of Si-bearing duplex stainless steel in nitric acid, ISIJ International, v.31, n° 2, p.216-222, 1991.

- KAR, A. and MAZUNDER, J., One-dimensional finite-medium diffusion model for extended solid solution in laser cladding of HF on nickel, *Acta Metallurgica*, 36 (3), 701-712, 1988.
- KHOSHNAW, F.M.H. and GARDI, R.H., Effect of some metallurgical aspects on intergranular and pitting corrosion of stainless steel alloys (SAF 2205 and SAF 2304), *Stainless Steel World, Duplex Special*, p. 56-61, Dezembro, 2003.
- KIKUCHI, M., KAJIHARA, M. and FRISK, K., Solubility of nitrogen in austenitic stainless steels, In: Conference high nitrogen steels'88, Lille-France, 1998, Proceedings, France, p.63-74, 1989.
- KOMVOPOULOS, K., NAGARATNAM, K., Processing and characterization of laser-cladded coating materials. *Journal of Engineering Materials and Technology*, v.112, p.131-143, 1990.
- KOVACK, C. W., High-Performance Stainless Steels, Nickel Development Institute, Toronto, Canada, 94p., 2000.
- KWOK, C.T., CHENG, F.T. and MAN, H.C., Cavitation erosion and pitting corrosion behaviour of laser surface-melted martensitic stainless steel UNS S42000, *Surface and Coatings Technology*, v. 126, p. 238-255, 2000.
- KWOK, C.T., LO, K.H., CHENG, F.T. and MAN, H.C., Effect of processing conditions on the corrosion performance of laser surface-melted AISI 440C martensitic stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, v. 166, p. 221-230, 2003.
- LAROSA, M.A., PINTO, M.A. and IERARDI, M.C.F., Tratamento superficial a laser do aço inoxidável austenítico AISI 304 – Caracterização Microestrutural, In: II Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, TTT 2004, 2004.

La VECCHIA, G. M. et alli, Infragilimento a 450°C in un acciaio inossidabile austenitico ferritico. L'acciaio inossidabile v. 2, p. 16-21, 1994.

LAUFGANG, S.G., Aceros Inoxidables, ed. Termo Soldex S.A., Buenos Aires, Argentina, 2003.

LEFFLER, B., Alloy 2205 for marine chemical tankers, Materials performance abr., p. 60-63, 1998.

LÖSER, W. and HERLACH, D.M., Theoretical treatment of the solidification of undercooled Fe-Cr-Ni melts, Metall. Trans., 23A (5), 1585 – 1591, 1992.

MIRANDA, M.A.R., Quantificação das fases ferrita e austenita no aço inoxidável duplex submetido a tratamento térmico, Fortaleza: Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2004, 96p., Dissertação (Mestrado).

MOREAU, F., Noções básicas de aços inoxidáveis para cursos de tecnologia, Apostila do CEFET-SP, São Paulo, 1998.

MULLINS, W.W. and SEKERKA, R.F, Stability of planar interface during solidification of dilute binary alloy J. App. Phys., 35 (2), 444-451, 1964.

NASCIMENTO, A.M., SOBRAL, A.V.C, MACHADO, J.P.S.E and ABREU, H.F.G., Estudo das transformações de fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 quando submetidos a altas temperaturas. Revista Tecnologia, nº 1, Fortaleza, p. 13-22, 2003.

NILSSON, J.O., Superduplex stainless steels, Materials Science and Technology, v. 8, nº 8, p. 685-700, 1992.

- NORDSTRÖM, J., RUNG, B., Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi L'acciaio inossidabile, v. 2, p. 7-12, 1995.
- PADILHA, A.F. and GUEDES, L.C., Aços Inoxidáveis Austeníticos, Microestrutura e Propriedades, São Paulo, HEMUS, 1994.
- PEREPEZKO, J.H. and BOETTIEGER, W.J., Use of metastable phase diagrams in rapid solidification, Materials Research Society Symposium Proceedings, v.19, pp. 223-247, 1983.
- PINTO, M. A., Deposição de Revestimentos Compósitos Metal-Cerâmico WC-Co por Fusão a Laser, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 97p. Tese (Doutorado).
- POTGIETER, J. H. et alli, Duplex: complex or simplex, FWP journal, v. 3, janeiro, p. 17-29, 1991.
- RADEMAKERS, P.L.F and VUIK, J., Factors influencing microstructure and properties of weldments in duplex stainless steels, In: Conference Joining/Welding 2000, The Hauge-The Netherlands, 1991, Proceedings, London, p. 253-270, 1991.
- RAYNOR, G. V., RIVLIN, V. G., Phase equilibria in iron ternary alloys The Institute of Metals, London, p. 316-32, 1985.
- RAMIREZ-LONDOÑO, A.J., 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, Departamento de Eng. Mecânica, Escola Politécnica, Univ. de São Paulo, 1997, 155p., Dissertação (Mestrado).

- RAMIREZ-LONDOÑO, A.J., Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex, São Paulo, Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Univ. de São Paulo, 2001, 241p., Tese (Doutorado).
- REICK, W., POHL, M. and PADILHA, F.A., Recrystallization – Transformation Combined Reactions during Annealing of a Cold Rolled Ferritic-Austenitic Duplex Stainless Steel, ISIJ International, Tokyo/Japan, Band 38, nº6, p. 567-571, 1998.
- SANTOS, R.G., Modelagem do processo de solidificação de metais e ligas, Apostila da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2000.
- SASSDA, Stainless Steel Buyers Guide 2003/2004, Southern Africa Stainless Steel Development Association, South Africa, 2003.
- SEDRIKS, A.J., Corrosion of Stainless Steels. 2ª edição, New York, USA, John Wiley & Sons, 1996.
- SHEK, C.H., WONG, K.W. and LAI, J.K.L., Review of temperature indicators and the use duplex stainless steels for life assessment, Materials Science and Engineering, R19, 1999.
- SOLOMON, H.D. and DEVINE Jr., T.M., Duplex stainless steels – a tale of two phases, In: Duplex stainless steels – conference proceedings, ASM Metals Park, Ohio, 1982.
- STEEN, W.M., Laser cladding, alloying and melting, The Industrial Laser Handbook, PeenWell, Tulsa, Oklahoma, pp. 158-174, 1986.
- STEEN, W.M., Laser material processing, London: Springer-Verlag, 1996.

STREICHER, M.A., Stainless Steel 77, ed. R. Q. Barr, Climax Molybdenum Co., London, p.1, 1977.

TAVARES, S.S.M., O maravilhoso mundo dos aços inoxidáveis, Apostila do Departamento de Engenharia Mecânica, UFF, 1997.

TAVARES, S.S.M, 475°C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803, Materials Research, Vol. 4, n° 4, 237-240, 2001.

THORVALDSSON, T. et alli, Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel, In: Conference Stainless Steel'84, Göteborg, Proceedings, London, The Institute of Metals, p. 101-105, 1984.

UME, K. et al., Influence of thermal history on the corrosion resistance of duplex stainless steel linepipe, Materials Performance, v.26, n° 8, p.25-31, 1987.

VILAR, R., Laser alloying and laser cladding, Materials Science Forum, 301, 229-252, 1999.

VITEK, J.M. and DAVID, S.A., The sigma phase transformation in austenitic stainless steel, Welding Journal, v. 65, n° 4, p. 106-111, 1986.

VITEK, J.M. and DAVID, S.A., The Metal Science of Joining, M.J.Cieslak, J.H.Perepezko, S. Kang, M. E. Glicksman Eds., The Minerals Metals & Materials Society, 1992.

WEERASINGHE, V.M. and STEEN, W.M., Laser cladding with pneumatic powder delivery. Applied Laser Tooling. Eds. O.D.D. Soares, M. Perez-Amor. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, pp. 183-211, 1987.