

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Alex Maia
do Nascimento E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 28/11/2004
Maria Clara Filippini Jerardi
ORIENTADOR

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

Obtenção por Tratamento a Laser e Caracterização de Compósito Superficial em Aços Inoxidáveis Duplex Fundidos

Autor: Alex Maia do Nascimento
Orientadora: Profa. Dra. Maria Clara Filippini Jerardi

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

Obtenção por Tratamento a Laser e Caracterização de Compósito Superficial em Aços Inoxidáveis Duplex Fundidos

Autor: Alex Maia do Nascimento

Orientadora: Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de Doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2007
S.P. – Brasil

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

N17o Nascimento, Alex Maia do
Obtenção por tratamento a laser e caracterização de
compósito superficial em aços inoxidáveis duplex fundidos /
Alex Maia do Nascimento.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

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

1. Aço inoxidável. 2. Aço inoxidável – Corrosão. 3.
Desgaste mecânico. 4. Fusão a laser. 5. Materiais a laser. 6.
Microestrutura. I. Ierardi, Maria Clara Filippini. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Obtaining by laser treatment and characterization of surface
composite on cast duplex stainless steels

Palavras-chave em Inglês: Cast duplex stainless, Laser surface treatment, Wear and
corrosion

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Sérgio Souto Maior Tavares, Luiz Carlos Casteletti, Amauri
Garcia, Célia Marina de Alvarenga Freire

Data da defesa: 28/11/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

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

TESE DE DOUTORADO

**Obtenção por Tratamento a Laser e
Caracterização de Compósito Superficial em
Aços Inoxidáveis Fundidos Duplex**

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



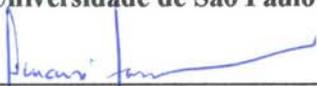
Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares

Instituição: Universidade Federal de Fluminense – Escola de Engenharia



Profa. Dr. Luiz Carlos Casteletti

Instituição: Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos



Prof. Dr. Amauri Garcia

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica

Campinas, 28 de novembro de 2007.

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais,

José Afonso do Nascimento e Adília Maria Maia do Nascimento,

À minha irmã,

Andréia Maia do Nascimento,

Aos meus familiares e amigos.

Essa vitória é NOSSA!

Agradecimentos

Primeiramente a **DEUS**, por tudo.

Aos **meus pais** pelo incentivo em todos os momentos dessa minha caminhada.

À minha orientadora **Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi**, pela oportunidade e orientação. Agradeço também pela força, apoio e conselhos durante os 4 anos de convivência.

Ao Prof. Dr. **Jeff Th. De Hosson**, pela atenção, discussão técnica, simpatia, exemplo de profissionalismo, além de ceder espaço para desenvolvimento experimental em seu laboratório na Universidade de Groningen - Holanda.

Ao Prof. Dr. **Fernando Audebert**, pela atenção, e oportunidade de iniciar o desenvolvimento experimental em seu laboratório na Universidade de Buenos Aires - Argentina.

Ao pesquisador Dr. **Václav Ocelík**, por todos ensinamentos durante minha estadia na Universidade de Groningen.

Ao Dr. **Uazir de Oliveira**, o qual sempre foi muito atencioso e prestativo durante o período que trabalhamos juntos no Laboratório de Materiais da Universidade de Groningen.

À Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas.

À **Capes** e ao **CNPq**, pelas bolsas concedidas que permitiram o desenvolvimento do meu trabalho.

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

À amiga de Laboratório da UNICAMP: **Maria Aparecida Larosa**, pelas sugestões e discussões que contribuíram no desenvolvimento do meu trabalho, mas também pelo estímulo e apoio durante esse período de convívio.

Aos amigos de Laboratório da Universidade de Buenos Aires: **Marcela Pichipil, Silvia Rozenberg, Fabiana Saporiti, Horacio De Rosa, Mauricio Mhirdauí Peres e Hernán Svoboda** pelas sugestões e apoio durante o período de convívio.

Aos amigos de Laboratório da Universidade de Groningen: **Anton Sugonyako, Alexander Fedorov, Emiel Amsterdam, Geert ten Brink, Ramanathaswamy Pandian,**

Sriram Venkatesan, Yutao Pei, George Palasantzas, Willem Vellinga, Damiano Galvan, Pim van den Dool, Dave Matthews, David Vainshtein, Bart Kooi, Alessio Morelli pelas diversas apresentações concedidas e discussões que contribuíram no desenvolvimento do meu trabalho, como também o apoio durante o período de convívio.

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

Aos amigos pesquisadores do GPS (Grupo de Pesquisa em Solidificação): **Eduardo Spinelli, Noé Cheung, Wislei Osório e Kleber da Cruz.**

Aos Professores **Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Pedro de Lima Neto, Hélio Cordeiro de Miranda, Marcelo Ferreira Motta e Sérgio Souto Maior Tavares**, que sempre me incentivaram para seguir a carreira acadêmica após a graduação.

As amigas, **Maria Loffredo e Danielle Quemel**, que sempre tornaram a minha estadia em Campinas algo prazeroso.

Aos amigos de pensionato, **Dedé, Bee, Leo, André, Luís, Dedezinho, Pablo, Carlão e Lucas**, pelos bons momentos vividos juntos.

A **Sulzer Brasil S.A. - Fundinox Division** em especial ao Engenheiro **Dr. Marcelo Martins**, pela doação das ligas utilizadas.

A **Gerdau Aços Longos S/A** em especial ao Gerente da área de Tecnologia de Gestão e Qualidade da USIBA – **João Roberto Bestlé Pereira**, pela flexibilidade concedida durante o término desse trabalho e a oportunidade de iniciar um novo desafio na minha vida profissional.

Muito Obrigado!!!

Família é a base que fortalece você a conquistas! Essa vitória é nossa!

Resumo

Do NASCIMENTO, Alex Maia, Obtenção por Tratamento a Laser e Caracterização de Compósito Superficial em Aços Inoxidáveis Duplex Fundidos, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 123 p. Tese de Doutorado.

Neste trabalho estudaram-se as relações de orientação entre a austenita e ferrita de três aços inoxidáveis duplex fundidos, ASTM A890 1A, 3A e 6A, na condição solubilizada. Logo após, tratamentos superficiais de refusão a laser simples (RL) e com injeção simultânea de partículas cerâmicas (RLI) foram realizados sobre as ligas. As mudanças microestruturais e os efeitos dos tratamentos sobre as propriedades de dureza, resistência ao desgaste e à corrosão das ligas foram analisadas. As mudanças microestruturais foram caracterizadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura com detectores de EDAX e EBSD acoplados, difração de raios-X e microdureza Vickers. Realizaram-se ensaios de desgaste do tipo pino sobre disco sobre as três ligas, nas condições superficiais: inicial, RL e RLI. A análise do comportamento corrosivo das ligas, antes e após os tratamentos a laser, foi realizada usando-se ensaios de polarização em solução de 0,5M de H_2SO_4 + 0,5M de NaCl na temperatura ambiente. Os resultados obtidos mostraram que as ligas na condição inicial apresentaram a existência de relações de orientação preferenciais entre a austenita e a ferrita, próxima aos modelos teóricos de Greninger-Troiano, Kurdjumov-Sachs e Bain. As superfícies tratadas por laser, apresentaram mudanças microestruturais significativas, as quais produziram durezas e resistências ao desgaste superiores as da condição inicial, e com a manutenção da elevada resistência à corrosão típica dos aços inoxidáveis duplex.

Palavras Chave

- Aços Inoxidáveis Duplex Fundidos, Tratamento Superficial a Laser, Desgaste e Corrosão.

Abstract

NASCIMENTO, Alex Maia, *Obtaining by Laser Treatment and Characterization of Surface Composite on Cast Duplex Stainless Steels*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 123 p. Tese de Doutorado.

In this work was studied the orientation relations between austenite and ferrite in three cast duplex stainless steels, ASTM A890 1A, 3A, 6A on solution treatment. After that, simple laser surface remelting (LR) and laser melt injection (LMI) treatments were carried out on the alloys. The microstructural changes and the effects of laser treatments on hardness, wear resistance and corrosion resistance properties were analyzed. The microstructural changes were investigated by means of optical microscopy, scanning electron microscopy with integrated EDS and EBSD systems, X-ray diffraction and Vickers microhardness. The wear properties were measured by pin-on-disc tests on the three alloys in all different conditions : initial, LR and LMI. In order to analyze the corrosive behavior of the alloys before and after the treatments, polarization tests were carried out in the 0,5M de H₂SO₄ + 0,5M de NaCl solution at room temperature. The results obtained showed that the austenite and ferrite of alloys in the initial condition have orientation relations close to Greninger-Troiano, Kurdjumov-Sachs and Bain theoretical models. However, the laser treated surfaces showed accentuated microstructural changes and the microhardness and wear resistance were increased in comparing with the wear of the substrate. The three alloys in all conditions showed an excellent corrosion resistance what it is typical for the duplex stainless steels.

Key Words

Cast Duplex Stainless Steel, Laser Surface Treatment, Wear and Corrosion.

Índice

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xix
Nomenclatura	xx
1. Introdução	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Objetivos	3
2. Laseres em Engenharia de Superfície	4
2.1 Histórico	4
2.2 Considerações gerais	4
2.3 Refusão a Laser - RL	7
2.4 Refusão a Laser com Injeção de Partículas - RLI	9
3. Aços Inoxidáveis Duplex Fundidos	12
3.1 Histórico	12
3.2 Considerações gerais	12
3.3 Modos de Solidificação	14
3.4 Influência das Condições de Resfriamento	19
3.5 Microestrutura após Fundição e Tratamento Térmico de Solubilização	20
3.6 Fases Precipitadas nos Aços Inoxidáveis Duplex	21
3.7 Relações de Orientação em Aços Inoxidáveis Duplex	26
4. Desgaste	29
4.1 Considerações gerais	29
4.2 Mecanismos de desgaste	30
4.3 Segunda fase no mecanismo de desgaste	34
4.4 Desgaste em aços inoxidáveis	35
5. Corrosão em Aços Inoxidáveis	37

5.1	Considerações gerais	37
5.2	Tipos de corrosão em aços inoxidáveis	38
5.3	Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex	42
6.	Materiais e Métodos	44
6.1	Materiais	44
6.2	Métodos	45
6.2.1	Tratamentos superficiais a laser	45
6.2.2	Microscopia ótica	47
6.2.3	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	48
6.2.4	Microdureza Vickers	48
6.2.5	Difração de raios-X	49
6.2.6	EBSD	50
6.2.7	Ensaio de desgaste – pino sobre o disco	55
6.2.8	Ensaio eletroquímico de corrosão	57
7.	Resultados e Discussão	60
7.1	Caracterização Microestrutural das ligas na condição inicial	60
7.2	Caracterização Microestrutural das ligas após RL	70
7.3	Caracterização Microestrutural das ligas após RLI	74
7.4	Resistência ao Desgaste	82
7.4.1	Análise dos fragmentos após os ensaios de desgaste	89
7.4.2	Análise das superfícies após os ensaios de desgaste	92
7.5	Resistência à Corrosão	95
7.5.1	Condição Inicial	95
7.5.2	Condição RL	99
7.5.3	Condição RLI	102
8.	Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros	106
8.1	Conclusões	106
8.2	Sugestões para trabalhos futuros	107
	Referências Bibliográficas	108

Lista de Figuras

2.1	Características da absorvidade de diferentes materiais como função do comprimento de onda. Os comprimentos de onda dos lasers CO ₂ e Nd:YAG estão ilustrados. [adaptado de Koh, 2005]	6
2.2	Esquema do processo de refusão superficial a laser [adaptado de Steen, 1986]	8
2.3	Esquema do processo RLI. Ilustrando o fluxo de partículas atrás do feixe do laser [adaptado de Pei et al., 2002]	9
2.4	Dimensões da poça fundida e o gradiente de temperatura - obtidos por análise de elementos finitos para uma mesma potência de laser e velocidades (a) 0.6 m/min e (b) 0.9 m /min [adaptado de Pei et al., 2002]	10
2.5	Ilustração do posicionamento do fluxo de partículas durante o tratamento a laser (a) alinhado com o centro do feixe de laser, (b) alinhado com a parte traseira do feixe de laser [adaptado de Kloosterman, 1998]	11
3.1	Esquema de um corte vertical do diagrama de fase Fe-19%Cr-Ni, mostrando os modos de solidificação [Allan, 1995]	15
3.2	Diagrama ilustrando o modo de solidificação conforme velocidade de solidificação e razão Cr _{eq} /Ni _{eq} [adaptado de Lippold, 1994]	18
3.3	Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos aços inoxidáveis duplex [adaptado de Charles, 1994]	23
3.4	Modelo das figuras de pólo para as relações de orientação de K-S (acima) e N-W (abaixo) [Nolze e Geist, 2004]	28
5.1	Fotos ilustrando a corrosão por pites. (a) áreas pequenas atacadas na superfície, (b) as grandes profundidades alcançadas pelos pites, o que leva muitas vezes a catástrofes	39
5.2	Presença de corrosão sob tensão em tubos	40
5.3	Micrografias mostrando a corrosão intergranular, típica em aços inoxidáveis sensitizados	41

6.1	(a) Vista do equipamento a laser <i>Nd:YAG modelo Rofin Sinar CW 20</i> , mostrando o bico do laser inclinado 11° e o bocal de injeção de partículas 37° com relação à superfície normal e (b) o sistema de alimentação de partículas, <i>Sulzer Metco Twin 10C</i>	46
6.2	Raio do feixe do laser sobre o substrato em função da distância focal	46
6.3	Gráfico correlacionando a potência nominal da bomba do laser <i>versus</i> a potência de saída	47
6.4	Princípio da lei de Bragg [<i>adaptado de Cullity, 1978</i>]	49
6.5	(a) Princípio da técnica EBSD e (b) um exemplo de um padrão de Kikuchi obtido	51
6.6	Grade de varredura hexagonal (vermelha) ou retangular (azul) do feixe de elétrons em mapeamento de imagem orientada (OIM)	52
6.7	Representação esquemática do princípio de medição do mapeamento de imagem orientada (OIM)	52
6.8	Fração de certeza da medição pontual <i>versus</i> o Índice de confiabilidade	54
6.9	Máquina de ensaio de desgaste <i>CSM High-Temperature Tribometer</i>	55
6.10	Desenho esquemático do teste de desgaste pino-sobre-disco	56
6.11	Esquema de montagem do experimento de polarização cíclica	58
6.12	Curva típica de material susceptível a corrosão por pites	59
7.1	Micrografia ótica da liga 1A no estado inicial, mostrando as ilhas de austenita presentes na matriz ferrítica. Eletrólito: 40% de HNO ₃ em água destilada	60
7.2	A microestrutura da liga 3A analisada por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em MEV. a) Ilhas de austenita distribuídas na matriz ferrítica. b) e c) Típicos padrões de difração de EBSD da ferrita e da austenita, respectivamente	61
7.3	A microestrutura da liga 6A analisada por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em MEV, mostrando a distribuição de dendritas austeníticas em dois grosseiros grãos ferríticos	62
7.4	a) Imagem obtida por EBSD mostrando a parte selecionada do mapa de fases. b) Seleção de um grão ferrítico grosseiro da imagem obtida por EBSD. c) Orientação dos grãos austeníticos em relação a toda área varrida	63
7.5	a) Orientação dos grãos austeníticos em relação ao grão ferrítico base, b) Figura de pólo do grão ferrítico e c) Figura de pólo da austenita mostrando orientações preferenciais	64

7.6	Figuras de pólo adquiridas experimentalmente da fase austenita em relação a um grão ferrítico. a) liga 1A, b) liga 3 ^A e c) liga 6A	65
7.7	Intervalo e frequência do ângulo de desorientação entre as fases austenita e ferrita para a liga 1A na condição inicial	66
7.8	Mapa de imagem obtido por EBSD para a liga 1A, mostrando que 89,3% dos ângulos de desorientação dos contornos entre as fases austenita e ferrita estão presentes no intervalo de 42 a 46°	67
7.9	Verificação do erro inerente ao software nas medições de desorientação	68
7.10	Mapa de imagem obtido por EBSD para a liga 1A, mostrando que as porcentagens encontradas de cada modelo teórico com base nos intervalos dos ângulos de desorientação entre as fases austenita e ferrita. G-T = 42%, Bain = 23%, K-S = 15% e N-W = 6%	69
7.11	a) Micrografia ótica de uma poça fundida produzida por RL na liga 1A com uma potência de laser 1750 W e velocidade de varredura de 20 mm/s. b) Profundidade máxima das trilhas simples produzidas por RL como função da potência do laser e velocidade de varredura do feixe	70
7.12	OIM da microestrutura de refusão na área de duas trilhas sobrepostas na liga 1A. a) Mapa de fase mostra o domínio da fase ferrita (fase vermelha) na zona fundida enquanto no substrato ambas as fases estão igualmente presentes. b) Figura de pólo inversa da mesma área mostra a orientação dos grãos ferríticos detectados	71
7.13	Comparação dos difratogramas medidos antes e após RL para os três aços inoxidáveis duplex do presente estudo. As posições dos principais picos de raios-X para as fases austenita e ferrita conforme as fichas da base de dados JCPDS estão ilustrados	72
7.14	Perfis de microdureza medidos em seções transversais perpendiculares das trilhas simples realizadas com diferentes parâmetros de processamento sobre a liga 3A. Cada ponto mostra o valor médio de três indentações realizadas na mesma profundidade. A primeira medida foi realizada a 50 µm da superfície. A linha vertical ilustra a posição de interface entre a zona refundida e o substrato	73
7.15	a) Micrografia por MEV das partículas WC. b) Micrografia por microscopia ótica da	75

	seção transversal perpendicular a três trilhas sobrepostas com partículas injetadas. O contraste para as partículas WC foi conseguido através do uso de um software de manipulação de imagem para estimar a fração volumétrica das partículas injetadas	
7.16	Perfis de microdureza medidos em seções transversais perpendiculares de trilhas com partículas WC injetadas nos três aços inoxidáveis duplex. Durante as medições uma indentação direta em partículas WC foi evitada para caracterizar somente a dureza da matriz entre as partículas. Cada ponto mostra o valor médio de três indentações realizadas na mesma profundidade. A primeira medida foi realizada a 50 μm da superfície. A linha vertical ilustra a posição de interface entre a zona refundida e o substrato	76
7.17	Comparação dos difratogramas medidos após RLI para os três aços inoxidáveis duplex do presente estudo. Para comparação o difratogramas medido para as partículas de WC puras é também ilustrado	77
7.18	Análises por OIM da zona de reação entre as partículas e a matriz refundida. a) Foto da qualidade de imagem; b) Mapeamento do contraste de fase; c) Figuras de pólo inversa para as orientações dos grãos de austenita, ferrita e WC	78
7.19	Análises das relações de orientação entre os grãos da partícula WC e a fase W_2C detectada nas extremidades das partículas WC “frias”. a) Uma representação gráfica da relação de orientação cristalográfica entre os grãos das partículas WC e das pequenas ilhas da fase W_2C presentes na vizinhança e indexadas como: Trig. ($P\bar{3}m1$) $a=2.98$ e $c=4.7$, b) Padrão de Kikuchi indexado da fase WC e c) padrão de Kikuchi indexado da fase W_2C	79
7.20	Três zonas distintas próximas à partícula WC “quente” observada por MEV	80
7.21	Coefficiente de atrito e profundidade versus número de ciclos para a liga 3A na condição inicial. Até 2000 ciclos a taxa de desgaste não é bem definida devido às impurezas e óxidos. Depois disso, a taxa de desgaste aproxima-se de uma constante	82
7.22	Micrografia por MEV da liga 1A na condição inicial após o ensaio de desgaste ilustrando a região desgastada, direção de desgaste, deformação plástica nas extremidades e a região não-desgastada	83

7.23	Curvas dos coeficientes de atrito medidos durante os ensaios de desgaste realizados com uma velocidade de deslizamento de 20 cm/s e carregamento de 5 N. a) Coeficientes de atrito da liga 1A deslizando contra um pino de aço rápido nas condições: inicial, RL e RLI para as trilhas externas. b) Coeficientes de atrito das ligas na condição RLI para as trilhas internas	84
7.24	Taxa de desgaste das ligas 1A, 3A e 6A nas condições: iniciais, RL e RLI, calculados pelo método da inclinação	85
7.25	a) Porcentagem do oxigênio sobre as superfícies desgastadas das três ligas para todas as condições. As condições 1A_RLI, 3A_RLI e 6A_RLI apresentaram as maiores concentrações de oxigênio, b) mapa de EDAX da amostra 1A_S e c) mapa de EDAX da amostra 1A_RLI	86
7.26	a) Foto por microscopia confocal da superfície desgastada da liga 3A na condição inicial. b) Perfil da região testada mostrando a rugosidade depois do teste de desgaste	87
7.27	a) Perfis por microscopia confocal das superfícies desgastadas da liga 3A nas três condições: inicial, RL e RLI. b) Taxa de desgaste da liga 6A nas três condições medido pelo método confocal	88
7.28	a) Fragmentos, na forma de óxidos, obtidos após os ensaios de desgaste sobre a liga 1A na condição RLI para a trilha interna. b) Fragmentos, partículas metálicas e óxidos (misto), obtidos após os ensaios de desgaste sobre a liga 1A na condição RLI para a trilha externa	90
7.29	a) Micrografia, obtida por MEV, mostrando os fragmentos com formatos de fitas em espiral obtidos após os ensaios de desgaste para a liga 6A na condição RL. b) Micrografia dos fragmentos metálicos coletados da liga 6A na condição inicial mostrando a presença de uma pequena quantidade de óxido	91
7.30	a) Micrografia da superfície da liga 3A na condição inicial após o ensaio de desgaste. b) Micrografia da superfície da liga 3A na condição RLI após o ensaio de desgaste, mostrando a maior presença de óxidos e ranhuras mais intensas	92
7.31	Micrografia obtida em MEV por elétrons retroespalhados ilustrando a presença de dois tipos de óxidos sobre a superfície desgastada: Fe_3O_4 e $\alpha-Fe_2O_3$	93

7.32	Micrografia em MEV mostrando o mecanismo de fratura intergranular das partículas WC multi-grãos durante processo	94
7.33	Micrografia em MEV ilustrando a presença de bandas de cisalhamento nas partículas, o que indica a boa plasticidade dos grãos de WC	95
7.34	Curvas de polarização das ligas na condição inicial levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 0,5M de H ₂ SO ₄ + 0,5M de NaCl, na temperatura ambiente. a) liga 1A, b) liga 3A e c) liga 6A	97
7.35	Curvas de polarização obtidas durante ensaios potenciodinâmico, na varredura anódica, das ligas 1A (preto), 3A (azul) e 6A (vermelho) na condição inicial em: a) escala linear e b) escala logarítmica	98
7.36	Micrografias óticas das ligas na condição inicial após realização do ensaio de polarização em varredura anódica: a) liga 1A e b) liga 3A apresentando pites menores, e c) liga 6A mostrando pites de tamanhos maiores em algumas interfaces austenita/ferrita	99
7.37	Curvas de polarização das ligas, (a) 3A e (b) 6A, na condição RL levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 0,5M de H ₂ SO ₄ + 0,5M de NaCl, na temperatura ambiente	100
7.38	Curvas de polarização obtidas durante ensaios potenciodinâmico, na varredura anódica, das ligas 1A (preto), 3A (azul) e 6A (vermelho) na condição RL em: a) escala linear e b) escala logarítmica	101
7.39	Micrografias óticas das ligas (a) 1A e (b) 6A na condição RL após realização do ensaio de polarização em varredura anódica	101
7.40	Curvas de polarização das ligas, (a) 1A e (b) 3A, na condição RLI levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 0,5M de H ₂ SO ₄ + 0,5M de NaCl, na temperatura ambiente	103
7.41	Curvas de polarização obtidas durante ensaios potenciodinâmico, na varredura anódica, das ligas 1A (preto), 3A (azul) e 6A (vermelho) na condição RLI em: a) escalar linear e b) escala logarítmica	103
7.42	Micrografias óticas da liga 6A na condição RLI após realização do ensaio de polarização em varredura anódica: a) superfície não atacada e b) superfície atacada com 40% de HNO ₃ em água destilada	104

7.43 a) Curvas de polarização obtidas durante ensaios potenciodinâmico, na varredura anódica, das ligas 1A (preto), 3A (azul) e 6A (vermelho) em todas as condições: inicial (linhas sólidas), RL (linhas pontilhadas) e RLI (linhas traço-ponto), b) Potenciais de ruptura da película de óxido da superfície para as três ligas nas três diferentes condições analisadas 105

Lista de Tabelas

3.1	Composições químicas típicas de alguns aços inoxidáveis duplex fundidos [<i>ASTM A995, 1999</i>]	13
3.2	Valores das constantes das expressões de níquel equivalente (A a E) e cromo equivalente (F a L) apresentadas por diferentes autores	16
3.3	Modos de solidificação para aços inoxidáveis austeníticos para diferentes valores do coeficiente Cr_{eq}/Ni_{eq} obtidos por alguns autores	18
3.4	Fases observadas nos Aços Inoxidáveis Duplex [<i>Vitek et al., 1986</i>]	22
3.5	Relações de orientação entre γ e α [<i>adaptado de He et al., 2005 e He et al., 2006</i>]	27
6.1	Composição química dos materiais utilizados e os valores de PRE e da razão Cr_{eq}/Ni_{eq}	45
6.2	Parâmetros do ensaio de difração de raios-x	50
6.3	Faixa de parâmetros disponíveis na máquina usada no teste de desgaste	55
6.4	Solução utilizada nos ensaios de polarização	57
6.5	Amostras para ensaios eletroquímicos	58
7.1	Intervalos de ângulos de desorientação associado às relações de orientação	68
7.2	Valor de ferro e tungstênio (em peso) detectado por EDAX dentro da partícula WC e as três zonas identificadas na Figura (5.11)	80

Nomenclatura

Letras Latinas

G – gradiente de temperatura	[K/m]
R – velocidade de avanço da interface sólido/líquido	[m/s]
s – velocidade de varredura	[mm/s]
P – potência do laser	[W]
i – densidade de corrente	[A/cm ²]
E – potencial	[V]

Letras Gregas

α – ferrita
γ – austenita
σ – fase sigma

Siglas

AISI – American Iron and Steel Institute
AOD - Argon Oxygen Decarburization
ASTM – American Society for Testing and Materials
CD – Compact Disk
CMM – Compósito de Matriz Metálica
CNC – Comando Numérico Computadorizado
CVD – Chemical Vapor Deposition
DEMA - Departamento de Engenharia de Materiais
EBSD – Electron Back-Scattering Diffraction
ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado
EDAX – Energy Dispersive x-Ray Analysis
HV – Hardness Vickers
G-T – Greninger-Troiano
IC – Índice de Confiabilidade
JCPDS - Joint Committee for Powder Diffraction Studies
K-S – Kurdjumov-Sachs
LOSER – Light Oscillation by Stimulated Emission of Radiation
LASER – Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
MEV – Microscópio(ia) eletrônico(a) de varredura
MET - Microscópio(ia) eletrônico(a) de transmissão
MO – Microscópio(ia) óptico(a)

Nd:YAG – Neodymium-doped yttrium aluminium garnet
N-W – Nishiyama-Wassermann
OIM – Oriented Image Mapping
PRE– Pitting Resistance Equivalent
PVD– Physical Vapor Deposition
RL– Refusão a Laser
RLI– Refusão a Laser com Injeção simultânea de partículas cerâmicas
TCST – Trincamento por corrosão-sob-tensão
TEM – Transverse Electromagnetic Mode
TTT – Temperatura Tempo Transformação

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

Reporta-se que os primeiros aços inoxidáveis duplex, nas formas de peças fundidas ou trabalhadas, foram desenvolvidos na década de 1930. Porém, devido à problemas metalúrgicos e de processamento, somente após 1970, com a utilização da técnica de refino AOD (Argon-Oxygen-Decarburization) combinado com a maior capacidade de análise química no processo de fundição, tais aços passaram a ser fabricados em grande escala [*Charles, 1991*].

Atualmente, os aços inoxidáveis duplex são considerados aços industriais, com aplicações nas indústrias de papel e celulose, química, petroquímica, transporte e naval. Os ambientes severos de operação, encontrados muitas vezes nessas indústrias, criam grandes desafios no desenvolvimento de materiais resistentes [*Gunn, 1997*]. Mecanismos de degradação como erosão, corrosão e/ou desgaste são predominantes em componentes como bombas, assentos e guias de válvulas. Em particular, as ligas fundidas são freqüentemente usadas em bombas e válvulas em uma variedade de aplicações, onde falhas de serviços inesperadas podem resultar em problemas operacionais significativos e caros [*Martins et al., 2006*].

Os aços inoxidáveis duplex são ligas austeno-ferríticas, e ambas as fases estão presentes em quantidades significativas. Essas ligas possuem excelente resistência à corrosão, porém com relação a algumas propriedades de superfície: dureza e resistência ao desgaste, ainda deixam a desejar [*Gunn, 1997*].

O campo de engenharia de superfície tem crescido a cada ano, devido à importância da superfície na eficiência de um componente de engenharia. Componentes estruturais podem falhar por fadiga, corrosão, desgaste, entre outros mecanismos, porém em uma grande parte, as falhas

são afetadas e iniciadas na superfície. A criação de uma camada superficial adequada é uma excelente alternativa quando se deseja conferir à superfície características específicas que não são intrínsecas ao metal base [*De Hosson, 2001*].

A criação de uma camada superficial de compósito em um substrato que possua boa resistência à corrosão, e que não apresente uma boa dureza e resistência ao desgaste torna-se interessante para aplicações industriais. A função da camada superficial de compósito seria reduzir o desgaste e a perda de material por abrasão, impacto, erosão, cavitação ou qualquer outra deterioração por atrito, mantendo-se a boa resistência à corrosão da liga. De acordo com alguns autores [*Crook e Farmer, 1992; Davis, 1993*], o endurecimento superficial é muito utilizado para controlar a combinação desgaste/corrosão.

Diversas técnicas são utilizadas atualmente com a finalidade de se conseguir melhorias nas propriedades superficiais dos diversos tipos de materiais. A escolha da técnica muitas vezes está relacionada ao tipo de carregamento e espessura necessária da superfície; Em baixos carregamentos e pequenas espessuras, técnicas como PVD (Physical Vapor Deposition) e CVD (Chemical Vapor Deposition) são mais usuais. Quando o componente está submetido a altos carregamentos, uma camada dura com espessura maior é requerida, podendo essa ser obtida por meios de aspersão térmica e processamento a laser. Com essas últimas técnicas pode-se produzir camadas superficiais até milimétricas [*Vreeling, 2001*].

No presente trabalho faremos uso das técnicas de refusão a laser (**RL**) e de refusão a laser com injeção simultânea de partículas cerâmicas (**RLI**) em três aços inoxidáveis duplex (ASTM A890 1A, 3A e 6A), visando à obtenção de uma camada de compósito superficial com elevada dureza, resistência ao desgaste e à corrosão. A escolha dessas ligas visa cobrir a gama dos diferentes tipos de aços inoxidáveis duplex existentes. A liga 1A representa os duplex livres de nitrogênio, a liga 3A os com nitrogênio e a liga 6A os superduplex.

O trabalho inicia-se com uma revisão da literatura que é apresentada nos capítulos 2, 3, 4 e 5. No capítulo 2, aborda-se sobre o laser na engenharia de superfície dando ênfase aos processos: RL e RLI, os quais são os processos utilizados no nosso estudo. No capítulo 3 são apresentados os aços inoxidáveis duplex, suas propriedades mecânicas, modos de solidificação, precipitações de segundas fases e modelos teóricos de relações de orientação entre γ e α . No capítulo 4, apresenta-se uma descrição sobre os tipos de desgaste e seus mecanismos. Já o capítulo 5 aborda o tópico: corrosão nos aços inoxidáveis duplex. A metodologia usada para obtenção dos resultados é apresentada no capítulo 6. Os resultados obtidos nas análises são apresentados e discutidos no capítulo 7. No capítulo 8 são apresentadas as conclusões acerca do trabalho desenvolvido e, finalizando, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

1.2 Objetivos

- Obtenção de uma camada de compósito superficial com elevada dureza, resistência ao desgaste e à corrosão através do processo RLI em aços inoxidáveis duplex fundidos ASTM A890 1A, 3A e 6A.

Para tanto se realizou:

- Caracterização microestrutural das ligas:
 - Na condição inicial, verificando as relações de orientação existentes entre as fases austenita e ferrita;
 - Na condição de RL, verificando o modo de solidificação preferencial das ligas, bem como o modo de crescimento dos grãos e as fases presentes;
 - Na camada de compósito matriz metálica “WC_p/aço inoxidável duplex”, verificando o volume de partículas injetadas, as novas fases formadas pelas reações químicas entre matriz e partícula.
- Estudo comparativo entre as propriedades: dureza, desgaste e corrosão, nas condições: iniciais (substratos), RL e nas camadas de compósito criadas por RLI.

Capítulo 2

Laseres em Engenharia de Superfície

2.1 Histórico

Em 1916, Albert Einstein lançou os fundamentos para a invenção do laser, o maser, a partir da lei de Max Planck [*Einstein, 1917*]. A teoria ficou esquecida até o final da Segunda Guerra Mundial. Em 1953, Charles Hard Townes, James P. Gordon e Herbert J. Zeiger produziram o primeiro maser, um dispositivo similar ao laser, mas que produzia microondas em vez de luz visível. O maser de Townes não tinha capacidade de emitir as ondas de forma contínua. Nikolai Basov e Aleksander Prokhorov da União Soviética trabalharam de forma independente em um oscilador quantum e resolveram o problema da emissão contínua utilizando duas fontes de energia com níveis diferentes. Por esse trabalho Townes ganhou o Prêmio Nobel de 1964, juntamente com Aleksandr Prokhorov e N. Basov. Graças ao pioneirismo de Townes, em 1960 Theodore Maiman, construiu o primeiro *maser* ótico. Maiman sugeriu o nome "Loser" ("Light Oscillation by Stimulated Emission of Radiation"), mas "loser" significa "perdedor" e o nome foi trocado por "laser" ("Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation"), que é usado até os dias atuais [*Maiman, 1960; Maiman, 1967*].

2.2 Considerações gerais

Laser é um dispositivo que produz radiação eletromagnética com capacidade de dirigir uma considerável quantidade de energia sobre uma superfície muito pequena, ou seja, de aplicar pontualmente densidades de fluxo ou de potência extremamente elevadas, compreendidas entre 10^4 watts/cm² e 10^6 watts/cm² (para os laseres de CO₂), sobre uma pequena região localizada da superfície a ser trabalhada. Graças à sua coerência, que se manifesta por uma propagação monocromática acompanhada de uma colimação quase perfeita, é que os feixes de laser podem

ser focalizados, por meio de lentes ou de espelhos, sobre escalas espaciais muito pequenas. Em seguida, a fração absorvida dessa energia eletromagnética é rapidamente convertida em energia térmica no próprio interior do material. Conforme as características do material e o período de interação entre esse material e o feixe, pode-se provocar uma transformação termomecânica do material num tempo muito curto e até atingir o ponto de fusão ou até mesmo a temperatura de vaporização [Smith e Sorokin, 1966].

Atualmente, os lasers têm numerosas aplicações nas mais diferentes áreas, por exemplo: computação, comunicação, medicina, produtos consumíveis (CD's) e relevante para esta tese, engenharia de superfície.

Diferentes tipos de lasers têm sido desenvolvidos para a indústria de processamento de materiais. A radiação do laser é usada para aquecer ou fundir o substrato localizadamente. Os lasers mais comuns usados no processamento de materiais são os - CO₂ e Nd-YAG [Beyer et al., 1994].

O primeiro tipo, CO₂, é de onda contínua com a potência máxima na faixa dos kilo-Watts (kW). Este laser contém uma mistura de três gases – nitrogênio, hélio e dióxido de carbono. O comprimento de onda é de 10,6 μm e sua eficiência em torno de 10%, o que é relativamente alto em comparação com muitos dos demais tipos de lasers [Henry et al., 1987].

O segundo tipo, Nd:YAG, somente recentemente atingiu potências na faixa dos kilo-Watts. Esse tipo de laser é de estado sólido. O elemento ativo Nd³⁺ produz um comprimento de onda de 1,06 μm. Com esse comprimento de onda, é possível transportar o feixe por meio de fibras óticas. Em princípio o laser Nd:YAG opera no modo pulsado, mas uma aproximação com o modo contínuo pode ser conseguida usando altas frequências. A principal desvantagem desse tipo de laser é sua eficiência que gira em torno de 2-3% [Kloosterman, 1998].

Até recentemente, somente o laser CO₂ era utilizado para realização de tratamentos superficiais como: têmpera (*laser hardening*), refusão (*laser remelting*), formação de liga (*laser alloying*), deposição a laser (*laser cladding*). Mas com o aumento de potência e aproximação do

modo contínuo por parte dos lasers Nd:YAG, essas modificações superficiais deixaram de ser exclusividades dos lasers CO₂ [Mazumder et al., 1996]

Na indústria, existe uma tendência de substituição dos lasers do tipo CO₂ por lasers da nova geração de Nd:YAG. Os últimos possuem como aliado crucial, a capacidade de serem transportados por fibras óticas flexíveis. Além do que, para metais a absorção da radiação do laser é muito maior no caso do laser Nd:YAG, que compensa a sua baixa eficiência.

A Figura (2.1) mostra a absorptividade de diferentes materiais como função do comprimento de onda. Os comprimentos de onda do laser CO₂ e Nd:YAG estão indicados. Como pode ser visto, os lasers com menores comprimentos de onda (neste caso: Nd:YAG) são mais apropriados ao processamento de metais. Devido a isso, um laser Nd:YAG da nova geração será utilizado no presente trabalho.

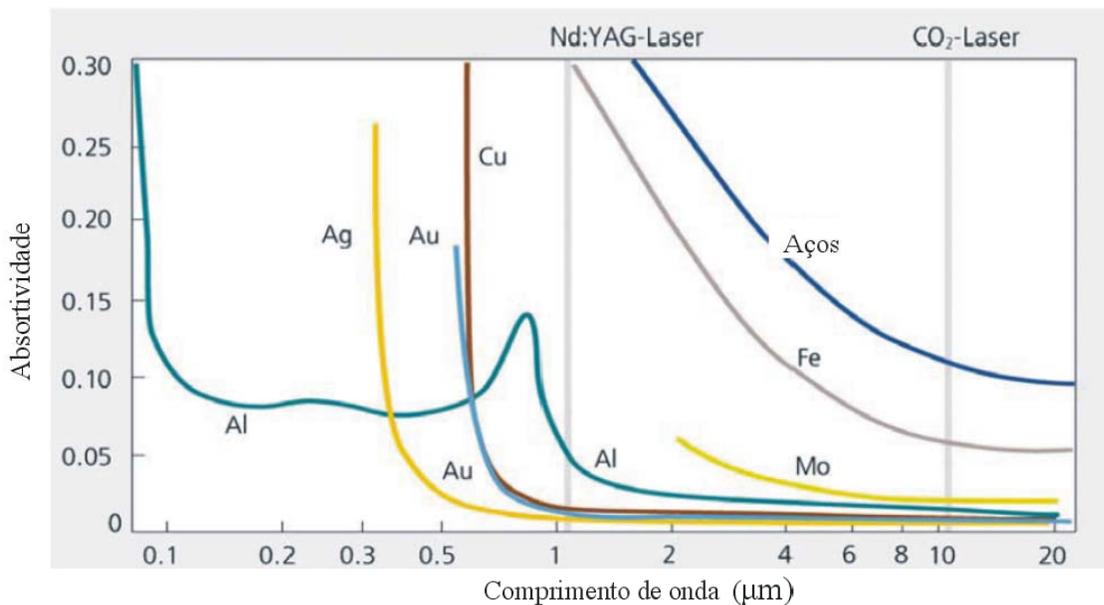


Fig. 2.1 – Características da absorptividade de diferentes materiais como função do comprimento de onda. Os comprimentos de onda dos lasers CO₂ e Nd:YAG estão ilustrados [adaptado de Koh, 2005].

As aplicações e a eficiência de tratamentos de superfície a laser dependem dos parâmetros de processamento. Estes podem ser classificados em independentes e dependentes. As variáveis independentes de processo são o comprimento de onda do feixe de laser, a sua potência, o

tamanho e forma do feixe, o foco, a velocidade de translação do substrato em relação ao feixe de laser e a distribuição de energia local do feixe de laser (refletividade/ absorvibilidade). No caso do tratamento de refusão com injeção simultânea de partículas cerâmicas, existem ainda como variáveis independentes: a taxa de alimentação de pó, a granulometria do pó, o tipo e quantidade do gás de proteção e transporte, e a geometria e posição do bico de aspersão. As variáveis de processo dependentes que são controladas pelas condições de processamento anteriores são o tempo de interação e a taxa de resfriamento, que por sua vez, irão determinar a espessura do revestimento, a microestrutura obtida, a possibilidade de formação de trincas e poros e a rugosidade da superfície. Assim, é necessária a correta adequação de tais parâmetros para obter as propriedades desejadas [*Lugscheider et al., 1992; Singh 1993*].

No presente trabalho foi dado ênfase ao tratamento RL e RLI em três aços inoxidáveis duplex fundidos. Os dois tipos de processamento, RL e RLI são explicados e diferenciados a seguir.

2.3 Refusão a laser - RL

RL é uma técnica onde o feixe aquece a superfície do material a uma temperatura superior à temperatura de fusão, e abaixo da temperatura de ebulição do mesmo, originando uma poça líquida nessa região. Este processo é seguido por uma solidificação rápida podendo resultar em microestruturas muito refinadas e homogêneas e, como consequência, modificar propriedades como dureza, resistência à corrosão e ao desgaste devido à dissolução de precipitados, refino de grãos e precipitação de fases fora do equilíbrio [*Burakowski et al., 1999; Pan et al, 1998*]. A Figura (2.2) ilustra o processo de refusão a laser.

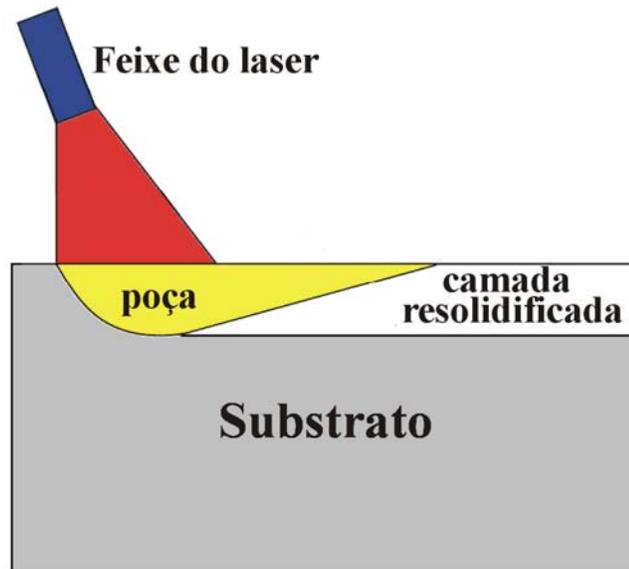


Fig. 2.2 – Esquema do processo de refusão superficial a laser [*adaptado de Steen, 1986*].

É importante compreender que a camada fundida sofre diferentes taxas de resfriamento a diferentes profundidades durante a solidificação, devido às características de transferência de calor do substrato e do ambiente que o circunda. A taxa de resfriamento está diretamente relacionada à taxa de dissipação do calor absorvido. No caso do tratamento RL, o calor absorvido é função da densidade de potência, da velocidade de varredura e da capacidade de absorção do substrato ou da superfície tratada [*Akgün et al., 1995*].

A modificação microestrutural obtida na solidificação, após o tratamento a laser, depende de vários parâmetros, mas principalmente da velocidade de solidificação, dos gradientes térmicos envolvidos e da composição química do material. Várias microestruturas podem ser obtidas ao se variar a potência e a velocidade de varredura do feixe de laser [*Ierardi et al., 1999*].

Variações locais na velocidade de solidificação podem ser determinadas a partir da orientação da microestrutura ou pelo formato da poça líquida. A microestrutura, no caso de crescimento colunar, tem orientação paralela ao fluxo de calor [*Kurz, 1986*].

2.4 Refusão a Laser com Injeção de partículas - RLI

RLI é uma técnica que tem como objetivo a criação de uma camada de compósito de matriz metálica (CMM) na superfície do substrato. O feixe de laser funde o substrato localmente como no processo de refusão, enquanto simultaneamente partículas de material adicional (usualmente cerâmicas) são injetadas. Essas partículas são aprisionadas quando a poça fundida rapidamente resolidifica depois da passagem do feixe de laser. O contato entre o feixe do laser e o material adicionado no processo RLI é limitado somente até o nível necessário para formar uma interface com ligação resistente entre as partículas cerâmicas e a matriz metálica [Kloosterman *et al.*, 1998; Vreeling *et al.*, 2002].

A situação ideal está ilustrada na Figura (2.3), onde se pode observar que as partículas não interagem com o feixe de laser, sendo injetadas justamente atrás do feixe, dessa forma as partículas penetram até certas profundidades e também se evita reações em altas temperaturas entre as partículas e a poça fundida.

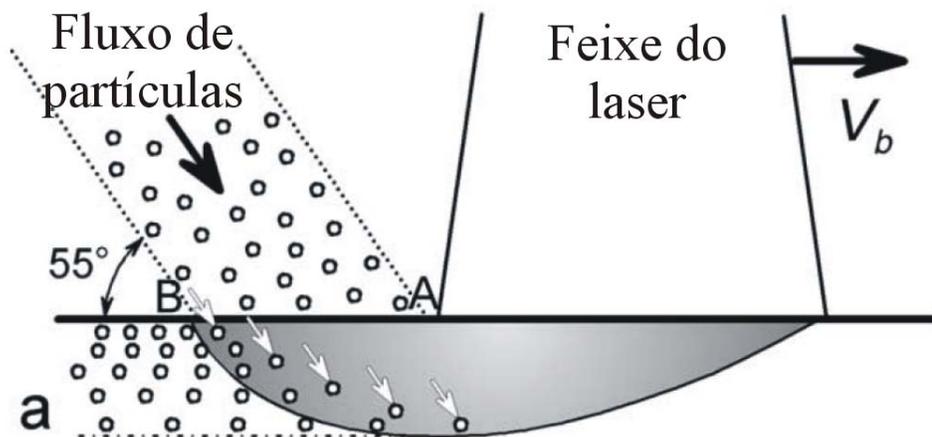


Fig 2.3 – Esquema do processo RLI. Ilustrando o fluxo de partículas atrás do feixe do laser [adaptado de Pei *et al.*, 2002].

Um bocal especial para injeção das partículas foi desenvolvido por Volz *et al.* [Volz *et al.*, 1997] para processos de soldagem e revestimento a laser, o qual satisfaz todas as demandas de um processo de injeção estável. O bocal possui um fluxo co-axial de gás de proteção (Ar) não

somente para proteção da poça fundida com relação à atmosfera, mas também para simultaneamente focalizar o fluxo de partículas. Um fluxo de partículas estável é essencial para controle do processo de injeção e obtenção de uma distribuição homogênea de partículas injetadas ao longo da trilha [Vreeling *et al.*, 2000].

O ponto chave para o sucesso na realização das condições de injeção é aumentar a parte traseira da poça fundida, o que produzirá o espaço necessário para injeção das partículas sem que as mesmas não interajam com o feixe. Isto é conseguido com utilização de velocidades de varredura do feixe relativamente altas em combinação com potências de laser apropriadas, conforme descrito por Pei *et al.*, 2002 [Pei *et al.*, 2002]. A Figura (2.4) busca ilustrar esse efeito, onde um aumento de 50% na velocidade de varredura produz um aumento superior a 100% da parte traseira da poça fundida.

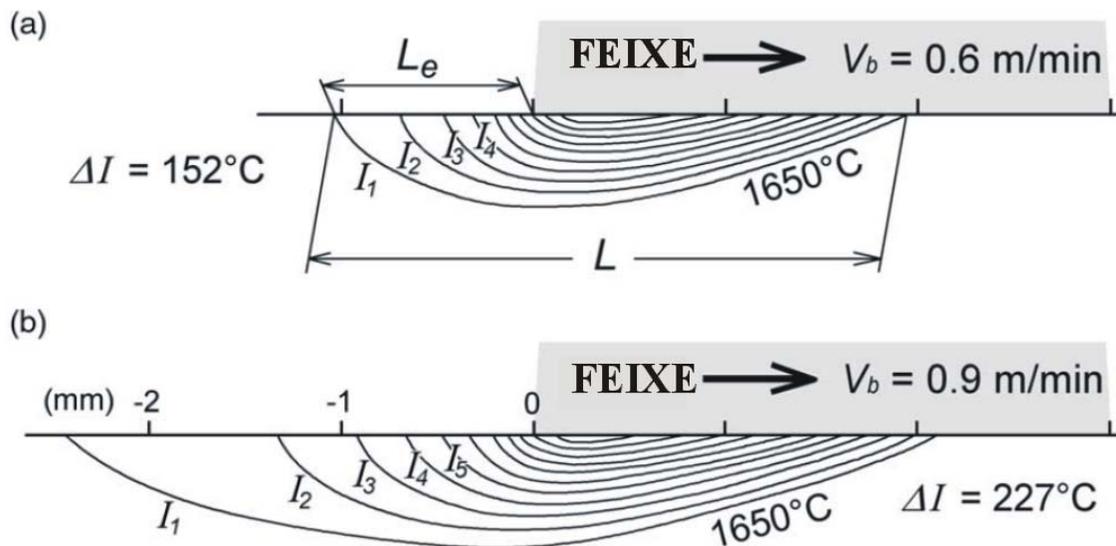


Fig. 2.4 – Dimensões da poça fundida e o gradiente de temperatura na liga de Ti6Al4V - obtidos por análise de elementos finitos para uma mesma potência de laser e velocidades (a) 0.6 m/min e (b) 0.9 m/min [adaptado de Pei *et al.*, 2002].

A microestrutura resultante é determinada por muitos parâmetros: posicionamento do feixe de partículas, tamanho da partícula, velocidade da partícula e a quantidade de partículas injetadas dentro da poça fundida [Ocelík *et al.*, 2001].

Na realidade muitas vezes, como ilustrado na Figura (2.5), todas ou algumas partículas entram em contato com o feixe do laser - situação (a) e (b) - respectivamente, o que ocasiona uma fusão superficial das mesmas; Como consequência, ocorre à redução do tamanho das partículas e uma modificação na composição química da poça fundida, o que gera uma nova matriz [Kloosterman, 1998].

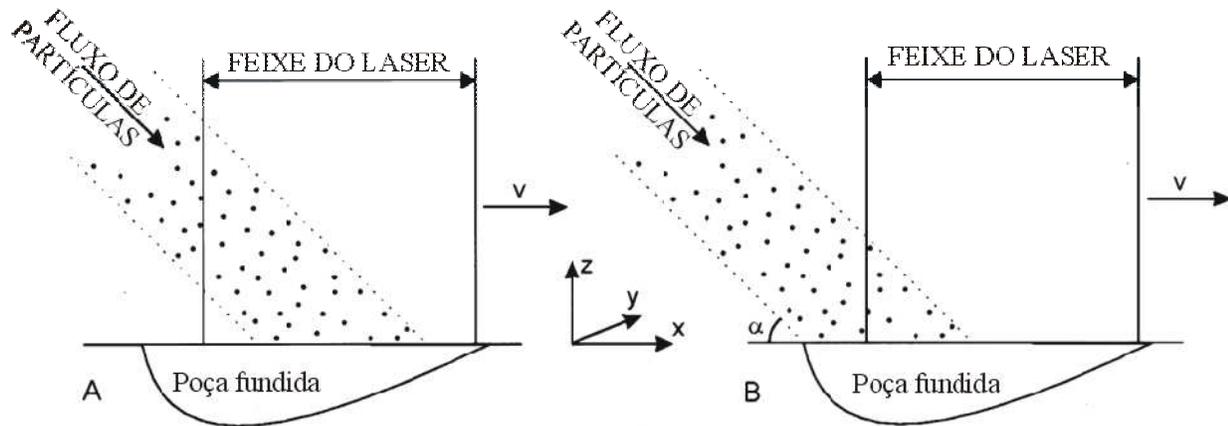


Fig. 2.5 – Ilustração do posicionamento do fluxo de partículas durante o tratamento a laser (a) alinhado com o centro do feixe de laser, (b) alinhado com a parte traseira do feixe de laser

[adaptado de Kloosterman, 1998].

Capítulo 3

Aços Inoxidáveis Duplex Fundidos

3.1 Histórico

Os primeiros aços inoxidáveis duplex fundidos foram desenvolvidos e patenteados na Suécia, Estados Unidos e França em meados de 1930, buscando eliminar os problemas de corrosão intergranular existentes em aços inoxidáveis austeníticos de alto-carbono. Após a Segunda Guerra Mundial, os duplex passaram a ser bastante utilizados em diversos processos industriais, como trocadores de calor, bombas, válvulas, porém, devido a problemas de fragilização após processos de soldagem e dificuldades inesperadas na produção, não solucionadas na época, estes aços tiveram uma produção limitada até início dos anos 70, quando a escassez de níquel forçou a retomada desta classe de aços inoxidáveis, que tem em sua composição um teor de níquel sensivelmente inferior ao dos aços inoxidáveis austeníticos. A invenção do processo de refino AOD (Argon-Oxygen-Decarburization) em 1968 permitiu a obtenção de aços inoxidáveis com teores de carbono extra-baixos e tornaram a produção de tais aços economicamente viável. Esse novo processo permitiu a redução de elementos residuais e o controle das composições, incluindo o nitrogênio. Isto permitiu também um domínio melhor das frações de ferrita e austenita, propiciando melhores propriedades mecânicas e de corrosão. Assim, esses aços tomaram verdadeiro impulso nas quatro últimas décadas [*Pohl, 1994; Charles, 1991*].

3.2 Considerações gerais

Os aços inoxidáveis duplex são materiais baseados no sistema Fe-Cr-Ni. Sua composição química e o processamento termo-mecânico conferem-lhes uma microestrutura bifásica com proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita, que os fazem ser também denominados

austeno-ferríticos. Estes aços são ligas ferrosas que possuem 20 a 30% de cromo e 5 a 10% de níquel, com teores muito baixos de carbono (menores de 0,03%) e podem ter adições de nitrogênio, molibdênio, tungstênio e cobre [Noble, 1993; Solomon e Devine, 1983]. O teor de cromo é responsável pela formação de um filme passivo de óxidos (Cr_2O_3), que protege a liga contra a corrosão, na maioria dos meios onde são aplicados [Martins e Juliano, 2004].

Os aços inoxidáveis duplex apresentam diversas vantagens em comparação aos aços inoxidáveis tradicionais das classes austeníticos e ferríticos. A resistência mecânica deles é aproximadamente o dobro da dos austeníticos, além de possuírem uma boa tenacidade. Apresentam uma elevada resistência à corrosão sob tensão e à corrosão localizada. A sua soldabilidade é superior à dos aços inoxidáveis ferríticos [Noble, 1993; Woollin, 1994; Charles, 1994].

Atualmente, a família dos duplex conta no mercado com uma gama bastante ampla de ligas, tanto fundidas, forjadas e laminadas. Os principais duplex fundidos são cobertos pelas normas A 890-94A e A 995-98 da ASTM (American Society for Testing and Material) e também pela norma 410 da SEW (Stahl-Eisen-Werkstoffblätter des Vereins Deutscher Eisenüttenleute). Na Tabela (3.1) são apresentadas as composições químicas de alguns dos aços inoxidáveis duplex fundidos mais comuns, entre os quais as ligas do nosso estudo: 1A, 3A e 6A. A escolha desses aços visa cobrir todos os demais aços inoxidáveis duplex existentes, pois foram selecionados devido as seguintes características: 1A- livre de N; 3A- com N e livre de Cu e 6A- Superduplex com W, Cu e N.

Tabela 3.1 – Composições químicas típicas de alguns aços inoxidáveis duplex fundidos [ASTM A995, 1999].

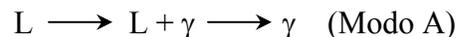
Nome – ASTM A995	UNS Nº	C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W
CD4MCu – 1A	J93370	0,04	24,5-26,5	4,75-6	1,75-2,25	-	2,75-3,25	-
CD4MCuN – 1B	J93372	0,04	24,5-26,5	4,7-6	1,7-2,3	0,1-0,25	2,7-3,3	-
CE8MN – 2A	J93345	0,08	22,5-25,5	8-11	3-4,5	0,1-0,3	-	-
CD6MN – 3A	J93371	0,06	24-27	4-6	1,75-2,5	0,15-0,25	-	-
CD3MN – 4A	J92205	0,03	21-23,5	4,5-6,5	2,5-3,5	0,1-0,3	<1	-
CE3MN – 5A	J93404	0,03	24-26	6-8	4-5	0,1-0,3	-	-
CD3MWCuN – 6A	J93380	0,03	24-26	6,5-8,5	3-4	0,2-0,3	0,5-1	0,5-1

3.3 Modos de Solidificação

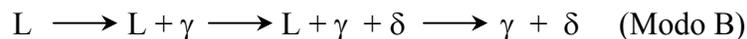
A solidificação dos aços inoxidáveis pode iniciar-se com a formação de austenita, austenita-ferrita ou ferrita, dependendo da composição química ou, mais propriamente, da relação entre os elementos de liga que promovem a formação de ferrita e austenita e da história térmica, ou seja, a forma de extração de calor [*El Nayal e Beech, 1986; Padilha e Guedes, 1994*].

A seqüência de solidificação dessas ligas foi estudada por diversos autores, tendo sido identificados basicamente quatro modos possíveis de solidificação [*El Nayal e Beech, 1986; Padilha e Guedes, 1994; Allan, 1995*].

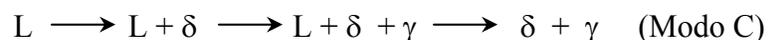
O primeiro modo é o austenítico, em que o processo de solidificação inicia-se com a formação de austenita e sendo encerrada com a formação apenas desta fase, na seguinte seqüência:



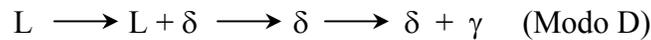
O modo austeno-ferrítico é o segundo modo de solidificação. Neste caso, a seqüência inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo a formação de ferrita entre os braços dendríticos, por efeito de segregação de elementos que promovem a formação de ferrita conforme observada na seguinte seqüência:



Já o terceiro modo de solidificação, denominado ferrítico-austenítico, tem recebido grande atenção por parte dos pesquisadores. A primeira fase a se solidificar é a ferrita na forma de dendritas. A austenita é formada posteriormente na interface ferrita/líquido, por intermédio de uma reação peritética ou, dependendo das condições de solidificação, uma reação eutética envolvendo três fases (líquido + ferrita + austenita). Esta seqüência pode ser escrita da seguinte forma:



O último modo é o ferrítico em que, durante a sequência de solidificação, somente a fase ferrita é formada e a formação posterior de austenita ocorre somente no estado sólido como podemos notar na sequência descrita a seguir:



Na Figura (3.1) mostra esquematicamente, no diagrama de fases da seção vertical da liga Fe-19%Cr-Ni, a sequência de solidificação desses modos.

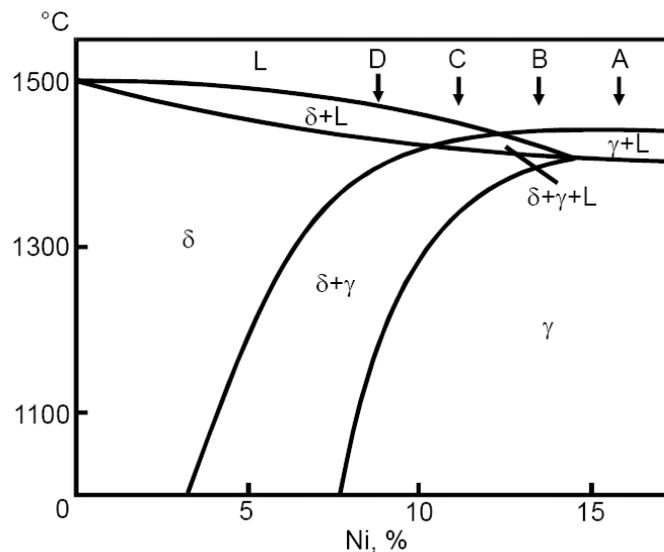


Figura 3.1 – Esquema de um corte vertical do diagrama de fase Fe-19%Cr-Ni, mostrando os modos de solidificação [Allan, 1995].

No entanto, esclarecer que uma dada liga não se solidifica necessariamente de acordo com apenas uma dessas seqüências apresentadas, ou seja, como as especificações nacionais e internacionais são gerais é possível encontrar mais que um mecanismo de solidificação entre elas. Em diferentes regiões da massa líquida pode ocorrer a nucleação simultânea de ferrita e austenita em função das flutuações de composição química durante a solidificação, ou de variações de velocidade de resfriamento.

A determinação tanto do modo de solidificação, quanto do percentual das estruturas formadas pode ser feita por exames da microestrutura, de equações de previsões, diagrama de fases ou diagramas derivados [El Nayal e Beech, 1986; Allan, 1995]. Várias expressões na

literatura são propostas para se determinar o modo de solidificação dos aços inoxidáveis. Essas expressões reduzem as complexas composições químicas destas ligas agrupadas conforme seus efeitos ferritizantes e austenitizantes.

Segundo Padilha e Guedes [*Padilha e Guedes, 1994*], as expressões de níquel e cromo equivalente podem ser descritas de uma forma genérica pelas equações (3.1) e (3.2):

$$Ni_{eq} = \%Ni + A(\%Mn) + B(\%C) + C(\%N) + D(\%Cu) + E(\%Co), e \quad (3.1)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + F(\%Si) + G(\%Mo) + H(\%Al) + I(\%Nb) + J(\%Ti) + K(\%W) + L(\%V), \quad (3.2)$$

Onde: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L são constantes para um elemento específico nas diversas expressões propostas na literatura. Os valores desses coeficientes para cada autor nem sempre são coincidentes, variando de acordo com as composições químicas empregadas e o modo de solidificação conforme se pode observar na Tabela (3.2).

Tabela 3.2 – Valores das constantes das expressões de níquel equivalente (A a E) e cromo equivalente (F a L) apresentadas por diferentes autores.

Autor	Constantes												Condições
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
Schäffler e Delong ⁽¹⁾	0,5	30	30	-	-	1,5	1	-	-	-	-	-	Soldagem
Delong, Ostram e Szumachowsky ⁽²⁾	0,5	30	-	-	-	1,5	1	-	-	-	-	-	-
Schäffler ⁽³⁾	0,5	30	-	-	-	1,5	1	-	0,5	-	-	-	Soldagem
Guiraldeng ⁽³⁾	-	30	20	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	Fundição
Schneider ⁽⁴⁾	0,5	30	25	3	1	2	1,5	5,5	1,75	1,5	0,75	5	-
Pryce e Andrew ⁽⁴⁾	0,5	21	11,5	-	-	3	2	-	-	-	-	-	-
Jernkontoret ⁽⁵⁾	0,31	22	14,2	1	-	1,5	1,37	-	2	3	-	-	Análise Térmica
Hammar e Svensson ⁽⁶⁾	0,31	22	14,2	-	-	-	1,37	-	-	-	-	-	Análise Térmica
Avery ⁽³⁾	-	17	11	-	-	1,6	-	-	2,8	-	-	-	Fundição
Guiraldeng ⁽⁶⁾	-	30	20	-	-	1,5	2	3	-	4,0	-	-	Fundição
Hull ⁽³⁾	0,11	24,5	18,4	0,44	0,41	0,48	1,21	2,8	0,14	2,20	0,72	2,27	Solidificação rápida

Obs.: (1) Delong (1974); (2) Vitek et al (1983); (3) Hull (1973); (4) Padilha e Guedes (1994); (5) Allan (1995); (6) Suutala (1983)

Então, pelo uso da composição equivalente é possível simplificar diagramas complexos, reduzindo a um diagrama ternário Fe-Cr-Ni, podendo aplicá-lo para prever a seqüência de solidificação de um aço inoxidável duplex. Como os tratamentos superficiais a laser são caracterizados pela existência de uma rápida solidificação, faremos uso adiante das expressões de Hull [*Hull, 1973*] para verificarmos se a previsão da solidificação das ligas estudadas através dos valores empíricos por elas calculados condiz com os valores obtidos experimentalmente.

Vários trabalhos interessantes foram desenvolvidos visando a correlação entre a composição química (Cr_{eq} e Ni_{eq}) e os modos de solidificação. Nesses trabalhos, os resultados são apresentados para diferentes velocidades de resfriamento, ou seja, condições experimentais diversas como análise térmica, soldagem, solidificação direcional e solidificação convencional de peças fundidas [*Fredriksson, 1972; Suutala et al., 1979a; Takalo et al., 1979*]. Verificou-se então que a previsão do modo e seqüência de solidificação de um aço inoxidável podem ser obtidos, com boa aproximação, pelo uso de relação entre cromo e níquel equivalentes (Cr_{eq}/Ni_{eq}). Fazendo-se uso da Tabela (3.3) pode-se verificar alguns valores desta relação e seus respectivos modos de solidificação de acordo com seus autores.

Conforme se observa na Tabela (3.3), há diferenças entre os valores determinados para as relações em cada modo de solidificação. Isto se deve às diferentes expressões empregadas para sua determinação que apresentam entre si diferenças acentuadas, tanto no que se refere aos elementos agrupados nas expressões como nos fatores de multiplicação utilizados para cada um desses elementos. Além disso, nas expressões de cromo e níquel equivalente, certos elementos de liga importantes, que teriam grande influência no modo de solidificação dos aços inoxidáveis duplex não são considerados, o que é uma limitação.

Tabela 3.3 – Modos de solidificação para aços inoxidáveis austeníticos para diferentes valores do coeficiente Cr_{eq}/Ni_{eq} obtidos por alguns autores.

Modo de solidificação	$X = Cr_{eq} / Ni_{eq}$				
	Suutala e Takalo ⁽¹⁾	Vitek ⁽²⁾	Brooks ⁽³⁾	Padilha e Guedes ⁽⁴⁾	Rajasekhar ⁽⁵⁾
Modo A	$X \leq 1,48$	$X < 1,35$	$1,65 < X \leq 1,85$	$X < 1,5$	$X < 1,25$
Modo B	$1,48 < X < 1,95$	-	-	$X = 1,5$	$1,25 < X < 1,48$
Modo C		-	-	$1,5 < X < 2,0$	$1,48 < X < 1,95$
Modo D	$X \geq 1,95$	$X > 1,35$	$X > 1,85$	$X > 2,0$	$X > 1,95$

Obs.: (1) Suutala et al (1979a, 1979b e 1980) e Takalo et al (1979); (2) Vitek et al (1983); (3) Brooks et al (1991); (4) Padilha e Guedes (1994); (5) Rajasekhar et al (1997).

A Figura (3.2) ilustra o modo de solidificação conforme a velocidade de solidificação e a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} [Lippold, 1994]. O que mostra que para razões de $Cr_{eq}/Ni_{eq} > 2$, sempre ocorrerá uma solidificação do modo D, ou seja, ferrita como primeira fase de solidificação.

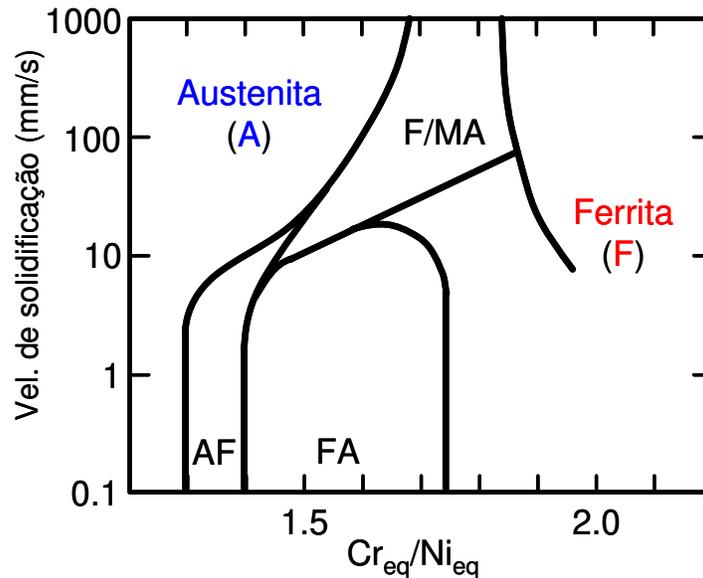


Figura 3.2 – Diagrama ilustrando o modo de solidificação conforme velocidade de solidificação e razão Cr_{eq}/Ni_{eq} [adaptado de Lippold, 1994].

A compreensão do modo de solidificação de aços inoxidáveis duplex, conforme verificado, é complexa por causa da ocorrência de uma grande variedade de fases e morfologias. Já que uma vez iniciada a solidificação, a seqüência com que este processo ocorre determinará a distribuição

dos elementos de liga que compõem as ligas do grupo Fe-Cr-Ni. Além disso, também atuam sobre a distribuição dos elementos de liga pelos diferentes microconstituintes presentes as condições de resfriamento, ou seja, a velocidade de crescimento na solidificação e a velocidade de resfriamento no estado sólido.

As ligas pertencentes aos modos de solidificação ferrítico-austenítico e ferrítico possuem como característica a formação de ferrita primária, sendo que, no final da solidificação, a ferrita pode estar no eixo central das dendritas ou em posições interdendríticas causadas pela segregação [Suutula *et al.*, 1979b]. Geralmente, esta fase é a que mais ocorre, exceto em aços que apresentam elevado teor de níquel [Takalo *et al.*, 1979].

A estrutura dessas ligas consiste de grãos grandes, alongados na direção do fluxo de calor, onde sua solidificação é na forma celular ou celular dendrítica. A morfologia da austenita é dependente do teor de ferrita na liga, ou seja, se apresenta um teor $\leq 6\%$ sua forma é denominada vermicular, mas se o teor é alto, ou seja, $\geq 13\%$ apresenta-se com a forma de “ripas” [Takalo *et al.*, 1976].

3.4 Influência das Condições de Resfriamento

Além da composição química, que é o mais importante fator na previsão e controle do modo de solidificação dos aços inoxidáveis duplex, a microestrutura obtida após o resfriamento de ligas Fe-Cr-Ni depende também, da velocidade de solidificação [Fredriksson, 1972; Suutula, 1983] e da velocidade de resfriamento no estado sólido [Takalo *et al.*, 1979].

A velocidade de avanço da interface sólido/líquido (R) e o gradiente térmico (G) são de grande importância na teoria da solidificação. Como a razão G/R afeta a morfologia de crescimento e o produto GR (taxa de resfriamento) determina o espaçamento dendrítico secundário, os valores de G e R são dependentes do tipo de processo.

Sob condições de resfriamento rápido, os modos de solidificação mudam drasticamente. A mudança da fase de equilíbrio ferrítica para a fase metaestável austenítica foi reportada por

diferentes pesquisadores [*Edvardsson et al., 1976; Vitek et al., 1983; Brooks et al., 1991; Guo et al., 1999*]. As estruturas observadas sob condições de solidificação rápida são fortemente controladas pela velocidade de crescimento local e pelo gradiente de temperatura, ou seja, com altas taxas de solidificação, a cinética de crescimento de fases metaestáveis pode ser mais favorável [*Guo et al., 1999; Pryds e Huang, 2000*].

3.5 Microestrutura após Fundição e Tratamento Térmico de Solubilização

Na estrutura bruta de fundição de uma peça fundida e resfriada dentro do molde de areia, além das fases austenita e ferrita estarão presentes outras fases secundárias na forma de precipitados que serão discutidos adiante. Tais precipitados têm influência negativa sobre as propriedades mecânicas e de corrosão dos inoxidáveis duplex e são normalmente evitados através do tratamento térmico de solubilização. Este tratamento consiste em aquecer o material a uma temperatura constante ideal e durante um tempo adequado (estes parâmetros são normalizados) para promover a dissolução dos precipitados na matriz, seguido de um resfriamento rápido para evitar a precipitação dos compostos indesejáveis. A precisão no tempo de solubilização é muito importante, pois se este não for suficiente, não ocorrerá uma solubilização completa dos átomos do soluto. Se por outro lado, o tempo for ultrapassado, ocorrerá um crescimento maior dos grãos com perdas nas propriedades mecânicas, além de um gasto desnecessário de energia.

3.6 Fases Precipitadas nos Aços Inoxidáveis Duplex

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 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 quando expostos a meios contendo cloretos (Cl⁻), que é um dos grandes problemas enfrentados por indústrias petrolíferas em instalações “*offshore*”. A nucleação dos pites ocorre em locais preferenciais como as interfaces α/γ . 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.

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 dos processos de fundição, de condições de serviço, de ciclos térmicos de soldagem ou de tratamentos térmicos inadequados.

A Tabela (3.4) resume as principais características de algumas das fases mais comuns que podem precipitar nos aços inoxidáveis duplex.

Tabela 3.4 - Fases observadas nos Aços Inoxidáveis Duplex [Vitek et al., 1986].

Fase (Fórmula química)	Est. Cristalina	Parâmetro de rede (Å)	Faixa de Temperatura (°C)
Ferrita (α)	ccc	a=2,86-2,88	-
Austenita (γ)	cfc	a=3,58-3,62	-
Austenita Secundária (γ_2)	cfc	a=3,539	600-1000
Nitreto (Cr ₂ N)	trigonal	a=4,750-4,796 c=4,429-4,470	550-1000
Nitreto (CrN)	cfc	a=4,140	550-1000
π (Mo ₁₃ Fe ₇ N ₄)	cúbica simples	a=6,47	500-600
Carboneto (M ₂₃ C ₆)	cfc	a=10,93-11,28	
Carboneto (M ₇ C ₃)	ortorrômbico	a=4,52 b=6,99 c=12,11	950-1100
Fase chi - χ (Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀)	ccc	a=8,86-8,92	400-950
ε (rica em Cu)	cfc		400-650
Fase sigma - σ (FeCr)	tretagonal	a=8,79 c=4,54	650-1000
α' (α rica em Cr)	ccc	a=2,877	350-750
R (Fe ₂₈ Cr ₁₃ Mo ₁₂)	trigonal romboédrica hexagonal	a=10,903 c=19,347	550-800
τ (Fe-Cr-Mo)	ortorrômbica	a=4,05 b=4,84 c=2,86	550-650
Laves (Fe ₂ Mo)	cfc	a=4,73-4,82 c=7,26-7,85	650-815

A Figura (3.3) apresenta, esquematicamente, uma curva TTT para fases que podem precipitar nos aços inoxidáveis duplex, como: fases intermetálicas, austenita secundária (γ_2) e α' .

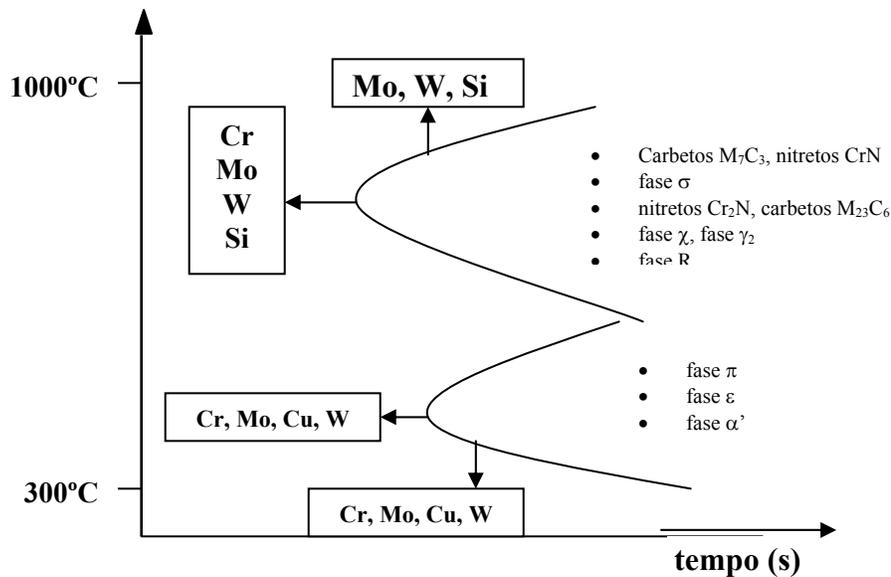


Figura 3.3 - Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos aços inoxidáveis duplex [adaptado de Charles, 1994].

Tanto propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade, quanto a resistência à corrosão podem ser prejudicadas de diversas formas, dependendo da fase precipitada. A seguir algumas das possíveis fases precipitadas são explicadas mais detalhadamente.

- **Fase α'**

A separação de α e α' 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 α' 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 e Devine., 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 α' acima de 400°C, e abaixo desta temperatura o mecanismo dominante é o de decomposição espinodal.

- **Fase sigma (σ)**

Segundo Barbosa et al. [**Barbosa et al., 1976**] e Raynor e Rivlin [**Raynor e Rivlin, 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 900 HV) 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 e Padilha., 1990**].

- **Carbonetos**

Em temperaturas elevadas (entre 1050°C e 950°C) carbonetos do tipo M_7C_3 precipitam preferencialmente nas interfaces α/γ ; 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 α/γ , mas também pode ser encontrado nas interfaces α/α e γ/γ , e ainda com menor incidência no interior dos grãos [**Solomon e Devine., 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 (χ)**

Possui estrutura cúbica ordenada, com composição $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ [**Solomon e Devine, 1982**], ou Fe – 25% Cr – 2% Ni – 15-20% Mo – 1% Mn [**Jackson et al., 1993**]. A fase chi (χ), 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 α/γ como na ferrita, esta se transforma rapidamente em sigma.

- **Fases R e π**

Estas fases são indesejáveis pelos mesmos motivos que são σ e χ . A fase R é rica em molibdênio, precipitando na maioria dos aços inoxidáveis duplex 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 π , 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 μm [Jackson et al., 1993].

- **Nitretos de cromo (Cr_2N)**

Com o aumento do teor de nitrogênio como elemento de liga nos aços inoxidáveis duplex a precipitação de Cr_2N 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 Cr_2N 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 α/α ou particularmente nas interfaces α/γ , 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 (γ_2)**

Pode se formar basicamente de duas maneiras distintas [Solomon e Devine, 1982; Nilsson, 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 α e γ 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 χ , π 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.

3.7 Relações de Orientação em Aços Inoxidáveis Duplex

O ponto de vista mais aceito é que, durante o resfriamento, uma grande fração de ferrita primária é consumida para formar a austenita. Isto ocorre através de uma transformação por difusão controlada no estado sólido [Brooks *et al.* 1991]. Esse mecanismo de decomposição da ferrita em austenita nos aços inoxidáveis duplex depende da temperatura na qual esta ocorre. Em temperaturas elevadas (650 – 1200°C), que é como acontece nas condições normais de fabricação dos aços inoxidáveis duplex, a austenita é formada por nucleação e crescimento e segue uma curva de cinética em “C”. Já em temperaturas mais baixas (300-650°C) a transformação é por um processo atérmico martensítico. Durante todo o processo de crescimento e coalescimento da austenita, a ferrita e a austenita costumam apresentar relações de orientação entre elas.

As características de algumas destas relações de orientação estão na Tabela (3.5) [adaptado de He *et al.*, 2005 e 2006]. Cada relação de orientação pode ser representada por um eixo que se mantém invariante na transformação e por uma rotação de um ângulo em torno deste eixo, que pode ser determinado em função de um ângulo polar e um azimutal, com relação aos eixos cristalográficos da fase matriz. Por exemplo, a relação de Kurdjumov-Sachs pode ser representada por uma rotação de 90° em torno de uma direção <112>. Além disso, a transformação pode ser descrita por ângulos de Euler, relacionando a orientação da fase matriz e da fase formada [Kallend *et al.*, 1976]. Esses ângulos podem ser determinados por meio de um procedimento descrito por Davies *et al.* [Davies *et al.*, 1976].

Tabela 3.5 – Relações de orientação entre γ e α [*adaptado de He et al., 2005 e He et al., 2006*]

<i>Relação de Orientação</i>	<i>Paralelismo</i>	<i>Número de variantes</i>	<i>Ângulo mínimo – eixo</i>
Bain	$\{001\}_\gamma // \{001\}_\alpha$ $\langle 100 \rangle_\gamma // \langle 110 \rangle_\alpha$	3	45° $\langle 100 \rangle$
Kurdjumov-Sachs (K-S)	$\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha$ $\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$	24	42.85° $\langle 0.968 \ 0.178 \ 0.178 \rangle$
Nishiyama – Wassermann (N-W)	$\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha$ $\langle 112 \rangle_\gamma // \langle 110 \rangle_\alpha$	12	45.98° $\langle 0.976 \ 0.083 \ 0.201 \rangle$
Pitsch (P)	$\{100\}_\gamma // \{110\}_\alpha$ $\langle 011 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$	12	45.98° $\langle 0.083 \ 0.201 \ 0.976 \rangle$
Greninger-Troiano	$\{111\}_\gamma \approx 1^\circ \text{ p/ } \{110\}_\alpha$ $\langle 112 \rangle_\gamma \approx 2^\circ \text{ p/ } \langle 110 \rangle_\alpha$	24	44.23° $\langle 0.973 \ 0.189 \ 0.133 \rangle$

Fukumoto et al. [*Fukumoto et al., 1967*] relataram a ocorrência de relações de Kurdjumov-Sachs durante a solidificação direcional de ligas Fe-Cr-Ni. A nucleação da segunda fase na superfície da fase sólida pré-existente ocorreu de forma a minimizar a energia da interface, impondo a relação de orientação.

Hu [*Hu, 1965*] realizou um trabalho sobre a ocorrência da relação de orientação de Kurdjumov-Sachs em transformações sucessivas de ferrita δ para austenita e de austenita para ferrita α , mostrando que as relações presentes na transformação δ - γ são as mesmas encontradas na transformação γ - α . Segundo este trabalho, a relação de Kurdjumov-Sachs determina ainda uma outra direção paralela, além das duas relações usuais de paralelismo, que no caso é da família $\langle 112 \rangle$.

Nolze e Geist [*Nolze e Geist, 2004*] apresentaram figuras de pólos ideais para os modelos Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann, conforme ilustrado na Figura (3.4), tornando possível a interpretação de figuras de pólos obtidas experimentalmente.

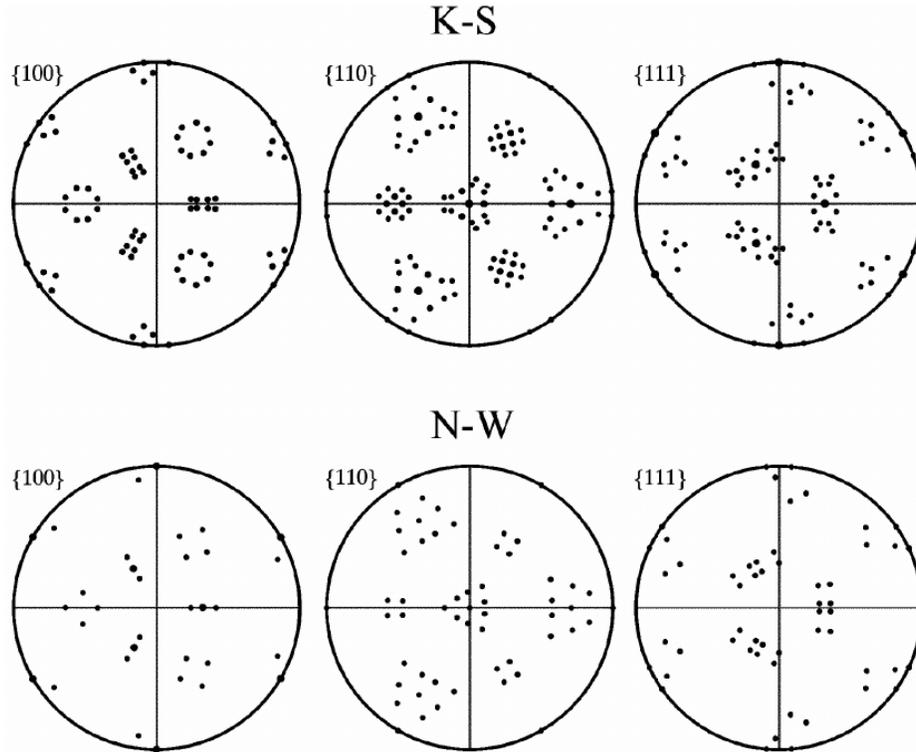


Figura 3.4 – Modelo das figuras de pólo para as relações de orientação de K-S (acima) e N-W (abaixo) [Nolze e Geist, 2004].

Segundo Sato e Kokawa [Sato e Kokawa, 1999], a fase sigma se forma preferencialmente em interfaces entre ferrita e austenita que apresentam desvios consideráveis (acima de 18°) das relações de Kurdjumov-Sachs, e as interfaces com baixos desvios das relações exatas podem atrasar ou até impedir a formação de fase sigma.

Recentemente, Shek et al. [Shek et al., 2000] realizaram um estudo dos estágios iniciais da formação de austenita com morfologia de Widmanstätten. Os resultados mostram que as relações de orientação entre a austenita e a ferrita são próximas às de Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wassermann durante os estágios iniciais de reação, mas na medida em que as agulhas crescem, as relações de orientação perto das suas pontas se tornam mais próximas das de Kurdjumov-Sachs, concordando com os resultados de Ameyama et al. [Ameyama et al., 1992].

Capítulo 4

Desgaste

4.1 Considerações gerais

Segundo as Normas DIN 50320 [*DIN 50320, 1997*] e a ASTM G40-92 [*ASTM G40-92, 1993*], o desgaste pode ser descrito como a “perda progressiva de massa da superfície de um corpo sólido causada por ação mecânica”. Os diferentes tipos de desgaste ocorrem pela ação do movimento relativo entre um sólido com outro sólido, líquido ou gás. Estas normas ainda definem quatro mecanismos de desgaste: adesão, abrasão, fadiga superficial e reação triboquímica.

Peterson [*Peterson, 1980*] propõe que no desgaste por deslizamento podem ocorrer os quatro mecanismos, sendo que um valor constante da taxa de desgaste demonstra que um determinado tipo de mecanismo predomina e que, qualquer variação no valor desta taxa, indica alteração do mecanismo de desgaste predominante.

Segundo Archard e Hirst [*Quinn, 1992*], o desgaste severo ocorre devido ao contato metal-metal, ou seja, contatos envolvendo eventos, tais como: adesão, deformação plástica, formação de junções e transferência de material, resultando também em encruamento das superfícies. Já o desgaste moderado ocorre durante o contato deslizante de superfícies cobertas por camadas de óxidos ou por camadas produzidas por reações triboquímicas (do metal com o meio) e as superfícies tendem a ficar polidas.

Welsh [*Welsh, 1965*], menciona que no regime moderado, a aparência da superfície desgastada é lisa, demonstrado pelo perfil de rugosidade onde a altura das asperezas tem baixos valores (até 0,5 μm). Já no desgaste severo os resíduos de desgaste são metálicos e grandes (20 a

200 μm), enquanto que no desgaste moderado, são pequenos e formados principalmente por óxidos (0,01 a 1 μm).

4.2 Mecanismos de desgaste

Os principais mecanismos de desgaste por deslizamento que podem predominar em determinadas condições de carregamento serão apresentados a seguir.

O mecanismo de adesão e crescimento de junção de contato, entre asperezas, foi observado e utilizado para explicar muitos fenômenos de desgaste por deslizamento segundo Archard [**Archard, 1953**]. Este mecanismo foi usado inicialmente para prever as condições severas de desgaste.

O desgaste adesivo ocorre durante a ação combinada da adesão entre as asperezas e do movimento de deslizamento de duas superfícies em contato, causando uma deformação plástica severa das asperezas. Posteriormente ocorre um desprendimento de fragmentos de materiais das superfícies, que são aderidos e transferidos para as superfícies até serem convertidos em resíduos de desgaste. A transferência de material é o fenômeno que distingue o desgaste adesivo dos outros mecanismos de desgaste [**Rabinowicz, 1965**].

Várias teorias têm sido propostas para descrever o mecanismo de desgaste adesivo, nas quais se consideram processos envolvendo a deformação plástica das superfícies e sub-superficiais, a formação de trincas sub-superficiais, e a transferência de material [**Fariás, 1999**].

Segundo Kayaba [**Kayaba, 1979**] a primeira etapa consiste da formação e crescimento de junções adesivas, seguidas de escorregamento sucessivo de material para formar um volume em forma de lâmina. Esse escorregamento ocorre juntamente com a formação e crescimento de trincas, na base da lâmina, até provocar a fratura e o destacamento de um fragmento da superfície. Esse fragmento se transfere para a superfície do contra-prova e passa a interagir com outros fragmentos e com o meio interfacial. Além disso, esses fragmentos sofrem oxidação e encruamento devido à deformação plástica. As partículas resultantes, nesse caso, podem ter forma equiaxial ou laminar. As partículas com estrutura laminar surgem como resultado das

pressões de compressão e cisalhamento. Assim, o fragmento destacado inicialmente pode sofrer alteração da sua forma, composição química e propriedades mecânicas, antes de ser removido da interface das duas superfícies em contato.

Ainda em termos dos mecanismos de desgaste, considera-se que a temperatura das asperezas também desempenha um papel importante. Muitos fenômenos, tais como transformações de fase, formação de filme de óxido e amolecimento do material, estão intrinsecamente ligados à temperatura das superfícies de contato atingida durante o desgaste de deslizamento.

A temperatura das asperezas é função das propriedades térmicas dos materiais, da carga aplicada e da velocidade. Com essa consideração, Ting [*Ting, 1988*] propôs uma teoria termo-mecânica do desgaste e demonstrou que a temperatura de contato gera tensões térmicas, aumentando a tensão de contato, podendo-se atingir o limite de escoamento dos materiais. Outras conseqüências da consideração da temperatura das asperezas são as reações de oxidação causadas pelo deslizamento.

A oxidação é a mais importante reação de corrosão em altas temperaturas. Os metais e ligas oxidam-se quando são aquecidos a temperaturas elevadas, no ar ou em meios oxidantes, onde os produtos e o meio possibilitem a ocorrência das reações químicas [*Quinn, 1992*]. As camadas de óxidos possuem uma capacidade de proteção contra uma eventual oxidação posterior. Vários estudos têm comprovado o efeito da oxidação na redução do desgaste [*Archard e Hirst, 1956; Welsh, 1965; Quinn et al., 1979; Quinn et al., 1984*].

O contato metal-metal, em temperatura ambiente, é caracterizado por um período inicial de desgaste severo (assentamento ou running-in) seguido por uma mudança para desgaste moderado [*Archard e Hirst, 1956*]. Baixos valores de carga e de velocidade [*Welsh, 1965*] e altas taxa de oxidação [*Eyre e Maynard, 1971*] favorecem essa transição. Nessas condições, ocorre a rápida formação de uma camada de óxido nas superfícies, das quais desprendem-se as partículas de óxido [*Stott, 1998*].

Segundo Stachowiak e Batchelor, [*Stachowiak e Batchelor, 2000*] uma vez iniciado o contato por deslizamento, inicia-se um período de desgaste severo, havendo remoção do filme de óxido que protege as superfícies originais. Nesse período há um aumento da taxa de desgaste e do atrito. Logo após, as superfícies são protegidas novamente e inicia-se um período de desgaste moderado em que ocorre o aumento da espessura do filme superficial e a diminuição da taxa de desgaste. O filme é removido das superfícies após atingir uma espessura crítica quando já não resiste às pressões normais e de cisalhamento de contato.

De acordo com So [*So, 1995*] a variação no coeficiente de atrito pode ser explicada da seguinte forma: Inicialmente, forma-se o filme de óxido e, a carga quebra este em alguns pontos da superfície após alguns ciclos de contato. Assim o filme de óxido é removido em pedaços. À medida que as partículas do filme de óxido são removidas, o atrito aumenta. Após a ruptura da camada de óxido e a continuidade do atrito entre partes, inicia-se um ciclo de formação de uma nova camada de óxido, que faz com que as superfícies em contato voltem a deslizar sobre o filme de óxido, e o atrito retorne a um nível mais baixo novamente.

Estudos realizados por Quinn et al. [*Quinn et al., 1980*], do desgaste oxidativo de aços baixa liga, em velocidades de deslizamento de 2, 4 e 5 m/s e na faixa de carga de 4 a 55 N, mostraram que para cargas inferiores a 12 N as amostras ensaiadas apresentaram baixos valores de taxas de desgaste. Isso foi explicado pela formação de óxido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nas superfícies desgastadas a temperaturas inferiores a 200°C. O aumento da carga acima de 12 N provocou um aumento da temperatura de contato até 500°C e a formação de óxido Fe_3O_4 , que causou um aumento da taxa de desgaste, porém dentro da faixa de desgaste oxidativo moderado. No entanto, Quinn et al. [*Quinn et al., 1980*] observaram um aumento acelerado na taxa de desgaste e de temperatura (acima de 600°C) a partir de uma carga crítica de 30 N, que foi atribuído à mudança da composição do óxido superficial de Fe_3O_4 para FeO . Em todas as condições ensaiadas a espessura crítica da camada de óxido manteve-se num valor constante de 2 μm , aproximadamente. Assim, o aumento da taxa de desgaste oxidativo com a carga podem ser relacionados ao aumento da temperatura de contato e à variação da composição do filme de óxido.

Segundo Stott et al. [Stott et al., 1985], três casos limites de mecanismos de desgaste oxidativo em baixas velocidades podem ser identificados:

- ***Oxidação – riscamento – reoxidação (Oxidation – scrape – reoxidation)***

Oxidação dos contatos de asperezas que se propaga por toda a área nominal de contato: eventualmente, o óxido é removido das superfícies, expondo-as ao contato com o oxigênio do ar e oxidando-as novamente. Esse mecanismo é similar ao de desgaste oxidativo moderado proposto por Quinn [Quinn, 1983]. As partículas de óxido podem ser removidas como resíduos ou podem ainda provocar desgaste por abrasão das superfícies, quando retidas na interface, ou ser compactadas entre as duas superfícies, oferecendo-lhes proteção contra o desgaste.

- ***Oxidação plena (Total oxide)***

Em certas condições, particularmente a elevadas temperaturas, o óxido gerado pode ser removido apenas parcialmente pela ação mecânica. Nessas condições, a espessura da camada de óxido continua aumentando com o tempo, evitando o contato metal-metal e, por conseguinte, o desgaste das superfícies.

- ***Oxidação de partículas metálicas (Metal debris)***

Os pequenos fragmentos de material desprendidos das superfícies nos primeiros instantes do contato por deslizamento podem sofrer fratura e oxidação. Este processo de oxidação ocorre em frações de segundos, mesmo a temperatura ambiente [Jiang et al., 1994]. Nessas condições de contato, a oxidação é favorecida pelo calor da deformação e pelo aumento da energia das partículas, devido ao aumento da densidade de defeitos e da energia de superfície [Davies et al., 1954]. A camada protetora de óxido se forma como resultado da deformação plástica, da fratura e da aglomeração das partículas oxidadas que ficam retidas entre as duas superfícies, gerando-se, portanto, uma camada compacta que eventualmente é quebrada pela ação das tensões de cisalhamento.

4.3 Segunda fase no mecanismo de desgaste

O comportamento do desgaste pode ser influenciado pela presença de uma segunda fase na matriz monofásica, ou pela presença de estruturas multifásicas. As segundas fases podem afetar o desgaste de deslizamento, devido ao endurecimento da matriz e/ou por redução da área de contato entre os dois corpos em deslizamento. Estas fases podem também causar efeitos, como mudanças na tendência à adesão, alteração nas propriedades de fadiga, ou provocando abrasão.

O tamanho das partículas de segunda fase, sua resistência mecânica e a sua coesão com a matriz metálica são os parâmetros mais importantes que determinam o papel destas partículas no desgaste oxidativo.

As relações entre o mecanismo de desgaste oxidativo e a presença de segundas fases foi pesquisado por Vardavoulias [Vardavoulias, 1994] em ensaios do tipo pino-sobre-disco. Vardavoulias observou que as partículas duras de segunda fase existentes na matriz têm um papel importante no comportamento do desgaste dos materiais estudados e considerou o tamanho da partícula de segunda fase como sendo o parâmetro mais importante, ou seja, o que determina a capacidade de promover proteção contra o desgaste da matriz.

Assim, Vardavoulias propôs um modelo para explicar o papel da segunda fase no desgaste oxidativo:

“Quando o tamanho das partículas de segunda fase (d) é menor ou igual à espessura de óxido formada na superfície do material (ϵ), ou seja, quando $d \leq \epsilon$, as partículas de segunda fase podem ser totalmente recobertas pela camada de óxido. Quando a camada de óxido se quebra, para formar as partículas de desgaste, as segundas fases também são removidas e, portanto, quase não protegem a matriz.”

“Quando o tamanho médio das partículas de segunda fase é apenas um pouco maior que a espessura do filme de óxido ($\epsilon < d < 3\epsilon$), ocorre uma etapa de transição no mecanismo. Uma

pequena quantidade de partículas de segunda fase pode ser removida junto com o óxido. Quando os óxidos se rompem, partículas de segunda fase se sobressaem na superfície. Depois, o contra-corpo desliza sobre estas partículas e uma interação do contra-corpo com a segunda fase acontece por algum tempo. Durante esta fase, a qual pode se chamar de segunda etapa do desgaste (a primeira é a formação e quebra da camada de óxido), a matriz não interfere no processo de desgaste. Nesse caso, os parâmetros mais importantes contra o desgaste são a resistência mecânica das partículas de segunda fase e a força de coesão entre a matriz metálica e a segunda fase. A duração da segunda etapa do desgaste é muito rápida e então a primeira etapa do desgaste da matriz se repete. Se a força de coesão entre a matriz metálica e a segunda fase não for muito forte, as partículas da segunda fase podem ser rapidamente separadas e depois se quebram. Nesse caso, a taxa de desgaste de ambos os corpos de deslizamento é provavelmente aumentada, uma vez que as partículas soltas podem funcionar como terceiros corpos abrasivos.”

“Quando as partículas de segunda fase têm tamanho bem maior que a espessura da camada de óxido crítica ($d \gg \epsilon$), ocorre um aumento significativo na proteção da matriz no desgaste oxidativo. Quando os óxidos se quebram, as partículas de segunda fase permanecem incrustadas na matriz metálica. Como as partículas duras maiores estão rodeadas pela matriz metálica, a quebra ocorre com maior dificuldade e o desprendimento da matriz é quase impossível.”

4.4 Desgaste em aços inoxidáveis

Vários pesquisadores realizaram trabalhos visando conhecer a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis. Alguns desses resultados são apresentados a seguir.

Smith [*Smith, 1985*], analisando o efeito da velocidade (de 0,018 a 0,072 m/s) e da distância (até 18.248 m) no desgaste de aço inoxidável AISI 316 contra pinos do mesmo material com carga de 8 N, observou a ocorrência de transição de desgaste severo para desgaste misto (mixed wear). Essa diminuição na taxa de desgaste no regime misto foi associada à formação de óxido ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e de partículas metálicas.

Rainforth et al. [*Rainforth et al., 2002*] confirmaram em seu estudo o efeito do óxido na redução de desgaste do aço AISI 316L com o aumento da carga (de 2 a 60 N). As análises por MET das superfícies dos discos de aço AISI 316L, após o desgaste contra pinos de Mg-Zr, evidenciaram que essa diminuição foi devido à mistura da matriz austenítica deformada, com o óxido, composto de uma fase metaestável e de uma fase amorfa ricas em oxigênio. Gerou-se desta forma, uma camada mista muito dura com maior resistência ao desgaste que o material inicial. Esses autores sugerem o mecanismo de desgaste misto (“desgaste oxidativo + sulcamento”).

Straffelini et al. [*Straffelini et al., 2002*], em estudo da resistência ao desgaste de discos de aço AISI 304L com 20% de ferrita deslizando contra pinos de aço ferramenta AISI D3 na faixa de velocidade de 0,2 a 1,2 m/s, constataram a ocorrência de transição em função da distância. O desgaste foi por delaminação, antes da transição e por oxidação, após a transição. O mesmo ocorreu no aço duplex 2205, porém, o valor da distância de transição foi maior. Isso foi atribuído a maior dureza do aço 2205 em relação ao aço AISI 304L. Segundo esses autores, para os dois materiais, a diminuição da taxa de desgaste com a formação de óxido após a transição é favorecida pelo aumento da espessura da camada de óxido e pelo encruamento das camadas sub-superficiais que sustentam essa camada.

Capítulo 5

Corrosão em Aços Inoxidáveis

5.1 Considerações gerais

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 contidos. 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*].

5.2 Tipos de corrosão em aços inoxidáveis

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

- ***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 para o 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 (5.1) 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*].

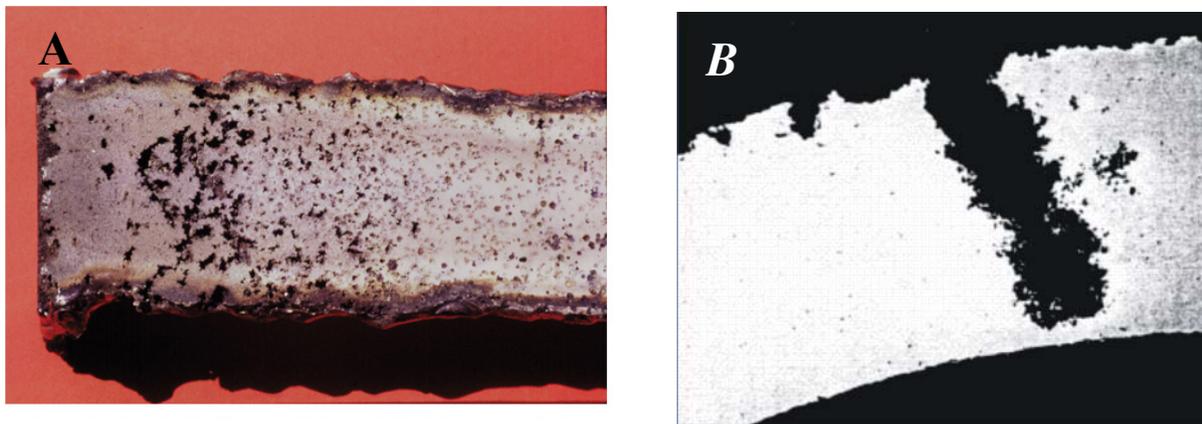


Figura 5.1 – Fotos ilustrando a corrosão por pites. (a) áreas pequenas atacadas na superfície, (b) as grandes profundidades alcançadas pelos pites, o que leva muitas vezes a catástrofes.

A presença de certos ânions no meio corrosivo, que são considerados agressivos, é necessária para o aparecimento dos pites. O mais freqüente é o 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 [Gemelli, 2001].

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 [Sedriks, 1996].

- **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 H₂S e cloretos aumenta a corrosividade [Sedriks, 1996]. A Figura (5.2) ilustra um exemplo de caso de corrosão sob tensão fraturante, ao qual os aços inoxidáveis estão sujeitos.

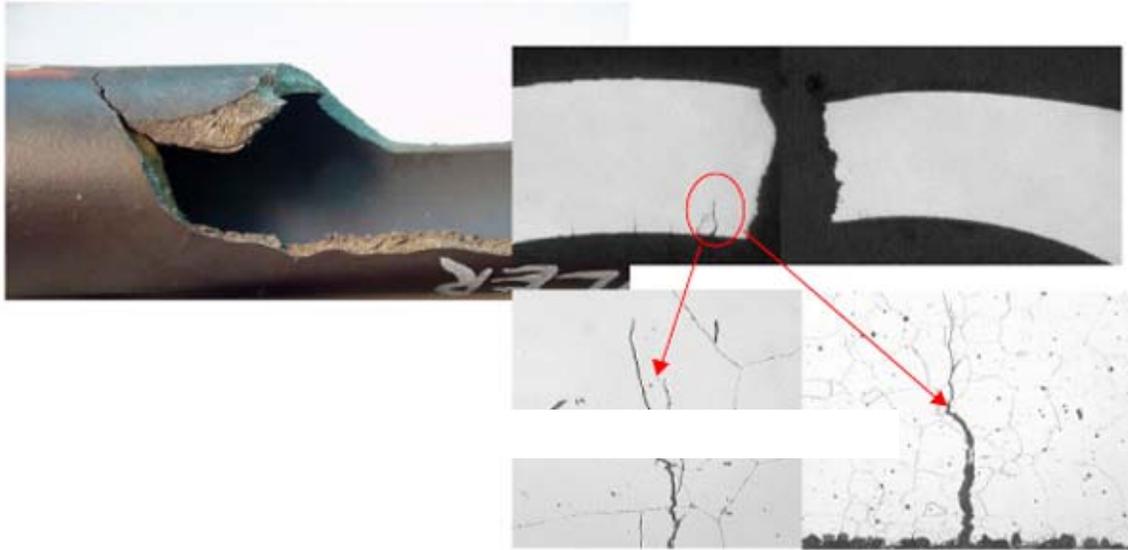


Figura 5.2 – Presença de corrosão sob tensão em tubos.

Na corrosão sob tensão tem-se solicitação 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.

- **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].

- ***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 dos interiores dos grãos, quando expostos a um meio corrosivo, acarretando a corrosão intergranular [Freire, 1987]. A Figura (5.3) ilustra uma microestrutura de um material que sofreu corrosão intergranular.

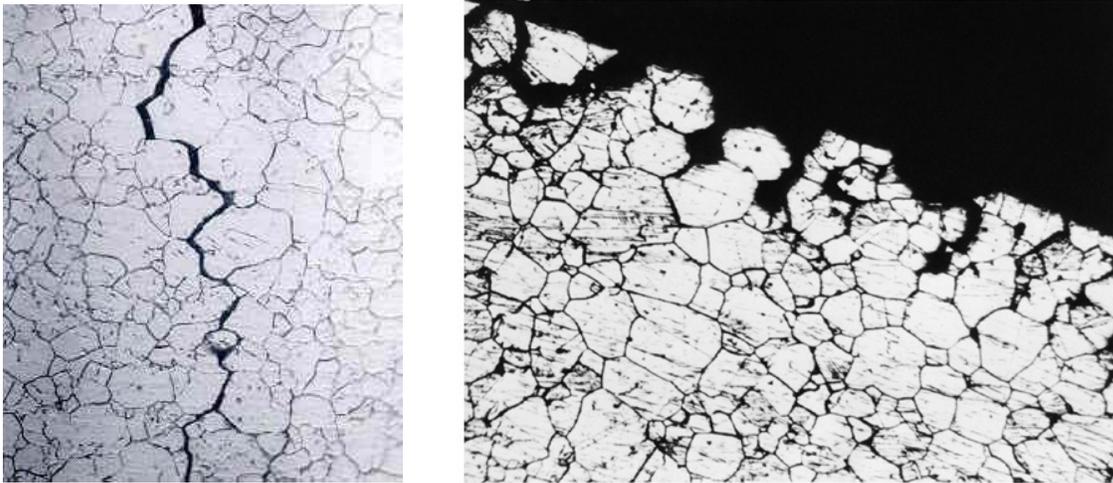


Figura 5.3 – Micrografias mostrando a corrosão intergranular, típica em aços inoxidáveis sensitizados.

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].

5.3 Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex

A grande utilização dos aços inoxidáveis duplex nas últimas décadas deve-se principalmente a sua resistência à corrosão localizada (pites e frestas) e à corrosão-sob-tensão, aliada às suas propriedades mecânicas. No entanto, eles também são usados em aplicações onde a resistência à corrosão generalizada é necessária [Bavay *et al.*, 1986].

A grande maioria das fases que precipitam nos aços inoxidáveis duplex são ricas em cromo e/ou molibdênio. Esta precipitação pode causar a diminuição dos teores destes elementos na matriz, criando-se com isso pilhas galvânicas, entre as regiões empobrecidas e as ricas nesses elementos. Assim, estas transformações de fase têm uma grande influência nos processos de corrosão e trincamento por corrosão-sob-tensão dos aços inoxidáveis duplex [Ramirez, 2001].

Os aços inoxidáveis duplex são susceptíveis à corrosão por pits, de modo similar aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. A nucleação por pits ocorre em locais preferenciais, como as interfaces austenita/ferrita. Nestes locais, podem estar presentes fases precipitadas que produzem regiões empobrecidas em cromo ou sulfetos. 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 [Ramirez, 2001].

A resistência à corrosão por pits dos aços inoxidáveis depende fortemente da composição química da liga, principalmente dos teores de Cr, Mo e N. Foram desenvolvidas diversas relações empíricas, definidas como índice de resistência à corrosão por pits (PRE ou PREW). Estas relações são apresentadas a seguir pelas equações (5.1), (5.2) e (5.3) [Nicholls, 1994] :

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N} \quad (5.1)$$

$$\text{PREW} = \% \text{Cr} + 3,3 (\% \text{Mo} + 0,5\% \text{W}) + 16\% \text{N} \quad (5.2)$$

A Equação (5.1) é normalmente usada nos aços inoxidáveis duplex que não possuem tungstênio como elemento de liga. Já a Equação (5.2) é utilizada nos aços inoxidáveis duplex

ligados ao W, graças ao efeito marcante deste elemento na resistência à corrosão por pites. A resistência à corrosão por pites depende, basicamente, da composição química da liga e não da relação γ/α do equilíbrio.

Os aços inoxidáveis duplex apresentam uma resistência à corrosão-sob-tensão superior a dos aços inoxidáveis austeníticos [*Gustafsson e Eriksson, 1986; Tsuge e Tarutani, 1986*]. Tanto composição química como microestrutura destas ligas têm uma influência marcante na sua resistência ao trincamento por corrosão-sob-tensão (TCST). Este aumento na resistência ao TCST é devido à presença da ferrita. Esta interage eletroquímica e mecanicamente com a austenita, reduzindo a susceptibilidade ao trincamento [*Solomon e Devine, 1983*].

Nos aços inoxidáveis em geral, a corrosão intergranular ocorre pelo empobrecimento de cromo na região adjacente aos contornos, onde ocorrem os precipitados ricos neste elemento. Estes são geralmente carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ou nitretos.

A excelente resistência à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis duplex é devido a:

- As modernas tecnologias de refino, usadas na produção das ligas, que permitem a obtenção de teores extremamente baixos de carbono. Desta maneira, a precipitação de carbonetos é praticamente suprimida [*Nilsson, 1992*].
- O teor elevado de cromo nestas ligas. Para que a região empobrecida em cromo, adjacente ao precipitado, apresente uma velocidade de corrosão acentuada, o teor de cromo nesta região deve estar abaixo de 12%. Este fenômeno é chamado de sensitização.

Capítulo 6

Materiais e Métodos

6.1 Materiais

Os materiais usados neste trabalho são os aços inoxidáveis duplex ASTM A890 1A, 3A e 6A. Os substratos foram retirados de barras fundidas com 50 mm de diâmetro solubilizadas.

Na Tabela (6.1) estão apresentadas as análises químicas dos materiais. As análises químicas foram fornecidas pelo fabricante SULZER DO BRASIL – FUNDINOX. Ao comparar os valores da Tabela (6.1) com os da Tabela (3.1) verifica-se que as ligas encontram-se dentro da especificação.

Na Tabela (6.1) também são apresentados os valores da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , calculados segundo as expressões sugeridas por Hull [Hull, 1973]. Esta razão dá uma boa idéia da tendência da liga para formar austenita ou ferrita como primeira fase de solidificação, conforme mencionado no capítulo 3.

O índice de resistência à corrosão por pites (PRE) para as ligas estudadas também se encontra na Tabela (6.1). Este índice é utilizado como a primeira aproximação da resistência à corrosão localizada do material. Quanto maior o valor, mais resistente é a liga a corrosão localizada e quando a liga possui esse valor superior a 40 considera-se um de aço inoxidável superduplex. Portanto, a liga ASTM A890 6A é um aço inoxidável superduplex.

Tabela 6.1 – Composições químicas dos materiais utilizados e os valores de PRE e da razão Cr_{eq}/Ni_{eq} .

Substrato	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	P	S	N	Cu	W	PRE	Cr_{eq}/Ni_{eq}
1A	0.04	25.01	5.53	0.78	0.99	2.11	0.026	0.006	-	3.10	-	31.97	3.52
3A	0.03	25.33	5.38	0.84	0.9	2.3	0.025	0.005	0.19	-	-	35.96	2.94
6A	0.02	25.96	7.93	0.83	0.97	3.63	0.024	0.008	0.24	0.82	0.78	43.07	2.36

6.2 Métodos

6.2.1 Tratamentos superficiais a laser

Os tratamentos superficiais a laser foram feitos no Laboratório de Laser pertencente ao Grupo de Ciência dos Materiais da Universidade de Groningen e para realização dos tratamentos superficiais a laser foi utilizado o seguinte equipamento (Figura (6.1)):

- Equipamento laser **Nd:YAG modelo Rofin Sinar CW 20** com potência nominal de 2000 W, trabalhando no modo contínuo, com distribuição de intensidade fundamentada no modo TEM₀₀.

Os tratamentos superficiais a laser realizados sobre as amostras foram os RL e RLI. O feixe de laser foi posicionado com um ângulo de 11° com relação à superfície normal do substrato para evitar que a energia refletida pela amostra chegasse a aquecer a fibra ótica. Os corpos de prova antes de serem levados para o tratamento superficial passaram pelo processo de jateamento com areia, reduzindo com isso a alta refletividade dos aços inoxidáveis. Utilizou-se gás de argônio como gás de proteção às lentes e para eliminar eventuais problemas oriundos de oxidação.

Um sistema de alimentação de partículas, **Sulzer Metco Twin 10C**, foi usado para fornecimento de forma constante as partículas cerâmicas WC policristalinas. O gás de transporte, Ar, foi usado numa taxa de fluxo de 67 ml/s. As partículas eram injetadas dentro da poça fundida com um ângulo de 37° com respeito à superfície normal.

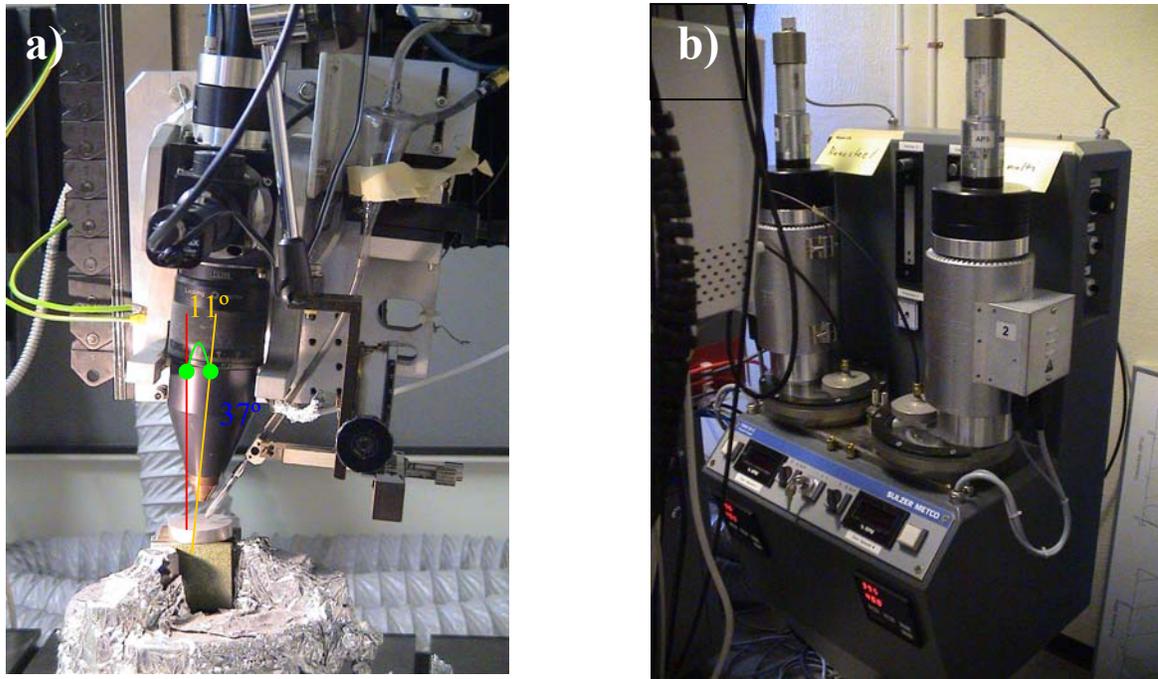


Figura 6.1 - (a) Vista do equipamento a laser *Nd:YAG* modelo *Rofin Sinar CW 20*, mostrando o bico do laser inclinado 11° e o bocal de injeção de partículas 37° com relação à superfície normal e (b) o sistema de alimentação de partículas, *Sulzer Metco Twin 10C*.

Posteriormente, fazendo-se uso da Figura (6.2) [De Hosson, 2004] foi escolhida a distância focal do laser de +11 mm, o que nos levou a ter um diâmetro de feixe do laser sobre o substrato em torno de 3 mm. Já para movimentação do substrato uma mesa CNC (+X-X, +Y-Y) foi utilizada.

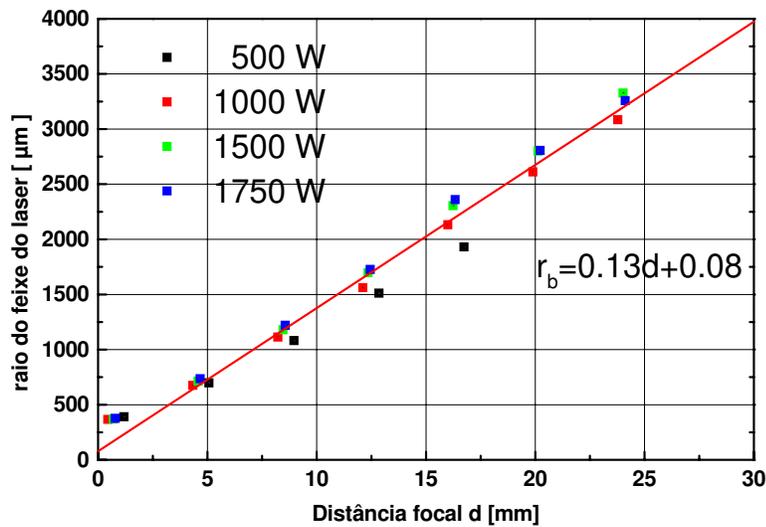


Figura 6.2 – Raio do feixe do laser sobre o substrato em função da distância focal.

A Figura (6.3) apresenta o comportamento do equipamento a laser utilizado no presente trabalho, e verifica-se que a “potência da bomba” tem que estar trabalhando em níveis superiores a 70%, para que tenhamos uma correlação linear entre ela e a potência de saída do laser. Portanto, utilizou-se uma faixa de potência de saída de 630 W a 1750 W, nos experimentos.

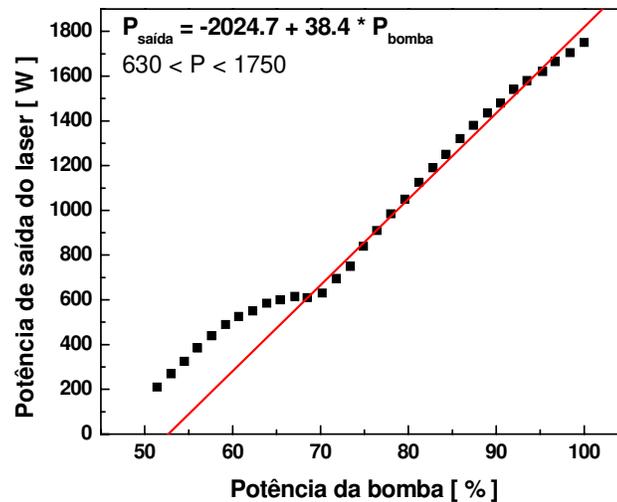


Figura 6.3 – Gráfico correlacionando a potência nominal da bomba do laser *versus* a potência de saída.

6.2.2 Microscopia ótica

A caracterização microestrutural por microscopia ótica foi realizada fazendo-se uso de um microscópio **Olympus Vanox – AHTM**, localizado no Laboratório de Ciência dos Materiais da Universidade de Groningen.

Os corpos de prova para análise microscópica 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 1000 μm . Em seguida foram realizados o polimento com pasta de diamante na seqüência de 6 μm e 1 μm de tamanho médio da partícula. Posteriormente, os corpos de prova foram atacados eletroliticamente por dois tipos de eletrólitos, uma solução de 40% de HNO_3 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 se desejou uma maior visualização do comportamento corrosivo, e a outra solução foi de 10% de ácido oxálico aplicando-se uma densidade de corrente de 1A/cm² durante aproximadamente 15-25 segundos, quando objetivo foi revelar os contornos de grão.

6.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As amostras mencionadas acima também foram submetidas à análise por MEV no Laboratório de Ciência dos Materiais da Universidade de Groningen, e o equipamento usado foi:

- **MEV - Phillips XL-30S FEG.**

Este equipamento dispõe dos detectores de elétrons secundários e retroespalhados (back-scattering), analisador de raios-X por dispersão de energia e análise de difração de elétrons retroespalhados (EBSD). O microscópio possui o software OIM 3.3 da TSL, o qual possibilitou o estudo das relações de orientação entre austenita e ferrita.

6.2.4 Microdureza Vickers

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas com carga de 2 N, e traçou-se perfis desde a região tratada até o substrato, com impressões espaçadas de 100 µm, como forma de obter informações das propriedades mecânicas. As medidas foram realizadas nas seções transversais das amostras, previamente lixadas e polidas para eliminar as ranhuras.

Utilizou-se um microdurômetro Vickers da CSM Instruments, Laboratório de Ciência dos Materiais da Universidade de Groningen.

6.2.5 Difração de raios-X

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados no Laboratório de Ciência dos Materiais da Universidade de Groningen, e para sua realização foi utilizado o seguinte equipamento:

- Difratorômetro de raios-X – **PW-1830, Philips**.

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.

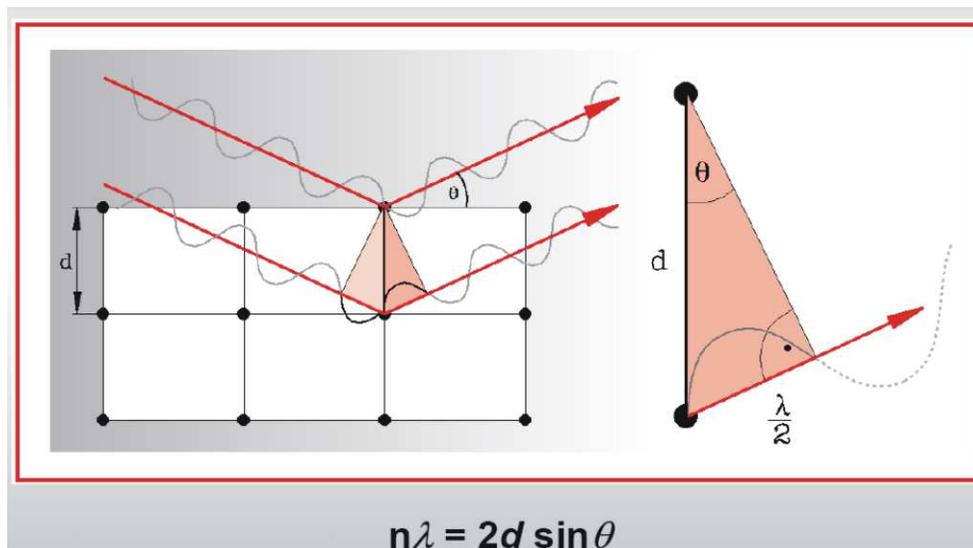


Figura 6.4 – Princípio da lei de Bragg [adaptado de Cullity, 1978].

Uma grande vantagem que essa técnica apresenta para análise de tratamentos superficiais é a baixa penetração do feixe de raios-X em um metal (cerca de $10\mu\text{m}$), o que permite uma melhor análise das fases presentes na superfície.

A Tabela (6.2) apresenta os parâmetros usados no ensaio de difração de raios-X.

Tabela 6.2 - Parâmetros do ensaio de difração de raios-x

Tipo de Radiação	Cu ($\lambda=0,7093\text{\AA}$)
Tensão - Corrente	40V - 30mA
Ângulo (2θ)	10° - 120°
Passo (2θ)	0,01°
Tempo por passo	5s

Os picos que aparecem nos difratogramas foram comparados com as fichas JCPDS [JCPDS, 1997] correspondentes às fases ferrita (34-0396), austenita (03-1016), WC (25-1047), sigma (05-0708, 09-0224, 09-0550, 07-0096), chi (31-0401, 08-0200), Fe₂Mo (06-0622), M₇C₃ (05-0720), Cr₂₃C₆(35-0783), Cr₇C₃ (11-0550), Cr₂N (79-2159, 35-0803), CrN (76-2494) para identificar quais destas fases estavam presentes.

6.2.6 EBSD

Algumas amostras foram selecionadas para análise pela técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD). As análises por EBSD foram feitas em um equipamento fornecido pela TSL, acoplado ao MEV Phillips XL-30S FEG localizado no Laboratório de Ciência dos Materiais da Universidade de Groningen. Para a análise, as amostras foram inclinadas a 70°.

- **A técnica de EBSD**

A técnica de análise por difração de elétrons retroespalhados está baseada na análise das linhas de Kikuchi formadas por difração de elétrons. A amostra deve ser inclinada de forma que o ângulo de incidência do feixe de elétrons seja de cerca de 70°. Os elétrons difratados incidem em uma tela de fósforo de cerca de 50 mm de diâmetro posicionada a uma distância de cerca de 40 mm da amostra e nela incidem os elétrons retroespalhados formando a imagem de difração

composta por linhas de Kikuchi. A imagem da tela fosforescente é capturada por uma câmara de televisão especial, sensível a pequenas quantidades de luz, colocada do lado externo em frente a uma janela transparente de vidro de chumbo. O vidro de chumbo permite a passagem de luz e absorve os raios-X.

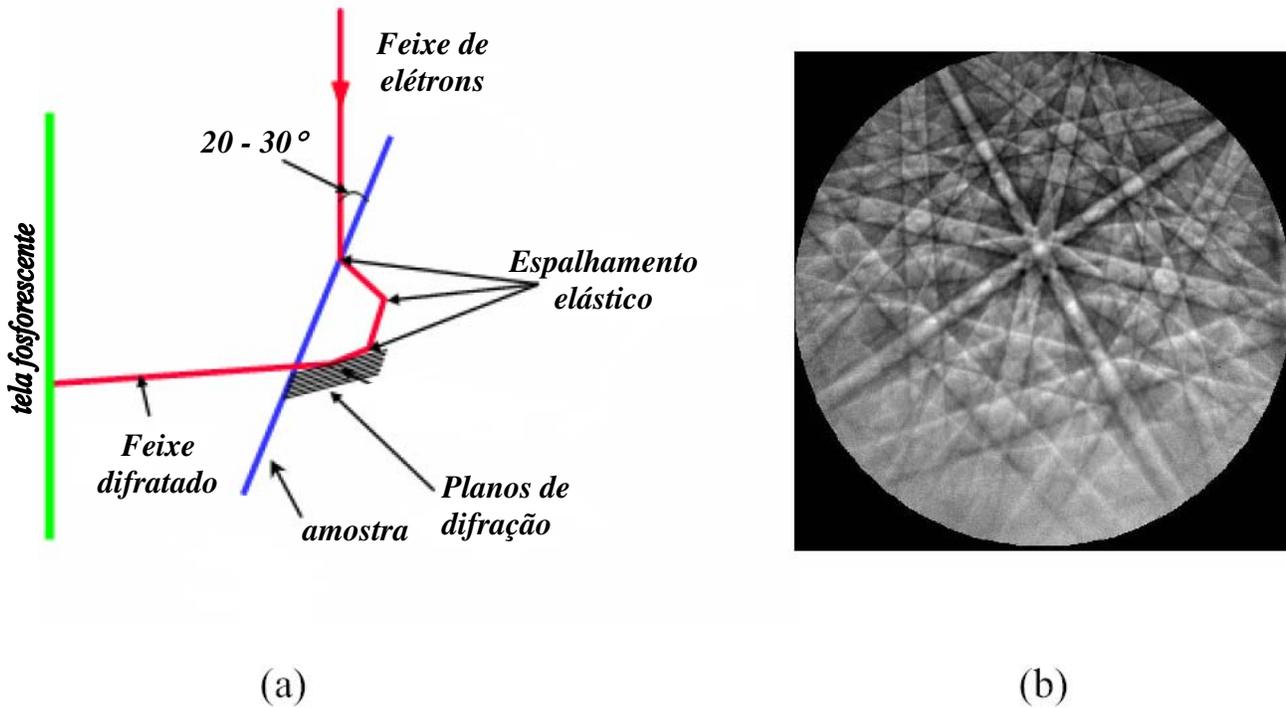


Figura 6.5 – (a) Princípio da técnica EBSD e (b) um exemplo de um padrão de Kikuchi obtido.

O programa de coleta de dados permite que se selecione a área analisada, sobre a qual será disposta uma grade retangular ou hexagonal, de espaçamento definido pelo operador, e que define os pontos em que serão feitas as coletas de dados, conforme ilustrado na Figura (6.6). Cada ponto da grade tem associado a sua orientação daquele ponto da amostra, um índice de confiabilidade da indexação (que varia de 0 a 1) e um índice de qualidade de imagem, baseado na qualidade do padrão obtido.

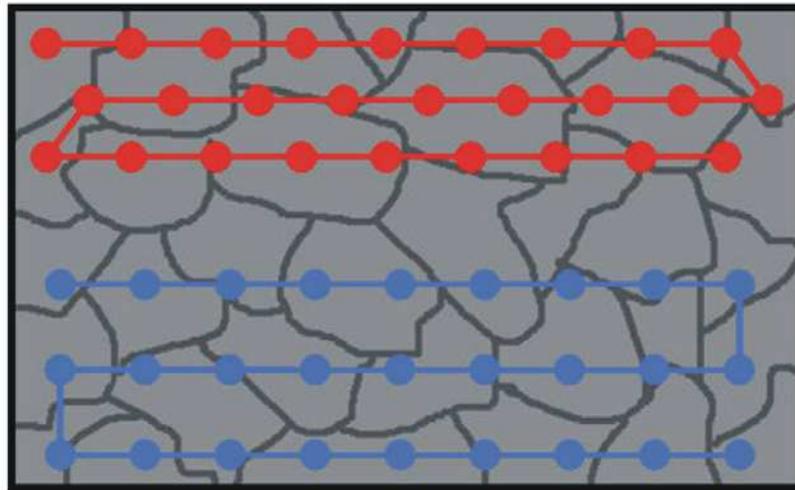


Figura 6.6 - Grade de varredura hexagonal (vermelha) ou retangular (azul) do feixe de elétrons em mapeamento de imagem orientada (OIM).

Com base nos dados coletados, o programa de análise monta a imagem da área analisada, permitindo a criação de mapas de fases, qualidade de imagem, orientação, entre outros, conforme ilustrado pela Figura (6.7).

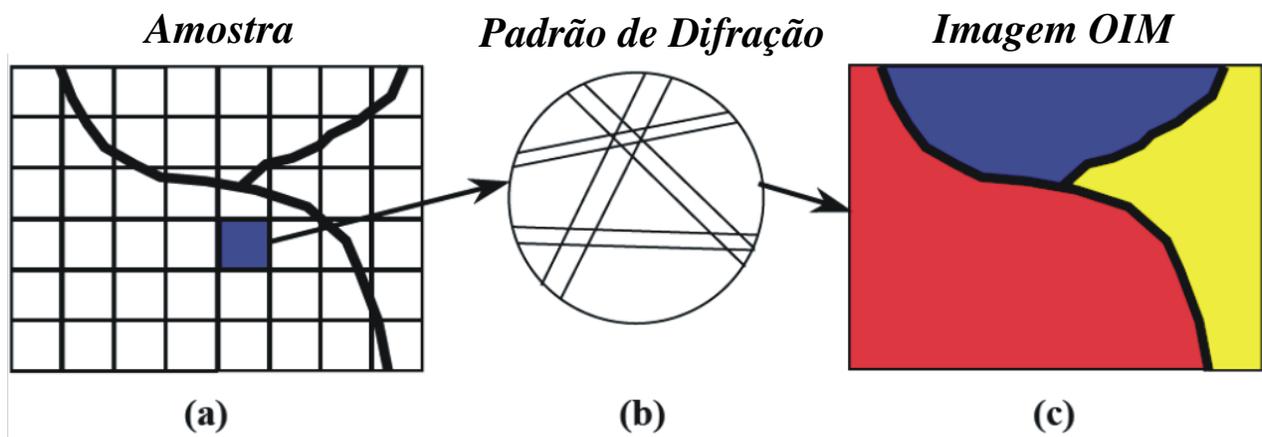


Figura 6.7 – Representação esquemática do princípio de medição do mapeamento de imagem orientada (OIM).

- **Preparação das amostras para EBSD**

Devido à alta sensibilidade da técnica de EBSD a deformações na superfície da amostra, a preparação metalográfica das mesmas para a análise tem extrema importância.

A pequena profundidade de origem dos dados de EBSD faz com que a preparação de amostras para análise por EBSD deva ser feita de modo que não ocorra deformação plástica residual, dado que a pequena presença de deformação plástica é suficiente para causar uma perda substancial de definição do padrão de difração de elétrons.

Para se obter o nível de preparação da amostra necessário, o polimento mecânico em pasta de diamante até 1 μm não é suficiente. Um último estágio deve ser acrescentado à preparação para garantir um mínimo de deformação plástica na superfície da amostra, e entre as possibilidades está o polimento mecânico com sílica coloidal.

A sílica coloidal é uma solução de dióxido de silício carregada negativamente, com pH variando de 8 a 11 nas soluções disponíveis comercialmente. A principal vantagem da sílica coloidal está em sua capacidade praticamente universal de aplicação.

A desvantagem desta técnica é a formação quase instantânea de um filme de sílica sobre a amostra. Esse filme deve ser lavado imediatamente após o polimento, ou sua remoção será quase impossível, mesmo após poucos segundos. Além disso, a sílica tende a cristalizar-se quando desidratada, formando partículas de granulometria muito superior à das partículas em suspensão. Se essa cristalização ocorrer no pano de polimento, isso dará origem a riscos profundos e de difícil remoção na amostra, e em casos extremos, à perda do pano.

- **Utilização de Filtro**

Os dados coletados durante a análise por EBSD podem conter pontos com indexações erradas, devido a características microestruturais ou artefatos de preparação. Entre as características microestruturais, podem ser mencionados contornos de grãos, inclusões não metálicas e partículas finas com dimensões inferiores ao limite de detecção do equipamento utilizado. Entre os artefatos de preparação incluem-se riscos e grãos de poeira que tenham se depositado na amostra instantes que precedem a análise.

Para contornar este problema, o software de análise tem um recurso de limpeza de varredura, com várias definições de tipos e parâmetros de limpeza. O processo de limpeza consiste em excluir os pontos que não atendam a um determinado critério e recompletar com orientações médias dos pontos vizinhos.

No presente trabalho, foi utilizado o parâmetro Índice de Confiabilidade (IC) como filtro, onde todos os pontos coletados com IC inferior a 0.1 foram excluídos.

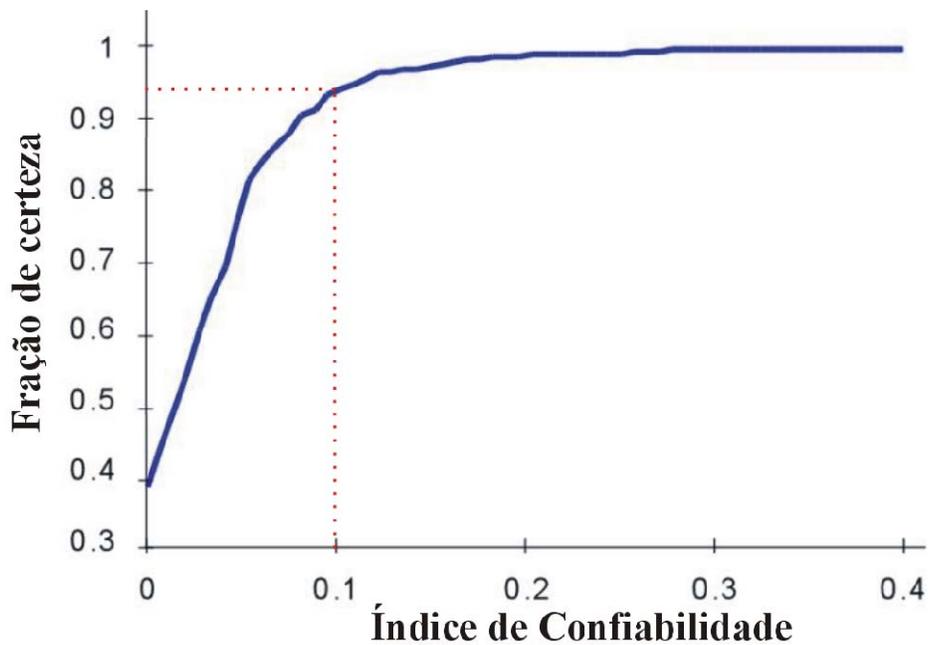


Figura 6.8 – Fração de certeza da medição pontual *versus* o Índice de confiabilidade.

6.2.7 Ensaio de desgaste – pino sobre o disco

Os ensaios de desgaste foram realizados no equipamento *CSM High-Temperature Tribometer* (Figura (6.9)) localizado no Laboratório de Ciência dos Materiais da Universidade de Groningen.



Figura 6.9 – Máquina de ensaio de desgaste *CSM High-Temperature Tribometer*.

O instrumento pode trabalhar nas faixas de parâmetros mencionadas na Tabela (6.3).

Tabela 6.3 – Faixa de parâmetros disponíveis na máquina usada no teste de desgaste.

<i>Temperatura</i>	< 800° C
<i>Carga</i>	< 60 N
<i>Força de Atrito</i>	< 10 N
<i>Velocidade Angular</i>	0.3 – 500 rpm

O teste de desgaste (Figura (6.10)) realizado foi do tipo pino-sobre-disco, com um pino de seção retangular 2x3 mm², pressionado sobre o substrato com uma força de 15 N. O disco

rotacionava com uma velocidade tangencial de 10 cm/s. Para cada substrato, duas trilhas foram produzidas distantes do centro 9,6 e 16,7 mm. As trilhas foram polidas procurando eliminar as diferenças de rugosidade. Os testes foram finalizados depois de 10.000 revoluções. A umidade relativa foi medida, mas não controlada, e sempre esteve entre 30-40%. Todos os testes foram realizados a temperatura ambiente.

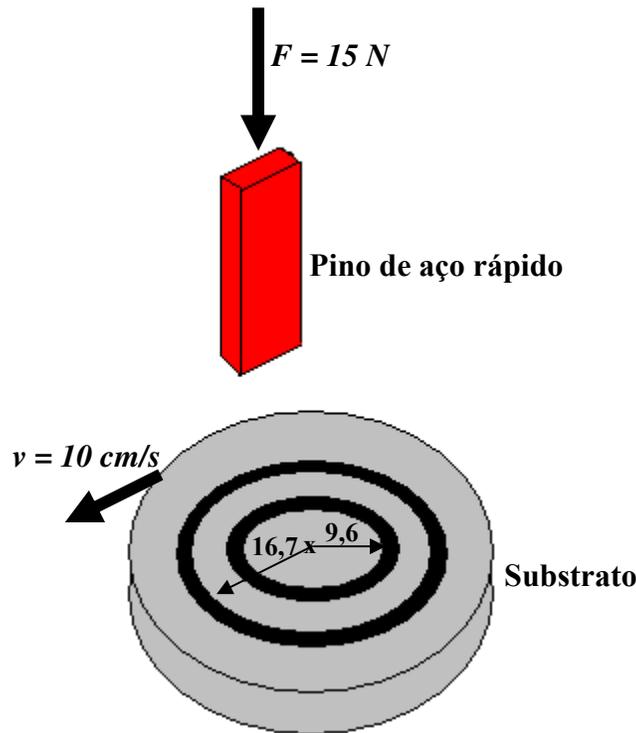


Figura 6.10 – Desenho esquemático do teste de desgaste pino-sobre-disco.

As trilhas por possuírem diferentes raios, produziram duas freqüências de rotação diferentes como calculadas pelas equações (6.1) e (6.2). Portanto, a influência desse fato será analisada.

$$f_1 = \frac{v}{2 \pi r_1} \quad (6.1)$$

$$f_2 = \frac{v}{2 \pi r_2} \quad (6.2)$$

$$f_1 = \frac{100}{2 \pi (9,6)}$$

$$f_2 = \frac{100}{2 \pi (16,7)}$$

$$f_1 = 1,66 \text{ Hz ou } 100 \text{ rpm}$$

$$f_2 = 0,95 \text{ Hz ou } 57 \text{ rpm}$$

6.2.8 Ensaaios eletroquímicos de corrosão

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 no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, e para suas realizações foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Potenciostato tipo Potentiostat/Galvanostato Modelo 273A, acoplado ao analisador de resposta de frequência Sorlartron 1250, fazendo-se uso do software de corrosão PAR-M352 – *pertencente a UNICAMP*.
- Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 20, Software GPES (General Purpose Electrochemical Systems) versão 4.4 – *pertencente a UFC*.

Procurou-se verificar a resistência à corrosão por pites das ligas, antes e após os tratamentos a laser, e para tanto, fez-se uso de ensaios de polarização baseados na norma ASTM G 61-86 [ASTM, 2003]. A solução utilizada no presente trabalho está listada na Tabela (6.4), e todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e condição aerada. O eletrólito é uma adaptação da norma, acrescentou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) com o objetivo de se ter uma melhor visualização do fenômeno da passivação existente nos aços inoxidáveis.

Tabela 6.4 – Solução utilizada nos ensaios de polarização.

0,5 M H_2SO_4 + 0,5 M NaCl – eletrólito

Para a realização deste ensaio utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado (ECS-Hg/Hg₂Cl₂) como eletrodo de referência, e foi utilizada platina como contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho consistia no corpo de prova, com uma haste de cobre a este acoplada para fins de

contato elétrico, e vale ressaltar que somente a área de interesse ficou exposta a solução, já que foram feitos embutimentos a frio com resina.

O conjunto contendo eletrodo de trabalho, contra-eletrodo, eletrodo de referência, constituiu a célula eletroquímica usada neste trabalho. Segue um esquema da montagem do experimento como mostra a Figura (6.11).

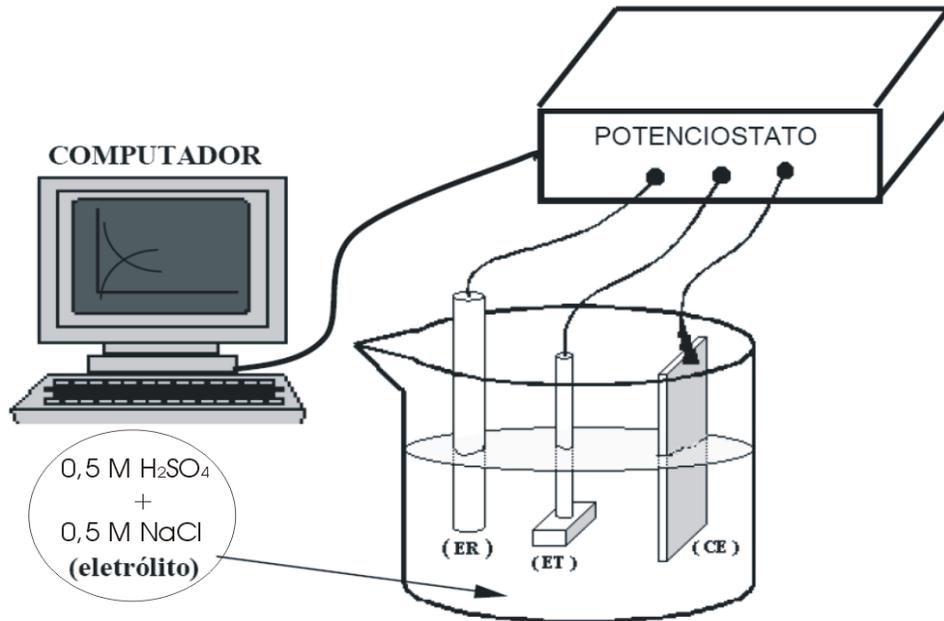


Figura 6.11 - Esquema de montagem do experimento de polarização cíclica.

Foram preparados 27 eletrodos de trabalho, contendo amostras das ligas nas três diferentes condições: iniciais (S), tratados por RL e RLI. Estas amostras foram denominadas segundo a Tabela (6.5), 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 da média dos resultados.

Tabela 6.5 – Amostras para ensaios eletroquímicos.

	<i>1A_S</i>	<i>3A_S</i>	<i>6A_S</i>	<i>1A_RL</i>	<i>3A_RL</i>	<i>6A_RL</i>	<i>1A_RLI</i>	<i>3A_RLI</i>	<i>6A_RLI</i>
Eletrólito 1	3	3	3	3	3	3	3	3	3

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 1 mA/cm².

A Figura (6.12) ilustra uma curva de polarização de aços susceptíveis a pites. Na Figura (6.12) pode-se verificar que o potencial de pite (E_{pite}) é maior que o potencial de proteção (E_{prot}), o que significa que o material está susceptível a corrosão por pites. Outro fato importante a ser observado na Figura (6.12) é a área de histeresse que está diretamente relacionada ao tamanho de pites, ou seja, quanto maior área de histeresse maior tamanho tem os pites formados.

Em contra-partida existe o comportamento do material resistente à corrosão por pites, onde o material já passivado desde o potencial de corrosão atinge níveis altos de potencial, superiores a 850 mV, e a camada de óxido vem a romper-se, não estando essa ruptura de filme associada somente à corrosão por pites, e sim a reação eletroquímica de geração de oxigênio. Neste caso o potencial de ruptura (E_{rup}) é praticamente igual ao potencial de proteção. E para verificar se há ou não a formação de pites, uma etapa posterior de caracterização microestrutural faz-se necessária logo após a varredura anódica, ou seja, o ensaio é interrompido ao atingir a densidade de corrente de 1 mA/cm² e a análise microestrutural realizada.

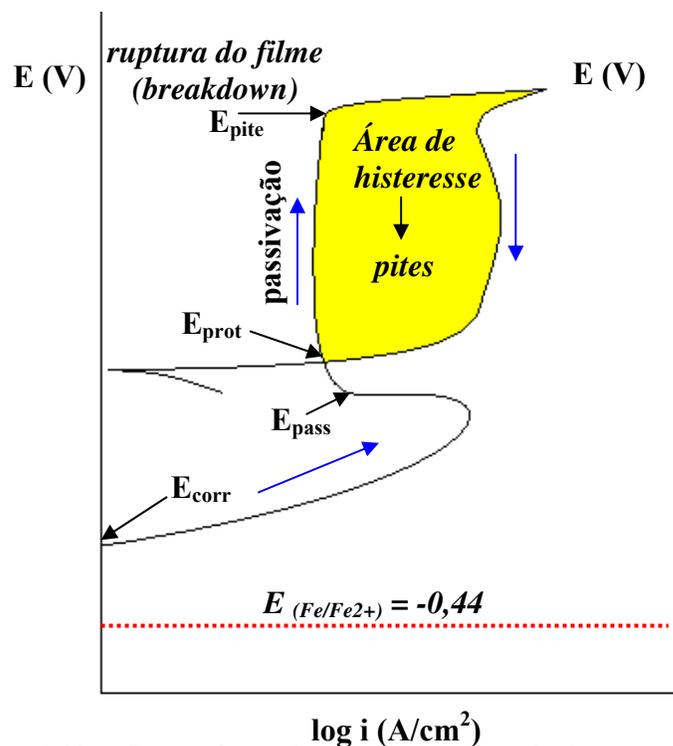


Figura 6.12 – Curva típica de material susceptível a corrosão por pites.

Capítulo 7

Resultados e Discussão

7.1 Caracterização Microestrutural das ligas na condição inicial

Durante a solidificação, os aços inoxidáveis duplex fundidos solidificam a ferrita como fase primária e quando a temperatura diminui, a precipitação de austenita é iniciada [Charles, 1991]. A microestrutura característica de um aço inoxidável duplex é formada por ilhas de austenita precipitadas em uma matriz ferrítica. A Figura (7.1) mostra a microestrutura típica para a liga 1A, feita por microscopia ótica.

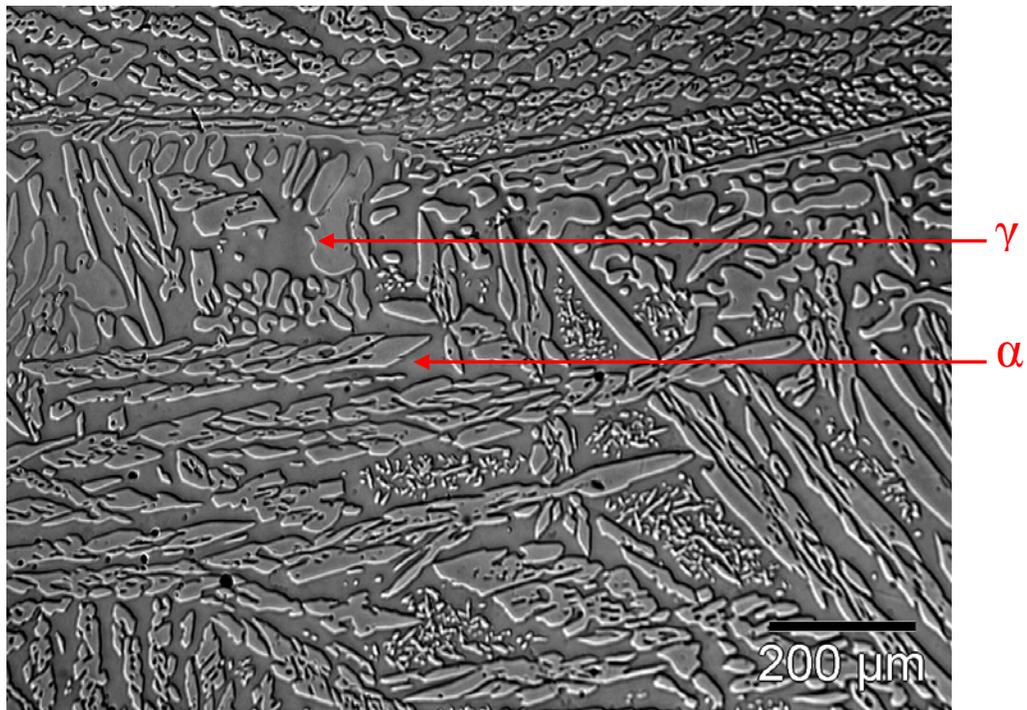


Figura 7.1 – Micrografia ótica da liga 1A no estado inicial, mostrando as ilhas de austenita presentes na matriz ferrítica. Eletrólito: 40% de HNO₃ em água destilada.

Fazendo-se uso da técnica de EBSD, conseguiu-se quantificar as porcentagens de austenita e ferrita presentes nas três ligas de estudo na condição inicial. A quantidade de austenita presente medida por EBSD foi de 50% para as ligas 1A e 3A, mas um pouco menor (43%) para a liga 6A. A Figura (7.2a) obtida por EBSD mostra a presença das fases austenita (azul) e ferrita (lilás) como as principais fases constituintes das três ligas. Ao lado direito estão presentes exemplos de padrões de Kikuchi da ferrita (7.2b) e da austenita (7.2c) usados para indexação das fases.

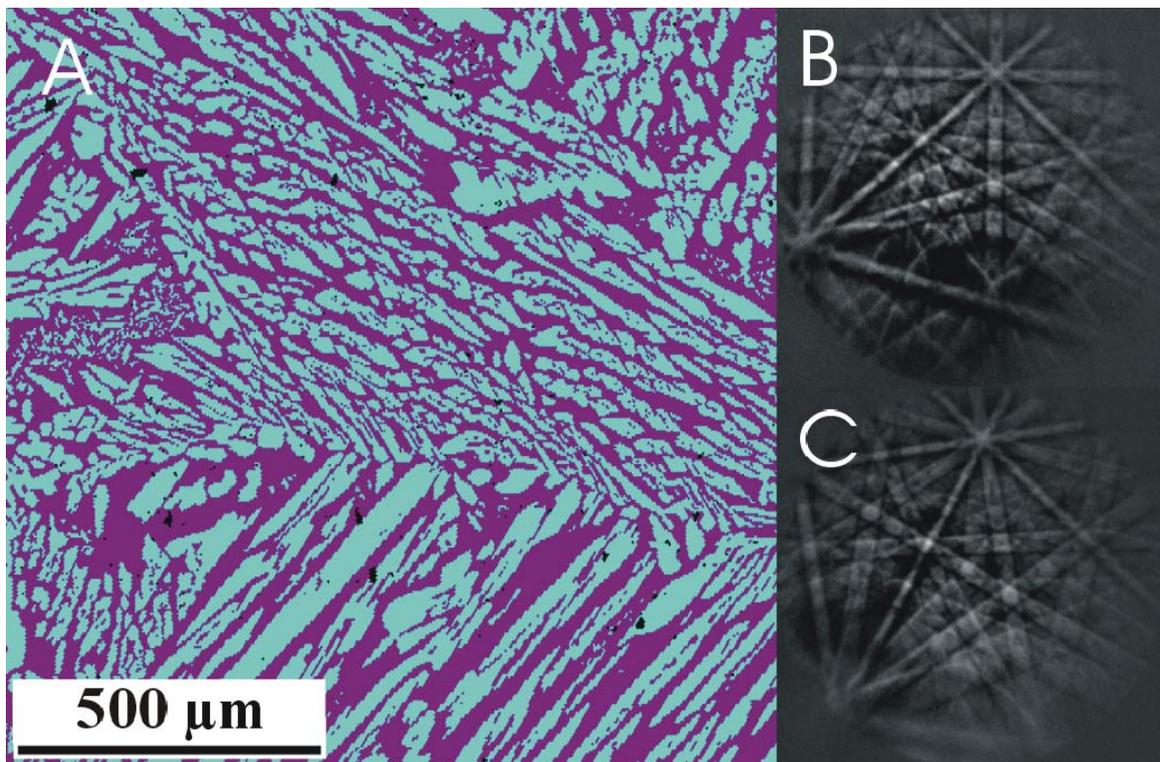


Figura 7.2 – A microestrutura da liga 3A analisada por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em MEV. a) Ilhas de austenita distribuídas na matriz ferrítica. b) e c) Típicos padrões de difração de EBSD da ferrita e da austenita, respectivamente.

Com a técnica EBSD pode-se também analisar o tamanho dos grãos ferríticos e austeníticos. A Figura (7.3) ilustra os grosseiros grãos ferríticos, que nas três ligas apresentam tamanhos variando de 0,5 a 1 mm, enquanto o tamanho médio das ilhas austeníticas é de aproximadamente 30 μm .

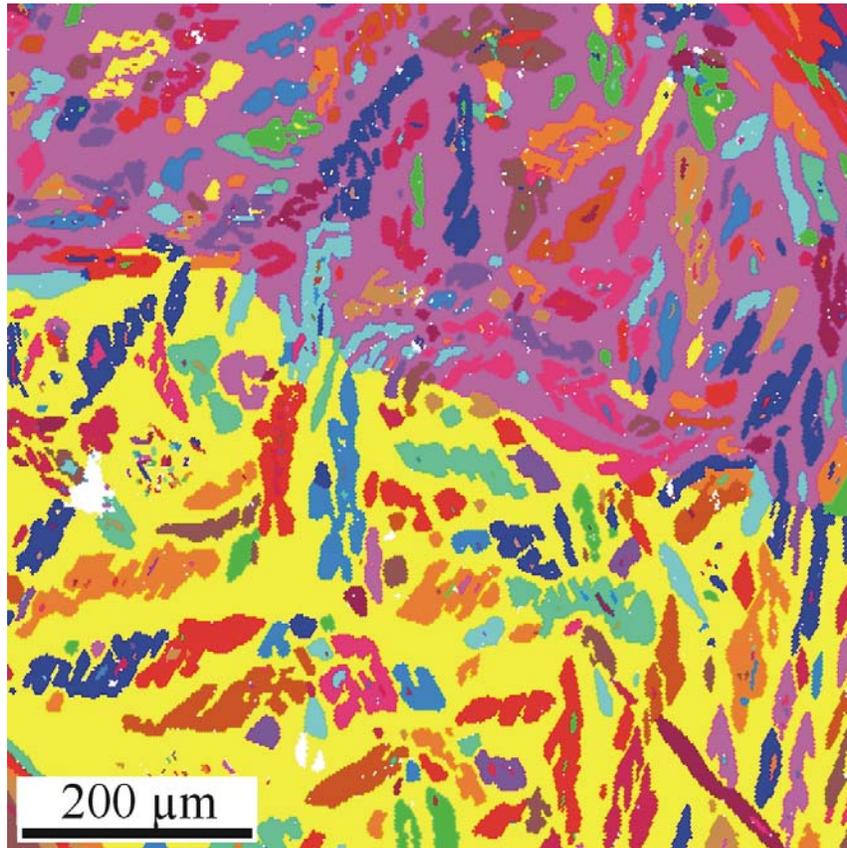


Figura 7.3 – A microestrutura da liga 6A analisada por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em MEV, mostrando a distribuição de dendritas austeníticas em dois grosseiros grãos ferríticos.

Uma quantidade significativa de ilhas de austenita precipitadas num único grão ferrítico foi observada. Estudar as relações de orientação existentes nas condições iniciais entre as fases austenita e ferrita, nas três ligas, tornou-se interessante, já que os tratamentos superficiais a laser produzem uma zona afetada pelo calor onde muitas vezes ocorre a precipitação de segundas fases que vêm a comprometer o desempenho do material, e é sabido que a cinética de precipitação de segundas fases está diretamente relacionada há existência ou não dessas relações, conforme mencionado por Sato e Kokawa [*Sato e Kokawa, 1999*].

Para tal finalidade, fez-se uso da técnica de EBSD, a qual permitiu verificar se as ligas apresentavam a existência ou não, conforme descrito abaixo, de relações de orientações próximas aos modelos teóricos: Kurdjumov-Sachs, Bain, Nishiyama-Wassermann, Pitsch, Greninger-Troiano.

A Figura (7.4) busca ilustrar o procedimento realizado para seleção do grão ferrítico. Realizou-se uma varredura que permitisse a verificação de grãos ferríticos de aproximadamente 1 mm. Após a varredura, um único grão ferrítico foi selecionado, através de um corte, da imagem coletada por EBSD.

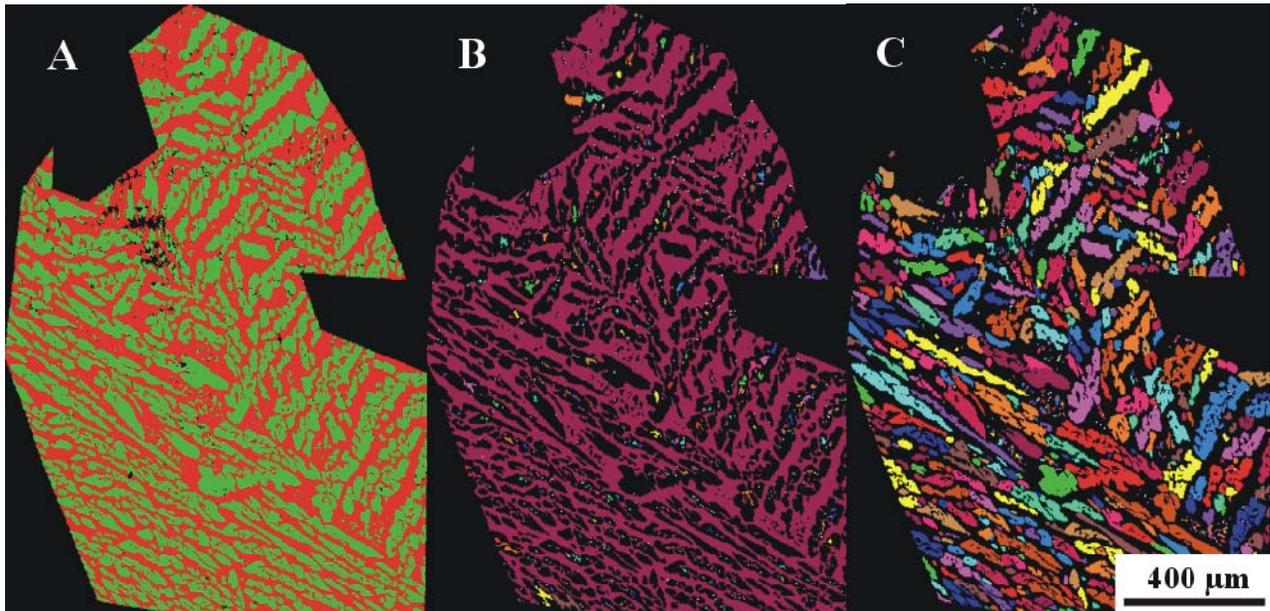


Figura 7.4 – a) Imagem obtida por EBSD mostrando a parte selecionada do mapa de fases. b) Seleção de um grão ferrítico grosseiro da imagem obtida por EBSD. c) Orientação dos grãos austeníticos em relação a toda área varrida.

A Figura (7.4c) mostra a orientação dos grãos austeníticos, o que se faz imaginar que os grãos tenham orientações distribuídas aleatoriamente. Para verificação se a hipótese descrita acima é verdadeira ou não, um procedimento foi adotado:

- Uma rotação da matriz ferrítica até que os pólos da ferrita apresentem a configuração descrita pela figura de pólo apresentada na Figura (7.5b) fez-se necessária.
- Posteriormente, a figura de pólo mostrando a distribuição de todos os grãos austeníticos presentes no interior do grão ferrítico foi gerada (Figura (7.5c)).

A Figura (7.5a) mostra a orientação dos grãos austeníticos correlacionados com os grupos de pólos existentes (azul, amarelo, vermelho e lilás) na figura de pólo da austenita (Figura (7.5c)). Os pólos da austenita tendem a se aglomerar ao redor de orientações preferenciais (textura), deixando outras áreas da projeção desocupadas, ou seja, as ilhas austeníticas possuem orientações preferenciais de crescimento com relação à matriz ferrítica.

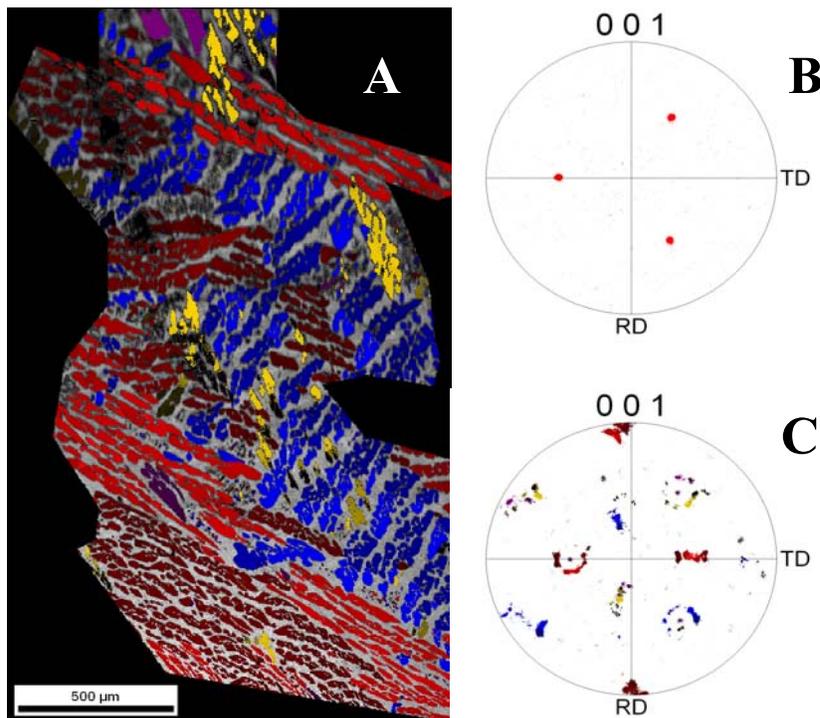


Figura 7.5 – a) Orientação dos grãos austeníticos em relação ao grão ferrítico base, b) Figura de pólo do grão ferrítico e c) Figura de pólo da austenita mostrando orientações preferenciais.

As Figuras (7.6a), (7.6b) e (7.6c) ilustram as figuras de pólos adquiridas experimentalmente para as três ligas de estudo: 1A, 3A e 6A nas condições iniciais, respectivamente. Observa-se que as ligas 1A e 3A apresentam os pólos com localizações preferenciais no interior das figuras. Já a liga 6A apresenta uma maior dispersão na localização

de seus pólos. Isso está relacionado provavelmente ao fato de as ligas 1A e 3A apresentarem 50% de austenita, enquanto a liga 6A apenas 43%. Comparando-se as figuras de pólos obtidas experimentalmente com o modelo proposto por Nolze e Geist [Nolze e Geist, 2004], ilustrado na Figura (3.4), verifica-se uma maior proximidade com o modelo teórico de Kurdjumov-Sachs do que com o modelo de Nishiyama-Wassermann.

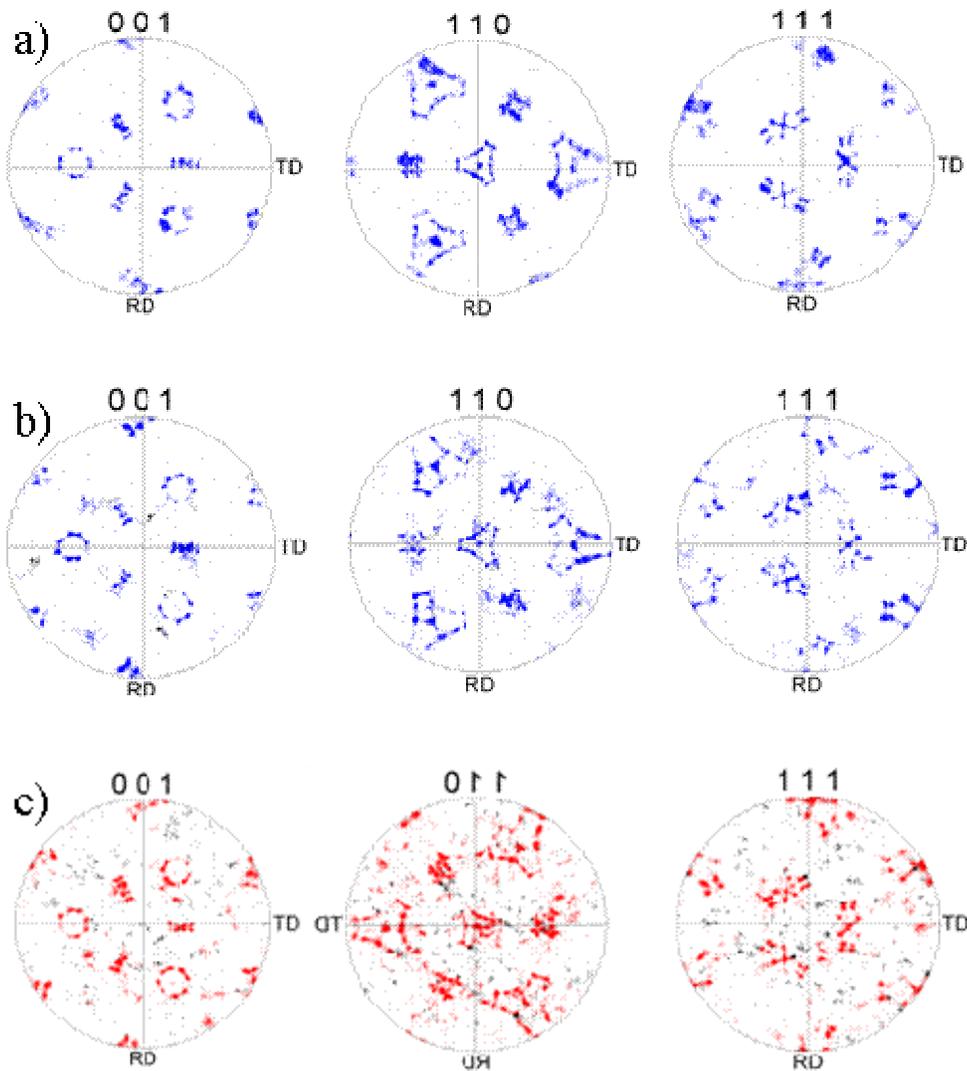


Figura 7.6 – Figuras de pólo adquiridas experimentalmente da fase austenita em relação a um grão ferrítico. a) liga 1A, b) liga 3A e c) liga 6A.

Além das figuras de pólo, outro método foi utilizado para se estudar as relações de orientação, que foi através da desorientação entre os contornos de grãos da austenita e ferrita.

Verificou-se experimentalmente que as ligas 1A e 3A apresentaram cerca de 90% dos contornos de grãos com desorientação entre 40 e 48°, e em torno de 80% dos contornos para a liga 6A no mesmo intervalo de desorientação. A Figura (7.7) mostra esse resultado para a liga 1A.

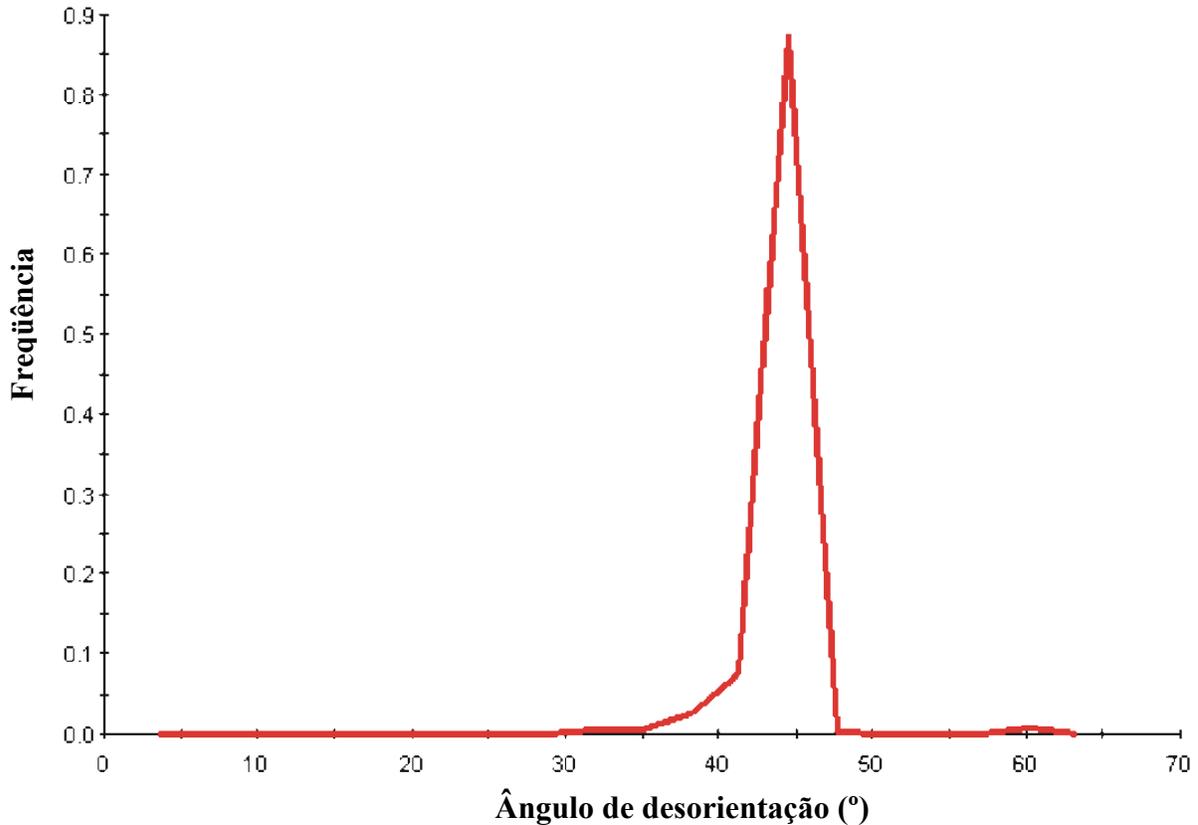


Figura 7.7 – Intervalo e frequência do ângulo de desorientação entre as fases austenita e ferrita para a liga 1A na condição inicial.

Após a obtenção desses resultados, um estudo mais minucioso foi realizado. Conforme mostrado na Tabela (3.5), os ângulos para as principais relações de orientação existentes, ficam compreendidos entre 42,85° (K-S) e 45,98° (N-W; P) e com base nisso, uma quantificação dos contornos de grão presentes num intervalo de 42 a 46° foi realizada, obtendo-se 90, 85 e 80% dos contornos de grãos pertencentes ao intervalo pré-estabelecido para as ligas 1A, 3A, e 6A, respectivamente.

A Figura (7.8) ilustra a imagem obtida por EBSD para a liga 1A, com os contornos de grãos compreendidos entre 42 e 46°, identificados por linha de coloração vermelha,

correspondendo a 89% dos contornos existentes na imagem, o que corresponde a um comprimento percorrido por essa linha de aproximadamente 180 mm. Os resultados mostraram novamente que as ligas apresentavam uma grande porcentagem de ilhas austeníticas precipitadas na matriz ferrítica com ângulos bastante próximas das relações de orientações ideais.

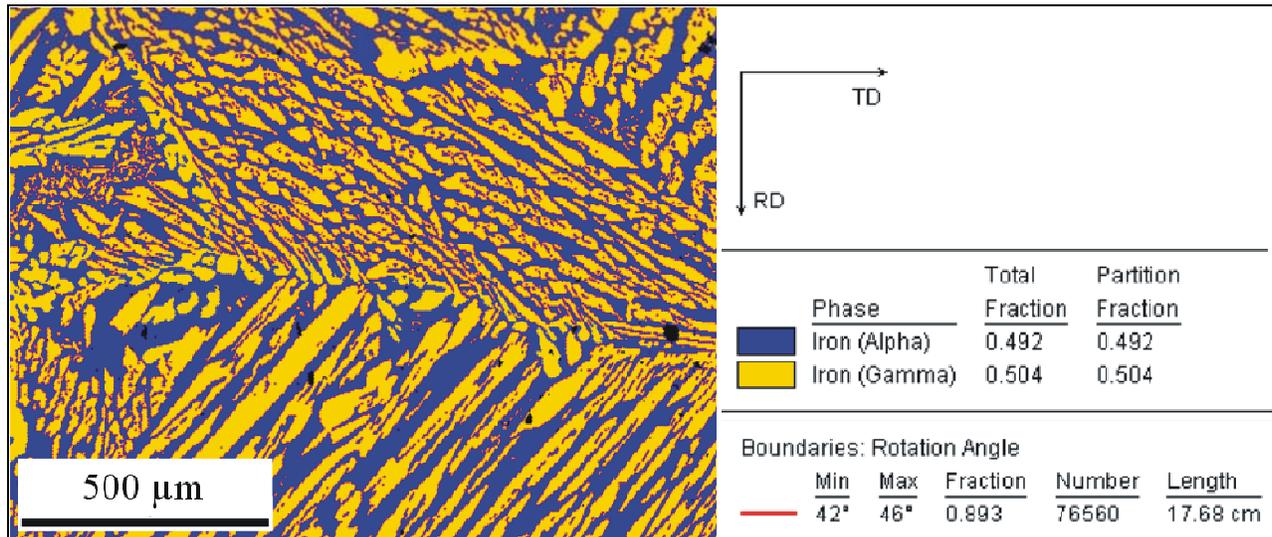


Figura 7.8 – Mapa de imagem obtido por EBSD para a liga 1A, mostrando que 89,3% dos ângulos de desorientação dos contornos entre as fases austenita e ferrita estão presentes no intervalo de 42 a 46°.

Com o objetivo de identificar qual dos modelos teóricos possui uma maior proximidade com os dados experimentais obtidos, o “valor erro” existente do software nas medições de desorientação de grãos foi verificado. A Figura (7.9) ilustra uma medição de desorientação dentro de um mesmo grão, e o “valor erro” encontrado foi de $\pm 0,45^\circ$. De posse desse valor, uma variação de $\pm 0,5^\circ$ foi adicionada aos valores teóricos mostrados na Tabela (3.5), e intervalos para cada uma das relações de orientação foram apresentados na Tabela (7.1). Para evitar sobreposição dos valores de G-T com Bain, o intervalo de G-T que teoricamente seria $43,73^\circ - 44,73^\circ$, passou a ser $43,5^\circ - 44,5^\circ$, de forma também a reduzir a distância entre o limite superior de K-S ($43,35^\circ$) com o limite inferior de G-T ($43,5^\circ$).

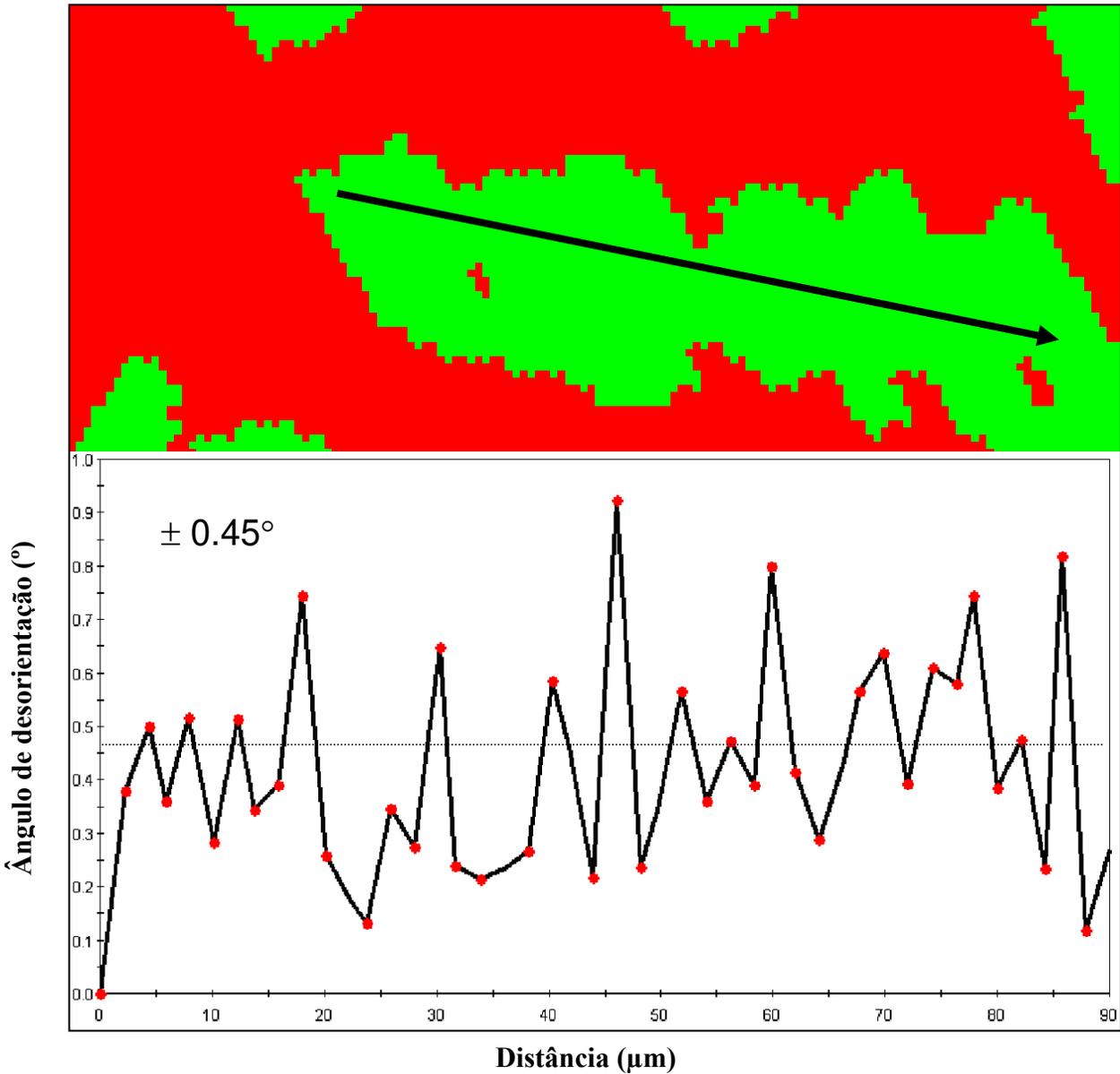


Figura 7.9 – Verificação do erro inerente ao software nas medições de desorientação.

Tabela 7.1 – Intervalos de ângulos de desorientação associado às relações de orientação.

<i>Relação de Orientação</i>	<i>Intervalo de ângulos</i>	<i>Relação de Orientação</i>	<i>Intervalo de ângulos</i>
Bain	44,5 – 45,5°	Nishiyama – Wassermann / Pitsch	45,48 – 46,48°
Kurdjumov – Sachs	42,35 – 43,35°	Greninger - Troiano	43,5 – 44,5°

A Figura (7.10) ilustra a identificação dos contornos de grão conforme intervalos criados para a liga 1A, o mesmo comportamento pode ser observado nas demais ligas, onde os intervalos das relações de orientação de G-T, K-S e Bain foram os que apresentaram suas frações de existência sempre superiores a 10%.

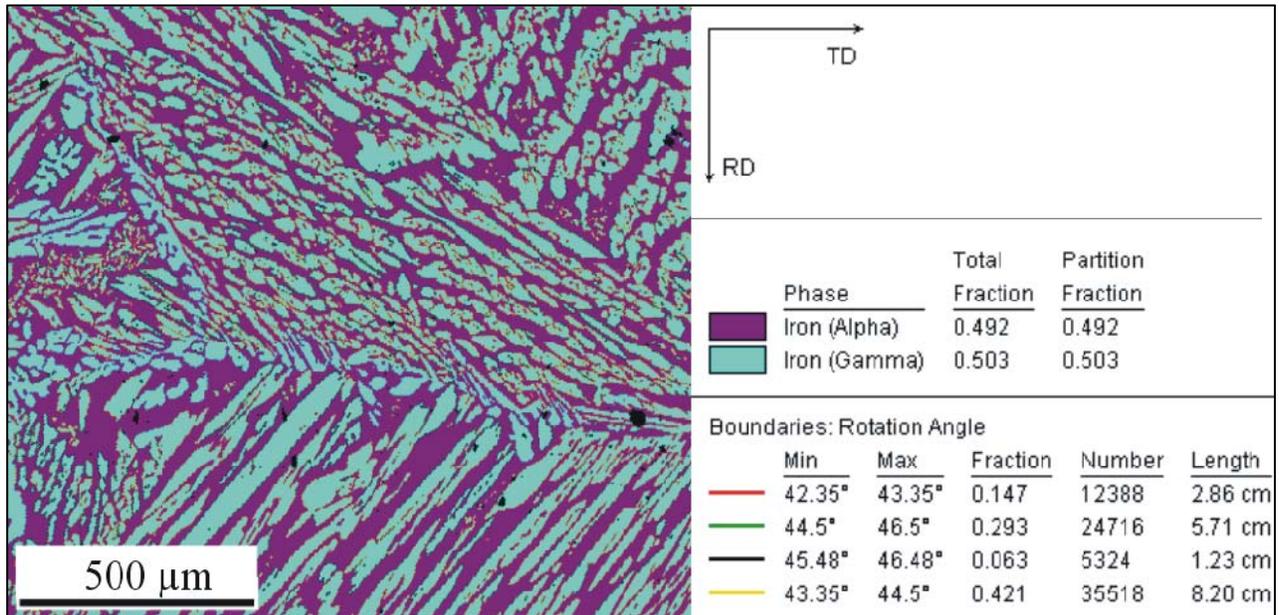


Figura 7.10 – Mapa de imagem obtido por EBSD para a liga 1A, mostrando que as porcentagens encontradas de cada modelo teórico com base nos intervalos dos ângulos de desorientação entre as fases austenita e ferrita. G-T = 42%, Bain = 23%, K-S = 15% e N-W = 6%.

Os resultados desse breve estudo das relações de orientação, entre austenita e ferrita mostraram que as ligas 1A e 3A devem apresentar uma menor tendência à precipitação de segundas fases, devido a maior proximidade com os modelos teóricos.

A verdadeira relação de orientação é na verdade muito próxima a dois ou mais modelos. A localização dos pólos e a identificação dos contornos mostram a proximidade das relações de orientação ideal. Neste estudo, Kurdjumov-Sachs, Greninger-Troiano e Bain foram encontrados com maiores intensidades.

7.2 Caracterização Microestrutural das ligas após RL

A Figura (7.11a) mostra uma típica seção transversal de uma trilha simples produzida pelo processo RL. O objetivo dos ensaios RL foi estudar o comportamento dessas ligas em relação à interação com o feixe de laser em altas potências e encontrar uma janela de processamento dos parâmetros de laser para o tratamento RLI.

Um formato característico da zona fundida com distribuição Gaussiana da energia do laser foi observado. Uma grande quantidade de trilhas de refusão simples foi realizada variando a potência do laser entre 620 e 1750 W e a velocidade de varredura do feixe do laser entre 8,33 e 50 mm/s. A largura da zona fundida foi praticamente igual à largura do diâmetro do feixe do laser e não apresentou mudança significativa com relação à variação de potência e velocidade de varredura do laser. A dependência da máxima profundidade da zona fundida com relação à potência do laser e a velocidade de varredura está sumarizada na Figura (7.11b). Como a espessura final da zona transformada criada pela sobreposição de trilhas adjacentes não deve ser menor que 300 μm , foi limitada a janela de processamento, como marcado na Figura (7.11b) por linhas tracejadas. É importante ressaltar, que todas as combinações de parâmetros de processamento no tratamento RL apresentaram trilhas simples livres de trincas e poros.

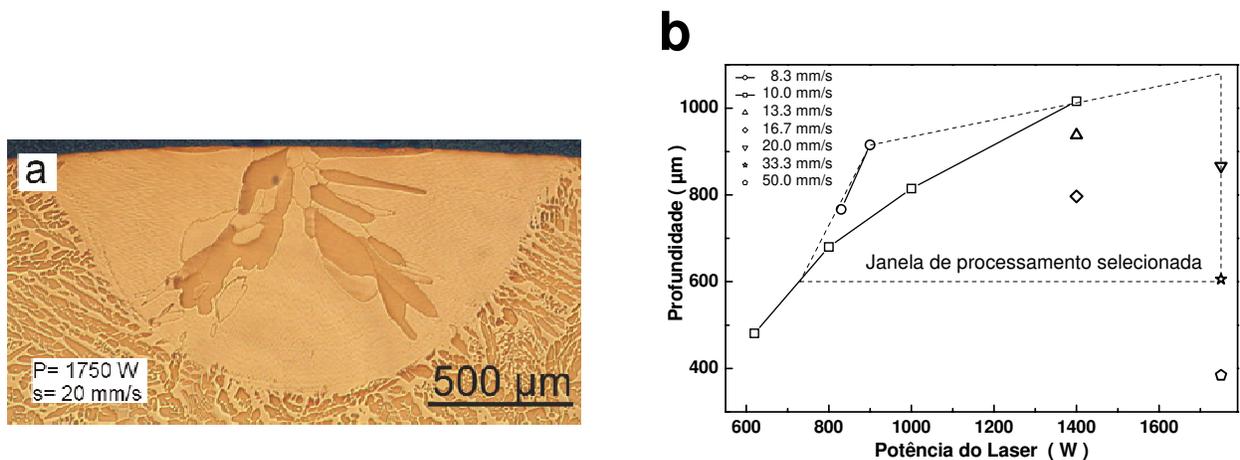


Figura 7.11 – a) Micrografia ótica de uma poça fundida produzida por RL na liga 1A com uma potência de laser 1750 W e velocidade de varredura de 20 mm/s. b) Profundidade máxima das trilhas simples produzidas por RL como função da potência do laser e velocidade de varredura do feixe.

A Figura (7.12) ilustra a microestrutura da superfície refundida e do substrato numa área de sobreposição de duas trilhas analisadas por OIM na seção transversal, usando uma área de sobreposição de 33%. A Figura (7.12a) realça as fases presentes, enquanto a Figura (7.12b) mostra os grãos ferríticos com diferentes orientações. Está claro que após a solidificação a microestrutura é substancialmente modificada. Figura (7.12a) demonstra que a fase ferrita é dominante na zona refundida. Grãos austeníticos estão presentes nos contornos de grãos ferríticos, mas devido às altas taxas de resfriamento durante o tratamento RL, o crescimento da austenita é interrompido. A Figura (7.12b) mostra que os grãos ferríticos próximos da interface zona fundida e substrato seguem a mesma orientação cristalográfica dos grãos do substrato, porém próximo a superfície um novo sistema de grãos ferríticos epitaxiais com tamanho entre 50 e 200 μm é formado.

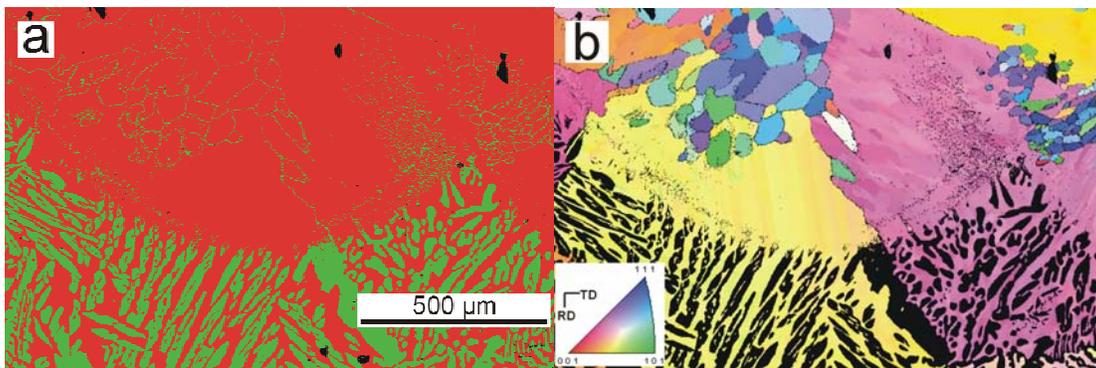


Figura 7.12 - OIM da microestrutura de refusão na área de duas trilhas sobrepostas na liga 1A.

a) Mapa de fase mostra o domínio da fase ferrita (fase vermelha) na zona fundida enquanto no substrato ambas as fases estão igualmente presentes.

b) Figura de pólo inversa da mesma área mostra a orientação dos grãos ferríticos detectados.

O domínio da fase ferrítica após o tratamento RL foi confirmado por análises de fase por difração de raios-X. A Figura (7.13) apresenta os difratogramas de todos os três aços inoxidáveis duplex para as condições: substrato e refundido. É possível observar que os picos de austenita diminuem suas intensidades relativas ou desaparecem completamente após o tratamento RL.

Outro fato importante a ser observado nos difratogramas é a não presença de outra nova fase, já que essas são fragilizantes e prejudiciais a resistência à corrosão das ligas.

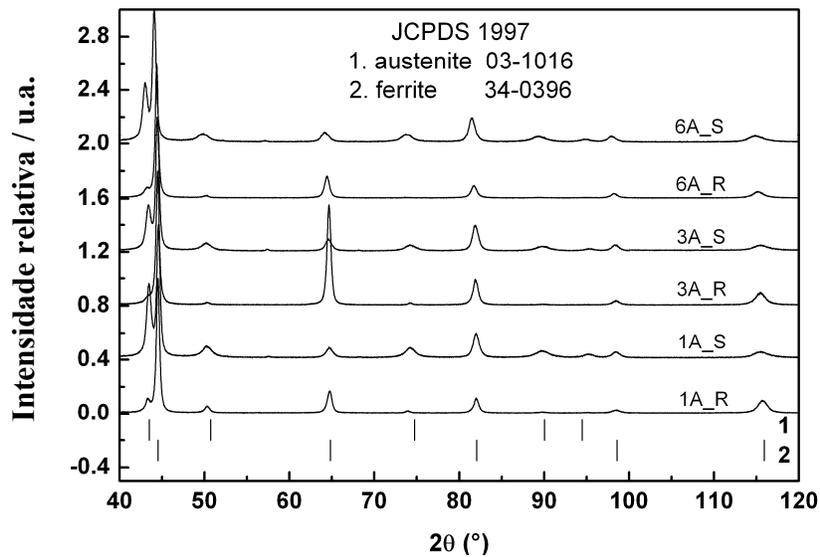


Figura 7.13 - Comparação dos difratogramas medidos antes e após RL para os três aços inoxidáveis duplex do presente estudo. As posições dos principais picos de raios-X para as fases austenita e ferrita conforme as fichas da base de dados JCPDS estão ilustrados.

Muitos trabalhos de pesquisas da literatura têm se concentrado sobre as correlações existentes entre a composição química das ligas e seus modos de solidificação. As razões Cr_{eq} e Ni_{eq} e a taxa de solidificação são apresentadas como os parâmetros que controlam o modo de solidificação. Neste trabalho foi confirmado por observações microestruturais que durante a fundição e também durante a solidificação rápida dos tratamentos RL, a ferrita é a fase primária de solidificação. Como apresentado na Tabela (6.1), todas as ligas usadas no presente estudo apresentaram $Cr_{eq}/Ni_{eq} > 2$, o que está em concordância com o conceito de mapa microestrutural como função da composição e velocidade de solidificação proposto por Lippold [Lippold, 1994] para aços inoxidáveis austeníticos e também em concordância com outras observações [Takalo et al., 1979; Brooks et al., 1983; Rajasekhar et al., 1997].

A Figura (7.14) ilustra os perfis de microdureza das amostras da liga 3A tratadas com diferentes parâmetros de RL. Um aumento entre 30 e 50% na dureza foi observado nas regiões refundidas para baixas e altas velocidades de varredura, respectivamente. O aumento de dureza

pode ser explicado pelas mudanças microestruturais, que são consideradas como um importante fator para o aumento de dureza em ligas tratadas por RL [Oliveira, 2007]. A velocidade de varredura do feixe do laser é o mais importante parâmetro porque ela determina a taxa de solidificação e a microestrutura final. Entre a zona refundida e o substrato, uma zona afetada pelo calor está presente com uma espessura em torno de 200 μm para todas as velocidades de varredura. A dureza dentro desta zona depois da transição diminui gradualmente até aproximadamente 270 HV0.2, que é um valor típico de um material não tratado.

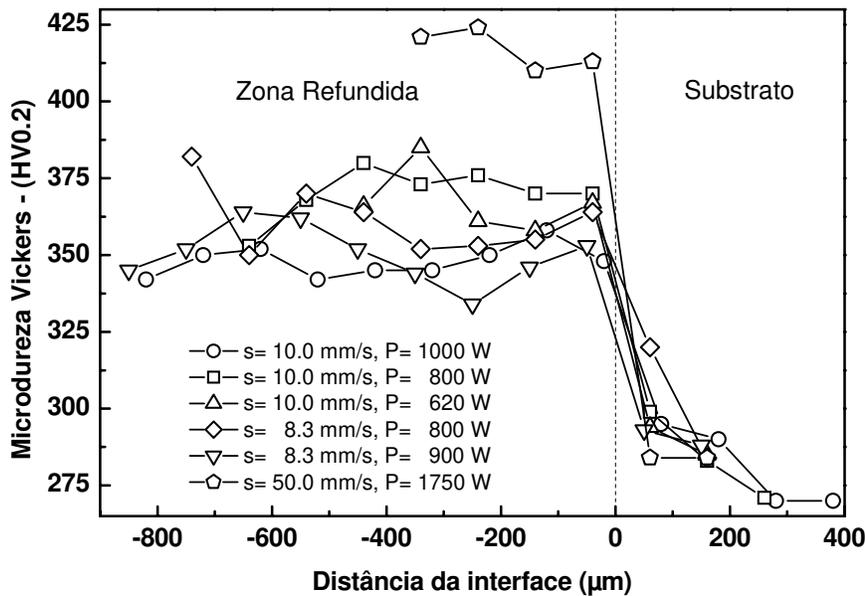


Figura 7.14 – Perfis de microdureza medidos em seções transversais perpendiculares das trilhas simples realizadas com diferentes parâmetros de processamento sobre a liga 3A. Cada ponto mostra o valor médio de três indentações realizadas na mesma profundidade. A primeira medida foi realizada a 50 μm da superfície. A linha vertical ilustra a posição de interface entre a zona refundida e o substrato.

O endurecimento observado após o simples tratamento de RL é causado principalmente pela ferritização, quando praticamente todo o volume refundido é transformado em ferrita. Entretanto, a influência da velocidade de varredura do feixe de laser, que principalmente determina a taxa de resfriamento, é também pronunciada, quando trilhas de RL com maiores

velocidades de varredura do feixe de laser resultam em zonas refundidas com maiores durezas (Figura (7.14)).

7.3 Caracterização Microestrutural das ligas após RLI

Partículas de WC com diâmetro médio de 80 μm foram injetadas em três aços inoxidáveis duplex de áreas circulares ($\varnothing = 50 \text{ mm}$) com 10 mm de espessura. Três trilhas sobrepostas foram criadas durante rotação do substrato sob o feixe de laser Nd:YAG usando também um movimento lateral simultâneo, de modo que o espaçamento entre as trilhas de laser fossem de 1,5 mm. Foi encontrada uma janela de processamento reduzida para o tratamento RLI. Uma atenção especial foi dada ao “*set-up*”, para que as partículas tivessem velocidades suficientes para penetrar na poça fundida e também não serem superaquecidas ou fundidas pelo feixe de laser até que elas alcançassem à superfície do substrato refundida. Devido ao pequeno tamanho da janela de processamento, foi extremamente difícil manipular a quantidade de partículas injetadas, especialmente quando uma maior fração volumétrica de partículas injetadas era desejada. Um aumento da taxa de alimentação de partículas acima do valor crítico encontrado sempre resultou numa substancial quantidade de trincas presentes nas trilhas resolidificadas.

A Figura (7.15a) mostra o formato e tamanho das partículas WC antes da injeção e a Figura (7.15b) é a micrografia ótica da seção transversal mostrando a distribuição de partículas injetadas em três trilhas parcialmente sobrepostas com uma potência de laser de 1000 W, velocidade de varredura 13.3 mm/s e uma taxa de alimentação de partículas de 73 mg/s. Esta combinação de parâmetros de processamento levaram a maior densidade volumétrica de partículas injetadas (8-10%) sem a formação de trincas dentro do volume processado. Como a potência do laser foi mantida constante durante o tratamento de RLI e as amostras são pequenas, pode ser observado pela Figura (7.15b) um aumento progressivo da profundidade da poça refundida da esquerda para a direita devido ao aumento gradual da temperatura do substrato. Pelo fato da temperatura do substrato e da poça fundida não ter sido monitorada durante o tratamento foi decidido não alterar a potência do laser durante todo processamento. Entretanto, o aumento observado na profundidade não é tão significativo que uma possível mudança microestrutural. Para solucionar esse provável problema, no futuro, uma redução gradual da potência do laser durante

processamento será realizada. A Figura (7.15b) mostra ainda que a sobreposição ideal para esta combinação de parâmetros de processamento tem de ser maior, para se conseguir uma razoável espessura da camada de compósito também nas áreas de sobreposição. Conseqüentemente, um espaçamento ideal entre as trilhas não deve ser estimado da largura das trilhas do simples tratamento de RL (como no caso mostrado na Figura (7.15b)), porém da largura da trilha formada durante o próprio tratamento de RLI, porque as partículas injetadas parcialmente “evitam” o contato laser/substrato, o que resulta na redução de energia usada para fusão do substrato e subseqüentemente na redução da largura da trilha do laser.

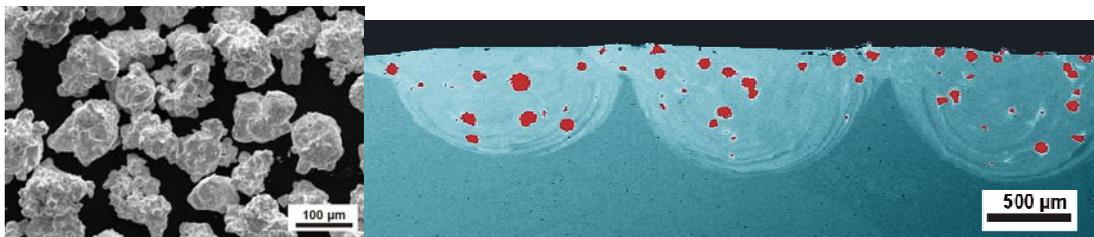


Figura 7.15 - a) Micrografia por MEV das partículas WC.

b) Micrografia por microscopia ótica da seção transversal perpendicular a três trilhas sobrepostas com partículas injetadas. O contraste para as partículas WC foi conseguido através do uso de um software de manipulação de imagem para estimar a fração volumétrica das partículas injetadas.

A Figura (7.16) mostra o resultado das medições de microdureza realizadas nas partes centrais (maior profundidade) das seções transversais das trilhas produzidas por RLI com o intuito de caracterizar a dureza do material entre as partículas injetadas. Após comparação com a Figura (7.14) fica claro que a injeção de partículas WC aumenta a dureza mais que o conseguido pelo simples tratamento RL. A dureza é quase o dobro em comparação com os substratos não tratados. Isto sugere que uma substancial quantidade de W e C deve estar dissolvida na matriz. Isto foi confirmado por medidas de EDAX, quando um valor médio de 2,1 at.% de W foi encontrado nas áreas da matriz entre partículas individuais. Uma conclusão disso, é que embora durante o processo RLI um contato direto entre partículas injetadas e feixe do laser seja minimizado, algumas das partículas devem ter um pequeno contato com o feixe de laser, e, portanto sua superfície fundida. Está fusão superficial da partícula adicionada à fusão do

substrato dá origem a uma nova composição da matriz. Os resultados da Figura (7.16) também ilustram que o valor de dureza da matriz depois da injeção não depende da composição do aço duplex, já que a dureza inicial da liga 6A é um pouco maior que a dureza das outras duas ligas.

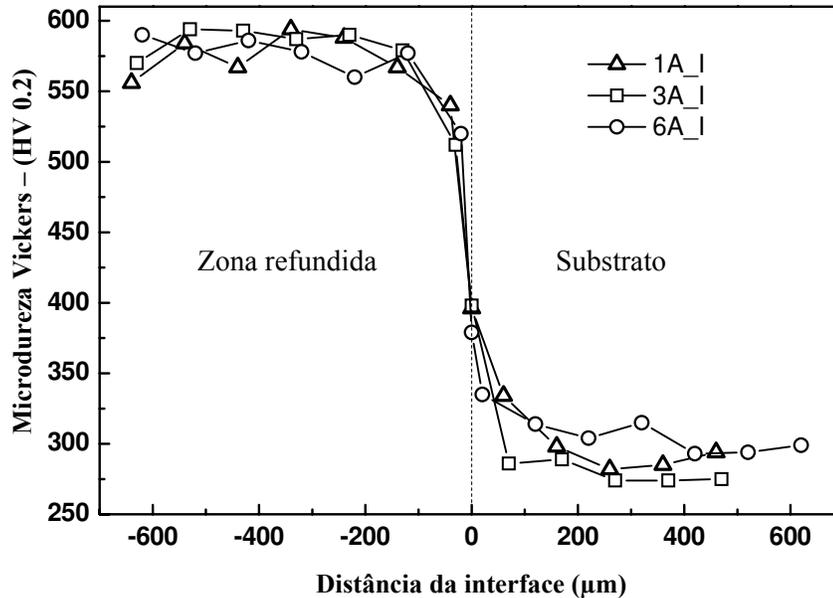


Figura 7.16 – Perfis de microdureza medidos em seções transversais perpendiculares de trilhas com partículas WC injetadas nos três aços inoxidáveis duplex. Durante as medições uma indentação direta em partículas WC foi evitada para caracterizar somente a dureza da matriz entre as partículas. Cada ponto mostra o valor médio de três indentações realizadas na mesma profundidade. A primeira medida foi realizada a 50 µm da superfície. A linha vertical ilustra a posição de interface entre a zona refundida e o substrato.

A Figura (7.17) ilustra os difratogramas das superfícies dos três aços inoxidáveis duplex tratados por RLI. Nenhuma outra fase diferente da austenita, ferrita e WC foi detectada. Entretanto, maiores intensidades relativas de picos de austenita foram observadas em comparação com o material refundido por RL (Figura (7.13)), o que nos faz esperar uma maior quantidade de austenita na matriz que nas trilhas simplesmente tratadas por RL.

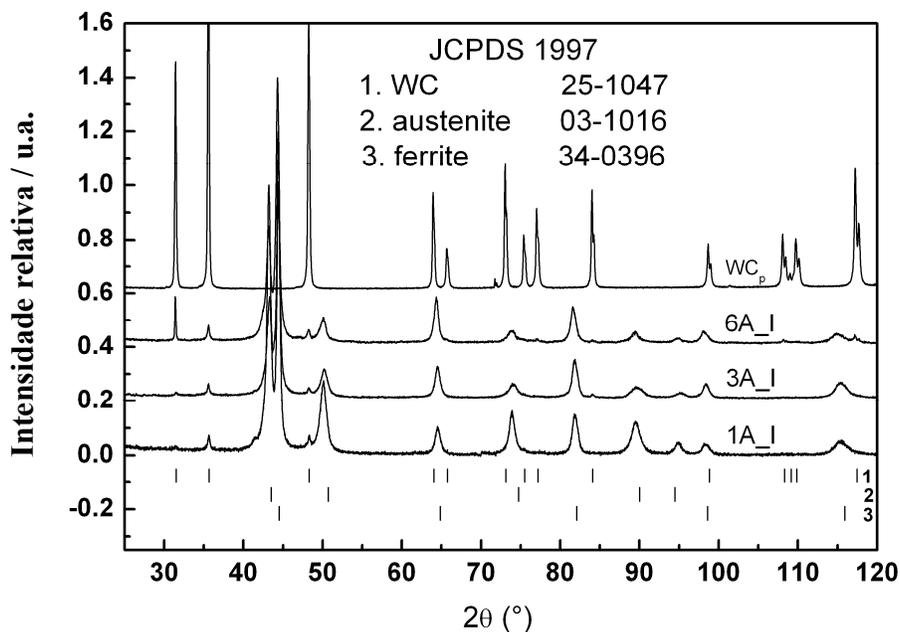


Figura 7.17 – Comparação dos difratogramas medidos após RLI para os três aços inoxidáveis duplex do presente estudo. Para comparação o difratogramas medido para as partículas de WC puras é também ilustrado.

A presença da fase austenítica próxima às partículas injetadas foi confirmada posteriormente pela observação de mapa de fase por EBSD (ver Figura (7.18b)). Mais análises microestruturais detalhadas confirmaram a presença de outra fase, localizada na vizinhança das partículas WC, porém devido a sua pequena quantidade ela não foi detectada por difração de raios-X.

A Figura (7.18) sumariza as análises por EBSD feitas nas vizinhanças das partículas injetadas dentro da matriz de aço inoxidável duplex. O mapa de qualidade de imagem mostrado na Figura (7.18a) mostra que uma estreita área escura (~10 μm) em torno das partículas existe. Dentro desta área a qualidade dos padrões de Kikuchi é muito baixa tornando impossível a indexação. O mapeamento por contraste de fase (Figura (7.18b)) identifica claramente a fase WC (amarela) dentro das partículas, a austenita (verde) em distâncias entre 10 e 50 μm das partículas que diminui gradualmente sua quantidade com a distância, e finalmente a ferrita (vermelha) que gradualmente aumenta sua presença na mesma área.

Basicamente, dois tipos de microestruturas circundando as partículas WC dentro da zona de reação foram observadas. A Figura (7.19) mostra uma delas, quando ilhas da fase W_2C são detectadas nas extremidades das partículas WC. Mais distante das partículas WC; ferrita e austenita estão presentes como ilustrado em Figura (7.18). A fase W_2C apresenta em alguns pontos muito bons padrões de Kikuchi que podem ser indexados e a orientação cristalográfica desta fase pode ser comparada com a orientação cristalográfica dos grãos das partículas WC. A Figura (7.19) também ilustra graficamente a orientação cristalográfica de dois grãos de WC vizinhos com as orientações cristalográficas da fase W_2C localizada na extremidade. É observado, que entre essas duas fases existe uma relação de orientação, descrita conforme abaixo:

$$\left[\begin{matrix} 1 & \bar{2} & 1 & 0 \end{matrix} \right]_{W_2C} // \left[\begin{matrix} 1 & \bar{2} & 1 & 0 \end{matrix} \right]_{WC}, (0001)_{W_2C} // (0001)_{WC}$$

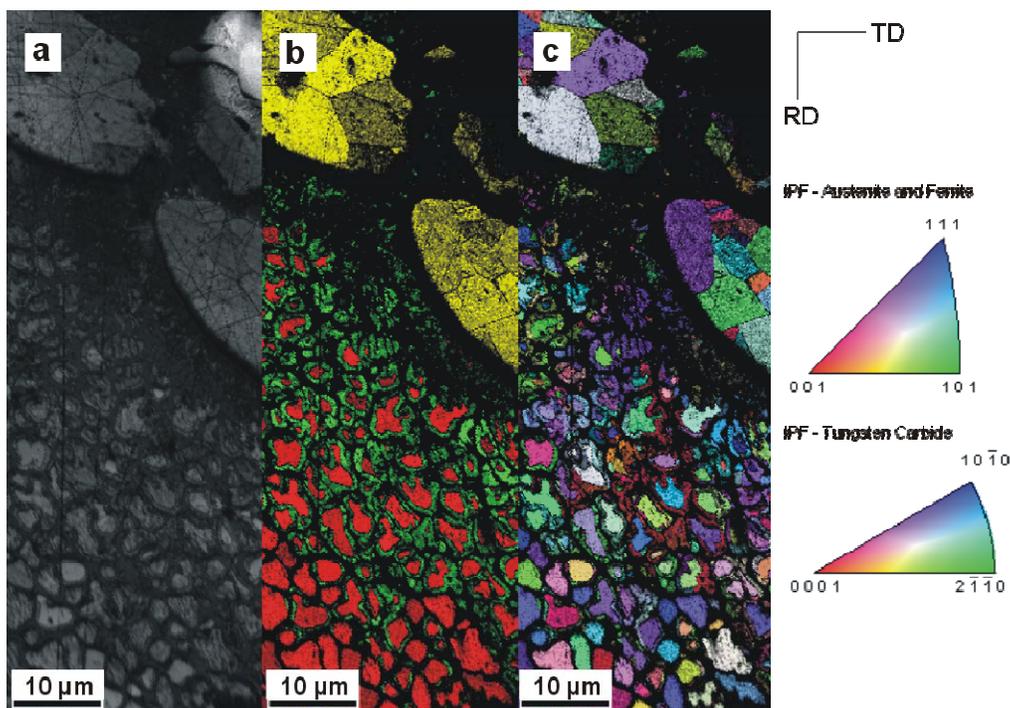


Figura 7.18 – Análises por OIM da zona de reação entre as partículas e a matriz refundida.

a) Foto da qualidade de imagem; b) Mapeamento do contraste de fase; c) Figuras de pólo inversa para as orientações dos grãos de austenita, ferrita e WC.

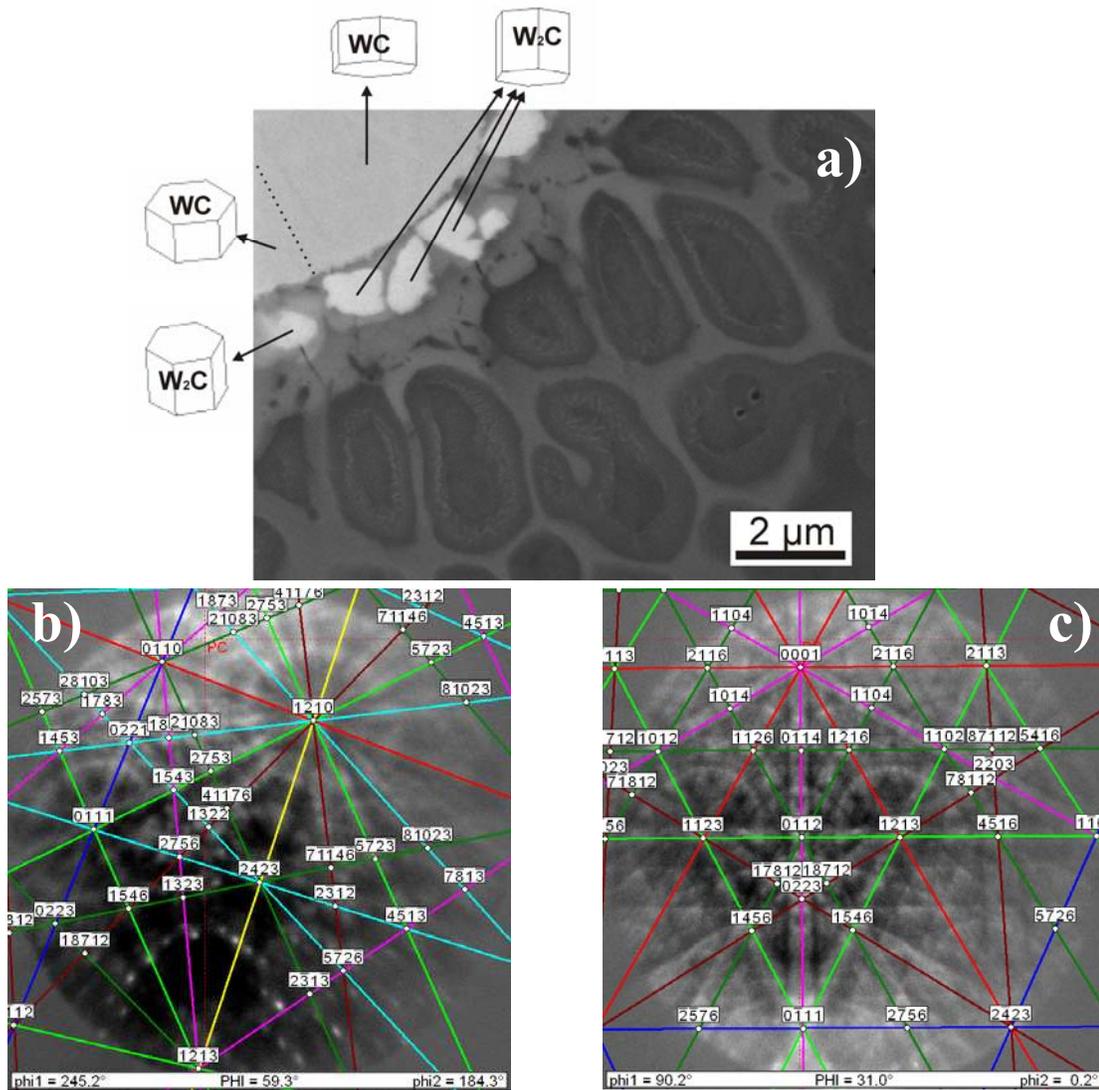


Figura 7.19 – Análises das relações de orientação entre os grãos da partícula WC e a fase W₂C detectada nas extremidades das partículas WC “frias”. a) Uma representação gráfica da relação de orientação cristalográfica entre os grãos das partículas WC e das pequenas ilhas da fase W₂C presentes na vizinhança e indexadas como: Trig. ($P\bar{3}m1$) $a=2.98$ e $c=4.7$, b) Padrão de Kikuchi indexado da fase WC e c) padrão de Kikuchi indexado da fase W₂C.

O segundo tipo de microestrutura observado na vizinhança das partículas WC é mostrado na Figura (7.20). A zona de reação não contém a fase W_2C na vizinhança da partícula WC, mas três distintas zonas podem ser encontradas, similar com as observações feitas por Riabkina-Fishman et al. [Riabkina-Fishman et al., 2001] em um trabalho de criação de revestimentos por laser de WC em aços. Cada uma dessas zonas tem sua microestrutura característica e composição ferro/tungstênio, detectado por EDAX e resumida na Tabela (7.2).

Tabela 7.2 – Valor de ferro e tungstênio (em peso) detectado por EDAX dentro da partícula WC e as três zonas identificadas na Figura (5.11).

	<i>Fe %peso</i>	<i>W %peso</i>
<i>Partícula WC</i>	0.8	94.0
<i>Tipo I</i>	47.5	16.0
<i>Tipo II</i>	44.7	27.4
<i>Tipo III</i>	28.6	47.0

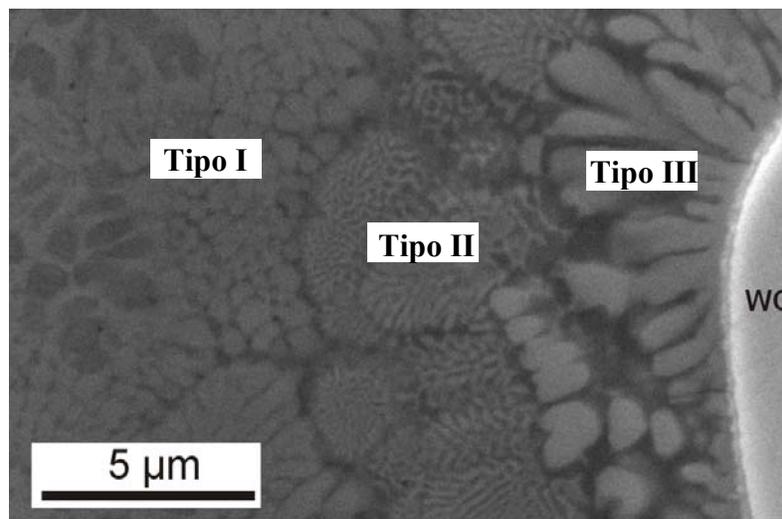


Figura 7.20 – Três zonas distintas próximas à partícula WC “quente” observada por MEV.

Estes dois tipos de microestruturas circundando as partículas WC dentro da zona de reação (ver Figura (7.19) e (7.20)) pode ser explicado como as interfaces criadas pelas reações entre a liga refundida e as superfícies das partículas de WC “frias” e “quentes”, respectivamente. Isto é característico no “set-up” do RLI, em que o fluxo das partículas é localizado justamente atrás do feixe do laser com o objetivo de minimizar a interação entre o feixe e as partículas injetadas [Pei

et al., 2002]. Contudo, uma parte do fluxo de partículas interage com o feixe de laser e essas partículas chegam à poça fundida como partículas “quentes”. A superfície dessas partículas pode estar superaquecida com temperaturas próximas do ponto de fusão do WC (2870 °C) ou até mesmo fundida. Isto reduz o tamanho final das partículas e cria as fases eutéticas localizadas próximas às partículas, as quais são ricas em W e C. Estas partículas podem ser geralmente reconhecidas nas camadas superficiais como as partículas com menor tamanho. Para essas partículas a zona de reação característica é ilustrada na Figura (7.20). Por outro lado, as partículas “frias” criam uma zona de reação principalmente via difusão de C, que implica na formação de ilhas de W_2C com relações de orientação bastante forte com os grãos das partículas WC originais. Portanto, o fato de uma zona de reação ser formada entre a matriz e as partículas injetadas podem resultar numa ligação matriz/partícula forte e um bom desempenho em aplicações de desgaste, como pode ser observado no caso das ligas de Al e Ti [*Ocelík et al., 2005; Anandkumar et al., 2007*].

7.4 Resistência ao Desgaste

A Figura (7.21) mostra um típico resultado dos ensaios de desgaste obtidos experimentalmente durante o deslizamento de pino de aço rápido sobre as superfícies dos discos dos aços inoxidáveis duplex a temperatura ambiente. O gráfico ilustra a profundidade de penetração do pino em relação à superfície do substrato, bem como o comportamento do coeficiente de atrito durante os 10000 ciclos (limitante do ensaio). Todos os ensaios inicialmente apresentaram um período de assentamento das superfícies (“running-in”) que foi observado até aproximadamente 2000 ciclos, o que envolve a remoção do filme de óxido inicial presente sobre as amostras não ensaiadas. A taxa de desgaste nesta região é alta (relativamente um regime de desgaste severo). Depois disso, a taxa de desgaste torna-se quase constante e menor (superfícies opostas assentadas). A taxa de desgaste pode então ser estimada pela inclinação da curva (interpolação linear) após a transição mencionada. A taxa de desgaste calculada por esse método foi usada só para se fazer uma análise comparativa entre todas as condições, já que a primeira parte da curva não foi considerada.

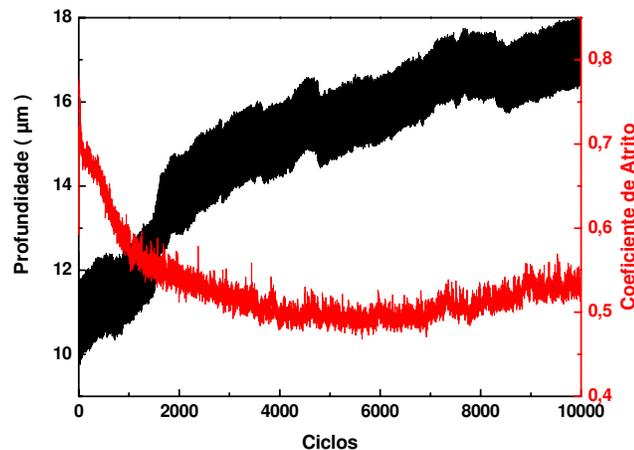


Figura 7.21 – Coeficiente de atrito e profundidade versus número de ciclos para a liga 3A na condição inicial. Até 2000 ciclos a taxa de desgaste não é bem definida devido às impurezas e óxidos. Depois disso, a taxa de desgaste aproxima-se de uma constante.

A Figura (7.22) ilustra a região desgastada e a não desgastada da superfície após o ensaio de desgaste. Pode-se ver as ranhuras sobre a região desgastada e a direção de desgaste. Nas extremidades das trilhas de desgaste observa-se a deformação plástica sofrida pelo substrato.

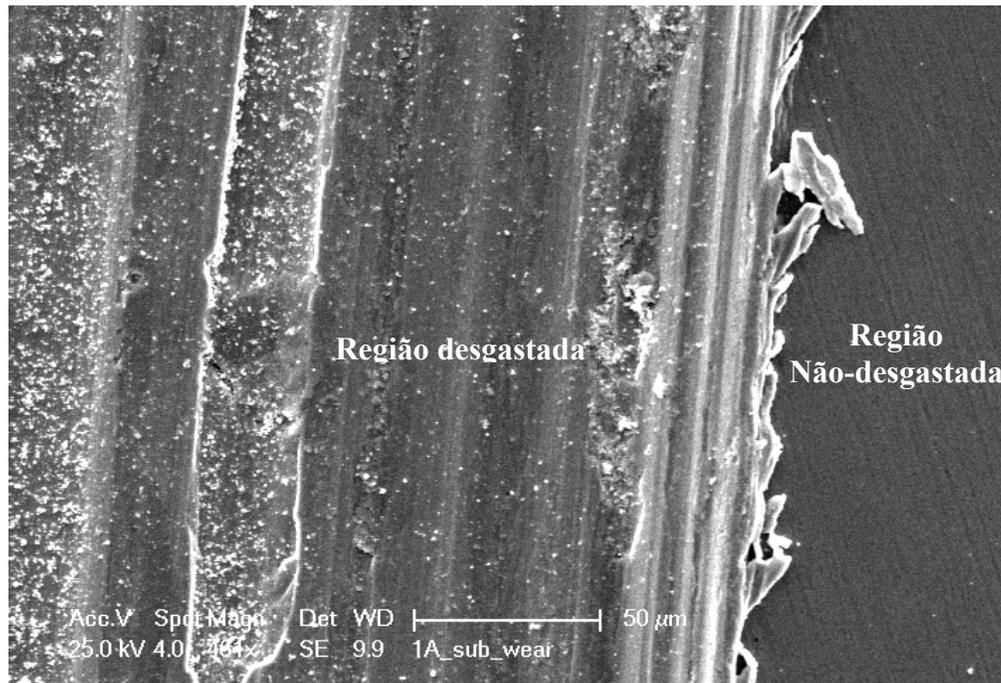


Figura 7.22 – Micrografia por MEV da liga 1A na condição inicial após o ensaio de desgaste ilustrando a região desgastada, direção de desgaste, deformação plástica nas extremidades e a região não-desgastada.

A Figura (7.23a) apresenta a variação de coeficiente de atrito versus os ciclos para a liga 1A nas três condições: inicial, RL e RLI, nas trilhas externas de $f= 57$ rpm (Figura (6.10)). Verifica-se que após a região de transição (2000 ciclos) os coeficientes de atrito se mantêm entre 0.5 - 0.6. O mesmo comportamento é observado nos ensaios realizados nas trilhas externas para a liga 3A e 6A.

Os valores dos coeficientes de atrito para as condições iniciais e RL realizados nas trilhas internas ficaram também compreendidos entre 0.5 - 0.6 para as três ligas. Entretanto, os testes realizados nas trilhas internas ($f= 100$ rpm) para as ligas na condição RLI apresentaram aumento

no coeficiente de atrito, chegando a valores próximos de 0.9 como mostra a Figura (7.23b). Este comportamento é atribuído à formação e/ou quebra das películas de óxido. As temperaturas são mais elevadas, devido a maior frequência, nas trilhas internas, conseqüentemente ocorre uma produção maior de óxidos, que depois de atingirem uma espessura crítica vêm a romper-se. Esse ciclo inicia-se novamente e o mecanismo de desgaste oxidativo avança. Por essas análises iniciais, chega-se a conclusão que o mecanismo de desgaste oxidativo é mais intenso na condição RLI para as trilhas internas.

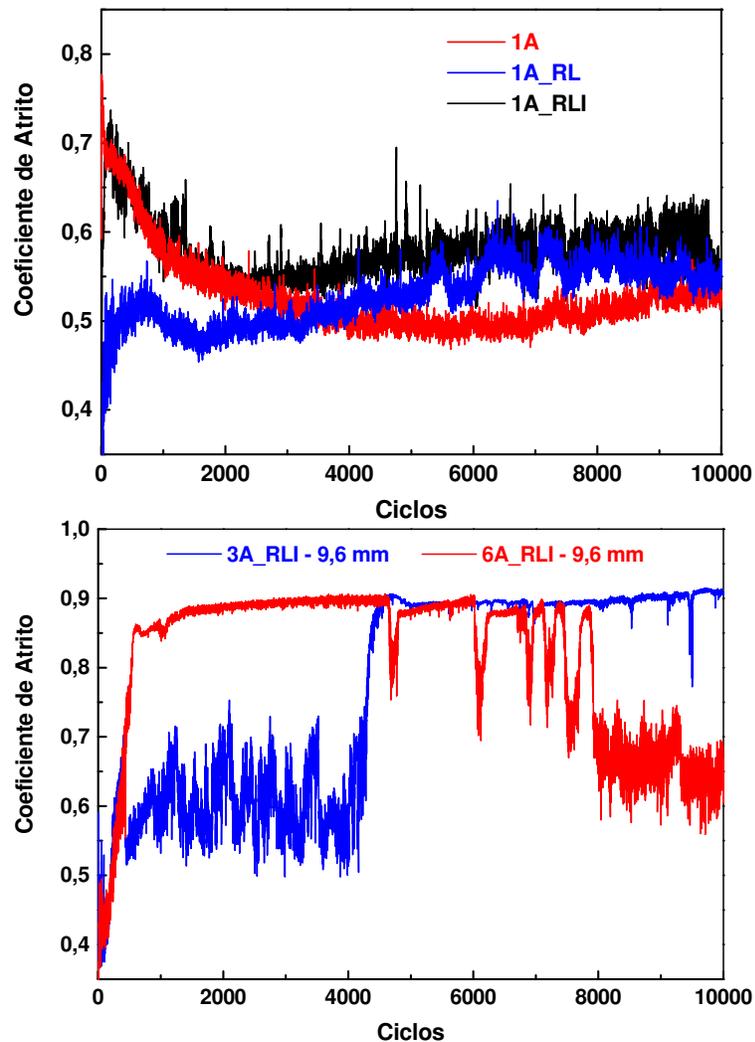


Figura 7.23 – Curvas dos coeficientes de atrito medidos durante os ensaios de desgaste realizados com uma velocidade de deslizamento de 20 cm/s e carregamento de 5 N. a) Coeficientes de atrito da liga 1A deslizando contra um pino de aço rápido nas condições: inicial, RL e RLI para as trilhas externas. b) Coeficientes de atrito das ligas na condição RLI para as trilhas internas.

A Figura (7.24) apresenta as taxas de desgaste calculadas pelo método da inclinação. Analisando as barras presentes nas extremidades: direita (maior resistência ao desgaste) e esquerda (menor resistência ao desgaste), conclui-se que as ligas na condição RLI são mais resistentes ao desgaste do que as ligas nas condições RL (centrais), que por sua vez são mais resistentes que as ligas nas condições iniciais.

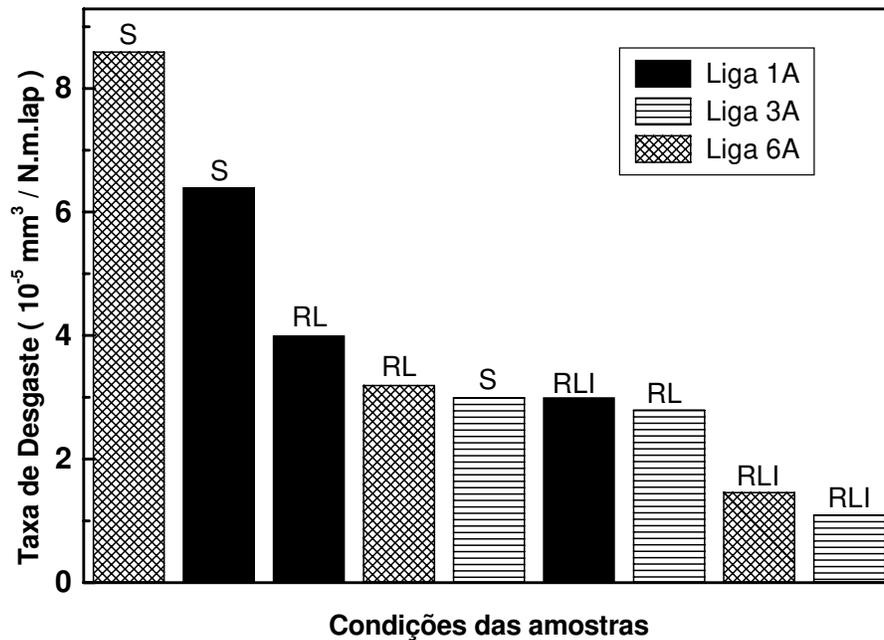


Figura 7.24 – Taxa de desgaste das ligas 1A, 3A e 6A nas condições: iniciais, RL e RLI, calculados pelo método da inclinação.

A Figura (7.25a) mostra a porcentagem de oxigênio medida por EDAX sobre a superfície da amostra após os testes de desgaste. As ligas na condição RLI produziram as maiores porcentagens de oxigênio. Isto pode ser explicado devido o fato de as partículas suportarem a maioria do carregamento, ou seja, a área de contato é reduzida o que leva a uma tensão de contato maior. Conseqüentemente, essas tensões de contato maiores levam a temperaturas maiores, o que favorece a formação de óxidos, como já relatado anteriormente. As amostras 3A_RLI e 6A_RLI apresentaram as maiores resistências ao desgaste (Figura (7.24)) bem como a maior produção de óxidos na superfície (Figura (7.25a)). A Figura (7.25b) e (7.25c) ilustram os EDAXs realizados após os ensaios de desgaste da liga 1A nas condições: inicial e RLI, respectivamente. Observa-se que o pico de oxigênio é mais intenso na amostra RLI. O filme de

óxido trabalha como lubrificante e protege a superfície contra subsequente perda de massa (barreira e lubrificação). Esta interpretação é consistente com Jiang et al. [Jiang et al., 1994].

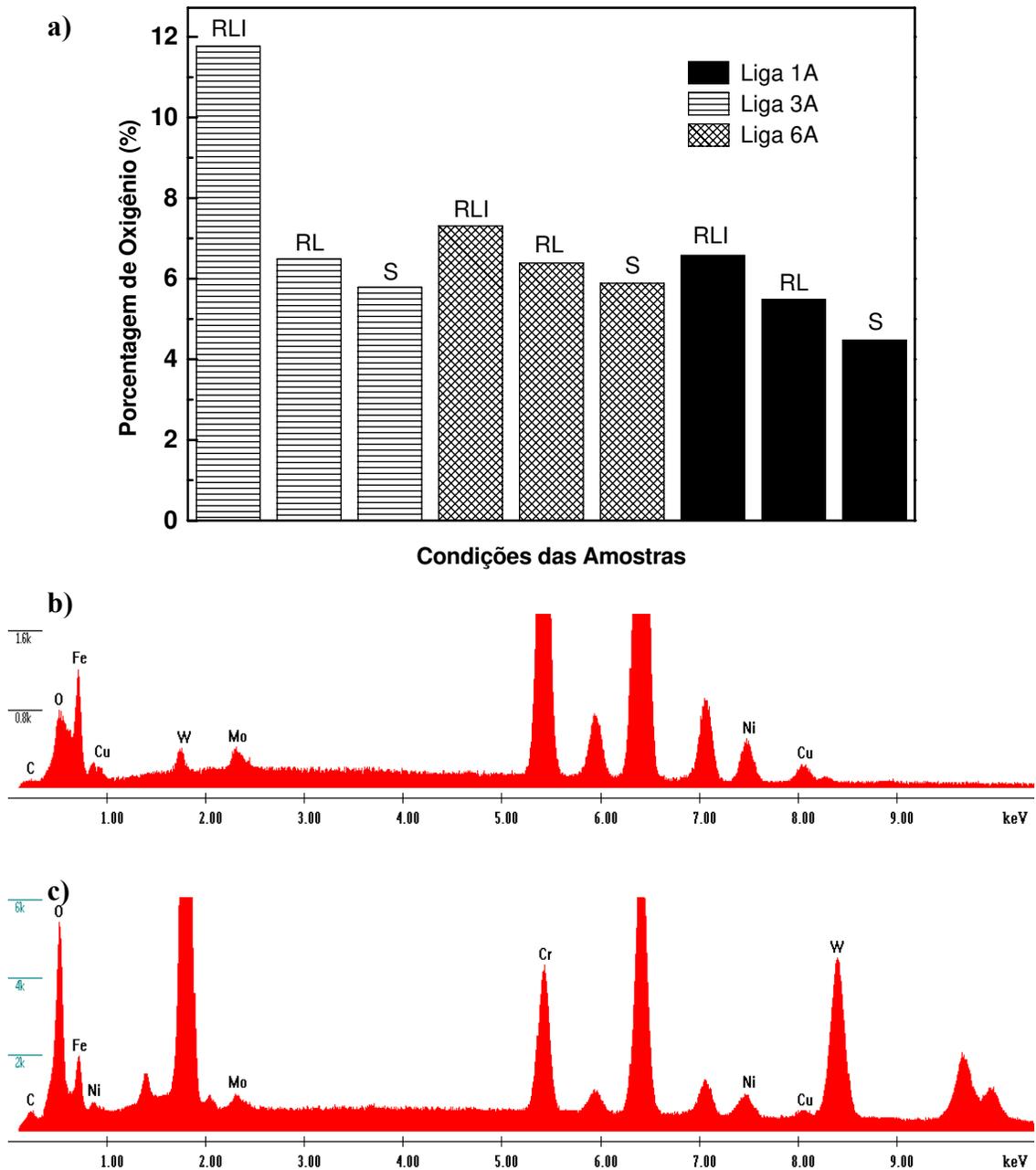


Figura 7.25 – a) Percentagem do oxigênio sobre as superfícies desgastadas das três ligas para todas as condições. As condições 1A_RLI, 3A_RLI e 6A_RLI apresentaram as maiores concentrações de oxigênio, b) mapa de EDAX da amostra 1A_S e c) mapa de EDAX da amostra 1A_RLI.

A Figura (7.26) ilustra a superfície desgastada da liga 3A na condição inicial caracterizada por microscopia confocal, o que permitiu a avaliação da rugosidade ($2.7 \mu\text{m Ra}$); As ligas 1A e 6A na condição inicial apresentaram rugosidades, $2.5 \mu\text{m Ra}$ e $2.9 \mu\text{m Ra}$, respectivamente. As ligas 1A, 3A e 6A na condição RLI apresentaram rugosidades na ordem de $1\mu\text{m}$ superiores. O que está relacionado às superfícies ocupadas pelas partículas de WC.

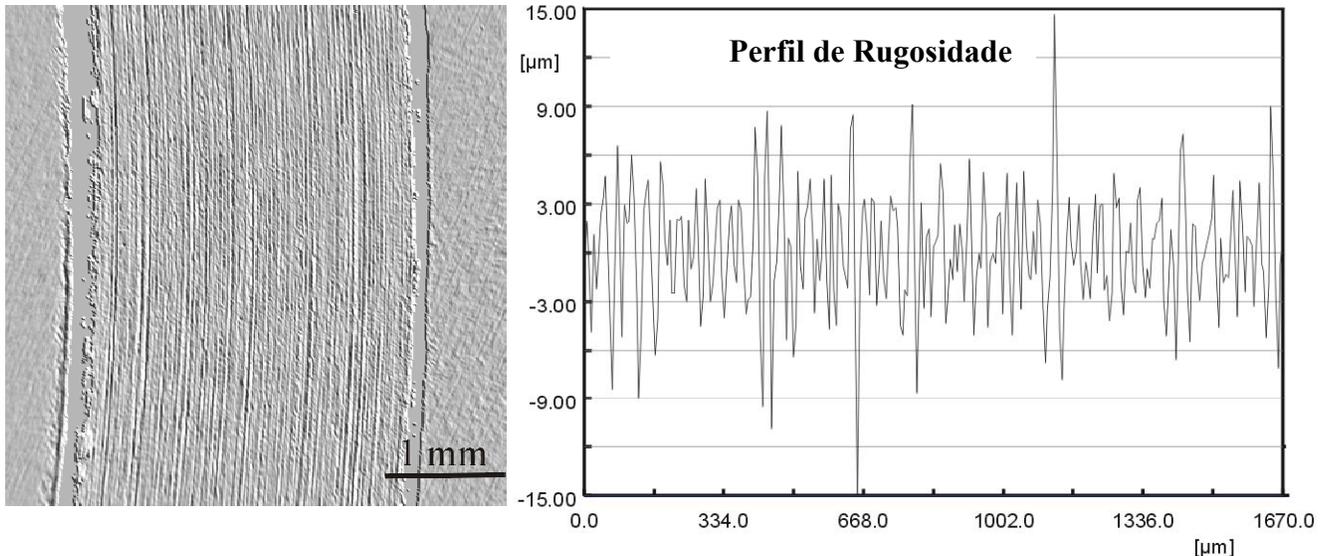


Figura 7.26 – a) Foto por microscopia confocal da superfície desgastada da liga 3A na condição inicial. b) Perfil da região testada mostrando a rugosidade depois do teste de desgaste.

A Figura (7.27a) apresenta os perfis geométricos obtidos por microscopia confocal das superfícies de todas as condições: inicial, RL e RLI, para a liga 3A. O comportamento das ligas 1A e 6A foram similares. Pelos perfis verifica-se que as ligas nas condições RLI apresentam realmente a melhor resistência ao desgaste, seguida pelas ligas tratadas por RL, o que mostra que os tratamentos a laser melhoram a resistência ao desgaste das ligas. A Figura (7.27b) apresenta as taxas de desgaste calculadas pelo método “confocal” para a liga 6A e o método se mostrou mais real. As três ligas na condição RLI apresentaram um aumento na resistência ao desgaste em torno de 8x em relação à condição inicial.

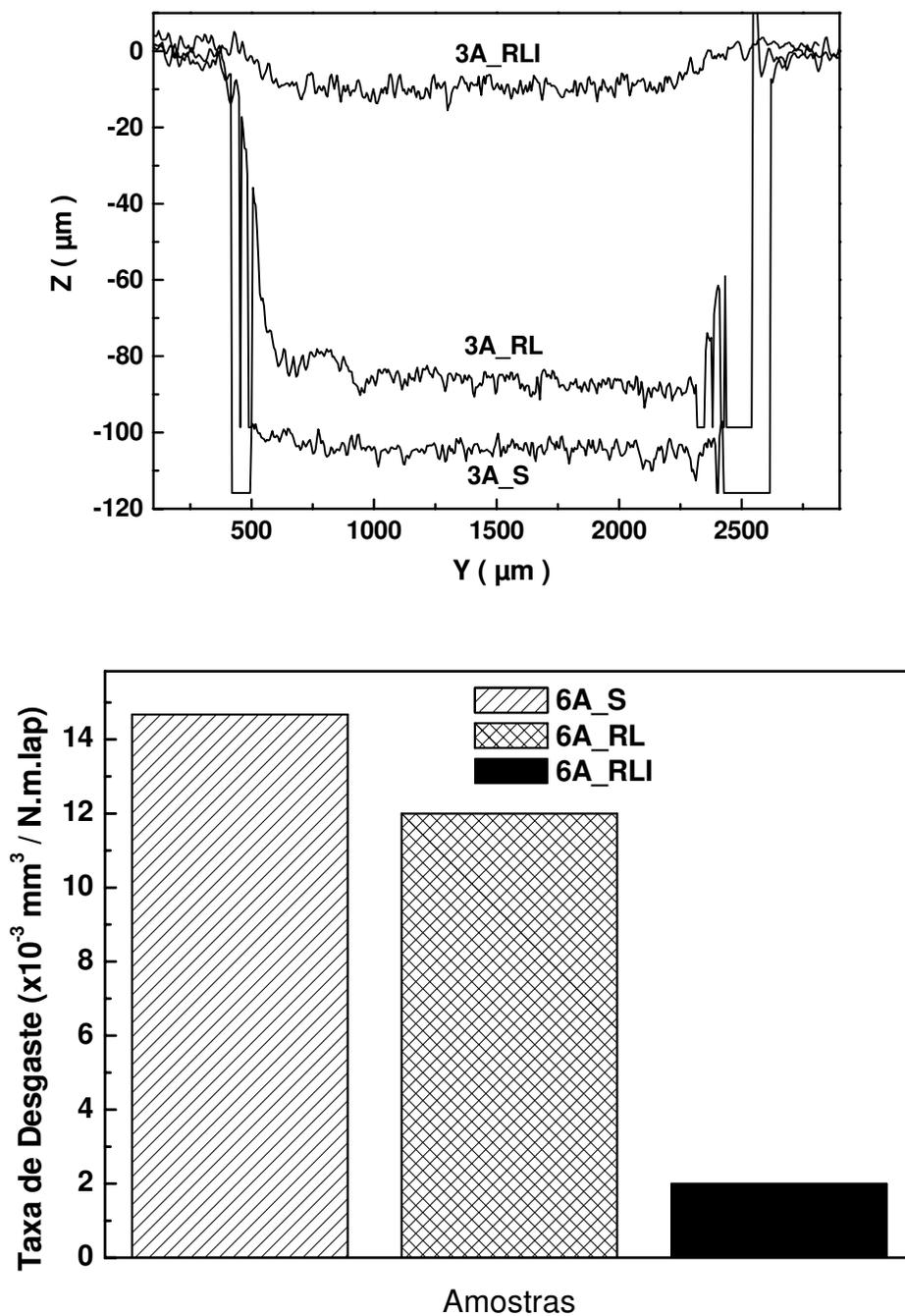


Figura 7.27 – a) Perfis por microscopia confocal das superfícies desgastadas da liga 3A nas três condições: inicial, RL e RLI. b) Taxa de desgaste da liga 6A nas três condições medido pelo método confocal.

7.4.1 Análise dos fragmentos após os ensaios de desgaste

Os pequenos fragmentos originados durante os ensaios de desgaste das três ligas na condição RLI foram coletados e levados para a caracterização microestrutural como exemplificam as Figuras (7.28a) e (7.28b), referentes à trilha interna e externa, respectivamente. Percebe-se que todos os fragmentos das trilhas internas foram transformados em óxidos devido as maiores temperaturas existentes. Enquanto, nas trilhas externas é possível observar ainda a presença de fragmentos em formatos de fitas.

Já os pequenos fragmentos originados durante os ensaios de desgaste das três ligas nas condições: inicial e RL foram também coletados e levados para a caracterização microestrutural como exemplifica a Figura (7.29). Os fragmentos em grande parte apresentam-se na forma de fitas (Figura (7.29a)), o quais são típicos do mecanismo de desgaste adesivo conforme relatado por [Smith, 1986] e [Lim e Ashby, 1987]. A Figura (7.29b) mostra detalhadamente a presença de uma pequena quantidade de óxidos sobre a superfície dos fragmentos metálicos.

Pela análise feita nos fragmentos, verifica-se que as amostras nas condições: inicial e RL têm como principal mecanismo de desgaste, o desgaste adesivo conhecido pela deformação plástica e aspecto de delaminação, o que geralmente está associado a desgastes severos. Em contra-partida, as amostras na condição RLI, apresentam os fragmentos em sua grande maioria na forma de óxidos, que agem como lubrificantes e barreira, de modo a evitar o contato metal-metal. Esse mecanismo de desgaste é chamado de oxidativo e geralmente associado a taxas de desgaste moderadas ou baixas.

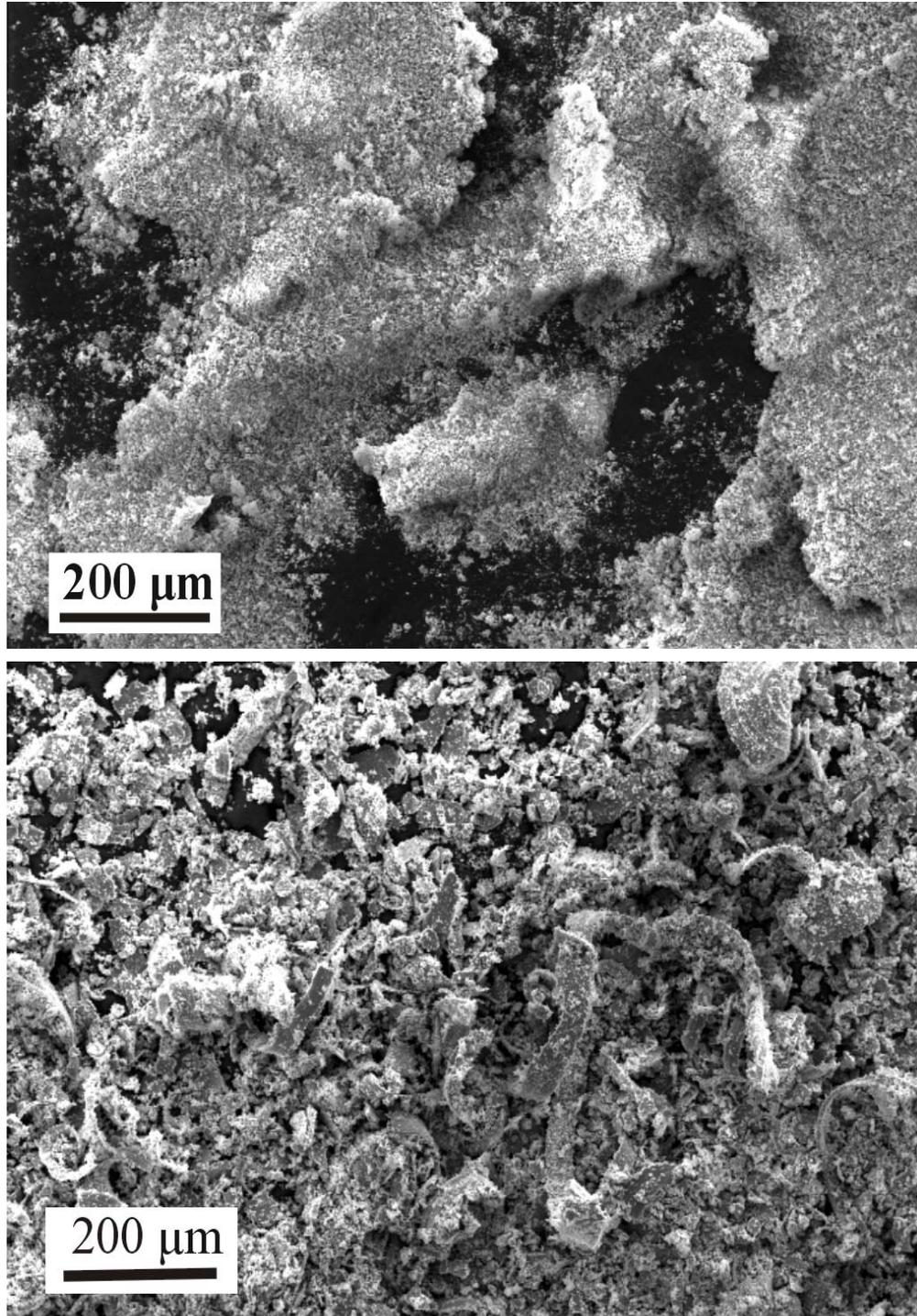


Figura 7.28 – a) Fragmentos, na forma de óxidos, obtidos após os ensaios de desgaste sobre a liga 1A na condição RLI para a trilha interna. b) Fragmentos, partículas metálicas e óxidos (misto), obtidos após os ensaios de desgaste sobre a liga 1A na condição RLI para a trilha externa.

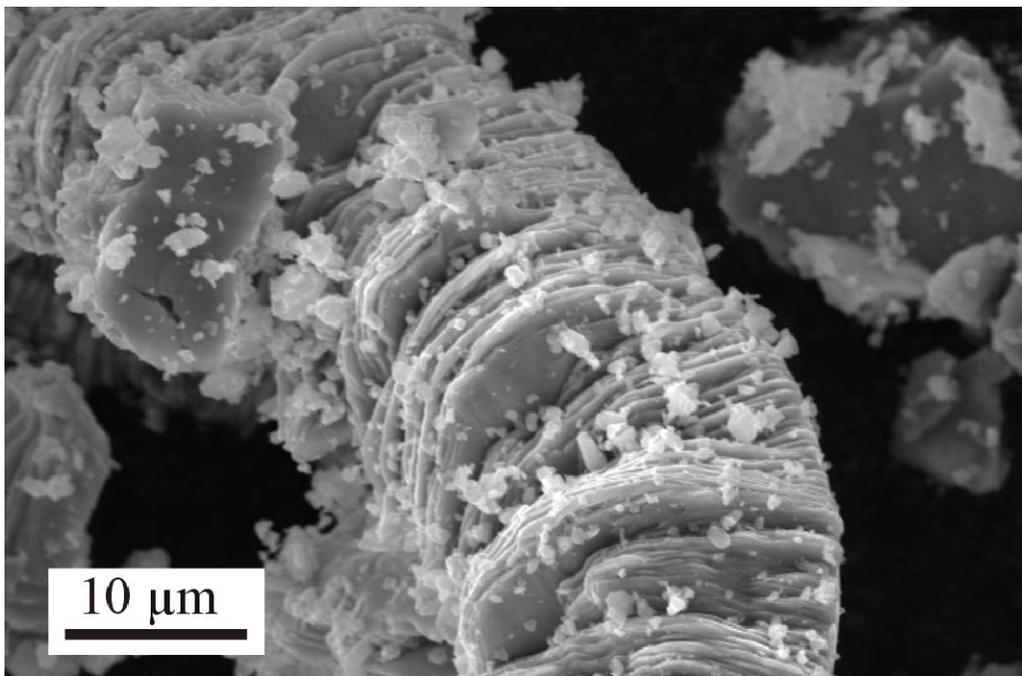
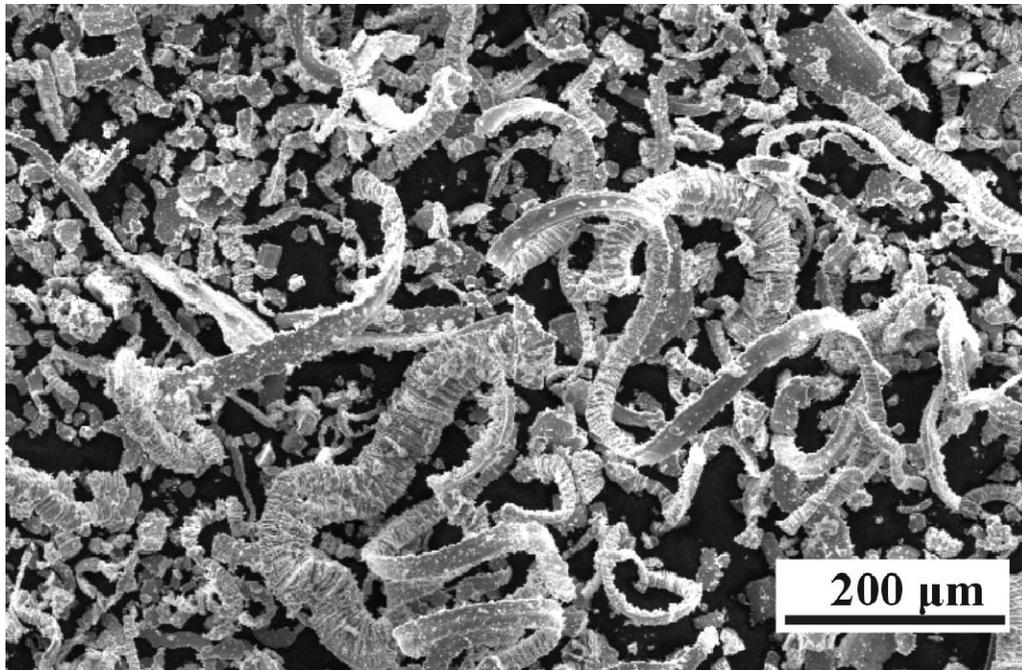


Figura 7.29 – a) Micrografia, obtida por MEV, mostrando os fragmentos com formatos de fitas em espiral obtidos após os ensaios de desgaste para a liga 6A na condição RL. b) Micrografia dos fragmentos metálicos coletados da liga 6A na condição inicial mostrando a presença de uma pequena quantidade de óxido.

7.4.2 Análise das superfícies após os ensaios de desgaste

A Figura (7.30) mostra imagens obtidas por MEV após os testes de desgaste para a liga 3A nas condições: inicial e RLI, respectivamente. Confirmam-se os resultados apresentados na análise dos fragmentos, onde a superfície da amostra RLI apresenta uma maior quantidade de óxidos. Ranhuras intensas nas superfícies das amostras podem ser visualizadas, indicando a direção de desgaste.

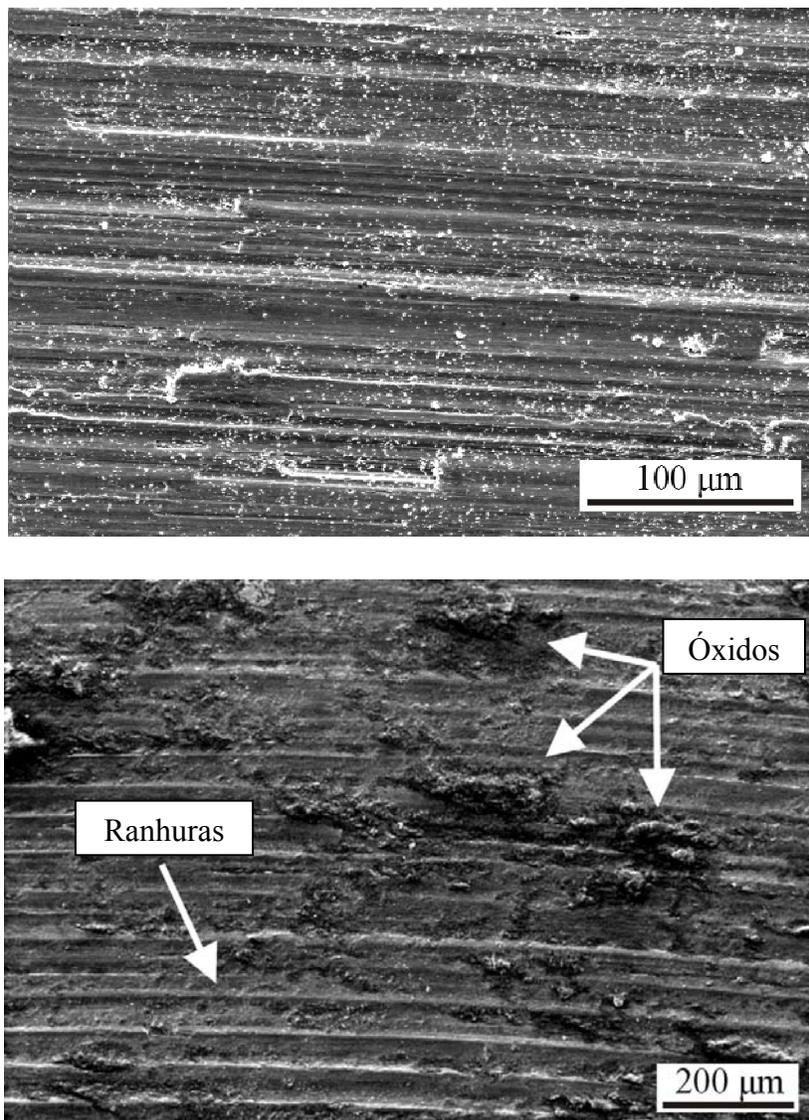


Figura 7.30 – a) Micrografia da superfície da liga 3A na condição inicial após o ensaio de desgaste. b) Micrografia da superfície da liga 3A na condição RLI após o ensaio de desgaste, mostrando a maior presença de óxidos e ranhuras mais intensas.

Durante a análise das superfícies das amostras na condição RLI notou-se que as partículas por estarem micrômetros acima do nível da matriz funcionavam como barreira à movimentação de óxidos, o que acarretava num acúmulo de óxidos sobre as partículas, conforme ilustrado pela Figura (7.31). A micrografia abaixo foi obtida em MEV utilizando elétrons retroespalhados, o que diferencia bem os óxidos (região escura) das partículas (região brilhante). Verificou-se também a presença de dois tipos de óxidos por EDAX sobre as superfícies dessas amostras. Na literatura é reportada a existência basicamente de três tipos de óxidos com respeito à temperatura produzidas em contatos metal-metal. Abaixo de 200 °C o óxido de maior representatividade é o α -Fe₂O₃, já para temperaturas entre 200 e 570 °C é o Fe₃O₄ e acima de 570 °C é o FeO [Quinn *et al.*, 1980]. No caso desses materiais e condições de desgaste estudadas, acredita-se que os óxidos predominantes foram os: α -Fe₂O₃ e o Fe₃O₄, pelo fato de a baixa velocidade relativa de 10 cm/s não levar ao desenvolvimento de temperaturas superiores a 570 °C.

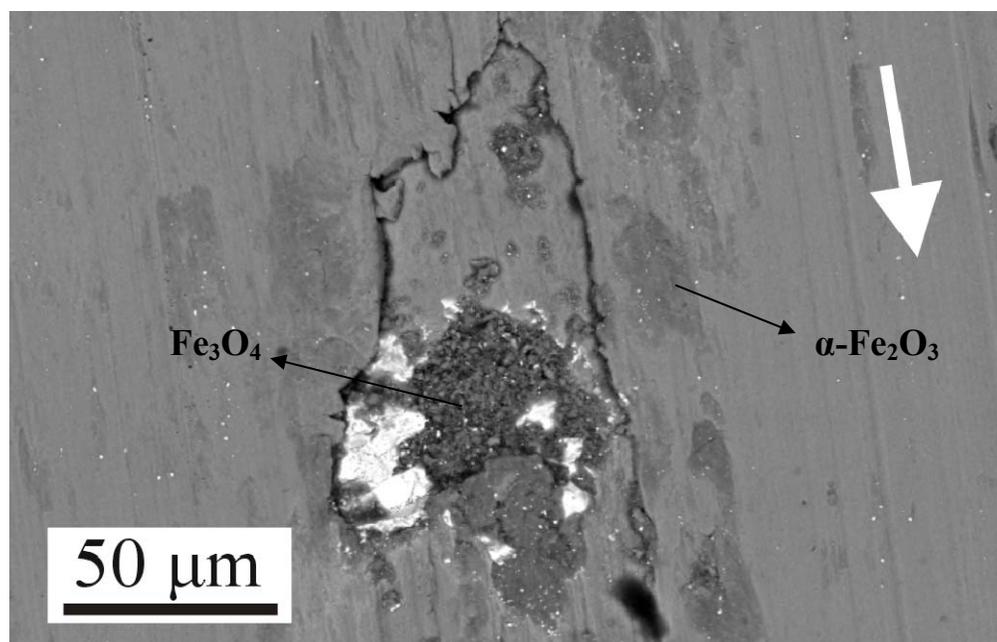


Figura 7.31 – Micrografia obtida em MEV por elétrons retroespalhados ilustrando a presença de dois tipos de óxidos sobre a superfície desgastada: Fe₃O₄ e α -Fe₂O₃.

A Figura (7.32) ilustra um outro mecanismo de desgaste presente nesse estudo, que é a fratura intergranular da partícula WC, já que a mesma é policristalina como caracterizada anteriormente (Figura (7.18)), o que mostra o quanto à ligação partícula/matriz é forte. Isso também sugere que a injeção de partículas de WC monocristalinas que possivelmente produzirá melhores resultados. Outro ponto importante a ser mencionado é que a fratura intergranular faz com que os grãos passem a atuar como partículas abrasivas acelerando o processo de desgaste. Trabalhos futuros injetando partículas de WC monocristalinas serão realizados.

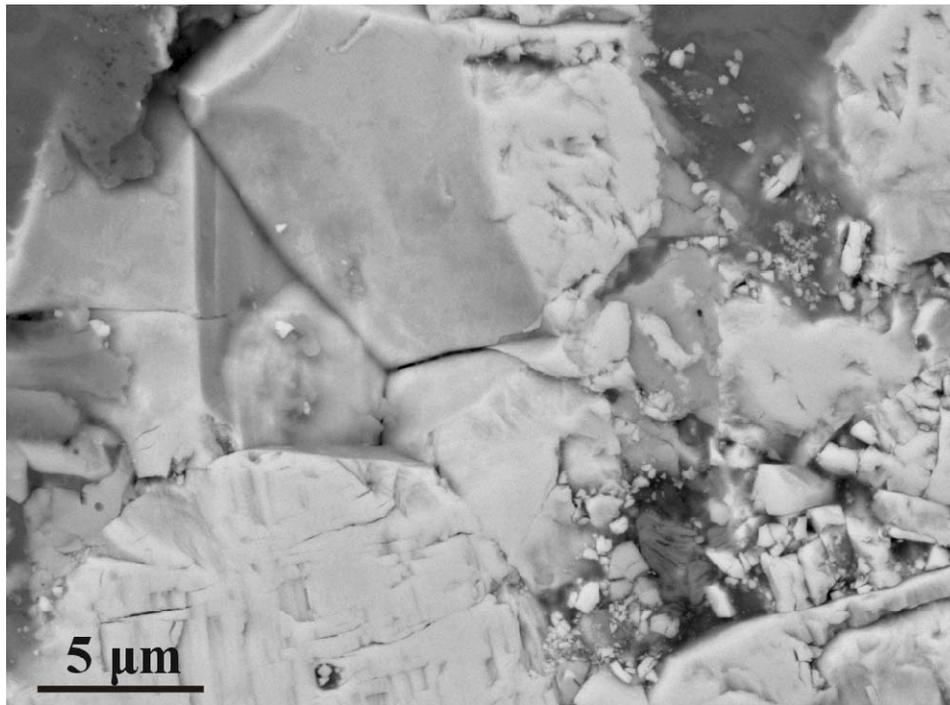


Figura 7.32 – Micrografia em MEV mostrando o mecanismo de fratura intergranular das partículas WC multi-grãos durante processo.

A Figura (7.33) apresenta a deformação plástica sofrida pelas partículas de WC. Pode-se visualizar as bandas de cisalhamento claramente. Isso confirma que as partículas estão expostas a elevados valores de tensão, e que as mesmas apresentam uma boa plasticidade. Vale ressaltar que o valor teórico da tensão de escoamento por compressão (2683 MPa) é milhares de vezes superiores aos valores teóricos calculados ($2,5 \text{ MPa}$).

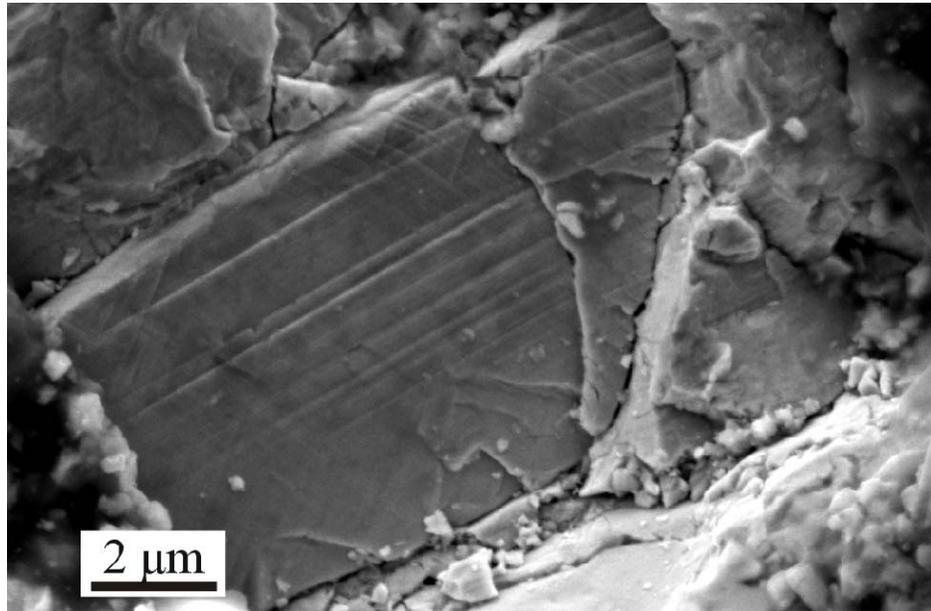


Figura 7.33 – Micrografia em MEV ilustrando a presença de bandas de cisalhamento nas partículas, o que indica a boa plasticidade dos grãos de WC.

A redução da taxa de desgaste conseguida com a injeção das partículas de WC pode ser considerada significativa. Somando-se a isso, a plasticidade apresentada pelos grãos de WC e a possibilidade de resultados mais promissores com a injeção de partículas de WC monocristalinas, torna a injeção de WC em aços inoxidáveis duplex uma grande solução em aplicações industriais em que as superfícies estejam submetidas a altos carregamentos, e que se necessite das mesmas uma maior dureza e uma resistência ao desgaste mais elevada.

7.5 Resistência à Corrosão

7.5.1 Condição Inicial

Como mencionado anteriormente, a resistência à corrosão por pites foi analisada por curvas de polarização cíclica. Nos testes de polarização cíclica foram determinados: potencial de pite (E_{pite}) e o potencial de proteção (E_{pp}).

As Figuras (7.34a), (7.34b) e (7.34c) apresentam as curvas obtidas nos ensaios eletroquímicos de polarização cíclica das ligas 1A (preto), 3A (azul) e 6A (vermelho) no estado inicial, respectivamente, numa solução aquosa naturalmente aerada de 0,5M de H₂SO₄ + 0,5M de NaCl. O formato da curva é típico de materiais já passivos. Na subida de potencial, observam-se pequenas flutuações na corrente, as quais podem ser explicadas pela formação de pequenos pites instáveis, ou seja, ocorre a quebra da película passiva que dá lugar a formação de pites que rapidamente repassivam. Nos testes realizados nas três ligas na condição inicial, todas apresentaram comportamento de materiais resistentes à corrosão por pites, com todos os potenciais de pite superiores a 900 mV. O potencial de pite é aquele no qual a corrente cresce abruptamente, o que é geralmente bastante evidente de ser verificado nas curvas. Já para determinação do potencial de proteção, existem diversos critérios, e para o presente trabalho o critério utilizado foi o ponto de intersecção entre as curvas de subida e descida. As três curvas apresentadas na Figura (7.34) mostra que os valores de potenciais de proteção foram bastante próximos aos de potenciais de pite, o que mostra a excelente resistência à corrosão localizada das três ligas.

A única diferença mais acentuada a ser notada nas curvas é que na Figura (7.34c), referente a liga 6A, existe uma maior área de histeresse, o que sugere a presença de pites com tamanhos maiores.

A Figura (7.35a) apresenta as curvas em escala linear ($E \times i$), durante a varredura anódica, onde facilmente pode ser verificado o potencial de pite para as três ligas em estudo na condição inicial. A liga 6A (superduplex) apresentou o maior valor de potencial de pite, o que mostra a sua maior resistência à corrosão em relação às ligas 1A e 3A. Outro fato a ser observado é que a liga 1A (PREW= 32) mostrou-se mais resistente à corrosão localizada do que a liga 3A (PREW= 36). Em algumas literaturas é reportado que em meios contendo H₂SO₄, o cobre é responsável pelo aumento de resistência à corrosão das ligas [Albert, 1980; Muta et al., 1977]. Portanto, esse comportamento está relacionado à presença de cobre como elemento de liga do aço inoxidável duplex 1A.

Já a Figura (7.35b) apresenta as curvas em escala logarítmica ($E \times \log i$) durante a varredura anódica, e nota-se que as densidades de corrente durante os ensaios de cada uma das ligas são diferentes; ao recordar que para o mesmo potencial quanto maior a densidade de corrente, menos resistente é o material, tal comportamento está de acordo com os valores de potenciais de pite encontrados. Portanto, a resistência à corrosão da liga 6A > 1A > 3A na solução de 0,5M de H_2SO_4 + 0,5M de NaCl.

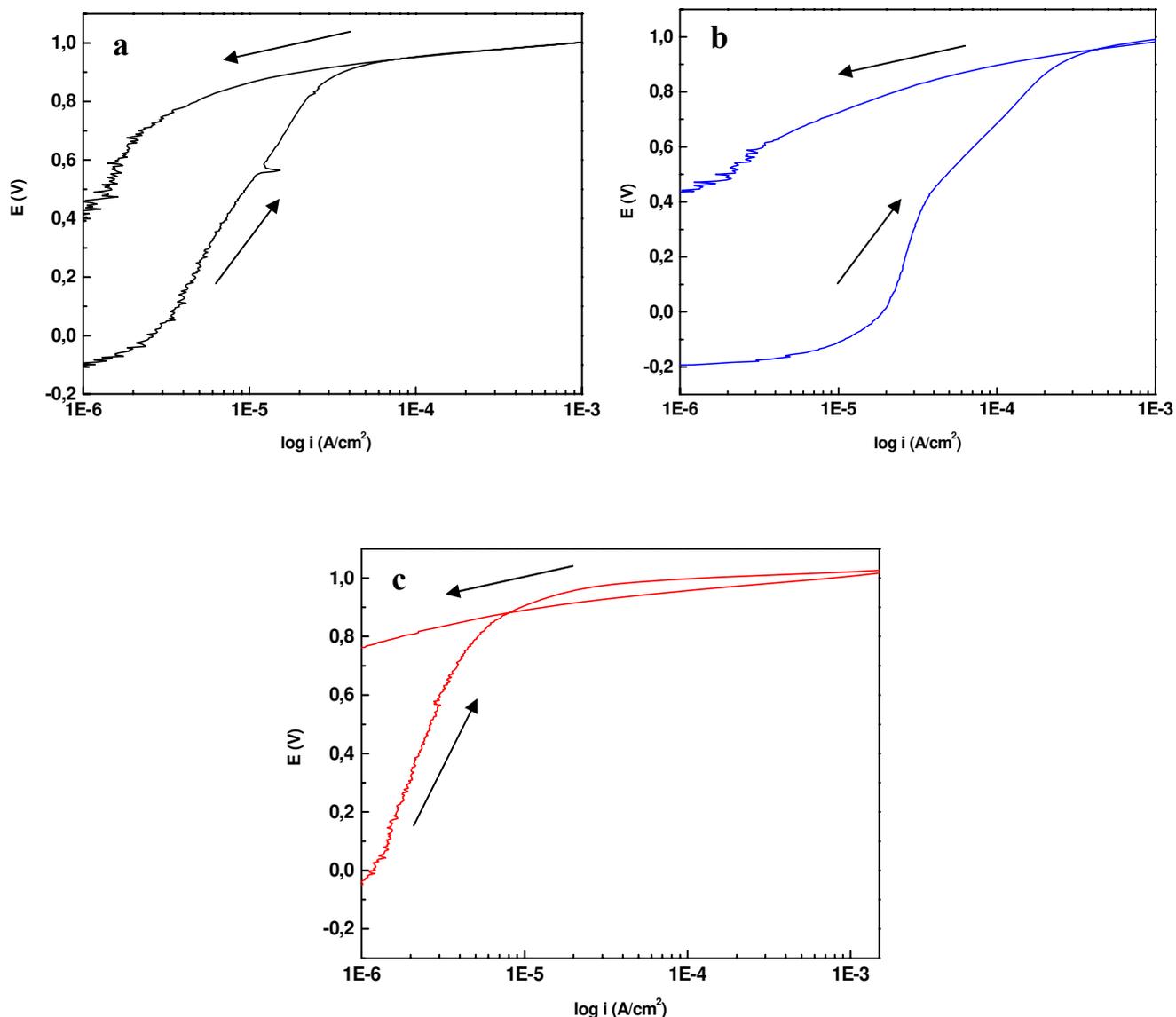


Figura 7.34 - Curvas de polarização das ligas na condição inicial levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 0,5M de H_2SO_4 + 0,5M de NaCl, na temperatura ambiente. a) liga 1A, b) liga 3A e c) liga 6A.

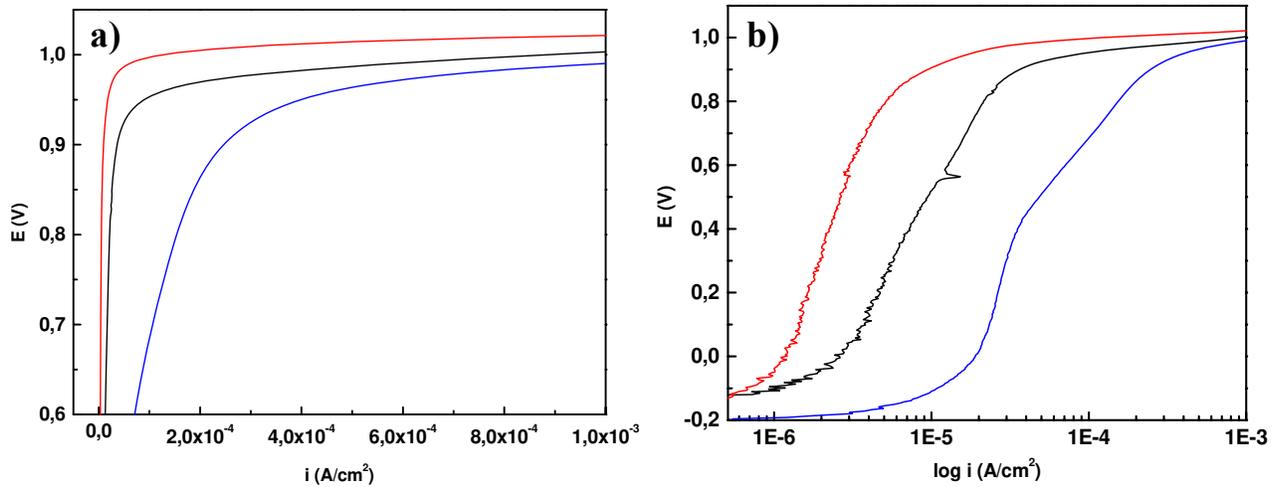


Figura 7.35 – Curvas de polarização obtidas durante ensaios potenciodinâmico, na varredura anódica, das ligas 1A (preto), 3A (azul) e 6A (vermelho) na condição inicial em: a) escala linear e b) escala logarítmica.

Os resultados obtidos pelos ensaios de polarização cíclica das ligas na condição inicial mostraram que nenhuma das três ligas encontravam-se susceptíveis a uma corrosão severa, isso devido a não existência de regiões anódicas (propícias à oxidação). A película de passivação se formou por quase toda a superfície de forma aderente, e para confirmação dessa análise, as amostras posteriormente aos ensaios de polarização, foram levadas para uma caracterização microestrutural e o que se pôde observar é que ocorreu um aparecimento de uma pequena quantidade de pites, durante a varredura anódica, conforme ilustrado na Figura (7.36). As Figuras (7.36a), (7.36b) e (7.36c) ilustram a localização preferencial e o tamanho dos pites encontrados nas ligas 1A, 3A e 6A, respectivamente. Com relação à localização dos pites, observa-se que as interfaces austenita/ferrita e a fase ferrítica são as regiões preferenciais a nucleação de pites.

Com relação ao tamanho dos pites, as ligas 1A (Figura (7.36a)) e 3A (Figura (7.36b)) apresentaram tamanhos bastantes similares, dá ordem de 3 a 5 μm . Já a Figura (7.36c) exemplifica a presença de pites maiores, $\sim 15 \mu\text{m}$, na interface austenita/ferrita na liga 6A, o que está de acordo com a maior área de histeresse verificada na curva de polarização cíclica (Figura (7.21c)). Pelo estudo das relações de orientação, a liga 6A foi a que apresentou uma maior

quantidade de ângulos de desorientação distantes dos modelos teóricos, o que está diretamente relacionado à presença de interfaces mais propícias a corrosão e precipitação de segundas fases.

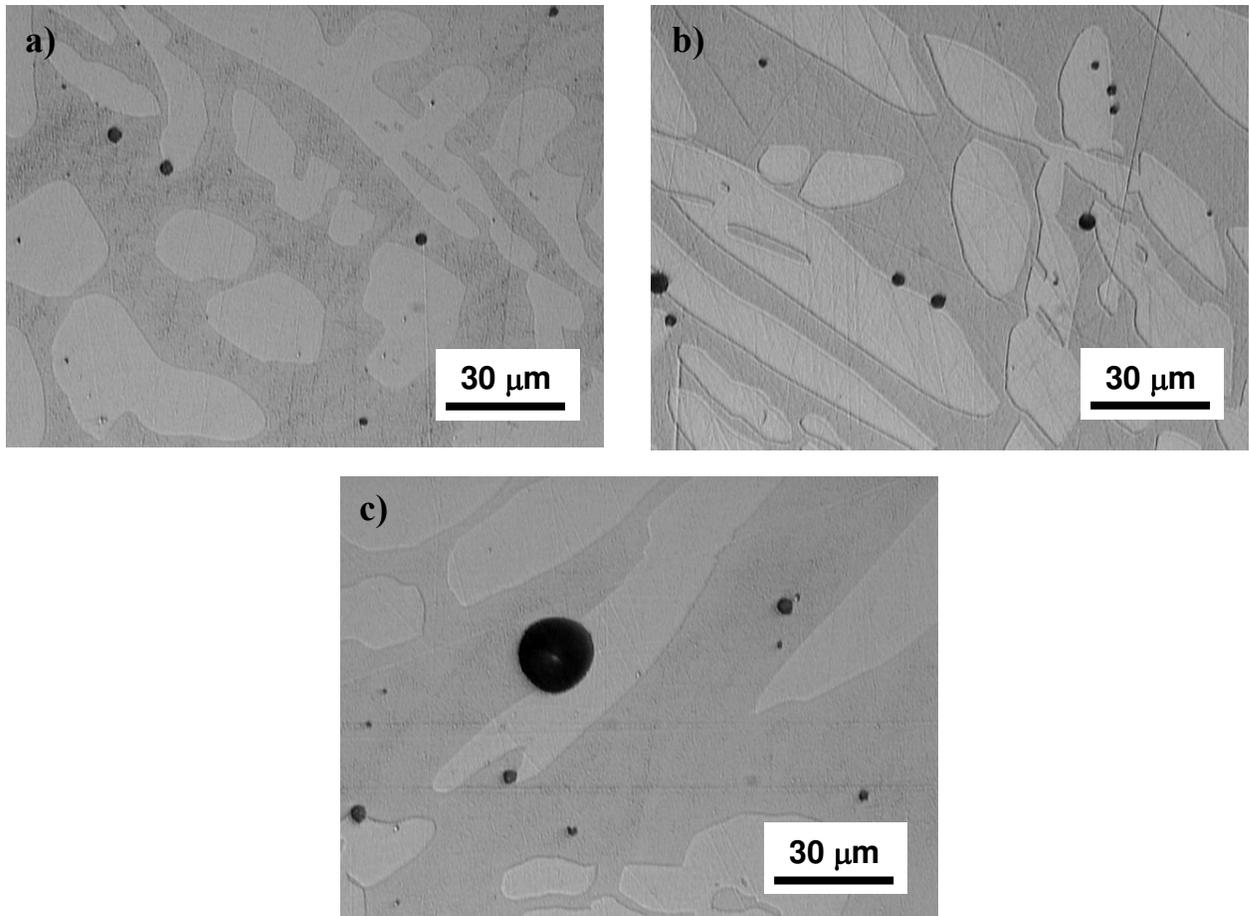


Figura 7.36 – Micrografias óticas das ligas na condição inicial após realização do ensaio de polarização em varredura anódica: a) liga 1A e b) liga 3A apresentando pites menores, e c) liga 6A mostrando pites de tamanhos maiores em algumas interfaces austenita/ferrita.

7.5.2 Condição RL

A Figura (7.37) apresenta exemplos das curvas obtidas nos ensaios eletroquímicos de polarização cíclica das ligas 3A e 6A após tratamento RL, respectivamente, numa solução aquosa naturalmente aerada de 0,5M de H_2SO_4 + 0,5M de NaCl. O comportamento observado nas amostras 1A_RL, 3A_RL e 6A_RL foram bastante similares, com potenciais de pites mais uma

vez bastante elevados, e sem a presença de grandes áreas de histeresse após a reversão da varredura, o que indica pites com tamanhos pequenos. Portanto, as três ligas apresentaram excelente resistência à corrosão após os tratamentos RL. Novamente o potencial de proteção, que indica a capacidade do pite de se repassivar, apresentou valores próximos ao potencial de pite das ligas, indicando que os pites formados são repassivados em sua maioria.

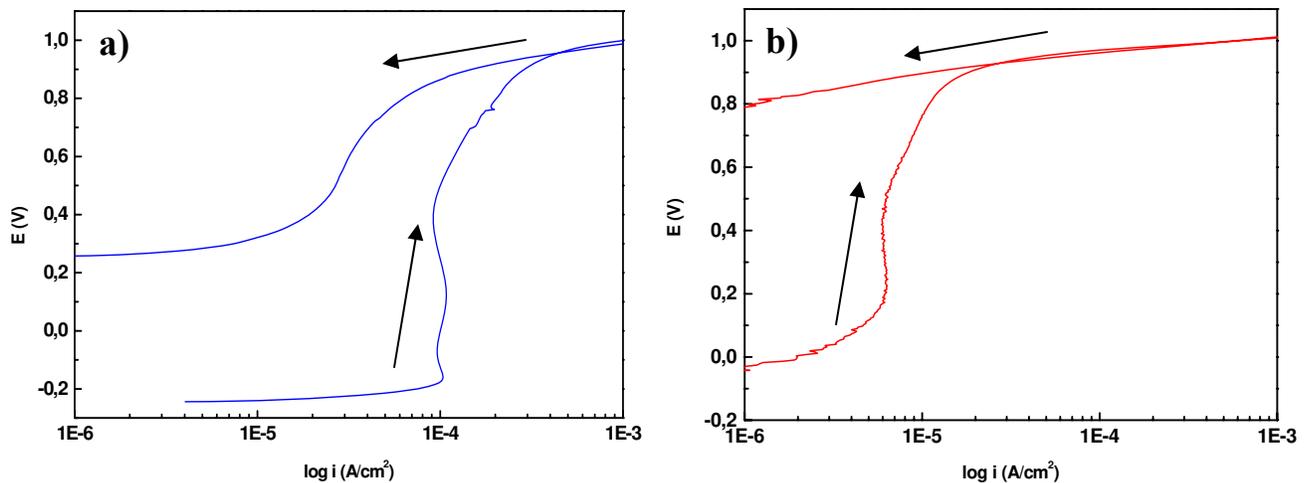


Figura 7.37 - Curvas de polarização das ligas, (a) 3A e (b) 6A, na condição RL levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 0,5M de H_2SO_4 + 0,5M de NaCl, na temperatura ambiente.

A Figura (7.38) ilustra as curvas durante a varredura anódica das três ligas após o tratamento RL. Na Figura (7.38a) fica evidente que a amostra 6A_RL apresentou o maior valor de potencial de pite novamente, enquanto a liga 1A_RL apresentou novamente maior resistência à corrosão localizada que a liga 3A_RL em meios de H_2SO_4 .

Um fato a ser notado é que na varredura anódica (subida), as curvas tiveram uma tendência maior a passivação do que as curvas apresentadas para a condição inicial; esse comportamento é mostrado claramente pela liga 1A_RL e 3A_RL (Figura (7.38b)), onde picos de densidades de correntes anódicas (I_a) são verificados.

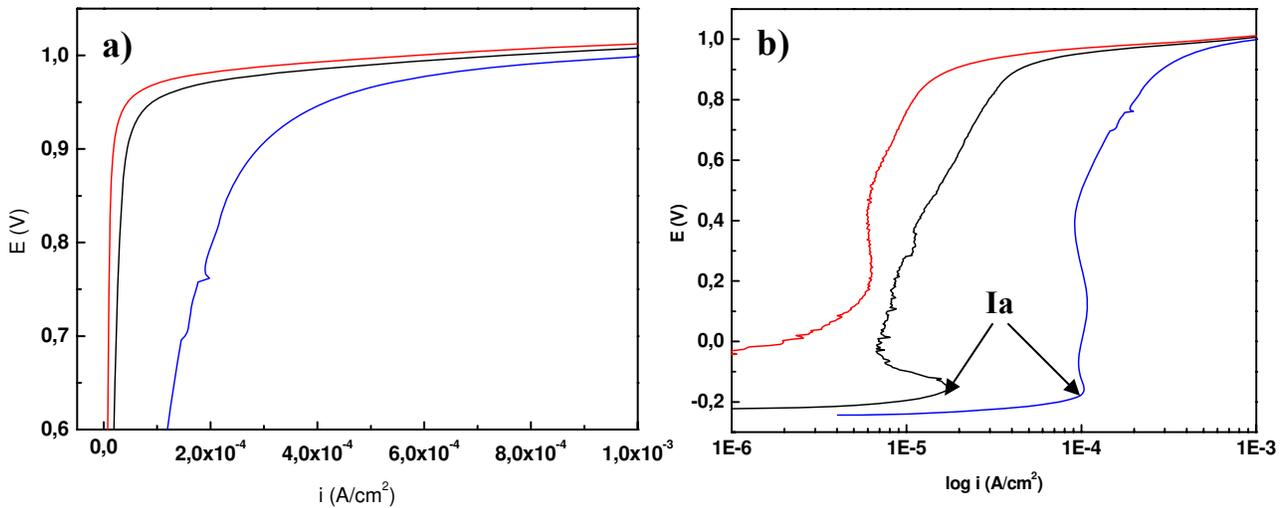


Figura 7.38 - Curvas de polarização obtidas durante ensaios potenciodinâmico, na varredura anódica, das ligas 1A (preto), 3A (azul) e 6A (vermelho) na condição RL em: a) escala linear e b) escala logarítmica.

As Figuras (7.39a) e (7.39b) mostram as superfícies das ligas 1A e 6A na condição RL, respectivamente, após varredura anódica do ensaio de polarização, em que os micropites estão localizados basicamente no interior dos grãos ferríticos em grandes quantidades, porém com tamanhos bem pequenos. Pites com tamanhos maiores, mas em pequenas quantidades, tiveram mais ocorrência nas ligas 1A e 3A. Pelas áreas de histeresses (praticamente inexistentes) apresentadas nas curvas anteriormente mostradas (Figura (7.24)), e os valores de potenciais de proteção aproximados dos potenciais de pite, imagina-se que esses micropites sejam, quase em sua totalidade, repassivados, durante varredura catódica.

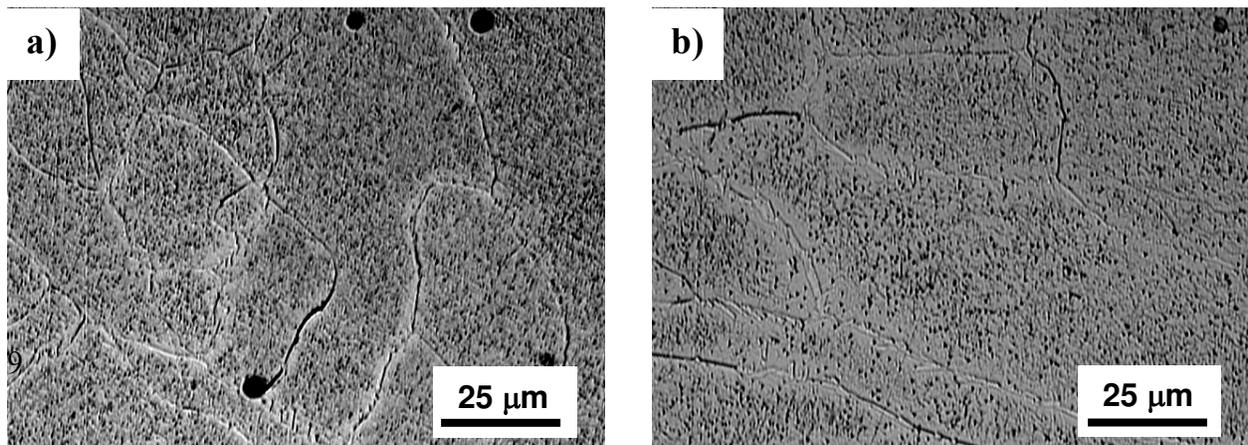


Figura 7.39 - Micrografias óticas das ligas (a) 1A e (b) 6A na condição RL após realização do ensaio de polarização em varredura anódica.

7.5.3 Condição RLI

A Figura (7.40) apresenta exemplos das curvas obtidas nos ensaios eletroquímicos de polarização cíclica das ligas 1A e 3A após tratamento RLI, respectivamente, numa solução aquosa naturalmente aerada de 0,5M de H_2SO_4 + 0,5M de NaCl; o mesmo comportamento foi observado pela liga 6A. Pelas curvas pode-se verificar que as ligas sofreram passivação, devido à presença de um pico de densidade de corrente anódica (I_a). A varredura procede com a densidade de corrente mantendo-se praticamente constante, o que é referente a passivação ocorrida. Somente em elevados potenciais, superiores a 800 mV, foi que os filmes de óxidos formados romperam-se, o que pode ser considerado um bom valor de potencial de ruptura. Posteriormente a ruptura do filme, a varredura procede até o limite de densidade de corrente estabelecido previamente. Ao atingir o valor de densidade de corrente limite, a varredura se dá no sentido catódico, com uma repassivação das áreas supostamente não corroídas severamente durante a subida. Pode-se notar que a varredura catódica apresenta um outro pico de densidade de corrente, nesse caso catódico (I_c), o que é típico de ensaios de polarização cíclica (EPR-DL) de aços inoxidáveis sensitizados, aonde a razão I_r/I_a , fornece o quanto o material está susceptível ou não a corrosão intergranular. Nesses estudos de sensitização, quando não existem regiões propícias a corrosão, a razão I_r/I_a é igual a zero; em contra-partida quanto maior o valor da razão, maior o grau de susceptibilidade a corrosão intergranular. Tal analogia é válida para esse estudo. Devido à razão I_r/I_a ser diferente de zero, se tem à indicação da existência de áreas incapazes de sofrerem repassivação. Possivelmente essa característica apresentada pelas curvas esteja relacionada às áreas superficiais das partículas cerâmicas de WC.

A Figura (7.41) mostra uma pequena queda no potencial de ruptura das três ligas, o que pode ser explicado pela não formação do filme passivo, Cr_2O_3 , sobre as áreas superficiais ocupadas pelas partículas cerâmicas. Verifica-se também que a liga 6A_RLI é mais resistente à corrosão do que a liga 1A_RLI que por sua vez se mantém mais resistente que a liga 3A_RLI pelo ensaio eletrolítico realizado na solução de 0,5M de H_2SO_4 + 0,5M de NaCl.

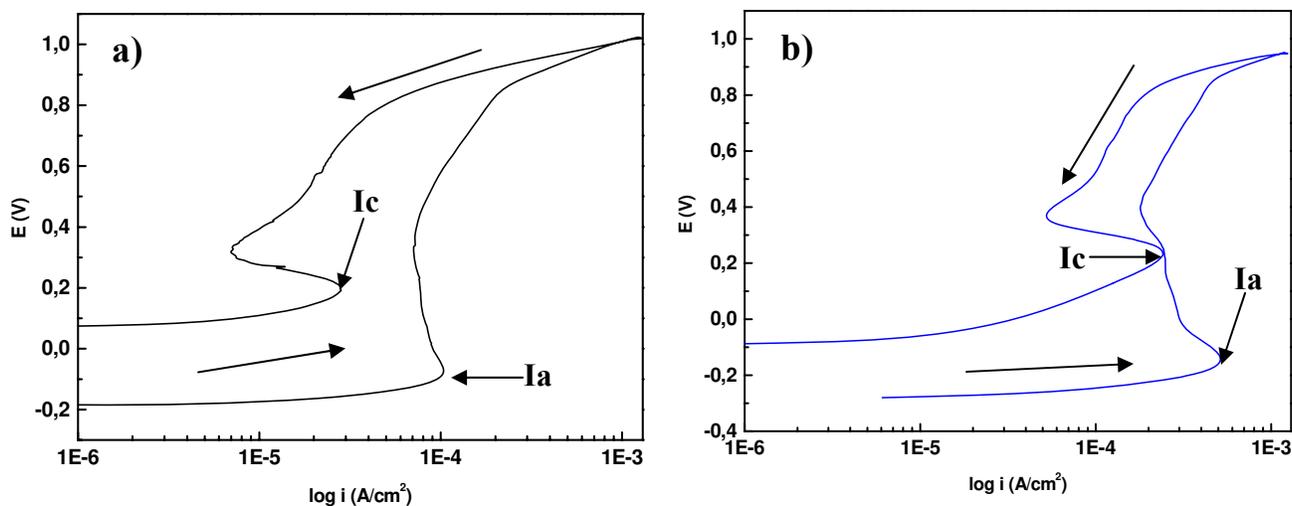


Figura 7.40 - Curvas de polarização das ligas, (a) 1A e (b) 3A, na condição RLI levantadas mediante ensaio potenciodinâmico realizado numa solução aquosa naturalmente aerada de 0,5M de H_2SO_4 + 0,5M de NaCl, na temperatura ambiente.

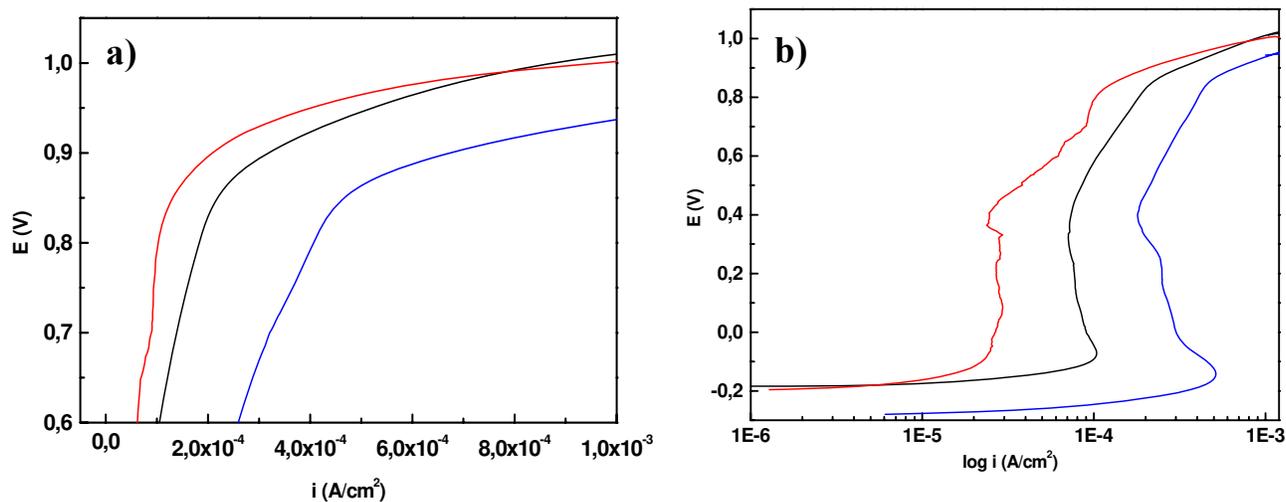


Figura 7.41 - Curvas de polarização obtidas durante ensaios potenciodinâmico, na varredura anódica, das ligas 1A (preto), 3A (azul) e 6A (vermelho) na condição RLI em: a) escala linear e b) escala logarítmica.

Posteriormente, aos ensaios de polarização cíclica, as amostras 1A_RLI, 3A_RLI, 6A_RLI, foram levadas para uma caracterização microestrutural e pôde-se observar que as ligas encontravam-se isentas da formação de pites. A quebra do filme de passivação de forma mais rápida (menores potenciais) pode ser explicada devido a não formação da película protetora sobre as partículas cerâmicas, conseqüentemente a remoção do filme se tornou facilitada. A Figura (7.42) ilustra a liga 6A na condição RLI após ensaio de polarização na varredura anódica.

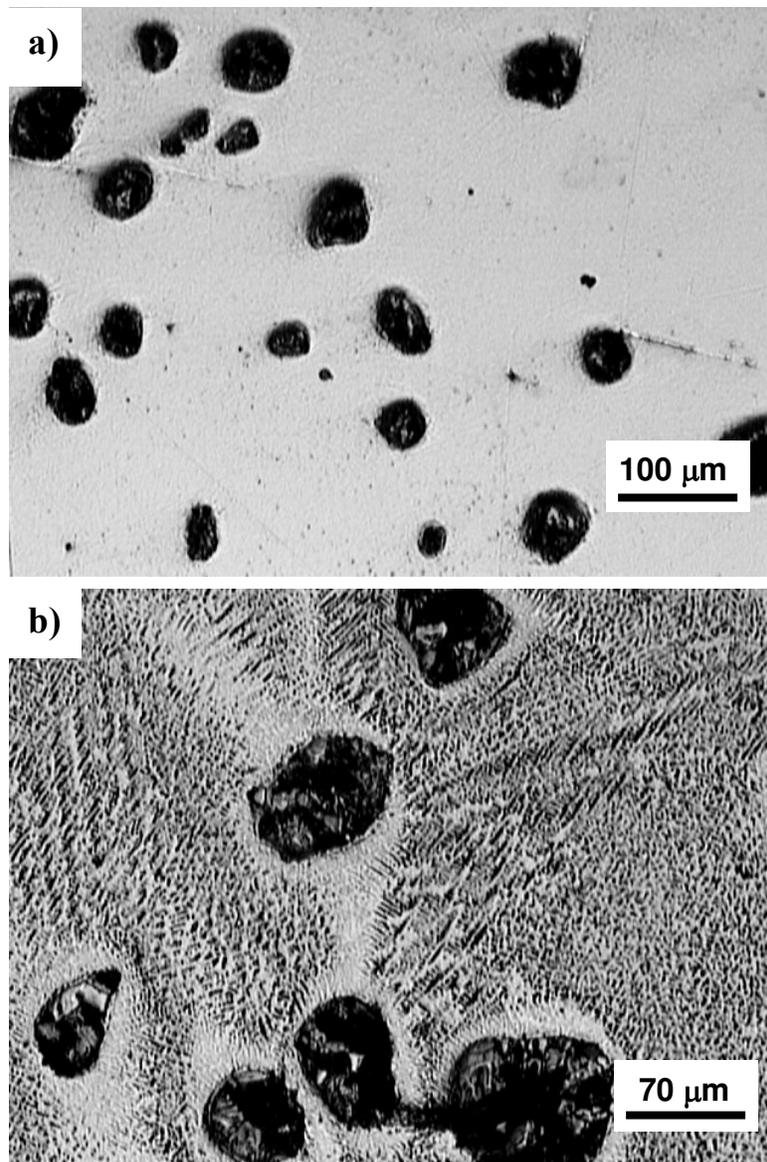


Figura 7.42 - Micrografias óticas da liga 6A na condição RLI após realização do ensaio de polarização em varredura anódica: a) superfície não atacada e b) superfície atacada com 40% de HNO_3 em água destilada.

A Figura (7.43) resume os resultados dos ensaios de polarização cíclica realizados a temperatura ambiente em solução eletrolítica de 0,5M de H_2SO_4 + 0,5M de NaCl, apresentados pelas ligas 1A, 3A e 6A, nas condições: inicial, após RL e RLI. Verifica-se que as três ligas apresentaram valores elevados dos potenciais de ruptura em todas as condições, as reduções dos potenciais de ruptura não são tão significativas, podendo todas as condições ser consideradas de excelente resistência à corrosão por pites.

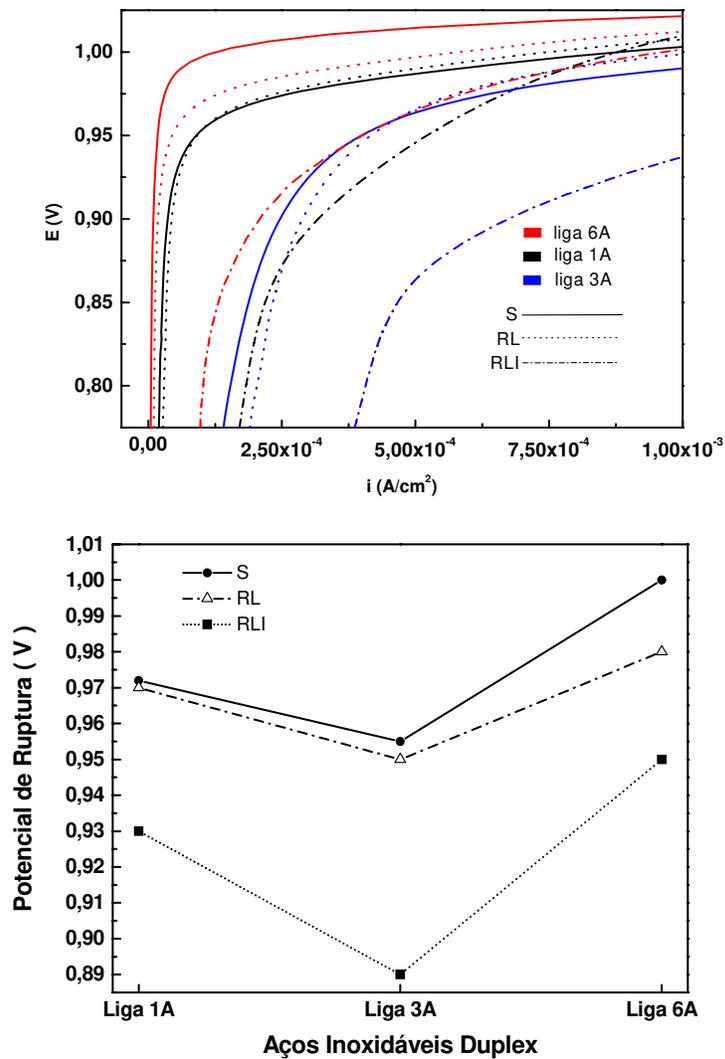


Figura 7.43 – a) Curvas de polarização obtidas durante ensaios potenciodinâmico, na varredura anódica, das ligas 1A (preto), 3A (azul) e 6A (vermelho) em todas as condições: inicial (linhas sólidas), RL (linhas pontilhadas) e RLI (linhas traço-ponto), b) Potenciais de ruptura da película de óxido da superfície para as três ligas nas três diferentes condições analisadas.

Capítulo 8

Conclusões

8.1 Conclusões

O estudo das relações de orientação existentes entre as fases, austenita e ferrita, mostrou que as três ligas, 1A, 3A e 6A na condição inicial, possuíam boas proximidades com dois ou mais modelos teóricos. A liga 6A foi a que apresentou dados mais distantes dos modelos teóricos, fato esse podendo estar relacionado ao menor percentual de austenita existente.

O tratamento RL em aços inoxidáveis duplex fundidos mostrou que dentro da poça fundida ocorre: um crescimento de grão colunar/epitaxial, um aumento de microdureza devido a ferritização e microestrutura formada pelas altas taxas de resfriamento. Existe também uma grande janela de processamento que produz uma camada livre de trincas e poros.

O tratamento RLI de partículas WC dentro de aços inoxidáveis duplex fundidos produziu uma camada de compósito de matriz metálica com elevada dureza devido a maior quantidade de C e W dentro da zona de reação. Dois tipos de zona de reação entre as partículas WC e as ligas foram observadas. Uma zona de reação com fases eutéticas ricas em W e C; e uma zona de reação caracterizada por ilhas de W_2C com uma forte relação de orientação em relação à orientação de grãos da partícula WC.

A janela de processamento do RLI é limitada principalmente devido à ocorrência de trincas quando uma maior quantidade de partículas de WC é injetada.

A quantidade de 10% de partículas cerâmicas é suficiente para reforçar a matriz.

Há uma boa ligação entre as partículas e a matriz, portanto existe um potencial significativo do tratamento RLI na melhoria de resistência ao desgaste de aços inoxidáveis duplex.

A deformação plástica localizada sobre a superfície de contato das partículas WC mostrou a boa plasticidade das partículas WC.

Os ensaios eletroquímicos mostraram que as três ligas em todas as condições apresentaram excelentes resistências à corrosão localizada. Portanto, os tratamentos RL e RLI não produziram perdas significativas na resistência à corrosão da ligas, o que os tornam viáveis em aplicações que se desejem maiores durezas e resistências ao desgaste, aliadas a excelente resistência à corrosão típica dessas ligas.

As camadas de compósitos superficiais “WC/duplex” preparadas por RLI apresentaram aumento significativo na resistência ao desgaste sem a perda da excelente resistência à corrosão típica dos aços inoxidáveis duplex, o que torna os resultados bastante promissores em futuras aplicações industriais.

8.2 Sugestões para trabalhos futuros

Realização do tratamento RLI com a utilização de partículas WC monocristalinas em aços inoxidáveis duplex;

Estudo detalhado da influência da razão “austenita/ferrita” na aproximação das relações de orientação obtidas experimentalmente com os modelos teóricos;

Estudar a cinética de precipitação de segundas fases na camada de compósito superficial “WC/duplex” criada.

Análise das tensões residuais, na camada superficial de compósito “WC/duplex”, criadas durante o tratamento RLI.

Referências Bibliográficas

AKGÜN, O.V.; ÜRGEN, M. and ÇAKIR, A.F., The effect of heat treatment on corrosion behavior of laser surface melted 304L stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 203, pp. 324-331, 1995.

ALBERT, G., Corrosion resistant austenitic stainless steel, *US Patent 4217136*, 1980.

ALLAN, G. K. Solidification of austenitic stainless steels. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 22, (6), 1995.

ANANDKUMAR, R.; ALMEIDA, A.; COLAÇO, R.; VILAR, R.; OCELÍK, V., DE HOSSON, J. Th.M., Microstructure and wear studies of laser clad Al-Si/SiC composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201, 2007, 9497-9505.

AMEYAMA, K.; WEATHERLY, G. C. and AUST, K. T., A study of grain boundary nucleated widmanstätten precipitates in a two-phase stainless steel, *Acta Metallurgica et Materialia*, Volume 40, Issue 8, August 1992, 1835-1846p.

ARCHARD, J.F., Contact and Rubbing of Flat Surfaces, *Journal of Applied Physics*, 24, 1953, 981-986.

ARCHARD, J.F.; HIRST, W., The wear of metals under unlubricated conditions, *Proceedings of Royal Society of London*, A 236, 397-410, 1956.

ASTM G40-92, Standard terminology relating to erosion and wear, *Annual Book of Standards*, v.302, ASTM, 1993.

ASTM A995/A995M-98, Standard Specification for Castings, Austenitic-Ferritic (Duplex) Stainless Steel, for Pressure-Containing Parts, 1999.

ASTM G61-86, Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of Iron-Nickel OR Cobalt-based alloys. *Annual book of ASTM Standards*. ASTM G61-86, p. 223-227, 2003.

BARBOSA, C.A. et al., Formação da fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico, *Metalurgia (ABM)*, vol. 32, 669-673, 1976.

BAVAY, J.C.; BOULET, J.M.; CASTEL, J., Laboratory tests showing the high corrosion resistance of new cold rolled duplex stainless steels. In: *Conference Duplex Stainless Steels '86*, The Hague, The Netherlands, 1986.

BEYER et al., *Journal De Physique IV*, Colloque C4, p.13, 1994.

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

BRIENT, J.A.; WESSER, P.J.; DOYLE, M.N., Naphthenic Acids, In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 ed, John Wiley & Sons, Inc. New York, v. 16, 1995.

BROOKS, J. A.; WILLIAMS, J. C.; THOMPSON, A. W. Microstructural origin of the skeletal ferrite morphology of austenitic stainless steel welds. *Metallurgical Transactions A*, v. 14 A, (7), pp. 1271-1281, 1983.

BROOKS, J. A.; BASKES, M. I.; GREULICH, F. A., Solidification modeling and solid-state transformations in high-energy density stainless steel welds. *Metallurgical Transactions A*, v. 22 A, (4), pp. 915-926, 1991.

- BURAKOWSKI, T. and WIERZCHON, T., Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies. New York: *CRC Press*, 592p, 1999.
- 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.
- CROOK and FARMER, Friction and Wear of hardfacing alloys, *ASM International*, 18, 758-765, 1992
- CULLITY, B.D., Elements of X-ray diffraction, *Addison-Wesley Publishing Company Inc*, Massachusetts, 1978.
- DAVIES, G.J; KALLEND, J.S and MORRIS, P.P., The quantitative prediction of transformation textures, *Acta Metallurgica*, Oxford, 24 (2), p. 159-172, 1976.
- DAVIS, J.R., Hardfacing, Weld Cladding and Dissimilar Metal Joining, *ASM Handbook – Welding, Brazing and Soldering*, Vol. 6, 10 Edition, ASM Metals Park, Ohio, p. 699-828, 1993.
- DAVIES, D.E.; EVANS, U.R.; AGAR, J.N., The oxidation of iron at 175 to 350 °C, *Proceedings of Royal Society of London*, A 225, 443-462, 1954.
- DE HOSSON, J. Th. M and KOOI, B.J., Handbook of Surfaces and Interfaces in Materials, volume 1, chapter 1, (Eds. H.S. Nalwa) *Academic Press*, p. 1-114, 2001.

DE HOSSON, J. Th. M; OCELÍK, V. and PEI, Y., Surface Engineering with Lasers, Chapter in: *Surface Modifications and Processing*, eds.: H. Liang and G.E. Totten, Publisher Marcel Dekker USA, 603-669, 2004.

DIN 50320, Análise sistemática dos processos de desgaste. Classificação dos fenômenos de desgaste, *Metalurgia & Materiais*, v. 53, 619-622, 1997.

EDVARDSSON, T.; FREDRIKSSON, H.; SVENSSON, I. A study of the solidification process in low-carbon manganese steels. *Metal Science*, (9), pp. 298-306, 1976.

EINSTEIN, A., Quantum theory of radiation, *Physikalische Zeitschrift*, 18, 121-128, 1917.

EL NAYAL, G.; BEECH, J. Relationship between composition, impurity content, cooling rate, and solidification in austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*, v. 2, (6), 1986.

EYRE, T.S., MAYNARD, D., Surface aspects of unlubricated metal-to-metal wear, *Wear*, 18, 301-310, 1971.

FARIAS, M.C.M., Desgaste por deslizamento em aços inoxidáveis austeníticos, *Dissertação (Mestrado)*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

FRANK et al., Thermal Behavior and Geometry Model of Melt Pool, in *Laser Material Process*, 1991.

FREDRIKSSON, H. The solidification sequence in an 18-8 stainless steel, investigated by directional solidification. *Metallurgical transactions*, v. 3, (12), pp.2989-2997, 1972.

FREEMAN, M.H.; BRIENT., J.A., Copper Naphtenate: 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.

FUKUMOTO et al., *J. Japan Inst. Metals*, 31, 1967, 37.

GEMELLI, E., Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização, Rio de Janeiro, LTC, 2001, 178p.

GENTIL, V., Corrosão, Rio de Janeiro, Editora LTC, 341p, 2003.

GUNN, R.N., Duplex Stainless Steels- Microstructure, Properties and Applications, Abington Publishing, Cambridge, England, 1997, p.6.

GUO, J. Q.; Tsukamoto, S.; Kimura, T.; Nakae, H. Nucleation process control of undercooled stainless steel by external nucleation seed. *Acta Metallurgica*, v. 47, (14), pp. 3767-3778, 1999.

GUSTAFSSON, P. and ERIKSON, H., Duplex Stainless Steels in chloride, CO₂ and H₂S containing media, corrosion properties, p. 381-387, In: *Conference Duplex Stainless Steels '86*, The Hauge, The Netherlands, 1986.

HE et al., Representation of misorientations in Rodrigues–Frank space: application to the Bain, Kurdjumov–Sachs, Nishiyama–Wassermann and Pitsch orientation relationships in the Gibeon meteorite, *Acta Materialia*, 53, 2005, 1179-1190.

HE et al., Crystallographic relations between face- and body-centred cubic crystals formed under near-equilibrium conditions: Observations from the Gibeon meteorite, *Acta Materialia*, 54, 2006, 1323-1334.

HENRY et al., Laser cladding with preplaced powder: analysis of thermal cycling and dilution effects, *Surf. Eng.*, 4 (2), p. 141-149, 1987.

- HU, H., On Kurdjumov-Sachs orientation relationship in successive phase transformations, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, New York, v. 223, p.1071-1075, 1965.
- HULL, F.C., Delta ferrite and martensite formation in stainless steels, *Welding Journal*, 52 (5), p.193-203, 1973.
- IERARDI, M.C.F. et al., Structural aspects and mechanical properties induced by laser remelting of a tool steel, *Lasers in Engineering*, v.9, pp. 47-56, 1999.
- JACKSON, E.M. et al., Distinguishing between chi and sigma phases in duplex stainless steels using potentiostic etching, *Materials Characterization*, n 31, p. 198, 1993.
- JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, *International Center for Diffraction Data*, Swarthmore, PA, 1997.
- JIANG et al., Some frictional features associated with the sliding wear of nickel base alloy N80A at temperatures to 250 °C, *Wear*, 176, 185-194, 1994.
- KALLEND, J.S; MORRIS, P.P. and DAVIES, G.J., Texture transformations, the misorientation distribution function, *Acta Metallurgica*, 24 (4), p. 361-370, 1976.
- KAYABA, T., The analysis of adhesive mechanism by successive observations of the wear process in SEM. In: *Wear of Materials: International Conference on Wear of Materials*, v.2, 45-79, 1979.
- KLOOSTERMAN, A.B.; KOOI, B.J.; DE HOSSON, J.Th.M., *Acta Materialia*, 46, 1998, 6205.
- KOH, Y.S., Laser Cleaning as a Conservation Technique for Corroded Metal Artifacts, *PhD Thesis*, 114 pp., 2005, Luleå, Sweden, Luleå University of Technology.
- KURZ, W. and FISHER, D.J., Fundamentals of solidification, *Trans Tech Publications*, Switzarland, 1986.
- LA VECCHIA, G.M et al., Infragilimento a 450 °C in un acciaio inossidabile austenitico ferritico, *L'acciaio inossidabile*, v.2, p. 16-21, 1994.

- LIM, S.C.; ASHBY, M.F., Wear-Mechanism Maps, *Acta Metallurgy*, 35, 1-24, 1987.
- LUGSCHEIDER, ET AL., A Comparison of the Properties of Coatings Produced by Laser Cladding and Conventional Methods, *Surface Modification Technologies V*, The Institute of Materials, 1992, 383-400.
- MAIMAN, T.H., Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, 187, 493-494, 1960.
- MAIMAM, T.H., Ruby Laser Operation System, *U.S. Patent 3353115*, 1967.
- MARTINS, M and JULIANO, R.C., Influência da temperatura de tratamento térmico na microestrutura do aço inoxidável super duplex ASTM A890/A890 M grau 5A, *Revista Fundação & Matérias Primas*, 68, 2004.
- MARTINS et al., Effect of stress relief at 350 °C and 550 °C on the impact properties of duplex stainless steels, *Materials Characterization* (2006).
- MAZUMDER, J.; CONDE, O. and VILAR, R., Laser Processing: Surface Treatment and Film Deposition, eds.: *NATO ASI Series E. Kluwer Academic Publishers*: Dordrecht, 1996, vol. 307.
- MUTA, T.; ABO,H.; NOGUCHI, S., Pitting corrosion resistant austenite stainless steel, *US Patent RE29313*, 1977.
- NICHOLLS, J.M., Corrosion properties of duplex stainless steels: General corrosion, pitting and crevice corrosion, In: *Conference Duplex Stainless Steels '94*, Glasgow-Scotland, 1994.
- NILSSON, J.O., Superduplex stainless steels, *Materials Science and Technology*, v. 8, nº 8, p. 685-700, 1992.
- NOBLE, D.N., Welding of Duplex Stainless Steel - a Reader's Digest: Part 1. Stainless Steel Europe, 1993.

- NOLZE, G. and GEIST, V., A new method for the investigation of orientation relationships in meteoritic plessite, *Cryst. Res. Technol.*, 39, n 4, 343 – 352 (2004).
- OCELÍK et al., Laser Melt injection of hard ceramic particles into Al and Ti alloys – processing, microstructure and mechanical behaviour, *WIT Press*, Southampton, Boston, 2001.
- OCELÍK, V.; MATTHEWS, D.; DE HOSSON, J.Th.M., Sliding wear resistance of metal matrix composite layers prepared by high power laser, *Surface and Coatings Technology*, 197, 2005, 303-315.
- OLIVEIRA, U.O.B, Laser treatment of alloys: processing, microstructure and structural properties, *PhD Thesis*, 128 pp. 2007. Groningen, Rijksuniversiteit Groningen.
- PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C., Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutural e propriedades, São Paulo, *Hemus*, 1994, 170 p.
- PAN, Q.Y et al., The improvement of localized corrosion resistance in sensitized stainless steel by laser surface remelting, *Surface and Coatings Technology*, v. 102, pp. 245-255, 1998.
- PEI, Y.; OCELÍK, V. and DE HOSSON, J.Th.M., *Acta Materialia*, 2002, 50, 2035-2051.
- PETERSON, M.B., Classification of wear process, In: *Wear control handbook*, ASM Handbook, New York, 9-15, 1980.
- POHL, M., Microstructure and properties of duplex stainless steels-state of the art, In: Congresso Anual da ABM, 49, São Paulo, Anais, v. 8, p. 301 – 315, 1994.
- POTGIETER, J.H. et al., Duplex: complex or simplex, *FWP journal*, v.3, p. 17-29, 1991.
- PRYDS, N.H.; HUANG, X., The effect of cooling rate on the microstructures formed during solidification of ferritic steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31 A, (12), pp. 3155-3166, 2000.

- QUINN, T.F.J., SULLIVAN, J.L., ROWSON, D.M., New developments in the oxidational theory of the mild wear of metals. In: *Wear of Materials: International Conference on Wear of Materials*, p. 1-11, 1979.
- QUINN, T.F.J.; ROWSON, D.M.; SULLIVAN, J.L., Application of the oxidational theory of wear to the sliding wear of low alloy steel, *Wear*, 65, p.1-20, 1980.
- QUINN, T.F.J., Review of oxidational wear. Part I: origins of oxidational wear, *Tribology International*, p. 257-271, 1983.
- QUINN, T.F.J., SULLIVAN, J.L., ROWSON, D.M., Origins and Development of Oxidational Wear at Low Ambient Temperatures, *Wear*, 94, p.175, 1984.
- QUINN, T.F.J., Oxidational Wear, *ASM Handbook*, 18, p. 280, 1992.
- RABINOWICZ, E., Friction and Wear of Materials, *John Wiley*, New York, 165p., 1965.
- RAINFORTH ET AL., High resolution observations of friction-induced oxide and its interaction with the worn surface, *Tribology International*, 35(11), 731-748, 2002.
- RAJASEKHAR, K.; HARENDRANATH, C. S.; RAMAN, R.; KULKARNI, S. D. Microstructural evolution during solidification of austenitic stainless steel weld metals: a color metallographic and electron microprobe analysis study. *Materials Characterization*, v. 38, pp. 53-65, 1997.
- 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)*.
- RAYNOR, G.V.; RIVLIN, V.G., Phase equilibria in iron ternary alloys, *The Institute of Metals*, London, p. 316-332, 1985.
- RIABKINA-FISHMAN, M. et al., *Materials Science and Engineering A*, 302, 2001, p.106.
- SATO, Y.S and KOKAWA, H., Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal. *Scripta Materialia*, Oxford, 40 (6), p. 659-663, 1999.
- SEDRICKS, A.J., Corrosion of Stainless Steels, 2 ed., New York, USA, *John Wiley & Sons*, 1996.
- SHEK, C.H.; DONG, C.; LAI, J.K.L. and WONG, K.W., Early-stage Widmantätten growth of the γ phase in a duplex steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Warrendale, 31(1), p. 15-19, 2000.
- SINGH and ALPES, Dry sliding wear mechanisms in a Ti50Ni47Fe3 intermetallic alloy, *Wear*, v. 181-183, p.302-311, 1993.
- SMITH, W.V. and SOROKIN, P.P., *The Laser*, McGraw-Hill, 1966.
- SMITH, A.F., The influence of surface oxidation and sliding speed on the unlubricated wear of 316 stainless steel at low load, *Wear*, 105 (2), 91-107, 1985.
- SMITH, A.F., The friction and sliding wear of unlubricated 316 stainless steel in air at room temperature in the load range 0.5-90 N, *Wear*, 110, 151-168, 1986.
- SO, H., The mechanism of oxidational wear, *Wear*, 184, 161-167, 1995.

- 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, 1983.
- STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W., Engineering Tribology, *Butterworth-Heinemann*, 2 ed., 744p. 2000.
- STEEN, W.M., Laser cladding, alloying and melting, *The Industrial Laser Handbook*, PeenWell, Tulsa, Oklahoma, pp. 158-174, 1986.
- STOTT, F.H.; GLASCOTT, J.; WOOD, G.C., Models for the generation of oxides during sliding wear, *Proceedings of Royal Society of London*, A402, 167-188, 1985.
- STOTT, F.H., The role of oxidation in the wear of alloys, *Tribology International*, 31, 61-71, 1998.
- STRAFFELINI, G.; TRABUCCO, D. AND A. MOLINARI, Sliding wear of austenitic and austenitic-ferritic stainless steels, *Metallurgical and materials transactions A- physical metallurgy and materials science*, 33 (3), 613-624, 2002.
- SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. *Metallurgical Transactions A*, v. 10 A, (4), pp. 512-514, 1979a.
- SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. Single-phase ferritic solidification mode in austenitic-ferritic stainless steel welds. *Metallurgical Transactions A*, v. 10 A, (8), pp. 1183-1190, 1979b.
- SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds. *Metallurgical Transactions A*, v. 11 A, (5), pp. 717-725, 1980.

- SUUTULA, N. Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions A*, v. 14, (2), pp. 191-197, 1983.
- TAKALO, T.; SUUTALA, N.; MOISIO, T. Influence of ferrite content on its morphology in some austenitic weld metals. *Metallurgical Transactions A*, v. 7 A, (10), pp. 1591-1592, 1976.
- TAKALO, T.; SUUTALA, N.; MOISIO, T. Austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds. *Metallurgical Transactions A*, v. 10 A, (8), pp. 1173-1181, 1979.
- 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 al., 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.
- TING, B.Y., A proposed thermomechanical wear theory, *Approaches to Modeling of Friction and Wear*, Springer, New York, 125-134, 1988.
- TSUGE, H. and TARUTANI, Y., In: *Conference Duplex Stainless Steels'86*, The Hague, The Netherlands, p. 399-406, 1986.
- VARDAVOULIAS, M., The role of hard second phases in the mild oxidational wear mechanism of high-speed steel- based materials. *Wear*, 173, 105-144, 1994.
- VITEK, J. M.; DASGUPTA, A.; DAVID, S. A. Microstructural modification of austenitic stainless steels by rapid solidification. *Metallurgical Transactions A*, v. 14 A, (9), pp. 1883-1841, 1983.

VOLZ, R.; REICHELT, U.; WOLF, S.; PEI, Y. and ZUO, T.C., In: Roller D, editor. *Proceedings of the 30th ISATA: Rapid Prototyping/laser Applications in the Automotive Industries*. Croydon, England: Automotive Automation Ltd; 1997. p. 39-3.

VREELING, J.A., Laser melt injection of Ceramic Particles in Metals, *PhD Thesis*, 136 pp. 2001. Groningen, Rijksuniversiteit Groningen.

VREELING, J.A.; OCELÍK, V; PEI, Y.; VAN AGTERVELD, D. and DE HOSSON, J.Th.M., *Acta Materialia*, 2000, 48, 4225-4233.

VREELING, J.A.; OCELÍK, V and DE HOSSON, J.Th.M., *Acta Materialia*, 2002, 50, 4913.

WELSH, N.C., The dry wear of steels, the general pattern of behaviour. Part I, *Philosophical Transactions A*, v.257, p. 31-50, 1965.

WOOLLIN, P., Effect of Intermetallic Phases on Environmental Cracking Resistance of Superduplex Weld Metal in Sour Media, in *6th World Duplex Stainless Steel*. 1994.