



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

**ALESSANDRA SOUZA MARTINS**

**ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS**  
**INOXIDÁVEIS SUPER DUPLEX ASTM A 890 / A 890M GRAU 5A E 6A**

**FORTALEZA**  
**2014**

**ALESSANDRA SOUZA MARTINS**

**ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS  
INOXIDÁVEIS SUPER DUPLEX ASTM A 890 / A 890M GRAU 5A E 6A**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Corrosão e eletrocatalise.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo

**FORTALEZA**

**2014**

Aos meus pais, Karla e Alexandre.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, primeiramente, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Karla e Alexandre, por sempre terem me proporcionado tudo o que precisei para chegar até aqui e por todo amor e carinho oferecidos durante minha vida.

Ao meu querido irmão, Rodrigo.

Ao Fabrício, pelo companheirismo e paciência durante esses anos.

A todos os meus familiares, amigos e colegas.

Aos amigos do LPC pela companhia diária, apoio e troca de conhecimentos.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação, em especial, ao meu Orientador, o Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

*“Nenhuma quantidade de estudo ou conhecimento fará de um homem um líder, a menos que ele tenha as qualidades naturais de um”.*

Archibald Wavell

## RESUMO

Uma liga metálica que vem apresentando um desempenho satisfatório em ambientes de maior agressividade é o aço inoxidável super duplex. Esse tipo de aço possui boas propriedades de resistência mecânica, resistência à corrosão e tenacidade ao impacto. Mesmo apresentando desempenho satisfatório, esses aços podem apresentar problemas de corrosão quando sofrem algum tratamento térmico devido à precipitação de uma fase deletéria chamada de alfa linha ( $\alpha'$ ), a qual precipita em temperaturas entre 300 °C e 550 °C e pode ocasionar uma diminuição da resistência à corrosão e tenacidade do material. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex fundidos de grau 5A e 6A após sofrerem tratamento térmico a 475 °C. O grau 6A se difere do 5A pela presença de cobre e tungstênio na sua composição química. A resistência à corrosão dos corpos de prova foi avaliada por meio das seguintes técnicas eletroquímicas: monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização anódica, polarização cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e temperatura crítica de pite. Foi realizada a caracterização microestrutural dos materiais, onde foi possível observar sua estrutura bifásica composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita em proporções coerentes. O ensaio de dureza Brinell mostrou que a dureza aumenta nas primeiras horas de tratamento térmico e, depois, há uma diminuição nessa taxa de aumento da dureza. Os resultados eletroquímicos indicaram que, para os dois tipos de aço estudados, as amostras com 10 horas de tratamento térmico apresentaram uma maior resistência à corrosão.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável; super duplex; corrosão.

## ABSTRACT

The super duplex stainless steel is widely used in aggressive corrosion environments. This type of steel has attractive combination of good mechanical strength in addition to excellent corrosion and impact resistance. However, when undergoing a heat treatment in temperature range between 300 °C and 550 °C a precipitation of  $\alpha'$ -phase can occur causing a reduction of corrosion resistance and ductility. Therefore, the aim of this study is to evaluate the corrosion resistance of super duplex stainless steel grade 5A and 6A after heat treatment at 475 °C for different aging time. The difference in chemical composition between these steel grades is in copper and tungsten content. The corrosion resistance of the samples was evaluated employing following electrochemical techniques: open circuit potential measurement, anodic polarization, cyclic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and critical pitting temperature. The electrochemical results indicate a strong influence of aging time on corrosion resistance. Microstructural examination revealed a dual phase structure composed of a ferritic matrix with austenite islands in equal proportion. The hardness increases rapidly in the early hours of heat treatment, then with progressing time the hardening rate decreases. The electrochemical results indicated that for both steel types studied, the samples with 10 hours of heat treatment had a higher corrosion resistance.

**Keywords:** stainless steel; super duplex; corrosion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Microestrutura do Al austenítico AISI 304 solubilizado.....	21
Figura 2 - Microestrutura do Al ferrítico AISI 444.....	22
Figura 3 - Microestrutura do Al martensítico AISI 420 revenido a 650 °C.....	23
Figura 4 - Microestrutura do Al super duplex UNS S32760.....	25
Figura 5 - Diagrama esquemático TTT para AID e AISD.....	29
Figura 6 - Diagrama de fase Fe – Cr.....	30
Figura 7 - Diagrama TTT para a precipitação de alfa linha.....	30
Figura 8 - Influencia tempo envelhecimento a 475 °C na dureza para ligas Fe-C.....	31
Figura 9 - Ciclo dos metais.....	33
Figura 10 - Amostra como recebida e depois do corte.....	38
Figura 11 - Eletrodo de trabalho embutido em resina.....	39
Figura 12 - Exemplo de quantificação de fases utilizando o software LAS V4.2.....	40
Figura 13 - Durômetro para ensaio de dureza Brinell.....	41
Figura 14 - Célula utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	42
Figura 15 - Célula eletroquímica utilizada para o ensaio de CPT.....	45
Figura 16 - Microestruturas do aço inoxidável super duplex 5A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 50x).....	47
Figura 17 - Microestruturas do aço inoxidável super duplex 6A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 50x).....	48
Figura 18 - Variação da dureza Brinell com o tempo de tratamento térmico a 475 °C para os aços 5A e 6A.....	51
Figura 19 - Potenciais de circuito aberto para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.....	52
Figura 20 - Potenciais de circuito aberto para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.....	53
Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.....	54
Figura 22 - Fotos após o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 5A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50	

h (d) e por 100 h (e) (aumento de 100x).....	55
Figura 23 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.....	55
Figura 24 - Fotos após o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 6A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 100x).....	56
Figura 25 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.....	58
Figura 26 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.....	58
Figura 27 - Diagrama de Bode para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.....	59
Figura 28 - Diagrama de Bode para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.....	60
Figura 29 - Diagrama de Bode para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C e com variação do tempo de imersão.....	61
Figura 30 - Diagrama de Bode para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C e com variação do tempo de imersão.....	63
Figura 31 - Curvas de CPT para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.....	65
Figura 32 - Fotos após o ensaio de temperatura crítica de pite para o aço 5A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 200x).....	66
Figura 33 - Curvas de CPT para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.....	66
Figura 34 - Fotos após o ensaio de temperatura crítica de pite para o aço 6A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 200x).....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos ferritizantes e austenitizantes.....	25
Tabela 2 - Comparação das propriedades típicas dos aços inox ferrítico, austenítico e duplex, no estado recozido.....	26
Tabela 3 - Composição química dos AISD 5A e 6A (em %)......	37
Tabela 4 - Porcentagem média de austenita e ferrita para o aço 5A.....	49
Tabela 5 - Porcentagem média de austenita e ferrita para o aço 6A.....	49
Tabela 6 – Desvio padrão para os valores de dureza Brinell dos aços 5A e 6A.....	51
Tabela 7 - Correntes de passivação ( $i_p$ ) e potenciais de quebra da passivação (Eqp) para o aço 5A.....	56
Tabela 8 - Correntes de passivação ( $i_p$ ) e potenciais de quebra da passivação (Eqp) para o aço 6A.....	57
Tabela 9 – Temperatura crítica de pite para os aços 5A e 6A.....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI	Aço inoxidável
AID	Aço inoxidável duplex
AISD	Aço inoxidável super duplex
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
pH	Potencial hidrogeniônico
PRE	Equivalente de resistência ao pite
TTT	Tempo – temperatura – transformação
CPT	Temperatura crítica de pite
dp	Desvio padrão

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Aços inoxidáveis.....	17
3.1.1 Influência dos elementos de liga.....	17
3.1.2 Classificação dos aços inoxidáveis.....	20
3.1.2.1 Aços inoxidáveis austeníticos.....	20
3.1.2.2 Aços inoxidáveis ferríticos.....	21
3.1.2.3 Aços inoxidáveis martensíticos.....	23
3.1.2.4 Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação.....	24
3.1.2.5 Aços inoxidáveis duplex e super duplex.....	24
3.2 Tratamento térmico.....	28
3.2.1 Fragilização a 475 °C.....	29
3.3 Resistência à corrosão.....	32
3.3.1 Corrosão generalizada.....	34
3.3.2 Corrosão localizada.....	34
3.3.2.1 Corrosão por pite.....	34
3.3.2.2 Corrosão por fresta.....	35
3.3.2.3 Corrosão sob tensão.....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Materiais.....	37
4.2 Métodos.....	37
4.2.1 Preparação das amostras.....	37
4.2.2 Caracterização microestrutural.....	39
4.2.2.1 Quantificação de fases.....	40
4.2.3 Ensaios mecânicos.....	41
4.2.3.1 Dureza Brinell.....	41
4.2.4 Ensaios eletroquímicos.....	42
4.2.4.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto.....	42

4.2.4.2 Polarização potenciodinâmica.....	43
4.2.4.2.1 Anódica.....	43
4.2.4.2.2 Cíclica.....	43
4.2.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	44
4.2.4.3.1 Tempo inicial.....	44
4.2.4.3.2 Em imersão.....	44
4.2.4.4 Temperatura crítica de pite.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 Caracterização microestrutural.....	46
5.1.1 Quantificação de fases.....	49
5.2 Ensaio mecânicos.....	50
5.2.1 Dureza Brinell.....	50
5.3 Ensaio eletroquímicos.....	51
5.3.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto.....	51
5.3.2 Polarização potenciodinâmica.....	53
5.3.2.1 Anódica.....	53
5.3.2.2 Cíclica.....	57
5.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	59
5.3.3.1 Tempo inicial.....	59
5.3.3.2 Em imersão.....	60
5.3.4 Temperatura crítica de pite.....	64
6 CONCLUSÕES.....	68
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
REFERÊNCIAS.....	70

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão tem sido um grande desafio para a ciência ao longo dos anos, pois ela é um fenômeno natural que ocorre nos materiais desde o começo da sua fabricação até o final de sua vida útil. Por isso, nos últimos anos, a Engenharia está investindo na pesquisa de novos materiais cada vez mais resistentes para suprir a grande demanda das novas tecnologias atuais [1].

Um exemplo disso é a extração de petróleo da camada pré-sal no Brasil, que possui uma camada de sal que pode chegar a 2000 m de espessura, totalizando até 7000 m de profundidade. Então, percebe-se que existem dois grandes desafios para a indústria petroquímica e plataformas *offshore*, um é encontrar um material que seja resistente à corrosão e também que tenha uma boa resistência mecânica [2, 3]. Para esse tipo de situação os aços inoxidáveis tradicionais não são tão eficientes.

Uma liga metálica que vem apresentando um desempenho satisfatório em ambientes de maior agressividade é o aço inoxidável super duplex (AISD). Os AISD possuem boas propriedades de resistência mecânica, resistência à corrosão e tenacidade ao impacto. Essas características são derivadas da sua microestrutura bifásica composta por ferrita ( $\delta$ ) e austenita ( $\gamma$ ) em proporções equivalentes, ou seja, 50% de cada uma aproximadamente [4, 5, 6].

Os AISD são diferenciados dos aços inoxidáveis duplex (AID) pela sua maior resistência à corrosão por pites. Muitas de suas aplicações são onde os aços inoxidáveis austeníticos não suportam a corrosão devido ao íon cloreto. Além da indústria petroquímica e das plataformas *offshore* mencionadas anteriormente, os AISD também têm sido bastante utilizados nos setores energético e naval, tendo uma ampla aplicação em reatores, trocadores de calor, tubulações, bombas e vasos de pressão [4, 6].

Mesmo apresentando desempenho satisfatório em diversas aplicações, os AISD podem apresentar problemas de corrosão quando sofrem algum tratamento térmico. Um desses problemas é a precipitação na faixa de temperatura entre 300 °C e 550 °C que corresponde principalmente a decomposição espinoidal da ferrita formando uma fase chamada de alfa linha ( $\alpha'$ ). A  $\alpha'$  é uma fase deletéria que pode

ocasionar um aumento do limite de resistência, um progressivo endurecimento e uma diminuição da resistência à corrosão e tenacidade do material [4, 6].

Este trabalho avaliará a resistência à corrosão de aços inoxidáveis super duplex de grau 5A e 6A, segundo a norma ASTM A890/A 890M, que trata da especificação padrão para aços inoxidáveis duplex fundidos. Esses aços inoxidáveis são fundidos e foram cedidos pela empresa SULZER. São utilizados na parte estrutural de plataformas *offshore* e constituem os componentes fundidos como bombas de injeção, bombas *boosters* e bombas de incêndio [7].

A diferença entre os aços de grau 5A e 6A ocorre na presença de cobre e tungstênio na composição química do aço com grau 6A, enquanto o aço com grau 5A não possui esses elementos. Devido essa diferença, será investigada a relação entre a presença dos elementos cobre e tungstênio e a precipitação da fase  $\alpha'$ .

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Realizar um estudo comparativo de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex ASTM A 890/A 890M GRAU 5A e 6A após tratamento térmico a 475 °C

### **2.2 Objetivos específicos**

- ✓ Avaliar a dureza Brinell dos aços investigados;
- ✓ Caracterizar a microestrutura do material por meio de microscopia óptica;
- ✓ Realizar estudo da resistência à corrosão do material investigado por meio das seguintes técnicas eletroquímicas: monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização anódica, polarização cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e temperatura crítica de pite.
- ✓ Correlacionar o desempenho da material com a composição química dos aços investigados.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Aços inoxidáveis

De acordo com diversos autores, os aços inoxidáveis (AI) são ligas de Fe – Cr com teor de carbono controlado e com teores de cromo acima de 12% [8 - 10], embora outros autores aceitem teores a partir de 10,5% [4, 11]. O cromo é o principal elemento que dá ao aço inoxidável sua boa resistência à corrosão e isso é devido à formação de uma camada fina, aderente e protetora de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que se origina da reação do cromo com o oxigênio do meio. Esse mecanismo de proteção é chamado de passivação. Devido a esse teor de cromo eles possuem alta resistência mecânica e boa resistência à corrosão, por isso, os aços inoxidáveis são de grande interesse para a Engenharia, em especial, os aços inoxidáveis duplex e super duplex [8 - 10].

Ensaaios empíricos realizados mostraram que a adição de 12% de cromo nas ligas ferrosas as tornou imunes com relação à corrosão atmosférica. No caso da adição de teores iguais ou superiores a 24%, o cromo apresentou uma excelente resistência à oxidação em altas temperaturas. Já com relação ao carbono, seu teor deve ser limitado, pois o carbono em excesso liga-se facilmente ao cromo, retirando-o de solução sólida e transformando em carbonetos, fazendo com que haja uma diminuição na resistência à corrosão do aço. [10].

#### 3.1.1 Influência dos elementos de liga

Muitos são os elementos de liga que influenciam na resistência à corrosão e na resistência mecânica desse tipo de aço. Entre os elementos mais relevantes estão:

- ✓ Cromo (Cr): para que haja a formação do filme de proteção contra a corrosão é necessário um teor de cromo de pelo menos 10,5%. Quanto maior o teor de cromo na liga, maior será sua resistência à corrosão. O cromo é um elemento formador da fase ferrita. Entretanto, altos teores deste elemento favorecem a formação de fases deletérias, como a sigma ( $\sigma$ ) e a alfa linha ( $\alpha'$ ) [4, 11].

- ✓ Níquel (Ni): é um elemento considerado forte estabilizador de austenita. A adição de Ni na liga retarda a formação de compostos intermetálicos nos aços inoxidáveis austeníticos. Em contra partida, nos AID, uma adição em excesso desse elemento pode aumentar a quantidade de austenita precipitada, ocasionando um enriquecimento de Cr e Mo na fase ferrítica e, desse modo, facilitando a precipitação de fases intermetálicas para temperaturas entre 650 e 950°C. Além disso, o Ni acelera a formação de precipitados da fase deletéria  $\alpha'$ . O níquel aumenta a tenacidade dos aços inoxidáveis e com relação a resistência à corrosão, o Ni possui um efeito pequeno [4, 11, 12].
- ✓ Molibdênio (Mo): esse elemento aumenta a resistência à corrosão por frestas em meios contendo íons cloreto. Da mesma forma que o Cr, o Mo é um elemento formador da fase ferrita, aumentando assim, a tendência à precipitação de fases intermetálicas quando exposto a ambientes em altas temperaturas, por isso sua adição está limitada a um teor de cerca de 4% [4, 11].
- ✓ Nitrogênio (N): possui vários benefícios em relação aos aços inoxidáveis, como aumento da resistência à corrosão por pites, precipitação da fase austenita e aumento da resistência da liga devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida. Outro benefício bastante importante é a estabilização de aços inoxidáveis duplex contra a precipitação de fases intermetálicas [4, 11, 12].

Além desses elementos de liga tem-se o cobre e o tungstênio que são de grande relevância neste trabalho, pois é onde se encontra a principal diferença entre os dois aços estudados.

- ✓ Cobre (Cu): tem sido bastante utilizado como elemento de liga em vários aços inoxidáveis para melhorar a resistência à corrosão em diversos tipos de ambientes [13].

A adição de cobre em AID e AISD, em geral, é limitada a 2%, pois altos valores desse elementos nessas ligas diminuem a ductilidade a quente,

fazendo com que ocorra precipitação de compostos intermetálicos finos ricos em cobre, que são conhecidos como fase  $\epsilon$  (épsilon). Por outro lado, algumas pesquisas realizadas afirmam que a presença desses precipitados não diminuem significativamente a tenacidade ao impacto e a resistência à corrosão [4, 11, 14].

Experimentos realizados mostraram que, para aços inoxidáveis austeníticos (304 SS) e ferríticos (430 SS) em um meio de 0,1 M de  $H_2SO_4$ , os valores obtidos do potencial de circuito aberto para as amostras com ausência de cobre foram mais negativos quando comparadas as amostras com a presença de cobre, o que é indicativo de uma superfície mais susceptível à corrosão para os aços sem o elemento. Da mesma forma, para os ensaios de polarização e de impedância, os resultados obtidos indicaram uma maior resistência à corrosão dos aços que apresentavam o cobre em sua composição [13].

Outros experimentos mostraram que os aços AISI 304 e AISI 316 com diversas composições de cobre. Foi observado que, para um meio de 30% em peso de  $H_2SO_4$ , a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 a 50 °C aumentou acentuadamente com a adição de cobre [15].

Também foi avaliada a influência do cobre na resistência à corrosão em meios contendo cloreto. Ensaio de imersão realizados em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, em um meio de 1,2 M de NaCl + 0,3 M de  $H_2O_2$ , mostraram que a adição de cobre nesses dois tipos de aços diminuiu a taxa de corrosão de cada um deles, ou seja, a adição desse elemento de liga foi benéfico para ambos os aços em questão [16].

Nas condições em que há erosão e cavitação, o cobre é um elemento benéfico, onde ele participa da formação de uma pátina na superfície do material, fazendo que haja uma maior resistência nessas condições. Ainda não há uma explicação de como é esse mecanismo [4, 11, 14].

- ✓ Tungstênio (W): são feitas nos AID e AISD adições de até 2% de W para melhorar a resistência à corrosão por pites. Isso ocorre devido ao aumento do intervalo do potencial de passivação e uma diminuição da corrente de passivação. A resistência à corrosão por frestas em soluções quentes

contendo cloreto também é aumentada com a presença de tungstênio no material. Por outro lado, a presença do W favorece a precipitação de compostos intermetálicos em uma faixa de temperatura que varia de 700 °C a 1000 °C e intensifica a precipitação de austenita secundária no metal de solda [4, 11, 14].

Estudos realizados sobre a influência do tungstênio em aços inoxidáveis ferríticos mostraram que, para a liga Fe-29Cr em meios agressivos contendo cloreto a 80 °C, o potencial de pite aumenta linearmente com o aumento do teor de tungstênio. Para a mesma liga e uma solução de 20% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 30 °C foi verificado que o potencial de passivação diminui linearmente com o valor logarítmico da porcentagem de tungstênio [17].

Outros autores também verificaram a influencia do tungstênio em aços inoxidáveis ferríticos. Para o aço Fe-13Cr foi verificado que, para uma solução 1 M de HCl, a adição de tungstênio aumenta o potencial de pite [18].

### **3.1.2 Classificação dos Aços Inoxidáveis**

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco categorias básicas de acordo com sua microestrutura e composição química: Austeníticos, Ferríticos, Martensíticos, Ferríticos – austeníticos (duplex) e Endurecidos por precipitação. [8, 19].

#### **3.1.2.1 Aços inoxidáveis austeníticos**

Em termos do número de ligas e de utilização, os aços inoxidáveis austeníticos são os maiores. Esse tipo de aço não pode ser endurecido por tratamento térmico, tendo o teor de carbono restrito. Além disso, a adição de níquel muda a estrutura do material em temperatura ambiente para um arranjo atômico cúbico de face centrado. Já o molibdênio é adicionado em alguns dos aços austeníticos para aumentar sua resistência aos mecanismos de corrosão localizados tais como corrosão galvânica e por pite [19].

Esse tipo de aço possui uma boa ductilidade, boa resistência à corrosão e uma boa soldabilidade. Dentre os aços inoxidáveis austeníticos, o 304 (18% Cr-8%

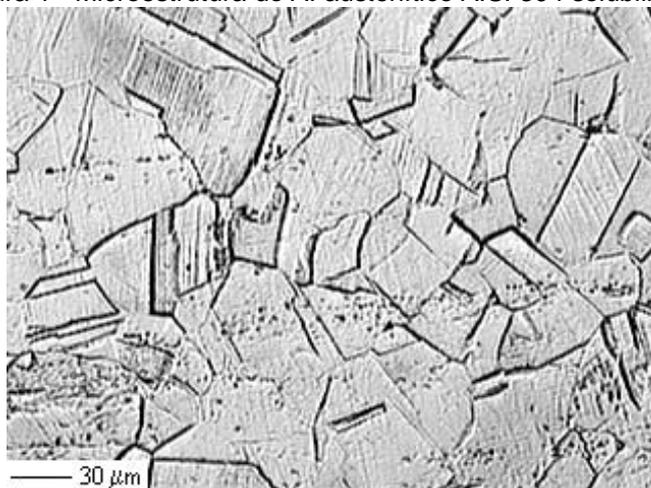
Ni) é o mais popular. Além disso, esses aços podem ser utilizados em uma vasta gama de temperatura, desde aplicações em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas) até altas temperaturas (1150 °C), o que é uma característica dificilmente encontrada em outros materiais [20].

Outras características importantes desses aços são: baixa condutividade térmica (quando comparados aos aços ao carbono), alto coeficiente de expansão térmica e comportamento paramagnético (a não ser que alguma quantidade de ferrita ou martensita ferromagnética esteja presente) [10].

De uma forma geral, os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma melhor resistência à corrosão por pites e em frestas do que os aços inoxidáveis ferríticos, o que se deve a ação do níquel, o qual favorece a repassivação do material nas regiões onde o filme passivo foi quebrado por essas duas formas de corrosão [20].

A figura 1 ilustra uma microestrutura característica de um aço inoxidável austenítico.

Figura 1 - Microestrutura do Al austenítico AISI 304 solubilizado.



Fonte: Sérgio Souto Maior Tavares. Título: Aço Inoxidável [apostila de curso] [10]

### 3.1.2.2 Aços inoxidáveis ferríticos

De acordo com [10, 19, 20], a diminuição do teor de carbono, o aumento do teor de cromo e a adição de molibdênio aumentam a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos. Isso faz com que esse tipo de aço possua uma maior resistência à corrosão, mas sacrifica outras propriedades, como a resistência ao impacto.

Os aços ferríticos possuem algumas desvantagens em relação aos austeníticos, como uma ductilidade e tenacidade mais baixas e sérias dificuldades encontradas nos processos de soldagem. Essas características podem ser atribuídas aos seguintes fenômenos de fragilização: fragilização a 475 °C, fragilização por fase sigma, crescimento de grãos, sensitização e fragilização devido a elementos intersticiais [10].

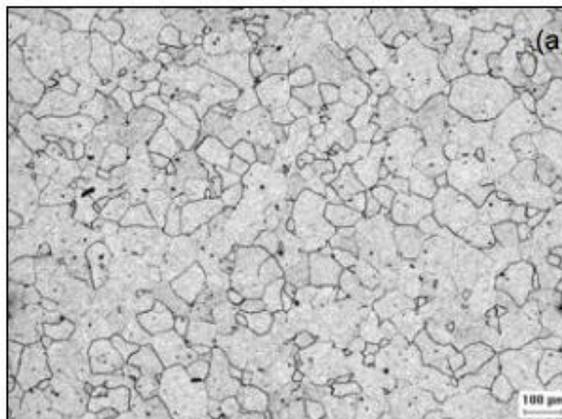
Um dos ferríticos mais populares é o 430, que possui cromo superior a 16%. Ele é um material com ótima resistência à corrosão e sua capacidade de estampagem também é boa, exceto quando forem muito profundas. Sua maior limitação é a soldabilidade, onde as soldas são frágeis e de baixa resistência à corrosão. As aplicações do aço 430 se restringem aquelas que não precisam de soldagem ou quando as soldas não são consideradas operações de alta responsabilidade [20].

Já o aço 439 apresenta um melhor comportamento que o 430 na estampagem e uma melhor resistência à corrosão devido à presença de titânio. O 441, o qual é semelhante ao 439, possui uma melhor resistência à fluência em altas temperaturas devido sua maior quantidade de nióbio [20].

Os aços inoxidáveis ferríticos podem conter em sua composição o elemento alumínio, o qual é um estabilizador da ferrita. O aço 405 possui cerca de 0,20% de alumínio e é utilizado na fabricação de estruturas que não podem ser recozidas depois da operação de soldagem [20].

A figura 2 ilustra uma microestrutura característica de um aço inoxidável ferrítico.

Figura 2 – Microestrutura do Al ferrítico AISI 444.



Fonte: Guimarães, Rodrigo Freitas [21].

### 3.1.2.3 Aços inoxidáveis martensíticos

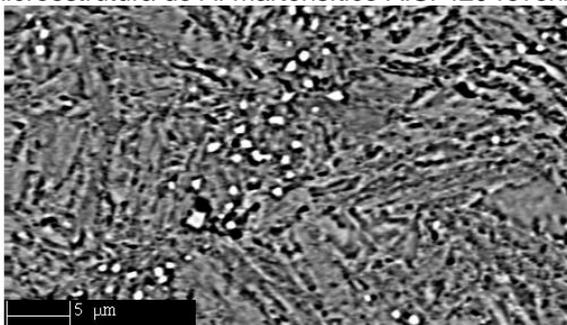
De acordo com diversos autores, os aços inoxidáveis martensíticos possuem uma determinada concentração de carbono a qual permite a transformação da ferrita em austenita em altas temperaturas (contém pelo menos 12% Cr e  $\%C \geq 0,1\%$ ), e, durante o resfriamento, a austenita se transforma em martensita, que é uma fase rica em carbono, frágil e muito dura [10, 19, 20].

Esse tipo de aço é fabricado e vendido pela indústria siderúrgica no seu estado recozido, o qual possui uma estrutura ferrítica, baixa dureza e boa ductilidade. Após a realização de um tratamento térmico de têmpera, o aço terá uma estrutura martensítica, se tornando muito duro e pouco dúctil, mas mais resistente à corrosão. A alta dureza desse material temperado faz com que eles sejam bastante utilizados na fabricação de facas, pois a resistência ao desgaste é muito elevada [10, 19, 20].

Um dos aços inoxidáveis martensíticos mais conhecidos é o aço 420, o qual possui um pouco mais de 12% de Cr e aproximadamente 0,35% de C. Assim como os outros, esse aço só possui uma resistência à corrosão satisfatória quando é temperado. Já aço P498A (designação interna de Acesita), o qual é similar ao DIN 1.4110, possui carbono máximo de 0,47%, um teor de cromo um pouco superior ao do aço 420 e também molibdênio. Isso faz com que, depois de temperado, apresente durezas maiores que as atingidas com o 420 e também uma maior resistência à corrosão devido a presença do elemento de liga molibdênio [10, 19, 20].

A figura 3 ilustra uma microestrutura característica de um aço inoxidável martensítico.

Figura 3 - Microestrutura do AI martensítico AISI 420 revenido a 650 °C.



Fonte: Sérgio Souto Maior Tavares. Título: Aço Inoxidável [apostila de curso] [10]

#### 3.1.2.4 Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são endurecidos por tratamento de envelhecimento e, por isso, possuem algumas similaridades com os aços martensíticos. Apesar dessa similaridade, o processo metalúrgico para endurecimento é diferente. Estes aços possuem uma resistência à tração de até 1700 MPa. Geralmente eles apresentam uma estrutura martensítica e, por isso, são ferromagnéticos [8, 19].

Esses aços possuem uma boa ductilidade e também uma boa tenacidade, o que vai depender do tratamento térmico. Sua resistência à corrosão é comparável a do aço inoxidável austenítico 304 e podem ser soldados com mais facilidade do que os aços martensíticos comuns. Os aços endurecidos por precipitação estão sendo desenvolvidos e bastante usados nos Estados Unidos e no Reino Unido, como, por exemplo, em aplicações aeroespaciais [8, 19].

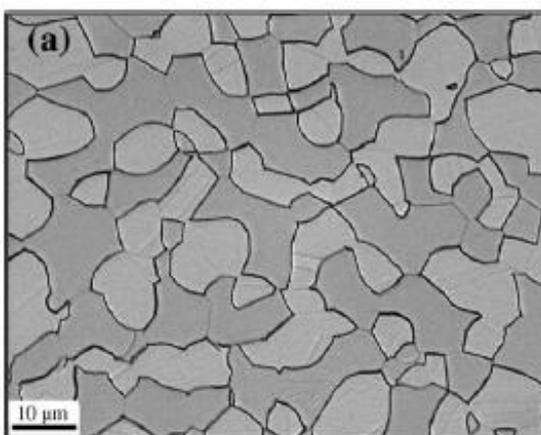
#### 3.1.2.5 Aços inoxidáveis duplex e super duplex

Os aços inoxidáveis tem sido continuamente modificados pela otimização de seus tratamentos térmicos e de outras técnicas, visando, assim, se obter melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis duplex apareceram com o objetivo de substituir as ligas de cobre, que são utilizados em aplicações marítimas [22].

Os AID e AISD são ligas de Fe – Cr – Ni – Mo podendo conter até 0,30% em peso de N na forma atômica. Possuem uma microestrutura bifásica composta por aproximadamente 50% de ilhas de austenita ( $\gamma$ ) de estrutura cúbica de face centrada (CFC) em uma matriz ferrítica ( $\delta$ ) de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) [4, 14, 23].

A figura 4 ilustra a microestrutura característica desse tipo de aço.

Figura 4 - Microestrutura do Al super duplex UNS S32760.



Fonte: M.A. Domínguez-Aguilar, R.C. Newman [24].

Os aços duplex se solidificam com uma estrutura ferrítica e a austenita se precipita no resfriamento a partir de 1350 °C. Sua cinética é monitorada por curvas de temperatura – tempo – transformação (TTT) que variam de acordo com a composição química do aço. Se esse resfriamento for muito rápido, a quantidade de austenita será muito menor do que a de equilíbrio. Como as melhores propriedades dos aços duplex são obtidas com quantidades equivalentes de ferrita e austenita, a preocupação dos fabricantes é ajustar simultaneamente a composição e a temperatura de solubilização para se obter essa relação. Se o aço apresentar uma quantidade bastante superior de ferrita, o material apresentará uma baixa tenacidade e uma perda de resistência à corrosão, enquanto que o excesso de austenita no aço pode ocasionar uma menor resistência à corrosão sob tensão. A tabela 1 mostra a relação dos elementos estabilizadores de austenita e os de ferrita, que é importante para esse balanço da composição [10].

Tabela 1 – Elementos ferritizantes e austenitizantes.

Elementos ferritizantes ( $\alpha/\delta$ )			Elementos austenitizantes ( $\gamma$ )	
Cr	Mo	Ti	Ni	Cu
Si	Al	Nb	C	N
V	W	B	Mn < 6%	Co

Fonte: CHAVES, P.N. (2004) [25]

As principais propriedades dos aços inoxidáveis duplex e super duplex representam uma combinação das melhores características das suas duas fases, a austenita e a ferrita [8, 26], onde as principais características desse tipo de aço são:

- ✓ Apresentam uma excelente resistência à corrosão, que é ocasionada pelas adições de Mo e N e pelo elevado teor de cromo. Esses elementos aumentam a resistência à corrosão por pites. Além disso, devido à fase ferrítica, esses aços apresentam uma melhor resistência à corrosão sob tensão do que os aços inoxidáveis austeníticos. Para isso, o ideal é que a liga tenha um teor de ferrita de cerca de 50% [10].
- ✓ Possuem resistência mecânica maior do que a dos aços austeníticos e ferríticos, o que é devido ao efeito do refino de grão obtido pela estrutura bifásica e ao endurecimento por solução sólida. Além disso, esses aços fundidos com alto carbono possuem uma boa resistência ao desgaste. A tabela 2 apresenta uma comparação genérica entre as propriedades em tração dos aços inoxidáveis austenítico, ferrítico e duplex [10].

Tabela 2 – Comparação das propriedades típicas dos aços inox ferrítico, austenítico e duplex, no estado recozido.

<b>Tipo de aço</b>	<b>Limite de escoamento (MPa)</b>	<b>Limite de resistência (MPa)</b>	<b>Alongamento (%)</b>
Austenítico	250 – 300	550 – 600	> 50
Ferrítico	300 – 350	500 – 550	25 – 30
Duplex	500 – 550	700 – 800	35

Fonte: Sérgio Souto Maior Tavares [10].

- ✓ Apresentam uma melhor ductilidade e tenacidade do que os aços ferríticos [10].
- ✓ Possuem uma melhor soldabilidade do que os ferríticos, no que diz respeito ao crescimento de grãos na ZTA e no metal de solda [10].

A corrosão por pites ocorre em pontos ou em pequenas áreas na superfície metálica, onde os pites são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade normalmente maior do que o seu diâmetro. É um tipo de

corrosão característica de materiais metálicos que formam filmes protetores [27,28]. A resistência equivalente à corrosão por pites (PRE – Equivalente de resistência ao pite) dos AID pode variar de 35 a 40, o que, muitas vezes, limita o seu uso para determinadas aplicações. Entretanto, o AISD, além de possuírem todas as propriedades dos AID, eles têm a PRE maior do que 40, o que os diferencia dos AID e faz com que esse tipo de aço se sobressaia, em algumas aplicações, em relação aos duplex [23,29].

Os elementos de liga que favorecem a resistência à corrosão por pites para aços inoxidáveis duplex e super duplex são os que estão presentes nas equações (1) e (2), que fornecem os valores de índice equivalente de resistência ao pite (PRE) [4, 30].

$$PRE = \%Cr + 3,3.( \%Mo) + 16.( \%N) \quad (1)$$

$$PRE_W = \%Cr + 3,3.( \%Mo + 0,5. \%W) + 16.( \%N) \quad (2)$$

A equação (1) foi derivada empiricamente, é a mais utilizada e pode tomar diversas formas. Com a introdução do tungstênio, utiliza-se a equação (2) para calcular o PRE de aços inoxidáveis super duplex [4].

Por possuírem esses altos valores de PRE, os AISD resistem mais a ataques químicos, especialmente os ocasionados pelas soluções aquosas que possuem íons da família dos halogênios. Por isso, os AISD são importantes para utilização em plataformas offshore e em aplicações que envolvem o bombeamento da água [23, 29]. Especificamente, os AISD ASTM A890/A 890M GRAU 5A E 6A são utilizados na parte estrutural de plataformas *offshore* e constituem componentes fundidos de partes de bombas de injeção, bombas *boosters* e bombas de incêndio [7].

### 3.2 Tratamento térmico

O tratamento térmico ocorre quando um aço é submetido a um conjunto de operações de aquecimento, onde as suas condições (temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de esfriamento) devem ser controladas. O objetivo desse tipo de tratamento é modificar as propriedades do aço em questão [31].

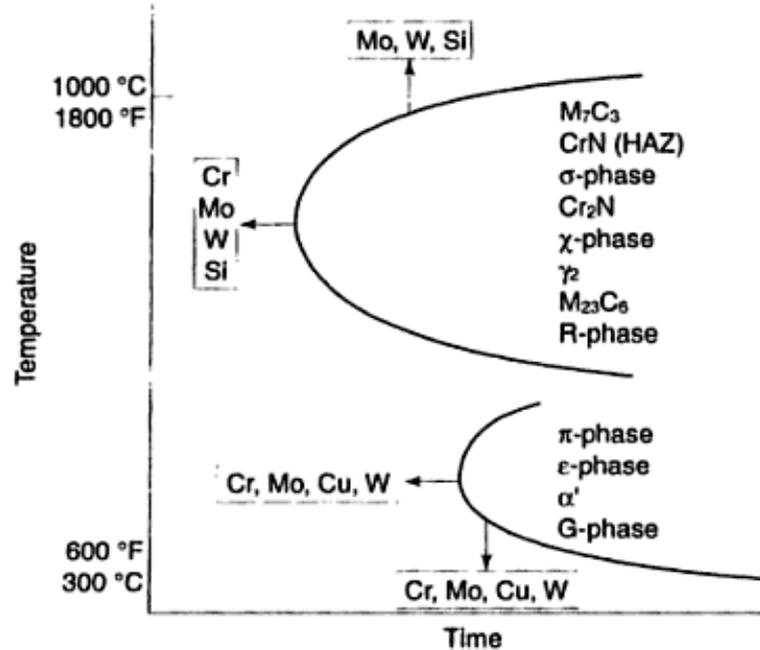
Cada tipo de aço possui suas propriedades, as quais dependem da sua estrutura. Quando é realizado um tratamento térmico, a estrutura do aço é modificada, conseqüentemente, as propriedades desse aço também serão modificadas [31].

Dentre os principais objetivos de se realizar um tratamento térmico estão: melhora da usinabilidade, da ductibilidade, das propriedades de corte, da resistência à corrosão, da resistência ao desgaste, da resistência ao calor, remoção de tensões, aumento da resistência mecânica, aumento ou diminuição da dureza e modificação das propriedades elétricas e magnéticas [31].

Quando um aço inoxidável super duplex passa por um tratamento térmico, as mudanças estruturais que ocorrem estão, em sua maioria, relacionadas à fase ferrita, pois sua taxa de difusão é cerca de 100 vezes mais rápida do que a da fase austenita, o que se deve, principalmente, ao tamanho do seu parâmetro de rede que é menor. Além disso, a ferrita é rica em cromo e molibdênio. Quando a temperatura do tratamento térmico vai diminuindo, a solubilidade desses elementos também diminui, facilitando, assim, a precipitação desses compostos [4, 14].

A figura 5 representa um diagrama de TTT que mostra os precipitados existentes para AID e AISD. A variedade desses precipitados é grande devido ao elevado número de elementos de liga presentes nesses tipos de aço.

Figura 5 - Diagrama esquemático TTT para AID e AISD.



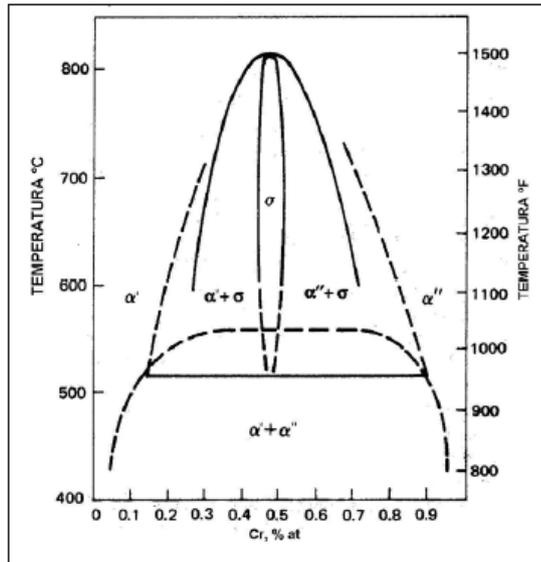
Fonte: GUNN,R.N. [14].

Uma vez formados, esses precipitados podem ser redissolvidos através do tratamento térmico de solubilização, o qual a temperatura varia de acordo com a liga a ser tratada [4, 14].

### 3.2.1 Fragilização a 475 °C

As ligas de Fe-Cr com teores de Cr entre 13% e 90%, quando expostas a temperaturas entre 350 °C e 550 °C, estão susceptíveis à fragilização pela precipitação da fase  $\alpha'$ . Isso ocorre, pois essa fase que precipita é CCC coerente, possui um parâmetro de rede parecido com o da fase matriz ferrítica e é rica em cromo [4]. O diagrama de fase Fe – Cr pode ser observado na figura 6 que mostra a presença dessa fase em equilíbrio.

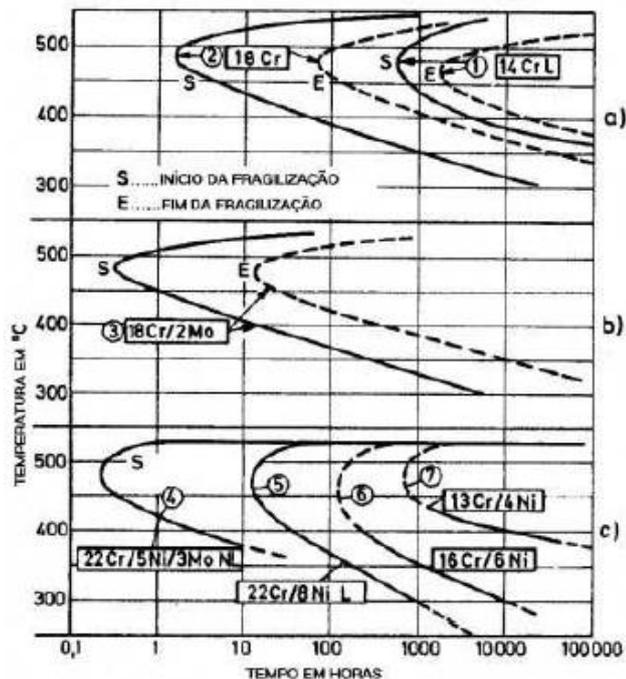
Figura 6 - Diagrama de fase Fe – Cr.



Fonte: PARDAL, Juan Manuel [4].

A partir do diagrama TTT pode-se observar a ocorrência da fase alfa linha, onde o “nariz” das curvas de precipitação encontra-se por volta de 475°C. A partir da figura 7 se pode observar que o tempo de incubação para a formação da fase alfa linha é diminuído à medida que o teor de cromo presente no aço aumenta [32].

Figura 7 - Diagrama TTT para a precipitação de alfa linha.

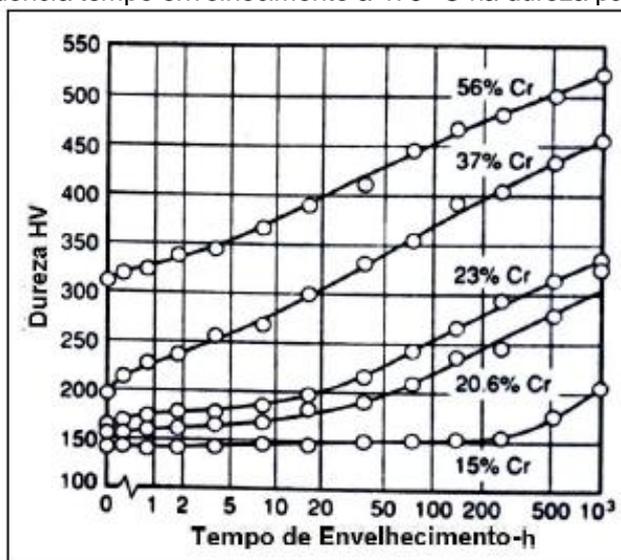


Fonte: Terada, M. [33].

A fase  $\alpha'$  apresenta uma grande resistência ao engrossamento, mesmo para tempos longos de exposição, isso é devido à baixa energia de interface entre a ferrita e a alfa linha. Esta fase, que é enriquecida em cromo, está finamente dispersa na fase ferrita, e essa ocorrência é devida ao fato de que a ferrita apresenta um maior teor de cromo e uma maior velocidade de difusão do que a austenita nos aços inoxidáveis duplex [32]. Também pode ser observado que a presença dessa fase ocasiona um aumento do limite de resistência, um progressivo endurecimento e uma diminuição da resistência à corrosão e tenacidade do material [4].

A figura 8 mostra um gráfico que relaciona a variação da dureza de ligas Fe – C com o tempo de envelhecimento a 475 °C. Nota-se que quanto maior o tempo de envelhecimento, maior será a dureza do material e também quando maior a quantidade de cromo presente no aço, maior será a sua dureza.

Figura 8 - Influencia tempo envelhecimento a 475 °C na dureza para ligas Fe – C.



Fonte: SOUZA, J. A. [34].

No caso dos AID, a formação da fase  $\alpha'$  ocorre em um intervalo de temperatura um pouco diferente, fica entre 300 °C e 550 °C. Em outras temperaturas, variando-se o tempo do tratamento térmico, também é possível obter-se a precipitação dessa fase. Na verdade, essa faixa de temperatura está diretamente relacionada com a composição química da liga [4].

A fase alfa linha apresenta um tamanho reduzido, cerca de 20 a 200 Å, pouco contraste e similaridade estrutural com a matriz ferrítica, por isso é difícil a

observação dessa fase com a utilização de um microscópio ótico e eletrônico [32]. Entretanto, pode-se observar a fase  $\alpha'$  através de microscopia eletrônica de transmissão após um período muito longo de envelhecimento térmico [33].

Para avaliar o grau de fragilização a 475 °C nos aços inoxidáveis ferríticos e dúplex, os pesquisadores têm observado, através de experimentos, as mudanças ocorridas nas propriedades magnéticas e eletroquímicas induzidas pela precipitação da fase alfa linha [35, 36].

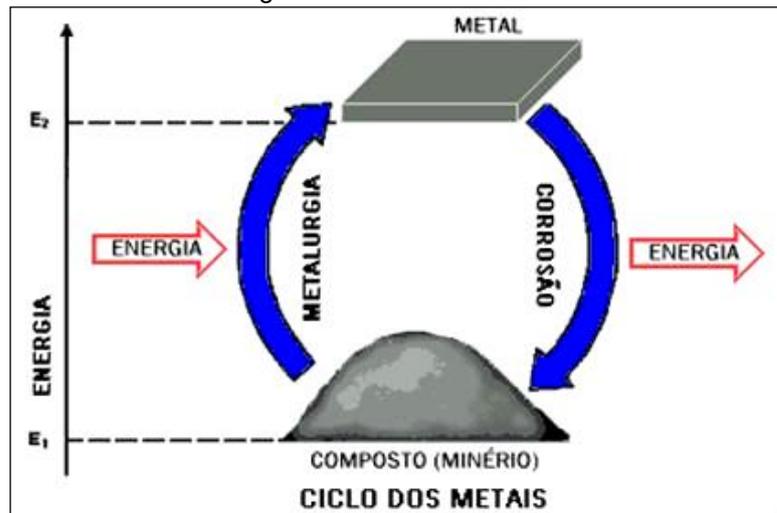
### **3.3 Resistência à corrosão**

A corrosão pode ser definida como a transformação de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente e pode ser associada ou não a esforços mecânicos. A transformação sofrida pelo material causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa diversas alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, podendo tornar o material inadequado para o uso [27, 37].

A corrosão é, em geral, um processo espontâneo e está constantemente transformando os materiais metálicos de forma que o seu desempenho e sua durabilidade deixam de satisfazer seus objetivos a qual se destinam. Em geral, o fenômeno de corrosão assume uma imensa importância na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas [27].

Os metais reagem com alguns elementos não metálicos presentes no meio, como por exemplo, o  $O_2$  e o  $H_2S$ , de forma que são produzidos compostos semelhantes aos que são encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Logo, nestes casos, a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos [38]. Isso pode ser observado na figura 9.

Figura 9 - Ciclo dos metais.



Fonte: [http://www.iope.com.br/3i\\_corrosao.htm](http://www.iope.com.br/3i_corrosao.htm) [38].

Os problemas de corrosão são bastante frequentes e podem ocorrer em diversos tipos de atividade, como por exemplo, na indústria petroquímica, química, petrolífera, de construção civil, naval, automobilística, nos meios de transporte ferroviário, aéreo, marítimo, rodoviário, metroviário, nos meios de comunicação, na odontologia e medicina [27].

Um metal ou uma liga quando imersa em uma solução pode sofrer oxidação e, simultaneamente, uma reação catódica ocorre na superfície do metal. A intensidade com que estas reações irão ocorrer depende de vários fatores como, por exemplo, o pH, o potencial da interface solução/metal e a habilidade de algumas espécies em se adsorver na superfície e formar um filme aderente e suficientemente impermeável [39].

Esse filme formado nos aços inoxidáveis é um óxido e é chamado de filme passivo ou camada passiva, o qual pode reduzir consideravelmente a reação de dissolução anódica, também conhecida como oxidação. A natureza desse filme formado vai depender de fatores estruturais, como a composição química dos filmes e sua relação estequiométrica e também de fatores cinéticos [39].

Os tipos de corrosão que mais afetam os aços inoxidáveis duplex e os super duplex são: corrosão generalizada, por pite, por fresta e sob tensão, os quais serão apresentados a seguir [4].

### **3.3.1 Corrosão generalizada**

A corrosão generalizada, também conhecida como uniforme, se processa de forma homogênea sobre toda a extensão da superfície, ocorrendo uma perda uniforme de espessura [27, 40].

Os AID e AISD apresentam comportamentos bem diferentes para meios contendo ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em variadas concentrações e temperatura. Estudos indicaram que as ligas contendo Cu em sua composição se comportaram de forma mais satisfatória em relação às ligas que não possuem Cu para este meio, podendo até ser comparada a uma liga de níquel. Isso se deve ao fato do Cu reduzir os ácidos, agindo como um elemento ativo na liga [4, 14].

Com relação a meios contendo ácido clorídrico (HCl), o AISD UNS 32760 apresenta uma maior resistência em relação ao UNS 32750 devido a presença de Cu e W em sua composição [4, 14].

Para meios alcalinos, os AID e AISD apresentam um comportamento extremamente satisfatório, como por exemplo, o meio contendo hidróxido de sódio (NaOH) para concentrações de até 30%. Já para meios extremamente oxidantes, como por exemplo, o ácido nítrico em uma concentração alta, há um comportamento adverso tanto para os AID quanto para os AISD. O Mo interage de uma forma negativa neste tipo de meio, por isso que há um limite de 2% de Mo na composição das ligas [4, 14].

### **3.3.2 Corrosão localizada**

A corrosão localizada ocorre em áreas específicas do material sendo, por isso, muito perigosa, onde a sua monitoração é difícil quando ocorre dentro de equipamentos e instalações [4].

#### **3.3.2.1 Corrosão por pite**

É uma forma de corrosão localizada, onde há a formação de cavidades de pequeno diâmetro e de maior profundidade, onde, geralmente, apresenta um fundo anguloso e uma profundidade maior do que o seu diâmetro [27, 28].

Essa forma de corrosão caracteriza-se por atacar materiais metálicos que apresentam a formação das películas protetoras passiváveis, resultando na atuação da "ilha" ativa-passiva, rompendo essa camada de proteção [28].

O mecanismo de formação dos pites consiste na formação de pontos nas regiões do material onde há uma maior fragilidade da película passivante, que pode ser devido a defeitos em sua formação. Isso faz com que o pH no interior do pite se altere substancialmente para o espectro ácido, o que dificulta a restituição da camada passiva inicial. O resultado disso é uma pequena área ativa anódica formada diante de uma grande área catódica, provocando essa intensa corrosão localizada [28].

Esse tipo de corrosão é de difícil identificação e acompanhamento devido ela não ocasionar uma homogênea redução da espessura e também por ela ocorrer no interior de equipamentos [28].

#### *3.3.2.2 Corrosão por fresta*

A formação de pequenos espaços livres, onde o fluido não escoar com facilidade, é bastante propício para que ocorra a corrosão por fresta. Uma vez formada a fresta, pode haver a formação de pilhas através da ação da aeração diferencial, ocorrendo principalmente em meios gasosos, e/ou da concentração iônica diferencial, que ocorre preferencialmente em meios líquidos [4, 14, 28].

A fresta pode ocorrer nos revestimentos feitos através de chapas aparafusadas, em juntas soldadas de chapas sobrepostas, em ligações de tubulações unidas por flanges, em ligações de tubulações proporcionadas por roscas de parafusos, em juntas de chapas unidas por rebites e em outras configurações de geometrias [28].

#### *3.3.2.3 Corrosão sob tensão*

Quando um certo componente de uma liga susceptível é solicitado em tração na presença de um meio corrosivo, pode ocorrer uma falha mecânica [4]. São considerados meios corrosivos agressivos os que contêm íons cloreto, principalmente para temperaturas acima de 50 °C [2, 28].

Os AISD são considerados intermediários com relação à resistência à corrosão sob tensão. Para meios contendo 3% de NaCl a temperaturas acima de 250 °C, os AISD não são susceptíveis a corrosão sob tensão [2].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Foram investigados dois aços inoxidáveis super duplex fundidos: ASTM A 890/A 890M Grau 5A e ASTM A890/A 890M Grau 6A, onde a principal diferença entre eles é a presença de cobre e tungstênio no aço 6A e a ausência no aço 5A.

A composição química desses aços foi fornecida pela empresa SULZER e pode ser observada na tabela 3.

Tabela 3 – Composição química dos AISD 5A e 6A (em %).

	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	S	P	Cu	W	N	Fe	Total
<b>5A</b>	0,028	24,370	7,970	0,960	0,740	4,320	0,006	0,026	0,110	0,040	0,249	61,181	100,000
<b>6A</b>	0,029	25,030	7,690	0,720	0,880	3,350	0,006	0,018	0,710	0,820	0,211	60,536	100,000

Fonte: Empresa SULZER.

Observa-se que os teores de Cu e W deveriam ser zero para o aço inoxidável super duplex ASTM A 890/A 890M Grau 5A. Entretanto, do ponto de vista metalúrgico, 0,11% de Cu não é suficiente para formar o intermetálico entre Ni e Cu. Então, nessa concentração, ele fica em solução sólida e contribui com a estabilização da austenita, por ser um elemento austenitizante. O tungstênio, com teor de 0,04% é considerado como um elemento residual.

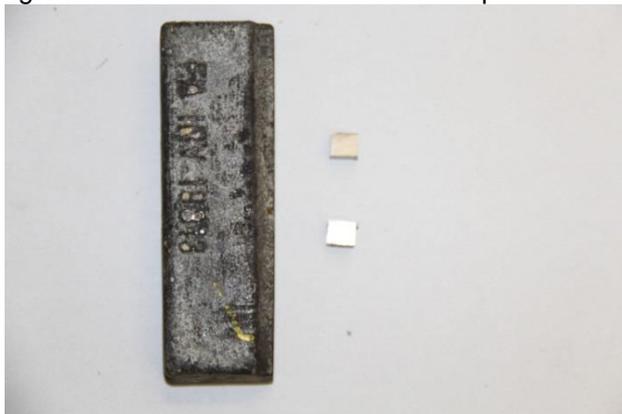
### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Preparação das amostras

Os aços inoxidáveis super duplex ASTM A 890/A 890M Grau 5A e 6A foram solubilizados a 1140°C durante 4 horas e resfriados em água. O tratamento visou dissolver todas as fases secundárias formadas durante o resfriamento de solidificação. O resfriamento em água foi realizado para evitar que as fases oriundas do processo de solidificação voltassem a precipitar. Essa solubilização foi realizada pela empresa SULZER, a qual cedeu o material para o estudo.

As amostras, já solubilizadas, foram recebidas na forma de tarugo e, em seguida, foram cortadas com disco abrasivo, refrigerado com emulsão, utilizando uma cortadeira do tipo “cutt-off”, em dois tamanhos: 1 cm x 1 cm x 1 cm e 1 cm x 1 cm x 2,5 cm, sendo esse último tamanho para a realização do ensaio de dureza Brinell e o primeiro tamanho para o restante dos ensaios, como mostra a figura abaixo.

Figura 10 – Amostra como recebida e depois do corte.



Fonte: Próprio autor.

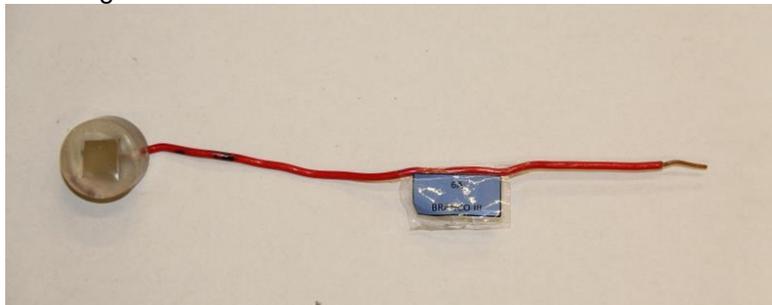
Após o corte, as peças foram submetidas a um tratamento térmico, em um forno tipo FDG 3P-S, para caracterização de fases deletérias, mais especificamente para o estudo da fase  $\alpha'$ , que precipita a uma temperatura aproximada de 475 °C para aços inoxidáveis super duplex. Foi variado o tempo do tratamento térmico para verificar a influência do tempo em que o material fica exposto a essa temperatura. As amostras foram colocadas no forno com a temperatura já de 475 °C. Os seguintes tratamentos térmicos foram realizados:

- ✓ 2 horas a 475 °C e resfriamento em água;
- ✓ 10 horas a 475 °C e resfriamento em água;
- ✓ 50 horas a 475 °C e resfriamento em água;
- ✓ 100 horas a 475 °C e resfriamento em água.

Após o tratamento térmico para caracterização da fase deletéria  $\alpha'$ , foram embutidas três amostras para cada tempo de tratamento e também três amostras do branco, que é o material como foi recebido, para ambos os aços inoxidáveis super duplex ASTM A 890/A 890M Grau 5A e Grau 6A. Para embutir, foi utilizada resina e

um fio de cobre para que pudesse passar corrente durante os ensaios de corrosão. O eletrodo de trabalho embutido em resina é apresentado na figura 11.

Figura 11 – Eletrodo de trabalho embutido em resina.



Fonte: Próprio autor.

Para a caracterização microestrutural e ensaios de corrosão, foram utilizadas as amostras embutidas em resina. Já para o ensaio de dureza Brinell, foram utilizadas as peças da forma como saíram do forno, com o tamanho de 1 cm x 1 cm x 2,5 cm, sem serem embutidas.

#### **4.2.2 Caracterização microestrutural**

Primeiramente as amostras foram lixadas em uma politriz utilizando lixas com as seguintes granulometrias: 100 – 220 – 400 – 600 – 1200 – 1500 – 2500 mesh. Após serem lixadas, as peças foram polidas com pasta diamantada com granulometria de 1  $\mu\text{m}$ .

Após serem polidas, foi realizado o ataque químico nas amostras para a detecção das fases presentes com a utilização do reagente Behara, que foi preparado em duas etapas. Na primeira etapa foi feita uma solução estoque com a seguinte composição: 1000 mL de água destilada + 200 mL de HCl [4, 23]. Na segunda etapa foi adicionado a 100 mL de solução estoque cerca de 1,0 a 1,5 g de metabissulfito de potássio.

As amostras foram mergulhadas nessa solução em temperatura ambiente e permaneceram cerca de 20 a 30 s. Após esse tempo de imersão, as amostras foram lavadas com água destilada em abundância, seguida de álcool e foram secas com a utilização de um secador com jato de ar quente.

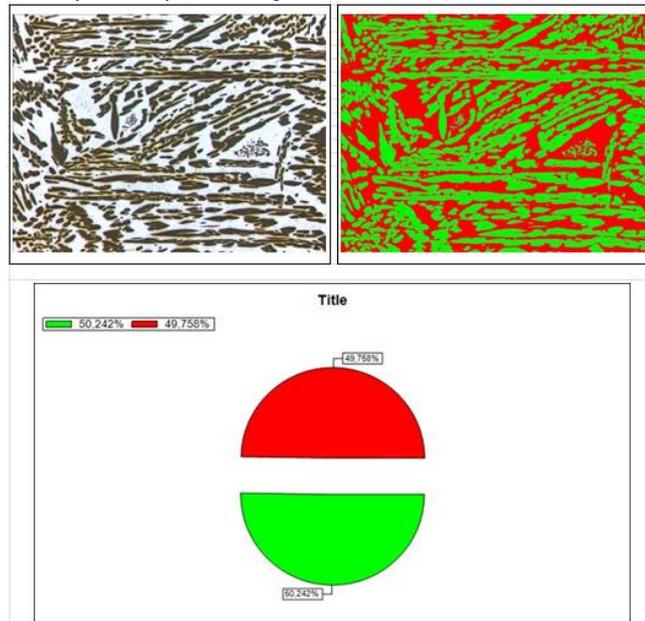
Para que a morfologia das microestruturas fosse analisada, foi utilizado um microscópio óptico da marca Leica, modelo DMI 3000 M, acoplado à câmera de vídeo e placa digitalizadora acoplada a um computador.

#### 4.2.2.1 Quantificação de fases

Após serem registradas as fotografias das microestruturas das amostras, foi feita a quantificação das fases presentes, austenita e ferrita. Foram utilizadas 5 fotos, com um aumento de 50x, para cada amostra e, no final, foi feita uma média.

A quantificação foi feita utilizando o software LAS V4.2, o qual utiliza a diferença de cor das fases para apresentar a quantidade de cada uma. Depois de realizar o ataque químico, cada fase apresenta uma cor diferente, no exemplo da figura 12 a austenita é branca e a ferrita marrom, portanto, através do programa, a cor marrom é selecionada e lhe é atribuída uma cor verde, da mesma forma para a austenita, a qual é atribuída a cor vermelha. Após isso, o programa fornece as porcentagens de cor verde e vermelha, o que corresponde as porcentagens de ferrita e austenita.

Figura 12 – Exemplo de quantificação de fases utilizando o software LAS V4.2.



Fonte: Próprio autor.

### 4.2.3 Ensaios mecânicos

#### 4.2.3.1 Dureza Brinell

O ensaio de dureza Brinell foi realizado no Laboratório de ensaios mecânicos da Universidade Federal do Ceará, cujo durômetro está ilustrado na figura abaixo.

Figura 13 – Durômetro para ensaio de dureza Brinell.



Fonte: <<http://www.ufjf.br/lrm/infra-estrutura/>> [41].

Para a realização do ensaio, as amostras foram lixadas até 200 mesh e foi utilizada a norma da ABNT NM ISO 6506-1 [42]. Foram realizadas 5 medições de cada amostra com uma força de 187,5 kgf, com uma esfera de diâmetro de 2,5 mm e com um tempo de 15 s.

Depois de realizado o ensaio, o valor da dureza Brinell foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$HB = \frac{2.F}{\pi.D.(D - \sqrt{D^2 - dm^2})} \quad (3)$$

onde:

HB = dureza Brinell;

F = força de ensaio;

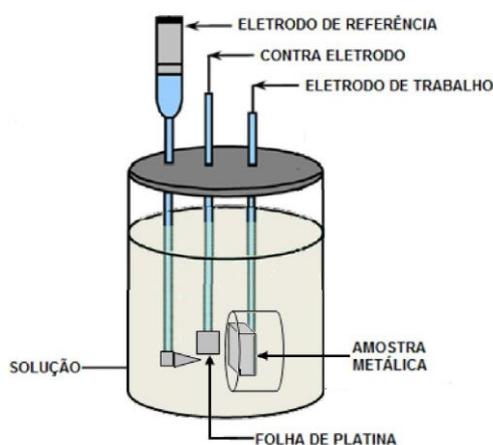
D = diâmetro da esfera;

dm = diâmetro médio da impressão.

#### 4.2.4 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando uma célula que pode ser observada na figura 14. O eletrodo de trabalho utilizado foi a amostra em análise, o contra eletrodo foi de platina e o eletrodo de referência de prata / cloreto de prata (Ag/ClAg) em solução de KCl 3M. Para a realização das medidas foi utilizado um potenciostato / galvanostato modelo PGSTAT302N.

Figura 14 – Célula utilizada nos ensaios eletroquímicos.



Fonte: Chaves, Simone de Jesus [43].

Antes da realização de cada ensaio eletroquímico as amostras foram lixadas em uma politriz utilizando lixas com as seguintes granulometrias: 100 – 220 – 400 – 600 – 1200. Após serem lixadas, a interface entre a resina e o eletrodo de trabalho foi protegido com esmalte para que a corrosão por frestas fosse evitada. A solução de trabalho utilizada foi de NaCl 40 g/L. Já para o ensaio de temperatura crítica de pite foi seguida a norma ASTM G 150-13, por isso as amostras foram lixadas até 600 mesh e a solução utilizada foi NaCl 1M [44]. Os ensaios foram realizados em triplicata, com exceção da espectroscopia de impedância eletroquímica em imersão, que foi realizada em duplicata.

##### 4.2.4.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto

Os ensaios foram realizados em uma célula conforme foi mostrado na figura 14. A amostra foi imersa na solução e, logo após, foi realizada a medição do

potencial com relação ao tempo. O ensaio foi realizado na temperatura ambiente e teve duração de 1 hora para que o potencial de circuito aberto fosse estabilizado.

Com a utilização do potenciostato / galvanostato, já mencionado no tópico 4.2.4, conectado a um computador, foi possível obter os dados através do *Software Nova 1.9*.

#### 4.2.4.2 Polarização potenciodinâmica

Os ensaios foram realizados em uma célula como a mostrada na figura 14. Na temperatura ambiente, a amostra foi imersa na solução e esperou-se 1 hora para que o potencial fosse estabilizado. Uma vez determinado o potencial de circuito aberto, iniciou-se o ensaio de polarização potenciodinâmica.

##### 4.2.4.2.1 Anódica

Para a polarização potenciodinâmica anódica, a velocidade de varredura do ensaio foi de 1 mV/s, o potencial inicial foi o de circuito aberto, o potencial final foi de 1,4 V e foi encerrada manualmente quando a corrente atingiu um valor aproximado de 0,01 A. Os dados foram obtidos da mesma forma como foi descrito no tópico 4.2.4.1.

Após o final do ensaio, foram registradas fotografias para avaliar a superfície do material com a utilização de um microscópio óptico da marca Leica, modelo DMI 3000 M, acoplado à câmera de vídeo e placa digitalizadora acoplada a um computador.

##### 4.2.4.2.2 Cíclica

Já para a polarização potenciodinâmica cíclica, a velocidade de varredura do ensaio foi de 1 mV/s, o potencial inicial foi de -0,499 V, o potencial do retorno foi de 2 V e o potencial final foi de -0,499 V. Os dados foram obtidos da mesma forma como foi descrito no tópico 4.2.4.1.

Após o final do ensaio, foram registradas fotografias para avaliar a superfície do material com a utilização de um microscópio óptico da marca Leica,

modelo DMI 3000 M, acoplado à câmera de vídeo e placa digitalizadora acoplada a um computador.

#### *4.2.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica*

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados utilizando o mesmo modelo de célula eletroquímica mostrada na figura 14. Os eletrodos de trabalho foram preparados conforme foi descrito no item 4.2.4.

As medições de impedância ocorreram na faixa de frequência de 40 kHz – 2,5 mHz. Foi utilizada uma onda senoidal com amplitude de 15 mV sobre o potencial de circuito aberto, totalizando 49 pontos medidos.

##### *4.2.4.3.1 Tempo inicial*

A amostra foi imersa na solução e esperou-se 1 hora para que o potencial fosse estabilizado. Uma vez determinado o potencial de circuito aberto, iniciou-se o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

##### *4.2.4.3.2 Em imersão*

Nesse caso, os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em função do tempo de imersão. As amostra foram colocadas em solução e foram realizadas as medidas nos seguintes tempos: 0, 2, 4, 6, 8 horas, 1, 2, 4, 7, 9, 11, 15, 17, 21, 24 e 28 dias. Após os ensaios serem realizados, foram escolhidos 5 tempos para a apresentação dos resultados: 2 horas, 1, 9, 17 e 28 dias.

#### *4.2.4.4 Temperatura crítica de pite*

Os ensaios de temperatura crítica de pite (CPT) foram realizados de acordo com a norma ASTM G150 – 13. A preparação dos corpos de provas e a solução estão descritas no item 4.2.4.

A temperatura crítica de pite consiste em um experimento cronoamperométrico, onde foi utilizado um potenciostato / galvanostato modelo

Metrohm PT1000 conectado ao módulo PX1000. Como pode ser observado na figura 15, a célula é encamisada para que haja o controle da temperatura.

Figura 15 – Célula eletroquímica utilizada para o ensaio de CPT.



Fonte: Chaves, Simone de Jesus [43].

Por meio de um banho termostático, a temperatura foi controlada manualmente com uma taxa de aquecimento de 1 °C por minuto, a partir de 22 °C, até que houvesse um aumento brusco da corrente, que significa a formação do pite [45]. Quando a corrente atingiu o valor de 100  $\mu$ A, marcou-se 1 minuto e o ensaio foi encerrado. Foi aplicado um potencial constante de 700 mV na amostra em relação ao eletrodo de referência.

Após o final do ensaio, foram registradas fotografias para avaliar a superfície do material com a utilização de um microscópio óptico da marca Leica, modelo DMI 3000 M, acoplado à câmera de vídeo e placa digitalizadora acoplada a um computador.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos durante o período da pesquisa em questão.

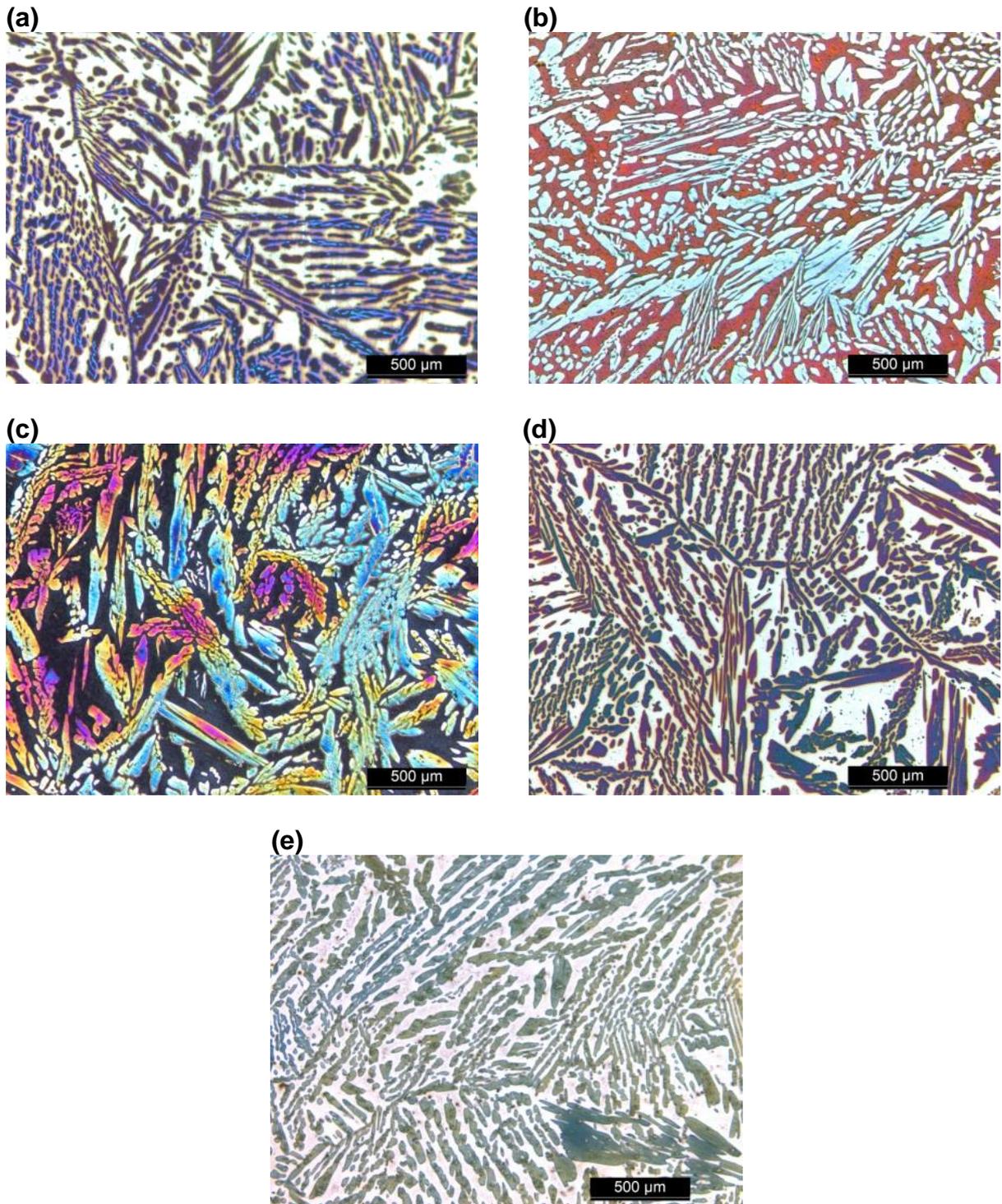
### 5.1 Caracterização microestrutural

Inicialmente foi feita a caracterização microestrutural dos aços inoxidáveis 5A e 6A para que pudesse ser verificada e comprovada a estrutura bifásica dos aços super duplex, que é composta por uma matriz ferrita e por ilhas de austenita.

Como pode ser verificado nas figuras 16 e 17, as microestruturas dos aços 5A e 6A, para todos os tempos de tratamento térmico a 475 °C (2, 10, 50 e 100 horas) e para a amostra como foi recebida (branco), estão coerentes. Todas elas apresentaram uma microestrutura bifásica composta por uma matriz ferrítica ( $\delta$ ) e por ilhas de austenita ( $\gamma$ ) em proporções aparentemente equivalentes.

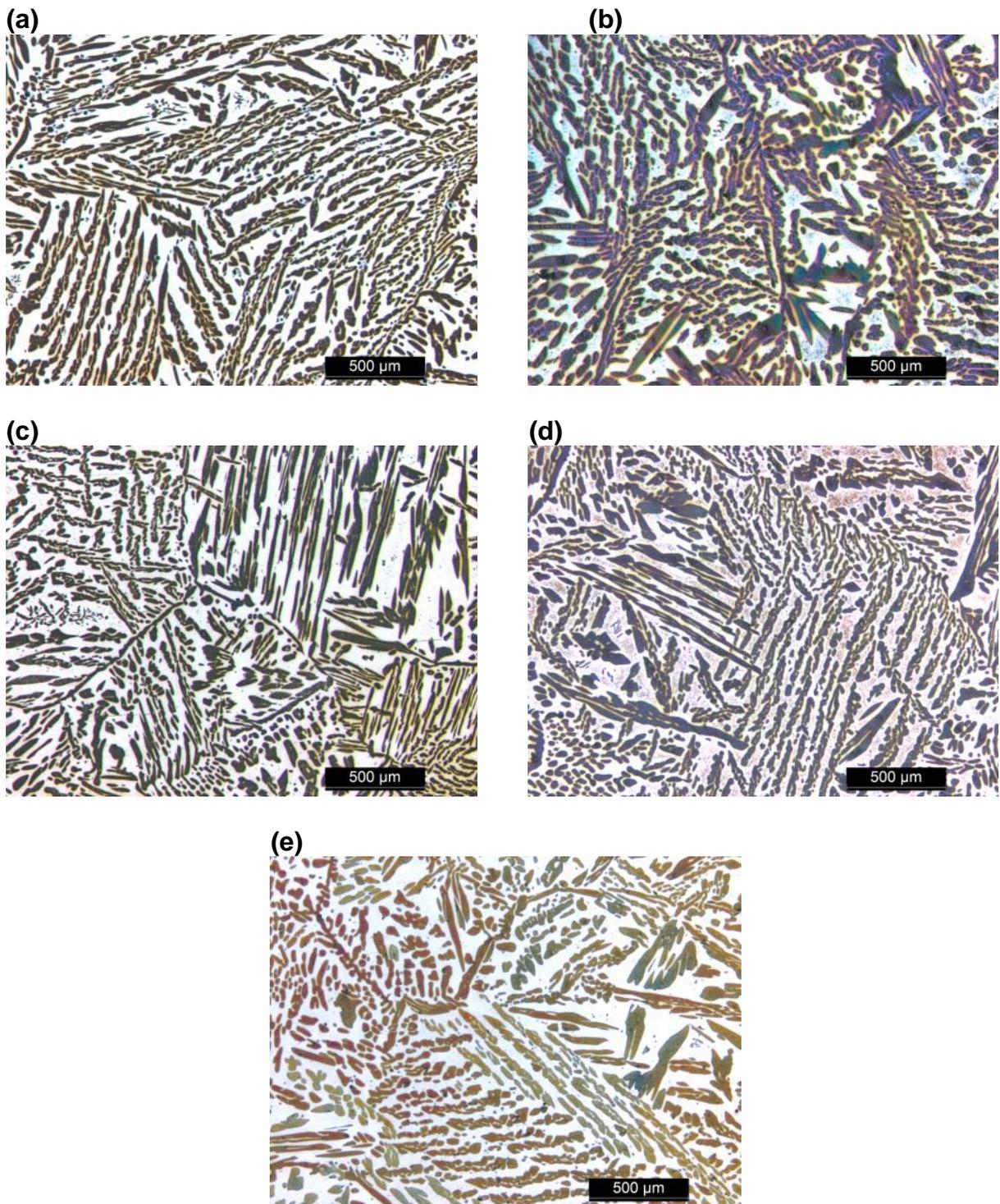
O ataque com o reagente Behara e o uso do microscópio óptico não permitem a visualização da fase alfa linha ( $\alpha'$ ), pois esta é muito pequena, da ordem de 20 a 200 Å, e possui pouco contraste e similaridade estrutural com a matriz ferrítica [32]. Entretanto, de acordo com [33], pode-se observar a fase  $\alpha'$  através de microscopia eletrônica de transmissão após um período muito longo de envelhecimento térmico.

Figura 16 – Microestruturas do aço inoxidável super duplex 5A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 50x).



Fonte: próprio autor.

Figura 17 – Microestruturas do aço inoxidável super duplex 6A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 50x).



Fonte: próprio autor.

### 5.1.1 Quantificação de fases

A partir das microestruturas obtidas foi realizada a quantificação de fases para cada amostra, o que se fez extremamente necessário para que pudesse ser verificada a característica essencial dos aços inoxidáveis super duplex, que é a sua composição equivalente de ferrita e austenita.

As composições obtidas para os aços 5A e 6A e seus respectivos desvio padrão (dp) podem ser observadas nas tabelas 4 e 5 apresentadas abaixo.

Tabela 4 – Porcentagem média de austenita e ferrita para o aço 5A.

<b>Amostra</b>	<b>Austenita (%)</b>	<b>Ferrita (%)</b>	<b>dp</b>
Branco	47,29	52,71	2,39
2 h	48,67	51,33	4,92
10h	50,85	49,15	3,52
50 h	50,05	49,95	3,64
100 h	50,25	49,75	1,31

Fonte: próprio autor.

Tabela 5 – Porcentagem média de austenita e ferrita para o aço 6A.

<b>Amostra</b>	<b>Austenita (%)</b>	<b>Ferrita (%)</b>	<b>dp</b>
Branco	47,23	52,77	2,28
2 h	54,44	45,56	2,68
10h	46,22	53,78	2,66
50 h	43,31	56,69	2,63
100 h	44,49	55,51	2,89

Fonte: próprio autor.

As melhores características de um aço inoxidável super duplex são obtidas quando a sua composição de austenita e ferrita são equivalentes, mas nem sempre isso é possível, pois essa composição depende da composição química e do tempo de resfriamento da liga, podendo, dessa forma, variar [10]. De acordo com

[11], é geralmente aceito que as propriedades favoráveis desse tipo de aço podem ser conseguidas para um balanço de fases no intervalo de 30 a 70% de ferrita e austenita, portanto, o resultado obtido na quantificação de fases para as amostras em questão são coerentes e satisfatórias.

## **5.2 Ensaio mecânicos**

Foi realizado o ensaio mecânico de dureza Brinell para que fosse verificado o comportamento da dureza conforme o aumento do tempo de tratamento térmico a 475 °C para a precipitação da fase alfa linha.

### **5.2.1 Dureza Brinell**

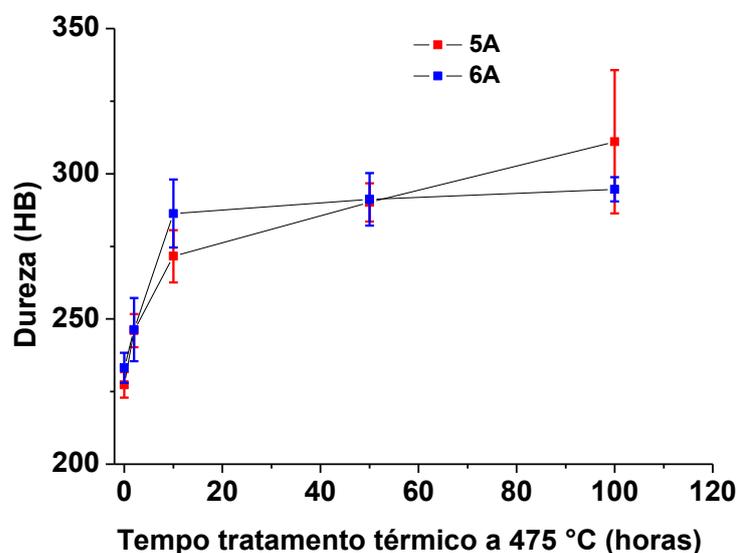
Conforme era esperado, tanto para o aço inoxidável super duplex 5A quanto para o aço 6A, houve um significativo aumento da dureza conforme aumentou o tempo de tratamento térmico a 475 °C, o que pode indicar a presença da fase alfa linha [4].

Houve um aumento da dureza nas primeiras horas de tratamento térmico, que é um indicativo da forte cinética da precipitação da fase alfa linha, havendo, em seguida, uma diminuição nessa taxa de aumento da dureza. É importante observar que a diminuição na taxa de aumento da dureza foi mais significativa para o aço 6A do que para o aço 5A, indicando uma possível influência da menor quantidade de molibdênio e da presença do cobre na composição do aço 6A [4].

Foi observada uma semelhança entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados obtidos por outros autores para o aço UNS S32750 e para o aço UNS S31803 [4, 46].

Os resultados obtidos para a variação da dureza Brinell com relação ao tempo de tratamento térmico a 475 °C podem ser observados na figura 18 apresentada a seguir.

Figura 18 – Variação da dureza Brinell com o tempo de tratamento térmico a 475 °C para os aços 5A e 6A.



Fonte: próprio autor.

Na tabela 6, apresentada abaixo, seguem os valores para o desvio padrão obtidos do ensaio de dureza Brinell.

Tabela 6 – Desvio padrão para os valores de dureza Brinell dos aços 5A e 6A.

Amostra	5A	6A
Branco	4,40	5,18
2 h	5,74	10,88
10 h	9,00	11,69
50 h	6,56	9,04
100 h	24,67	4,18

Fonte: próprio autor.

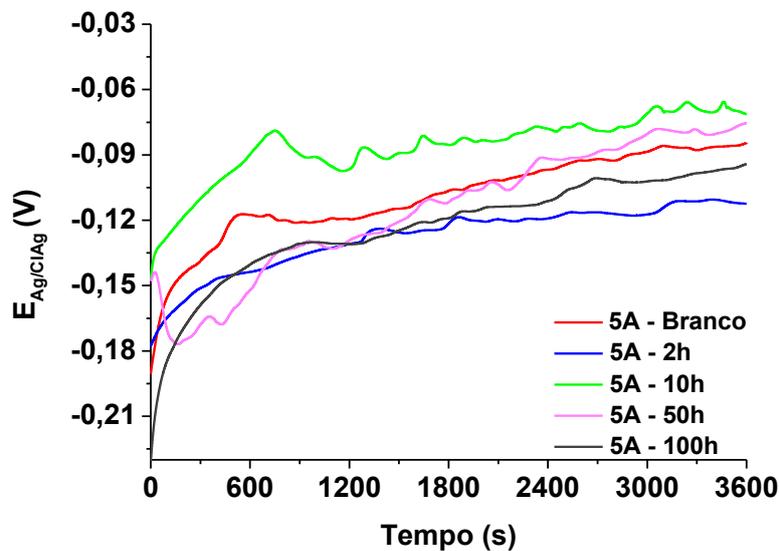
### 5.3 Ensaio eletroquímico

#### 5.3.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto

Nas figuras 19 e 20 podem ser observados os resultados do monitoramento do potencial de circuito aberto para todos os tempos de tratamento térmico e para o branco dos aços 5A e 6A, respectivamente.

Conforme pode ser observado na figura 19, as amostras apresentaram, inicialmente, um aumento no potencial seguindo de uma tendência de estabilização após 1h de imersão. A amostra tratada a 475 °C por 10 horas apresentou o maior valor de potencial, indicando uma superfície menos ativa.

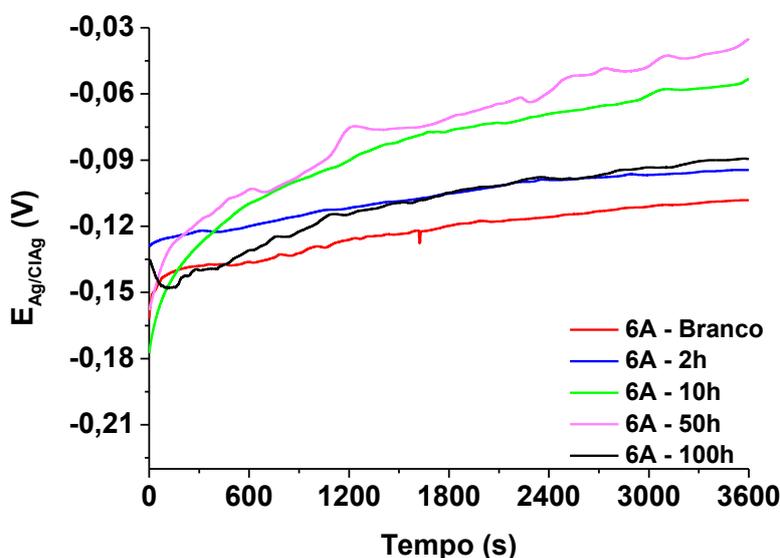
Figura 19 – Potenciais de circuito aberto para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.



Fonte: próprio autor.

Com relação ao aço 6A, que pode ser observado na figura 20, as amostras apresentaram um resultado qualitativamente semelhante às 5A, isto é, também ocorreu um aumento do potencial seguido da estabilização após 1 hora. Adicionalmente, a amostra 6A tratada termicamente por 10 horas também apresentou potencial mais nobre. Vale ressaltar que houve uma maior diferença nos valores dos potenciais entre as amostra 6A, indicando uma possível maior heterogeneidade da superfície dessa amostra causada pela presença do cobre e tungstênio. A heterogeneidade da superfície também pode ser a causa da não sequência lógica com relação ao tratamento térmico

Figura 20 – Potenciais de circuito aberto para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.



Fonte: próprio autor.

### 5.3.2 Polarização potenciodinâmica

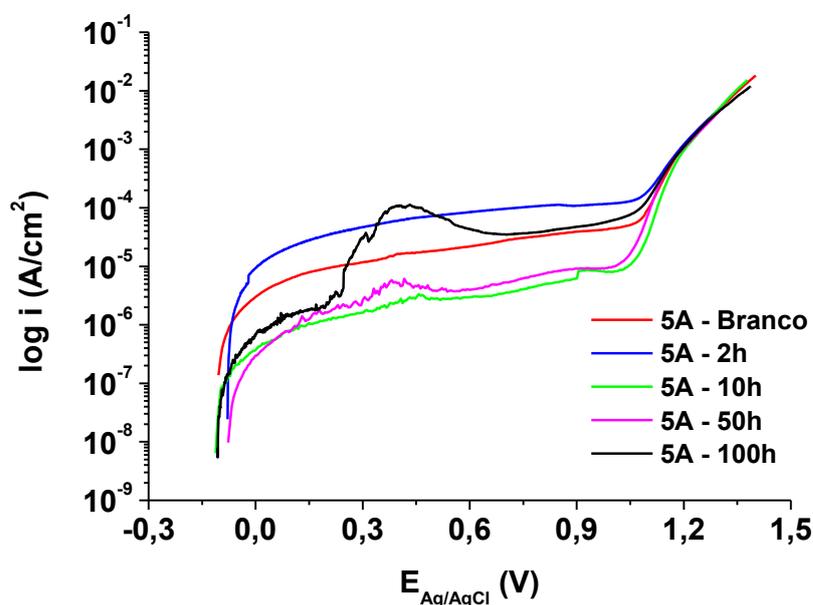
#### 5.3.2.1 Anódica

Nas figuras 21 e 23 podem ser observados os resultados da polarização anódica para todos os tempos de tratamento térmico e para o branco dos aços 5A e 6A, respectivamente. Já as figuras 22 e 24 mostram as superfícies de todas as amostras, após os ensaios de polarização anódica, dos aços 5A e 6A, respectivamente.

Como pode ser observado na figura 21, todas as amostras do aço 5A apresentaram valores de potenciais de corrosão semelhantes. As amostras tratadas por 10 horas, tanto para amostra 5A quanto 6A (tabelas 7 e 8) apresentaram uma menor corrente de passivação, beneficiando o início do processo de formação do filme. Adicionalmente, verifica-se que a mesma amostra apresentou o início de um pico que se iniciou por volta de um potencial de 0,3 V. Nesse ponto, ocorre a dissolução do filme, seguida de uma repassivação, indicando que, para essas amostras, o filme é instável nessa faixa de potencial. Este mesmo processo de

dissolução, de modo mais acentuado, foi observado para as amostras tratadas a 475 °C por 50 horas e 100 horas. Para as amostras 6A, como pode ser observado na figura 23, não ocorreu a dissolução do filme em torno do potencial de 0,3 V, indicando uma possível influência do cobre e do tungstênio na estabilidade do filme da passivação.

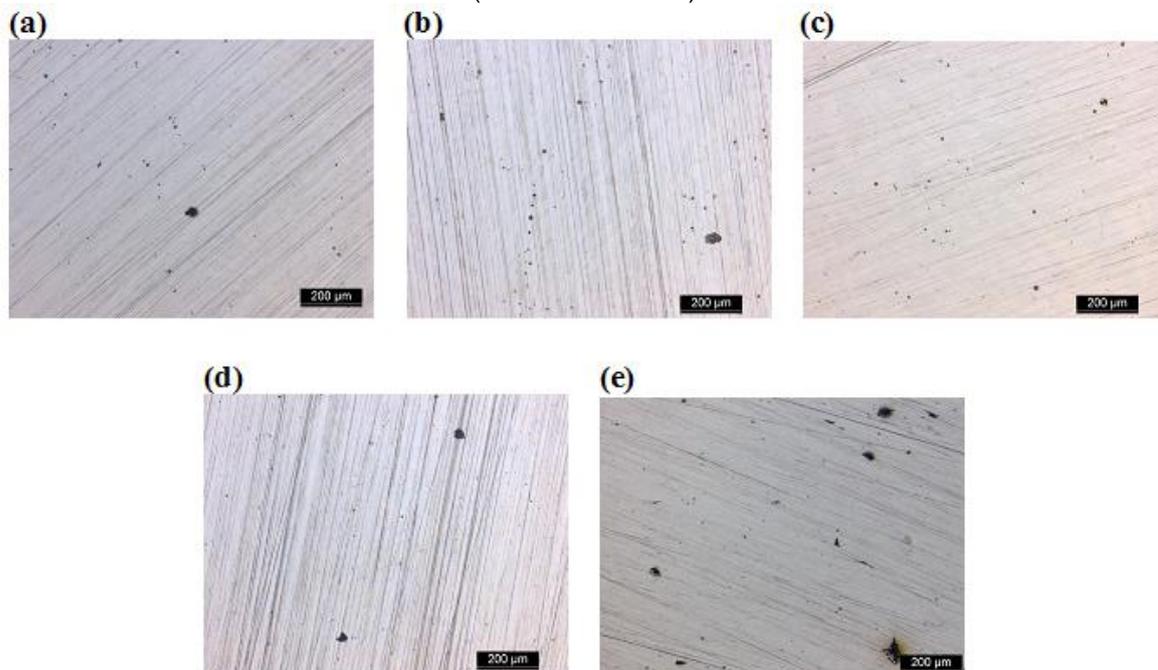
Figura 21 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.



Fonte: próprio autor.

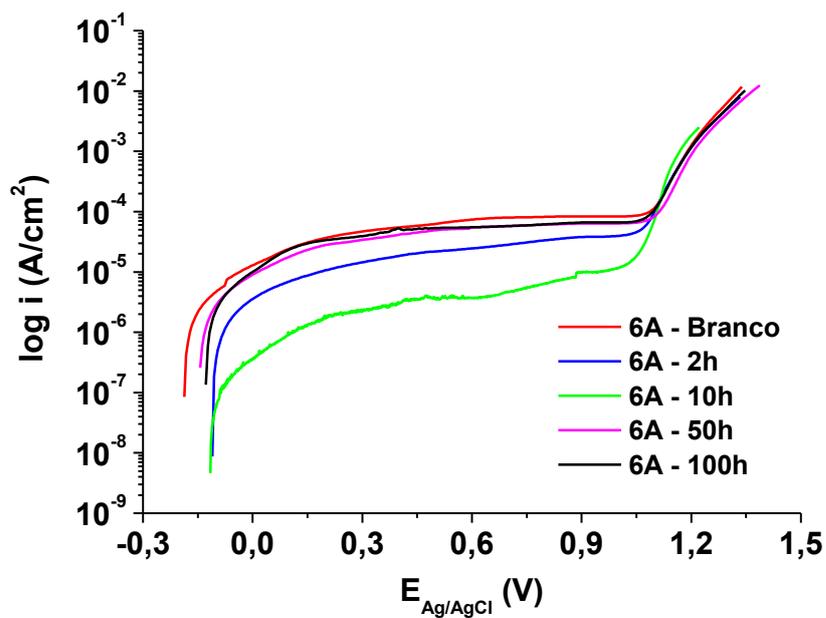
Como pode ser observado nas figuras 22 e 24, apresentadas a seguir, tanto para o aço 5A quanto para o aço 6A não houve danos significativos com relação às superfícies das amostras.

Figura 22 – Fotos após o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 5A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 100x).



Fonte: próprio autor.

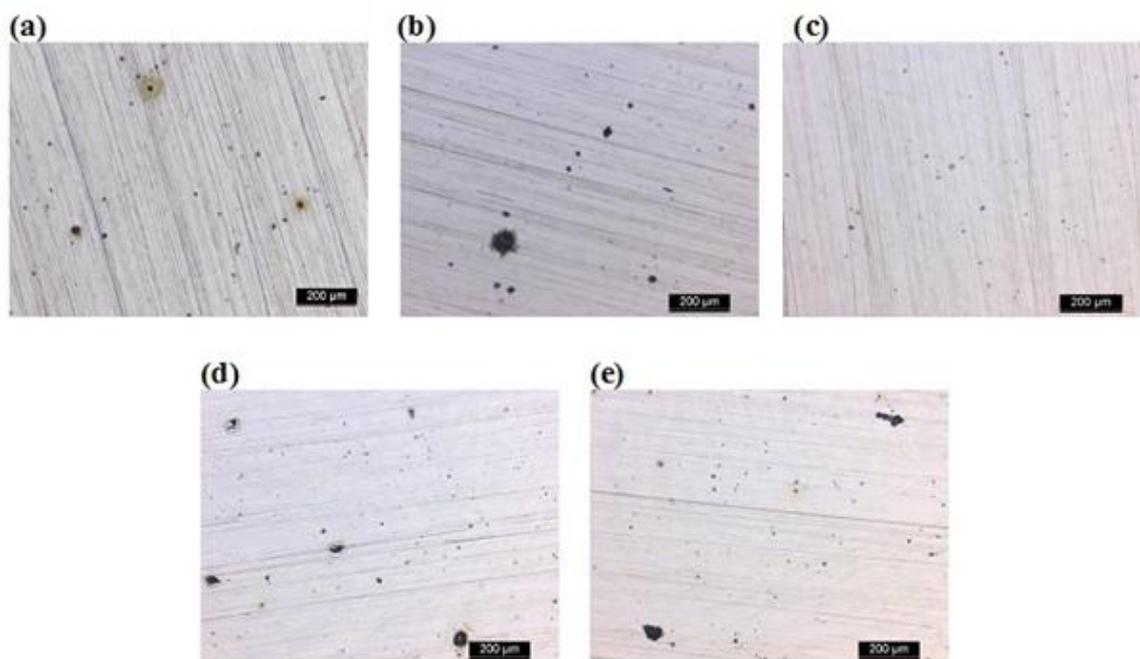
Figura 23 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.



Fonte: próprio autor.

A seguir seguem as fotos das superfícies das amostras do aço 6A após o ensaio de polarização anódica.

Figura 24 – Fotos após o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 6A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 100x).



Fonte: próprio autor.

Nas tabelas 7 e 8, apresentadas abaixo, podem ser visualizados os valores das correntes de passivação e dos potenciais de quebra da passivação para os aços 5A e 6A.

Conforme pode ser observado nas duas tabelas, não houve influência do tempo de tratamento térmico no potencial de quebra da passivação ( $E_{qp}$ ), apenas na densidade de corrente.

Tabela 7 – Correntes de passivação ( $i_p$ ) e potenciais de quebra da passivação ( $E_{qp}$ ) para o aço 5A.

	Branco	2 h	10 h	50 h	100 h
$i_p$ ( $\mu A/cm^2$ )	3,39	11,60	0,58	0,77	44,80
$E_{qp}$ (V)	1,08	1,08	1,04	1,03	1,07

Fonte: próprio autor.

Tabela 8 – Correntes de passivação ( $i_p$ ) e potenciais de quebra da passivação ( $E_{qp}$ ) para o aço 6A.

	<b>Branco</b>	<b>2 h</b>	<b>10 h</b>	<b>50 h</b>	<b>100 h</b>
<b><math>i_p</math> (<math>\mu A/cm^2</math>)</b>	14,1	4,07	0,70	15,00	14,30
<b><math>E_{qp}</math> (V)</b>	1,09	1,06	1,02	1,11	1,08

Fonte: próprio autor.

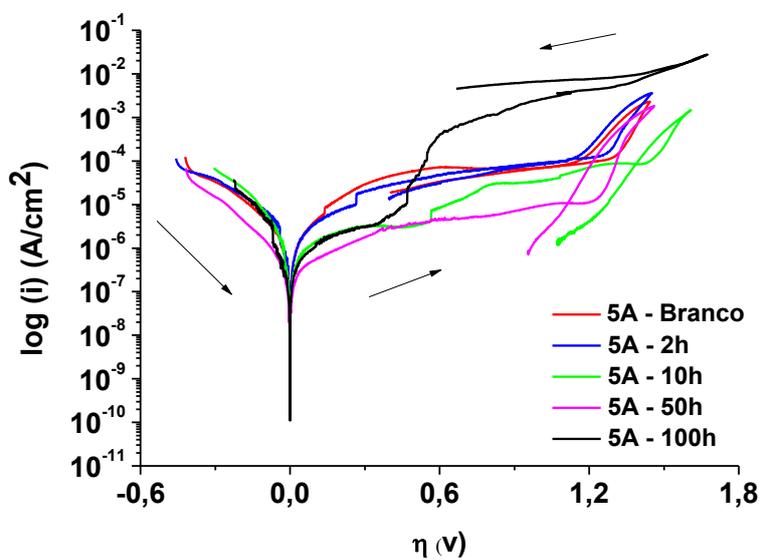
### 5.3.2.2 Cíclica

Com o objetivo de verificar a tendência de formação de pite do material estudado foi realizado a polarização potenciodinâmica cíclica.

Nas figuras 25 e 26 podem ser observados os resultados da polarização potenciodinâmica cíclica para todos os tempos de tratamento térmico e para o branco dos aços 5A e 6A, respectivamente.

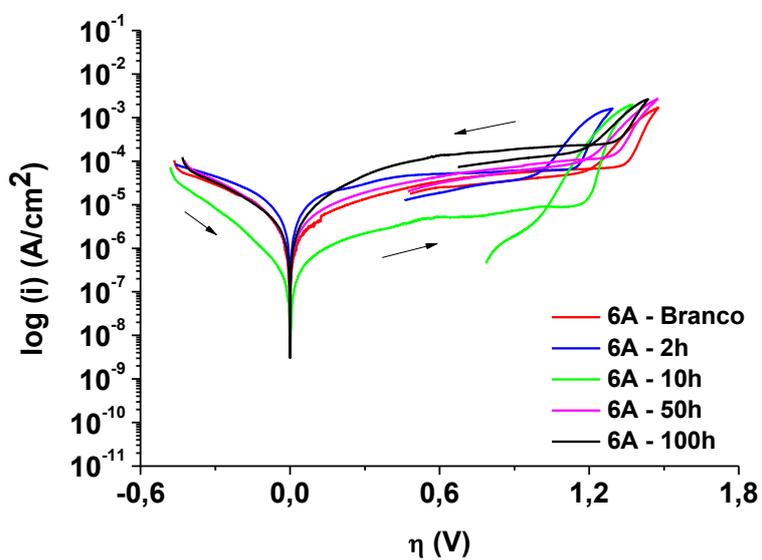
Conforme pode ser observado nas figuras 25 e 26, após a densidade de corrente chegar ao valor de aproximadamente  $1 \text{ mA/cm}^2$ , foi efetuado a reversibilidade do processo. Em quase todas as curvas ocorreu uma região muito pequena de histerese reversa. Este resultado é um indicativo da não formação do processo de pite, o que é coerente devido ao aço super duplex apresentar uma elevada resistência à formação de pite, principalmente devido a presença do molibdênio na sua composição química [47]. Um fator muito importante para o surgimento do pite é o aumento da temperatura, assim foi realizado o ensaio para determinação da temperatura crítica de pite (CPT).

Figura 25 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.



Fonte: próprio autor.

Figura 26 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.



Fonte: próprio autor.

### 5.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

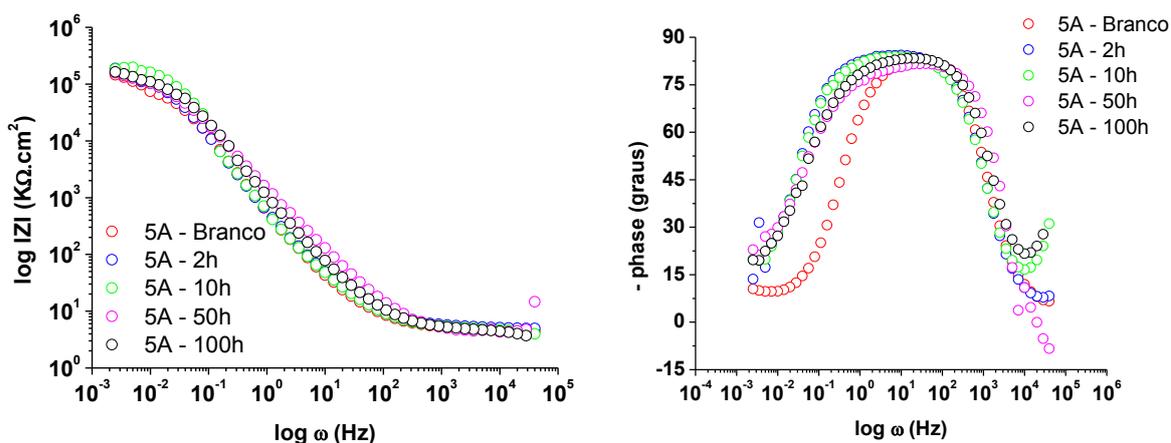
Foram realizados dois tipos de ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. O ensaio de impedância de tempo inicial foi realizado após as amostras ficarem imersas durante uma hora na solução de 40 g/L de NaCl. Já o ensaio de impedância em imersão foi realizado colocando-se as amostras em imersão em uma solução de 40 g/L de NaCl e fazendo as medidas desde o tempo inicial até o tempo final (28 dias). A seguir serão apresentados e discutidos os resultados para todos os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

#### 5.3.3.1 Tempo inicial

Nas figuras 27 e 28 são apresentados os diagramas de Bode para o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para os aços 5A e 6A, respectivamente.

Como pode ser observado na figura 27, para o aço 5A, não houve uma influência significativa no tempo de tratamento térmico com relação à resistência a corrosão nesta metodologia, sendo todas as curvas bastante similares.

Figura 27 – Diagrama de Bode para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.

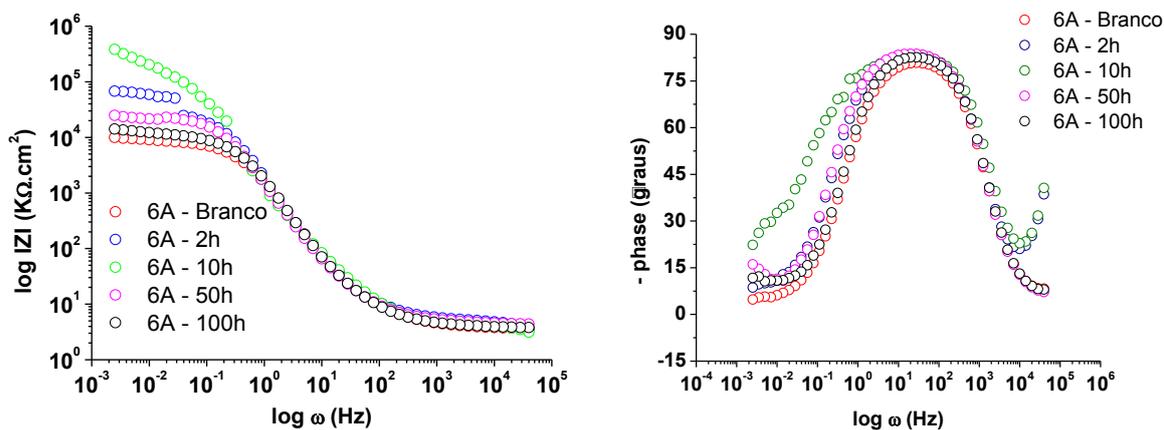


Fonte: próprio autor.

Já para o aço 6A, que pode ser observada na figura 28, houve uma diferença significativa entre as curvas de Bode, indicando uma influência do tempo de

tratamento térmico. A amostra tratada termicamente a 475 °C por 10 horas apresentou a maior resistência à corrosão. Este resultado foi coerente ao apresentado na polarização anódica.

Figura 28 – Diagrama de Bode para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.



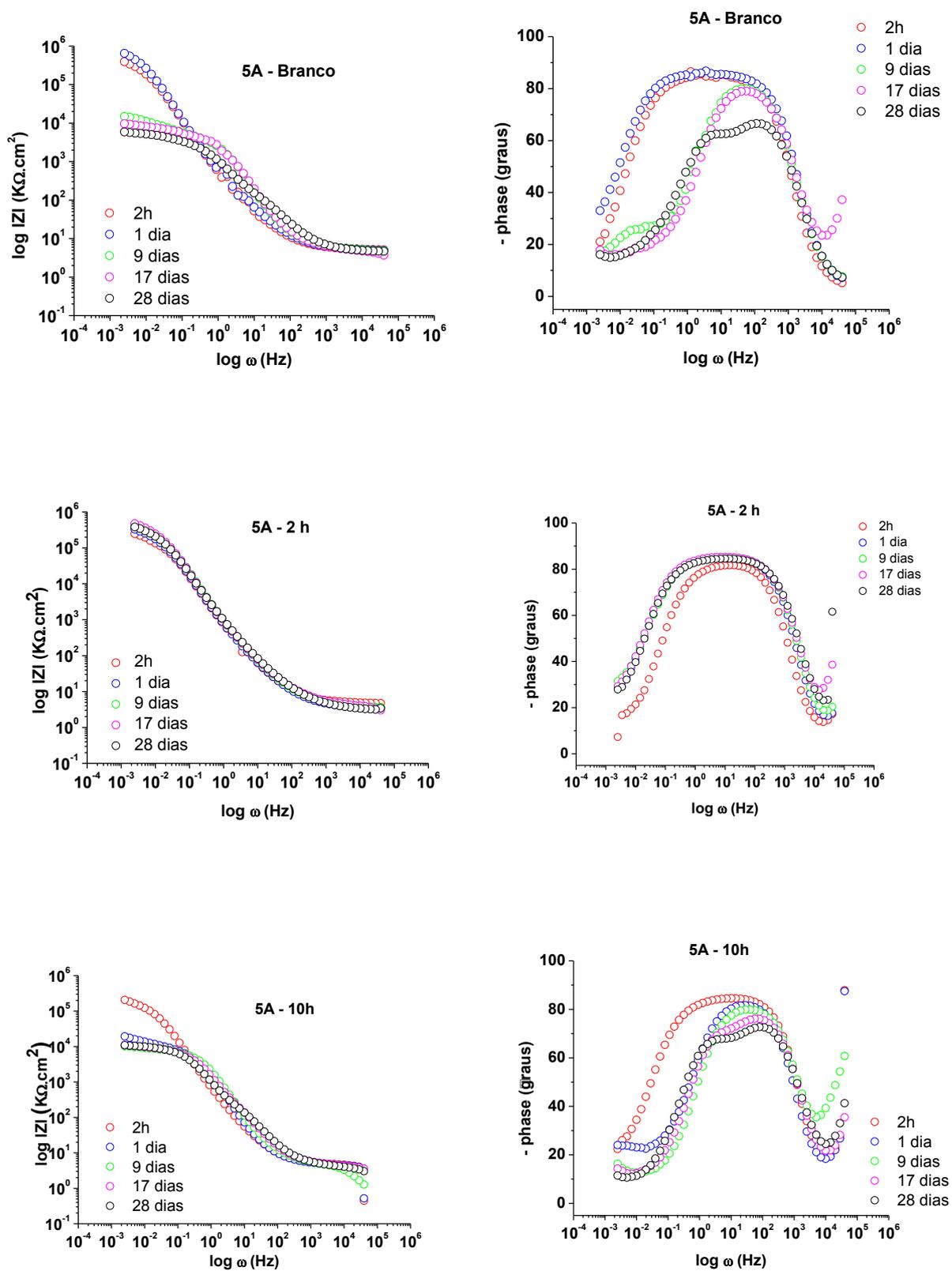
Fonte: próprio autor.

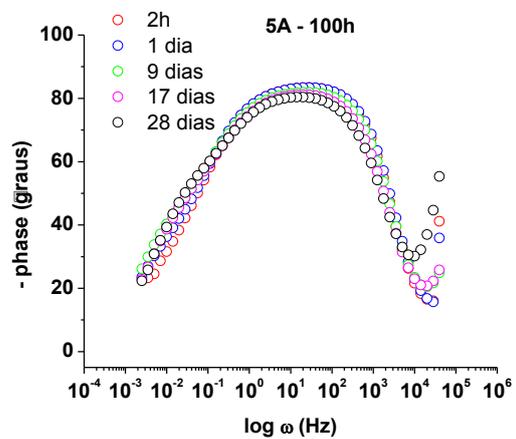
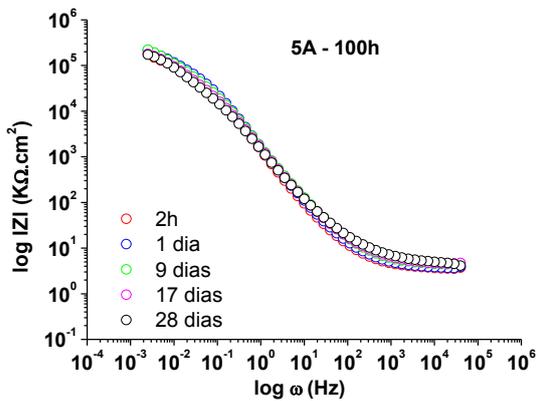
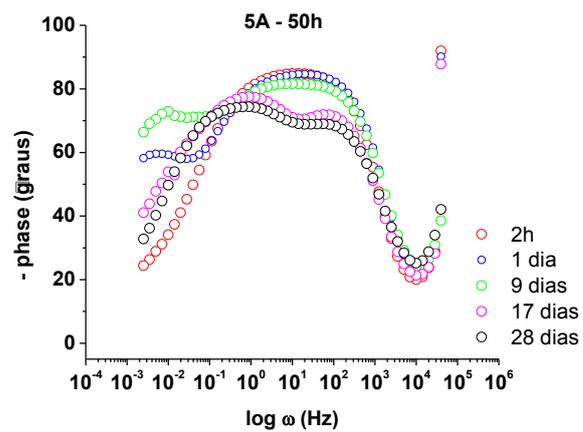
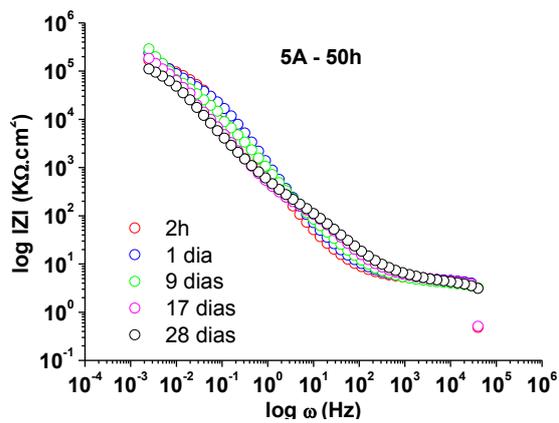
### 5.3.3.2 Em imersão

Nas figuras 29 e 30 são apresentados os diagramas de Bode para o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica em imersão para os aços 5A e 6A, respectivamente.

Os resultados indicaram uma diminuição no valor da resistência ao longo do tempo de imersão. Nestes ensaios foi verificado que as amostras 5A apresentaram maiores valores de resistência. Este resultado demonstra que a presença do cobre ainda apresenta controvérsia no seu papel quanto a resistência à corrosão do aço. Um ponto a ser destacado é a possível presença da precipitação da fase épsilon ( $\epsilon$ ) que é uma fase rica em cobre. Na realidade a função do cobre na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ainda é complexa e não definida [48]. A união de técnicas eletroquímicas com técnicas de caracterização superficial mais complexas permitirá um melhor entendimento da presença do cobre na composição química do aço.

Figura 29 – Diagrama de Bode para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C e com variação do tempo de imersão.

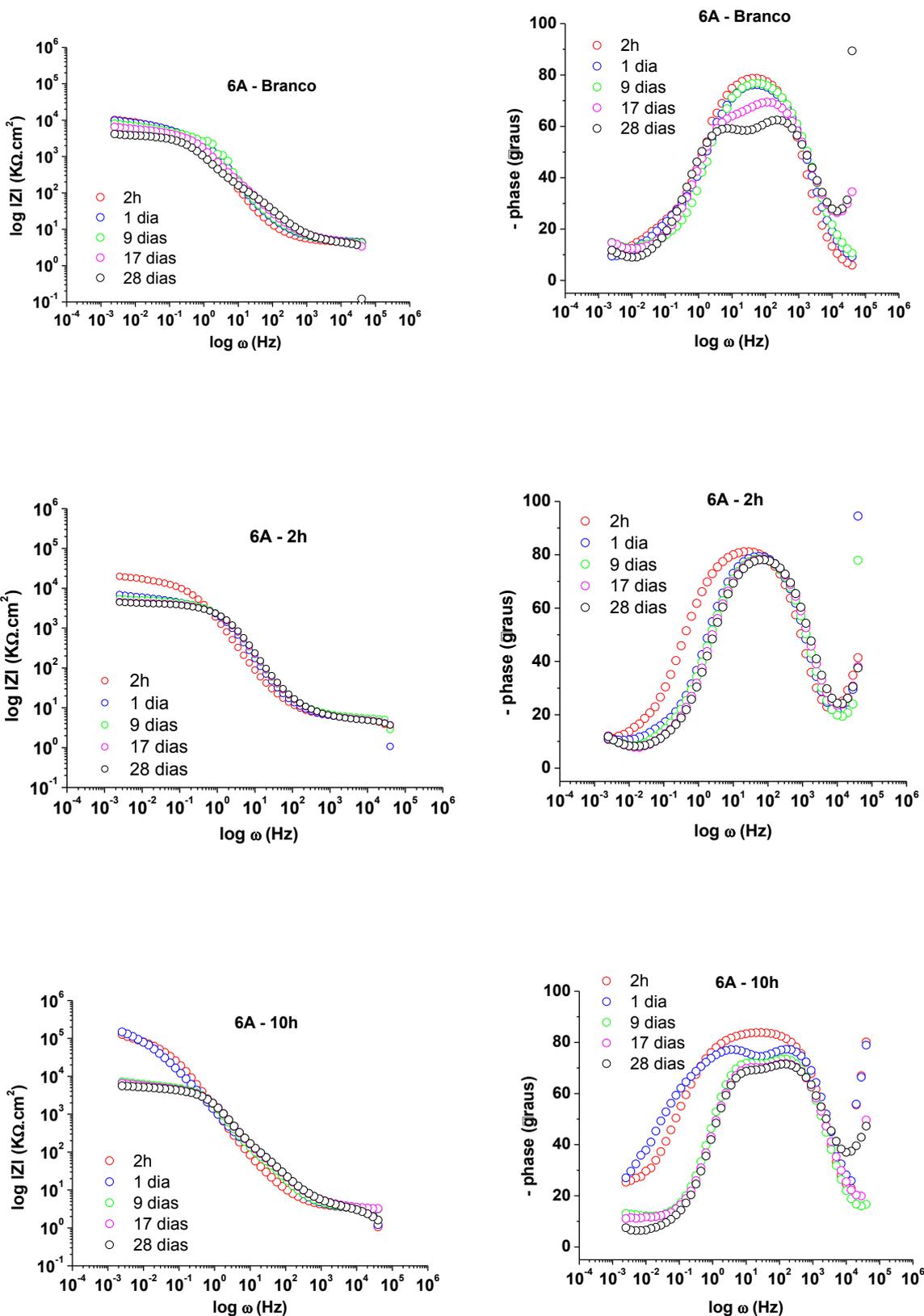


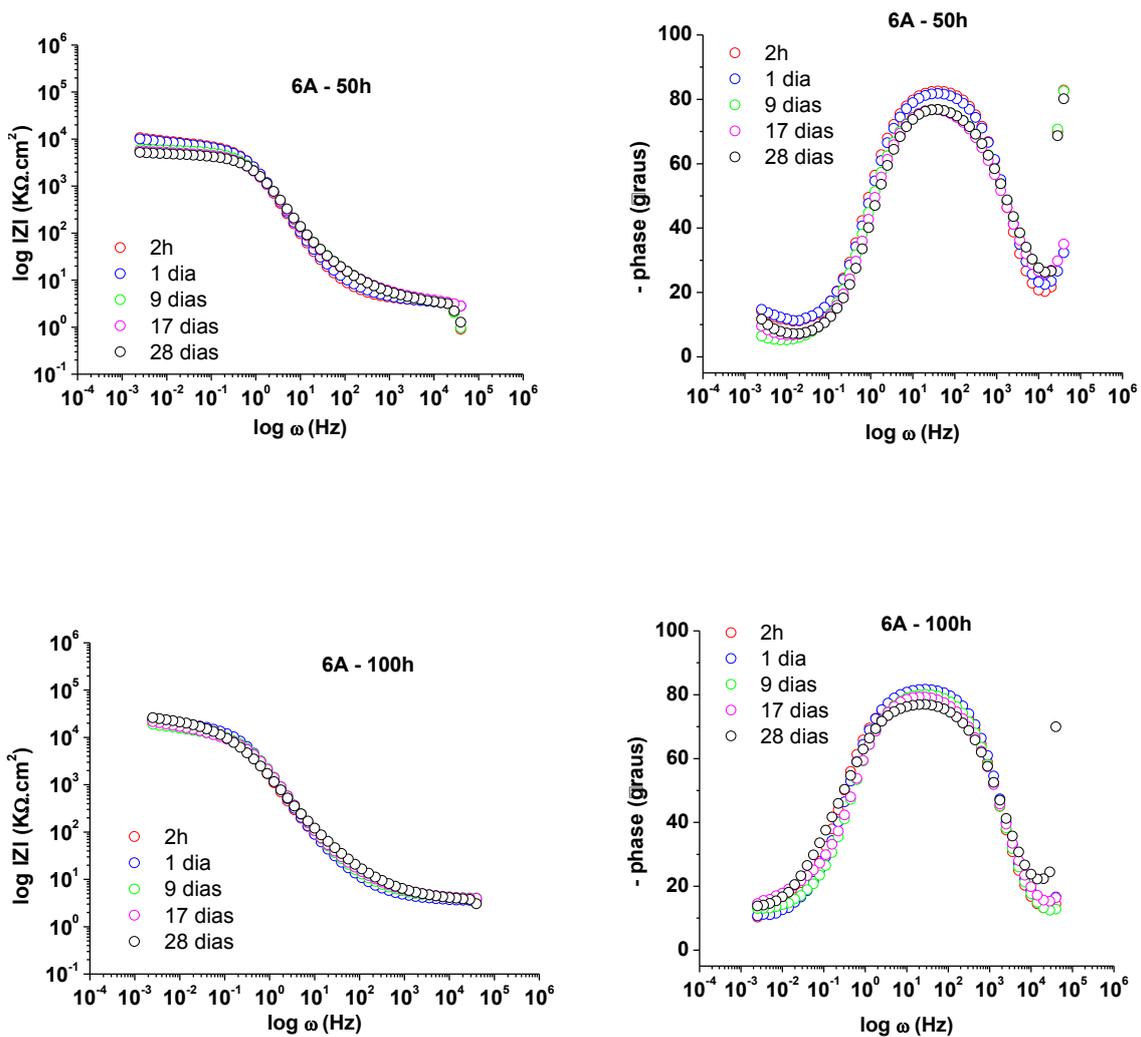


Fonte: próprio autor.

A seguir serão apresentados os gráficos de Bode para o aço 6A.

Figura 30 – Diagrama de Bode para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C e com variação do tempo de imersão.





Fonte: próprio autor.

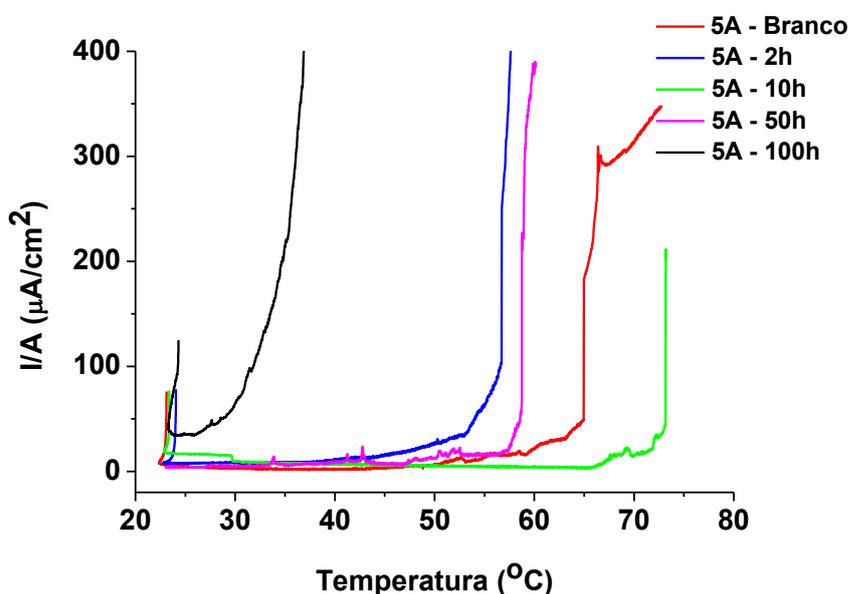
### 5.3.4 Temperatura crítica de pite

Nas figuras 31 e 33 podem ser observados os resultados do ensaio de temperatura crítica de pite (CPT) para todos os tempos de tratamento térmico e para o branco dos aços 5A e 6A, respectivamente. As figuras 32 e 34 mostram como ficaram as superfícies de todas as amostras, após os ensaios, dos aços 5A e 6A,

respectivamente. A tabela 6 apresenta os valores das temperaturas críticas de pite para cada amostra.

Como pode ser observada nas figuras 31 e 33, as amostra tratadas termicamente a 475 °C por 10 horas, tanto para o aço 5A quanto para o aço 6A, apresentaram um maior valor de CPT (vide tabela 9). Este resultado corrobora com os resultados de polarização e impedância eletroquímica.

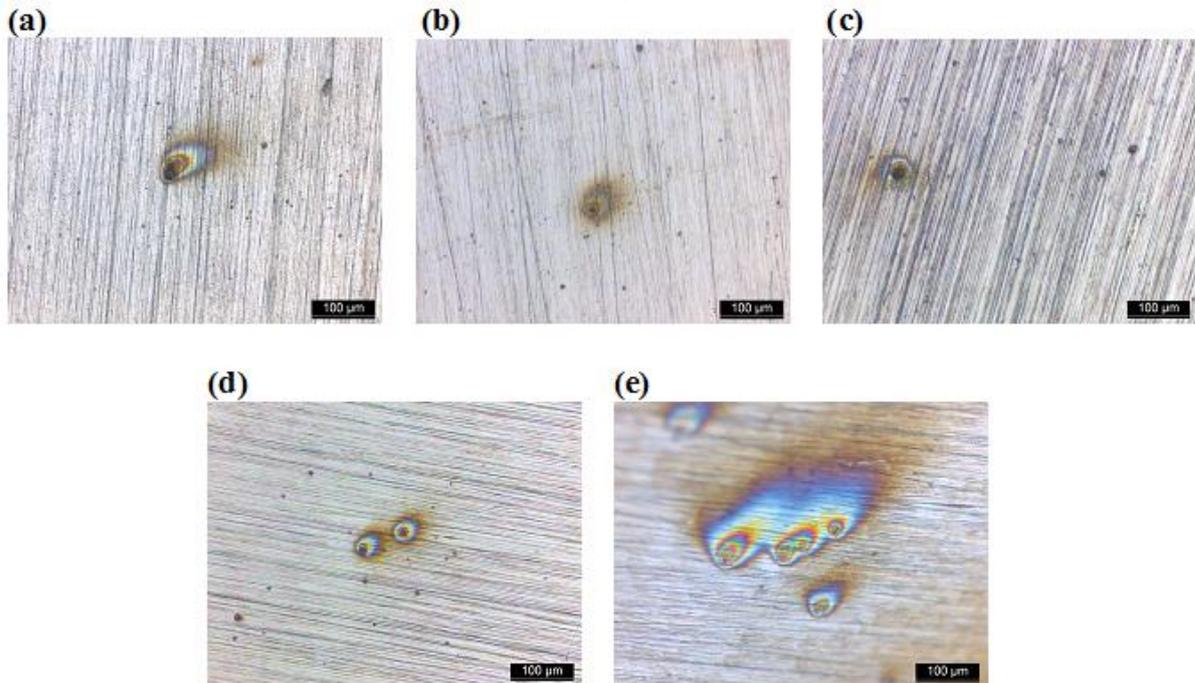
Figura 31 – Curvas de CPT para o aço 5A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.



Fonte: próprio autor.

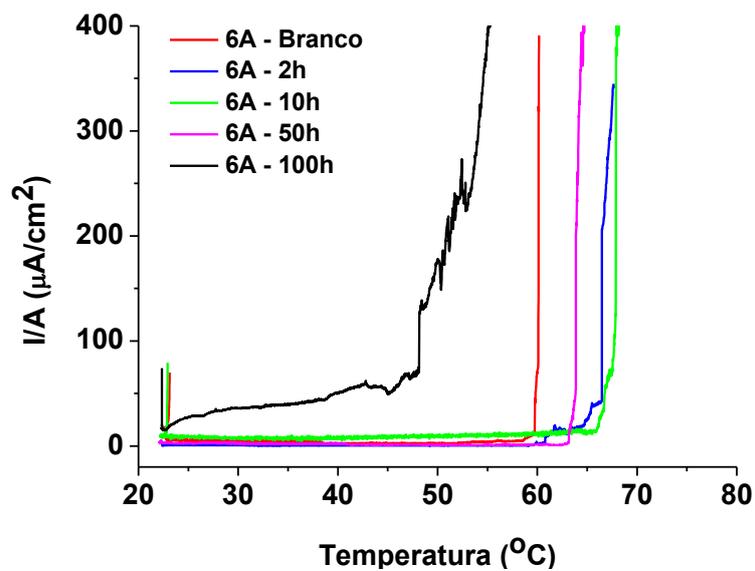
A seguir, são apresentadas as fotos das superfícies das amostras do aço 5A após o ensaio de temperatura crítica de pite. Como pode ser observado, todas as amostras apresentaram pites na superfície, o que já era esperado, já que o ensaio é realizado justamente até a temperatura em que ocorre o pite na amostra.

Figura 32 – Fotos após o ensaio de temperatura crítica de pite para o aço 5A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 200x).



Fonte: próprio autor.

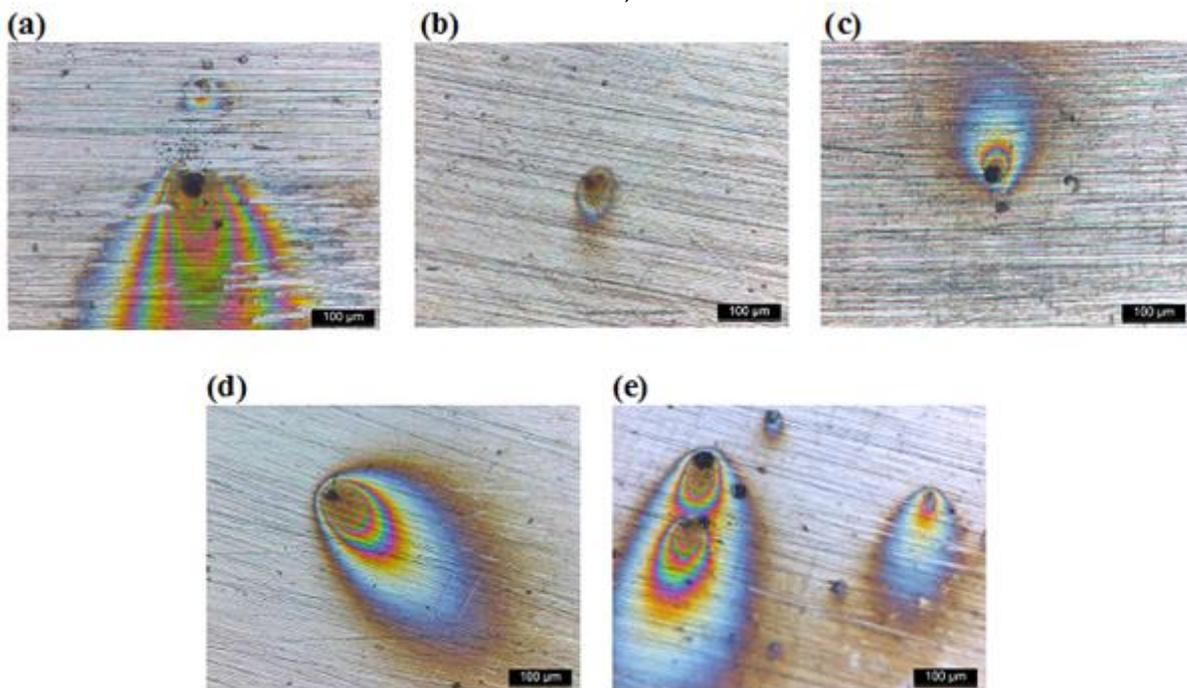
Figura 33 – Curvas de CPT para o aço 6A com diferentes tempos de tratamento térmico a 475 °C.



Fonte: próprio autor.

A seguir são apresentadas as fotos das superfícies das amostras do aço 6A após o ensaio de temperatura crítica de pite. Da mesma forma que o aço 5A, todas as superfícies das amostras apresentaram pites.

Figura 34 – Fotos após o ensaio de temperatura crítica de pite para o aço 6A como recebido (a), tratado termicamente a 475 °C por 2 h (b), por 10 h (c), por 50 h (d) e por 100 h (e) (aumento de 200x).



Fonte: próprio autor.

Os valores das temperaturas críticas de pite, que é a temperatura correspondente a densidade de corrente de 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , para cada tempo de tratamento térmico e para o branco, para os dois aços estudados podem ser visualizados na tabela 9.

Tabela 9 – Temperatura crítica de pite para os aços 5A e 6A.

<b>Amostra</b>	<b>5A (°C)</b>	<b>6A (°C)</b>
Branco	65,03	60,17
2 h	56,61	66,39
10 h	73,08	67,77
50 h	58,80	63,93
100 h	31,82	48,08

Fonte: próprio autor.

## 6 CONCLUSÕES

A dureza do material investigado aumentou com o aumento do tempo de tratamento térmico, que é um indicativo para a precipitação da fase  $\alpha'$ .

A maior taxa de formação da fase  $\alpha'$  para o aço 5A deve-se, provavelmente, a maior quantidade do molibdênio na composição do aço, que contribui na cinética de formação desta fase.

As amostras, para ambos os aços 5A e 6A, tratadas a 475 °C por 10 horas apresentaram a menor densidade de corrente de passivação, indicando um efeito benéfico do tratamento térmico por 10 horas na cinética de formação do filme de passivação.

A presença do cobre e do tungstênio na composição química do aço 6A ajudou na estabilização do filme passivo.

Nos ensaios realizados na temperatura ambiente não foi observado a formação de corrosão por pite.

O ensaio para determinação da temperatura crítica de pite foi coerente aos ensaios eletroquímicos, indicando maior estabilidade para o filme passivo para a amostra tratada por 10 horas.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram coerentes aos de monitoramento do potencial de circuito aberto e polarização que indicaram que as amostras 5A e 6A tratada termicamente por 10 horas apresentaram os melhores resultados.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um melhor entendimento do desempenho das amostras tratadas por 10 horas deve ser realizadas técnicas de caracterização superficial, inclusive Microscopia Eletrônica de Transmissão, com o objetivo de tentar quantificar a presença de fase  $\alpha'$ .

Para melhor explicar a influência do cobre e do tungstênio na resistência à corrosão do aço inoxidável 6A, faz-se necessário utilizar técnicas de caracterização de maior complexidade como a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) ou espectroscopia Raman.

Também seria interessante a realização de ensaios de tenacidade e tração desses materiais para se ter um melhor entendimento das suas características mecânicas.

## REFERÊNCIAS

- [1] Souza, E.D. **Análise de corrosão por meio de perda de massa e espessura em aços pela ação da água produzida de poços petrolíferos**. Sergipe. 2010. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais)-Departamento de Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, 2010.
- [2] LEITE, R.A. **Avaliação da Tenacidade à fratura de uma junta soldada de um aço inoxidável superduplex com a utilização da proteção catódica**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [3] Clarissa L. Melo, Edgar A. Thedy, Paulo S. Rocha, Alberto S. de Almeida, Ana Paula Musse, **The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster**. *Energy Procedia*, Volume 4, 2011, Pages 3394-3398
- [4] PARDAL, Juan Manuel. **Aços inoxidáveis super duplex: efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e resistência à corrosão**. São Paulo, SP, 2012. 341p.
- [5] Elki C. Souza, Sérgio M. Rossitti, João M.D.A. Rollo. **Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel**. *Materials Characterization*, Volume 61, Issue 2, February 2010, Pages 240-244.
- [6] T. Otárola, S. Hollner, B. Bonnefois, M. Anglada, L. Coudreuse, A. Mateo. **Embrittlement of a superduplex stainless steel in the range of 550 - 700 °C**. *Engineering Failure Analysis*, Volume 12, Issue 6, December 2005, Pages 930-941.
- [7] Marcelo Martins, Luiz Carlos Casteletti; **Caracterização Microestrutural do Aço Inoxidável Super Duplex ASTM A 890 GRAU 6A**. 12º CONAF – Congresso de Fundação, de 27 a 30 de Setembro de 2005 – São Paulo – SP.
- [8] SILVA, André Luiz da Costa e; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. 2. ed. São Paulo, SP: Edgard Blucher, c2006. 646 p. ISBN 8521203829 (broch.).
- [9] MARTINS, Marcelo, JULIANO, Ricardo Cavichioli, **Influência da temperatura de tratamento térmico na microestrutura do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 5A**. Revista Fundação e Matérias Primas. 2004.
- [10] Sérgio Souto Maior Tavares. **Título: Aço Inoxidável** [apostila de curso]. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará.
- [11] INTERNATIONAL MOLYBDENIUM ASSOCIATION – IMO. **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**. London - England, 2009. 64 p. Disponível em: <[http://www.imoa.info/media\\_centre/downloads/practical\\_guidelines/fabrication-series.php](http://www.imoa.info/media_centre/downloads/practical_guidelines/fabrication-series.php)>. Acesso em: 14 de Fevereiro. 2014.

- [12] J.H. Potgieter, P.A. Olubambi, L. Cornish, C.N. Machio, El-Sayed M. Sherif. **Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels.** *Corrosion Science*, Volume 50, Issue 9, September 2008, Pages 2572-2579
- [13] Emeka E. Oguzie, Jibiao Li, Yongqian Liu, Demin Chen, Ying Li, Ke Yang, Fuhui Wang. **The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels.** *Electrochimica Acta*, Volume 55, Issue 17, 1 July 2010, Pages 5028-5035.
- [14] GUNN, R.N. **Duplex stainless steel. Microstructure, properties and applications.** Cambridge – England: Abington Publishing, 2003. 204 p.
- [15] A. Pardo, M.C. Merino, M. Carboneras, F. Viejo, R. Arrabal, J. Muñoz. **Influence of Cu and Sn content in the corrosion of AISI 304 and 316 stainless steels in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.** *Corrosion Science*, Volume 48, Issue 5, May 2006, Pages 1075-1092.
- [16] T Ujiro, S Satoh, R.W Staehle, W.H Smyrl. **Effect of alloying Cu on the corrosion resistance of stainless steels in chloride media.** *Corrosion Science*, Volume 43, Issue 11, November 2001, Pages 2185-2200.
- [17] M.K. Ahn, H.S. Kwon, H.M. Lee. **Quantitative comparison of the influences of tungsten and molybdenum on the passivity of Fe-29Cr ferritic stainless steels.** *Corrosion Science*, Volume 40, Issues 2–3, February–March 1998, Pages 307-322.
- [18] R Goetz, J Laurent, D Landolt. **The influence of minor alloying elements on the passivation behaviour of iron-chromium alloys in HCl.** *Corrosion Science*, Volume 25, Issue 12, 1985, Pages 1115-1126.
- [19] Coletânea de informações técnicas – aço inoxidável. **Tipos de Aços Inoxidáveis.** Disponível em: <<http://www.abinox.org.br/upfiles/arquivos/biblioteca/tipos-de-acos-inoxidaveis.pdf>>. Acesso em: 07 de Outubro. 2013.
- [20] **Aço inoxidável – Aplicações e especificação.** Disponível em: <[http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/Acesita\\_Aplica\\_Especificacao.pdf](http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/Acesita_Aplica_Especificacao.pdf)>. Acesso em: 07 de Outubro. 2013.
- [21] Guimarães, Rodrigo Freitas. **Efeito do teor de molibdênio na microestrutura de juntas soldadas em ligas Fe – Cr – Mo.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- [22] Marcelo Martins, Luiz Carlos Casteletti. **Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure.** *Materials Characterization*, Volume 55, Issue 3, September 2005, Pages 225-233.
- [23] MARTINS, Marcelo; **Caracterização microestrutural – mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 6A.** 2006. Tese (Doutorado). Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

[24] M.A. Domínguez-Aguilar, R.C. Newman; **Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in alkaline solution.** *Corrosion Science* 48 (2006) 2560–2576.

[25] CHAVES, P.N. (2004). **Influência do Nitrogênio e do Hidrogênio no Gás de Proteção Argônio na Soldagem TIG Autógena de Aço Inoxidável Duplex.** Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

[26] Marcelo Martins, Luiz Carlos Casteletti; **Effect of Heat Treatment on the Mechanical Properties of ASTM A 890 Gr6A Super Duplex Stainless Steel.** *Journal of ASTM International*, January 2005, Vol. 2, No. 1

[27] GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012. xv,360 p. ISBN 97788521618041 (broch.).

[28] Disponível em: < <http://pt.wikipedia.org/wiki/Corros%C3%A3o> >. Acesso em: 23 de Abril. 2013.

[29] Marcelo Martins, Luiz Carlos Casteletti; **Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting.** *Materials Characterization*, Volume 60, Issue2, February 2009, Pages 150-155

[30] S. S. M. Tavares, J. M. Pardal, E. Ponzio, A. Loureiro and J. A. de Souza, **Influence of microstructure on the corrosion resistance of hyperduplex stainless steel.** *Materials and Corrosion* 2010, 61, No. 4.

[31] CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos:** características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos / Vicente Chiaverini. – 7. Ed. Ampl. E ver. – São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1996.

[32] FONTES, T. F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

[33] Terada, M. **Estudo da fragilização de 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos DIN W. Nr. 1.4575 (28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb) e INCOLOY MA 956 (20%Cr-5%Al-Ti-Y2O3).** 2003. Dissertação (Mestrado)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[34] 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 de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2004.

[35] 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.

[36] Cheon, J.S.; Kim, I.S. **Evaluation of thermal aging embrittlement in CF8 duplex stainless steel by small punch test.** *Journal of Nuclear Materials*, v 278, p.96-103, 2000

[37] Disponível em:

<[https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=7&cad=rja&ved=0CFsQFjAG&url=http%3A%2F%2Fwww.agracadaquimica.com.br%2Fquimica%2Farealegal%2Foutros%2F97.doc&ei=WbOpUqbGlsWqkAfpYHAAQ&usg=AFQjCNH8a25g\\_teVvbc2X32kXyshUo0F4Q&bvm=bv.57967247,d.eW0](https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=7&cad=rja&ved=0CFsQFjAG&url=http%3A%2F%2Fwww.agracadaquimica.com.br%2Fquimica%2Farealegal%2Foutros%2F97.doc&ei=WbOpUqbGlsWqkAfpYHAAQ&usg=AFQjCNH8a25g_teVvbc2X32kXyshUo0F4Q&bvm=bv.57967247,d.eW0)>. Acesso em 12 de Dezembro de 2013.

[38] Disponível em: <[http://www.iope.com.br/3i\\_corrosao.htm](http://www.iope.com.br/3i_corrosao.htm)>. Acesso em 12 de Dezembro. 2013.

[39] ASSIS, K. S.; **Aspectos Metalúrgicos e Susceptibilidade à Corrosão Localizada do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32760**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil. 2011.

[40] Haroldo de Araújo Ponte. **Apostila de Fundamentos da Corrosão**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2003.

[41] Disponível em: <<http://www.ufjf.br/lrm/infra-estrutura/>>. Acesso em 18 de Janeiro de 2014.

[42] ABNT NBR NM ISO 6506-1. **Materiais metálicos – Ensaio de dureza Brinell. Parte 1: método de ensaio**.

[43] Chaves, Simone de Jesus; **Estudo eletroquímico da influência da energia de soldagem na resistência à corrosão de soldas do aço inoxidável super duplex UNS S32760**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal do Ceará, UFC, Brasil. 2013.

[44] ASTM G 150-13. **Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels**.

[45] WOLYNEC, Stephan, **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão** / Stephan Wolyneec. – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. – (Acadêmica; 49).

[46] TAVARES, S.S.M.; TERRA, V.F.; DE LIMA NETO, P.; MATOS, D.E. **Corrosion Resistance Evaluation of the UNS S31803 Duplex Stainless Steels Aged at Low Temperatures (350 to 550 °C) Using DLEPR Tests**. Journal of Materials Science. Vol. 40 (2005). 4025-4028, 2005.

[47] Tait, W. S.; **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**, PaisODocs Publications: Racine, 1994.

[48] H. Luo, X. G. Li, C. F. Dong, K. Xiao. **The influence of Cu on the electrochemical behaviour of 304 stainless steel in 0.1M H3PO4 solution**. Surface and Interface Analysis. 2012.