

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

Departamento de Metalurgia

**INFLUÊNCIA DE FASES INTERMETÁLICAS PRECIPITADAS EM  
AÇO UNS S31803 FORJADO NA SUA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

**Giorgia Fortes Corrêa**

Trabalho de Diplomação

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Co-orientadora: Dr<sup>a</sup>. Cláudia Lisiane Fanezi da Rocha

Co-orientador: Prof. Dr. Tiago Falcade

Porto Alegre

2015

*Dedico este trabalho a minha mãe que com muito amor e incentivo, não mediu esforços para que eu concluísse este grande sonho e ao meu filho Matheus por todo o amor e compreensão durante minha ausência.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por estar sempre me iluminando;

Ao meu pai, minhas irmãs e meus sobrinhos pelo amor e apoio durante todos estes anos;

Ao Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker pela orientação neste trabalho;

A Dr<sup>a</sup>. Cláudia Lisiane Fanezi da Rocha pela co-orientação, doação do material e motivação neste trabalho;

Ao Prof. Dr. Tiago Falcade pela co-orientação e pela colaboração na realização dos ensaios de corrosão;

A amiga MSc. Leticia Pegoraro Leal pela colaboração na realização dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura;

Ao Eng. Douglas Martinazzi pelo auxílio na análise de imagens.

Aos amigos e futuros engenheiros Késsia Leão Garcia, Thiago Domingues Marques e Nicoli Simões pela colaboração na realização dos ensaios de metalografia;

A minha família e amigos que sempre me incentivaram durante todos estes anos de estudo.

A todos meus amigos e colegas da UFRGS e LAMEF pelo incentivo.

## SUMÁRIO

|   |      |
|---|------|
| LISTA DE FIGURAS .....  | V    |
| LISTA DE TABELAS .....  | VII  |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....                                      | VIII |
| RESUMO .....  | X    |
| ABSTRACT .....  | XI   |
| 1.0 INTRODUÇÃO .....  | 12   |
| 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....   | 13   |
| 2.1 Aços Inoxidáveis .....  | 13   |
| 2.1.1 Classificação dos Aços Inoxidáveis .....                              | 13   |
| 2.2 Aços Inoxidáveis Duplex.....  | 16   |
| 2.2.1 Histórico .....   | 16   |
| 2.2.2 Características do Aço Inoxidável Duplex .....                        | 16   |
| 2.2.3 Efeito dos Elementos de Liga.....                                     | 19   |
| 2.2.4 Precipitação de Fases Intermetálicas .....                            | 19   |
| 2.3 Resistência à Corrosão.....   | 23   |
| 2.3.1 Corrosão por Pites .....  | 24   |
| 2.4 Técnicas Eletroquímicas .....   | 25   |
| 2.4.1 Polarização Potenciodinâmica Cíclica ou Voltametria Cíclica (VC)..... | 25   |
| 2.4.2 Cronoamperometria (CA).....   | 28   |
| 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 29   |
| 3.1 Materiais .....   | 29   |
| 3.2 Métodos.....  | 30   |
| 3.2.1 Metalografia .....  | 30   |
| 3.2.2 Microscopia Ótica .....   | 31   |
| 3.2.3 Técnicas Eletroquímicas .....   | 31   |
| 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                        | 33   |
| 3.2.5 Quantificação de pites .....  | 33   |
| 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 34   |
| 5.0 CONCLUSÕES .....  | 45   |
| 6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....                                   | 46   |
| 7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....  | 47   |

## LISTA DE FIGURAS

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 2.1  | Classes de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler.....  | 14 |
| Figura 2.2  | Microestrutura do aço inoxidável duplex.....  | 17 |
| Figura 2.3  | Diagrama tempo-temperatura-precipitação com as possíveis fases intermetálicas que precipitam nos aços inoxidáveis.....  | 18 |
| Figura 2.4  | Representação da nucleação da fase sigma na interface ferrita/austenita.....  | 20 |
| Figura 2.5  | Presença de austenita secundária fina na matriz de ferrita e ilhas de austenita em um aço inox duplex.....  | 21 |
| Figura 2.6  | Presença das fases a) chi ( $\chi$ ) e b) sigma ( $\sigma$ ) no contorno de grão de um aço inox duplex.....   | 22 |
| Figura 2.7  | Fases intermetálicas que podem precipitar no aço UNS S31803 representada num diagrama TTT.....  | 22 |
| Figura 2.8  | Representação da precipitação de carboneto $M_{23}C_6$ na interface ferrita/austenita.....  | 24 |
| Figura 2.9  | Diferentes tipos de morfologias de pites encontradas nos aços: (a)profundos ou estreitos, (b) elíptico, (c) largo e/ou raso, (d) superficial, (e) irregular ou profundo, (f) orientação microestrutural na forma horizontal e vertical..... | 24 |
| Figura 2.10 | Representação da curva de Voltametria Cíclica com os potenciais de pite, repassivação e corrosão.....   | 26 |
| Figura 2.11 | Representação da curva de voltametria cíclica com histerese negativa.....   | 27 |
| Figura 2.12 | Representação da curva de voltametria cíclica com histerese positiva.....   | 27 |
| Figura 2.13 | Representação esquemática da curva decronoamperometria.....   | 28 |
| Figura 3.1  | Amostras de aço inoxidável duplex UNS S31803 como recebidas.....  | 29 |
| Figura 3.2  | Fluxograma dos ensaios realizados.....  | 30 |
| Figura 3.3  | Desenho esquemático da (a) Célula eletroquímica; e (b) circuito potenciostático.....  | 32 |
| Figura 3.4  | Célula eletroquímica.....   | 32 |
| Figura 4.1  | Metalografia do UNS S31803 forjado sem tratamento isotérmico. Aumento de 200X.....  | 34 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 4.2  | Metalografia do UNS S31803 forjado com tratamento isotérmico de 30 minutos. Aumento de 200X.....   | 35 |
| Figura 4.3  | Metalografia do UNS S31803 forjado com tratamento isotérmico de 300 minutos. Aumento de 200X.....  | 35 |
| Figura 4.4  | Metalografia do UNS S31803 forjado com tratamento isotérmico de 600 minutos. Aumento de 200X.....  | 35 |
| Figura 4.5  | Curvas de voltametria cíclica para as condições: sem tratamento isotérmico, 30minutos, 300minutos (5h) e 600minutos (10h).....                         | 36 |
| Figura 4.6  | Valores dos potenciais de pite e de repassivação após ensaios de voltametria cíclica.....  | 37 |
| Figura 4.7  | Valores dos potenciais de corrosão.....  | 38 |
| Figura 4.8  | Amostra sem tratamento isotérmico após ensaios de voltametria cíclica com o surgimento de pites metaestáveis na microestrutura. Aumento de 500X.....   | 38 |
| Figura 4.9  | Amostra com tratamento isotérmico de 30minutos após ensaios de voltametria cíclica com o surgimento de pites na microestrutura. Aumento de 500X.....   | 39 |
| Figura 4.10 | Amostra com tratamento isotérmico de 300 minutos após ensaios de voltametria cíclica com o surgimento de pites na microestrutura. Aumento de 500X..... | 40 |
| Figura 4.11 | Amostra com tratamento isotérmico de 600 minutos após ensaios de voltametria cíclica com o surgimento de pites na microestrutura. Aumento de 500X..... | 40 |
| Figura 4.12 | Amostra sem tratamento isotérmico após ensaios de cronoamperometria com a presença de grãos corroídos. Aumento de 500X.....                            | 41 |
| Figura 4.13 | Amostra com tratamento isotérmico de 30 minutos após ensaios de cronoamperometria com a presença de corrosão por pites. Aumento de 500X.....           | 41 |
| Figura 4.14 | Amostra com tratamento isotérmico de 300 minutos após ensaios de cronoamperometria com a presença de corrosão por pites. Aumento de 500X.....          | 42 |
| Figura 4.15 | Amostra com tratamento isotérmico de 600 minutos após ensaios de cronoamperometria com a presença de corrosão por pites. Aumento de 500X.....          | 42 |
| Figura 4.16 | Gráfico da área de pites para as diferentes condições de tratamento isotérmico.....  | 43 |
| Figura 4.17 | Gráfico do diâmetro médio dos pites para as diferentes condições de tratamento isotérmico.....   | 43 |
| Figura 4.18 | Gráfico do diâmetro dos pites das amostras com a) 30 minutos, b) 300 minutos e c) 600 minutos de tratamento isotérmico.....                            | 44 |

## LISTA DE TABELAS

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Tabela 2.1 | Tabela da influência dos elementos de liga nas propriedades dos aços inoxidáveis..... | 14 |
| Tabela 3.1 | Composição química (%wt) do aço UNS S31803 forjado utilizado.....                     | 29 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT Associação Brasileira de normas técnicas;

ASTM American Society for Testing and Materia;

AI Aço inoxidável;

AID Aço Inoxidável Duplex;

AISI American Iron and Steel Institute;

CA Cronoamperometria;

CCC Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado;

CFC Estrutura cristalina cúbica de face centrada;

Cl Elemento químico Cloro;

Cr Elemento químico Cromo;

Mo Elemento químico Molibdênio;

N Elemento químico Nitrogênio;

Na Elemento químico Sódio;

Ni Elemento químico Níquel;

W Elemento químico Tungstênio;

DIN Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão para Normatização);

Ecorr Potencial de Corrosão;

Epite Potencial de Pite;

Erep Potencia de Repassivação;



|                  |  |
|------------------|--|
| HC               | Estrutura Hexagonal Compacta;                            |
| MEV              | Microscopia Eletrônica de Varredura;                     |
| MO               | Microscopia Ótica;                                       |
| PRE <sub>N</sub> | <i>PittingResistanceEquivalencenunmber</i> ;             |
| SAF              | SoudureAutogeneFrançaise;                                |
| UNS              | UnifiedNumbering System (Sistema de NumeraçãoUnificado); |
| $\gamma$         | Fase Austenita;  |
| $\alpha$         | Fase Ferrita;  |
| $\delta$         | Fase Ferrita Delta;                                      |
| $\gamma_2$       | Fase Austenita secundária;                               |
| $\sigma$         | Fase Sigma;  |
| $\chi$           | Fase Chi;  |
| $\mu\text{m}$    | Micrômetro.  |

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo analisar a influência das fases intermetálicas precipitadas na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF2205), visto que causam perda desta propriedade, avaliando a distribuição e morfologia dos pites.

Foram estudadas amostras deste aço cuja rota de fabricação foi forjamento. As mesmas foram submetidas a um tratamento isotérmico à temperatura de 780 °C com objetivo de precipitar fases intermetálicas por diferentes tempos: 30, 300 e 600 minutos.

Foram realizados: metalografia, voltametria cíclica, cronoamperometria, análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para viabilizar a quantificação dos pites por análise de imagens.

Através da metalografia foi possível observar que com o aumento do tempo de tratamento térmico, houve um aumento progressivo na fração volumétrica dos precipitados. Além disso, as diferentes amostras quando expostas ao meio contendo NaCl 3,5 % apresentam degradação, comprovando assim a perda na resistência à corrosão.

***Palavras-chave:*** aço inoxidável duplex, fases intermetálicas, corrosão por pites.

## ABSTRACT

This work aims to analyze the influence of the precipitated intermetallic phases in the corrosion resistance of UNS S31803 (SAF2205) duplex stainless steel considering that could cause loss of this property, assessing the distribution and morphology of the pits.

The studied steel samples were manufactured via forging route. They have been subjected to an isothermal treatment at a temperature of 780 °C in order to precipitate intermetallic phases for different times: 30, 300 and 600 minutes.

They were characterized by: metallography, cyclic voltammetry, chronoamperometry, analysis in Scanning Electron Microscopy (SEM) to enable the quantification of the pits by image analysis.

Using metallography it was observed that with increasing heat treatment time, there was a progressive increase in the volume fraction of the precipitates. Furthermore, the different samples when exposed to medium containing 3,5% NaCl exhibit degradation, thus proving the loss in corrosion resistance.

***Palavras-chave:*** duplex stainless steel, intermetallic phases, pitting corrosion.

## 1.0 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) possuem uma boa combinação de desempenho mecânico e de resistência à corrosão, devido a sua microestrutura balanceada de ferrita (~50%) e austenita (~50%) (GROTH; ERBING, 1994). São aplicados na maior parte em componentes que necessitam de elevada resistência à corrosão, como nas indústrias de processamento químico, *offshore*, navios químicos, indústria de celulose e papel além de equipamentos de controle de poluição e dessalinização da água do mar (MAGNABOSCO, 2001).

Recomenda-se que sejam aplicados em temperatura inferiores a 300 °C, porque quando expostos a altas temperaturas, sua microestrutura pode ser comprometida pelo fato de favorecer a nucleação e crescimento de fases intermetálicas como por exemplo: carbonetos, nitretos, fases chi, sigma e R (GUNN, 1997).

As fases intermetálicas reduzem a tenacidade e a resistência ao impacto dos AID, também os torna mais susceptíveis a corrosão sob tensão e corrosão intergranular (WANG *et al.*, 2013).

Este trabalho tem por objetivo avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 que foi tratado isotermicamente à temperatura de 780°C em diferentes tempos de 30, 300 e 600 minutos, caracterizando a presença dos intermetálicos por metalografia, microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios eletroquímicos: polarização potenciodinâmica cíclica e cronoamperometria, utilizando ferramentas de análise de imagens na quantificação dos pites, a fim de avaliar a influência destas fases na resistência à corrosão desta liga.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis (AI) são ligas de ferro que contêm no mínimo 11% de teor de cromo. O cromo tem como função dar resistência à corrosão aos aços inoxidáveis, formando uma camada fina de óxidos na superfície, conhecida como película passiva. Esta camada de óxido de cromo é altamente resistente, impermeável e praticamente insolúvel em vários meios (ASM, 1995). Encontra-se em alguns aços inoxidáveis uma quantidade de aproximadamente 30% de cromo. Nestes são adicionados outros elementos de liga para fornecer determinadas propriedades ou facilitar a fabricação (SEDRIKS, 1996). Os aços inoxidáveis com melhor resistência à corrosão são os que contêm baixo carbono, tendo em vista que altos teores de carbono geram uma grande tendência à formação de carbonetos de cromo, reduzindo o teor de cromo da matriz e, conseqüentemente, reduzindo a sua resistência à corrosão (GEMELLI, 2001).

#### 2.1.1 Classificação dos Aços Inoxidáveis

Os AI são classificados segundo sua microestrutura, que é obtida em função da quantidade de elementos de liga presentes: os que estabilizam a austenita (Níquel, Carbono, Nitrogênio e Manganês) e os que estabilizam a ferrita (Cromo, Silício, Molibdênio, Titânio e Nióbio) (FEDELE *et al.*, 1999). A Tabela 2.1 apresenta a influência dos elementos de ligas nos AI:

Tabela 2.1: Tabela da Influência dos elementos de liga nas propriedades dos aços inoxidáveis (VILLAMIL *et al*, 2002).

|                              |  |
|------------------------------|--|
| <b>Cromo</b>                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Confere a passividade (acima de 12%).</li> <li>- Eleva a resistência à corrosão com o aumento do teor.</li> <li>- Forma uma película de óxido fina e aderente que retarda ou impede a ação corrosiva posterior.</li> <li>- Forma uma película de óxido que é reforçada em meio ambiente redutor.</li> <li>- Eleva ligeiramente a resistência mecânica.</li> <li>- Eleva a temperabilidade.</li> </ul> |
| <b>Níquel</b>                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Confere estabilidade e estrutura austenítica à temperatura ambiente.</li> <li>- Eleva a resistência ao choque.</li> <li>- Eleva a resistência à corrosão e facilita a passivação em determinados meios ambientes não oxidantes.</li> </ul>  |
| <b>Molibdênio</b>            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Eleva a resistência à corrosão dos aços austeníticos e ferríticos.</li> <li>- Eleva a resistência mecânica em temperaturas altas.</li> <li>- Eleva a resistência à corrosão localizada.</li> </ul>  |
| <b>Manganês e Nitrogênio</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Substituem parcialmente o níquel como estabilizador de austenita.</li> </ul>  |
| <b>Nióbio e Titânio</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Atuam como estabilizadores de carbono, combinando-se preferencialmente com ele e evitando a formação de carboneto de cromo e a corrosão intergranular.</li> </ul>   |
| <b>Silício</b>               | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Acima dos teores usuais, eleva a resistência à oxidação a altas temperaturas.</li> </ul>  |

A Figura 2.1 mostra a representação esquemática das diversas classes de aços inoxidáveis, onde o eixo das abscissas representa a quantidade de cromo equivalente presente na liga e o eixo das ordenadas representa a quantidade de níquel equivalente, calculados pelas Equações 2.1 e 2.2:

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (2.1)$$

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + \%30C + 0,5\%Mn \quad (2.2)$$

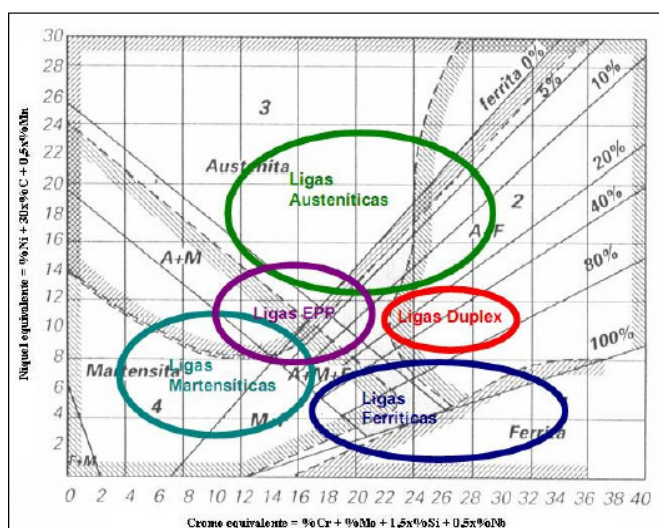


Figura 2.1: Classes dos aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler (FEDELE *et al*, 1999).

Outra forma de se classificar os AI é por meio do seu índice de resistência à corrosão por pites ou *PittingResistanceEquivalencenumber* ( $PRE_N$ ), segundo a Equação 2.3 (GUNN, 1997):

$$PRE_N = \%Cr + 33\%Mo + 16\%N \quad (2.3)$$

Austeníticos: possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC), contendo grande quantidade de estabilizadores da fase austenita como o níquel, manganês, cobre, carbono e nitrogênio. Possui de 16 a 26% de cromo e de 6 a 22% de níquel na sua composição. As ligas mais conhecidas são: AISI 304 e AISI 316 (SEDRIKS, 1996). São considerados os mais resistentes à corrosão, devido ao alto teor de cromo e níquel (CALLISTER, 1996).

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem a presença da fase ferrita delta ( $\delta$ ). Esta fase exposta a elevadas temperaturas leva a formação da fase sigma, dificultando o trabalho a quente e reduzindo a ductilidade, tenacidade, resistência à corrosão por frestas e resistência à corrosão por pite. Como solução para evitar a formação de ferrita delta se faz um balanço das composições (SEDRIKS, 1996).

Ferríticos: possuem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), contendo grande quantidade de estabilizadores da fase ferrita como cromo, silício e molibdênio. As ligas mais conhecidas são: AISI 409 e AISI 430.

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm entre 11,5 a 20,8% de cromo, são magnéticos e possuem um custo baixo (devido às baixas adições de cromo e a inexistência de níquel). Apresentam alguns problemas metalúrgicos como a fragilização à 475°C, as precipitações de fases intermetálicas, as altas temperaturas de transição dúctil-frágil, a baixa ductilidade em condições de solda e a sensitização (SEDRIKS, 1996).

O molibdênio aumenta sua resistência à corrosão por pite e os elementos nitrogênio, nióbio, alumínio e titânio são evitados o crescimento de grãos (SEDRIKS, 1996).

Martensíticos: possuem estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) e 11,5 a 18% de cromo. Em altas temperaturas, a estrutura austenítica presente se transforma em martensita com resfriamentos apropriados (SEDRIKS, 1996).

Diferente dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos podem sofrer tratamento térmico de endurecimento. São magnéticos assim como os aços inoxidáveis ferríticos (CALLISTER, 1996).

Endurecidos por precipitação: são ligas de cromo-níquel que contêm elementos endurecíveis por precipitação, como cobre, alumínio ou titânio (ASM, 1995).

## 2.2 Aços Inoxidáveis Duplex

### 2.2.1 Histórico

Bain e Griffith fizeram a primeira referência aos aços inoxidáveis duplex (AID) em 1927. Os AID originaram-se em 1933 na França, devido a um erro de adição de elementos de liga durante a fusão de um aço 18%Cr-9%Ni-2,5%Mo, resultando numa nova composição química, contendo 20%Cr-8%Ni-2,5%Mo onde promoveu uma alta fração volumétrica de ferrita numa matriz austenítica (GUNN, 1997).

Os AID foram patenteados em 1937 contendo cobre como o elemento de liga responsável para melhorar a resistência à corrosão em meios agressivos. Outra patente foi registrada em 1940, referente aos AID contendo diferentes elementos de liga, cobre e molibdênio, destacando um novo processo de tratamento térmico na faixa de 400 a 500 °C, possibilitando o endurecimento dos AID sem afetar a sua resistência à corrosão ou causar fragilidade (CHARLES; BERNHARDSSON, 1991).

O AID com 22% de Cr foram desenvolvidos em 1970, na Alemanha e Suécia, e é conhecido como, DIN 1.4462 ou UNS S31803 (GUNN, 1997).

A produção dos AID é de extrema importância em indústrias químicas, petrolíferas, de geração de energia, papel e celulose, entre outras (SOUZA, 2012).

### 2.2.2 Características do Aço Inoxidável Duplex

Os aços inoxidáveis duplex são compostos pelas fases ferrita ( $\alpha$ ) com estrutura CCC e austenita ( $\gamma$ ) com estrutura CFC, sendo ambas com frações volumétricas iguais (WASHKO, S.D & AGGEN, 1990). Possuem um baixo teor de carbono (<0,03%) e os elementos de liga, como o cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, encontram-se em grandes percentuais, tendo que se ser balanceados de forma apropriada, a fim de possuírem frações volumétricas similares de suas fases, garantindo resistência à corrosão e resistência mecânica (ALVAREZ-ARMAS, 2008). A porcentagem relativa dos elementos de liga encontrados nos AID deve ser expressa em termos de níquel equivalente (estabilizador da



austenita) e cromo equivalente (estabilizador da ferrita) tendo base na porcentagem em massa, conforme Equações 2.4 e 2.5 (SEDRIKS, 1996).

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + 2(\%Si) + 1,5(\%Mo) + 5(\%V) + 5,5(\%Al) + 1,75(\%Nb) + 1,5(\%Ti) + 0,75(\%W) \quad (2.4)$$

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0,5(\%Mn) + 0,3(\%Cu) \quad (2.5)$$

A Figura 2.2 representa uma microestrutura típica de um aço inoxidável duplex.

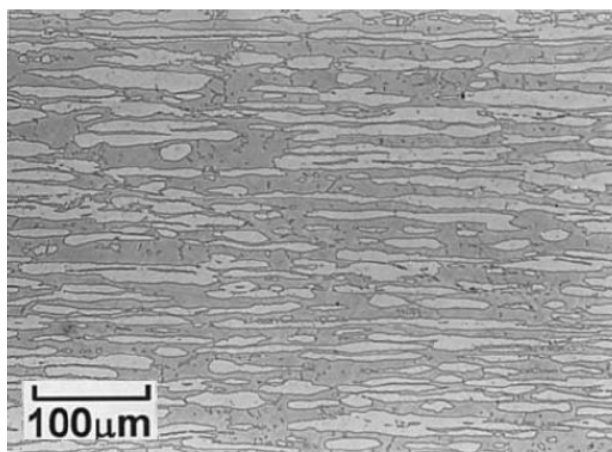


Figura 2.2: Microestrutura de um aço inoxidável duplex (CHEN; YANG, 2001).

Os AID podem ser fragilizados quando expostos por um longo período a temperaturas entre 400 e 900 °C pela precipitação de intermetálicos como a fase sigma, que é dura, frágil e rica em elementos estabilizadores da ferrita. A presença da fase sigma causa deterioração nas propriedades mecânicas do material, especialmente na tenacidade e na resistência à corrosão. Em 475°C pode ocorrer a decomposição da fase ferrita em fase  $\alpha$  rica em ferro e fase alfa linha ( $\alpha'$ ) enriquecida em cromo. Entre 700e 900°C, pode ocorrer a formação da fase sigma gerando também austenita secundária(MAGNABOSCO; FALLEIROS, 2005). A Figura 2.3 mostra os precipitados intermetálicos que podem surgir nos AID quando o material é submetido a determinadas condições de tempo e temperatura.

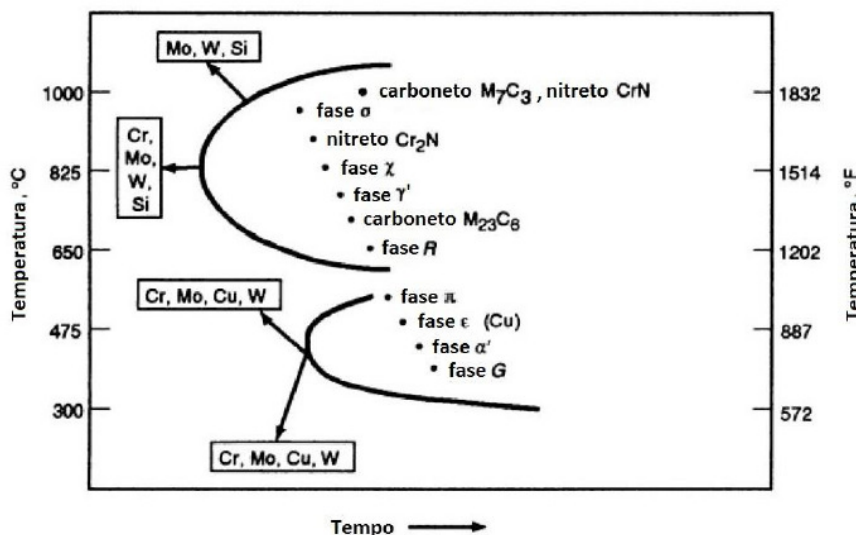


Figura 2.3: Diagrama tempo-temperatura-precipitação com as possíveis fases intermetálicas que precipitam nos aços inoxidáveis (CHARLES; BERNHARDSSON, 1991).

Existem diferentes tipos de aços inoxidáveis duplex, com relação à composição química:

a) Aços inoxidáveis duplex de baixa liga (UNS S32304 (SAF 2304)): são considerados materiais econômicos por possuírem um baixo teor de elementos de liga, também não possuem molibdênio na sua composição química e podem substituir os aços inoxidáveis austeníticos como TP304L/316L (SENATORE *et al.*, 2007).

b) Aços inoxidáveis duplex de média liga (UNS S31803 (SAF 2205)): sua resistência à corrosão é considerada intermediária comparada aos aços inoxidáveis austeníticos e aços inoxidáveis super-austeníticos com 5 e 6% de molibdênio (SENATORE *et al.*, 2007).

c) Aços inoxidáveis duplex de alta liga (UNS S32750 (SAF 2507)): possuem elevada resistência à corrosão comparada aos aços inoxidáveis super-austeníticos (SENATORE *et al.*, 2007).

d) Aços inoxidáveis duplex de super alta liga (UNS S32750 e UNS S33207): são chamados também de *hyper duplex* por possuírem alta resistência à corrosão por cloreto, combinada com melhorias nas propriedades mecânicas (SENATORE *et al.*, 2007).

### 2.2.3 Efeitos dos elementos de liga

#### Cromo

O cromo quando adicionado ao AID tem como função melhorar a resistência à corrosão localizada, formando uma camada passiva rica em óxido e hidróxido de cromo (GUNN, 1997). Grandes quantidades de Cr podem provocar a precipitação de fases deletérias, as quais reduzem as propriedades mecânicas do material e também a sua resistência à corrosão (REVIE, 2008).

#### Molibdênio

O molibdênio tem como função estabilizar a fase ferrita e também tem influência na passividade e na resistência química dos aços inoxidáveis. Quando associado ao cromo, estabiliza o filme de passivação na presença de cloretos, aumentando a resistência à corrosão por pite e em frestas (OIYE, 2003).

#### Níquel

O níquel tem como função modificar a estrutura do material, aumentando o campo austenítico, além de favorecer a ductilidade, a resistência mecânica e a soldabilidade do aço. Quando associado ao cromo, melhora a resistência à corrosão (OIYE, 2003).

#### Nitrogênio

O nitrogênio quando adicionado na faixa entre 0,1-0,3% tem como função aumentar a resistência à formação do pite. Quando estiver em pequenas quantidades, favorece a atuação do carbono na resistência à corrosão (SEDRICKS, 1996).

### 2.2.4 Precipitação de Fases Intermetálicas

A precipitação das fases intermetálicas acontece devido a tratamentos térmicos incorretos realizados entre uma faixa de temperaturas de 300 a 1000°C, causando um efeito deletério na resistência à corrosão e resistência mecânica (THORVALDSSON, 1984). As transformações de fase ocorrem mais facilmente na ferrita do que na austenita, devido à maior taxa de difusão em estruturas cristalinas CCC e à alta concentração de elementos como Cr e Mo (DUPOIRON; AUDOUARD, 1992). A fase ferrita decompõe-se

conforme a reação eutetóide (Equação 2.6) a seguir, logo o uso dos AID deve ser restrito a aplicações nas quais a temperatura não exceda 300 °C (CHO; LEE, 2013).



Características de algumas fases que podem precipitar nos AID:

a) Carbonetos: em altas temperaturas na faixa de 950 a 1050°C, ocorre a precipitação de carbonetos  $M_7C_3$  com estrutura hexagonal (HC) em contornos de grão ferrita/austenita; estes podem ser evitados quando submetidos a um rápido resfriamento em menos de 10 minutos. Na faixa de 500a 950°C o carboneto que precipita é o  $M_{23}C_6$  que possui estrutura CFC. Os carbonetos costumam precipitar em contornos de grão ferrita/ferritae austenita/austenita em menor escala em ferrita/austenita (SOLOMON; DEVINE, 1982).

b) Nitretos: na faixa de 700a 900°C acontece a precipitação de  $Cr_2N$  (estrutura hexagonal) ou  $CrN$  (estrutura cúbica). O  $Cr_2N$  pode precipitar simultaneamente com a austenita secundária ( $\gamma_2$ ) e ocorre devido ao resfriamento rápido a partir de uma alta temperatura de solubilização devido à supersaturação do N na ferrita, onde partículas alongadas de  $Cr_2N$  precipitam nos contornos de grãos ferrita/ferritae austenita/austenita (NILSSON, 1992).

c) Sigma ( $\sigma$ ): é considerada a fase secundária mais prejudicial, pois se encontra em grandes quantidades afetando as propriedades de corrosão e mecânicas (JOSEFSSON *et al.*, 1991). Sua precipitação ocorre entre 600e 1000°C, iniciando em contornos de grão e crescendo dentro da fase ferrita, conforme na Figura 2.4 (NILSSON, 1992).

É enriquecida de Cr, Mo e Si, sendo o Cr o elemento de maior quantidade. As demais regiões adjacentes, próximas ao contorno de grão são empobrecidas destes elementos, diminuindo a resistência à corrosão nos AID (NILSSON, 1992).

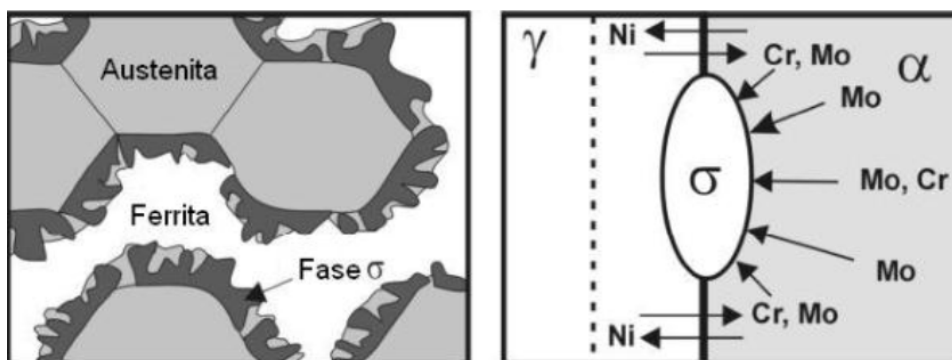


Figura 2.4: Representação da nucleação da fase sigma na interface ferrita/austenita (SIEURIN; SANDSTROM, 2006).

d) Alfa primário ( $\alpha'$ ): a fase alfa primário é uma fase paramagnética e pode ser observada em temperaturas na faixa entre 280 e 500°C, causando o endurecimento dos AID, devido a partículas finamente dispersas desta fase  $\alpha'$  na fase ferrita original. O aumento da dureza dos aços com a formação desta fase é acompanhado pela diminuição da tenacidade (MAGNABOSCO, 2001).

e) Fase G: é uma fase rica em precipitados de Ni na fase ferrita. Precipita na interface ferrita-austenita ou na interface ferrita-ferrita. Sua composição química depende dos elementos de liga do aço e das condições de envelhecimento. Em geral é enriquecida de Ni, Si, Mo, Mn, Al e C e é empobrecida de Cr e Fe (SHEK *et al.*, 1996).

f) Austenita secundária ( $\gamma_2$ ): possui uma morfologia diferente da austenita original, e acontece porque a quantidade de ferrita presente durante o tratamento térmico geralmente excede a quantidade presente no equilíbrio em baixas temperaturas. Assim o envelhecimento em baixas temperaturas resultará na redução da ferrita, que se transformará em austenita secundária (SHEK *et al.*, 1996). Esta fase nucleia nos AID e cresce na matriz ferrítica, como mostrado na Figura 2.5.

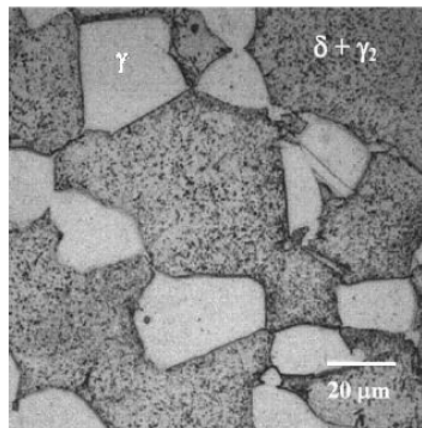


Figura 2.5: Presença de austenita secundária fina na matriz de ferrita e ilhas de austenita em um aço inox duplex (GHOSH; MONDAL, 2008).

g) Chi ( $\chi$ ): esta fase é encontrada nos AID em temperaturas entre 700 e 900°C. Sua precipitação acontece nos contornos de grão ferrita-ferrita e precede a precipitação da fase sigma, na Figura 2.6a pode ser observado um estágio intermediário, com fase chi precipitada em uma longa extensão do contorno de grão, enquanto a fase sigma inicia a precipitar localmente. Está relacionada com a presença do elemento de liga Mo, é enriquecida de Cr e Si em frações menores que a fase sigma e tem um efeito adverso na tenacidade e nas propriedades relacionadas à corrosão do aço (POH *et al.*, 2007).

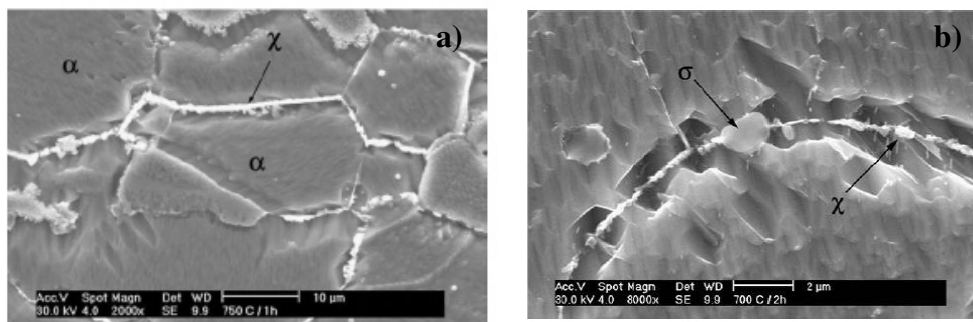


Figura 2.6: Presença das fases a)chi ( $\chi$ ) e b) chi ( $\chi$ ) e sigma ( $\sigma$ ) no contorno de grão de um aço inox duplex (ESCRIBA *et al.*, 2009).

h) R: é conhecida como Laves ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) e é rica em um composto intermetálico de Mo. Pode ser identificada em precipitação intergranular e intragranular em temperaturas entre 550 e 700°C. Possui efeitos indesejáveis na corrosão por pites e reduz a tenacidade do material (SHEK *et al.*, 1996).

i)  $\tau$ (tau): é uma fase rara e dificilmente está presente nos AID. Costuma ser encontrada nas ligas de 22% de Cr, 5% de Ni e 3% de Mo (SHEK *et al.*, 1996).

j) Epsilon ( $\epsilon$ ): esta fase é semelhante a fase austenita secundária e possui estrutura cúbica. A única maneira de diferenciar a fase épsilon da fase austenita secundária é por meio de EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) (SHEK *et al.*, 1996).

A Figura 2.7 representa o diagrama temperatura-tempo-precipitação (TTT) com as fases intermetálicas que podem precipitar especificamente no aço duplex UNS S31803.

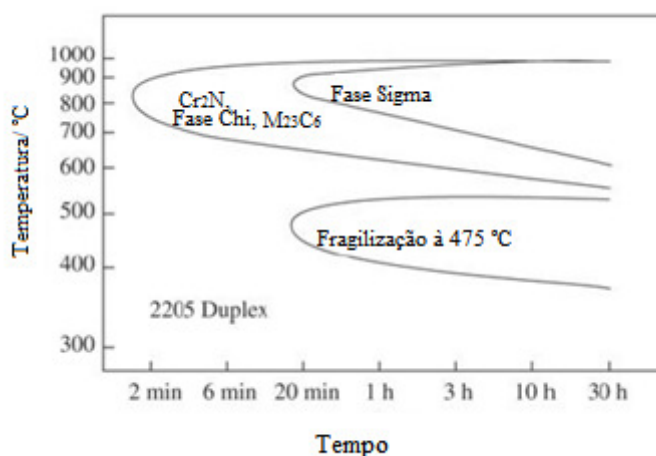


Figura 2.7: Fases intermetálicas que podem precipitar no aço UNS S31803 representada num diagrama TTT (SEDRIKS, 1996).

### 2.3 Resistência à Corrosão

Define-se como corrosão a deterioração de um material, geralmente metálico, por alguma reação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. As reações básicas da corrosão em meio aquoso são reações eletroquímicas, onde os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra. Os tipos de corrosão são caracterizados pela sua morfologia, causa ou mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo e localização do ataque, originando diferentes tipos de corrosão (GENTIL, 2011):

- a) Corrosão uniforme: processo em que há perda uniforme ou regular da espessura do material;
- b) Corrosão alveolar e por pite: ocorrem em pequenas áreas, os alvéolos são cavidades na superfície metálica de fundo arredondado e profundidade menor que o diâmetro, e os pites possuem as mesmas características dos alvéolos, porém com profundidade maior que o diâmetro;
- c) Corrosão intergranular: ocorre entre os grãos da microestrutura;
- d) Corrosão transgranular: ocorre nos grãos da microestrutura;
- e) Corrosão filiforme: ocorre com maior frequência sob as películas de tintas ou outros revestimentos, em meios úmidos (GENTIL, 2011).

Os AID se tornam mais susceptíveis à corrosão, perdendo suas características de proteção, quando neles estiverem presentes fases intermetálicas que são ricas em elementos de liga. As fases intermetálicas fazem com que as zonas adjacentes aos precipitados se tornem empobrecidas de elementos como o cromo e níquel, conforme Figura 2.8.

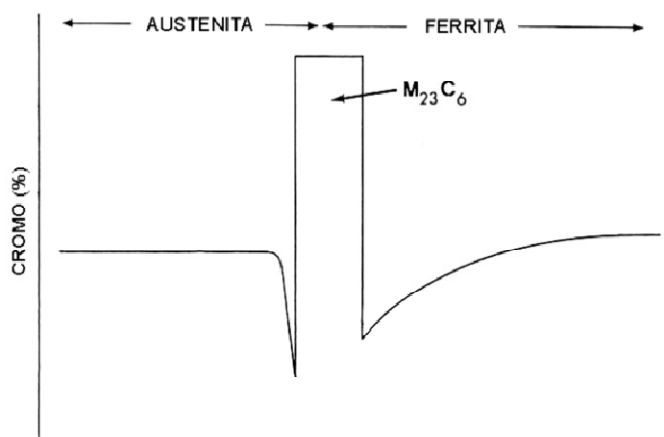


Figura 2.8: Representação da precipitação de carboneto  $M_{23}C_6$  na interface ferrita/austenita (SOLOMON; DEVINE, 1982).

### 2.3.1 Corrosão por Pites

A corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica, formando cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade maior do que o seu diâmetro (PANOSSIAN, 1993). A principal causa do aparecimento do pite é o rompimento da camada passiva, causado por agentes químicos ou esforços mecânicos. Os elementos de liga Cr, Mo e N quando presentes favorecem a resistência a corrosão por pite, de modo que quanto maior o teor destes elementos, maior a resistência à corrosão do aço. A Figura 2.9 apresenta as principais morfologias dos pites nos aços.

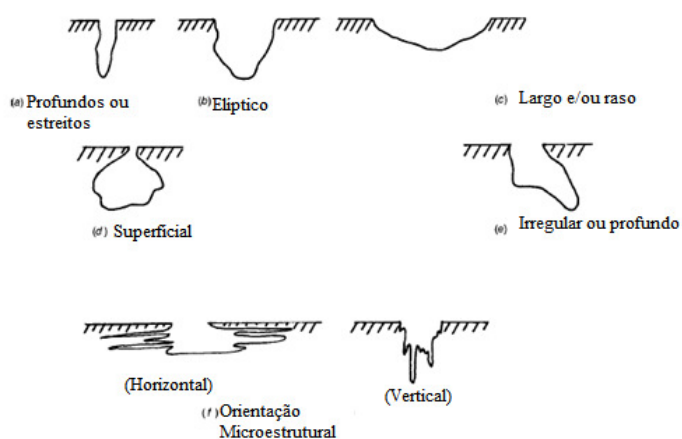


Figura 2.9: Diferentes tipos de morfologias de pites encontradas nos aços: (a) profundos ou estreitos, (b) elíptico, (c) largo e/ou raso, (d) superficial, (e) irregular ou profundo, (f) orientação microestrutural na forma horizontal e vertical (ASTM G46-94, 2013).



## 2.4 Técnicas Eletroquímicas

Uma série de técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas para investigar os fenômenos da corrosão através de um sistema metal-eletrólito, constituído, geralmente, por uma célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), a amostra que será polarizada que funciona como ânodo ou cátodo, dependendo o sentido da polarização; contra eletrodo (CE) não reativo, que funciona como par de reação de oxirredução; um eletrodo de referência (RE) que possibilita a leitura dos potenciais de eletrodo do sistema; um eletrólito, que atua como meio corrosivo e um potenciostato/galvanostato para controlar parâmetros e realizar as medições desejadas (PEREZ, 2004).

### 2.4.1 Polarização Potenciodinâmica Cíclica ou Voltametria Cíclica (VC)

Através da técnica de voltametria cíclica é possível determinar o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e o potencial de repassivação ( $E_{\text{repass}}$ ) de metais passivos (como os AID) quando expostos a um meio que gere corrosão por pites, como os eletrólitos ricos em cloretos (WOLYNEC, 2003). A Figura 2.10 representa a localização dos potenciais em uma curva de VC, em que o potencial aumenta a uma velocidade constante desde o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) até um momento que se tem um forte aumento da corrente anódica. Este potencial de aumento é chamado de  $E_{\text{pite}}$ , que representa a resistência do material ao início da corrosão. Frequentemente, antes de atingir esse valor a corrente flutua, indicando nucleação de pites seguido da repassivação local, originária de pites metaestáveis. A varredura de potencial é invertida no momento em que se atinge certa densidade de corrente, observando-se a histerese da curva é possível inferir quali e quantitativamente a intensidade da resistência à corrosão localizada. Logo se observa o potencial de repassivação ( $E_{\text{repass}}$ ), onde o material novamente atinge a corrente passiva. Quanto maior a área da histerese, maior é a dificuldade de repassivação da superfície e, portanto, maior será a tendência à propagação da corrosão por pites (GEMELLI, 2001).

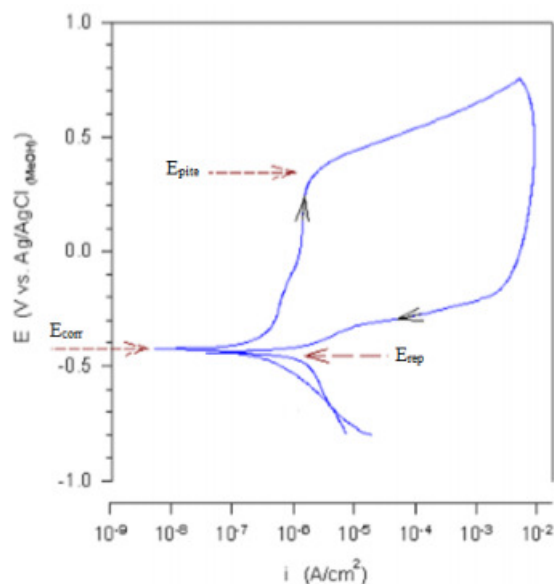


Figura 2.10: Representação da curva de Voltametria Cíclica com os potenciais de pite, repassivação e corrosão (ARAÚJO; VILLEGAS, 1998).

Quanto maior a diferença entre  $E_{\text{pite}}$  e  $E_{\text{corr}}$  maior será a resistência à formação do pite e menos provável seu surgimento, tendo em vista que em condições normais de aplicação dificilmente as perturbações em torno do  $E_{\text{corr}}$  atingirão os valores de potencial para a nucleação espontânea dos pites.

Se o  $E_{\text{repass}}$  for maior que o  $E_{\text{corr}}$ , ou seja, o metal apresentará a tendência de regeneração da camada de passivação do material frente a uma eventual ruptura da mesma e, a repassivação será tão facilitada quanto maior for a diferença entre estes potenciais. Por outro lado, se o  $E_{\text{repass}}$  for menor que o  $E_{\text{corr}}$ , o metal permanecerá no estado ativo mesmo em condições de potencial livre sem flutuações e uma vez destruída a camada de passivação, o processo é auto catalítico e os pites formados continuarão a crescer, sem interrupções.

As curvas de voltametria cíclica podem apresentar dois formatos com base na histerese:

a) Histerese negativa: ocorre quando a densidade de corrente na varredura inversa é menor do que na direção de avanço, conforme Figura 2.11.

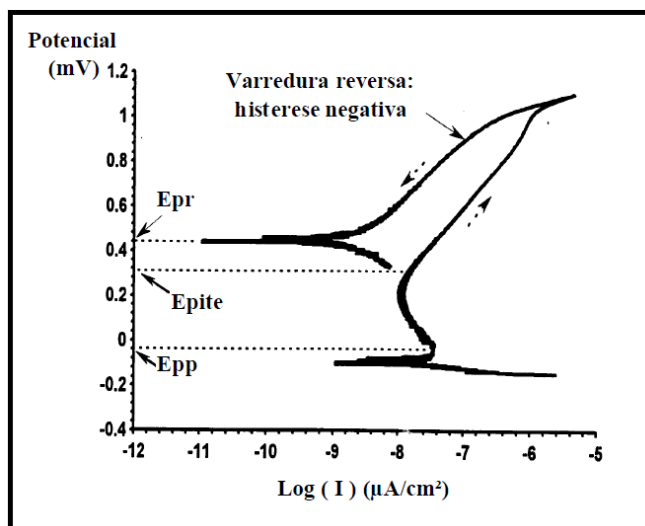


Figura 2.11: Representação da curva de voltametria cíclica com histerese negativa (ARAÚJO, 1999).

b) Histerese positiva: ocorre quando a densidade de corrente na varredura inversa é maior do que na direção de avanço, conforme Figura 2.12.

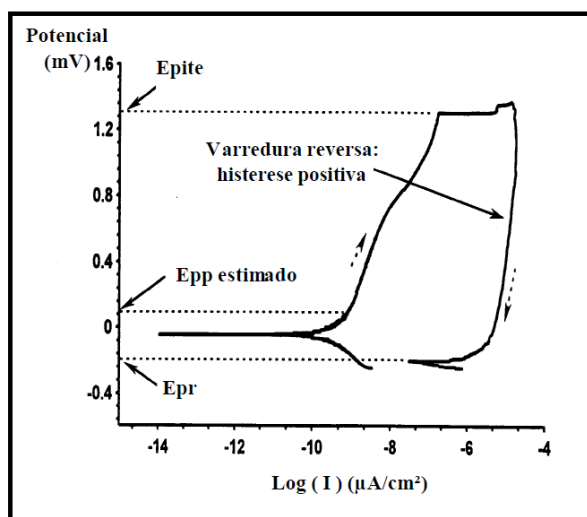


Figura 2.12: Representação da curva de voltametria cíclica com histerese positiva (ARAÚJO, 1999).

Neste tipo de ensaio consegue-se obter alguns parâmetros eletroquímicos:

- Potencial de pite ( $E_r$  ou  $E_{p\text{ite}}$  ou  $E_{p\text{it}}$ ): neste potencial ocorre a ruptura do filme passivo. É o limite de potencial acima do qual inicia-se a formação do pite, eventualmente este potencial é mais facilmente visualizável expressando a curva de polarização no seu formato linear ao invés do formato monologaritmo, neste caso, o

potencial de pite (ou repassivação) é obtido no momento em que o a corrente inicia a aumentar (ou diminuir);

- Potencial de repassivação ou proteção ( $E_{pr}$  ou  $E_{repass}$ ): refere-se ao limite de potencial abaixo do qual o metal ou liga permanece passivo em qualquer circunstância, delimitando a fronteira entre a passividade estável e instável, também pode ser chamado de potencial crítico de pite ( $E_{CP}$ ) (ARAÚJO; VILLEGAS, 1998).

#### 2.4.2 Cronoamperometria (CA)

A técnica de cronoamperometria registra a corrente gerada pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo fixo aplicado, em função do tempo, esta técnica possibilita calcular a carga elétrica dispendida em certa reação eletroquímica, permitindo avaliar comparativamente a intensidade de determinado processo eletroquímico. A Figura 2.13 representa uma curva de cronoamperometria típica de um processo eletroquímico com reação limitada, como por exemplo a repassivação de um material corroído.

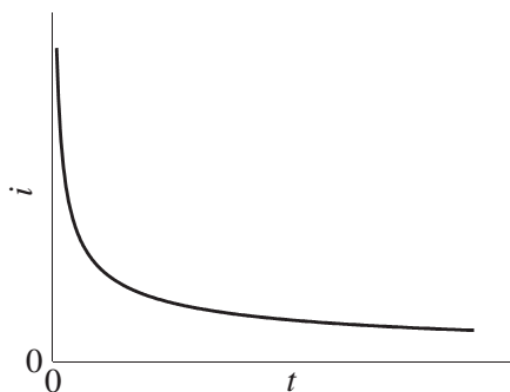


Figura 2.13: Representação esquemática da curva de cronoamperometria (ZOSKI, 2007).

A carga  $Q$  envolvida no processo pode ser calculada através da área sob a curva obedecendo a Equação 2.7. Permite medir a severidade e o comportamento da corrosão de um determinado material submetido a um potencial fixo, utilizando o comportamento da corrente como indicativo (PEREZ, 2004).

$$Q = \int_0^t i dt \quad (2.6)$$

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF).

#### 3.1 Materiais

Para este estudo foram utilizadas 4 amostras de 8 mm de diâmetro retiradas de um anel de vedação de aço inoxidável duplex UNS S31803 forjado: uma amostra foi analisada como recebida e as demais amostras foram submetidas a um tratamento isotérmico a uma temperatura de 780 °C por 30, 300 e 600 minutos e após resfriadas em água.

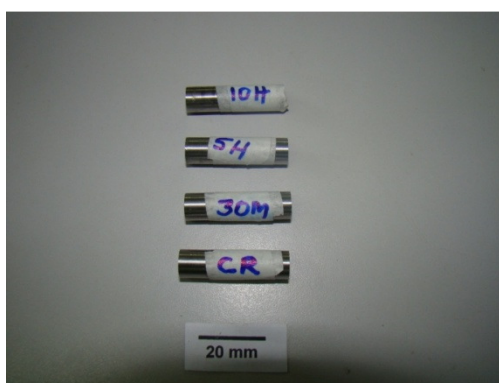


Figura 3.1: Amostras de aço inoxidável duplex UNS S31803 como recebidas.

A Tabela 3.1 apresenta a composição química do aço estudado.

Tabela 3.1: Composição química (%wt) do aço UNS S31803 forjado utilizado.

| % C   | % Mn | % Si | % P   | % S   | % Cr | % Mo | % Ni | % N  |
|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| 0,025 | 1,80 | 0,90 | 0,022 | 0,010 | 22,5 | 3,0  | 5,5  | 0,20 |

## 3.2 Métodos

O fluxograma (Figura 3.2) a seguir representa a seqüência de ensaios realizados.

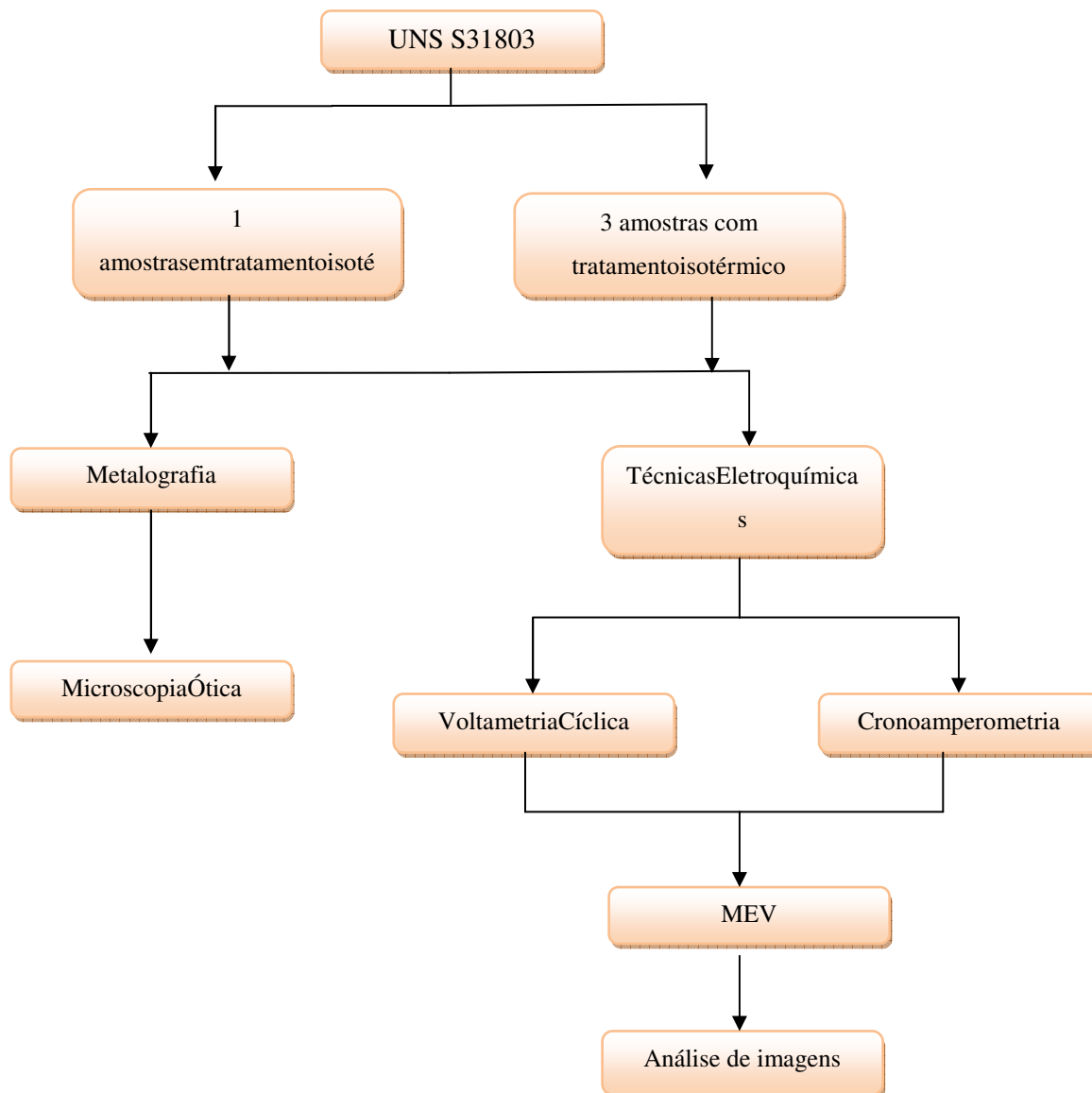


Figura 3.2: Fluxograma dos ensaios realizados.

### 3.2.1 Metalografia

As amostras foram embutidas em baquelite. Após foi realizado o lixamento numa seqüência de granulometria: 80, 120, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh, em seguida foi

realizado o polimento com pasta de diamante de 4 e 1  $\mu\text{m}$ , de acordo com a norma (ABNT NBR 13284, 1995).

Na sequência, foi realizado um ataque químico por imersão, utilizando o reagente Behara modificado (10ml de ácido clorídrico, 40 ml de água destilada, 1g de bifluoreto de amônio e 0,5mg de metabissulfito de potássio), onde as fases presentes foram reveladas.

### 3.2.2 Microscopia Ótica

A caracterização microestrutural foi realizada logo após o ataque químico, utilizando-se um microscópio ótico (MO) da marca Olympus, modelo BX51M.

### 3.2.3 Técnicas Eletroquímicas

As amostras para este ensaio foram preparadas de maneira semelhante aos ensaios de metalografia.

Os ensaios foram conduzidos em um potenciostato *Autolab PGSTAT 302* que está conectado a um computador e a uma célula eletroquímica de três eletrodos como mostrado na Figura 3.3a, utilizando uma solução de NaCl 3,5% (PH 5,7) como eletrólito. O potenciostato controla a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (WE) e o eletrodo de referência (RE), tomando como resposta os valores de corrente entre o eletrodo de trabalho (WE) e o contra-eletrodo (CE), como exemplificado pelo circuito potenciostático (Figura3.3b).

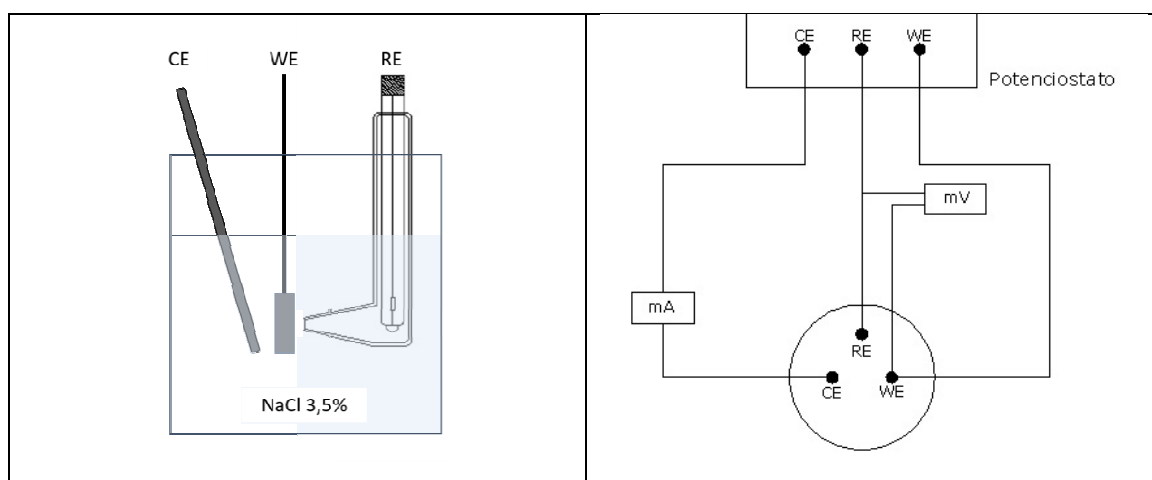


Figura 3.3: Desenho esquemático da (a) Célula eletroquímica; e (b) circuito potenciostático.

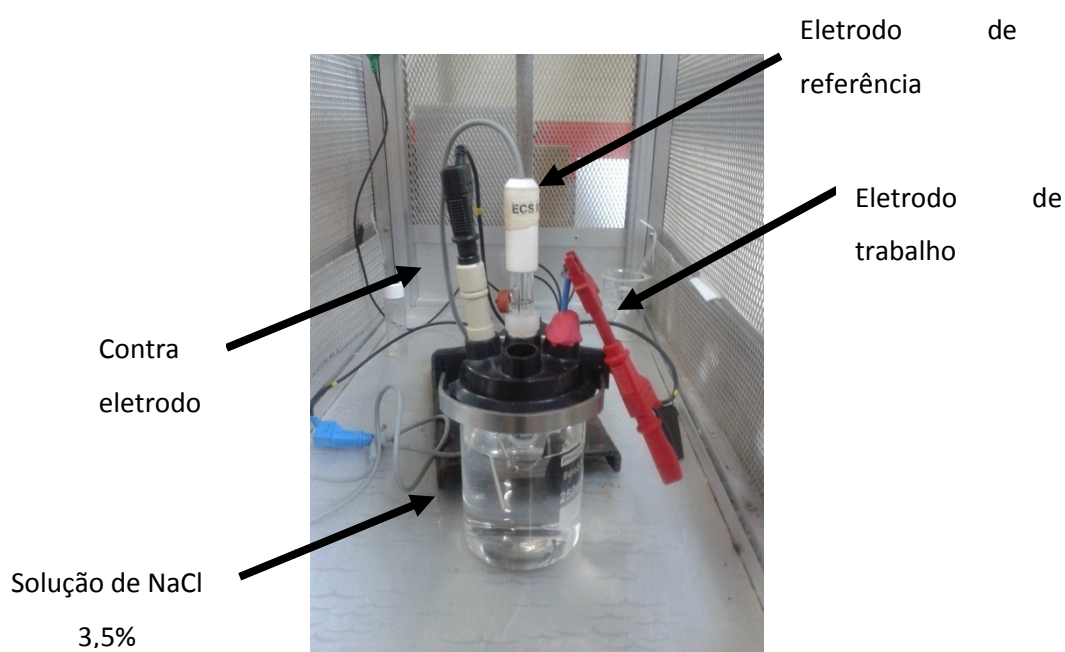


Figura 3.4: Célula eletroquímica.

### Polarização Potenciodinâmica Cíclica ou Voltametria Cíclica

Após o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por 1h, tendo em vista estabilizar a superfície no eletrólito, as amostras na célula eletroquímica foram polarizadas frente a um eletrodo de referência saturado (ECS), com um contra eletrodo de platina; aplicando-se um potencial inicial de -300mV versus OCP e polarizando em direção anódica com taxa de varredura de 1mV/s invertendo o sentido de varredura quando a densidade de corrente atingisse  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$ .



A partir dos dados obtidos foram plotadas as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para todas as amostras sendo possível determinar o valor do  $E_{\text{pite}}$  e do  $E_{\text{rep}}$ .

### Cronoamperometria

Os ensaios de cronoamperometria foram conduzidos na mesma célula de três eletrodos, no entanto aplicando um potencial anódico fixo dentro da zona de corrosão por pites, visando obter carga elétrica associada à corrosão localizada de cada sistema. Para tal o potencial aplicado foi definido como 10% superior ao potencial de pite de cada amostra e os valores de corrente foram monitorados ao longo de 2 horas. A carga elétrica em  $C/cm^2$  foi obtida pela integral da curva cronoamperométrica.

#### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram caracterizadas após os ensaios eletroquímicos, em MEV da marca *Shimadzu*, modelo *SSX – 550*, com o intuito de caracterizar a morfologia e distribuição dos precipitados intermetálicos e dos pites.

#### 3.2.5 Quantificação de pites

A quantidade de pites presentes foi determinada através da análise das imagens obtidas via MEV, utilizando o programa *IMAGE J*<sup>®</sup>. Foram analisadas cinco imagens de diferentes regiões de cada condição de tratamento térmico. A análise de imagens permite avaliar a porcentagem de área que sofreu corrosão por pites além de fornecer uma estimativa do diâmetro médio dos pites. Além disso, análises de interferometria por luz verde foi utilizada com o intuito de medir a profundidade corroída, permitindo inferir uma ideia qualitativa da profundidade dos pites gerados.

#### 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a utilização do microscópio ótico Olympus, consegue-se observar as microestruturas das amostras após ataque químico. A Figura 4.1 apresenta a microestrutura da amostra como recebida, ou seja, sem tratamento isotérmico. Observa-se que a microestrutura apresenta as fases ferrita (matriz escura) e fase austenita (grãos claros), sem nenhuma presença de fase intermetálica.

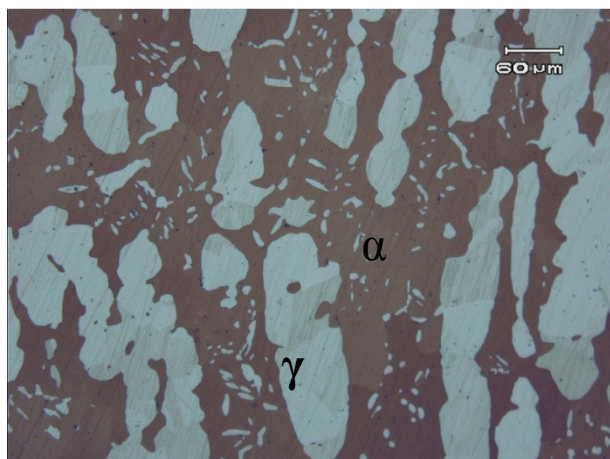


Figura 4.1: Metalografia do UNS S31803 forjado sem tratamento isotérmico. Aumento de 200X.

As metalografias para as amostras tratadas por 30, 300 e 600 minutos podem ser observadas nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4 respectivamente.

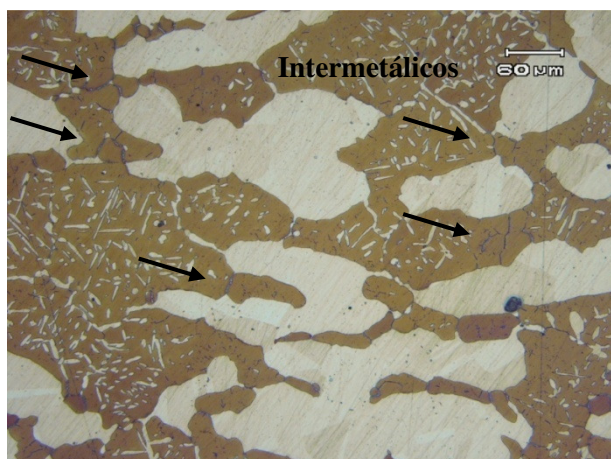


Figura 4.2: Metalografia do UNS S31803 forjado com tratamento isotérmico de 30 minutos. Aumento de 200X.

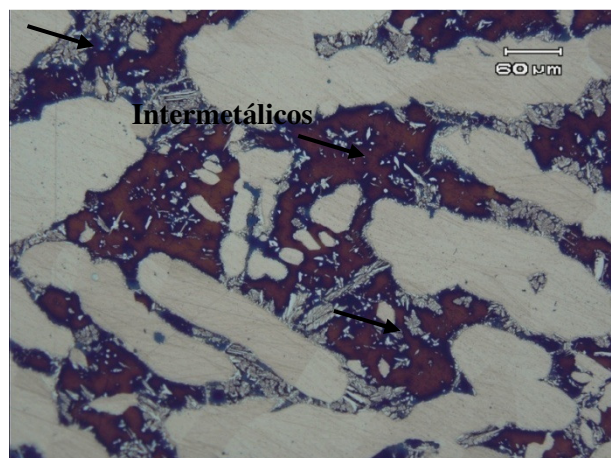


Figura 4.3: Metalografia do UNS S31803 forjado com tratamento isotérmico de 300 minutos. Aumento de 200X.

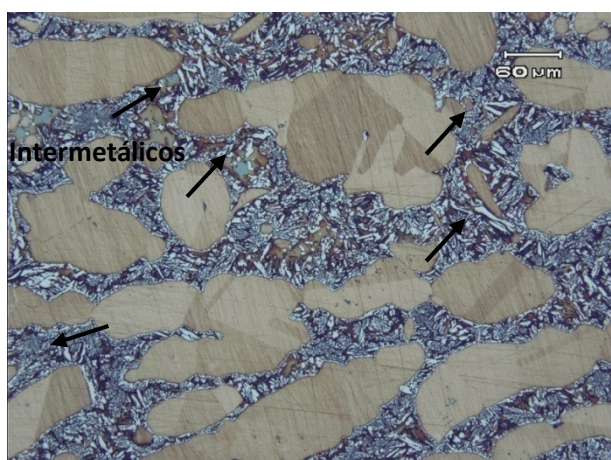


Figura 4.4: Metalografia do UNS S31803 forjado com tratamento isotérmico de 600 minutos. Aumento 200X.

Observou-se nas amostras que foram submetidas ao tratamento isotérmico a presença de fases intermetálicas, conforme o diagrama pseudobinário do sistema Fe-Cr-Ni prevê para os AID nesta faixa de temperatura. Segundo (SEDRIKS, 1996), a perda de resistência à corrosão se deve ao empobrecimento do cromo e molibdênio presentes na matriz ferrítica do material, os quais participam da precipitação da fase intermetálica. Com o aumento no tempo do tratamento, houve um aumento da proporção das fases intermetálicas, logo a amostra que sofreu o maior tempo de tratamento térmico apresentou maior quantidade de precipitados.

Pesquisadores (KASHIWAR et al., 2000; CALLIARI *et al.*, 2009 e ESCRIBA *etal.*, 2009) identificaram a presença das fases chi e sigma na faixa de temperatura utilizada neste trabalho. Em trabalho publicado (ROCHA, 2015) foram caracterizadas, no mesmo material e temperatura, a presença das fases chi, sigma, nitretos de cromo, carbonetos dispersos e austenita secundária, além de ferrita e austenita originais da liga.

Após os testes nas 4 condições de amostras, obteve-se as curvas de voltametria cíclica sobrepostas, conforme apresenta a Figura 4.5.

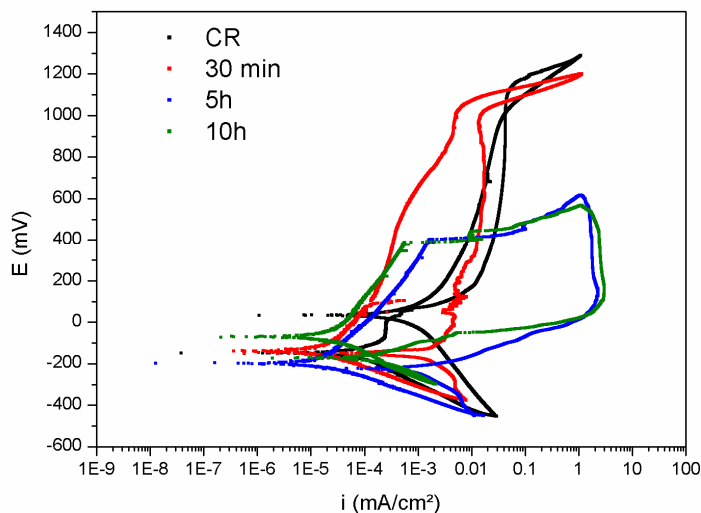


Figura 4.5: Curvas de voltametria cíclica para as condições: sem tratamento isotérmico, 30 minutos, 300 minutos (5h) e 600 minutos (10h).

Com o aumento da quantidade de intermetálicos na amostra, a resistência à corrosão do material diminui. Esse comportamento pode ser observado nas curvas, sendo

que quanto mais deslocadas para baixo, maior a perda de sua resistência à corrosão, ou seja, menos nobre o material.

Além disso, observa-se uma maior histerese de retorno nas curvas dos materiais com maior tempo de tratamento térmico. Isto indica que além de reduzir o potencial de pite, o material tem maior dificuldade de repassivação. Para os tratamentos de 300 minutos e 600 minutos a histerese foi tão importante que o potencial de repassivação observado foi menor que o próprio potencial de corrosão do material, indicando que o processo de corrosão por pites é auto-catalítico mesmo quando em condições de repassivação e o material não para de corroer.

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam os valores do  $E_{\text{pite}}$ ,  $E_{\text{rep}}$  e  $E_{\text{corr}}$ .

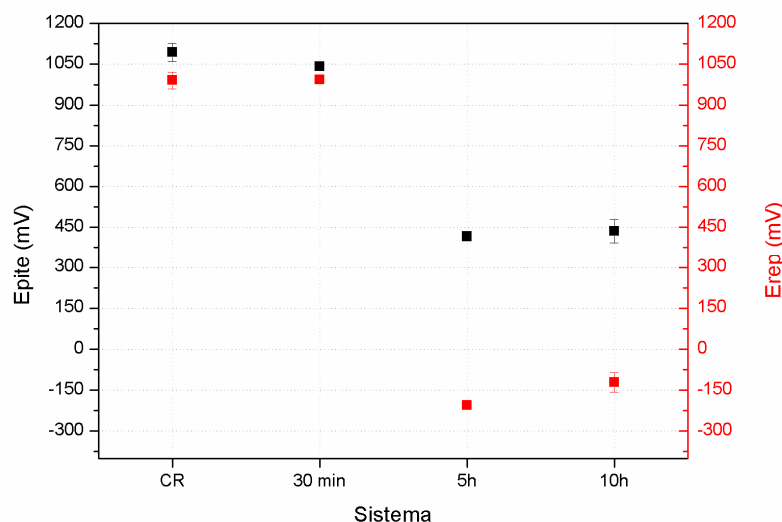


Figura 4.6: Valores dos potenciais de pite e de repassivação após ensaios de voltametria cíclica.

As amostras com maior tempo de tratamento isotérmico apresentaram uma queda no potencial de pite e de repassivação comparada com as amostras com menores tempos e com a amostra sem o tratamento. O potencial de pite é menor para as amostras com maior tempo de tratamento isotérmico, diminuindo sua resistência à corrosão, tendo em vista que o potencial de pite observado fica menor. Portanto mais próximo do potencial de circuito aberto do material e qualquer perturbação do sistema poderia levar a uma condição de iniciação de pites. Pesquisadores (MAGNABOSCO; FALLEIROS, 2005) observaram que os potenciais de pite e de repassivação, para o mesmo aço tratado a 850 °C

apresentavam uma queda em relação às amostras apenas solubilizadas, evidenciando a influência da fase sigma nas propriedades de corrosão.

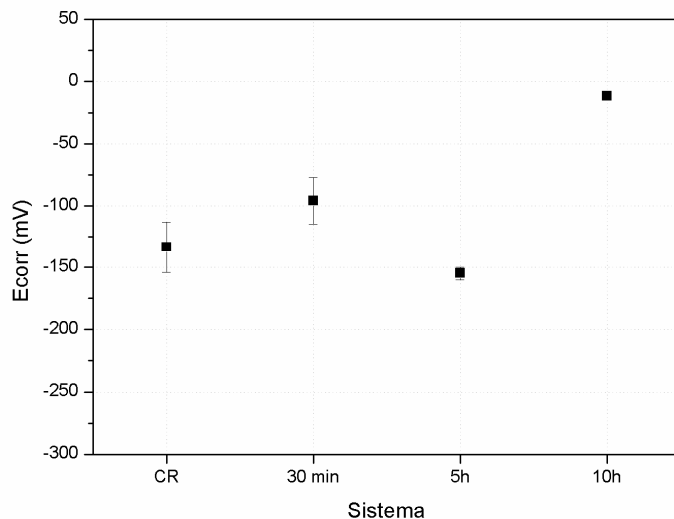


Figura 4.7: Valores dos potenciais de corrosão.

Nas análises realizadas por MEV após os ensaios de voltametria cíclica, foram observados pequenos pites metaestáveis na amostra sem tratamento isotérmico, conforme mostra a Figura 4.8. No caso das amostras que foram submetidas ao tratamento com diferentes tempos foram identificadas maiores concentrações de pites, conforme Figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

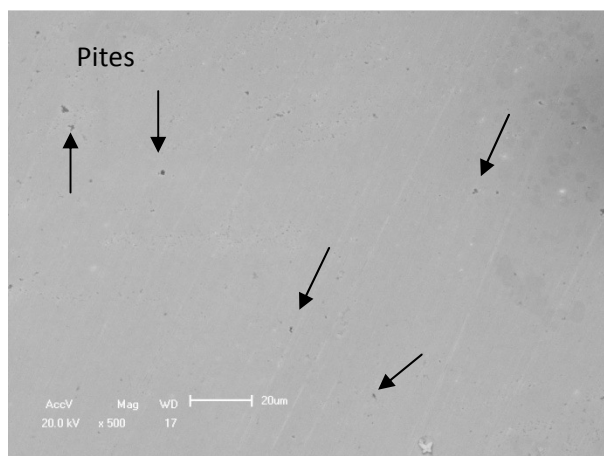


Figura 4.8: Amostra sem tratamento isotérmico após ensaios de voltametria cíclica com o surgimento de pites metaestáveis na microestrutura. Aumento de 500X.

É importante ressaltar que nas amostras com tratamento isotérmico de 30 minutos houve uma quantidade de pites formados nos contornos de grão, como mostrado pelas linhas claras da Figura 4.9. No entanto, como durante a voltametria cíclica ocorre a repassivação da superfície e este sistema apresentou baixa histerese de repassivação, fica evidente que estes pites começam a ser reabsorvidos pelo filme passivo que se reestrutura, reduzindo sua profundidade, o que resulta em marcar tênues da presença dos pites formados durante a oxidação.

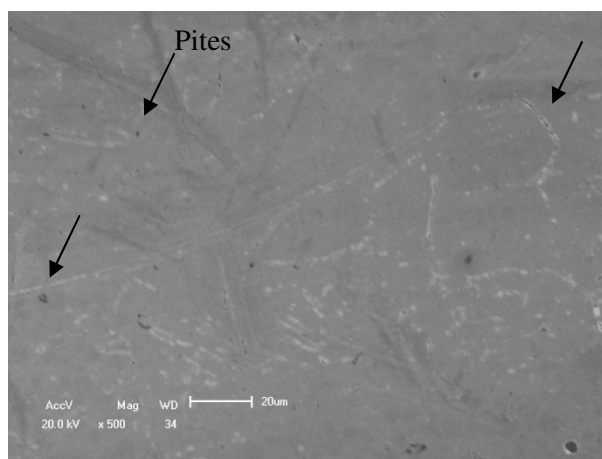


Figura 4.9: Amostra com tratamento isotérmico de 30 minutos após ensaios de voltametria cíclica com o surgimento de pites na microestrutura. Aumento de 500X.

Em virtude da alta histerese apresentada pelos sistemas tratados isotermicamente por 300 minutos (Figura 4.10) e 600 minutos (Figura 4.11) o passo de repassivação não ocorre e os pites formados durante a etapa de oxidação se mantêm mesmo após o fim do ensaio, novamente mostrando a corrosão mais importante nestes sistemas.

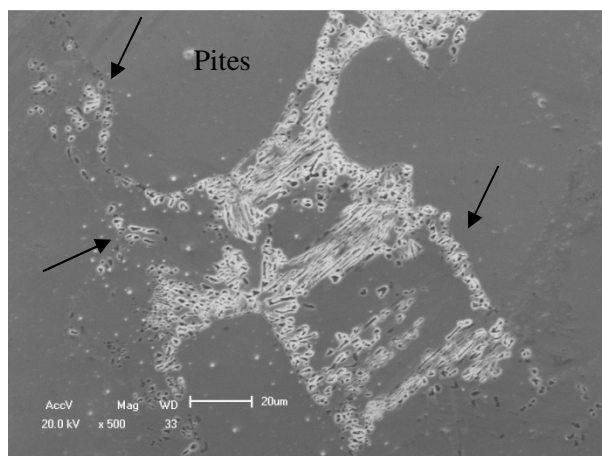


Figura 4.10: Amostra com tratamento isotérmico de 300 minutos após ensaios de voltametria cíclica com o surgimento de pites na microestrutura. Aumento de 500X.

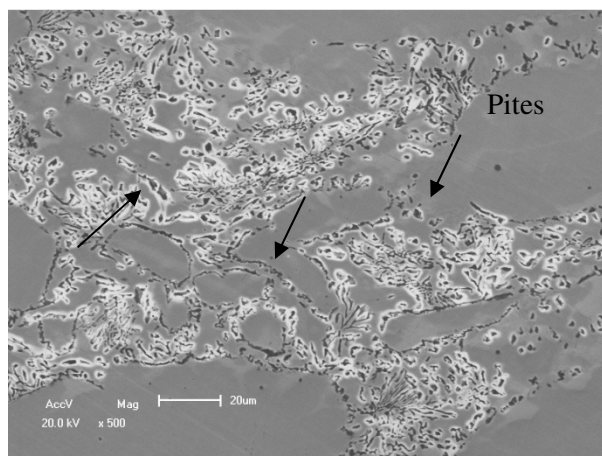


Figura 4.11: Amostra com tratamento isotérmico de 600 minutos após ensaios de voltametria cíclica com o surgimento de pites na microestrutura. Aumento de 500X.

Também foram observados na amostra sem tratamento isotérmico após ensaios de cronoamperometria, a presença de alguns contornos de grão corroídos, conforme a Figura 4.12. As amostras das Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 também apresentaram maiores concentrações de pites ao longo do tratamento.



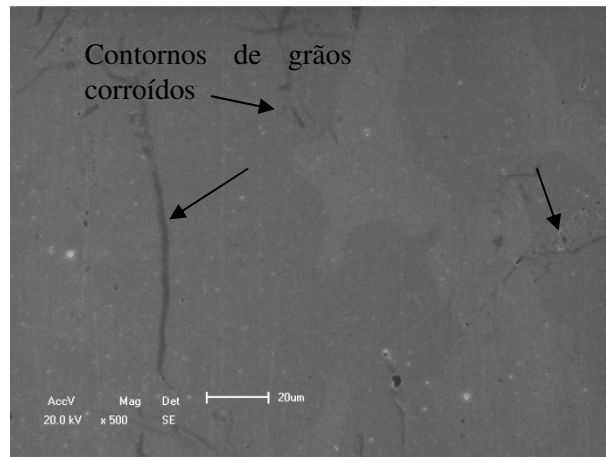


Figura 4.12: Amostra sem tratamento isotérmico após ensaios de cronoamperometria com a presença de grãos corroídos. Aumento de 500X.

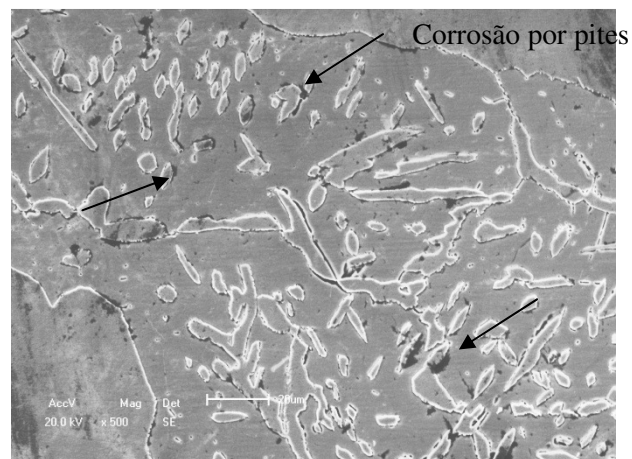


Figura 4.13: Amostra com tratamento isotérmico de 30 minutos após ensaios de cronoamperometria com a presença de corrosão por pites. Aumento de 500X.

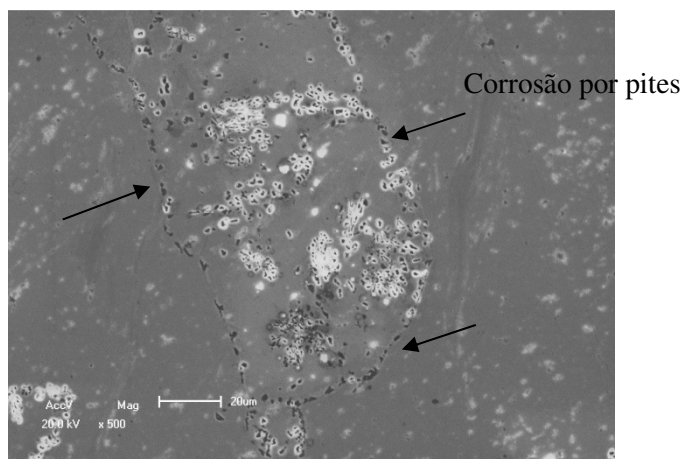


Figura 4.14: Amostra com tratamento isotérmico de 300 minutos após ensaios de cronoamperometria com a presença de corrosão por pites. Aumento de 500X.

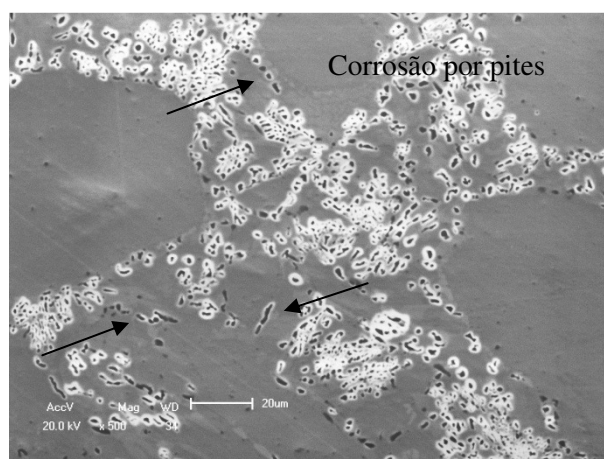


Figura 4.15: Amostra com tratamento isotérmico de 600 minutos após ensaios de cronoamperometria com a presença de corrosão por pites. Aumento de 500X.

A quantificação dos pites foi realizada utilizando cinco imagens obtidas para cada condição de tratamento isotérmico e estas foram segmentadas, com o auxílio do programa de análise de imagens *IMAJEJ*<sup>®</sup>. A área de pites e o diâmetro médio dos pites foram plotados em função do tempo de tratamento isotérmico, conforme mostrados nas Figuras 4.16 e 4.17.

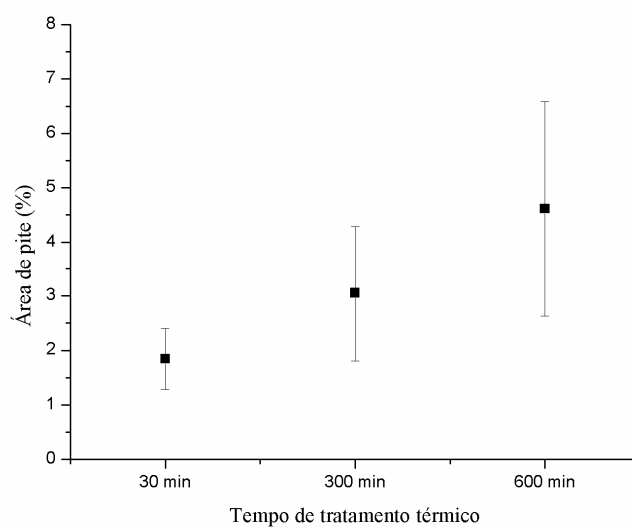


Figura 4.16: Gráfico da área de pites para as diferentes condições de tratamento isotérmico.

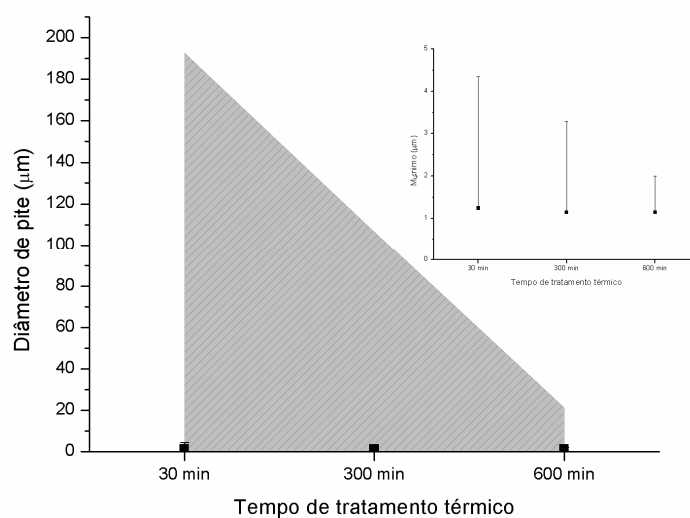


Figura 4.17: Gráfico do diâmetro médio dos pites para as diferentes condições de tratamento isotérmico.

Observou-se uma área de pite maior nas amostras submetidas a tratamento isotérmico de 600 minutos, conforme esperado e a área menor de pites foi a de 30 minutos de tratamento isotérmico.

Além disso, observa-se na Figura 4.17 que existe uma grande variabilidade dos diâmetros de pite máximos e mínimos, e as médias com os desvios, que indicam que amostras de 30 minutos têm pites mais largos e superficiais seguido das amostras de 300

minutos e por último as de 600 minutos, com pites de menor diâmetro. Como as correntes foram maiores pode-se inferir que isso se deve a pites mais profundos, possivelmente porque encontram muitas superfícies de nucleação (os intermetálicos).

Observa-se na Figura 4.18 a distribuição de tamanho de pite para cada condição de tratamento.

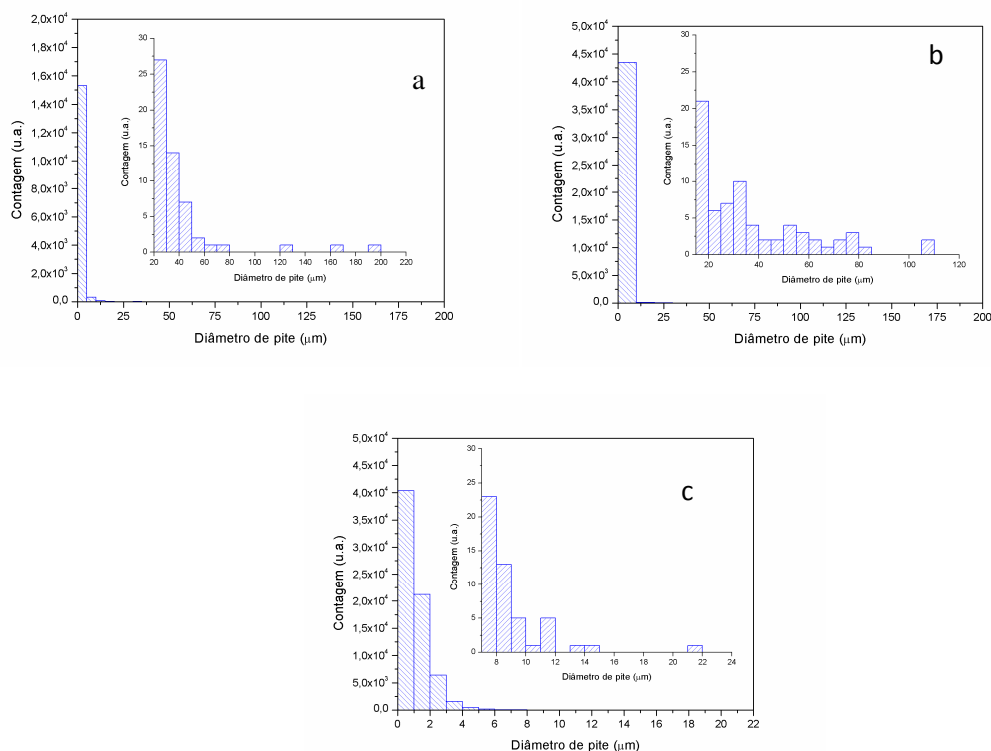


Figura 4.18: Gráfico do diâmetro dos pites das amostras com a) 30 minutos, b) 300 minutos e c) 600 minutos de tratamento isotérmico.

A Figura 4.18<sup>a</sup> apresenta maior variabilidade da distribuição de tamanho de pite, porque os pites encontram poucos pontos específicos de nucleação e nucleiam em vários lugares ao mesmo tempo, acarretando grande variação no tamanho relativo de cada um. Em todo caso o comportamento que segue para as três condições é de uma grande quantidade de pites pequenos, indicado pelo gráfico de distribuição sempre deslocado para o lado zero, ou seja, os pites possuem nucleação rápida e muitos novos destes aparecem simultaneamente, enquanto os pites antigos crescem lentamente. Acredita-se que o passo limitante é a cinética de crescimento dos pites e não a de nucleação.

## 5.0 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são citadas abaixo:

- A amostra recebida, que passou pelo processo de solubilização, apresenta a microestrutura típica do AID, contendo as fases ferrita e austenita. Quando submetidos a um tratamento isotérmico de 30 a 600 minutos, ocorreram mudanças significativas no material, mostrando que houve uma maior degradação do mesmo, resultando na perda progressiva de sua resistência à corrosão;
  - O modo de corrosão observado foi por pites;
  - Os ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria comprovam que na medida em que aumenta a quantidade de intermetálicos, a resistência à corrosão do material diminui;
  - O material com 600 minutos de tratamento isotérmico apresenta uma maior histerese de retorno, indicando que o potencial de pite é reduzido de 1100 mV (amostra sem tratamento isotérmico) para 450 mV e que tem maior dificuldade de repassivação;
  - As amostras com 600 minutos de tratamento isotérmico apresentaram uma área de pites maior que as demais (com 2,5 a 6,5 % de área com pites), e os pites com menor diâmetro (de 0 a 20 $\mu$ m);
  - As amostras com 30 minutos de tratamento isotérmico possuem uma maior variação de diâmetro dos pites (de 0 a 200  $\mu$ m), porque os pites nucleiam em vários lugares.

## **6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Caracterização das fases intermetálicas com técnicas de difração de raio X;
- Caracterização mecânica nas diferentes condições de tratamento isotérmico, verificando a influência das fases intermetálicas nas propriedades mecânicas do material;
- Quantificação da fase ferrita via ferritoscópio;
- Quantificação das demais fases por análise de imagens;
- Avaliação da profundidade dos pites.

## 7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 13284. **Preparação de corpos de prova para análise metalográfica - Procedimento**. 1995.

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. G46-94: **Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**. ASTM International, 2013.

ASM International. **Stainless Steels**. ASM Handbook. 1995.

ARAÚJO, C. R. **Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência, em NaCl 3,5% e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 6% p/v**. 1999.

ARAÚJO, C. R.; VILLEGAS, E. A. **Comparação de aços inoxidáveis convencionais e novos materiais frente à corrosão eletroquímica**. In: Simposio de Ciencias y Tecnologia, de 14 al 19 de Septiembre. Memorias. Cchabamba, Bolivia. p.297-305.1998.

CALLIARI, I. et al. **Analysis of secondary phases precipitation in duplex stainless steels**. *Stainless World Conference*, 2009.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 1996.

CHARLES, J.; BERNHARDSSON, S. **Super duplex stainless steels: structure and properties**. In: Duplex Stainless Steels'91, Beune, v. 1, p. 3–48, 1991.

CHEN, T. H., YANG, J.R. **Effects of Solution treatment and continuous cooling on  $\sigma$ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel**. Mater. Sci. Eng. A, v.311 pp 28-41, 2001.

CHO, H; LEE, K. **Effect of cold working and isothermal aging on the precipitation of sigma phase in 2205 duplex stainless steel**. Materials Characterization 75 (2013)29–34.

DUPOIRON, F. & AUDOUARD, J. P. **Duplex stainless steel: a high mechanical properties stainless steels family**. Scandinavian Journal of Metallurgy, p. 95–102, 1992.

ESCRIBA, D. M. et al. **Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel**. Materials Characterization, v. 60, n. 11, p. 1214–1219, 2009.

FEDELE, R. etc al. **Soldagem multipasse do aço inoxidável duplex UNS S31803 por**

- eletrodo revestido.** In: Congresso Nacional de soldagem, 25. Anais, 1999, Belo Horizonte.
- GEMELLI, Enori. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização.** São Paulo: LTC, 2001.
- GENTIL, Vicente. **Corrosão.** Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- GHOSH, S. K.; MONDAL, S. **High temperature aging behaviour of a duplex stainless steel.** Material Characterization 59, 2008.
- GROTH HL, ERBING ML, O. J. **Design and case studies utilizing duplex stainless steels.** Avesta Sheffield AB, Avesta, Sweden, 1994.
- GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels - Microstructures, properties and applications.** Woodhead Publishing, 1977, 204 p.
- IMAGE J<sup>®</sup>. Disponível em <http://rsb.info.nih.gov/ij>. Acesso em 23 Nov.2015.
- KASHIWAR, A.; VENNELA, N.; KAMATH, S.L.; KHATIRKAR, R.K. **Effect of solution annealing temperature on the flow behavior of duplex stainless steel at high temperatures.** Metallurgical and Materials Transactions A. v. 31A mai. 2000 p. 1353-64.
- JOSEFSSON, B.; NILSSON, J. O.; WILSON, A. **Phase transformations in duplex steels and the relation between continuous cooling and isothermal heat treatment.** In: Duplex Stainless Steels'91, v.1, pp.67-78. Beaune, França, 1991.
- MAGNABOSCO, Rodrigo. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205).** São Paulo, 2001. 181 p. Tese de doutorado em engenharia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais na especialidade Materiais, em 11 jun. 2001.
- MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Pit morphology and its relation to microstructure of 850° C aged UNS S31803 duplex stainless steel. v. 61, 2005.
- NILSSON, J. O. **Super duplex stainless steels.** Materials Science and Technology, v.8, n.8, p. 685-700,1992.
- OIYE, LUCIANE EMI. E. **Microdureza de fase sigma em aço inoxidável duplex SAF 2205.** Projeto de Iniciação Científica – Fundação Educacional Inaciana (FEI), São Bernardo do Campo, 2003.
- PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas.** Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). São Paulo, 1993.
- PEREZ, Nestor. **Electrochemistry and Corrosion Science.** Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. **Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel.** Materials Characterization, v. 58, n. 1, p. 65–71, 2007.



REVIE, R. W. et al. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering.** 4 ed. Wiley-Interscience, 2008.

ROCHA, CLAUDIA LISIANE FANEZI DA. **Influência das fases intermetálicas precipitadas a 780 °C em um aço UNS S31803.** Tese: PGEM:UFRGS. 2015.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels.** John Wiley: NY 1996 2.ed. p.1-4.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** Rem: Revista Escola de Minas, v. 60, n. 1, p. 175–181, 2007.

SIEURIN, H., SANDSTROM, R. **Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205.** Materials Science & Engineering, v.A444, pp. 271-276, 2006.

SHEK, C. H.; W, K.; LAI. **Review of temperature indicators and the use of duplex stainless for life assessment.** Materials Science & Engineering, v. 19, pp 1850-1860, 2009.

SOLOMON, H. D. DEVINE JR., T. M. **Duplex stainless steels – a tale of two phases.** In: Proc. Conf. Duplex Stainless Steel'82, EUA, 1982.

SOUZA, L. R. DE. **Avaliação das propriedades mecânicas e morfológicas aço inoxidável duplex UNS S31803 antes e após o curvamento por indução.** Universidade do Rio de Janeiro, 2012.

THORVALDSSON, T. et al. **Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel.** v. 1, p. 101–105, 1984.

VILLAMIL, RUTH FLAVIA VERA; ARANHA, HERNANI; AFONSO, MÓNICA LUISA CHAVES DE ANDRADE; MERCADANTE, MARCELO TOMANIK; AGOSTINHO, SILVIA MARIA LEITE. **Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão.** Revista Brasileira de Ortopedia, p. 11-12, 2002.

WANG, J.Y.Q.; HAN, WU, H.C. W. ; YANG, B.; X.T. WANG, X.T. **Effect of sigma phase precipitation on the mechanical and wear properties of Z3CN20.09M cast duplex stainless steel.** Nuclear Engineering and Design 259 (2013) 1–7.

WASHKO, S.D & AGGEN, G. **Properties and selection, of irons, steels and high performance alloys.** Wrought Stainless Steels. In: Metals Handbook. 10<sup>a</sup> ed Ohio: American Society for Metals. v.1 p.81-907. 1990.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: EdUSP, 2003.

ZOSKI, C. G. (ED.). **Handbook of electrochemistry.** 1st ed ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2007.