

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**Influência da temperatura de solubilização e do tempo de envelhecimento no
comportamento a corrosão do aço superduplex UNS S32520.**

Flávio Amaury de Freitas Matos

**Dezembro de 2015
Itajubá**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

Flávio Amaury de Freitas Matos

Influência da temperatura de solubilização e do tempo de envelhecimento no comportamento a corrosão do aço superduplex UNS S32520.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Projeto e Fabricação

**Orientador: Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa
Co-orientador: Prof. Msc. Lívio de Carvalho Valeriano**

**Dezembro de 2015
Itajubá**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

Flávio Amaury de Freitas Matos

Influência da temperatura de solubilização e do tempo de envelhecimento no comportamento a corrosão do aço superduplex UNS S32520.

Dissertação aprovada por banca examinadora em 11 de dezembro de 2015, conferindo ao autor o título de **Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica**.

Banca Examinadora: Prof.

Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa (Orientador)

Prof. Dr. Rosinei Batista Ribeiro

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva

Itajubá
2015

Agradecimentos

Aos meus pais e irmãos, pelo apoio, incentivo, dedicação, amizade e exemplos me transmitidos.

Ao meu orientador, Professor Dr. Edmilson Otoni Corrêa, pela orientação, apoio, amizade, paciência, conhecimentos, incentivo e atenção dispensadas a mim.

Ao meu co-orientador, Msc. Lívio de Carvalho Valeriano, pelos ensinamentos, apoio, amizade, atenção e auxílio na elaboração dos ensaios.

A Profa. Dra. Silmara Cristina Baldissera Kabayama pela ajuda, disponibilidade, paciência e auxílio na elaboração dos ensaios.

Ao aluno de pós-doutorado Carlos Alberto Rodrigues, pelo apoio, disponibilidade, conhecimentos, paciência, amizade e ajuda para a realização dos experimentos.

Aos técnicos dos laboratórios Antônio, Marcos, Jonas, João Carlos, Thiago, Paulo, Cláudio, João Luis, João Vitor pelo apoio e ajuda para a realização dos ensaios.

Enfim, a todos os professores e amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta dissertação.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo

MATOS, F. A. F. (2015), *Estudo Influência da temperatura de solubilização e do tempo de envelhecimento no comportamento a corrosão do aço superduplex UNS S32520*, Itajubá, 50p. Dissertação (Mestrado em Projeto e Fabricação) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Os aços inoxidáveis superduplex apresentam excelente resistência à corrosão e combinações interessantes de propriedades. Porém, são afetados pela precipitação de fases intermetálicas, às quais se associam efeitos que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto diminuição de resistência à corrosão. Para avaliar o efeito dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento na precipitação de fases e na resistência à corrosão do aço inoxidável, foram produzidas amostras solubilizadas a 1050°C e 1250°C e solubilizadas e isotermicamente envelhecidas a 850°C. Na caracterização microestrutural as amostras foram embutidas com resina termofixa, lixadas e polidas e submetidas a ensaios de microdureza Vickers, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, ferritoscopia e difração de raio-x. Os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, com contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. A microdureza Vickers não sofreu alterações significativas nos estágios iniciais de formação da fase sigma. O aumento da temperatura de solubilização atenuou a precipitação da fase sigma e favoreceu sua precipitação pela decomposição eutetóide da ferrita, gerando austenita secundária. As fases sigma e austenita secundária reduziram o potencial de pite, de corrosão e aumentaram o trabalho de repassivação. A condição solubilizada a 1250°C apresentou maior resistência à corrosão por pite, enquanto a amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida a 850°C por 10 minutos foi a menos resistente.

Palavras-chave

Aços inoxidáveis super duplex, polarização potenciodinâmica cíclica, corrosão por pite.

Abstract

The super duplex stainless steels exhibit excellent corrosion resistance and interesting combinations of properties. However, they are affected by the precipitation of intermetallic phases, to which are associated effects that could deal as much reduction in mechanical properties as decrease of corrosion resistance. To evaluate the effect of thermal solubilization treatments and aging in the precipitation of phases and corrosion resistance in stainless steel, samples were solubilized at 1050°C and 1250°C and aged at 850°C. In the microstructural characterization samples were embedded with thermofix resin, ground and polished and submitted to Vickers hardness, optical microscopy, scanning electron microscopy, ferritescope and x-ray diffraction testing. The cyclic potentiodynamic polarization tests were conducted in a three-electrode electrochemical cell with platinum as the auxiliary electrode and reference electrode of Ag/AgCl. The Vickers hardness did not change significantly in the early stages of sigma phase formation. The increased solubilization temperature attenuated the precipitation of sigma phase and favored its precipitation by the ferrite eutectoid decomposition, generating secondary austenite. The sigma and secondary austenite phases reduced pitting and corrosion potential and increased the repassivation work. The solubilized condition at 1250°C presented greater resistance to pitting corrosion while the solubilized sample at 1050°C and aged at 850°C for 10 minutes was less resistant.

Keywords

Superduplex stainless steel, cyclic potentiodynamic polarization, pitting corrosion.

Sumário

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	2
MOTIVAÇÕES E JUSTIFICATIVAS	3
CAPÍTULO 2	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	4
2.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX	6
2.1.2 PRECIPITAÇÕES DE FASES NOS AID	8
2.1.3 FASE SIGMA	9
2.1.4 AUSTENITA SECUNDÁRIA	12
2.2 CORROSÃO	13
2.2.1 PASSIVIDADE	14
2.2.2 CORROSÃO POR PITE	15
2.2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	17
CAPÍTULO 3	22
MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS	22
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	23
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	23
3.2.2 MICRODUREZA VICKERS	23

3.2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	23
3.2.4 FERRITOSCOPIA	24
3.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	24
3.2.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	24
CAPÍTULO 4.....	26
RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL	26
4.2 FERRITOSCOPIA	33
4.3 ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA	34
4.4 MICRODUREZA	35
4.5 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	36
CAPÍTULO 5.....	45
CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

Lista de Figuras

Figura 1 - Microestrutura duplex ideal. Fonte: Padilha (2000)-----	6
Figura 2 - Diagrama ternário Fe-Cr-Ni. Fonte: Adaptado de Pohl, Storz e Glogowski (2007)	8
Figura 3 - Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni à 800°C. Fonte: Adaptado de ASM Handbook (2006) -----	9
Figura 4 - Diagrama TTT esquemático. Fonte: Pardal et al. (2013)-----	10
Figura 5 - Morfologias da fase sigma em diferentes temperaturas de envelhecimento isotérmico: a) 950°C, b) 850°C e c) 750°C. Fonte: Pohl, Storz e Glogowski (2007)-----	12
Figura 6 - Micrografia de um pite formado em um aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio. Fonte: Adaptado de Terada (2008)-----	15
Figura 7 - Esquema de um potenciostato. Fonte: Adaptado de Gentil (2012) -----	18
Figura 8 - Curva de polarização esquemática de um aço inoxidável. Fonte: Adaptado de Sedriks (1996) -----	20
Figura 9 - Curva de polarização esquemática. Fonte: Adaptado de Gentil (1994) -----	20
Figura 10- Esquema de curva de polarização cíclica. Fonte: Adaptado de Magnabosco (2001) -----	21
Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras solubilizadas e como recebida. -----	27
Figura 12 - Difratoograma da amostra como recebida. -----	28
Figura 13 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1050°C. -----	28
Figura 14 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1250°C. -----	29
Figura 15 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras envelhecidas por 5 minutos.	29
Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras envelhecidas por 10 minutos. -----	30
Figura 17 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida por 5 minutos.	30
Figura 18 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida por 10 minutos.	31
Figura 19 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 5 minutos.	31
Figura 20 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 10 minutos.	32
Figura 21 - Variação da fração volumétrica em função do tempo de envelhecimento. -----	33
Figura 22 - Curva de polarização da amostra como recebida. -----	37
Figura 23 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1050°C. -----	37

Figura 24 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C.-----	38
Figura 25 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida por 5 minutos.-----	39
Figura 26 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida por 10 minutos.-----	39
Figura 27 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 5 minutos.-----	40
Figura 28 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 10 minutos.-----	40
Figura 29 - Curva de polarização da amostra como recebida em solução de 5,00% de NaCl.	42
Figura 30 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C em solução de 5,00% de NaCl.-----	42
Figura 31 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 5 minutos em solução de 5,00% de NaCl.-----	43
Figura 32 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 10 minutos em solução de 5,00% de NaCl.-----	43

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química (% em peso) do aço.-----	22
Tabela 2 - Composição química (% massa) das amostras.-----	32
Tabela 3 - Fração volumétrica de ferrita em %.-----	33
Tabela 4 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita.-----	34
Tabela 5 - Fração volumétrica da fases ferrita e secundárias.-----	34
Tabela 6 - Valores da microdureza Vickers.-----	35
Tabela 7 - Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,56% de NaCl.-----	36
Tabela 8 - Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 5,00% de NaCl.-----	41

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- AID - Aços inoxidáveis duplex
- AISD - Aços inoxidáveis superduplex
- AISI - American Iron and Steel Institute
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- AOD - Argon Oxygen Decarburization
- CCC - Estrutura cúbica de corpo centrado
- CFC - Estrutura cúbica de face centrada
- $C\alpha/C\gamma$ - Razão de contiguidades
- EDS - Espectroscopia por dispersão de energia
- E_{pp} - Potencial de passivação
- E_{O_2} - Potencial de evolução de oxigênio
- E_t - Potencial de transpassivação
- $E_{p_{ite}}$ - Potencial de pite
- E_{prot1} - Potencial de proteção ou repassivação
- E_{prot2} - Potencial de proteção ou repassivação
- E_{corr} - Potencial de corrosão
- HV - Microdureza Vickers
- HRC - Dureza Rockwell C
- i_{pass} - Densidade de corrente passiva
- LMM - Laboratório de Metalurgia e Materiais
- MEV - Microscópio eletrônico de varredura
- PIB - Produto Interno Bruto
- PRE - Pitting Resistance Equivalent
- PREN - Pitting Resistance Equivalent Number
- TTT - Tempo-temperatura-transformação
- U - Trabalho elétrico para a repassivação
- u.a. - Unidade arbitrária
- UNIFEI - Universidade Federal de Itajubá
- UNS - Unified Numbering System
- VOD - Vacuum Oxygen Decarburization

$VV(\alpha)$ - Fração volumétrica de ferrita

$VV(\gamma)$ - Fração volumétrica de austenita

α - Ferrita

γ - Austenita

σ - Fase sigma

χ - Fase qui

γ_2 - Austenita secundária

Δ - Parâmetro duplex

δ - Parâmetro de dispersão

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas de Fe-Cr-Ni, sendo alguns denominados de duplex pelo fato de possuírem duas fases, ferrita (α) e austenita (γ). Caracterizam-se por apresentarem excelente resistência à corrosão e combinações interessantes de propriedades. No entanto, elas podem ser afetadas devido à precipitação de fases intermetálicas, tais como fase sigma (σ), fase chi (χ), fase de Laves (Fe_2Mo), e de carbonetos, tais como MC, M_6C , M_{23}C_6 e M_7C_3 . A precipitação da fase σ , composto intermetálico duro e frágil, é de grande interesse para os aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex, pois a ela associam-se efeitos que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto diminuição de resistência à corrosão do aço (ESCRIBA et al, 2006).

Os aços inoxidáveis inicialmente eram utilizados em aplicações cujo pré-requisito principal era a resistência à corrosão, mas devido ao apelo estético, condições favoráveis à limpeza e higiene, têm sido utilizado nas mais diversas aplicações, como: Cutelaria, indústria naval, construção civil, indústria automotiva, indústrias alimentícia e farmacêutica, bens de consumo duráveis, indústria de componentes de máquinas e equipamentos, equipamentos resistentes à oxidação, moedas, móveis, entre outros (OLIVEIRA, 2009).

Essas fases podem ser formadas durante a solidificação da liga, tratamentos térmicos posteriores, processos de deformação plástica, processos de soldagem ou mesmo devido a processos de envelhecimento durante a sua aplicação, causando um efeito acentuado sobre sua trabalhabilidade e o tempo de vida útil do material (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999).

As principais propriedades dos duplex estão relacionadas à união do que se tem de melhor entre suas fases, onde a austenita contribui com a tenacidade e a ferrita, mais resistente, melhora as características mecânicas e a soldabilidade (MARTINS, CASTELETTI e HARA, 2004). As propriedades mecânicas dependem do teor de ferrita na microestrutura. O teor normal está entre 60% e 40% em volume, teores maiores aumentam a resistência mecânica; porém, favorecem a precipitação de fase sigma durante o resfriamento de solidificação (MARTINS e BONAVINA, 2003).

A corrosão pode ser definida como a destruição ou deterioração de um material devido à reação do mesmo com o meio circulante. Isto faz com que o material perca suas propriedades essenciais tais como resistência mecânica, elasticidade e ductilidade, uma vez que o produto da corrosão formado é bastante pobre nessas propriedades (RAMANATHAN, 1988). A corrosão pode apresentar-se uniformemente distribuída ou localizada em pontos preferenciais. Entre os diversos tipos, pode-se citar: corrosão galvânica, corrosão por atrito, por pites, por fadiga e corrosão sob tensão.

O fenômeno de corrosão pode ser observado em praticamente todos os meios e por apresentar-se nas mais variadas formas e condições, pode causar danos que vão desde a formação de finas camadas de óxidos sobre a superfície de um material metálico até a falha de equipamentos e máquinas. Em algumas situações, os acidentes originados por problemas de corrosão são tão sérios que podem levar a perda de vidas humanas. Fatos como estes fizeram com que os estudos sobre o fenômeno da corrosão fossem intensificados, buscando métodos efetivos para a sua prevenção (BARBOSA, 1995).

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento na morfologia das fases, nas modificações microestruturais, na precipitação de fases e na resistência a corrosão eletroquímica de aços superduplex UNS S32520 (UR 52N+).

MOTIVAÇÕES E JUSTIFICATIVAS

Com o atual crescimento do emprego dos aços inoxidáveis duplex nas indústrias em geral e a sua utilização em setores estratégicos, este material tem ganhado destaque e vem sendo amplamente estudado já que reúne boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Graças à estrutura de grãos muito finos e à mistura de ferrita e austenita, a resistência mecânica dos AID é muito alta, permitindo seu uso em muitos ambientes corrosivos dentro de uma ampla faixa de temperatura (ALVAREZ-ARMAS, 2008), como componentes das indústrias nucleares e de extração de petróleo, carcaças de bombas, válvulas, dutos, elementos estruturais, componentes rotativos e tubos de trocadores de calor (MOTTA et al., 2009; BATISTA et al., 2011). Esses materiais podem trazer uma elevada redução de custos com matéria-prima e mão-de-obra nas construções em que são empregados (BORSATO, 2006).

Porém apesar dos vários benefícios em determinadas aplicações, como soldagem e tratamentos em alta temperatura, o duplex é susceptível a precipitação de diversas fases deletérias que causam reduções tanto nas propriedades mecânicas quanto na resistência à corrosão (CHAVES et al., 2006). Neste trabalho, ao contrário de muitos estudos nos quais o material é exposto por longas horas ou até mesmo dias, o material foi exposto a temperatura de precipitação por tempos curtos, 5 e 10 minutos, para se aproximar de condições práticas, como no caso da soldagem.

A corrosão pode ocorrer em praticamente todos os meios e causar danos que vão desde a formação de finas camadas de óxidos até a falha do material, podendo acarretar grandes perdas econômicas ou até mesmo humanas. Estima-se que aproximadamente 5% do Produto Interno Bruto (PIB) das nações industrializadas são gastos na prevenção, manutenção e substituição de produtos perdidos ou contaminados por reações de corrosão (CALLISTER, 2002). As indústrias de petróleo dos Estados Unidos e da Europa registram diversos tipos de corrosão em tubulações e equipamentos empregados na extração de petróleo e gás em meios contendo íons de cloreto desde a década de 50. Como cerca de 80% dos casos de degradação por corrosão são de natureza eletroquímica, há um grande interesse no estudo deste tipo de corrosão (MARIANO et al., 2006).

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis compõem uma família de aços de alta liga com base em sistemas de Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. Para ser inoxidável, devem possuir um teor mínimo de cromo de 10,5% em peso. Este nível de cromo permite a formação de um fino filme de óxido de cromo (Cr_2O_3) que impede a oxidação e a corrosão do metal subjacente, sob condições ambientais brandas. No entanto, para proteção contra pites e ferrugem em ambientes mais hostis (por exemplo, em ambientes úmidos ou poluídos) maiores teores de Cr devem ser adicionados (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; LO, SHEK e LAI, 2009). Este revestimento se auto-regenera na presença de oxigênio, sendo contínuo e muito aderente e cuja resistência aumenta se o material estiver ligado com elementos como o níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, entre outros (DAVIS, 1996).

Os aços inoxidáveis, ao contrário de outros materiais onde a classificação é geralmente por composição, são classificados com base na fase constituinte predominante na sua microestrutura (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Desta forma os aços inoxidáveis podem ser classificados em: ferríticos, martensíticos, austeníticos, endurecíveis por precipitação e duplex.

Os elementos de liga têm papel fundamental na estabilização da microestrutura (AGUIAR, 2008). Elementos como cromo, silício e molibdênio atuam como estabilizadores da ferrita, de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), enquanto níquel, manganês,

cobre, carbono e nitrogênio estabilizam a austenita, cúbica de faces centradas (CFC) (MAGNABOSCO, 2001). O elemento de liga favorece a formação da fase em que é preferencialmente dissolvido (PIERETTI, 2012).

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas à base de ferro, cromo (16-30)% e níquel (8-35%) que apresentam boas propriedades mecânicas, boa soldabilidade, trabalhabilidade a frio e resistência à corrosão. Com estrutura predominantemente austenítica à temperatura ambiente, não são endurecíveis por tratamento térmico. O níquel é depositado nesses aços para austenizá-los, e aumenta a sua resistência mecânica, melhora a tenacidade e soldabilidade e acelera a formação da camada protetora de óxido de cromo (GENTIL, 2007; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Os aços inoxidáveis ferríticos são basicamente ligas ferro-cromo contendo, em geral, de 10,5% a 27% de cromo e com baixo teor de carbono. São magnéticos, sua dureza é aumentada através de trabalho mecânico a frio e possui valores mais baixos dos limites de resistência, porém limites de escoamento semelhantes ou superiores, se comparados aos austeníticos (GENTIL, 2007; SOUZA, 2004).

A grande dificuldade na fabricação de aços inoxidáveis é a oxidação do carbono no forno elétrico na presença de cromo. Pois as reações das Equações 1 e 2 competem às temperaturas e concentrações normais dos aços inoxidáveis (SILVA e MEI, 2010).



Antes, fusão, redução, refino e o acerto de composição eram realizados em um único forno. Modernamente, os métodos mais tradicionais empregados para a fabricação de aços inoxidáveis são o AOD (Argon Oxygen Decarburization) e o VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) (SILVA e MEI, 2010).

No método AOD, a mistura de argônio e oxigênio é injetada no aço, formando bolhas com pressão parcial de CO muito baixa, que a medida que sobem pelo aço absorvem o CO resultante da reação da Equação 1. Já no processo VOD o oxigênio é soprado sob vácuo no aço. Este métodos permitem teores de carbono menores que 0,012% e somente necessitam do forno a arco como instrumento de fusão, poupando seus refratários (SILVA e MEI, 2010).

2.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex se caracterizam por terem uma estrutura bifásica ferrítico-austenítica, que consistem em frações aproximadamente iguais dessas duas fases, determinada sobretudo pelos teores de ferro, cromo e níquel (CHIAVERINI, 2005; SILVA e MEI, 2010). Eles são caracterizados por uma combinação favorável das propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos: boa resistência à corrosão, elevada resistência mecânica, boa tenacidade e excelente resistência à corrosão sob tensão e à fadiga (SILVA e MEI, 2010; ROSSITTI, 2000; GENTIL, 2007). Apresentam também uma resistência melhor a corrosão localizada (CHIAVERINI, 2005). Possuem baixo teor de carbono para minimizar a precipitação de carbonetos intergranulares (GENTIL, 2007; PINTO, 2001).

As microestruturas bifásicas podem apresentar-se de diferentes formas: duplex, dispersão, esqueleto, dual. Dependendo da quantidade, tamanho, distribuição e morfologia das fases. A microestrutura duplex ideal, conforme representada pela Figura 1, deve apresentar os seguintes valores para os parâmetros abaixo (PADILHA, 2000):

Fração volumétrica das fases $VV(\alpha) = VV(\gamma) = 0,5$

Parâmetro duplex $\Delta = 1$

Parâmetro de dispersão $\delta = 2$

Razão de contiguidades $C\alpha/C\gamma = 1$

onde:

Δ é a razão da quantidade de contornos entre grãos da fase γ pela da fase α ;

δ é a razão entre a quantidade de interfaces $\alpha\gamma$ pela quantidade de contornos $\alpha\alpha$ (α é a fase matriz);

A contiguidade representa o grau de adjacência ou continuidade de cada fase.

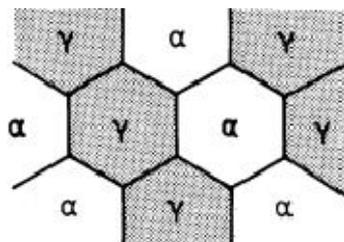


Figura 1 - Microestrutura duplex ideal. Fonte: Padilha (2000)

Antes dos aços inoxidáveis duplex (AID) serem introduzidos no mercado, a alternativa mais utilizada em ambientes agressivos eram os aços austeníticos AISI 304L e 316L, os quais são ricos em níquel, um elemento químico de alto custo (NILSON, 1992). Entretanto, o desenvolvimento e o crescente emprego de aços com microestrutura duplex, ferrítica/austenítica em proporções similares, tem associado uma ótima resistência mecânica à boa resistência à corrosão localizada e corrosão sob-tensão, tornando-o apropriado para muitas aplicações, em particular para meios contendo cloretos. Devido à combinação e manutenção dessas propriedades entre as temperaturas de -50°C a 250°C (NILSON, 1992), vários equipamentos de unidades de processamento de Petróleo e Gás Natural têm sido construídos com estas ligas, especialmente aqueles que estão sujeitos a condições severas de operação como altas temperaturas e ao contato com fluidos extremamente corrosivos. Proporcionando assim um aumento da vida útil dos equipamentos e, por consequência, uma maior confiabilidade operacional (MARQUES et al, 2013).

Outra categoria de materiais pertencentes a família dos duplex, porém com propriedades mais nobres, são os aços inoxidáveis superduplex (AISD) (MARTINS e JULIANO, 2004). Em relação aos aços inoxidáveis duplex (AID), apresentam maiores teores de elemento de ligas, principalmente Cr, Mo e N, para obter uma maior resistência a corrosão por pites (NILSON, 1992). Porém, devido à maior quantidade de elementos de liga, tornam-se mais susceptíveis a precipitação de fases intermetálicas, demandando maior cuidado em seu processamento (MARQUES et al, 2013).

Nos AID, os elementos de liga além de causarem a estabilização das fases, proporcionam a obtenção de propriedades específicas (CHIAVERINI, 2005):

- o cromo e o níquel são os elementos fundamentais no sentido de conferir a resistência à corrosão;
- 0,2% a 5,0% de molibdênio melhora a resistência à corrosão localizada (por pites), generalizada e em frestas;
- 0,1% a 0,35% de nitrogênio melhora a resistência à corrosão localizada, além da resistência mecânica;
- até 4,0% de cobre melhora a resistência à corrosão e favorece o endurecimento por precipitação;
- 0,5% a 5,0% de manganês aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo;
- 0,5% a 5,0% de silício melhora a resistência à corrosão, ao calor e ao desgaste;
- 0,01% a 0,5% de carbono aumenta as resistências mecânica e ao desgaste.

Os AIDs podem ser classificados em dois subgrupos de acordo com seu teor de carbono (PADILHA e PLAUT, 2009):

- 1) Ligas com baixo teor de carbono ($0,01\%p \leq C \leq 0,08\%p$), em geral, são trabalhadas mecanicamente e apresentam uma interessante combinação de propriedades.
- 2) Ligas com alto teor de carbono ($0,3\%p \leq C \leq 0,5\%p$), usados na condição bruta de fusão. AIDs de alto teor de C proporcionam baixa tenacidade e ductilidade, porém possuem uma excelente resistência ao desgaste.

2.1.2 PRECIPITAÇÕES DE FASES NOS AID

Devido à alta quantidade de elementos de liga, os aços inoxidáveis duplex apresentam um comportamento de precipitação bastante complexo. É de conhecimento geral que a presença de muitos elementos de liga provoca a precipitação de numerosas fases nestes aços. O efeito das diversas precipitações sobre as propriedades mecânicas e corrosivas podem ser grandes. Portanto, é importante o conhecimento dos processos de precipitação que podem ocorrer em ampla faixa de temperatura (1350 a 350)°C como pode ser observado nas Figuras 2 e 3 (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007; CHIAVERINI, 2005).

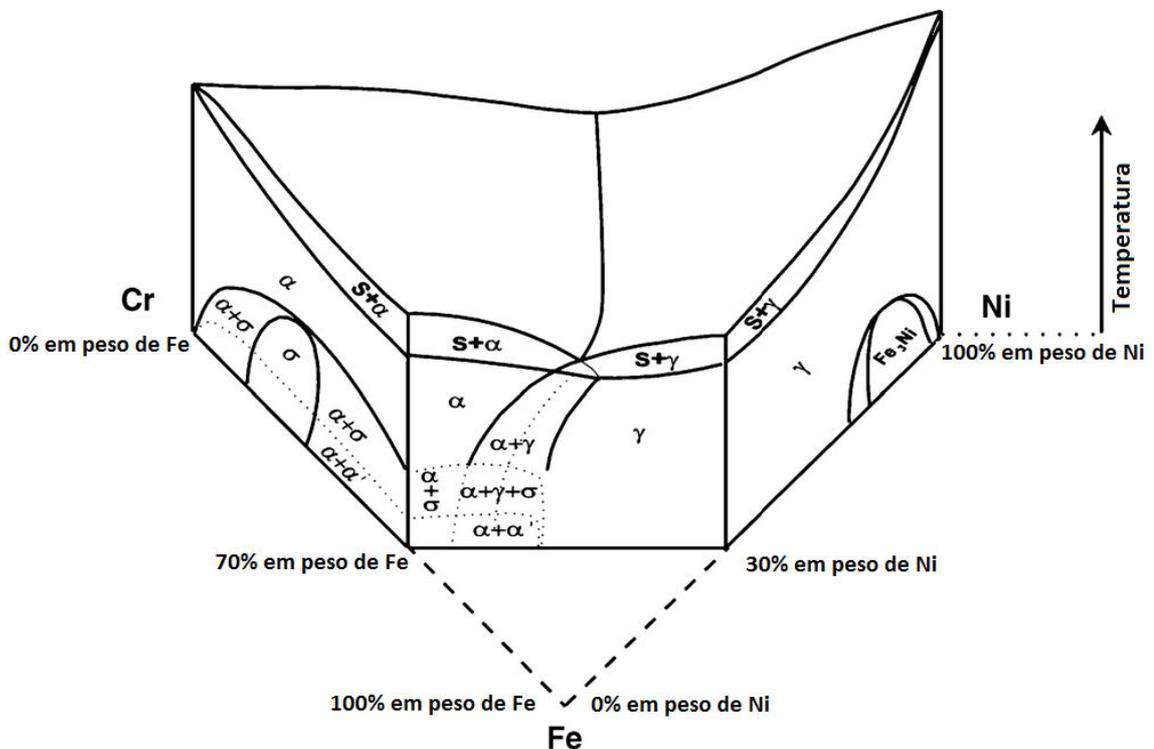


Figura 2 - Diagrama ternário Fe-Cr-Ni. Fonte: Adaptado de Pohl, Storz e Glogowski (2007)

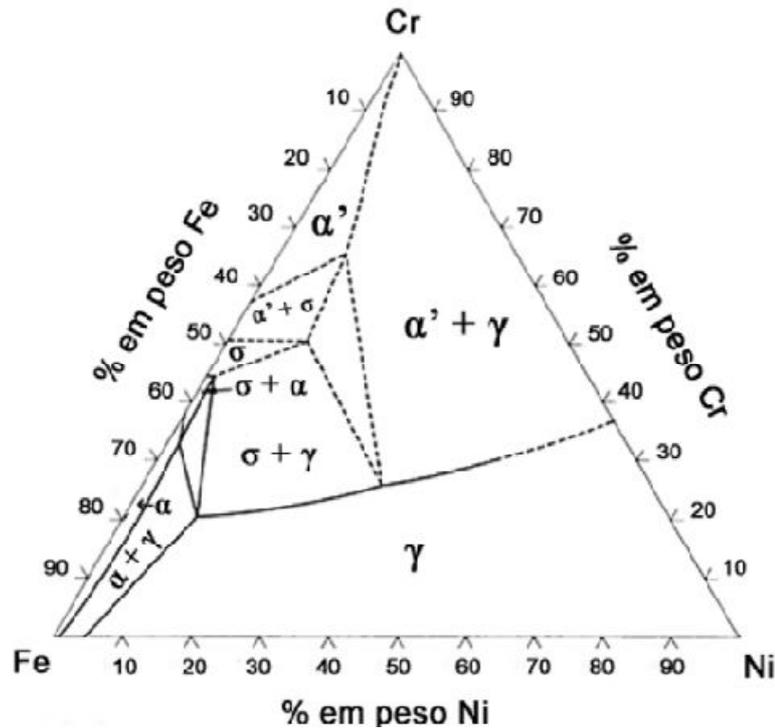


Figura 3 - Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni à 800°C. Fonte: Adaptado de ASM Handbook (2006)

Nota-se que diante das características apresentadas, os aços inoxidáveis duplex são materiais que podem trazer uma elevada redução de custos com matéria-prima e mão de obra nas construções em que são empregados. Porém deve se tomar muito cuidado na sua aplicação devido à complexidade das suas estruturas e a possível formação de fases indesejáveis durante os processos pelos quais são submetidos (BORSATO, 2006), tais como: carbonetos, nitretos e fases intermetálicas que podem aparecer nessas ligas e afetar fortemente suas propriedades, se um processo apropriado de fabricação não for adotado (MARTINS e BONAVIDA, 2003).

2.1.3 FASE SIGMA

A fase sigma (σ) é a mais estudada de todas as fases intermetálicas que aparecem na microestrutura dos duplex, pois além de aparecer em maior proporção, afeta drasticamente a tenacidade e a resistência à corrosão do material (MARTINS, CASTELETTI e HARA, 2004). Com estrutura tetragonal de 30 átomos por célula unitária esse precipitado intermetálico Fe-Cr-Mo pode ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex e resulta em uma

matriz empobrecida de cromo e molibdênio (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006). A temperatura ambiente a fase sigma é não magnética (DAVIS, 1994).

É uma fase rica em cromo, molibdênio e silício, elementos estabilizadores da ferrita, a partir da qual é formada (ROMANA, 2009; ELMER, PALMER e SPECHT, 2007). Outro fator que contribui para a precipitação da fase sigma a partir da ferrita é o fato do cromo ter maior velocidade de difusão na ferrita do que na austenita (WANG et al., 2003).

Adições de elementos de liga, tais como Cr, Mo e W, ampliam o campo de fase sigma no diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) e portanto aceleram sua transformação, conforme pode ser visto na Figura 4 (ATAMERT e KING, 1993).

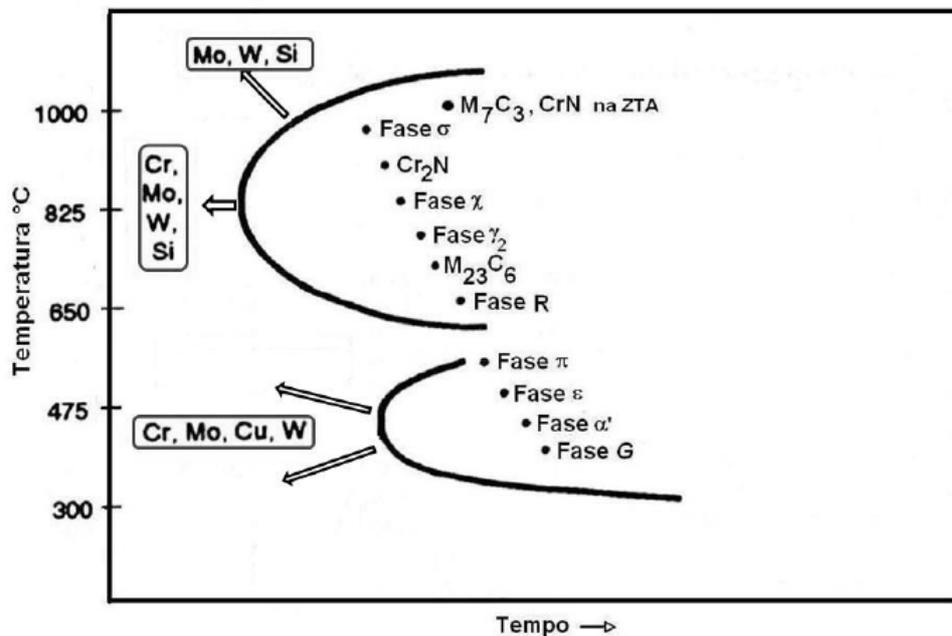


Figura 4 - Diagrama TTT esquemático. Fonte: Pardal et al. (2013)

Por ser uma fase rica em cromo e molibdênio (NILSON, 1992), a fase sigma empobrece as regiões ao redor destes elementos, tornando-as mais susceptíveis à corrosão (MACHADO e PADILHA, 2000). Sua precipitação é mais acentuada nos superduplex pelo aumento dos teores de Cr e Mo em relação aos duplex convencionais (NILSSON, 1992). Comparado com os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, a precipitação da fase sigma nas ligas duplex se inicia em tempos menores, em temperaturas maiores e pode formar maiores frações volumétricas (PADILHA, PLAUT e RIOS, 2006).

O comportamento de precipitação da fase sigma também é influenciado pela temperatura de solubilização. Uma alta temperatura tende a aumentar a fração volumétrica da ferrita e por consequência dilui nela seus elementos estabilizantes, suprimindo assim a

formação da fase sigma (NILSSON, 1992). Outros fatores com influência na precipitação da fase são: o tamanho de grão, que quanto maior o grão, menor a tendência de formação; e a deformação a frio que acelera a precipitação (GIRALDO, 2001).

Forma-se por resfriamento contínuo e lento a partir de 1000°C, ou por exposição isotérmica no intervalo de 600°C a 1000°C, sendo mais rápida na faixa de 800°C a 900°C (TAVARES et al, 2006). A precipitação da fase sigma frequentemente ocorre nas interfaces α/γ ou em pontos triplos (NILSSON, 1992).

A morfologia de precipitação da fase sigma muda de acordo com a temperatura. Em temperaturas menores que 750°C, há a formação de uma estrutura de fase sigma do tipo coral-like. A quantidade de núcleos no início da precipitação é elevado e depende de curtas distâncias de difusão em baixas temperaturas de difusão. Portanto, baixas velocidades de difusão provocam supersaturação e levam a uma maior densidade de precipitados. Comportamento diferente do observado em temperaturas acima de 950°C, onde a fase sigma é maior e mais compacta e a ligação entre os cristais de sigma são fracos, resultado de uma menor força de nucleação mas uma alta taxa de difusão em temperaturas elevadas. Em 850°C apresenta-se uma estrutura intermediária, como pode ser observado na Figura 5 (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

A 850°C, pode ser formada por três mecanismos diferentes: nucleação e crescimento a partir da ferrita inicial, decomposição eutetóide da ferrita originando junto a fase sigma e austenita secundária e crescimento a partir da austenita após o consumo total das ferritas iniciais (MAGNABOSCO, 2009).

É uma fase extremamente dura (chegando a 940 HV ou 68 HRC), não magnética e causa fragilização quando precipitada na estrutura de um material. A própria impressão de microdureza gera trincas sobre esta fase, devido à sua grande fragilidade (BORSATO, 2006). O efeito da presença de fase sigma na microestrutura é tão problemático, que acima de 12% em volume, pode causar a fragmentação do componente fundido durante a desmoldagem do mesmo, ou durante o processo de aquecimento no tratamento térmico, visto que, esse intermetálico possui coeficiente de dilatação linear diferente das outras fases presentes na microestrutura. Sua precipitação pode ser minimizada, controlando-se a composição química e a velocidade de resfriamento, durante o processo de solidificação (MARTINS e CASTELETTI, 2005).

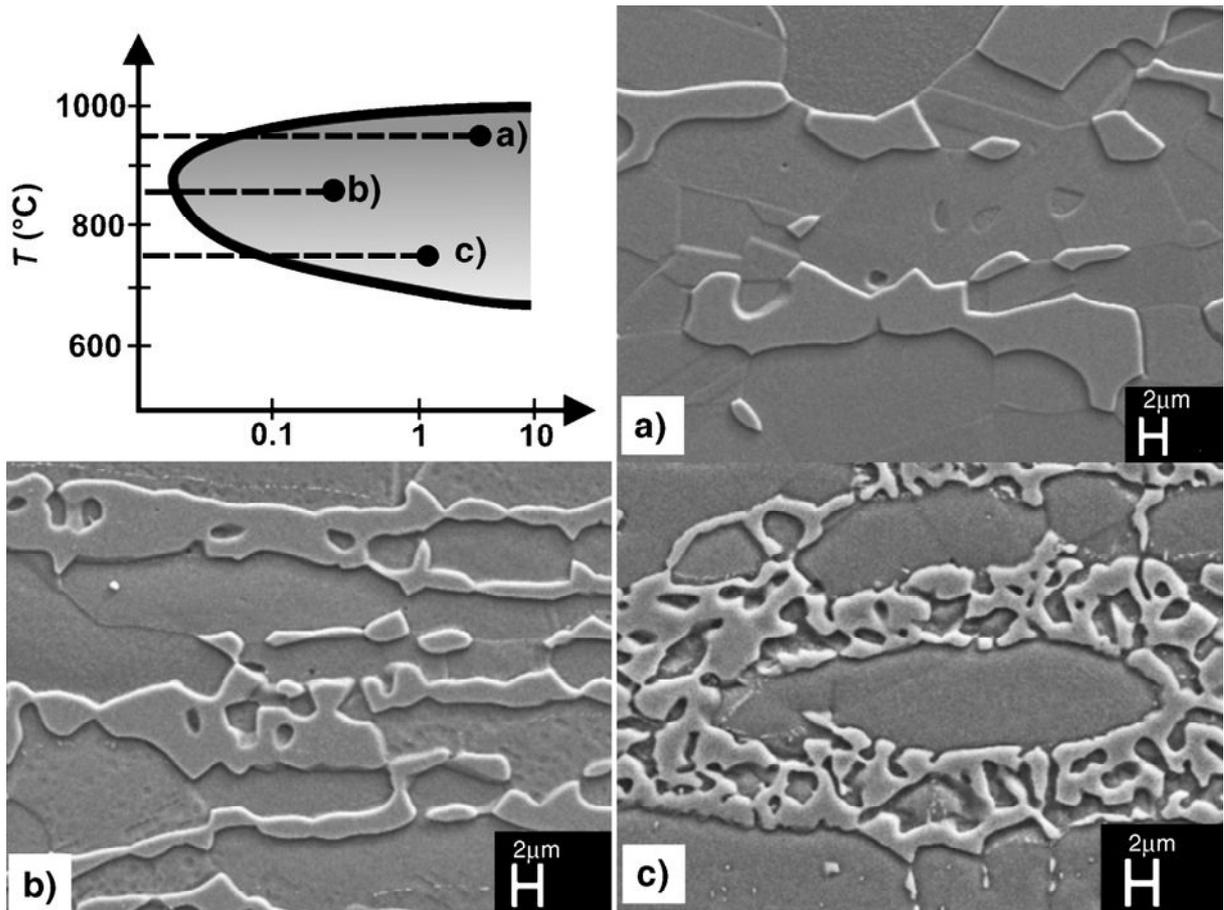


Figura 5 - Morfologias da fase sigma em diferentes temperaturas de envelhecimento isotérmico: a) 950°C, b) 850°C e c) 750°C. Fonte: Pohl, Storz e Glogowski (2007)

2.1.4 AUSTENITA SECUNDÁRIA

Pode se desenvolver pela redução da fração volumétrica de ferrita no envelhecimento entre 600°C e 800°C, uma vez que a quantidade de ferrita presente na temperatura de solubilização ou trabalho a quente excede a porcentagem de equilíbrio do envelhecimento nesta faixa de temperatura. Outro modo pela qual a austenita secundária pode precipitar é em conjunto com a formação de fases ricas em cromo, como na precipitação da fase sigma. A medida que a fase sigma se forma, cromo e molibdênio enriquecem estes precipitados e o níquel se difunde para a ferrita. Com o enriquecimento dos elementos estabilizantes de γ na ferrita e a perda de elementos estabilizantes de α cria-se uma instabilidade na ferrita, que se transforma em austenita secundária. Esta austenita é empobrecida de cromo e molibdênio, o que torna a fase susceptível à corrosão (SOLOMON e DEVINE, 1982; POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007). A reação eutetóide $\alpha \rightarrow \gamma_2 + \sigma$, na qual a ferrita se transforma na fase

sigma e austenita secundária, geralmente ocorre no intervalo de temperatura de 700°C a 900°C (NILSSON, 1992).

O teor mais baixo de molibdênio e cromo não são o único fator pela predisposição à corrosão desta fase. As fases vizinhas mais nobres aumentarão expressivamente a dissolução anódica da austenita secundária (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

Segundo Badji et al. (2008) observaram o aumento da temperatura da solubilização de 1050°C para 1250°C favoreceu a precipitação intragranular da austenita secundária nos estágios iniciais do envelhecimento e também retardam a formação da fase sigma devido a diluição dos seus elementos formadores na região ferrítica, além de remover uma série de contornos de grão, que constituem sítios preferenciais para sua precipitação.

2.2 CORROSÃO

Defini-se corrosão como a deteriorização de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (JONES, 1992; GENTIL 1994; CHAWLA e GUPTA, 1995; OSÓRIO, 2004). É um processo natural, decorrente da tendência dos metais em reverterem-se para a sua forma mais estável, normalmente óxidos (NASCIMENTO, 2005). Geralmente os processos corrosivos são de natureza eletroquímica e apresentam mecanismos idênticos uns aos outros, porque sempre constituirão áreas anódicas e catódicas, entre as quais circulará uma corrente de elétron e uma corrente de íons. Entretanto, a perda de massa e modo de ataque sobre o material dar-se-á por formas diferentes (SLUNDER, 1971).

O processo de corrosão pode ser dividido em dois tipos: corrosão uniforme e localizada.

A corrosão uniforme consiste no ataque de toda a superfície metálica em contato com o meio corrosivo levando a diminuição da espessura. Este tipo de corrosão ocorre em geral devido à micro pilhas de ação local, sendo o tipo de corrosão mais comum que ocorre principalmente nos processos corrosivos de estruturas expostas a atmosfera (GENTIL, 2007). É uma forma de desgaste de mais fácil acompanhamento, em especial quando se trata de corrosão interna em equipamentos ou instalações, tendo em vista que a perda de espessura é aproximadamente a mesma em toda a superfície metálica.

Já as localizadas ocorrem em determinadas regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão. São mais insidiosas e difíceis de prever e controlar, principalmente porque

existem vários tipos, como a corrosão por pite, corrosão galvânica, trincamento induzido pelo hidrogênio, corrosão por fadiga, corrosão intergranular e corrosão sob tensão.

2.2.1 PASSIVIDADE

Alguns metais e ligas sob determinadas condições ambientais, se tornam extremamente inertes. Este fenômeno, denominado passividade, depende do material e do meio. Certos metais e ligas, como por exemplo, cromo, níquel, aços inoxidáveis, se passivam ao ar. Outros somente em meios muito específicos, como chumbo em ácido sulfúrico (CALLISTER, 2002; GENTIL, 2012). Um metal ativo (ou liga) é considerado passivo quando seu comportamento eletroquímico aproxima-se do de um metal nobre (ARAÚJO, 1999).

Geralmente admite-se que o comportamento passivo é causado por um filme muito fino de óxido na superfície do metal ou por um estado oxidado da superfície, o qual evita o contato do metal com o meio corrosivo (GENTIL, 2012). Conforme demonstrado em vários estudos os filmes passivos dos aços inoxidáveis possuem caráter duplex, que em geral é composto por uma camada externa formada basicamente por óxido de ferro e uma camada mais interna formada por óxido de cromo (HAKIKI et al., 1995; DA CUNHA BELO et al., 1998; MONTEMOR et al., 2000; ANTUNES, 2006; ABREU et al., 2006; TERADA, 2008; PIERETTI, 2012). Esta película é auto-regenerativa e sua resistência à corrosão pode ser melhorada pela adição de níquel, molibdênio e nitrogênio (FONTES, 2009).

De acordo com Marcus (1998) alguns dos fatores fundamentais para o crescimento, estabilidade e quebra das finas camadas de óxido são: composição química, espessura, rugosidade, cristalinidade e a presença de defeitos. Esses defeitos, como é o caso das lacunas, podem ser sítios preferenciais para a interação da superfície passiva com íons de cloreto e assim podem contribuir com a quebra localizada do filme passivo.

Para prover passividade ao metal base, o filme de óxido deve ter as seguintes propriedades (BATISTA, 2002):

- baixa condutividade iônica;
- boa condutividade eletrônica para reduzir a diferença de potencial através do filme, e permitir a adsorção química do oxigênio nas interfaces filme/solução (filme/atmosfera);
- baixa solubilidade no eletrólito e uma dissolução lenta;
- estabilidade sobre uma ampla faixa de potencial;
- boas resistência mecânica e aderência ao metal.

2.2.2 CORROSÃO POR PITE

É uma forma de corrosão localizada que se processa em pontos ou em pequenas áreas da superfície produzindo pites, cavidades com fundo anguloso e de profundidade, em geral, maior que o diâmetro (GENTIL, 2012). É uma corrosão muito comum em materiais que formam camadas passivas (PARDAL et al., 2013). A formação dos pites se inicia em pontos de fragilidade da película como em inclusões, arranhões, deslocamentos, contornos de grãos, sulfetos, etc. Nas regiões que o filme é danificado o metal desprotegido fica exposto à solução corrosiva e caso a solução local não propicie as condições necessárias para a restauração do filme passivo, a corrosão continua e resulta no pite (PARDAL et al., 2013; BATISTA, 2002). Na Figura 6, é mostrada uma micrografia obtida por MEV de um pite formado em um aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio.

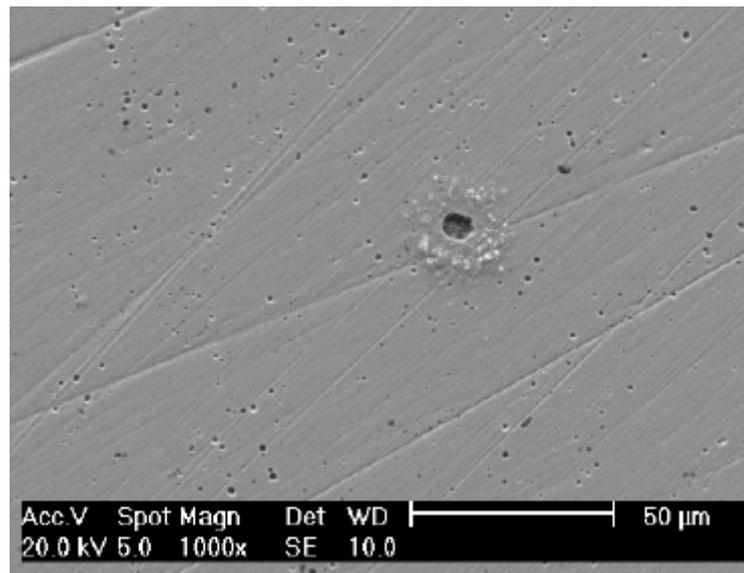


Figura 6 - Micrografia de um pite formado em um aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio.

Fonte: Adaptado de Terada (2008)

Para o aparecimento do pite é necessária a presença de certos ânions agressivos no meio, com uma concentração superior a um dado limite mínimo, sendo as soluções de cloreto (Cl⁻) as mais comuns a provocarem esta corrosão (NASCIMENTO, 2005). O ataque, quando iniciado, progride principalmente em profundidade, podendo ocasionar orifícios que atravessam todo o metal (CHIAVERINI, 2005). Sua formação também está associada a condições de líquidos estagnados, já que áreas de estagnação do meio corrosivo favorecem a presença de depósitos e a permanência de soluções em frestas. Frequentemente o aumento da

velocidade do fluxo decresce o ataque por pite, uma vez que diminui a possibilidade de áreas de estagnação ou deposição. Além destes, tem-se outros fatores que influenciam a corrosão por pite, como o trabalho a frio que aumenta o ataque assim como superfícies grosseiras (NASCIMENTO, 2005; GENTIL, 2012).

A formação dos pites se dá por nucleação e crescimento do mesmo, o qual produz condições para a sua propagação (PIERETTI, 2012). Tomando-se o aço em presença de água aerada contendo cloreto o processo autocatalítico pode ser assim explicado (GENTIL, 2012): na área anódica, dentro do pite, ocorre a oxidação do aço com formação dos íons Fe^{2+} , Cr^{2+} e Ni^{2+}



resultando em um aumento das cargas positivas e ocasionando a migração, para dentro do pite, de íons cloreto pois estes possuem maior mobilidade do que os íons OH^- , para manter o equilíbrio de cargas, com o conseqüente aumento da concentração do sal, $FeCl_2$. Este sal se hidrolisa e resulta na formação de ácido clorídrico, HCl ($H^+ + Cl^-$)



com o aumento da concentração de íons H^+ há uma queda no pH, acelerando a corrosão, pois tem-se o ataque do material pelo HCl formado



formando novamente $FeCl_2$, que sofrerá hidrólise e manterá a continuidade do processo corrosivo;

como a solubilidade do oxigênio é praticamente nula em soluções aquosas concentradas de sais, não se tem no interior do pite a redução do oxigênio segundo a reação



e sim a reação



Pode-se verificar a suscetibilidade a corrosão por pite por meio de ensaios eletroquímicos. Dentre as técnicas empregadas incluem-se: teste potencioestáticos, potenciodinâmicos, técnicas de polarização galvanostática, técnicas de potencial constante, polarização cíclica (LIMA, 2007).

Os elementos apresentados na fórmula da Equação 8 agem a favor da resistência à corrosão por pites dos AID e AISD. Esta equação é conhecida como número de resistência equivalente à corrosão por pite, PREN (Pitting Resistance Equivalent Number), ou resistência equivalente à corrosão por pite, PRE (Pitting Resistance Equivalent). A Equação 8 é

normalmente a mais empregada para o cálculo de desempenho do material, porém pode tomar outras formas, como no caso da introdução do tungstênio (W) (PARDAL et al., 2013).

$$PRE_N = \%Cr + 3,3 \cdot (\%Mo) + 16 \cdot (\%N) \quad (8)$$

2.2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Dentre os diversos métodos de estudo da corrosão eletroquímica, a polarização é fundamental. O método consiste em realizar uma eletrólise, no qual se empregam, o metal (eletrodo) e o meio (eletrólito) cuja interação se deseja analisar. O experimento pode ser regido a potenciais de eletrodo controlados (potenciocinético ou potenciodinâmico), mede-se os valores de corrente em função do potencial aplicado, ou então à corrente de eletrólise controlada (galvanocinética ou galvanostática), no qual mede-se os valores de potencial em função da corrente. Por fim, com a representação gráfica destes valores obtêm-se a curva de polarização (GENTIL, 2012).

Estes ensaios necessitam de uma célula eletroquímica e um potenciostato/galvanostato (LIMA, 2007).

Uma montagem clássica da célula eletroquímica é a chamada célula a três eletrodos, que é composta de um eletrodo de trabalho (material a ser analisado), um eletrodo de referência e um contra eletrodo ou eletrodo auxiliar. O potencial é medido na interface metal-solução, a fim de que se suprima a contribuição ôhmica da solução. Consegue-se minimizar a queda ôhmica pela medição em um ponto muito próximo à superfície do eletrodo de trabalho, através do emprego de um capilar de Luggin (GENTIL, 2012).

Os ensaios de polarização são controlados pelos potenciostatos/galvanostatos. Com o potenciostato varia-se o potencial em função do tempo e lê-se a resposta em corrente do sistema. Já no galvanostato, ao contrário, varia-se a corrente e registra-se a resposta em potencial do sistema. Os instrumentos são basicamente uma fonte de tensão estabilizada à qual esta acoplada um amperímetro e um voltímetro de alta impedância, como pode ser observado na Figura 7 (GENTIL, 2012).

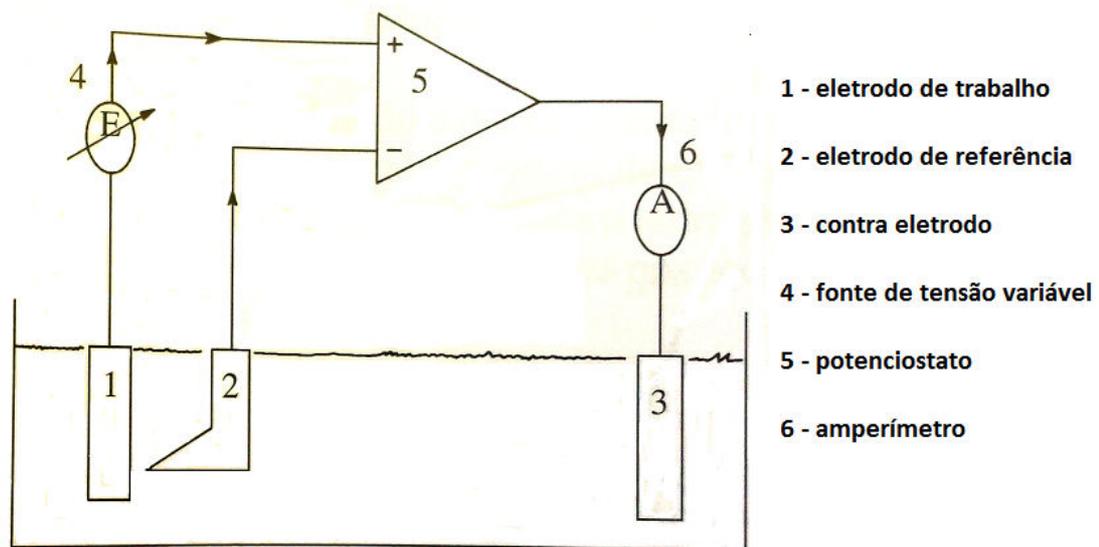


Figura 7 - Esquema de um potenciostato. Fonte: Adaptado de Gentil (2012)

2.2.3.1 POLARIZAÇÃO POTENCIODINAMICA

A Figura 8 ilustra uma curva de polarização esquemática de um aço inoxidável, onde visualiza-se duas regiões, denominadas catódica e anódica, com esta última subdividida em três regiões: ativa, passiva e transpassiva. Na região catódica, a taxa de dissolução de metal é baixa, por causa do prevaletimento de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$). À medida que o potencial é aumentado chega-se ao potencial de corrosão, no qual a taxa do processo de oxidação é exatamente igual a do processo de redução, e com o prosseguimento do aumento de potencial há reversão de corrente, a partir da qual inicia-se o trecho anódico da curva de polarização (MAGNABOSCO, 2001; LIMA, 2007).

Na região ativa há a corrosão natural do metal, a densidade de corrente cresce rapidamente com o aumento do potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. A densidade de corrente aumenta até um valor máximo de corrente, correspondente ao potencial de passivação (E_{pp}), a partir do qual se observa uma queda abrupta da densidade de corrente até um valor mínimo, conhecido como densidade de corrente passiva (i_{pass}), permanecendo nesse valor por uma ampla faixa de potenciais. Este comportamento é normalmente devido a formação de uma camada de óxido que se estabiliza na superfície do metal, fazendo com que a corrosão seja muito lenta (ARAÚJO, 1999; MAGNABOSCO, 2001; MARTINS, 2006; LIMA, 2007; HIGA, 2011). Na Figura 9 é apresentada uma variação da Figura 8, na qual o metal já se encontra no estado passivo desde o potencial de corrosão (GENTIL, 1994).

Em potenciais mais elevados, acima da faixa do potencial passivo, acontece um novo aumento acentuado da corrente. Comportamento que pode ser devido a três fenômenos diferentes (MARTINS, 2006):

- 1) Liberação de oxigênio devido à eletrólise da água, quando o potencial de evolução de oxigênio (E_{O_2}) é atingido. A situação física do filme passivo é de baixa resistividade elétrica, e a superfície metálica intacta comporta-se como um eletrodo inerte.
- 2) Decomposição eletroquímica do filme passivo, quando o potencial de transpassivação (E_T) é atingido. Como quando os aços inoxidáveis em geral, são passivados na presença de ácido sulfúrico e a camada protetora de Cr_2O_3 transforma-se em Cr_2O_7 com a transpassivação.
- 3) Quebras pontuais do filme passivo, quando o potencial eletroquímico atinge o valor do potencial de pite. Aços inoxidáveis, ligas de alumínio e de cromo são susceptíveis à corrosão por pite em ambientes contendo íons da família dos halogênios.

Para o estudo da corrosão por pite, comumente utiliza-se a polarização potenciodinâmica cíclica em soluções contendo íons cloreto. Na polarização potenciodinâmica há a varredura contínua, a uma taxa constante, do potencial a partir do potencial de corrosão ou em potenciais menores onde predominam as reações catódicas. O potencial é aumentado até que se atinja uma dada densidade de corrente, a partir da qual há a inversão no sentido da varredura (MAGNABOSCO, 2001; LIMA, 2007).

A Figura 10 apresenta alguns parâmetros importantes obtidos na polarização potenciodinâmica cíclica. Em potenciais acima do potencial de pite (E_{pite}), inicia-se a formação e crescimento dos pites e conseqüentemente a densidade de corrente aumenta rapidamente. Já o potencial de proteção ou repassivação, tem uma divergência do ponto no qual deve ser adotado, sendo tomado no ponto em que a curva descendente cruza a curva original (E_{prot1}) ou no ponto em que ocorre a reversão da corrente para valores catódicos (E_{prot2}), abaixo destes potenciais não há possibilidade de quebra do filme passivo ou deste não ser regenerado (MAGNABOSCO, 2001; MARTINS, 2006).

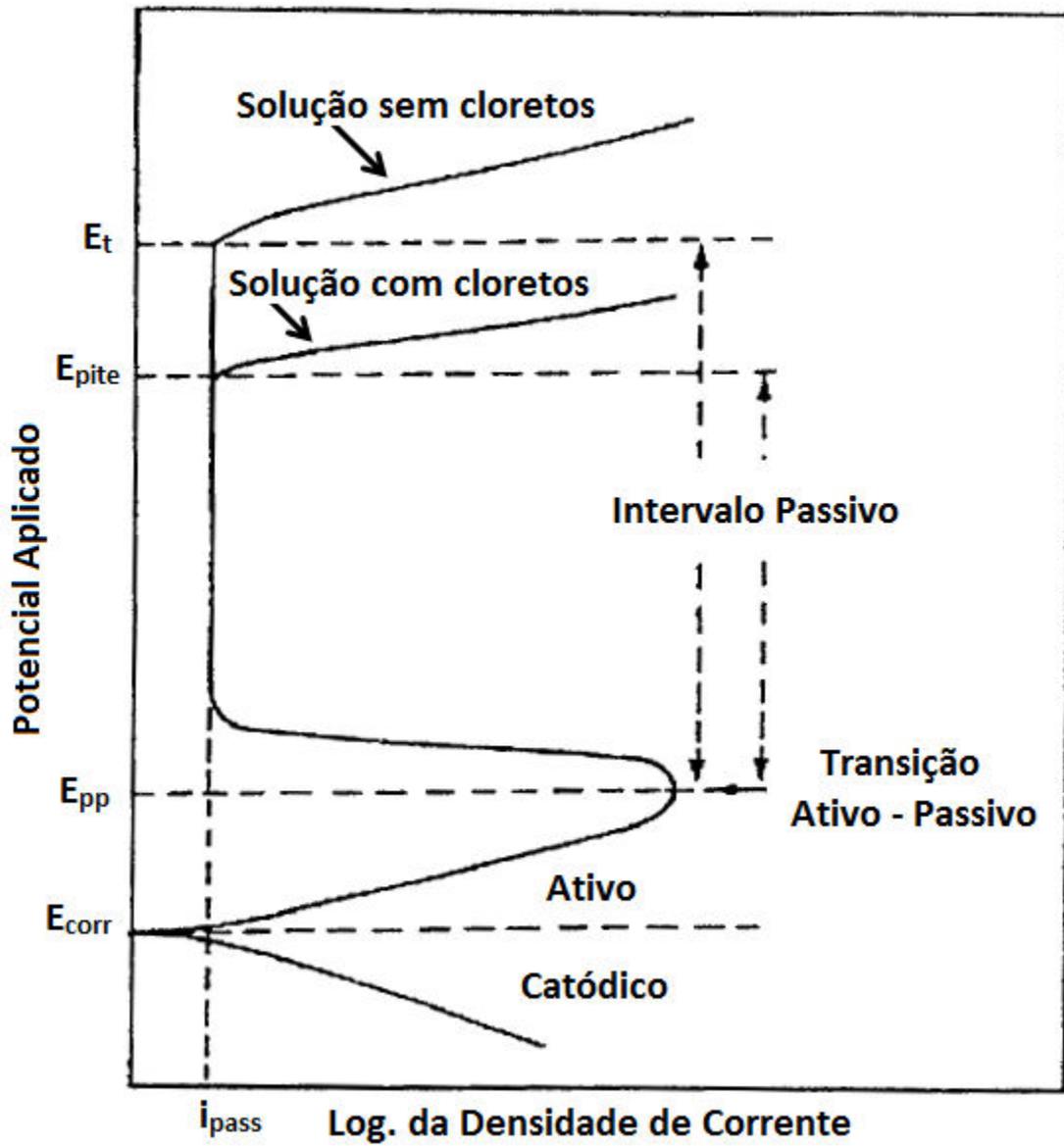


Figura 8 - Curva de polarização esquemática de um aço inoxidável. Fonte: Adaptado de Sedriks (1996)

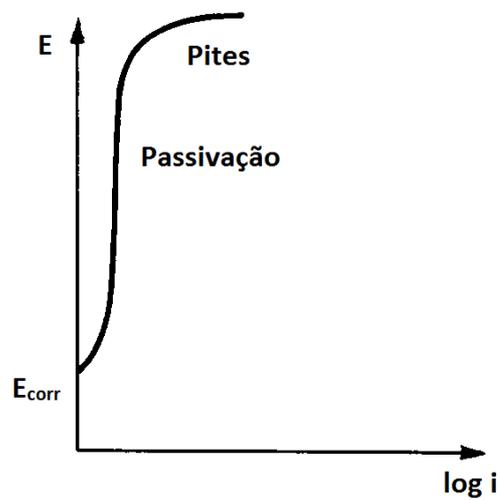
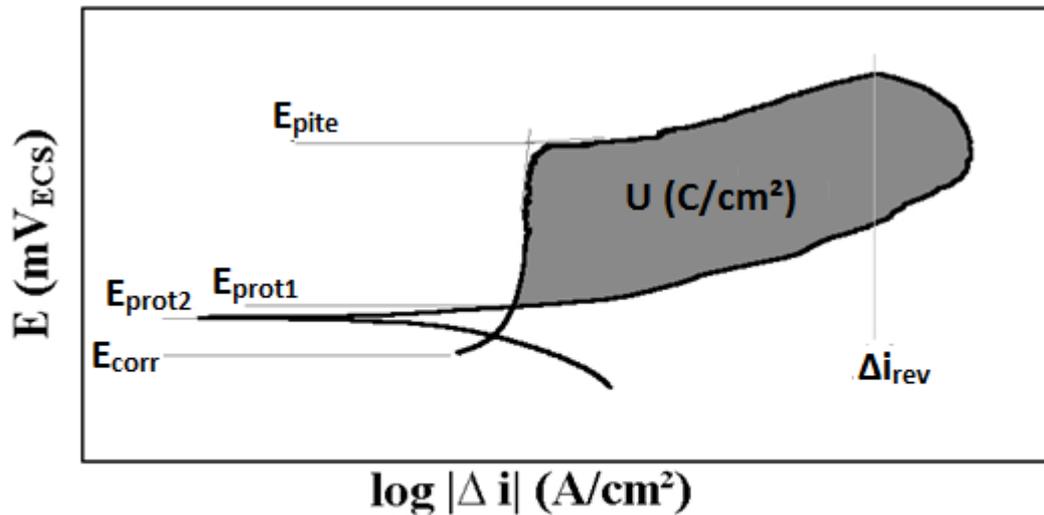


Figura 9 - Curva de polarização esquemática. Fonte: Adaptado de Gentil (1994)



E_{pite} - Potencial de pite

E_{corr} - Potencial de corrosão

$E_{\text{prot1}}, E_{\text{prot2}}$ - Potencial de proteção Δi_{rev} - Densidade de corrente de reversão

U - Trabalho elétrico para a repassivação

Figura 10- Esquema de curva de polarização cíclica. Fonte: Adaptado de Magnabosco (2001)

Entre a reversão do sentido de varredura e E_{prot1} acontece a repassivação dos pites formados, logo, a área destacada representa o trabalho elétrico (U) para a repassivação. Portanto, quanto maior for a área do laço sob a curva mais susceptível ao pite será o material (MAGNABOSCO, 2001; MARTINS, 2006).

Segundo Araújo (1999), da Figura 10 temos que quanto maior o intervalo entre E_{pite} e E_{corr} maior será a resistência à formação do pite e, se o potencial de proteção for maior que o de corrosão, o metal apresentará uma tendência à repassivação de sua camada passiva, sendo que quanto maior for a diferença entre os potenciais mais facilmente se dará a repassivação. Entretanto, se o potencial de proteção for menor que o de corrosão, o metal continuará no estado ativo e os pites formados prosseguirão crescendo.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foi utilizado o aço inoxidável super duplex designado pela Unified Numbering System (UNS) como UNS S32520. O material foi recebido na forma de chapa com uma espessura de 5,4mm e a sua composição química é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 -Composição química (% em peso) do aço.

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	N	Cu	O
0,024	0,295	0,867	0,0004	0,0464	24,90	6,50	4,04	0,218	1,399	0,005

3.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Posteriormente foram realizados tratamentos térmicos de solubilização a 1250°C e 1050°C, com 6 amostras em cada temperatura. As amostras foram solubilizadas em um forno elétrico da marca Nabertherm, modelo HT 04/17, no Laboratório de Metalurgia e Materiais (LMM) da UNIFEI, durante trinta minutos e então resfriadas em água.

Quatro amostras de cada temperatura de solubilização foram também envelhecidas em um forno elétrico da marca EDG Equipamentos tipo mufla, modelo 3000, no LMM a (850 ±2)°C por 5 e 10 minutos, duas amostras para cada tempo, e em seguida resfriadas ao ar.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras, como recebida e tratadas termicamente, foram embutidas com resina termofixa de cura a quente (baquelite), lixadas sequencialmente com lixas de granulometrias de 180 até 1200 e em seguida polidas com alumina de 0,05 micra para sua caracterização microestrutural.

3.2.2 MICRODUREZA VICKERS

Após a preparação metalográfica foram realizados ensaios de microdureza Vickers em um Microdurômetro HV-1000 da marca Digimess, com carga de 0,5kgf (4,9N) e tempo de impressão de 10 segundos, executando-se 10 medições em cada amostra.

3.2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a revelação da microestrutura, após à preparação metalográfica, as amostras foram atacadas com o reagente Behara modificado, cuja composição foi 80 ml de água destilada e deionizada, 20 ml de ácido clorídrico, 1g de metabissulfito de potássio. A essa solução de estoque foram adicionados 2g de bifluoreto de amônio. O tempo de ataque durou de 30 segundos a 2 minutos e em seguida as amostras foram lavadas com água e álcool etílico e secadas em ar quente. O reagente Behara revela as fases ferrita e austenita, mas a fase sigma não é atacada.

Já para a fase sigma as amostras, em seguida à preparação metalográfica, foram atacadas eletroliticamente em uma tensão de 5 V em soluções de 10% de ácido oxálico, por aproximadamente 20 segundos, e 10% de hidróxido de potássio (KOH), entre 20 e 40 segundos. Após o ataque as amostras foram lavadas com água e álcool etílico e secadas em ar quente.

As amostras foram então observadas em um microscópio óptico Zeiss Jen Vert e em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Hitachi, modelo TM 3000.

A composição química das fases foi analisada através de um espectrômetro de energia dispersiva de elétrons (EDS) acoplado a um MEV da marca Shimadzu, modelo SS-550. Já a medição da fração volumétrica da fase sigma foi realizada pela análise em microscópio óptico com o auxílio do software AnalySIS Five.

3.2.4 FERRITOSCOPIA

As medições da fração volumétrica da ferrita, fase ferromagnética, foram realizadas por meio de um ferritoscópio da marca Fischer, modelo MP30, com as amostras lixadas com lixas de granulometria 1200. Foram feitas dez medições ao longo da superfície de cada amostra com o ferritoscópio, calibrado com o auxílio de padrões, possuindo como limite de detecção 0,1% de ferrita.

3.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras também foram analisadas por difração de raios X para a identificação das fases presentes. A análise foi realizada com um difratômetro X-PERT Pro modelo PW3050/60 operando com radiação de cobre, com corrente de 30mA, tensão aplicada de 35kV e passo de varredura angular de $0,0262606^\circ/\text{s}$, compreendendo uma faixa de ângulo de varredura (2θ) entre 35° e 110° .

3.2.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica foram conduzidos em uma célula eletroquímica típica de três eletrodos, com o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl. Os eletrodos de trabalho foram embutidos em resina epóxi, com um fio de latão proporcionando o contato elétrico.

Antes de cada ensaio as amostras eram lixadas com lixas de 400 e 600 grana, lavadas, colocadas em banho de ultrassom com água e detergente, secas com álcool etílico absoluto e

jato de ar quente e em sequência colocadas na célula eletroquímica onde ficavam imersas na solução, naturalmente aerada, entre 55 a 60 minutos antes do início do ensaio.

As soluções foram preparadas conforme a norma ASTM G61 (2009), com a concentração de 3,56% (em peso) de cloreto de sódio, dissolvendo 34g de NaCl em 920mL de água destilada. Como a salinidade dos mares apresentam diferentes concentrações, assim como também variam com a profundidade, decidiu-se analisar a mudança no comportamento da curva de polarização das amostras como-recebida e solubilizadas a 1250°C em uma solução de 5% (em peso) de NaCl, naturalmente aerada.

Para a realização dos ensaios utilizou-se um potenciostato/galvanostato da marca Autolab, modelo PGSTAT 128N, com a interface através do software NOVA 1.8.

Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente com uma taxa de varredura de 1 mV/s e com um potencial fixado de -0,100 V para seu início e término.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

As Figuras 11, 12, 13 e 14 apresentam as micrografias e os difratogramas das amostras como recebida e solubilizada a 1050°C e 1250°C. Percebe-se somente a presença das fases ferrita e austenita nestas amostras e que as morfologias dos grãos do material como recebido evoluem de um formato alongado, devido a laminação, para um formato equiaxial ou celular nas amostras solubilizadas.

Pode-se observar também pelas micrografias que o aumento da temperatura de solubilização leva a um aumento da fração volumétrica da ferrita, o que converge com os resultados encontrados através da ferritoscopia e apresentados na Tabela 3.

Para as amostras envelhecidas a 850°C por 5 e 10 minutos, com as micrografias apresentadas nas Figuras 15 e 16, além das fases ferrita e austenita observamos também o surgimento da fase sigma. Observa-se a precipitação da fase sigma principalmente nos contornos de grão α/α e nas interfaces α/γ e a precipitação de austenita secundária (γ_2) na forma de agulhas intragranulares no grão de fase ferrita. Estas fases também são observadas nos difratogramas apresentados nas Figuras 17, 18, 19 e 20, porém nota-se uma dificuldade na detecção da fase sigma, o que é devido a proximidade dos picos de fase sigma aos de maior intensidade que acabam por ocultá-los. Silva et al. (2008) também encontraram a presença de picos de fases sigma dentro de um pico maior.

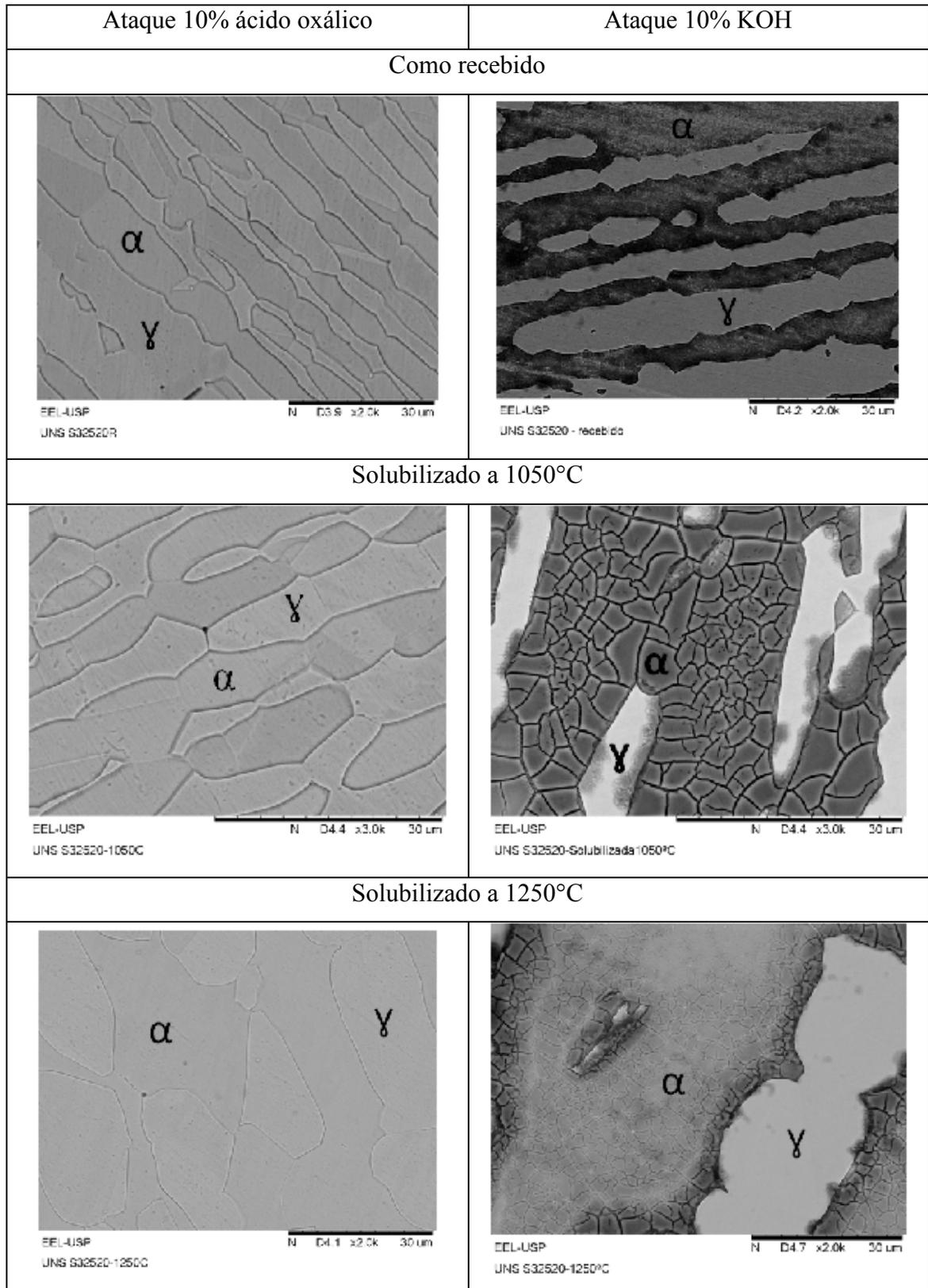


Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras solubilizadas e como recebida.

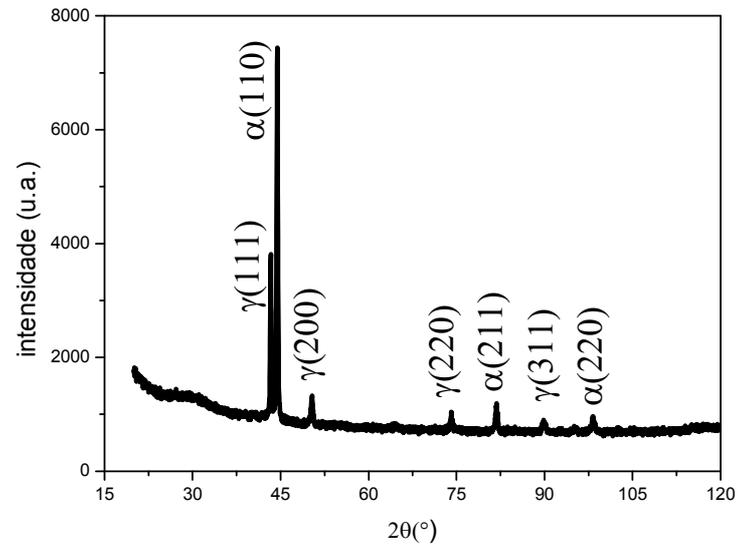


Figura 12 - Difratoograma da amostra como recebida.

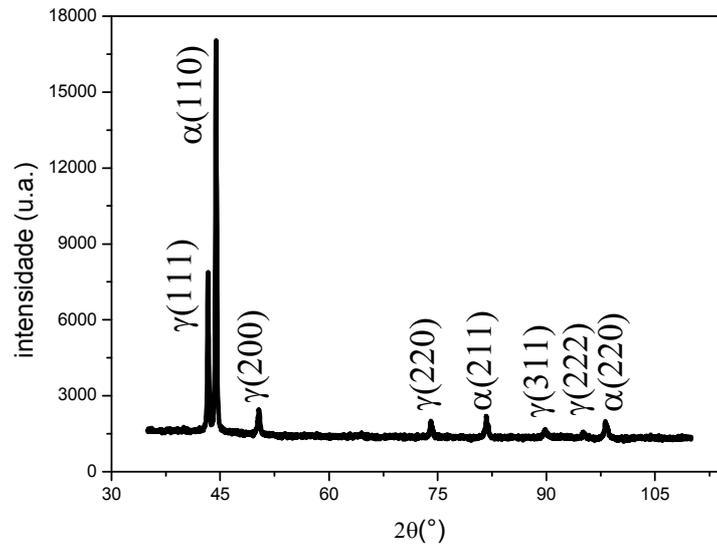


Figura 13 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1050°C.

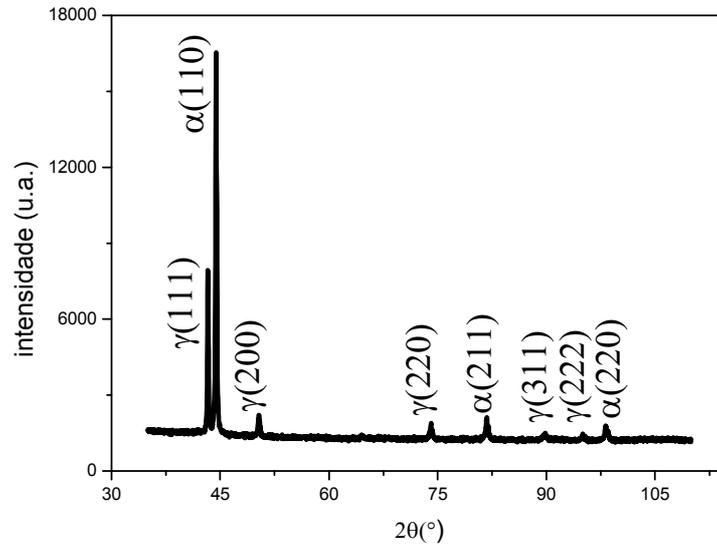


Figura 14 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1250°C.

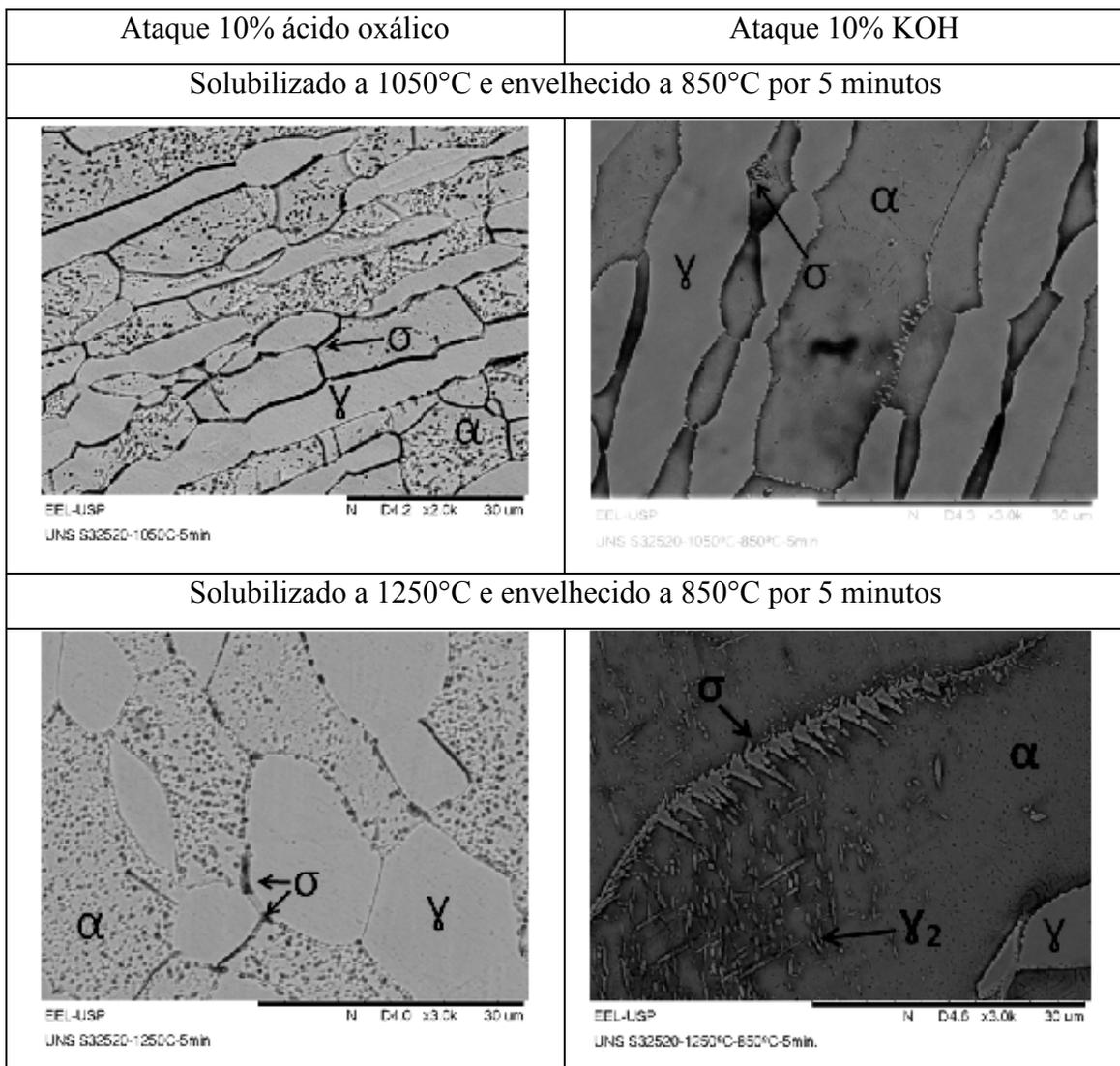


Figura 15 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras envelhecidas por 5 minutos.

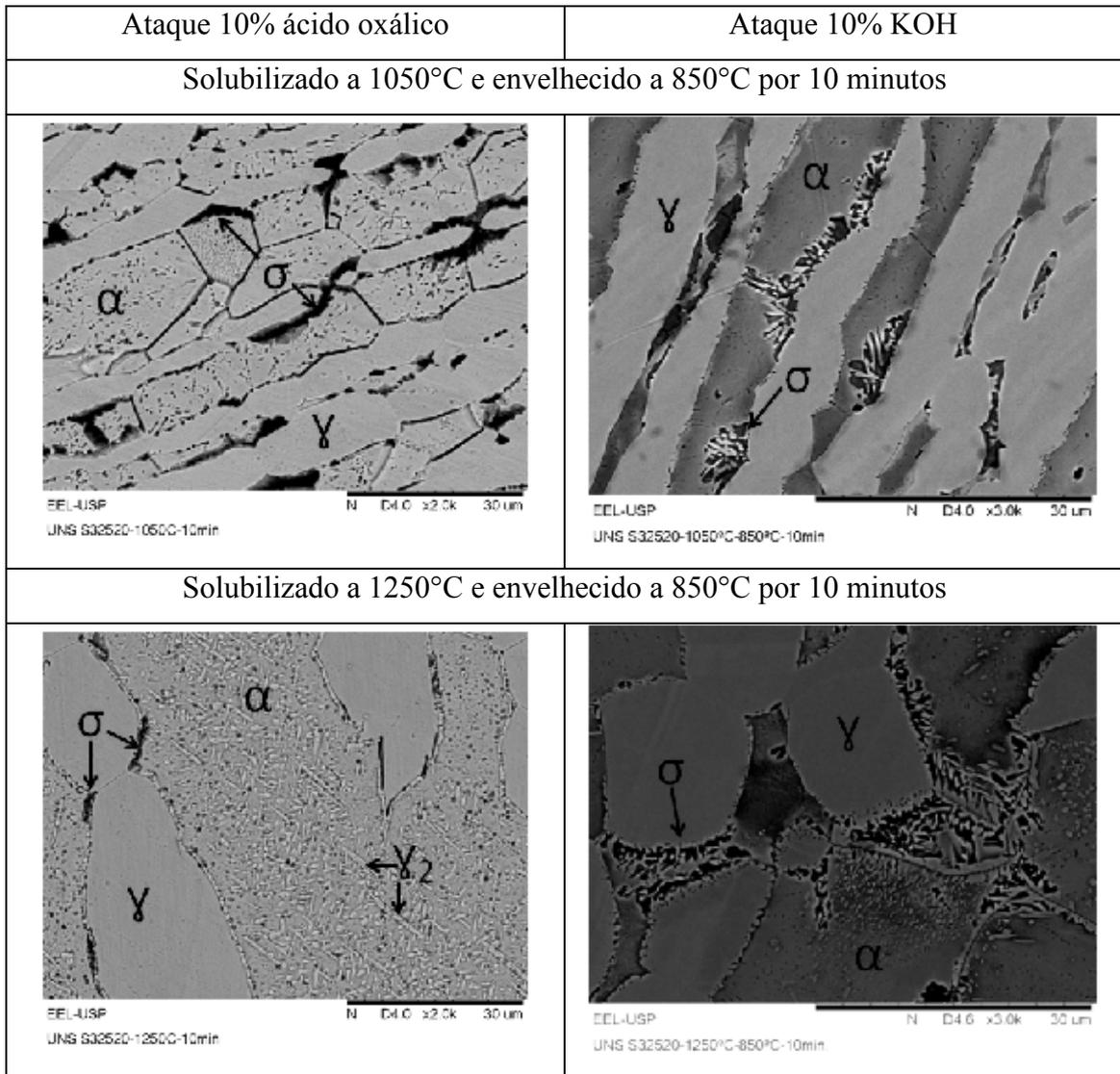


Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras envelhecidas por 10 minutos.

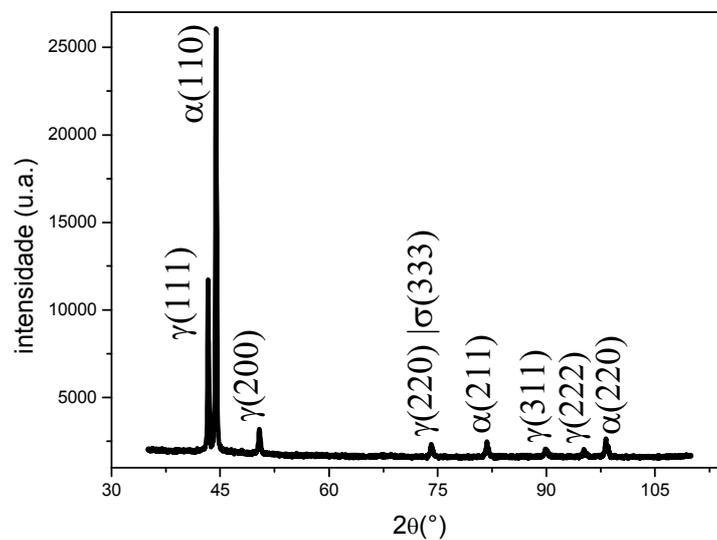


Figura 17 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida por 5 minutos.

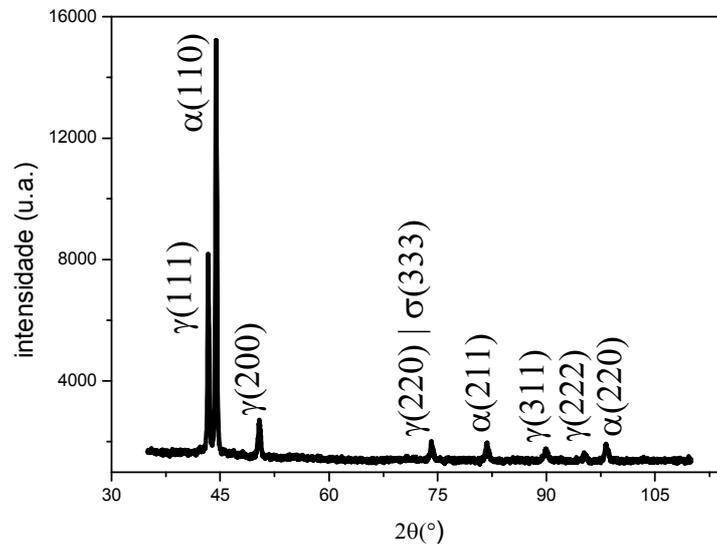


Figura 18 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida por 10 minutos.

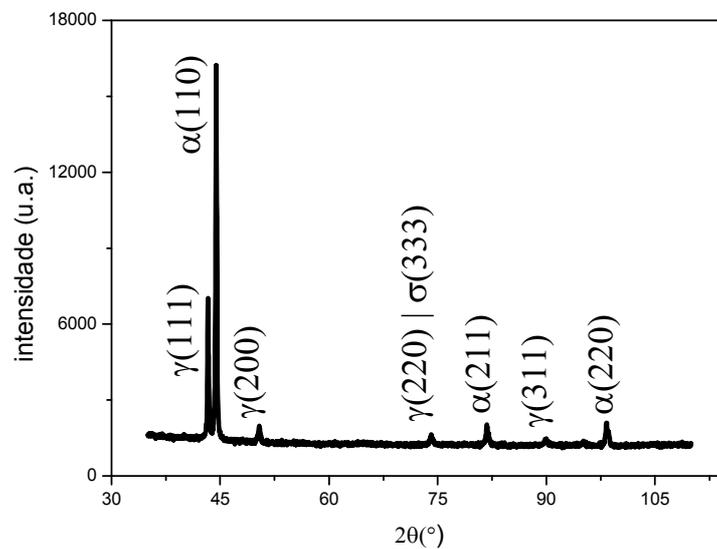


Figura 19 - Difratoograma da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 5 minutos.

As composições químicas das amostras medidas por EDS são apresentadas na Tabela 2. Logicamente a fase ferrítica é mais rica nos seus elementos estabilizadores, cromo e molibdênio, assim como a austenita no seu, níquel. É importante notar que apesar do aumento da fração volumétrica da ferrita verificada nas micrografias, este não é acompanhado por um

aumento na quantidade de cromo, deste modo há uma diminuição da concentração de cromo na ferrita.

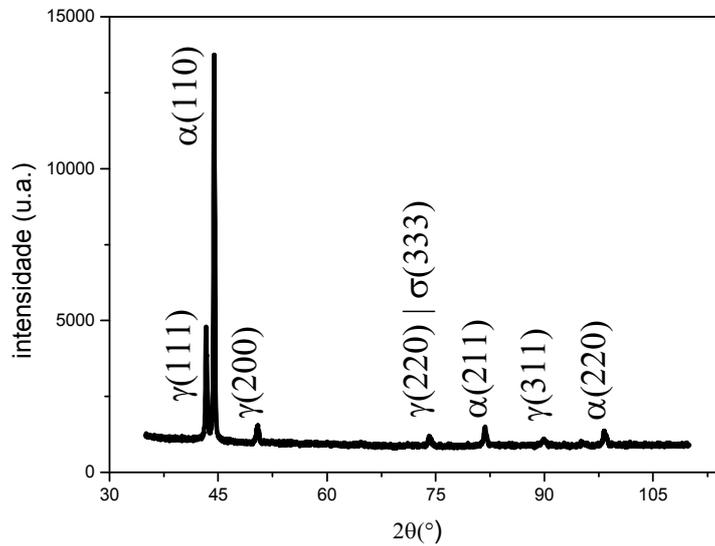


Figura 20 - Difratograma da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 10 minutos.

Tabela 2 - Composição química (% massa) das amostras.

Condição	Fases	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	Fe
Como recebido	α	28,364	5,335	5,713	2,077	0,880	58,511
	γ	25,622	3,876	7,652	2,262	0,872	60,588
1050°C	α	29,383	4,217	5,990	2,456	0,692	57,954
	γ	25,710	3,285	8,359	2,358	0,658	60,288
1050°C - 5 min	α	26,627	4,972	5,488	1,365	1,184	60,364
	γ	24,490	3,415	7,501	3,202	1,256	60,136
1050°C - 10 min	α	26,513	4,759	5,683	2,814	0,896	60,231
	γ	24,467	3,606	9,975	2,555	0,643	59,397
1250°C	α	26,151	4,512	4,620	2,657	1,033	61,027
	γ	24,441	3,558	7,119	3,250	0,945	61,632
1250°C - 5 min	α	27,317	5,144	5,880	1,507	1,413	58,739
	γ	25,372	3,292	7,517	1,711	0,916	61,192
1250°C - 10 min	α	27,153	4,825	5,635	2,419	0,879	60,022
	γ	23,998	3,994	7,599	0,516	0,804	63,684

4.2 FERRITOSCOPIA

Os resultados da fração volumétrica de ferrita obtidos por meio da ferritoscopia são apresentados na Tabela 3 e na Figura 21. Como esperado há um aumento da fração volumétrica da ferrita com o aumento da temperatura de solubilização. Nota-se também o decréscimo nos teores de ferrita com o tempo de envelhecimento, indicando a precipitação de fases deletérias a partir da ferrita e as quais foram verificadas nas micrografias das amostras.

Tabela 3 - Fração volumétrica de ferrita em %.

Tempo de envelhecimento (minutos)	Como recebido	Temperatura de solubilização	
		1050°C	1250°C
0	51,28 ± 0,54	47,44 ± 0,50	55,12 ± 0,75
5		39,94 ± 0,52	47,52 ± 0,87
10		29,64 ± 0,22	41,0 ± 1,1

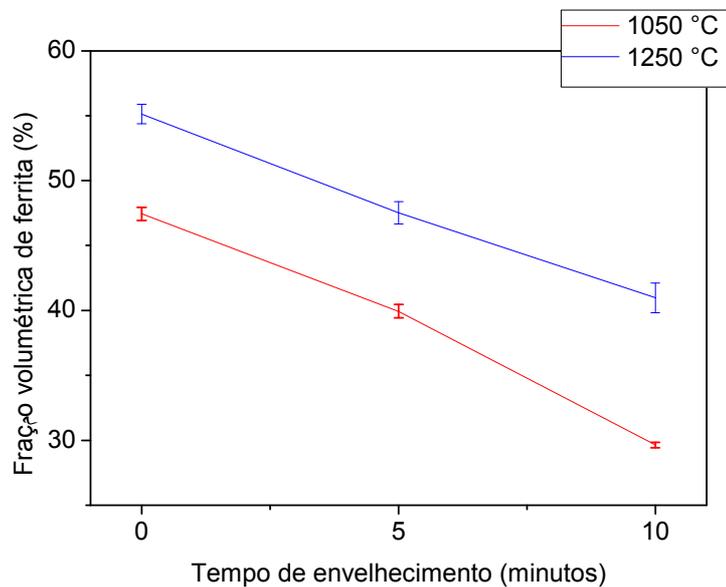


Figura 21 - Variação da fração volumétrica em função do tempo de envelhecimento.

Lai, Wong e Li (1995) estudando um AID, constataram este aumento da fração volumétrica de ferrita com o aumento da temperatura de solubilização e que como foi observado nas micrografias seus grãos crescem e tendem ao formato equiaxial. Nilsson (1992) também observa que uma alta temperatura de solubilização tende a aumentar a fração volumétrica da ferrita e, conseqüentemente, dilui seus elementos formadores, o que suprime a

formação de fase sigma. Essa atenuação da precipitação da fase sigma é verificada nos dados apresentados na Tabela 5, porém conforme salientado por Lai, Wong e Li (1995) apesar de o incremento da temperatura de solubilização aumentar o tempo para a transformação $\alpha \rightarrow \gamma_2 + \sigma$ ele também aumenta a probabilidade da formação da γ_2 intragranular, a qual foi encontrada nas amostras solubilizadas a 1250°C e envelhecidas a 850°C.

4.3 ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA

A Tabela 4 abaixo, mostra os valores da fração volumétrica da fase ferrita e da fase austenita das amostras como recebido e solubilizadas nas temperaturas de 1050°C e 1250°C. Nota-se que como já verificado anteriormente, há uma aumento da fração volumétrica da ferrita conforme a temperatura de solubilização aumenta.

Tabela 4 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita.

Fase	Como recebido	1050°C	1250°C
Ferrita	59,8 ± 2,9	64,5 ± 5,8	68,0 ± 5,9
Austenita	39,9 ± 2,9	35,5 ± 5,8	32,0 ± 5,9

Na Tabela 5 são apresentadas as frações volumétricas da ferrita e das fases secundárias das amostras envelhecidas. Verifica-se o aumento das precipitações das fases secundárias com o tempo de envelhecimento e que há um brando aumento das frações volumétricas das fases secundárias nas amostras que foram solubilizadas a 1050°C, porém é importante salientar que na condição solubilizada a 1250°C houve também a precipitação de austenita secundária e portanto a diferença de precipitação da fase sigma é maior.

Tabela 5 - Fração volumétrica da fases ferrita e secundárias.

Condição	Ferrita	Fases secundárias
1050°C - 5 minutos	51,0 ± 3,6	11,7 ± 1,8
1050°C - 10 minutos	44,8 ± 5,1	12,6 ± 2,8
1250°C - 5 minutos	55,9 ± 6,3	8,6 ± 2,8
1250°C - 10 minutos	47,2 ± 9,6	10,2 ± 2,3

4.4 MICRODUREZA

Os valores de microdureza Vickers medidos nas amostras solubilizadas e como recebido são apresentados na Tabela 6. Assim como observado por Ribeiro e Santos (2009) nota-se que a temperatura de solubilização não exerceu grande influência na dureza, porém como eles também observam há um pequeno aumento da microdureza em função da temperatura o que eles sugerem ser efeito de solução sólida, devido a melhora da solubilidade do nitrogênio pelo aumento da temperatura de solubilização.

Tabela 6 - Valores da microdureza Vickers.

Tempo de envelhecimento (minutos)	Como recebido	Temperatura de solubilização	
		1050°C	1250°C
0	280,5 ± 5,0	289,3 ± 5,8	312 ± 18
5		279,1 ± 6,1	284,3 ± 7,9
10		292,3 ± 7,2	284,0 ± 7,4

Quanto as amostras envelhecidas assim como foi exposto por Nilsson et al. (2000), Pardal et al. (2009) e Tavares et al. (2006) não há aumento da dureza devido a precipitação de fases secundárias nos estágios iniciais de formação e, além disso, como também é ressaltado por Pardal et al. há até pequenas quedas na dureza.

Conforme Fontes (2009), o cromo além de ser um elemento essencial para a propriedade inoxidável do aço, endurece a ferrita e a austenita por solução sólida, enquanto o molibdênio além de aumentar a resistência à corrosão por pite e em frestas, também é utilizado para melhorar a dureza do aço. Assim, uma possível explicação para a discreta diminuição na dureza apresentada pelas amostras envelhecidas reside no fato de que os elementos que compõem a fase sigma também influenciam na dureza da ferrita. Apesar de sua elevada dureza a precipitação de fase sigma nos estágios iniciais não suprimiram a perda provocada na ferrita, exceto para a amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida por 10 minutos, a qual apresentou a maior quantidade de fase sigma.

4.5 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Na Tabela 7 é apresentado os valores obtidos através dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica das amostras estudadas em solução de 3,56% de NaCl.

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 3,56% de NaCl.

Condição	Ecorr (mV)	Icorr (pA/cm ²)	Epite (V)	Ipite (μA/cm ²)
CR	177,393	16,43	1,309	41,0792
1250°C	127,918	30,1382	1,35231	24,6514
1250°C - 5minutos	61,746	43,249	1,28993	255,472
1250°C - 10minutos	124,69	5,97028	1,26736	192,685
1050°C	65,72	27,3513	1,29908	19,847
1050°C - 5minutos	114,759	26,144	1,28382	215,365
1050°C - 10minutos	112,893	9,8954	1,18703	58,764

Pela Tabela 7 e as Figuras 22, 23 e 24 vemos que dentre as amostras como recebida e solubilizadas a de maior potencial de pite é a amostra solubilizada a 1250°C, o que era esperado, uma vez que com o aumento do tamanho dos grãos diminui a quantidade de contornos de grãos, os quais como já foi citado são regiões preferenciais de nucleação dos pites. Nota-se ainda que essas amostras apresentam elevado potencial de proteção e, conseqüentemente, pequeno trabalho para a repassivação dos pites formados. Apresentam, portanto, baixa susceptibilidade à corrosão por pite nas condições estudadas.

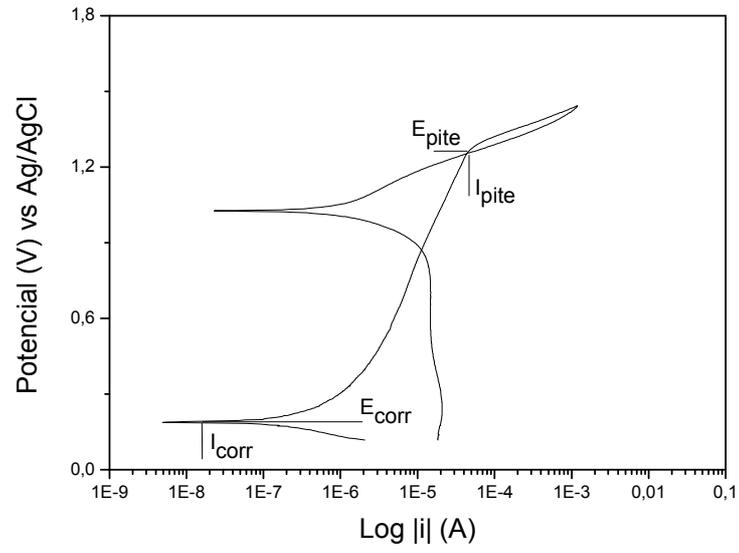


Figura 22 - Curva de polarização da amostra como recebida.

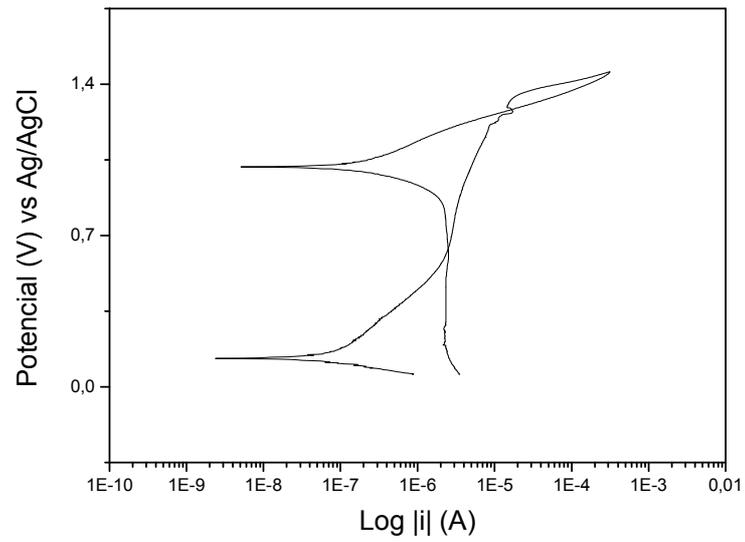


Figura 23 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1050°C.

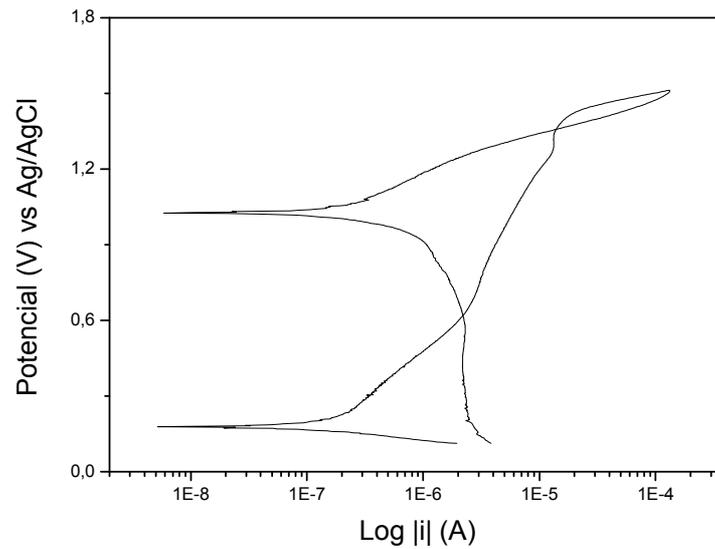


Figura 24 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C.

Na comparação das amostras envelhecidas, Figuras 25 a 28, com as solubilizadas, destaca-se as discretas variações dos potenciais de pite. Naturalmente, a maior queda do potencial de pite se deu para a amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida por 10 minutos que apresentou a maior quantidade de fase sigma e, portanto, consome uma maior quantidade de cromo e molibdênio. O intervalo entre o potencial de corrosão e pite também sofre discretas quedas com o aumento do tempo de envelhecimento, devido ao aumento da quantidade de fase sigma. Ao contrário do potencial de pite, o potencial de proteção sofre uma clara queda em seu valor e o trabalho para a repassivação dos pites um notável aumento. O acréscimo do tempo de envelhecimento aumenta essas perdas, as quais são notadas pelo aumento da área do laço sob a curva. Conforme também é observado por Magnabosco (2001), as amostras com precipitações de sigma e fases a esta associadas reduzem os potenciais de proteção em comparação com as amostras solubilizadas, demonstrando o efeito prejudicial destas na resistência à corrosão por pite.

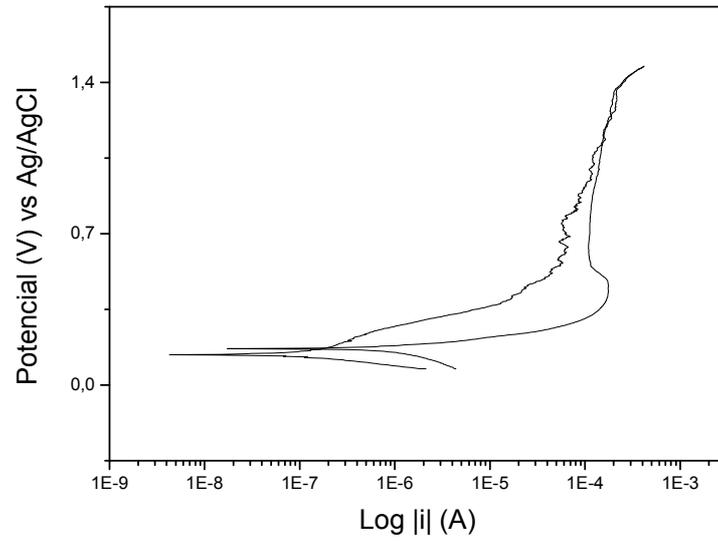


Figura 25 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida por 5 minutos.

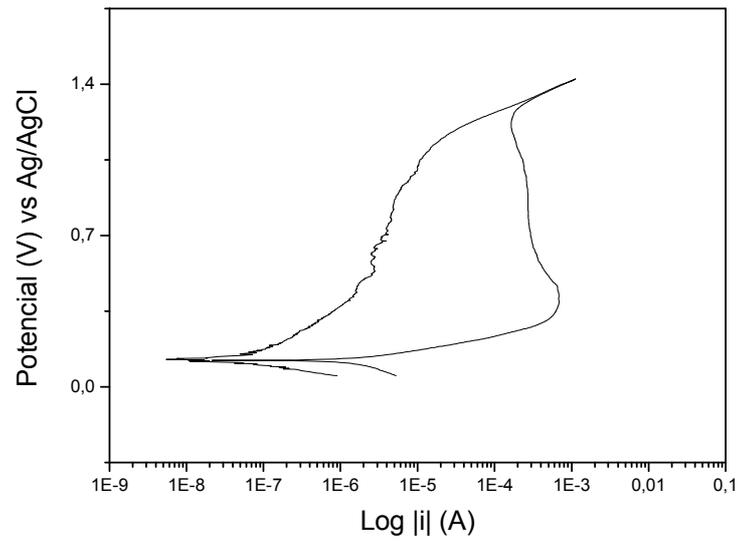


Figura 26 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida por 10 minutos.

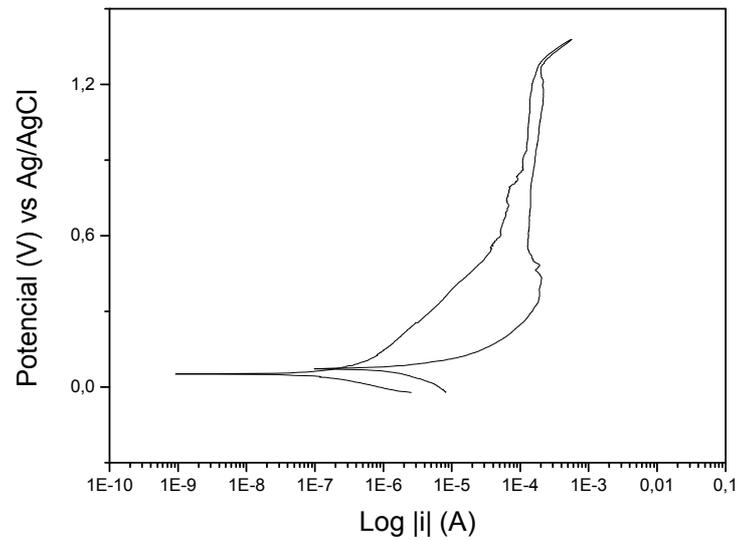


Figura 27 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 5 minutos.

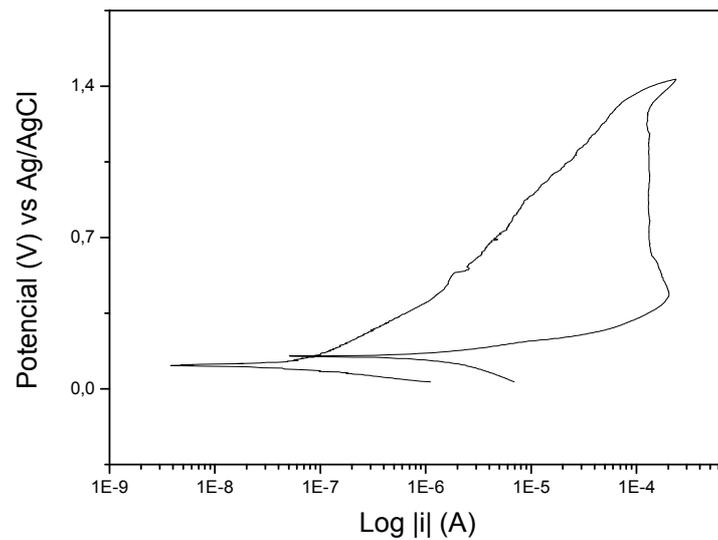


Figura 28 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 10 minutos.

Em Valeriano (2012), os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica da mesma liga deste estudo, porém, solubilizada a 1150°C, apresenta valores relativamente diferentes para os potenciais e densidades de corrente obtidos neste trabalho. Assim, como citado por Magnabosco (2001), estas diferenças podem ser resultado das diferenças na preparação das amostras e do tempo de imersão dos corpos-de-prova antes do início da polarização. Entretanto, nota-se que as variações dos potenciais de pite das amostras

envelhecidas em relação a condição solubilizada também são pequenas, sendo até menores do que as encontradas neste trabalho.

Tavares et al (2006), trabalhando com aço inoxidável duplex UNS S31803, também encontraram variações pequenas nos potenciais de pite na temperatura ambiente de amostras com até $(4,47 \pm 1,44)\%$ de fase sigma em relação a amostra solubilizada, entretanto, ao contrário deste trabalho para uma amostra com $(12,42 \pm 1,13)\%$ de fase sigma já ocorre uma brusca queda no potencial. Portanto, como ressaltado por Gentil (2012) a curva de polarização não é o método mais adequado para a obtenção do potencial de pite, uma vez que este varia com o modo de obtenção da curva. Sendo assim, deve-se analisar os valores de forma qualitativa.

Quanto ao potencial de corrosão, a amostra como recebida apresentou o comportamento mais nobre. No entanto, o mesmo apresentou um potencial de pite inferior ao da amostra solubilizada a 1250°C a qual também apresenta uma faixa mais ampla entre o potencial de corrosão e o de pite.

Comparando-se as amostras nas condições solubilizadas a 1050°C com as solubilizadas a 1250°C , constatamos que o aumento da temperatura de solubilização melhorou a resistência à corrosão por pite do material. Este fato pode ser explicado pela diminuição dos contornos de grão que são pontos preferenciais de nucleação dos pites e também devido ao aumento da fração volumétrica da ferrita o que, conseqüentemente, dilui seus elementos formadores provocando a atenuação da precipitação de fase sigma.

A Tabela 8 apresenta os valores dos resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica das amostras estudadas em solução de 5,00% de NaCl. O aumento da concentração de cloreto, conforme é descrito na literatura, provoca a diminuição dos potenciais e o aumento das densidades de corrente.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 5,00% de NaCl.

Condição	Ecorr (mV)	Icorr (pA/cm ²)	Epite (V)	Ipite (μA/cm ²)
CR	123,467	31,9493	1,300457	39,9925
1250°C	104,283	16,2544	1,316933	13,346
1250°C - 5minutos	96,752	37,4766	1,33077	76,5906
1250°C - 10minutos	88,871	5,7224	1,169437	301,648

As Figuras 29, 30, 31 e 32 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica das amostras ensaiadas em solução de 5,00% de NaCl, nas quais nota-se uma grande semelhança com as curvas obtidas na solução de 3,56% de NaCl.

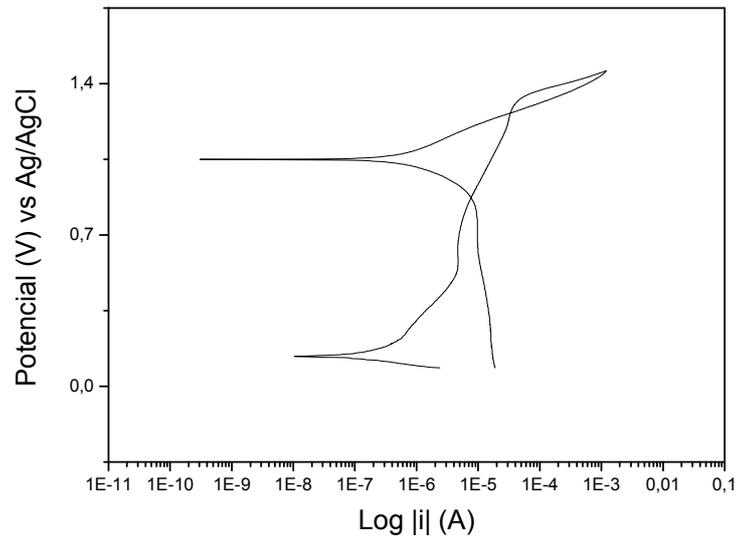


Figura 29 - Curva de polarização da amostra como recebida em solução de 5,00% de NaCl.

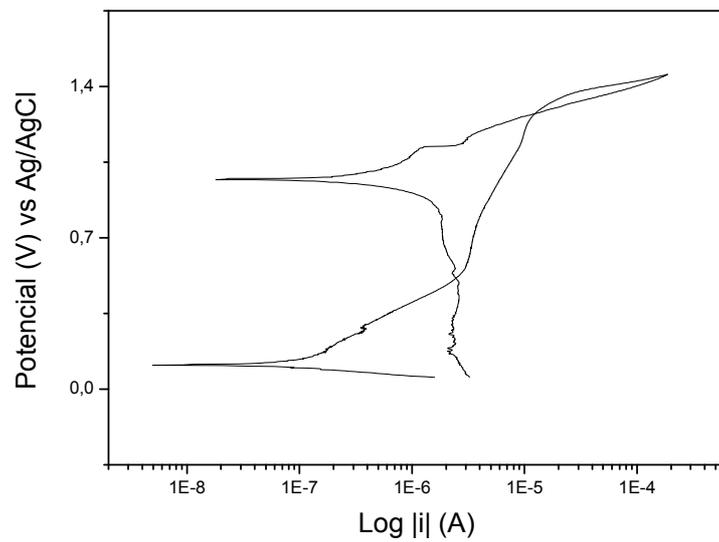


Figura 30 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C em solução de 5,00% de NaCl.

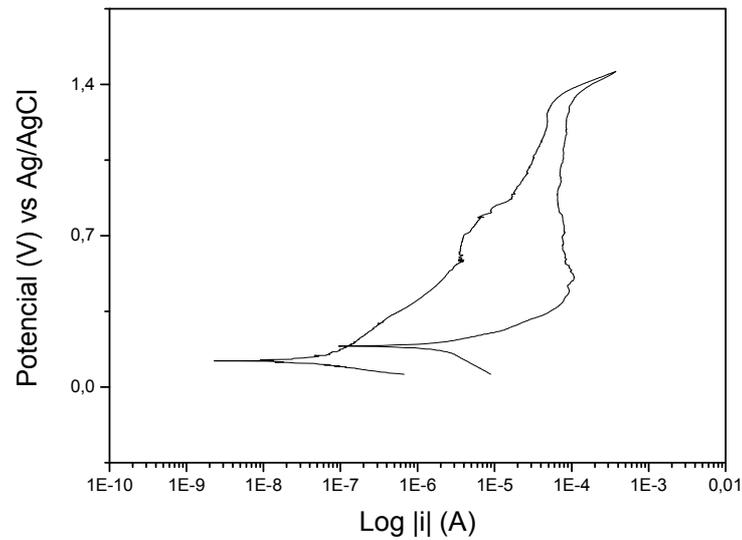


Figura 31 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 5 minutos em solução de 5,00% de NaCl.

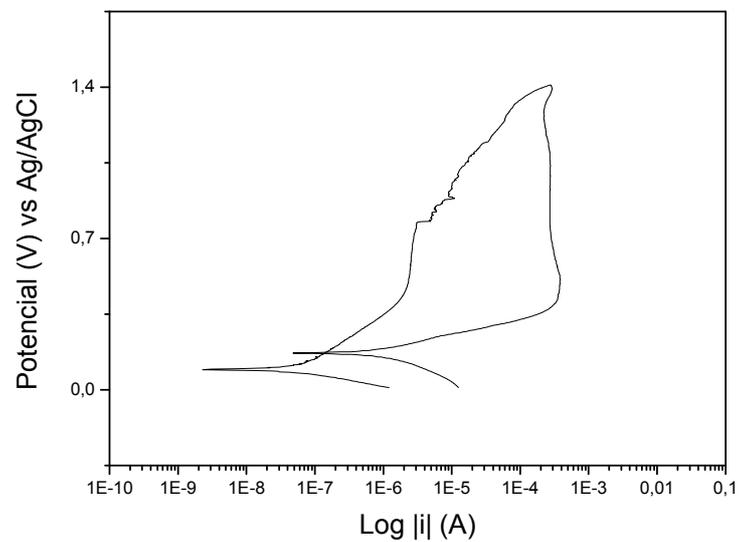


Figura 32 - Curva de polarização da amostra solubilizada a 1250°C e envelhecida por 10 minutos em solução de 5,00% de NaCl.

Ao se comparar os resultados observados com a solução de 3,56% de NaCl, nota-se que os potenciais de pite e de corrosão diminuem, como era de se esperar, já que os íons de cloreto aumentam a condutividade e penetram com facilidade no filme passivo. Porém, o mesmo não ocorreu nas densidades de corrente de corrosão e pite, as quais continuam com a mesma ordem de grandeza dos ensaios com menor salinidade, o que contrasta com o fato de

que o aumento destes íons aumentam a densidade de corrente devido sua alta densidade de carga. Contudo, como é demonstrado por Batista (2002) a concentração de cloreto tem uma relação logarítmica com a susceptibilidade ao pite e o potencial de pite, o que explica a pequena variação dos potenciais e não haver um aumento significativo nas densidades de corrente nestes ensaios.

Flutuações na corrente, como a que antecede o Potencial de pite da amostra solubilizada a 1050°C observada na figura 23, podem ser justificadas pela quebra da película passiva devido a formação de pites instáveis, os quais são brevemente repassivados.

Nota-se que os aços quando expostos a temperatura de 850°C, mesmo em pequenos tempos, perdem drasticamente sua capacidade de repassivação e, portanto, requerem um controle rigoroso da sua exposição térmica tanto no seu processamento quanto na sua vida útil em serviço para que não falhe prematuramente.

Por fim, a grande histerese notada nas curvas das amostras envelhecidas, em ambas soluções, sugere que há formação de pites e que, principalmente nas amostras envelhecidas por 10 minutos, a tendência à repassivação dos pites é pequena.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Com o aumento da temperatura de solubilização há o crescimento do tamanho de grãos de ferrita, que tendem a ser equiaxiais, e da fração volumétrica de ferrita.

Não há variações significativas na microdureza Vickers nos estágios iniciais de formação das fases secundárias.

O aumento da temperatura de solubilização atenua a precipitação da fase sigma e favorece a precipitação da ferrita pela decomposição eutetóide da ferrita, gerando austenita secundária.

A presença das fases sigma e austenita secundária reduzem o potencial de pite e de corrosão e aumentam o trabalho de repassivação do material estudado.

O aumento da temperatura do tratamento térmico de solubilização melhora a resistência à corrosão por pite do material nas condições ensaiadas.

A condição solubilizada a 1250°C apresentou a melhor resistência à corrosão por pite, com a maior faixa entre o potencial de corrosão e pite e com baixo trabalho de repassivação dos pites formados. Enquanto a amostra solubilizada a 1050°C e envelhecida a 850°C por 10 minutos apresentou a menor resistência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; LOSADA, R.; NÓVOA, X. R.; PENA, G.; PÉREZ, M. C. The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2991–3000, 2006.

AGUIAR, D.J.M. **Processamento do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 por moagem de alta energia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2008.

ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, p. 51-57, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G61**: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. West Conshohocken, 2009.

ANTUNES, R. A. **Caracterização do comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico para aplicações biomédicas com revestimentos PVD de TiN, TiCN e DLC**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear). São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.

ARAÚJO, C. R. **Estudo do Comportamento Anódico do Aço Inoxidável ABNT 304 com Filme de Interferência, em NaCl 3,5% e FeCl₃.6H₂O 6% p/v**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1999.

ASM HANDBOOK: Alloy Phase Diagrams. Ohio: ASM International, 2006.

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

BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BETTAHAR, K.; KHERROUBA, N. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of σ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering A**, v. 496, p. 447– 454, 2008.

BARBOSA, R.P. **Efeito do Tipo de Metal de Adição e do Aporte Térmico na Corrosão sob Tensão de Juntas Soldadas de Aço Inoxidável Austenítico AISI-304**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1995. 103p.

BATISTA, S. R. F. **Resistência à corrosão de aços inoxidáveis dúplex fundidos, em ambientes contendo íons cloretos e CO₂**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). São Carlos: Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Universidade Federal de São Carlos, 2002. p. 171.

BATISTA, S. R. F. et al. **Resistência à corrosão de aços inoxidáveis dúplex conformados por spray**. 6º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Caxias do Sul - RS: [s.n.]. 2011.

BORSATO, K. S. **Avaliação das propriedades mecânicas, microestrutura e cinética de precipitação da fase sigma do aço inoxidável duplex UNS S31803**. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR: Anais do 17º CBECIMAT. 2006. p. 5068-5079.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CHAVES, R.; COSTA, I.; MELO, H. G.; WOLYNEC, S. Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless steel with electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1842-1846, 2006.

CHAWLA, S. L.; GUPTA, R. K. **Materials Selection for Corrosion Control**. Editora ASM International. 1995. 508p.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos e principais tipos**. 7 ed. amp. rev. São Paulo: ABM, 2005. 599 p.

DA CUNHA BELO, M.; WALLS, M.; HAKIKI, N. E.; CORSET, J.; PICQUENARD, E.; SAGON, G.; NOËL, D. Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment. **Corrosion Science**, v. 40, p. 447-463, 1998.

DAVIS, J.R. **Stainless Steels**. 1ª ed. Ohio: ASM International, 1994. p. 51-4

DAVIS, J.R. **Stainless Steels**. 2ª ed. Ohio: ASM International, 1996.

ELMER, J.W.; PALMER, T.A.; SPECHT, E.D. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, p. 464-475, 2007.

ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. **Efeito do molibdênio na composição química da fase sigma em três tipos de aços inoxidáveis**. In: 17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu- PR: Anais do 17º CBECIMAT. 2006. p. 5068-5079.

FONTES, T. F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do Aço Inoxidável Duplex UR 52N+**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Tecnicos e Científicos, 1994. 345p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Tecnicos e Científicos, 2007. 360 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Tecnicos e Científicos, 2012.

GIRALDO, C.P.S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.

HAKIKI, N. E.; BOUDIN, S.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. **Corrosion Science**, v. 37, nº 11, p. 1809-1822, 1995.

HIGA, S. M. **Avaliação da corrosão intergranular de Aços Inoxidáveis por meio de normas e de ensaios eletroquímicos em altos potenciais**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2011.

JONES, R. H. **Stress Corrosion Cracking Materials Performance and Evaluation**. ASM International. Ohio, 1992. 448 p.

KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels. **Materials Research**, v. 2, p. 239-247, 1999.

LAI, J. K. L.; WONG, K. W.; LI, D. J. Effect of solution treatment on the transformation behaviour of cold-rolled duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 203, p. 356-364, 1995.

LIMA, L. I. L. **Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço Inoxidável ferrítico AISI 439 soldado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. p. 93.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, v. 65, p. 39–104, 2009.

MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Aging Behaviour of 25Cr–17Mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel. **ISIJ International**, v. 40, n. 7, p. 719-724, 2000.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 12, p. 321-327, 2009.

MARCUS, P. Surface science approach of corrosion phenomena. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 1-2, p. 109-118, 1998.

MARIANO, N. A.; PIRES, A. C.; MUROLO, J. P.; KURI, S. E. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **Revista Escola de Minas**, v. 59, n° 1, p. 135–139, 2006.

MARQUES, D. G.; MARINHO, R. R.; DALPIAZ, G.; MOTTA, M. F.; MIRANDA, H. C.; SILVA, C. C. **Balanco de fases na soldagem do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32760 pelos processos MIG/MAG e Arame Tubular**. In: 68° Congresso anual da ABM. Belo Horizonte: [s.n.]. 2013

MARTINS, M. **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890/A890M Grau 6A**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). São Carlos: Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2006.

MARTINS, M.; BONAVINA, L. F. **Efeito da temperatura na microestrutura do aço ASTM A890 GR 6A**. 58° Congresso anual da ABM. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2003.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. **Caracterização microestrutural do aço inoxidável super duplex ASTM A 890 grau 6A**. In. 12° CONAF – Congresso de Fundição. São Paulo-SP: [s.n.]. 2005.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; HARA, P. L. T. **Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox super duplex ASTM A890 GR 6A**. In: 59° Congresso anual da ABM. São Paulo: [s.n.]. 2004.

MARTINS, M.; JULIANO, R. C. Influência da temperatura de tratamento térmico na microestrutura do aço inoxidável super duplex ASTM A890/A890M grau 5A. **Revista Fundição & Matérias Primas**, p. 68-79, 2004.

MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.; HAKIKI, N. E.; DA CUNHA BELO, M. Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1635-1650, 2000.

MOTTA, T.; FARIAS, C. T.; TELMO, E.; SOBRAL, M. D.; PEREIRA, M.; RIBEIRO, I. **Determinação das velocidades sônicas em aço superduplex exposto a diferentes tratamentos térmicos**. 9° Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação tecnológica. Belém- PA: [s.n.]. 2009.

NASCIMENTO, A.M. **Mudanças microestruturais e resistência a corrosão de aços inoxidáveis duplex após tratamentos superficiais por refusão a laser**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005.

NILSON, J. O. Overview: Super duplex stainless steels. **Materials Science of Technology**, v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.

NILSSON, J.O.; KANGAS, P.; KARLSSON, T.; WILSON, A. Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of σ -Phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31A, p. 35-45, 2000.

OLIVEIRA, R. G. **Produção e reciclagem de Aços Inoxidáveis**. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

OSÓRIO, W. R. R. **Análise da Influência dos Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004. 223p.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia, Microestrutura e Propriedades**. Curitiba - PR: Hemus Editora, 2000.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Chapter 3: Phase transformation and microstructure. In: ALVARES-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREULI, S. **Duplex Stainless Steels**. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, v. 1, 2009. Cap. 3, p. 115-139.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Chapter 15: Stainless steels heat treatment. In: TOTTEN, G. E. **Steel Heat Treatment Handbook**. 2ª. ed. [S.l.]: [s.n.], 2006. Cap. 15, p. 891-935.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; PONZIO, E. A.; SCHMITT, V. M. Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex. **Revista Virtual de Química**, v. 5, nº4, p. 658-677. Data de publicação na Web: 18 de agosto de 2013

PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M.; CINDRA FONSECA, M.; SOUZA, J.A.; CÔRTE, R.R.A.; ABREU, H.F.G. Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, p. 165-172, 2009.

PIERETTI, E.F. **Efeito da marcação na resistência à corrosão de implantes ortopédicos produzidos em aço inoxidável ABNT NBR ISO 5832-1**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2012.

PINTO, T.B. **Comportamento mecânico de um aço inoxidável duplex do tipo 2205 sob a influência da temperatura e da precipitação de fases frágeis**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2001.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitation on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, p. 65-71, 2007.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1988. 339p.

RIBEIRO, F. A.; SANTOS, H. Modificações da composição química do aço inoxidável duplex vazado 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu para melhoria da resistência à corrosão por picadas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. nº 1/2, p. 68–83, 2009.

ROMANA, R. **Cinética de formação de fase sigma em aço inoxidável duplex UNS S32750**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). São Bernardo do Campo: Centro Universitário da FEI, 2009.

ROSSITTI, S.M. **Efeito do Nióbio na microestrutura e nas propriedades mecânicas do Aço Inoxidável Superduplex fundido SEW 410 W. Nr. 1.4517**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). São Carlos: Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2000.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 437 p.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2010. 646 p.

SILVA, C.C.; FARIASA, J.P.; MIRANDA, H.C.; GUIMARÃES, R.F.; MENEZES, J.W.A.; NETO, M.A.M. Microstructural characterization of the HAZ in AISI 444 ferritic stainless steel welds. **Materials Characterization**, v. 59, p. 528-533, 2008.

SLUNDER, C.J.; BOYD, W. K. **Zinc: Its corrosion resistance**. 1ª ed. Battelle Memorial Institute, International Lead Zinc Research Organization, Inc., Ohio, 1971. p.194.

SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. **Duplex stainless steels – a tale of two phases**. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park : Ohio 1982 p. 693-756.

SOUZA, J.A. **Avaliação da fragilização a 400 e 475 °C do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444 utilizado em torres de destilação de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2004.

TAVARES, S. S. M.; CASTRO, J.L.G; CORTÊ, R. R. A.; SOUZA, V. M.; PARDAL, J. M. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação de seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. **Engevista (UFF)**, v. 8, p. 77-82, 2006.

TERADA, M. **Corrosão de Aços Inoxidáveis avançados em meios fisiológicos**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear). São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.

VALERIANO, L. C. **Influência da Precipitação de Fases Secundárias na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Super duplex UNS S32520**. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia). Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2012.

WANG, Z.B.; TAO, N.R.; TONG, W.P.; LU, J.; LU, K. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment. **Acta Materialia**, v. 51, p. 4319–4329, 2003.