



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

ABRAÃO DANILO GOMES BARRETO

**DETECÇÃO DE FASES DELETÉRIAS NO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERDUPLEX UNS S32760 (ZERON 100) UTILIZANDO EQUIPAMENTO
DE ENSAIO EPR-DL DE CAMPO**

FORTALEZA

2013

ABRAÃO DANILO GOMES BARRETO

**DETECÇÃO DE FASES DELETÉRIAS NO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERDUPLEX UNS S32760 (ZERON 100) UTILIZANDO EQUIPAMENTO
DE ENSAIO EPR-DL DE CAMPO**

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará como requisito para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda

FORTALEZA

2013

ABRAÃO DANILO GOMES BARRETO

**DETECÇÃO DE FASES DELETÉRIAS NO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERDUPLEX UNS S32760(ZERON 100) UTILIZANDO EQUIPAMENTO
DE ENSAIO EPR-DL DE CAMPO**

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará como requisito para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda

Aprovada em ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Universidade Federal do Ceará

*Com Deus e a minha família, nada me
faltará. Com Ele enquanto houver sonho
eu conseguirei.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Miguel Valdenor e Rita Maria, pelo exemplo de vida, pelo apoio incessante. Ao meu irmão Angelo Danúbio e minha avó Francisca Núbia pelas ajudas frequentes.

A Nathiara Gardelle Sousa do Nascimento, a razão de todos os meus esforços, por sempre me entender nos momentos de ausência e por estar ao meu lado.

Ao Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda, pela orientação, e por sempre confiar em mim para a realização e continuidade do projeto PERC, no decorrer da iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva, Prof. Dr. Marcelo Ferreira Mota, Prof. Dr. Willys Machado, pelos inúmeros conselhos valiosos e pelos ensinamentos durante a iniciação científica no ENGESOLDA.

Ao Prof. Dr. Elineudo Pinho de Moura, pela oportunidade, pela confiança para atualização do projeto Carina-Sofia no CENDE.

Ao Prof. Dr. Lindberg Lima Gonçalves, Prof. Dr. Elineudo Pinho de Moura e aos amigos da Companhia Siderúrgica Nacional, Ger. Sidney Nascimento, Ger. Caio Ferrari e Eng. Augusto Martins e a todos da GGPS/GMP pela realização do estágio na CSN.

A todos os Professores do DEMM em especial aos Professores Elineudo Pinho de Moura, Cleiton Carvalho Silva, Hélio Cordeiro de Miranda, Francisco Marcondes, Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Alex Maia do Nascimento, Igor Vasconcelos, Lindberg Lima Gonçalves, Marcelo Ferreira Motta, Marcelo José Gomes da Silva, Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira, Vicente Walmick Almeida Viera, Walney Silva Araújo e Almir Holanda por todos os ensinamentos técnicos e pela dedicação na construção e fortalecimento do curso de Engenharia Metalúrgica.

A todos os companheiros do ENGESOLDA, em especial a Tathiane Caminha Andrade e Gerbson Caetano, pelos desafios superados com muito esforço e LACAM pela utilização do MEV.

A todos da terceira turma de Engenharia Metalúrgica da UFC, Fernando Emerson, Francisco Neco, Thiago Menezes, Emanuel Seixas, Nathalia Figueiredo, Eduvânio Machado, Matheus Segundo, e em especial, Cleber Iury, Emerson Miná e Thiago Pontes pelo convívio na cidade de Volta Redonda-RJ.

RESUMO

Os aços inoxidáveis constituem uma importante classe de materiais, seu brilho fascina, mas suas propriedades são um diferencial em diversas aplicações. O aço inoxidável superduplex (AISD), são ligas que compõem o grupo dos aços inoxidáveis duplex (AID) que possuem resistência mecânica e resistência à corrosão superior a estes na condição solubilizada. Porém são ligas que, se expostas à determinada condição termodinâmica em relação a tempo e temperatura elevada podem diminuir sua resistência à corrosão pela formação de fases secundárias. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo a correlação do ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular denominado de técnica de reativação potenciocinética cíclica (EPR-DL) com a formação de fase sigma e outras fases deletérias e também classificar, através de redes neurais, diferentes percentuais de fase sigma. A partir de amostras retiradas de um tubo de aço AISD UNS S32760 foram realizados diferentes tratamentos isotérmicos de envelhecimento, a 850°C durante os tempos de 1 min, 10 min, 30 min, 1h, 1,5h e 10h. Utilizou-se microscopia ótica e realização da quantificação de fases através de software específico. A análise microestrutural utilizando microscópio eletrônico de varredura tornou-se importante para a confirmação dos resultados e detecção de algumas fases deletérias. Cada amostra tratada e como recebida foi submetida ao ensaio de corrosão utilizando a técnica polarização eletroquímica de reativação cíclica com ciclo duplo (EPR-DL). Como trabalho adicional foi desenvolvido um programa de computador com algoritmo de redes neurais para a classificação dos padrões da curva associado a quantidade de fase sigma e outras fases deletérias. Foi possível a detecção de fases deletérias, inclusive classificá-las em diferentes quantidades percentuais de fração volumétrica de fase sigma através do ensaio de corrosão. O ensaio EPR-DL de algumas amostras apresentou um segundo pico de reativação em que os resultados mostraram que esse pico pode estar associado com a ferrita ou ter relação com os percentuais de fase chi.

Palavras-chave: UNS S32760, Ensaio EPR-DL, Fase Sigma, Linguagem C#.

ABSTRACT

Stainless steel is an important class of alloys, its brightness fascinates but its properties are a differential in many kinds of application. The superduplex stainless steels belong the stainless steel group which has mechanical resistance and corrosion resistance better than those solubilized condition. However are alloys that, whether exposed to under certain thermodynamic condition relative time and high temperature can decrease its corrosion resistance by the formation of secondary phases. Therefore, this work has objective to correlate the intergranular corrosion susceptibility test named EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) with the sigma phase formation and other phases. Additionally, have been developed software to classify sigma phase percentage by neural network. It has been used samples from a steel pipe UNS 32760 for conducting various aging heat treatments. Held isothermal treatment at 850°C for 1min, 10min, 30min, 1h, 1h30min and 10h. Optical microscopy Have been used and to perform the quantification of phases through specific software. The microestrutural analysis of the scanning electron microscope has become important test for the detection and confirmation of the results of some deleterious phases. Each treated sample as received were tested using technique of the double loop electrochemical polarization reactivation (DL-EPR). As additional work was developed with a software algorithm neural networks for pattern classification curve associated with the amount of sigma phase and other deleterious phases. It was possible the deleterious phase detection, even classify them into different levels to sigma phase through the corrosion test. The DL-EPR test of some samples showed a second peak of reactivation in which the results showed that this peak may be associated with ferrite or be related to the presence of chi phase.

Keywords: UNS S32760, Test EPR-DL, Sigma Fase, Language C#

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aplicação do aço (ZERON 100) na indústria química.....	04
Figura 2. Diagrama de TTT esquemático e a influencia dos elementos de liga na precipitação de fases secundárias e em aço inoxidável duplex.....	07
Figura 3. Diagrama de fase terciário Fe-Ni-Cr.....	08
Figura 4. Precipitação da fase χ e crescimento da fase σ na matriz do aço inoxidável duplex.....	09
Figura 5. Ilustração de partículas de Cr_2N precipitadas no contorno de grão α/α do AISD UNS 32550 . MET – Imagem de campo claro. Padrões de difração de elétrons das fases presentes. Aumento de 30000x.....	10
Figura 6. Arquitetura da rede neural utilizada.....	11
Figura 7. Visão geral da metodologia aplicada no presente trabalho.....	12
Figura 8. IHM Potenciostato ligado ao equipamento de ensaio.....	12
Figura 9. (a)Delimitação da curva a partir das inclinações da curva de ativação e (b) representação da divisão da curva de reativação.....	13
Figura 10. Ilustração do gráfico mostrando I_r e I_a	14
Figura 11. Visualização dos padrões analisados da curva dos tratamentos (a)1min (b)30min (c)1h e (d)10h.....	15
Figura 12. Sequência de operação da Rede PNN utilizada.....	16
Figura 13. Exemplo da operação matemática a partir da etapa da função de transferência.....	17
Figura 14. Programa computacional desenvolvido para criação dos arquivos de treinamento.....	18
Figura 15. Programa computacional desenvolvido para realização dos ensaios com classificação por redes neurais.....	18

Figura 16. Forno mufla utilizado para realização dos tratamentos térmicos.....	19
Figura 17. Ilustração da célula de ensaio EPR-DL de campo em operação evidenciando o ponto de contato entre a solução de trabalho e um flange de aço inoxidável.....	20
Figura 18. Posicionamento e região de ataque da solução dos ensaios DL-EPR na amostra.....	21
Figura 19. Equipamentos utilizados para caracterização microestrutural: a) Microscópio Óptico Jenaplan/Karl Zeiss e b) Microscópio Eletrônico de Varredura Phillips XL.....	21
Figura 20. Exemplo de ataque eletrolítico com solução de 10% KOH revelando apenas fase σ	22
Figura 21. (a) Amostra atacada com KOH 10%. (b). Tratamento de imagens com o programa SVRNA.....	23
Figura 22. Microestrutura da amostra como recebida. Ferrita (fase escura) e Austenita (fase clara). Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 30% _{vol} HNO ₃ . Aumento de 1000X.....	24
Figura 23. Ilustração da imagem gerada após quantificação para a amostra envelhecida por 1min.....	25
Figura 24. Ilustração da imagem gerada após quantificação para a amostra envelhecida por 10min.....	25
Figura 25. Ilustração da imagem gerada após quantificação para a amostra envelhecida por 30min.....	26
Figura 26. Ilustração da imagem gerada após quantificação para a amostra envelhecida por 1h.....	26
Figura 27. Ilustração da trinca gerada após resfriamento em água da amostra envelhecida por 1,5h.....	26

Figura 28. Ilustração da trinca gerada após resfriamento em água da amostra envelhecida por 10h. Aumento de 1000x. Imagem de MEV por elétrons secundários.....	27
Figura 29. Resultado da quantificação de fase sigma nas amostras.....	28
Figura 30. Ensaio EPR-DL na amostra como recebida.....	28
Figura 31. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase sigma para amostra envelhecida por 1min a 850°C. Aumento 1000x.....	29
Figura 32. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase sigma para amostra envelhecida por 10min a 850°C. Aumento 1000x.....	29
Figura 33. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase sigma para amostra envelhecida por 30min a 850°C. Aumento 1000x.....	30
Figura 34. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase sigma para amostra envelhecida por 1h a 850°C. Aumento 1000x.....	30
Figura 35. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase sigma para amostra envelhecida por 1,5h a 850°C. Aumento 1000x.....	31
Figura 36. Ensaio EPR-DL na amostra envelhecida 10h a 850°C com velocidade de varredura de 1,5mV/s.....	31
Figura 37. Evolução das curvas de reativação dos envelhecimentos de (a) 1min (b) 10min (c) 30min (d) 1h (e) 1,5 (f) 10h, respectivamente, com velocidade de varredura do ensaio de 1,5mV/s.....	32
Figura 38. Evolução das curvas de reativação dos envelhecimentos de (a) 1min (b) 10min (c) 30min (d) 1h (e) 1,5 (f) 10h, respectivamente, com velocidade de varredura do ensaio de 3,0mV/s.....	32
Figura 39. Imagem destacando a fase sigma para o envelhecimento de 1min. Aumento de 8000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.....	34

Figura 40. Imagem destacando a direção de crescimento da fase sigma para o envelhecimento de 10min. Aumento de 4000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.....	35
Figura 41. Imagem destacando a fase sigma, austenita e ferrita na amostra envelhecida por 1h. Aumento de 2000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.....	36
Figura 42. Imagem destacando a fase chi e nitretos de Cr na amostra envelhecida por 1h. Aumento de 5000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.....	37
Figura 43. Imagem mostrando a microestrutura resultante na amostra envelhecida por 10h. Aumento de 2000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.....	37
Figura 44. Exemplo de quantificação de fase sigma em imagem de MEV.....	39
Figura 45. Teste de classificação nas curvas que compõe o arquivo de treinamento....	40
Figura 46. Exemplo de ensaios com a mesma razão Ir/Ia contudo em amostras de tratamentos térmicos diferentes.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química típica do aço UNS S32760.....	05
Tabela 2. Composição química de alguns aços inoxidáveis duplex laminados.....	05
Tabela 3. Exemplo de valores dos dados de treinamento da rede.....	14
Tabela 4. Parâmetros dos ensaios EPRs.....	20
Tabela 5. Resultados de Ir/Ia e Ir2/Ia de todas as amostras tratadas termicamente.....	33
Tabela 6. Percentual das diferentes fases observadas nas amostras envelhecidas por 1h e 10h.....	38
Tabela 7. Exemplo de dados representativos das curvas do ensaio para cada padrão analisado.....	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	03
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1 Aços Inoxidáveis Duplex.....	04
3.2 Aços Inoxidáveis Superduplex.....	04
3.2 Propriedades dos Aços Inoxidáveis Duplex.....	06
3.2.1 Resistência Mecânica.....	06
3.2.2 Resistência à Corrosão.....	06
3.3 Precipitação de Fases Secundárias.....	07
3.3.1 Fase Sigma(σ).....	07
3.3.2 Fase Chi (χ).....	08
3.3.4 Nitretos de cromo Cr ₂ N – CrN.....	09
3.4 Redes Neurais.....	10
4. METODOLOGIA	12
4.1 Desenvolvimento do Programa Computacional.....	12
4.1.1 Tratamento Matemático da Curva.....	13
4.1.2 Rede Neural PNN.....	15
4.2 Tratamentos Térmicos.....	19
4.2.1 Ensaio EPR-DL.....	19
4.2.2 Caracterização Microestrutural	21
4.2.2.1Quantificação de Fases.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 Material como recebido.....	24
5.2 Microscopia ótica e quantificação de fases.....	24
5.3 Ensaio EPR-DL.....	28
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
5.5 Arquivo de treinamento.....	39
6. CONCLUSÕES	42
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	43
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex combinam características como excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, alta resistência e boa tenacidade, sendo bastante empregado em indústrias de ponta, como indústrias químicas, petrolíferas, de geração de energia e também de papel e celulose, entre outras.

Uma das principais aplicações dos aços inoxidáveis duplex está relacionada à fabricação de equipamentos empregados nas unidades de destilação e de processamento do petróleo. Nestas unidades são processados petróleos pesados que apresentem um elevado grau de corrosividade, devido à presença de diversas impurezas, tais como: compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organometálicos, água, sais minerais e areia. Devido à necessidade de aumentar a resistência à corrosão destes aços, foi introduzida uma maior quantidade de elementos de liga na composição química dos mesmos, surgindo assim os chamados aços inoxidáveis superduplex (AISD). Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) têm como principal característica, boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão em razão do balanço entre microestrutura ferrita e austenita (NILSSON J. O. et al, 2007). Entretanto processos de fabricação e o histórico térmico das peças podem levar a diminuição da resistência à corrosão pela precipitação de fases secundárias, por exemplo, fase σ .

A fase σ é formada dependendo da composição química e das condições de resfriamentos. Exposição isotérmica no intervalo de 600°C a 1000°C pode causar a precipitação da fase σ , ocorrendo mais rapidamente em faixas de temperaturas próximas a 800°C (SILVA, C. C., 2010). Sua estrutura cristalina é tetragonal tendo composição química variável e forma intermetálicos do tipo FeCr, FeCrMo, FeCrMoNi, CrNiMo, CoCrNi, CoCrMo, por esse motivo, causa uma heterogeneidade local de composição química resultando na diminuição da resistência a corrosão (HERCULANO, L. F. G., 2004).

Neste contexto, foi empregada, a técnica de reativação potenciocinética (EPR – electrochemical potentiokinetic reactivation) que se baseia no princípio de varrer um potencial aplicado ao material, a partir de uma condição onde este se apresenta completamente passivado, haverá a quebra da película passiva preferencialmente nas zonas empobrecidas em cromo e molibdênio, para a detecção de percentuais de fase σ (SILVA, C. C., 2010). Devido à escassez de trabalhos disponíveis na

literatura que relaciona a técnica EPR na detecção de fase deletéria em aço inoxidável duplex, o trabalho objetiva a correlação desse ensaio com a formação de fase sigma e também, como um trabalho adicional, classificar através de redes neurais diferentes percentuais de fase sigma associados ao padrão da curva do gráfico e a relação Ir/Ia. A motivação para a utilização de redes neurais na classificação dos percentuais deu-se por serem modelos computacionais relativamente simples baseados na estrutura neural do cérebro humano, que por sua vez aprende por experiência. Este arranjo neural possibilita soluções para problemas complexos sem utilizar necessariamente modelamentos físicos, no caso desse trabalho, modelamento do fenômeno eletroquímico do ensaio (LIPPOLD, J. C. et al, 2005). A excelente resistência a corrosão e suas propriedades mecânicas, além da estrutura ferrítica-austenítica representa ótima solução nos casos de trabalho em água salgada e em plataformas off-shore.

A utilização de equipamento de ensaio EPR-DL de campo no qual utiliza uma célula eletroquímica em que existe um bico de contato entre a peça e a solução de trabalho tornou o ensaio não destrutivo ou mesmo aperfeiçoou a técnica.

O emprego dessa célula têm vantagens em relação ao ensaio convencional, algumas delas são: torna o ensaio não destrutivo, uma maior resolução, possibilidade de ensaio pontual (por exemplo, uma varredura no cordão de solda), praticidade e entre outras vantagens.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é detectar percentuais de fase sigma e outras fases deletérias no aço AISD UNS S32760 através do ensaio EPR-DL, e também, como um trabalho adicional, desenvolver um programa computacional para classificar através de rede neural, diferentes percentuais de fase sigma correlacionados a partir do padrão da curva do ensaio de corrosão.

Realizar diferentes tratamentos térmicos para a obtenção de microestruturas contendo fases deletérias, em seguida, realizar de ensaio de corrosão EPR-DL. Estudar o efeito das diferentes microestruturas resultantes sobre o ensaio de corrosão EPR-DL.

Utilizar o equipamento de ensaio EPR-DL de campo para comprovar a sensibilidade da célula nas análise em questão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são ligas bifásicas compostas por ferrita e austenita. Estas ligas são baseadas no sistema Fe-Cr-Ni que possuem tipicamente em sua composição química: 18,5 a 29% de Cr; 5 a 10% de Ni; 0,3 a 3,2% de Mo; e teores menores que 0,03% de C, podendo ainda possuir pequenas adições de nitrogênio, tungstênio e cobre (RAMIREZ-LONDÑO, 2001). Os AID foram descritos primeiramente por Bain e Griffiths em 1927, mas se tornaram comercialmente disponíveis a partir de 1930. Apesar de terem sido descobertos a mais de 80 anos, os AID ainda continuam em desenvolvimento. A microestrutura bifásica é alcançada devido à composição química e processamento termo-mecânico ao qual este material é submetido durante sua fabricação. Portanto, na condição bruta de fabricação, o aço inoxidável duplex é composto por ferrita e austenita em proporções aproximadamente iguais (RAMIREZ-LONDÑO, 2001; SILVA, C. C., 2010).

Figura 1. Aplicação do aço ZERON 100 na indústria química.



Fonte: Site Indimart.

3.2 Aços Inoxidáveis Superduplex

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) surgiram a partir do interesse em se melhorar as propriedades dos AID. Estes aços são comumente definidos como uma variedade dos

AID que possuem o índice de resistência à corrosão por pites (PRE – Pitting Corrosion Equivalent) acima de 40. Estas características têm feito com que estes aços sejam frequentemente selecionados em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos, em aplicações onde a corrosão sob tensão e corrosão por pites são relevantes, como na indústria de papel, petroquímica, óleo e gás e em aplicações off-shore. Na Tabela 2 é mostrada a comparação entre a composição química dos AID e AISD.

Tabela 1. Composição química típica do aço UNS S32760.

Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Si	Mn	P	S	C	Fe
24.00-26.00	6.00-8.00	3.00-4.00	0.20-0.30	0.50-1.00	0.50-1.00	<1.00	<1.00	<0.030	<0.010	<0.030	Bal.

Fonte: Site Indimart.

Tabela 2. Composição química de alguns aços inoxidáveis duplex laminados.

Designação			Composição química típica em peso (%)						PRE
UNS	DIN	Comercial	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	
S32304	1.4362	SAF 2304, UR 35N	23	4	0,1	0,1	-	-	24
S31803	1.4462	SAF 2205, UR 45N	22	5	2,8	0,15	-	-	32/33
S32205	1.4462	SAF 2205, UR 45N+	22,8	6	3,3	0,18	-	-	35/36
S32550	1.4507	UR 52N, Ferralium	25	6,5	3	0,22	1,5	-	38/39
S31200	-	255	25	6,5	3	0,22	-	-	38/39
S31260	-	UR 47N, DP3	27	7	3	0,16	0,5	0,3	37
S32520	1.4507	UR 52N+	25	7	3,5	0,25	1,5	-	41
S32750	1.4410	SAF2507, UR 47N+	25	7	3,8	0,28	-	-	41
S32974	-	DP3W	25	7	3	0,27	-	2	39
S32760	1.4501	Zeron 100, UR 76N	25	7	3,5	0,24	0,7	0,7	40

Fonte: Adaptado por BATISTA, 2009.

Os principais elementos de liga presentes são cromo e níquel, também tendo como adições nitrogênio, tungstênio, molibdênio, cobre, silício. A resistência à corrosão geralmente é a principal propriedade buscada para a utilização dos aços inoxidáveis, eles sofrem alguns tipos de corrosão em determinados ambientes e, dessa forma, sabe-se

que deve ser tomado cuidado especial para a escolha do tipo de liga que será utilizada em cada aplicação.

3.3 Propriedades dos Aços Inoxidáveis Duplex

3.3.1 Resistência Mecânica

A maioria dos AID atuais tem uma boa tenacidade e ductilidade, mas sofrem uma transição dúctil-frágil quando submetidos a baixas temperaturas, tornando-os inapropriados para aplicações em temperaturas criogênicas.

As boas propriedades dos AID são dependentes do balanço microestrutural entre ferrita/austenita. Por ser uma fase muito dúctil, um acréscimo na quantidade de austenita reduz o limite de resistência ao escoamento e aumenta o limite de resistência à tração.

3.3.2 Resistência à corrosão

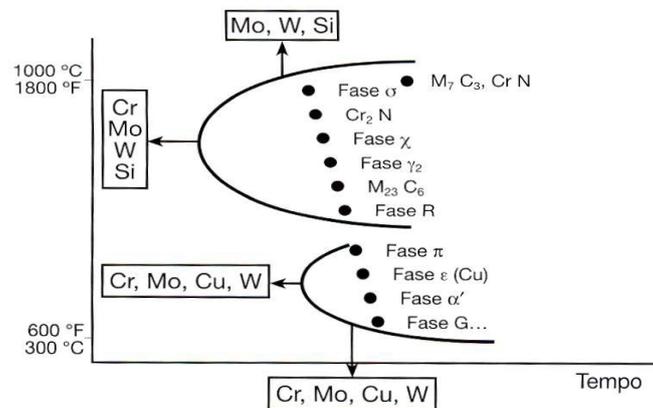
A resistência à corrosão de um aço inoxidável é determinada pela estabilidade da sua camada de óxido passiva em determinado meio. Em meios redutores, a taxa de corrosão do aço é determinada pela sua habilidade de passivar e manter sua passividade. Por outro lado, em meios oxidantes é a resistência da camada passiva contra uma maior oxidação. Se o material possui pontos fracos na camada passiva, como regiões pobres em cromo nos contornos de grãos, ele pode ser atacado ainda que todo o restante da camada protetora esteja estável (GAMA, R. S. et al, 2012; NICOLIO, C. J. et al, 2002). Com o objetivo de desenvolver um método rápido, quantitativo e não destrutivo para detectar o empobrecimento de cromo na matriz (CÍHAL, V. et al, 1969) sugere o método de Reativação Potenciocinética Eletroquímica (EPR). Esse método pode ser realizado de duas maneiras: single loop EPR (SL-EPR) ou double loop EPR (DL-EPR). No método DL-EPR, mais utilizado, a amostra é polarizada anodicamente do potencial de circuito aberto (OCP) até 700 mV de sobretensão (ativação) com uma taxa de varredura constante. Em seguida reverte-se a polarização na mesma taxa de varredura até voltar ao OCP (reativação). Quando a amostra é polarizada anodicamente ocorre a formação de uma camada passiva. Quando a polarização é revertida poderá ocorrer a dissolução anódica do filme. Na varredura de ativação geralmente ocorreu picos de ativação podendo ou não ocorrer o pico de reativação. A determinação da corrente

máxima para cada uma das varreduras (I_a : corrente de pico na direção anódica e I_r : corrente de reativação na direção catódica) permite calcular a razão I_r/I_a , onde, quanto maior for a razão, maior será o grau de sensitização do material.

3.4 Precipitação de fases secundárias

A Figura 2 mostra diversas fases secundárias que podem precipitar entre 300°C e 1000°C, percebe-se no diagrama que entre 700°C e 900°C as fases Cr_2N , σ e χ são prováveis de precipitar, dessa forma merece uma maior análise.

Figura 2. Diagrama TTT esquemático e a influência dos elementos de liga na precipitação de fases secundárias em aço inoxidável duplex.



Fonte: COPAERT, 2008.

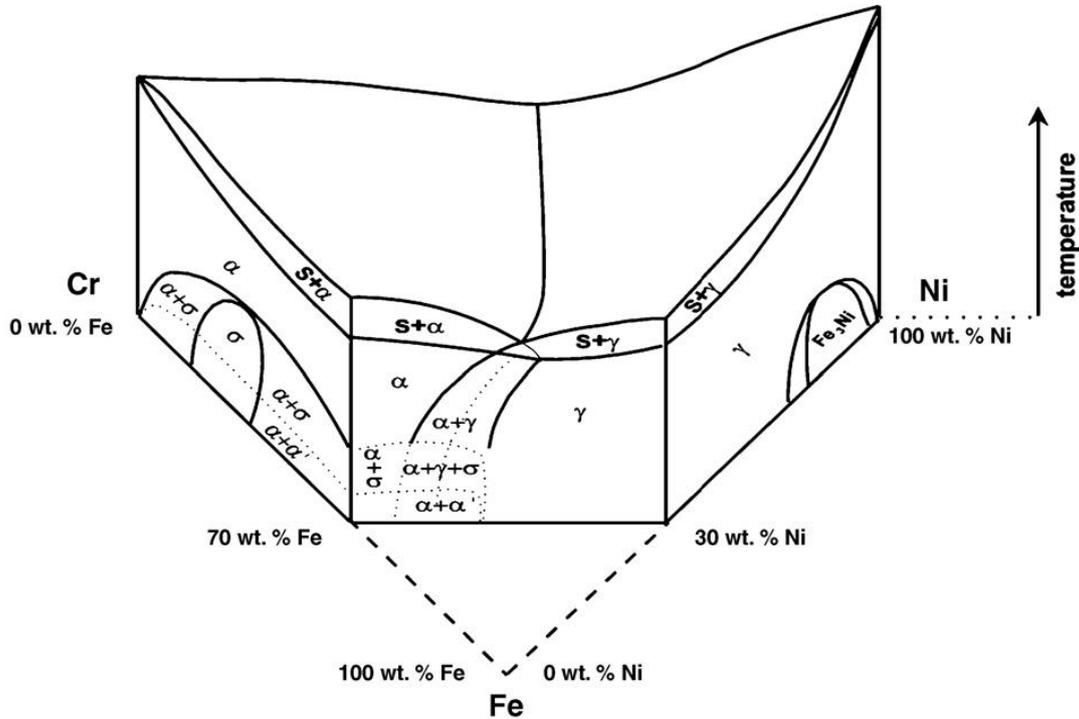
3.4.1 Fase sigma (σ)

Atualmente é considerada a fase intermetálica mais estudada que ocorre nos aços inoxidáveis duplex. Caracteriza-se pela alta dureza e fragilidade e pode ser formada em sistemas binários, terciários e quaternários como: Fe–Cr, Fe–Mo, Fe–V, Fe–Mn, Fe–Cr–Ni, Fe–Cr–Mo, Fe–Cr–Mn e Fe–Cr–Ni–Mo (LIPPOLD, J. C. et al, 2005). A fase σ é rica em elementos como Cr, Mo, Si e W. Composições típicas nos aços inoxidáveis duplex são: 29-34% Cr, 3-5% Ni, 3-9% Mo e 0-7% W dependendo da composição do aço e da temperatura de formação (KARLSSON, L. , 1999).

A fase σ é não-magnética e intermetálica. Sua composição origem é baseada no sistema de ferro-cromo. A fase tem uma estrutura cristalina tetragonal, com uma célula elementar de 32 átomos e cinco sítios de átomo cristalograficamente diferentes. Em

relação ao sistema ternário Fe-Cr-Ni, a fase sigma é termodinamicamente estável nos locais rico em cromo como mostra o diagrama de fases Fe-Cr-Ni.

Figura 3. Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni.



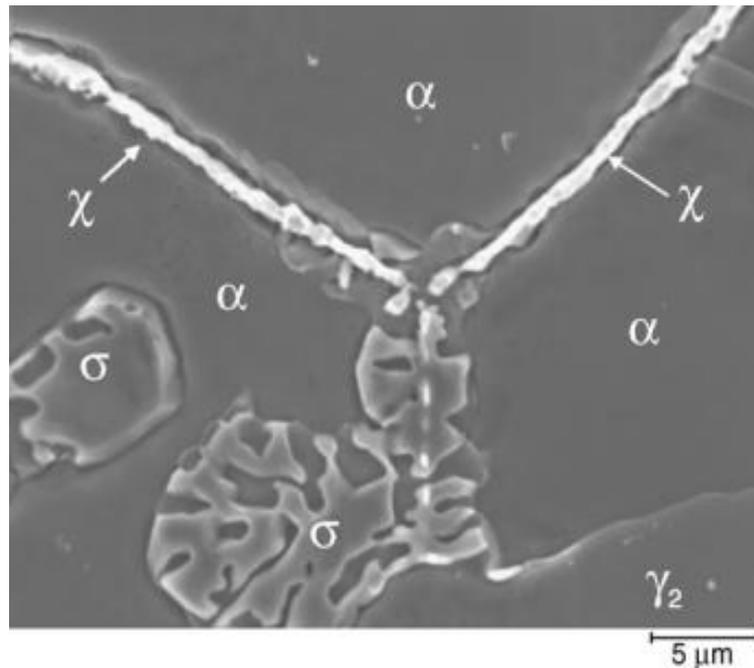
Fonte: POHL, M., 2006.

Em geral, a fase sigma precipita entre 600 e 1000 °C. O mecanismo de precipitação de fase σ como uma transformação eutetóide $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (LI, X. , 2002 apud POHL, M. STORZ, 2007). Dessa forma espera-se avaliar a formação dessa fase tão prejudicial a resistência à corrosão.

3.4.2 Fase chi (χ)

A fase intermetálica χ é rica em Mo, sendo frequentemente encontrada nos AID quando estes são expostos à temperaturas na faixa de 700-900°C, o que é o caso do presente trabalho. Composições para a fase χ variam de 20-28% Cr, 3-5,5% Ni e 9-22% Mo em aços que não possuem W em sua composição, e 4-17% Mo e 3-16% W nos AID que possuem 0,9-4,3% W. Diferentemente da fase σ , a fase χ é termodinamicamente instável, sendo substituída pela fase σ após tratamentos térmicos prolongados (CALLIARI, M. et al, 2006).

Figura 4. Precipitação da fase χ e crescimento da fase σ na matriz do aço inoxidável duplex.



Fonte: POHL, M., 2006.

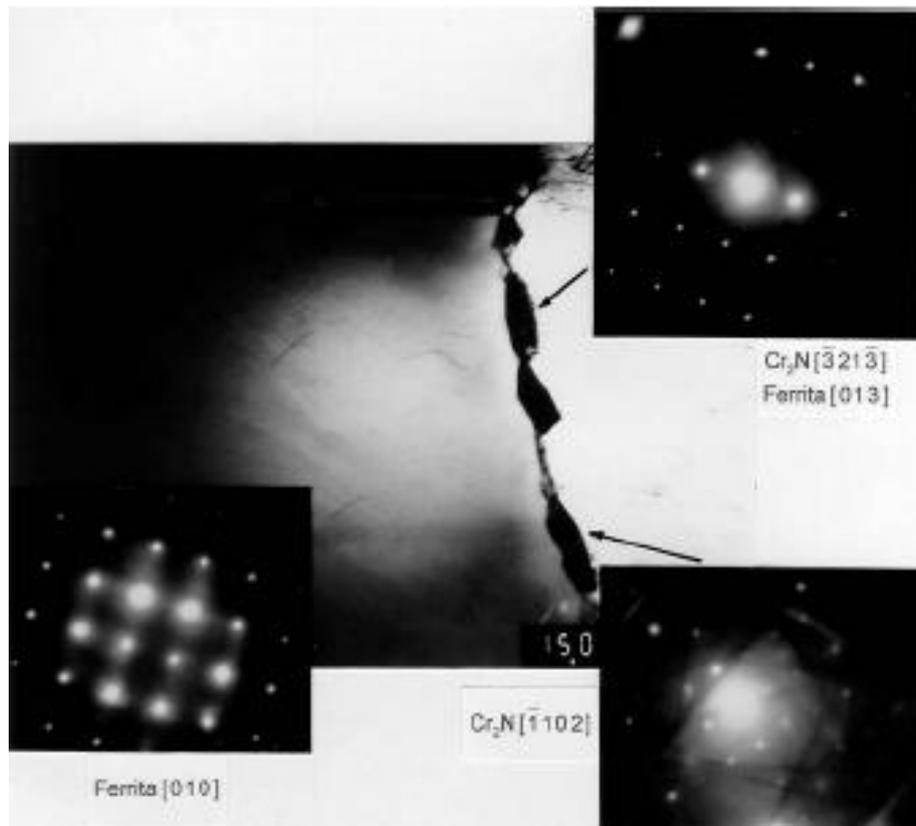
3.4.2 Nitretos de cromo – Cr_2N - CrN

Nos aços inoxidáveis que não tem na sua composição química elementos com elevada capacidade de formação de nitretos (Nb, Ti, V) que é o caso dos AISD, o limite de solubilidade do nitrogênio é dado pelo equilíbrio entre a matriz e o Cr_2N . Quando o teor de nitrogênio supera esse limite, a liga se torna termodinamicamente instável e nitretos podem precipitar entre 600°C e 1050°C.

O nitreto de cromo pode precipitar a partir da ferrita ou da austenita, mas para os AIDs a precipitação acontece a partir da ferrita, pois na interface austenítica há pouca atividade de nitrogênio devido o mesmo ter boa solubilidade na austenita (KIKUCHI, M. et al, 1988). Durante o resfriamento e também dependendo da quantidade de nitrogênio o mesmo pode ficar completamente dissolvido na austenita nesse caso não acontece a precipitação dos nitretos. Por outro lado, se a precipitação da austenita for retardada ou impedida, a ferrita torna-se supersaturada em nitrogênio acontecendo a precipitação de nitretos de cromo.

A precipitação de nitretos de cromo pode levar a diminuição da resistência à corrosão nos AIDs, conseqüentemente, ao redor destes precipitados pode-se iniciar a corrosão localizada.

Figura 5. Ilustração de partículas de Cr_2N precipitadas no contorno de grão α/α do AISD UNS 32550. MET – Imagem de campo claro. Padrões de difração de elétrons das fases presentes. Aumento de 30000x[6].



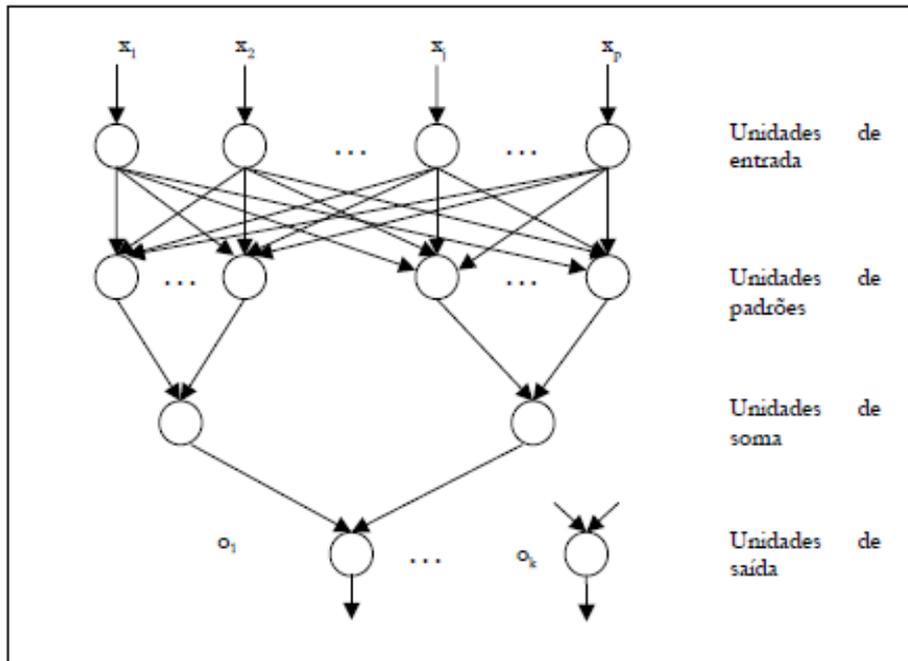
Fonte: RAMIREZ-LONDÑO, 2001.

3.5 Redes Neurais

As Redes Neurais Artificiais são modelos computacionais que tentam simular o processo que ocorre no cérebro humano e sistema nervoso durante o reconhecimento de padrões, filtragem de informações e controle funcional. O uso destas redes com o objetivo de prever as propriedades mecânicas dos materiais é um conceito relativamente novo, mas que tem recebido considerável interesse nos últimos anos. Para esse trabalho o reconhecimento de padrões será o enfoque na utilização da rede.

Algumas vantagens principais para a classificação de padrões, como o aprendizado e a capacidade de adaptação que permitem ao sistema a atualização (modificação) de sua estrutura interna em resposta às mudanças no ambiente, a sensibilidade aos ruídos que possibilita predição acurada na presença de dados com incerteza e erros de medida são fatores fundamentais para a justificativa desse tipo de abordagem matemática.

Figura 6. Arquitetura da rede neural utilizada.



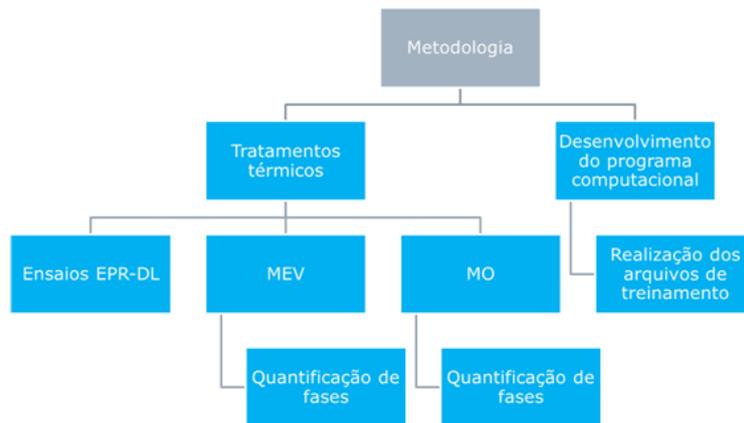
Fonte: Site Guahyba.

Vantagens de utilização de redes neurais para identificação de padrões:

- Não linearidade permite melhor ajuste aos dados;
- Insensibilidade aos ruídos possibilita predição acurada na presença de dados com incerteza e erros de medida;
- Alto paralelismo implica em rápido processamento e tolerância a falha de recursos;
- Aprendizado e capacidade de adaptação permitem ao sistema a atualização (modificação) de sua estrutura interna em resposta às mudanças no ambiente,
- Generalização permite aplicação do modelo a dados ainda não interpretados.

4. METODOLOGIA

Figura 7. Visão geral da metodologia aplicada no presente trabalho.

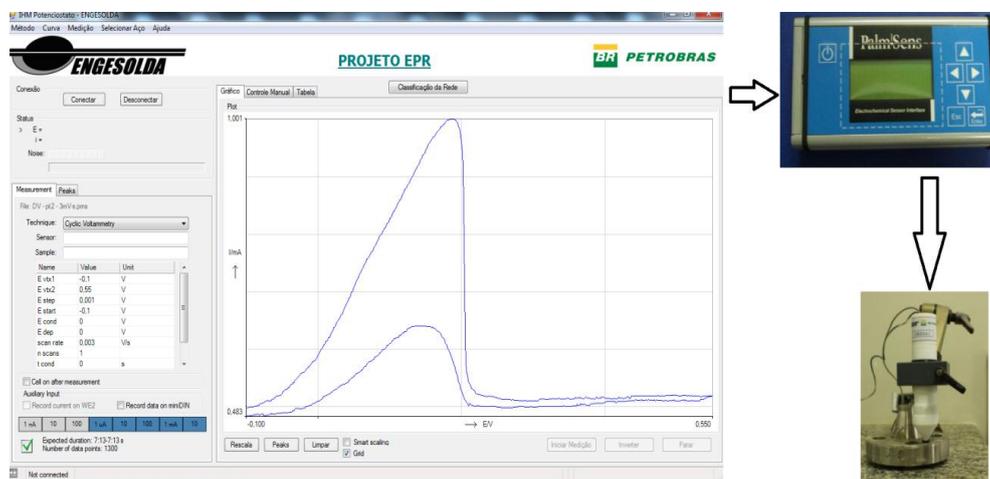


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 Desenvolvimento do programa computacional

Foram aperfeiçoados dois programas computacionais em linguagem C# utilizando o software de desenvolvimento Microsoft Visual Studio 2005. O primeiro é chamado de Rede PNN Engesolda que objetiva a organização do banco de dados de micrografias e gráficos do ensaio EPR-DL e capaz de realizar os treinamentos das redes neurais. O segundo é chamado de IHM Potenciostato onde o termo IHM refere-se a Interface Homem-máquina, realiza o ensaio EPR-DL conectado a um potenciostato via cabo usb que é ligado a célula de ensaio, como mostrado na Figura 8.

Figura 8. IHM Potenciostato ligado ao equipamento de ensaio.



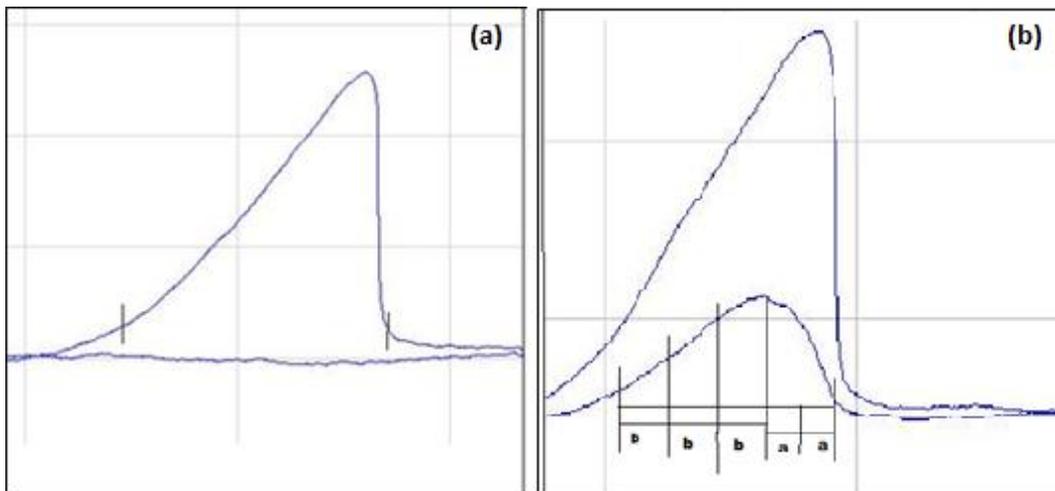
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.1 Tratamento matemático da curva

Durante a realização do ensaio a curva é armazenada ponto-a-ponto gerando arquivos extensos, então buscou-se uma forma mais simples de representação dos gráficos, dessa forma o gráfico passa a ser representado por apenas 12 números constituídos de médias, inclinações e I_r/I_a , como detalhado abaixo.

O primeiro passo do tratamento matemático se baseia em identificar o início e fim da curva com base na variação da inclinação da curva de ativação como mostrado na Figura 9, dessa forma não haverá problemas nos gráficos que não aparecem o pico de reativação.

Figura 9. (a) Delimitação da curva a partir das inclinações da curva de ativação e (b) representação da divisão da curva de reativação.



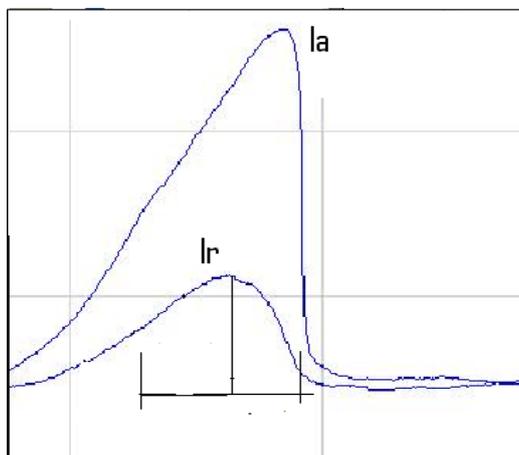
Fonte: BARRETO, 2012.

Após a identificação de início e fim o próximo passo é dividir em cinco partes a curva de reativação. É encontrado o maior valor do intervalo em relação ao eixo das ordenadas. Em seguida é dividido em três partes iguais o gráfico no início da curva até o valor máximo do intervalo. Ocorre uma divisão em duas partes a partir do valor máximo do intervalo até o fim da curva como mostrado na Figura 9b.

Em cada segmento de reta foram extraídas médias e inclinações, como são cinco segmentos, obtém-se dez valores para a representação do gráfico. A principal importância dessa divisão do gráfico está no fato de recentes trabalhos avaliando fase σ apresentam picos não convencionais, ou seja, com mais de um pico de reativação e ativação (PALÁCIO, F. O. et al, 2012). Nesse ensaio de corrosão utilizado em aços

inoxidáveis austeníticos apenas a relação Ir/Ia é levado em consideração na análise dos resultados (ASTM A262 – 93a, 1994). Por esse motivo a próxima etapa é determinar o Ir/Ia das curvas, como mostrado na Figura 10.

Figura 10. Ilustração do gráfico mostrando Ir e Ia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim obtemos valores que representam matematicamente o gráfico, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Exemplo de valores dos dados do treinamento da rede.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Média (Secção 1)	0,0105655808	0,0778603395	0,0969078614
Inclinação (Secção 1)	0,0004487500	0,0071850100	0,0174000000
Média (Secção 2)	0,0144715256	0,0855302856	0,1541913509
Inclinação (Secção 2)	0,0005000000	0,0011150000	0,0198960000
Média (Secção 3)	0,0185044918	0,0355121941	0,1893409253
Inclinação (Secção 3)	0,0005162600	-0,0072712600	0,0122083333
Média (Secção 4)	0,0232599015	0,0315740380	0,0530069306
Inclinação (Secção 4)	0,0006087400	-0,0005725000	-0,0710283500
Média (Secção 5)	0,0297145535	0,0352886307	0,0209164488
Inclinação (Secção 5)	0,0008262600	0,0005400000	-0,0167187500
Ir / Ia	0,0066817102	0,0265355313	0,1870212054

Fonte: Elaborado pelo autor.

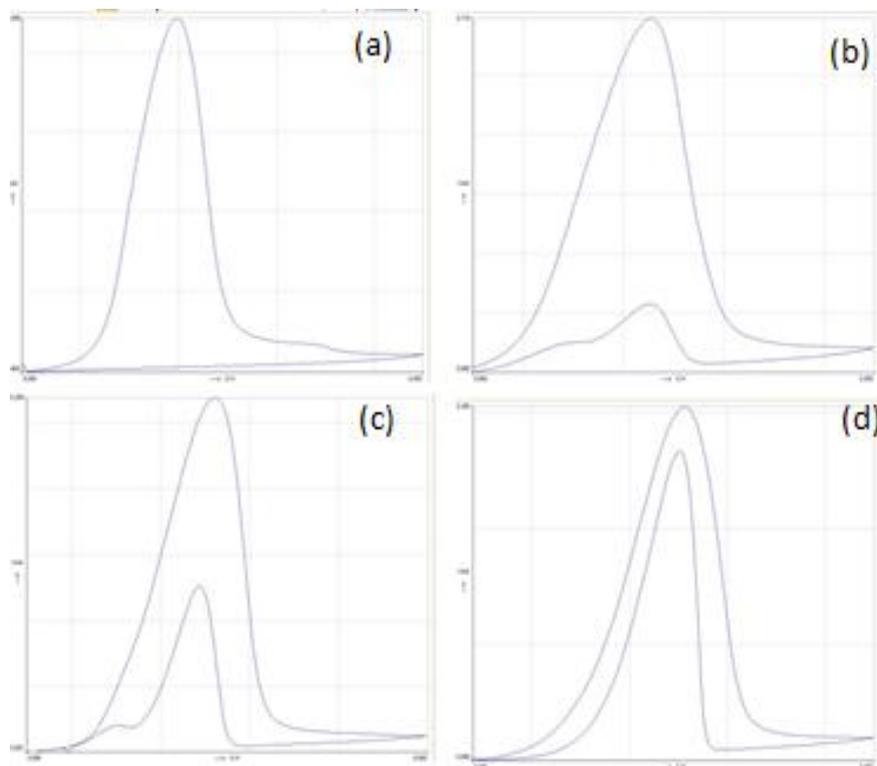
4.1.2 Rede Neural PNN

As redes PNN (Probabilistic Neural Network) foram baseadas na teoria dos Classificadores Bayesianos e descritas por Meisel em 1972. Este algoritmo leva em consideração a probabilidade relativa dos eventos ocorridos e usa essa informação para classificação (MIRANDA, H. C., 2002). A rede utilizada no presente trabalho é composta de quatro camadas: Camada de Entrada, Camada Padrão, Camada Somatório e Camada de Saída. A Camada Padrão contém um neurônio para cada caso de treinamento, é o arquivo de treinamento em si, constituído de todos os ensaios realizados e validados. A Camada Somatório tem uma unidade para cada categoria.

O primeiro passo para construir a rede é produzir os arquivos de treinamento, foram escolhidas quatro saídas padrão de acordo com os tratamentos térmicos de 1min, 30min, 1h e 10h, os padrões estão mostrados na Figura 11.

Foram colocados na rede três curvas para cada padrão e cada curva sendo representada por doze números através do tratamento matemático mostrado na secção anterior. Dessa forma a matriz treinamento é constituída de doze linhas e doze colunas (12x12).

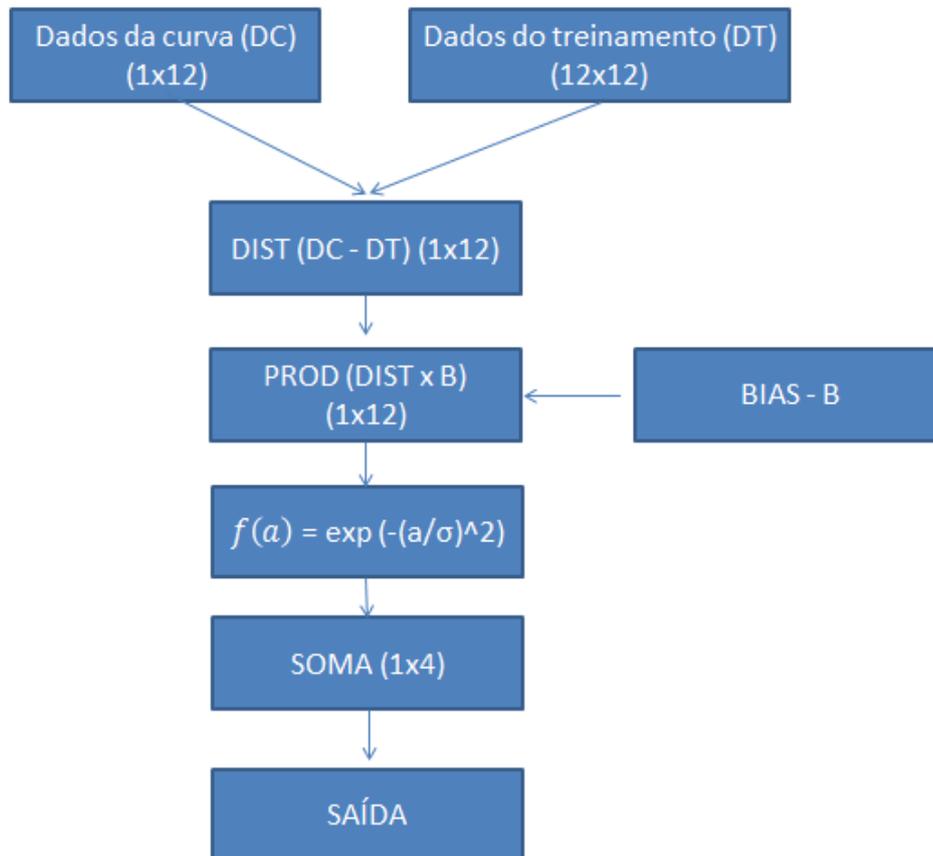
Figura 11. Visualização dos padrões analisados da curva dos tratamentos (a)1min (b)30min (c)1h e (d)10h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É importante ressaltar que as três primeiras linhas da matriz de treinamento constitui os dados do padrão 1 (1min de tratamento), as três segundas linhas constitui dados do padrão 2 (30 min de tratamento) e assim sucessivamente.

Figura 12. Sequência de operação da Rede PNN utilizada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

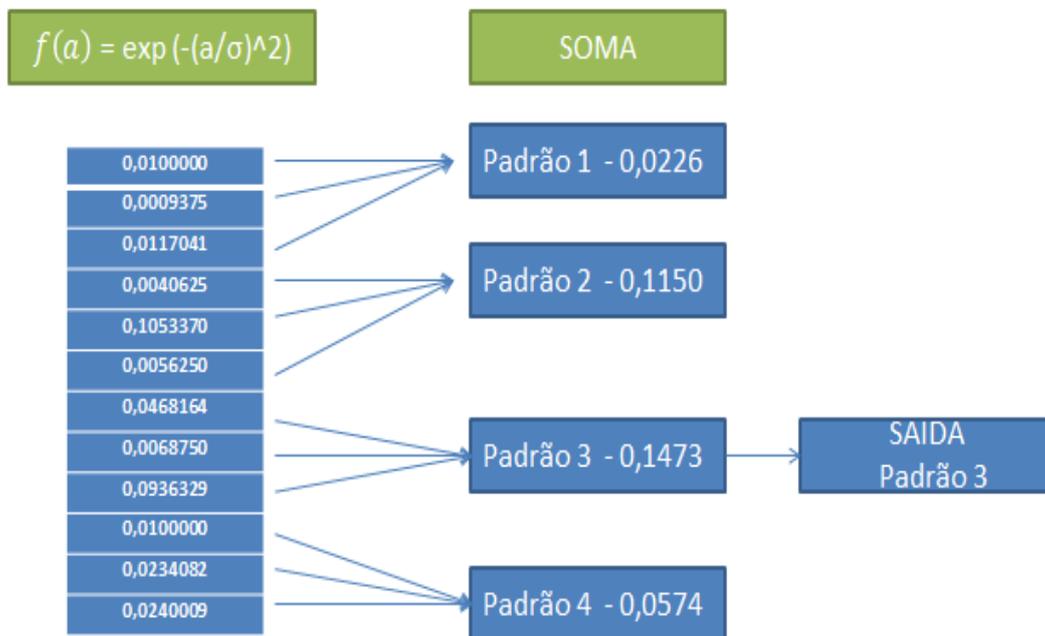
Na etapa DIST ocorre uma operação matricial de distância vetorial entre a matriz dos dados da curva (1x12) e a matriz dos dados de treinamento (12x12) produzindo uma matriz resultante de uma linha e doze colunas (1x12).

Na etapa PROD ou produtório ocorre uma multiplicação escalar por um elemento denominado BIAS de valor 0,8326, é um parâmetro de ajuste da sensibilidade da função de transferência $f(a)$.

A próxima etapa é a execução da função de transferência $f(a)$, o parâmetro σ igual a 1 resultou na BIAS de valor 0,8326. Essa função é baseada nos fundamentos dos problemas de classificação e Estimadores Parzem, sendo apenas repetido o procedimento no presente trabalho (MIRANDA, H. C., 2002).

A etapa SOMA ocorre um somatório dos três primeiros números do vetor resultante da etapa anterior correspondente aos dados das curvas de padrão 1, somatório dos três segundos números correspondente aos dados das curvas de padrão 2, e assim sucessivamente, melhor visualizado na Figura 13.

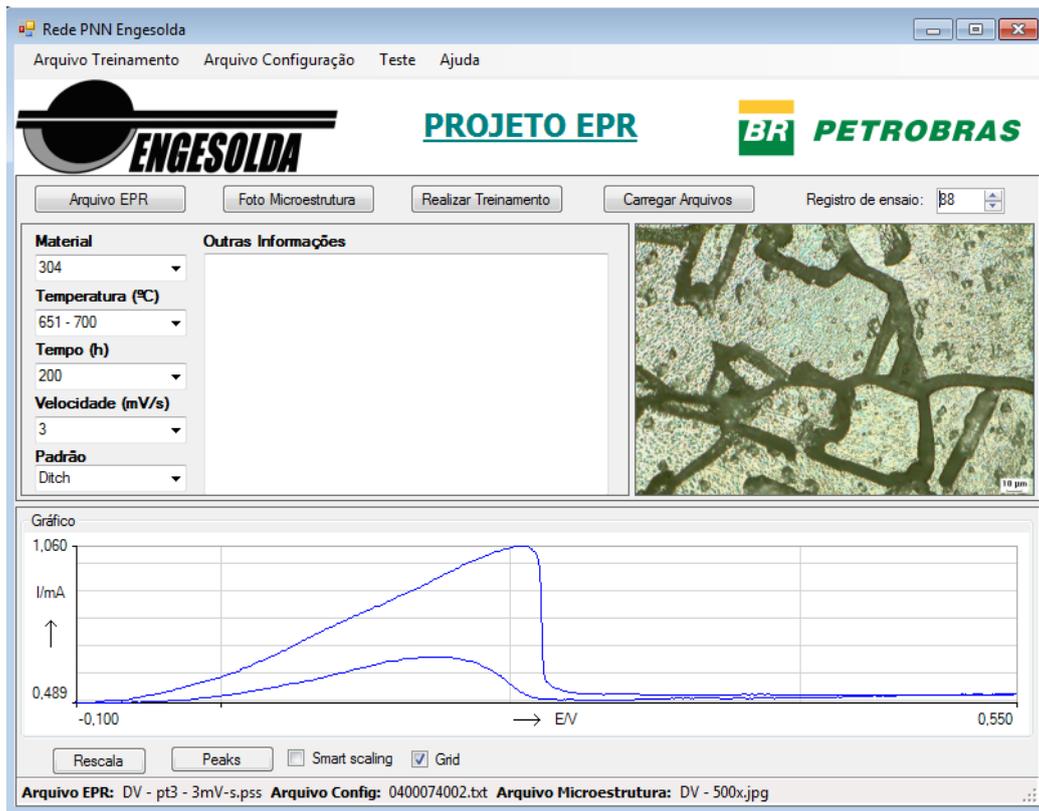
Figura 13. Exemplo da operação matemática a partir da etapa da função de transferência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

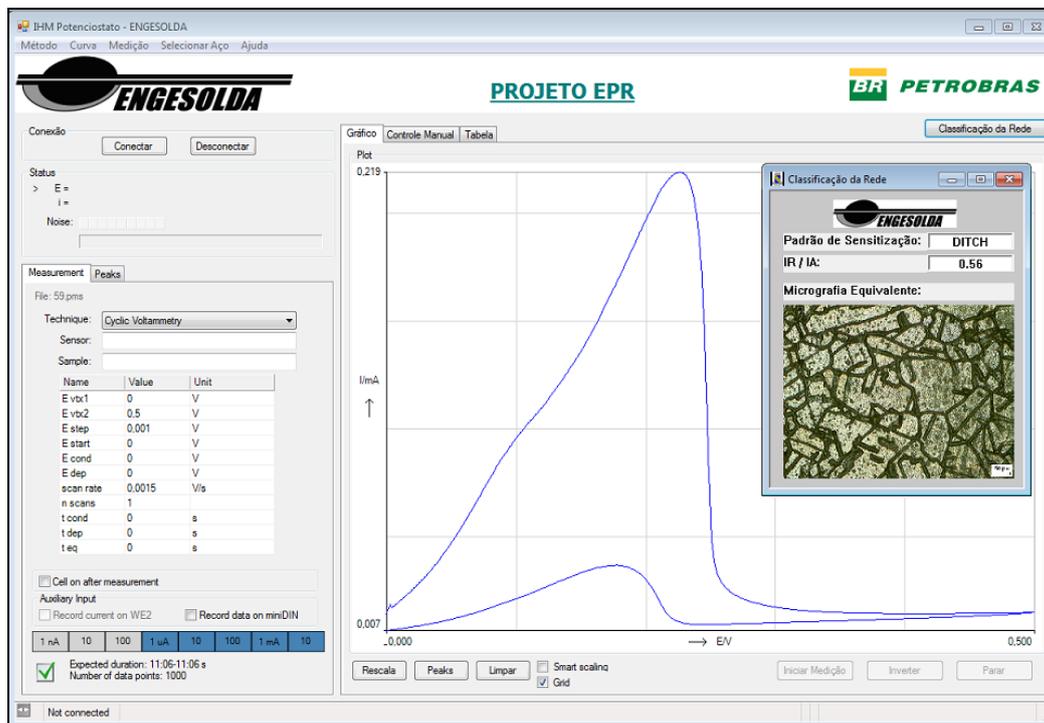
Enfim a saída é associada a operação da etapa SOMA como mostrado na Figura 13 indicando através da competição (maior número) a classificação da rede.

Figura 14. Programa computacional desenvolvido para a criação dos arquivos de treinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15. Programa computacional desenvolvido para realização dos ensaios com classificação por redes neurais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Tratamentos Térmicos

Foram retiradas sete amostras de um tubo de aço inoxidável superduplex UNS S32760 uma amostra como recebida e as outras seis foram submetidas ao envelhecimento isotérmico a 850°C em 1min, 10min, 30min, 1h, 1h30min e 10h a 800°C. As amostras de 1min, 10min e 30min foram resfriadas em água, 1h e 1h30min foram resfriadas em óleo, pois o resfriamento em água provocou o aparecimento de pequenas trincas, e a de 10h foi resfriada ao ar evitando o aparecimento de trincas.

Figura 16. Forno mufla utilizado para realização dos tratamentos térmicos.



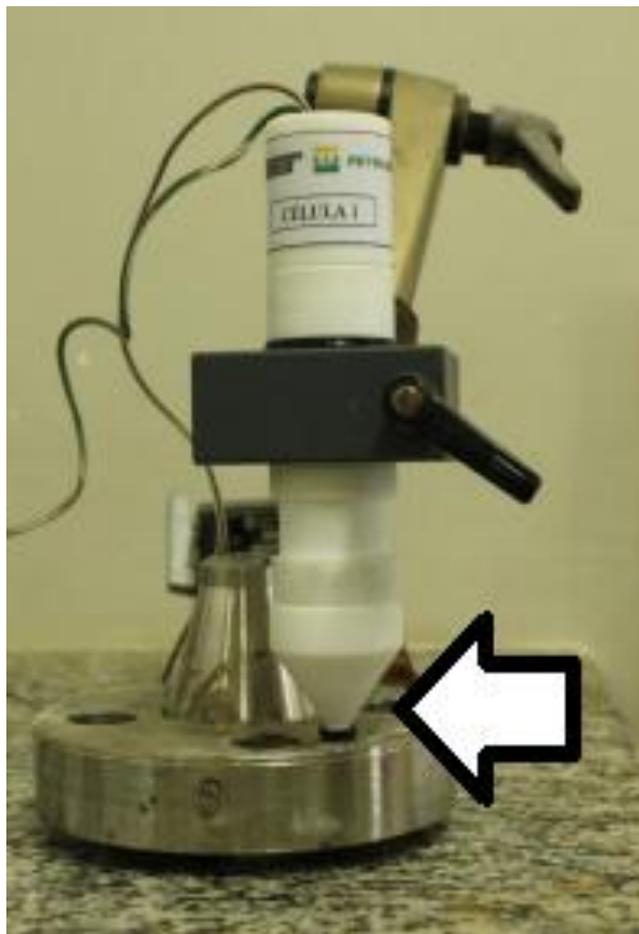
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.1 Ensaio EPR-DL

Para os ensaios EPRs foi utilizado equipamento de ensaio EPR de campo na qual a célula foi desenvolvida pelo ENGESOLDA (Laboratório de Engenharia de Soldagem – UFC) em parceria com a Petrobrás (Figura 17).

A célula é constituída de eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo de platina. A solução de trabalho utilizada é a solução 0,01M KSCN + 2M H₂SO₄ + 1M NaCl. Os parâmetros de ensaios estão mostrados na Tabela 4.

Figura 17. Ilustração da célula de ensaio EPR-DL de campo em operação evidenciando o ponto de contato entre a solução de trabalho e um flange de aço inoxidável.



Fonte: Elaborado pelo autor.

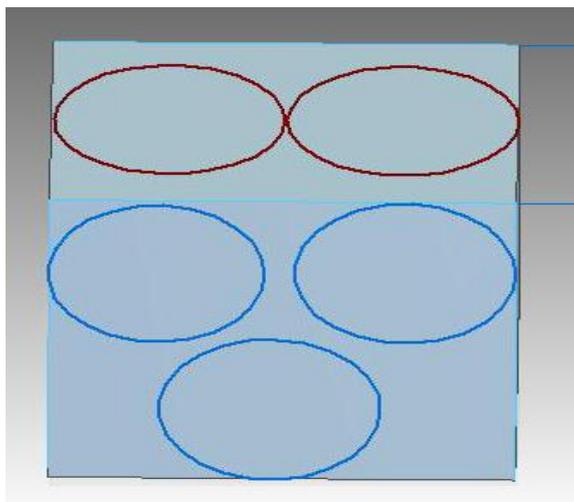
Tabela 4. Parâmetros utilizados nos ensaios EPRs.

Parâmetros	Ensaio
Potencial de estabilização e início	-0.05V
Potencial de retorno	0.35V
Velocidade de varredura	1.5 mV/s e 3 mV/s

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para cada amostra foram realizados três ensaios em locais diferentes da amostra tanto para verificar a repetibilidade dos ensaios como também para serem utilizados na rede neural. A área de contato do bico da célula é referente a um círculo de 1mm de diâmetro. A Figura 18 mostra regiões distintas do ensaio DL-EPR nas amostras de dimensão 10x10x10mm.

Figura 18. Posicionamento e região de ataque da solução dos ensaios DL-EPR na amostra.

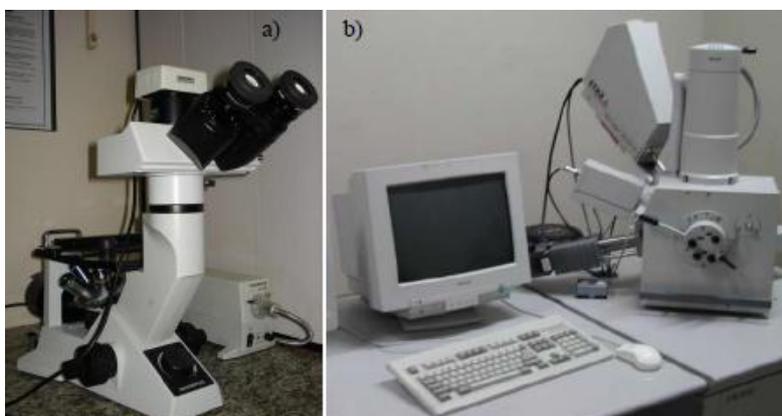


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Caracterização Microestrutural

Para os ensaios microscopia eletrônica de varredura foram retirados micrografias no modo BSE (backscattering electron) ou elétrons retroespalhados. A imagem gerada por esse método fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos ou fases presentes na amostra).

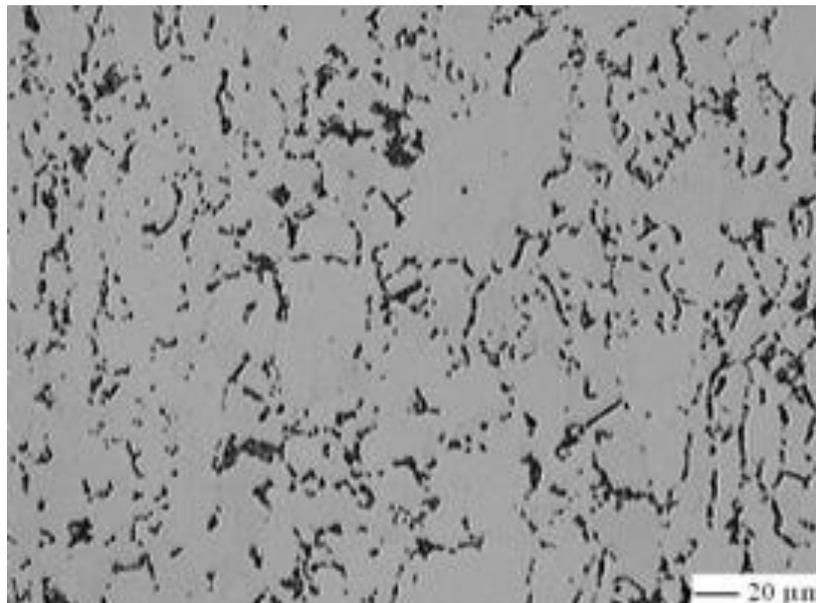
Figura 19. Equipamentos utilizados para caracterização microestrutural: a) Microscópio Ótico Jenaplan/Karl Zeiss e b) Microscópio Eletrônico de Varredura Phillips XL.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na amostra como recebida foi utilizado ataque eletrolítico com solução de 30% em volume de HNO_3 para revelação de ferrita e austenita (Figura 20). Nas amostras envelhecidas foi utilizado um reagente que possibilitou o ataque apenas de fase σ , utilizou-se o ataque eletrolítico com solução de 10% KOH (ASTM A923, 2010), com fonte ajuste para 0.03V durante 20s para todas as amostras (TAVARES S. S. et al, 2006).

Figura 20. Exemplo de ataque eletrolítico com solução de 10% KOH revelando apenas fase σ .

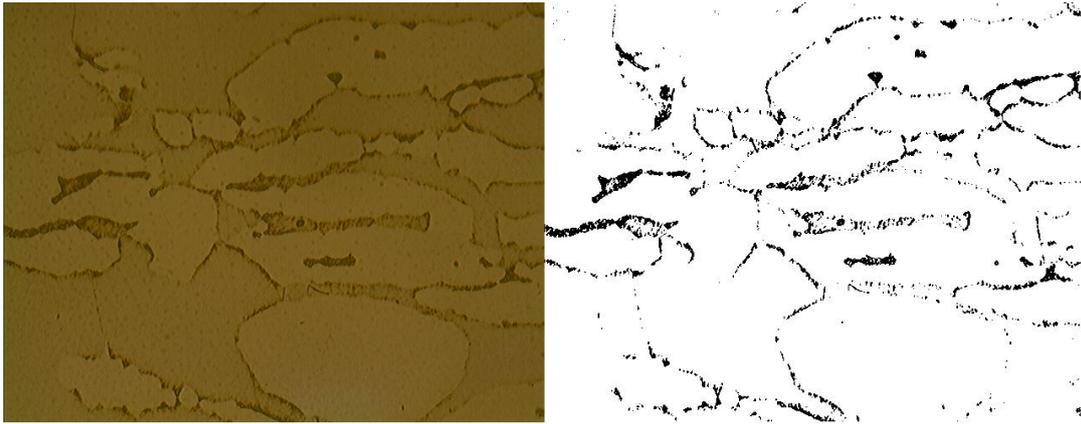


Fonte: TAVARES, S. S., 2006.

4.2.2.1 Quantificação de fases

Com o objetivo de quantificar a fase σ presente nas microestruturas obtidas por microscopia ótica. O programa de quantificação de fase usado foi o SVRNA que tem por objetivo realizar tarefas da metalografia quantitativa, mas empregando técnicas de processamento digital de imagens e inteligência artificial, especificamente Redes Neurais Artificiais (RNA). A Rede Neural é utilizada no sistema para a segmentação, a classificação e a quantificação de microestruturas de metais, a partir da cor destas microestruturas (ALBUQUERQUEI, CORTEZII, et al., 2007). A Figura 21 é um exemplo de quantificação destacando como preto a fase sigma e branco as outras fases.

Figura 21. (a) Amostra atacada com KOH 10%. (b). Tratamento de imagens com o programa SVRNA.



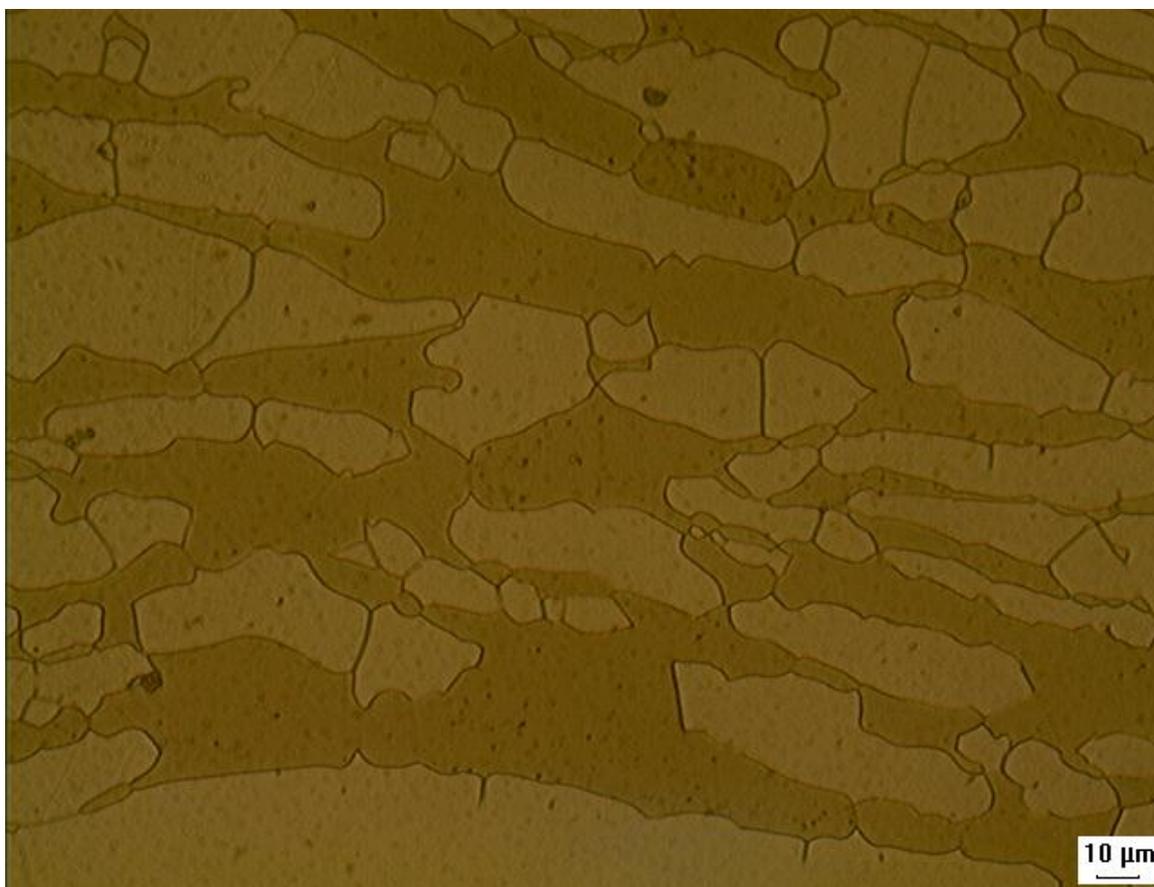
Fonte: Elaborado pelo autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Material como recebido

A micrografia da Figura 22 mostra a microestrutura da seção transversal do tubo do AISD UNS S32760 no estado como recebido. Observa-se a uma microestrutura composta por ferrita (α) e austenita (γ). Por análise de quantificação de fases foram observados 55% de austenita e 45% de ferrita.

Figura 22. Microestrutura da amostra como recebida. Ferrita (fase escura) e Austenita (fase clara). Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 30%_{vol} HNO₃. Aumento de 1000X.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Microscopia ótica e quantificação de fases

Para uma melhor precisão dos resultados de microscopia ótica foram retiradas vinte micrografias e posteriormente foi feito a quantificação de fases para cada tratamento

térmico. A Figura 24 é possível observar um pequeno teor de fase sigma destacado como a fase escura pela quantificação de fases foi verificado um percentual médio de 8,3% para um tempo de envelhecimento de 10min. A medida que o tempo de envelhecimento aumenta o percentual de fase sigma também aumenta fato que já era esperado.

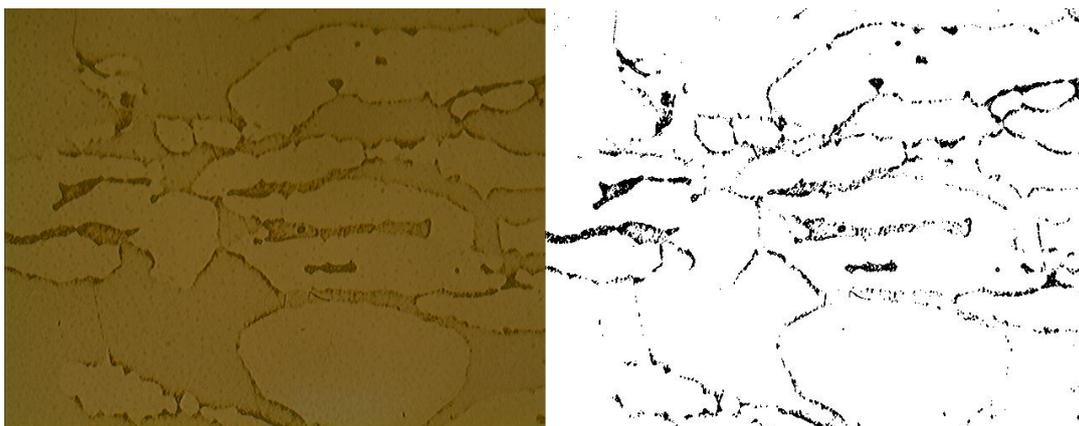
Figura 23. Ilustração da imagem gerada após quantificação para a amostra envelhecida por 1min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A quantificação de fases na amostra envelhecida por 1min a 850°C não deve ser muito confiável em razão de apresentar baixos teores de fase sigma (fase escura). Esse pequeno percentual pode ser confundido com algumas impurezas (Figura 23).

Figura 24. Ilustração da imagem gerada após quantificação para a amostra envelhecida por 10min.

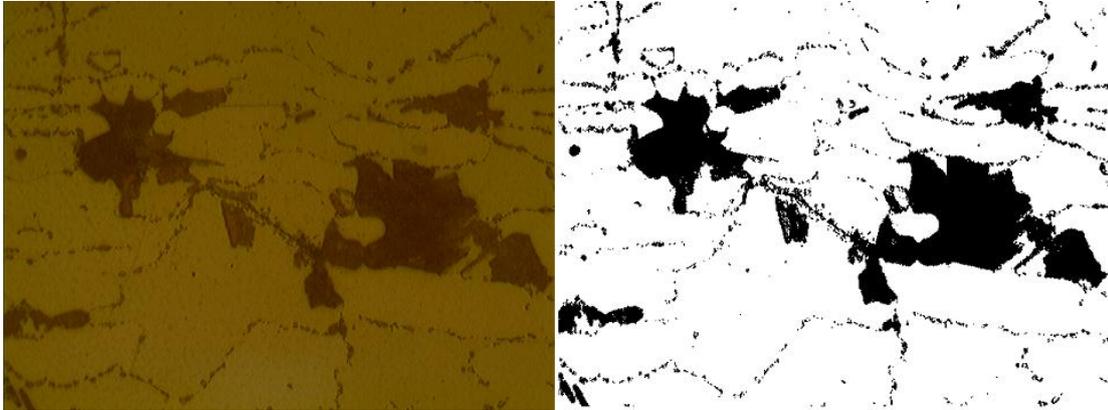


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 24 é percebido o avanço do crescimento da fase sigma consumindo a ferrita. Nota-se que alguns grãos parecem não estar sendo consumido ou precipitando em fase

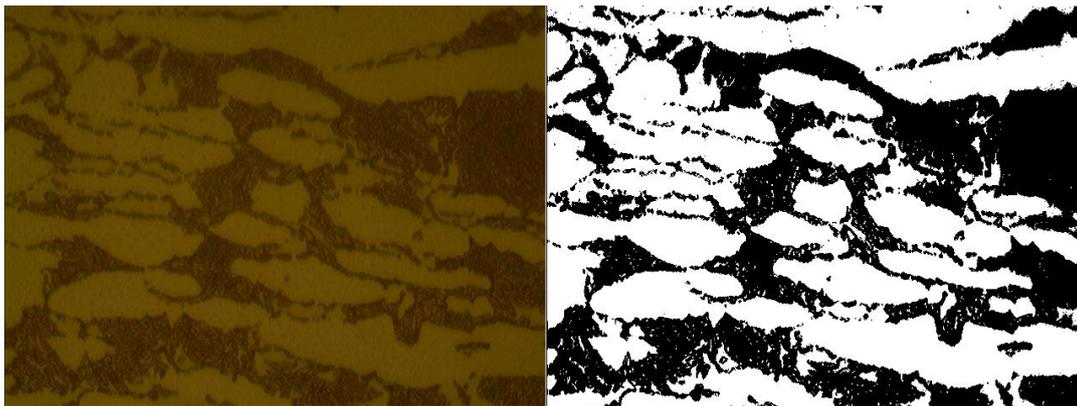
sigma, pois tais grãos devem ser de austenita. Para o envelhecimento de 30 min foi obtido um percentual médio de 13% de fase sigma.

Figura 25. Ilustração da imagem gerada após quantificação para a amostra envelhecida por 30min.



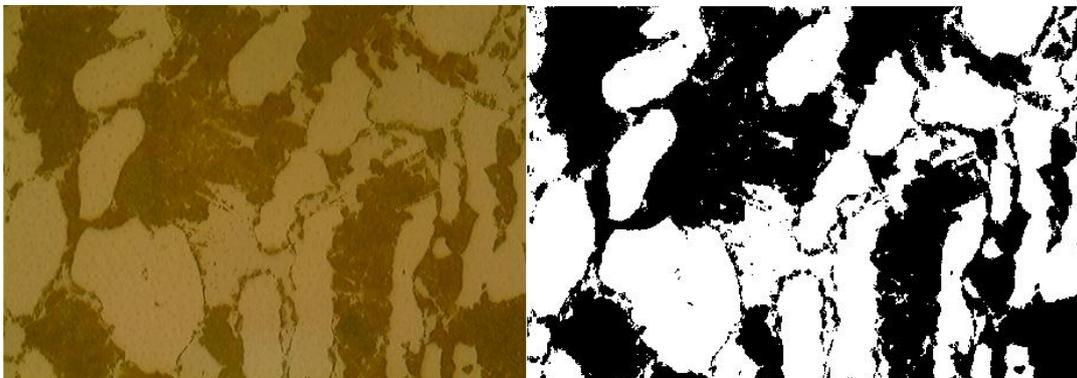
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26. Ilustração da imagem gerada após quantificação para a amostra envelhecida por 1h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27. Ilustração da imagem gerada após quantificação para a amostra envelhecida por 1,5h.

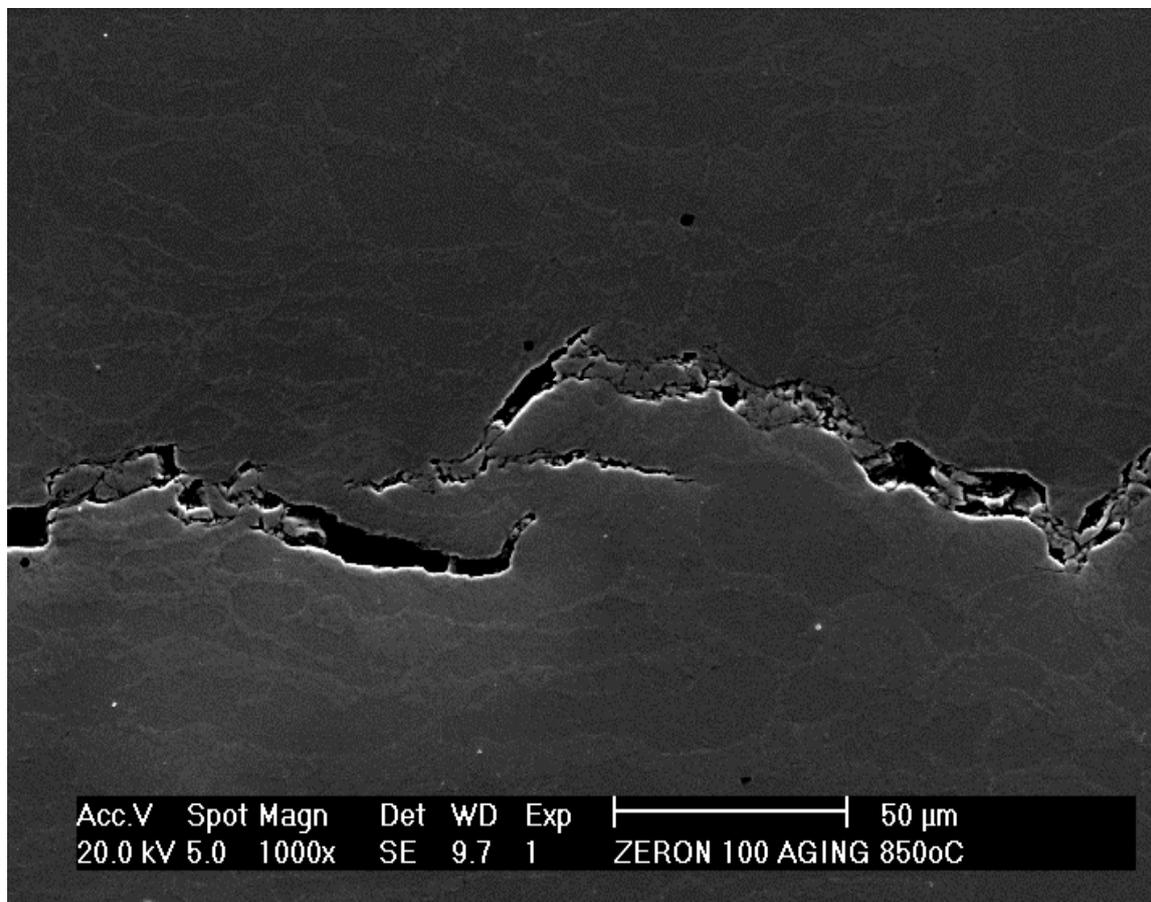


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o tratamento térmico de 1h a fração de fase $\sigma + \chi + \gamma_2$ (reagente ataca as três fases) passou a ser em média 37,2% teoricamente coexistindo alguma fração de ferrita levando

em consideração que no estado solubilizado a ferrita ser na faixa de 45-50% para os aços inoxidáveis superduplex (Figura 27). Nas amostras envelhecidas por 10h e 850°C resfriadas a água, óleo e ar, todas apresentaram trincas provocadas pelo excessivo teor de fase sigma como mostrado na Figura 28. Esse fenômeno dificultou a quantificação de fase através do método utilizado até o momento. Isso induz concluir que esse tempo de envelhecimento produz praticamente uma microestrutura de austenita e fase sigma ou outras fases intermetálicas, ou seja, toda a ferrita sendo consumida.

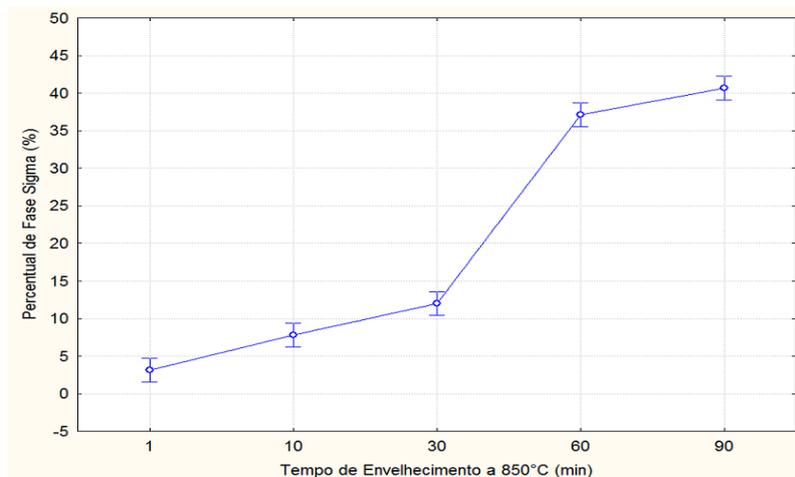
Figura 28. Ilustração da trinca gerada após resfriamento em água da amostra envelhecida por 10h. Aumento de 1000x. Imagem do MEV de elétrons secundário.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29 sintetiza os resultados do percentual médio e desvio padrão das amostras quantificadas discutidas anteriormente. Percebe-se que houve um aumento moderado da formação da fase sigma entre 10min e 30min de tratamento a 850°C. Entre os tempos de tratamento de 30min e 60min houve uma aceleração da formação da fase sigma.

Figura 29. Resultado da quantificação de fase deletéria ($\sigma + \chi + \gamma_2$) nas amostras.

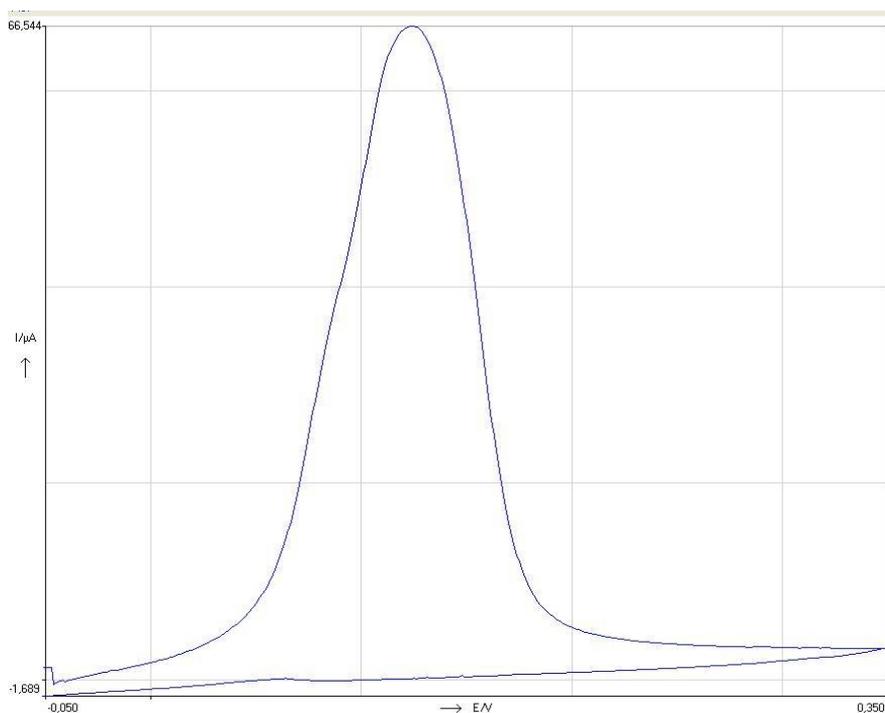


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Ensaio EPR-DL

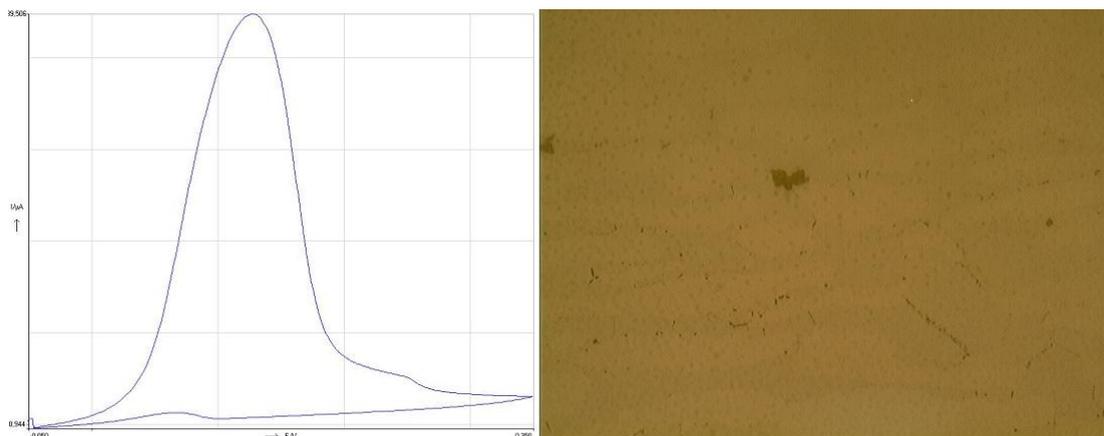
Buscando acompanhar a evolução do crescimento percentual da fase sigma foi utilizado o ensaio de corrosão EPR-DL. A Figura 30 mostra o ensaio na amostra como recebida, pode-se observar que não houve a formação do pico de reativação.

Figura 30. Ensaio EPR-DL na amostra como recebida. Velocidade de varredura de 1,5mV/s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

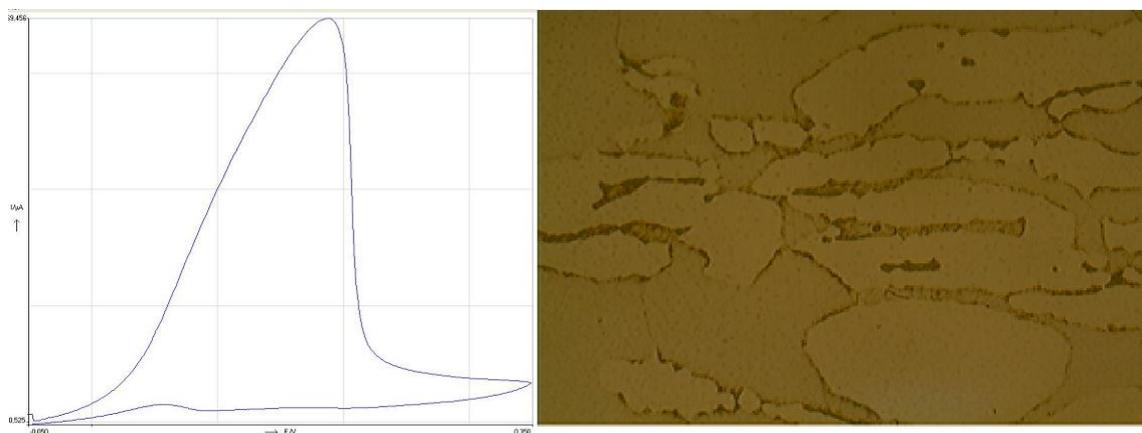
Figura 31. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase sigma para amostra envelhecida por 1min a 850°C. Aumento 1000x. Velocidade de varredura de 1,5mV/s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 32 pode-se observar um pequeno pico de reativação sendo formado nas amostras envelhecidas por 10min a 850°C podendo ser relacionada ao pequeno teor de fase sigma.

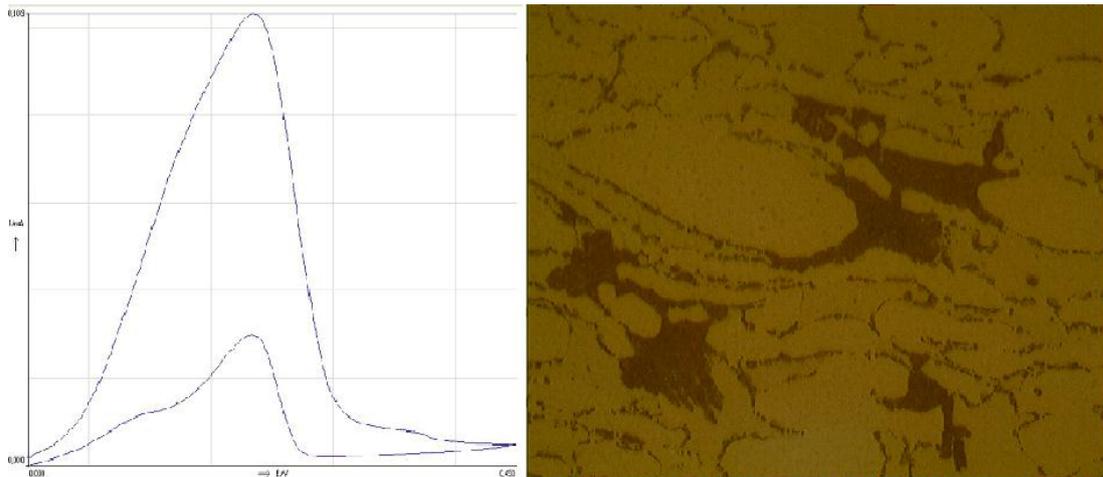
Figura 32. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase sigma para amostra envelhecida por 10min a 850°C. Aumento 1000x. Velocidade de varredura de 1,5mV/s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outros autores afirmam que essa faixa de temperatura utilizada nesse presente trabalho produz não somente fase sigma como também fase chi, nitretos de cromo entre outras (RAMIREZ-LONDÑO, 1997). Por essa razão o resultado da Figura 33 onde pode ser observada a formação de outro pico de reativação tendendo a identificar uma possível formação de outra fase deletéria.

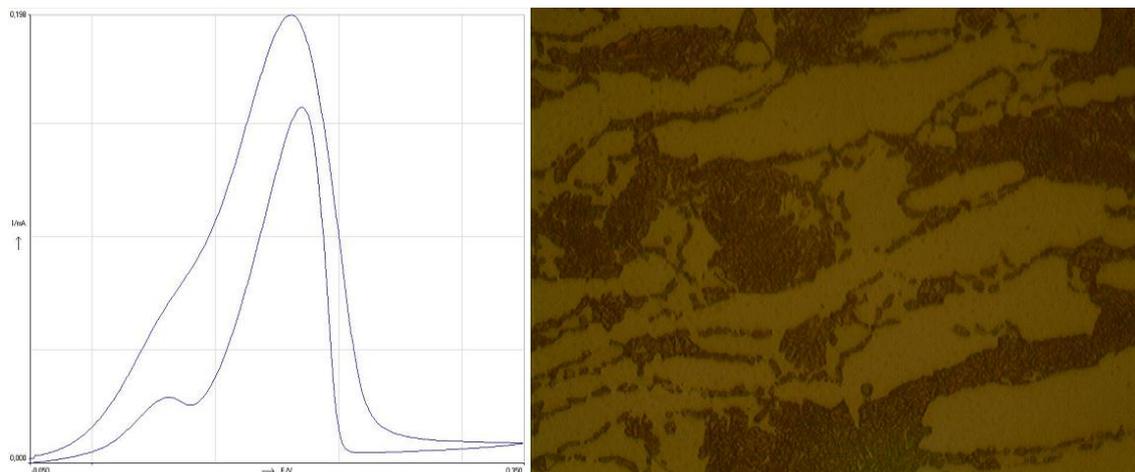
Figura 33. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase sigma para amostra envelhecida por 30min a 850°C. Aumento 1000x. Velocidade de varredura de 1,5mV/s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

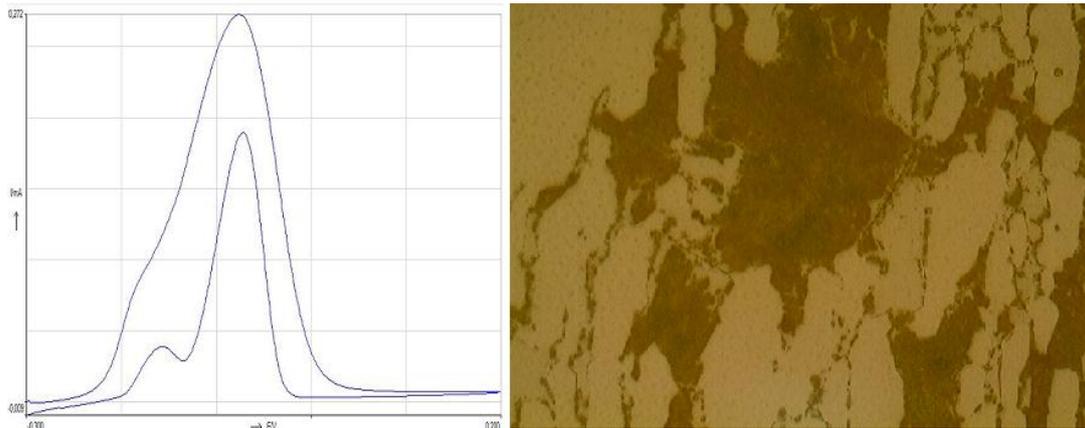
Pode-se observar na Figura 34 a ocorrência mais acentuada do segundo pico de reativação, como fase χ é termodinamicamente instável e que pode coexistir com a fase sigma, sendo substituída pela fase σ após tratamentos térmicos prolongados (CALLIARI, M. et al, 2006). Por essa razão esse pico de reativação particular pode ser uma evidência da formação de fase χ ou outra fase deletéria diferente da fase sigma.

Figura 34. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase sigma para amostra envelhecida por 1h a 850°C. Aumento 1000x. Velocidade de varredura de 1,5mV/s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

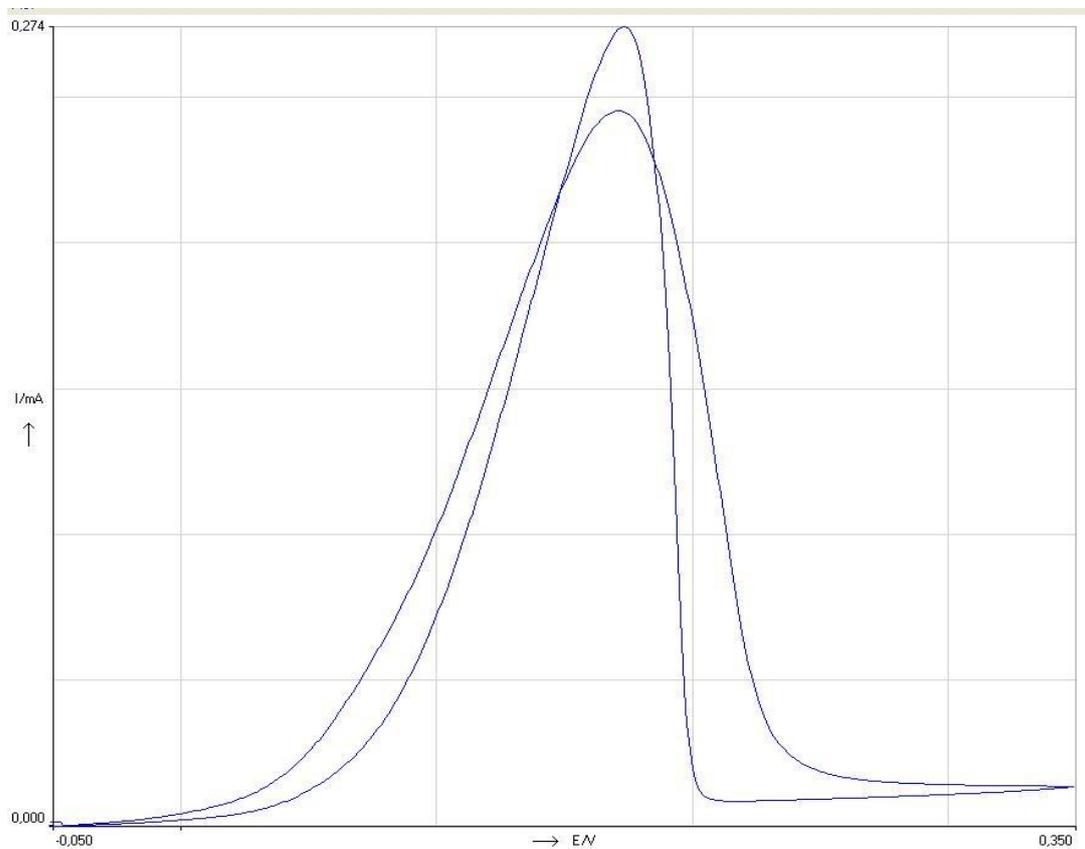
Figura 35. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase sigma para amostra envelhecida por 1,5h a 850°C. Aumento 1000x. Velocidade de varredura de 1,5mV/s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

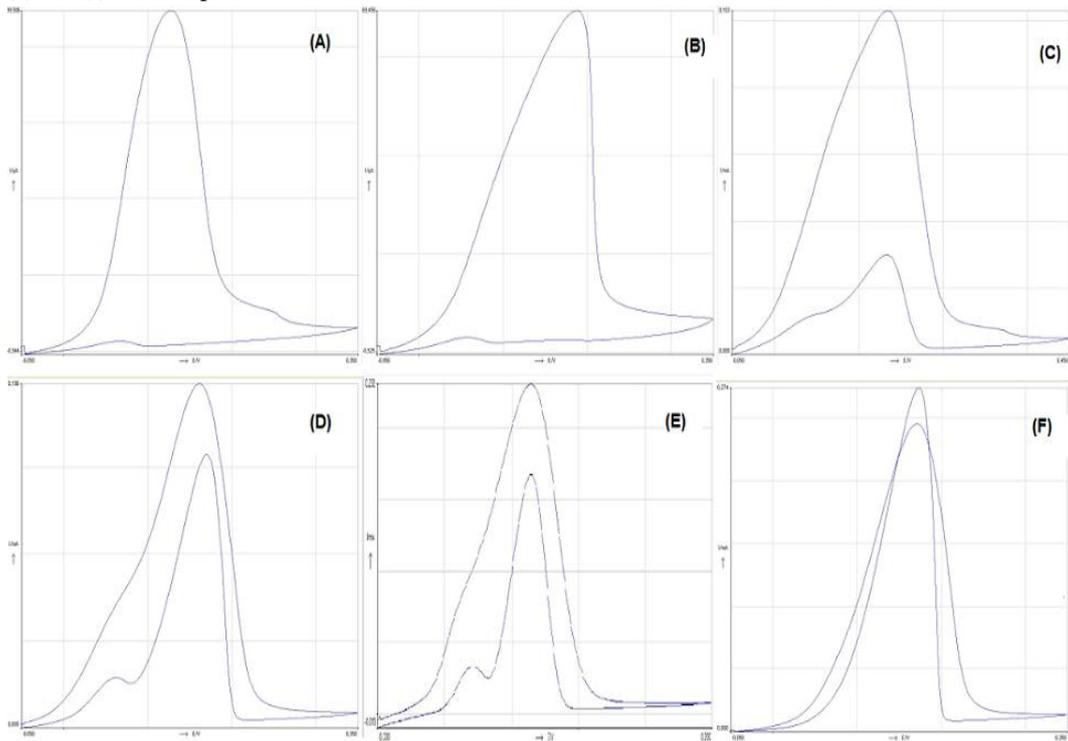
Na amostra de maior tempo de tratamento o ensaio de corrosão apresentou um pico de reativação muito acentuado inclusive ultrapassando o pico de ativação (Figura 36). Também é interessante observar que não houve a ocorrência do segundo pico de reativação podendo ser explicado pela completa substituição da fase χ pela fase sigma.

Figura 36. Ensaio EPR-DL na amostra envelhecida 10h a 850°C com velocidade de varredura de 1,5mV/s.



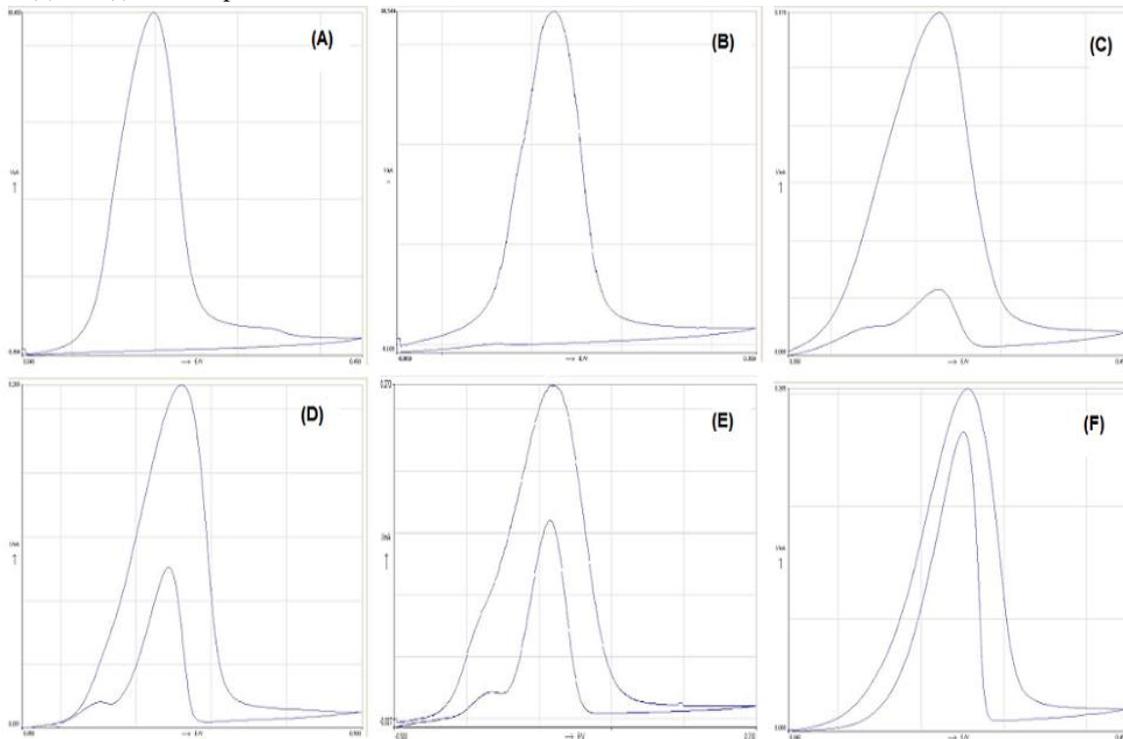
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37. Evolução das curvas de reativação dos envelhecimentos de (a) 1min (b) 10min (c) 30min (d) 1h (e) 1,5 (f) 10h, respectivamente, com velocidade de varredura do ensaio de 1,5mV/s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38. Evolução das curvas de reativação dos envelhecimentos de (a) 1min (b) 10min (c) 30min (d) 1h (e) 1,5 (f) 10h, respectivamente, com velocidade de varredura do ensaio de 3,0mV/s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 37 mostra a evolução das curvas de reativação para todas as condições estudadas, mas podemos observar uma incoerência entre os tratamentos térmicos de 1,5h e 1h pois a amostra de 1h apresenta o pico de reativação maior do que o pico de reativação formado na condição de 1,5h de tratamento. Isso se deve pelo fato de na área de contato do ensaio de 1h de envelhecimento ter uma maior fração de fase sigma devido uma heterogeneidade da microestrutura naquela região. Esse resultado incoerente não foi encontrado nos ensaio de velocidade de varredura de 3,0mV/s como mostrado na Figura 38.

A Tabela 5 mostra os resultados da razão I_r/I_a média e razão I_{r2}/I_a (razão entre a magnitude do segundo pico e o pico de ativação) para os ensaios realizados em todas as amostras envelhecidas e velocidades de varreduras do ensaio de 1,5mV/s e 3,0mV/s.

Tabela 5. Resultados de I_r/I_a e I_{r2}/I_a de todas as amostras tratadas termicamente.

Amostras envelhecidas a 850°C por:	I_r/I_a (1,5mV/s)	I_{r2}/I_a (1,5mV/s)	I_r/I_a (3,0mV/s)	I_r/I_a (3,0mV/s)
1min	0,018	Não observado	0,002	Não observado
10min	0,016	Não observado	0,014	Não observado
30min	0,287	0,155	0,201	0,084
1h	0,793	0,144	0,459	0,129
1h30min	0,732	0,151	0,561	0,109
10h	1,117	Não observado	0,874	Não observado

Fonte: Elaborado pelo autor.

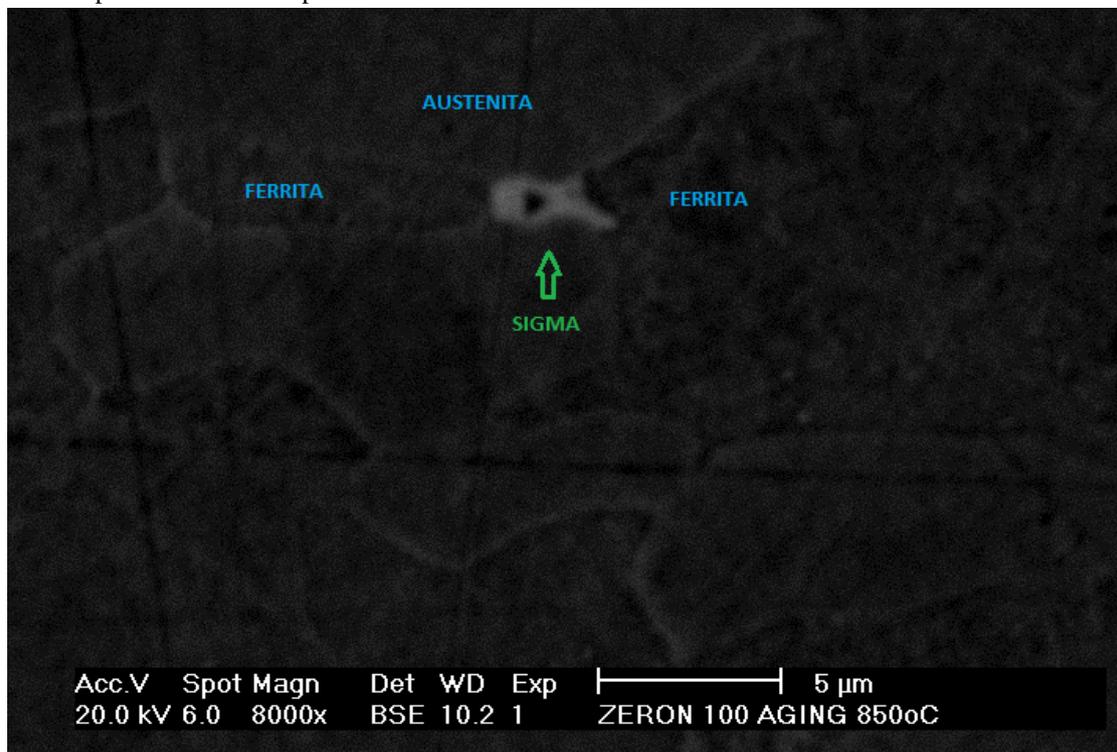
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos por microscopia ótica e também para uma melhor investigação a respeito do surgimento do segundo pico de reativação de algumas das amostras envelhecidas foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura.

Nas amostras do tratamento de envelhecimento de 1min foi identificado o início da formação de fase sigma pontualmente localizada entre grãos de austenita e ferrita com um aparente crescimento em direção aos grãos ferríticos, como mostrado na Figura 39. A Figura 40 enfatiza uma maior ocorrência de fase sigma nas amostras tratadas por 10min, é possível observar a direção de crescimento da fase em destaque.

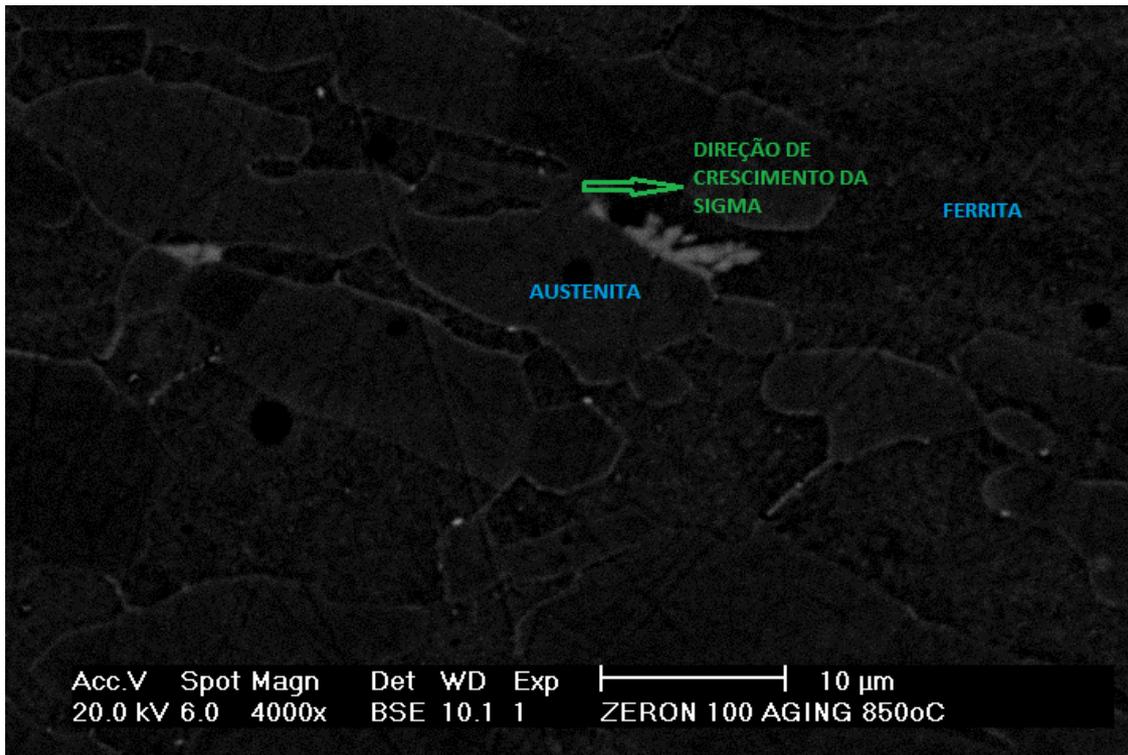
Pela morfologia da fase sigma encontrado na microscopia eletrônica, podemos afirmar que a análise com microscopia ótica feita com o ataque eletrolítico com solução de 10% KOH revelou alguns contornos de grãos em que inexistia fase sigma (Figura 32). Portanto uma melhor afirmação o teor de fase sigma nesse tratamento deve ser feita como menor do que 8% da fase.

Figura 39. Imagem destacando a fase sigma para o envelhecimento de 1min. Aumento de 8000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

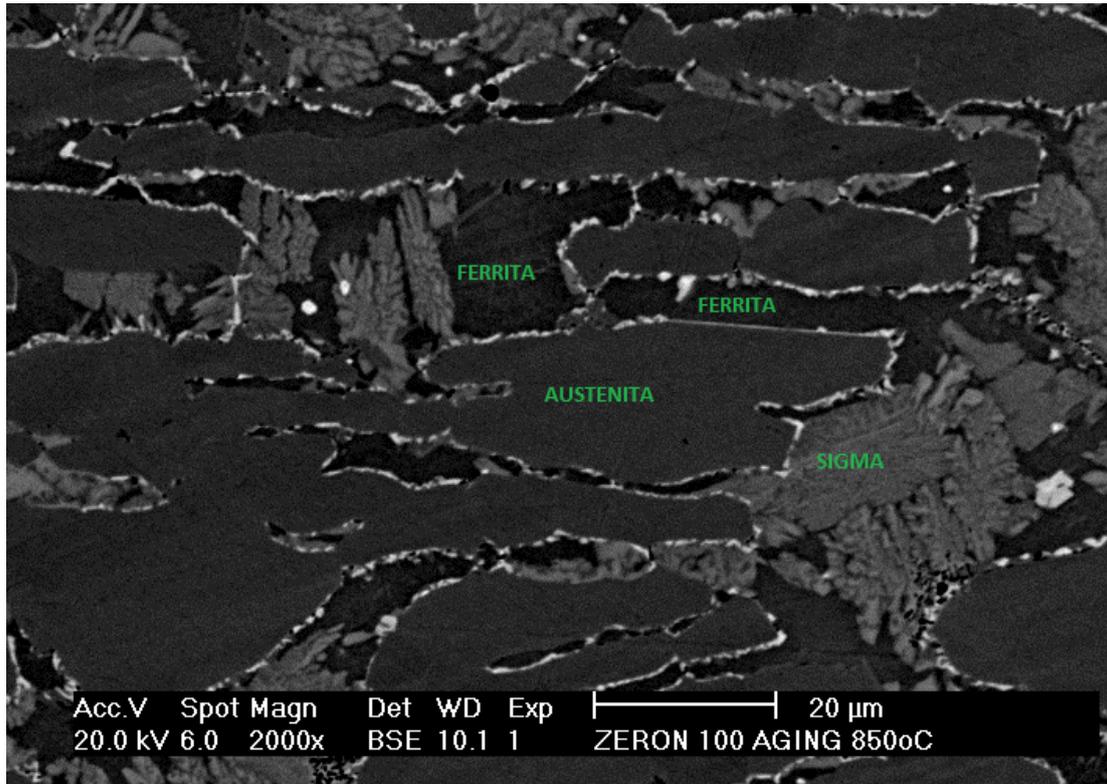
Figura 40. Imagem destacando a direção de crescimento da fase sigma para o envelhecimento de 10min. Aumento de 4000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas amostras de tratamento térmico de 1h podemos observar diversas microestruturas na microscopia eletrônica de varredura no modo BSE por elétrons retroespalhados (backscattering elétron) em que o contraste em tons de cinzas é formado por diferenças de números atômicos, por exemplo, a fase chi (20-28% Cr, 3-5,5% Ni e 9-22% Mo) que apresenta alto teor de molibdênio, um metal de número atômico pesado, apresenta o maior brilho (Figura 41). Em seguida, na escala de brilho, temos a fase sigma com composição típicas nos AIDs na faixa de 29-34% Cr, 3-5% Ni, 3-9% Mo e 0-7% W. Pode-se observar a austenita com uma textura lisa, brilho uniforme, e maior brilho em relação a ferrita, também em algumas micrografias foram observados maclas na austenita. A Figura 42 destaca a localização de austenita secundária (γ_2) entre lamelas de fase sigma formado pela reação eutetóide $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$.

Figura 41. Imagem destacando a fase sigma, austenita e ferrita na amostra envelhecida por 1h. Aumento de 2000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.

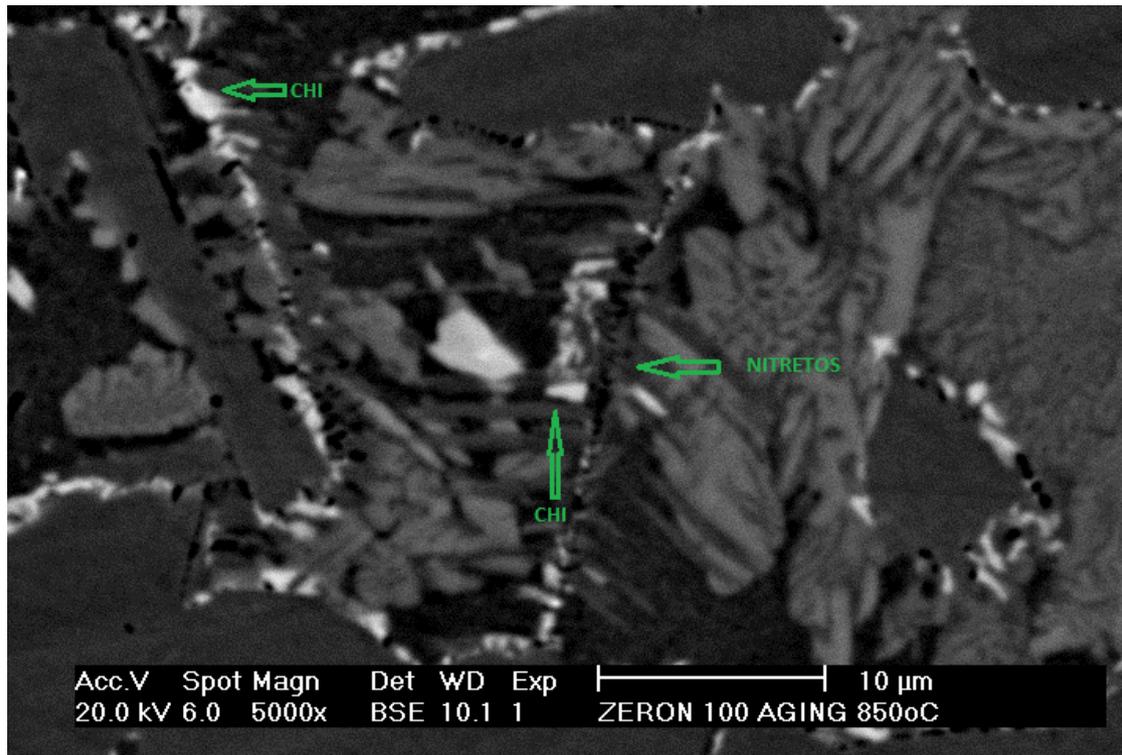


Fonte: Elaborado pelo autor.

A formação fase σ e fase χ ocorreram a partir da ferrita, devido a maior concentração de Cr e Mo, e também pela maior difusividade desses elementos nessa fase (ferrita), podemos observar na Figura 40 a direção de crescimento da σ . A fase χ foi observada nos contornos de grão tanto nas interfaces α/α como α/γ .

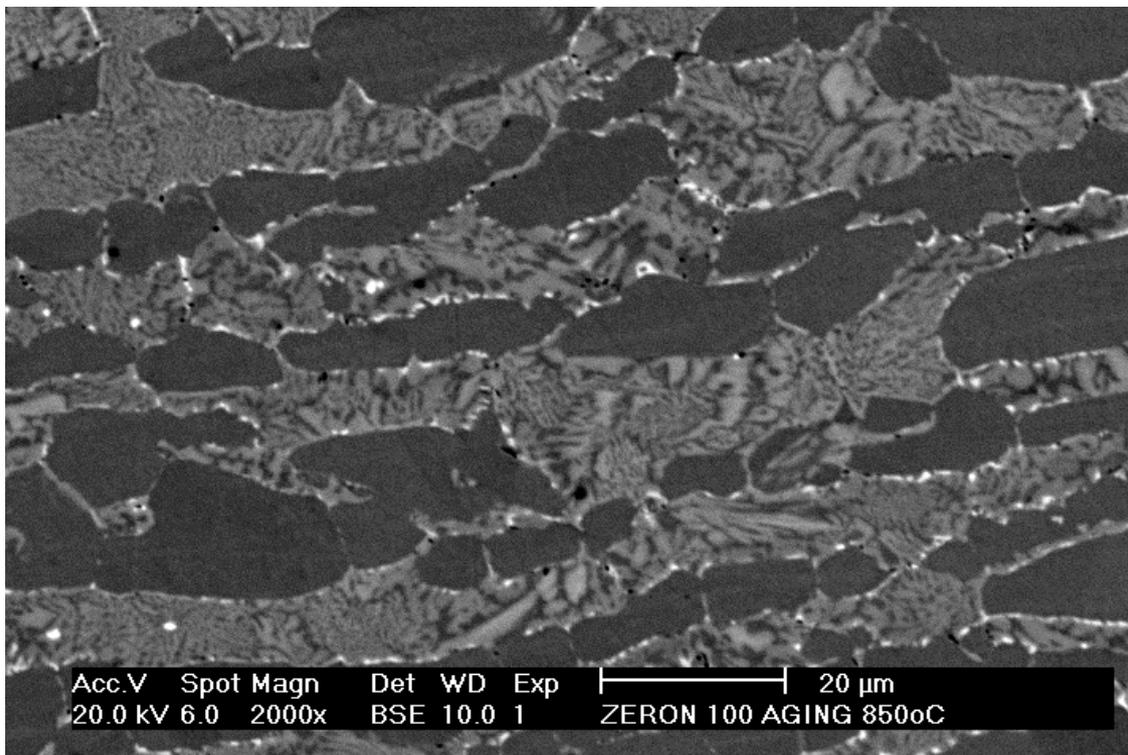
Alguns autores relatam a ocorrência das reações $\alpha \rightarrow \chi$, $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ e $\chi \rightarrow \sigma$ nos envelhecimentos dos aços AIDs, está última reação ocorrendo em tempo prolongados (POHL, M. et al, 2006). Devido a isso, com os resultados dos ensaios EPRs na amostra envelhecida por 10h em que apresentou um único pico de reativação associado ao teor de fase sigma, poderíamos afirmar que a reação $\chi \rightarrow \sigma$ ocorreu e o teor de fase chi, teoricamente, tenderia a zero. A Figura 43 mostra a microestrutura da amostra envelhecida por 10h a 850°C, pode-se observar que o teor de fase chi ainda é muito expressivo em relação ao envelhecimento de 1h. Observou-se que a reação $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ se completou, ou seja, toda a ferrita foi transformada em fase sigma e austenita secundária.

Figura 42. Imagem destacando a fase chi e nitretos de Cr na amostra envelhecida por 1h. Aumento de 5000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 43. Imagem mostrando a microestrutura resultante na amostra envelhecida por 10h. Aumento de 2000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na investigação a respeito da ocorrência do segundo pico de reativação em algumas amostras tratadas, os resultados da microscopia eletrônica de varredura nos mostrou duas hipóteses para a explicação desse fenômeno, que são as seguintes: o segundo pico pode estar relacionado com a ferrita restante nas amostras envelhecidas por 30min, 1h e 1h30min; outra hipótese seria associar o segundo pico com a fase chi, embora ela tiver sido verificada na amostra envelhecida por 10h, a relação entre o teor de fase chi e fase sigma pode ter sido tão baixa que ocasionou o não surgimento do segundo pico de reativação.

No intuito de favorecer ou eliminar uma das hipóteses anteriormente discutidas, foram realizadas a quantificação de fases nas micrografias obtidas por BSE no MEV, uma vez que o contraste permitiu essa análise. Foram feitas a quantificação para as amostras envelhecidas por 1h e 10h, de forma parcial, ou seja, primeiro se quantificou a fase chi, depois foi realizada a quantificação da fase sigma e assim sucessivamente para a ferrita e austenita. A Tabela 6 resume os resultados obtidos.

Tabela 6. Percentual das diferentes fases observadas nas amostras envelhecidas por 1h e 10h.

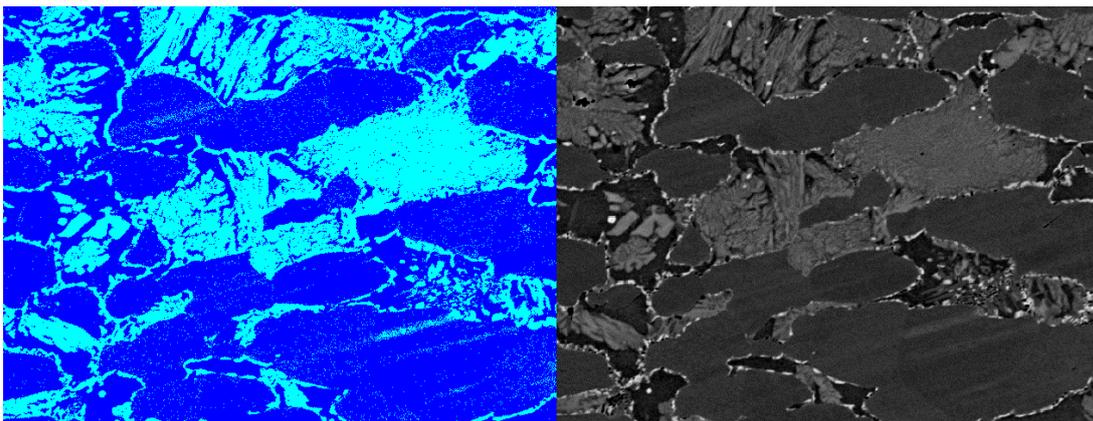
Amostras Envelhecidas	%γ+ % γ_2	% α	% σ	% χ	% χ / % σ
850°C por 1h	59,9	13,6	24,11 \pm 4,06	2,38 \pm 0,69	0,099
850°C por 10h	68,15	0	30,33 \pm 3,25	1,52 \pm 0,43	0,050

Fonte: Elaborado pelo autor.

Houve um aumento no teor de austenita para os dois envelhecimentos, isso se deve simplesmente pela adição da austenita secundária produzida na reação eutetóide de formação da fase sigma. Para a amostra de envelhecimento de 1h o teor de ferrita foi de 13,6%, havendo uma pequena diminuição do percentual de fase chi em relação ao envelhecimento de 1h para o envelhecimento de 10h.

Em relação a razão entre a fase chi e a fase sigma nas amostras avaliadas, houve uma redução de 50% da razão, mas esse resultado talvez não seja o suficiente para associarmos o segundo pico de reativação com o teor de fase chi.

Figura 44. Exemplo de quantificação de fase sigma em imagem de MEV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5 Arquivo de treinamento

Com o intuito de automatizar a avaliação da formação de fases deletérias pelo ensaio EPR foi criado um arquivo de treinamento para a rede neural utilizando os ensaios EPRs obtidos desse trabalho. Não foi possível verificar o grau de acerto da metodologia utilizada (Rede PNN) em razão de não terem outros ensaios com essas condições para serem testados. Todavia foi feito o teste com os arquivos de treinamento obtendo 100% de acerto evidenciando a capacidade de classificação das curvas estudadas. Os valores que representa as curvas para cada padrão estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Exemplo de dados representativos das curvas do ensaio para cada padrão analisado.

	Pouca precipitação (3%)	15% precipitado	40% precipitado	Precipitação completa
Razão Ir/Ia	0,018	0,287	0,793	1,117
Média 1	0,048	0,098	0,122	0,123
Inclinação 1	0,004	0,025	0,071	0,085
Média 2	0,034	0,153	0,237	0,548
Inclinação 2	-0,002	0,019	0,076	0,348
Média 3	0,039	0,289	0,794	1,117
Inclinação 3	0,001	0,047	0,368	0,466
Média 4	0,041	0,120	0,362	0,193

Inclinação 4	0,000	-0,087	-0,428	-1,134
Média 5	0,044	0,019	0,023	0,035
Inclinação 5	0,000	-0,051	0,336	-0,194
Razão Ir/Ia	0,018	0,287	0,793	1,117

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através das análises de microscopia ótica foi possível fazer a separação dos padrões como sendo padrão 1 (pouca precipitação (3%)), padrão 2 (15% precipitado), padrão 3 (40% precipitado) e padrão 4 (precipitação completa). Na Figura 45 está destacado o teste feito na classificação dos padrões para as curvas que compõem o arquivo de treinamento. É notória que o algoritmo conseguiu classificar todos os arquivos corretamente sem haver nenhuma confusão, caso houvesse confusão, a rede neural aplicada pode não ter sido adequada ou não teríamos resolução para diferenciar os padrões analisados.

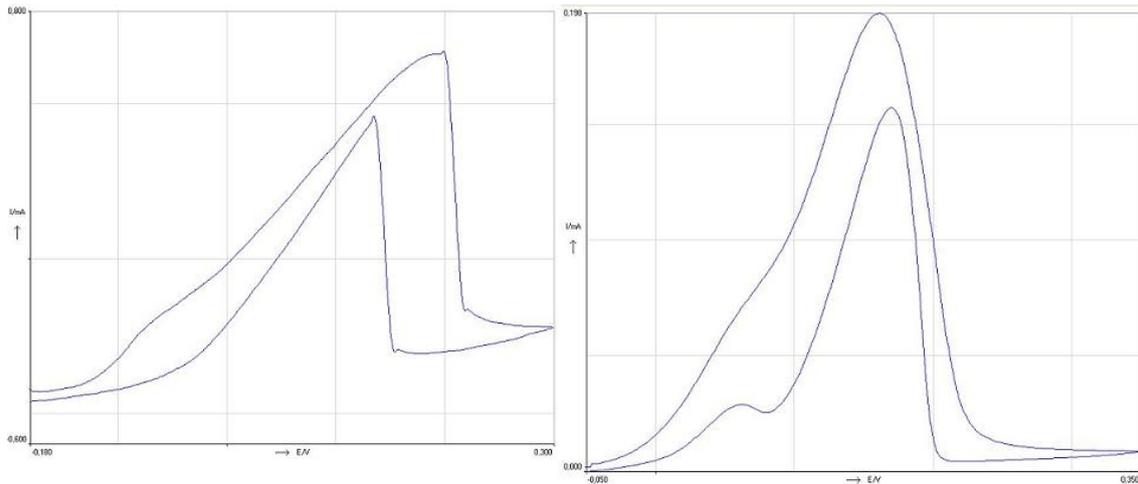
Figura 45. Teste de classificação nas curvas que compõe o arquivo de treinamento.

Padrao	Arquivo
Pouca precipitação	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\10min - 1.pss
Pouca precipitação	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\10min - 2.pss
Pouca precipitação	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\10min - 3.pss
20% precipitado	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\30min - 1.pss
20% precipitado	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\30min - 2.pss
20% precipitado	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\30min - 3.pss
40% precipitado	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\60min - 1.pss
40% precipitado	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\60min - 2.pss
40% precipitado	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\60min - 3.pss
Precipitação completa	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\600min - 1.pss
Precipitação completa	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\600min - 2.pss
Precipitação completa	H:\Trabalho de final de curso\Treinamento\600min - 3.pss

Fonte: Elaborado pelo autor.

Podemos observar na Tabela 7 que a razão Ir/Ia se mostrou crescente, ou seja, apenas levando em consideração a razão Ir/Ia poderíamos fazer a separação entre os padrões. Porém as outras variáveis que fazem parte do algoritmo, por exemplo, média 01 e inclinação 01, seriam eficientes nos casos em que as razões Ir/Ia sejam praticamente iguais, como mostrado na Figura 46.

Figura 46. Exemplo de ensaios com a mesma razão Ir/Ia, contudo em amostras de tratamentos térmicos diferentes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 46 ilustra um exemplo de ensaios com a mesma razão Ir/Ia (o primeiro com razão Ir/Ia igual a 0,793 extraído do banco de dados do projeto PERC e o segundo com razão Ir/Ia igual a 0,811), mas em amostras submetidas a tratamentos térmicos diferentes (600°C por 200h e 850°C por 1h) o primeiro estando consequentemente relacionado com outras fases intermetálicas ou frações diferentes de fase sigma. Observa-se que um dos ensaios ocorre a formação de um segundo pico de reativação. Enfim utilizando a metodologia usada nesse trabalho, para essa situação poderíamos distinguir os dois ensaios.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados no presente trabalho sobre a correlação do ensaio EPR-DL com as fases deletérias observadas, foi possível concluir:

- Os ensaios EPRs nas amostras tratadas por 1min e 10min praticamente não apresentaram diferenças, inclusive com valores de Ir/Ia praticamente iguais. Isso leva a afirmação de que para teores de fases deletérias baixas o ensaio de corrosão com a solução de trabalho utilizada não consegue fazer essa identificação.
- Os ensaios EPRs nas amostras tratadas por 30min, 1h e 1h30min apresentaram diferentes magnitudes de pico de reativação inclusive todas apresentando um segundo pico de reativação.
- A microscopia eletrônica de varredura comprovou as microestruturas esperadas identificando fase sigma, fase chi, austenita secundária e também nitretos de cromo. Na identificação do segundo pico de reativação a microscopia eletrônica nos levou a duas hipóteses para explicar esse fenômeno, o segundo pico pode estar relacionado com a ferrita restante nas amostras envelhecidas por 30min, 1h e 1h30min ou poderíamos associar o segundo pico com a fase chi, embora ela ter sido verificada na amostra envelhecida por 10h, a relação entre o teor de fase chi e fase sigma pode ter sido tão baixa que ocasionou o não surgimento do segundo pico de reativação. Trabalhos futuros seriam necessários para comprovar tais hipóteses.
- Em relação a avaliação automática por redes neurais na classificação dos padrões das curvas, a rede aplicada conseguiu separar os padrões das curvas utilizadas. Embora o Ir/Ia das curvas analisadas fossem distintos e possibilitando a separação dos padrões, a metodologia utilizada de segmentação dos gráficos irá ser necessária visto que nesse trabalho foram observados outros picos de reativação.
- A célula utilizada foi capaz de identificar diferentes percentuais de fases deletérias com praticidade e confiabilidade.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar outras soluções de trabalhos do ensaio EPR-DL para tornar possível a detecção de teores de fases deletérias abaixo de 8%.
- A partir das hipóteses propostas para a explicação do fenômeno da ocorrência do segundo pico de reativação, fazer outras análises por microscopia eletrônica de varredura e utilizando a ferramenta de composição química localizada EDS para ser possível afirmar e correlacionar esse fenômeno com a formação de outras fases deletérias.
- Realizar outros tratamentos térmicos em diferentes faixas de temperaturas uma vez que recentes trabalhos que utilizam o ensaio EPR-DL em aços inoxidáveis duplex e superduplex apresentaram curvas não-convencionais, ou seja, dois ou três picos de reativação e até dois picos de ativação, para entender melhor a ocorrências desses fenômenos.
- Devido a boa resolução da célula usada, fazer estudos em que sejam possíveis um equacionamento que a partir dos Ir/Ia e Ir2/Ia nos dariam resultados mais aproximados de fração de fases deletérias em relação a utilização de redes neurais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUEI, V. H. C. D. et al. **Sistema de segmentação de imagens para quantificação de microestruturas em metais utilizando redes neurais artificiais.** Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, mar. 2007. ISSN 1517-7076.

ASTM A262 – 93a, **Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels**, 1994.

ASTM A923 – **Practice A application to identify intermetallic phases in a UNS S32750 superduplex weld joint**, 2010.

BARRETO, A. D. G.; QUEIROZ, G. C.; ANDRADE, T. C.; MIRANDA, H. C.; FARIAS, J. P. **Determinação do padrão de sensitização de diferentes aços inoxidáveis austeníticos utilizando ensaio EPR-DL convencional e ensaio EPR-DL de campo através de redes neurais.** Salvador, 2012. INTERCORR 2012.

BATISTA, H. J. **Efeito da energia de soldagem na tenacidade e resistência à corrosão de juntas do aço inoxidável superduplex UNS S32760 (ZERON 100).** Fortaleza – CE, 2009. Monografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará.

CALLIARI, M.; ZNESCO, E.; **Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205.** J MaterSci (2006) 41:7643–7649.

CÍHAL, V., DESESTRET, A., FROMENT, M., WAGNER, G.H., **Etude de nouveaux tests potentiocinetiques de corrosion intergranulaire des aciersinoxydables**, Etude CETIM – Centre de Researches de Firminy, C.A.F.L., Rapport n0 958, December 1969.

ESTRELA DOS METAIS. Disponível em estrela dos metais: http://www.estreladosmetais.com.br/arquivo/liga_especial/dados/superduplex/zeron.php. Acessado em 02 de janeiro em 2013.

GAMA, R. S., G. C.; SOUSA, F. V. V.; ASSIS, K. S.; MATTOS, I. C. P. M.; MATTOS, O. R. **Fase deletéria em aço inoxidável superduplex: comparação entre os métodos de detecção.** Salvador, 2012.INTERCORR 2012.

HERCULANO, L. F. G. **Desenvolvimento de uma metodologia de ensaio eletroquímico não destrutivo para avaliação da sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos.** Fortaleza - CE, 2004. Dissertação (Mestrado) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará.

INDIAMART. Disponível em indiamart:<http://www.indiamart.com/apollometal/pipes-and-tubes.html>. Acessado em 20 de dezembro de 2012.

KARLSSON, L. **Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels and weld metals: metallurgy, influence on properties, welding and testing aspects.** WRC Bulletin.#438, 1999.

KIKUCHI, M.; KAJIHARA, M.; FRISK, K. **Solubility of nitrogen in austenitic stainless steels.** Conference high nitrogensteels '88, Lille-France, 1988.

LI, X.; Miodownik, P.; Saunders, N.; **Modelling of materials properties in duplex stainless steels.** Materials and Science Technology, v.18, 2002.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D. J.; **Welding metallurgy of stainless steels.** John Wiley & Sons. Hoboken, 2005.

MIRANDA, H. C. **Reconhecimento e controle da transferência metálica no processo MIG/MAG pulsado.** Uberlândia-MG, 2002. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Uberlândia.

NICOLIO, C. J., HOLMQUIST, M. (2002) **Duplex alloys; challenging corrosion in the new millennium,** Corrosion, paper 02120, Houston, Estados Unidos.

NILSSON, J.-O.; CHAI, G.; KIVISÄKK, U.; **Recent development of duplex stainless steels.** R&D Centre, Sandvik Materials Technology. Sweden, 2007.

PALÁCIO, F. O.; MACÊDO, M. C. S. **Estudo do efeito de parâmetros do processo GTAW pulsado na resistência à corrosão intergranular e por pite do aço inoxidável duplex UNS S32304.** Salvador, 2012. INTERCORR 2012.

POHL, M. STORZ, O. GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Science Direct. Artigo submetida a análise.

RAMIREZ-LONDÔNNO, A. J. Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica na zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. São Paulo, 1997. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

RAMIREZ-LONDÔNNO, A. J. Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. São Paulo, 2001. Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SILVA, C. C. Revestimentos de ligas de níquel depositados pelo processo TIG com alimentação de arame a frio – Aspectos operacionais e metalúrgicos. Fortaleza - CE, 2010. Tese (Doutorado) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará.

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