



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

DANIEL DE CASTRO GIRÃO

INFLUÊNCIA DA FASE SIGMA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX ASTM A890 GRAU 1C APÓS TRATAMENTO
ISOTÉRMICO

FORTALEZA - CE

2015

DANIEL DE CASTRO GIRÃO

**INFLUÊNCIA DA FASE SIGMA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX ASTM A890 GRAU 1C APÓS TRATAMENTO
ISOTÉRMICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como parte dos requisitos do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof^o. Dr. Walney Silva Araújo

Co-orientador: Prof^o. Dr. Pedro de Lima Neto

FORTALEZA - CE

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

G433i

Girão, Daniel de Castro.

Influência da fase sigma na resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 grau 1C após tratamento isotérmico / Daniel de Castro Girão. – 2015.

77 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2015.

Área de Concentração: Processos de Deformação e Degradação dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

Coorientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

1. Ciência dos materiais. 2. Aço inoxidável - Corrosão. 3. Envelhecimento – Tratamento térmico. I. Título.

CDD 620.11



Universidade Federal do Ceará

Centro de Tecnologia

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DANIEL DE CASTRO GIRÃO

**Influência da fase sigma na resistência à corrosão do aço inoxidável ASTM
A890 grau 1C após tratamento isotérmico**

A Comissão de Dissertação de Mestrado composta pelos professores **Walney Silva Araujo**, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; **Pedro de Lima Neto**, da Universidade Federal do Ceará e **Idalina Vieira Aoki**, da Universidade de São Paulo, considera o candidato:

APROVADO

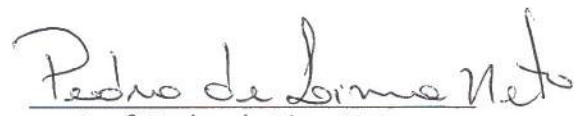
NÃO APROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 05 de fevereiro de 2015.



Prof. Walney Silva Araujo

Presidente e Orientador



Prof. Pedro de Lima Neto

Membro



Prof. Idalina Vieira Aoki
Membro

A minha família. E a todos que de alguma forma, colaboraram na execução deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo apoio e dedicação desde o início da minha vida escolar, e por tudo que fizeram e fazem para que eu nunca desista dos meus objetivos. Aos meus irmãos que sempre torceram por mim.

Aos Professores Walney Siva Araújo e Pedro de Lima Neto pela paciência, atenção, dedicação e motivação prestadas desde o início do trabalho.

Aos professores Lindberg Lima Gonçalves e Igor Frota de Vasconcelos pela indicação e oportunidade de fazer parte deste trabalho no exterior.

A Université Libre de Bruxelles (ULB), sobre a tutela do professor Jean Dille, pela recepção, orientação e ajuda prestada na realização deste trabalho durante minha estadia em Bruxelas.

A minha grande amiga Eriane pela paciência, dedicação e fundamental apoio durante toda minha vida acadêmica.

Aos amigos do LPC: Arquimedes e Wilman, que ajudaram tanto na parte experimental como na teórica, com sugestões que tornaram possível a execução deste trabalho. Além dos outros companheiros permanentes e transeuntes deste laboratório: Úrsula, Lucinda, Pedro, Simone, Jorge, Roberta e Lucas.

Aos amigos de pós-graduação: Marconi, Fabiana, Janaína, Nelcione, Paulo Vicente, Yuri, Émerson Miná, Paulo Herbert, Marcílio, Jarbas, Celso, Iran, Thiago, Júnior, Kleyton, Maurício.

Aos amigos pessoais: Moisés, Jefferson e Laudenor, pela amizade e companheirismo.

A CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio. A PETROBRÁS pelo apoio financeiro, e a *SULZER BRASIL* S.A, pelo fornecimento do material de pesquisa. E a todos que convivi diariamente, onde de alguma forma fizeram e fazem parte da minha vida acadêmica.

“O conhecimento está na
simplicidade”.

(Francisco Belmino Romero)

RESUMO

Os aços inoxidáveis super duplex são frequentemente utilizados em aplicações onde é necessária uma grande resistência mecânica, combinada a resistência à corrosão, especialmente em ambientes de elevada agressividade. Entretanto, ao sofrer determinados processos de fabricação (conformação a quente ou soldagem, por exemplo), pode ocorrer à precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre 700 °C e 900 °C pode ocorrer à formação de fase sigma. Esta fase é responsável pela redução da resistência à corrosão e mecânica dos aços inoxidáveis super duplex. Por meio de simulação computacional no programa Thermo-Calc[®], o diagrama de fases do aço inoxidável super duplex ASTM A890 GRAU 1C apresentou maior fração precipitada desta fase na temperatura de 830 °C. Assim, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência do tempo de tratamento isotérmico de envelhecimento deste material, na resistência à corrosão devido à formação da fase sigma. A avaliação da resistência à corrosão foi realizada por meio do monitoramento do potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e de ensaios de polarização potenciodinâmica (ramo anódico) em solução de H₂SO₄ 0,5 M, H₂SO₄ 0,5 M + HCl 0,5 M e HCl 0,5 M, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Adicionalmente, foi realizada a caracterização microestrutural desse material através de quantificação de fases por microscopia ótica, análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, acoplados as técnicas de Difração de *Elétrons Retroespalhados* e *Espectroscopia de Dispersão de Energia de Elétrons*, além de medidas de microdureza *vickers*. A caracterização microestrutural e morfológica confirmou a presença de fase sigma no aço inoxidável super duplex 1C e que a quantidade desta fase aumenta com o tempo de tratamento térmico de envelhecimento. Esta fase apresentou microdureza maior que as fases ferrita e austenita. O tratamento térmico de envelhecimento influenciou de maneira negativa na resistência a corrosão desse aço quando exposto a soluções ácidas de H₂SO₄ e HCl a 25° C, principalmente quando este estão presentes na mesma solução, devido provavelmente ao seu baixo pH. Nesta solução (H₂SO₄ + HCl), tanto o aumento do tempo de tratamento térmico de envelhecimento quanto o aumento da temperatura (35 e 45 °C), afetam negativamente na resistência à corrosão do material estudado, diminuindo à medida que se tem um maior conteúdo de fase sigma.

Palavras-chave: Aço Inoxidável super duplex; corrosão; fase sigma; tratamento térmico de envelhecimento.

ABSTRACT

The super duplex stainless steels are often used in applications where high mechanical strength is required, combined with corrosion resistance, especially in highly aggressive environments. However, when certain manufacturing processes are involved (hot forming or welding, for example) can occur the precipitation of undesirable phases, causing reduction of both mechanical properties as well as corrosion resistance. Particularly between 700 and 900 °C may occur sigma phase formation. This phase is responsible for the reduction of corrosion and mechanical resistance of super duplex steels. Through computer simulation in Thermo-Calc[®] program, the phase diagram of ASTM A890 GRADE 1C super duplex stainless steel showed higher precipitated fraction of this phase in 830 °C temperature. Thus, this essay aims to evaluate the influence of isothermal treatment time in regards to this material aging, the corrosion resistance due to the formation of sigma phase. The evaluation of corrosion resistance was performed through open circuit potential monitoring, electrochemical impedance and potentiodynamic polarization tests (anodic branch) in 0.5 M H₂SO₄ solution, 0.5 M H₂SO₄ + 0.5M HCl and 0.5 M HCl at temperatures of 25, 35 and 45 °C. Additionally, a microstructural characterization of this material was performed by quantification phase through optical microscopy, morphological analysis by Scanning and Transmission Electron Microscopy, coupled techniques Electron backscattered diffraction and Electron Energy Dispersion Spectroscopy, and *Vickers* microhardness measures. The microstructural and morphological characterization confirmed the presence of sigma phase in super duplex stainless steel 1C and that the amount of this phase increases with aging heat treatment time. This phase showed a greater microhardness than the ferrite and austenite phases. The aging heat treatment influenced negatively on corrosion resistance of the steel when exposed to acidic solutions of H₂SO₄ and HCl at 25 °C, mainly when these are present in the same solution, probably due to their low pH. In this solution (H₂SO₄ + HCl), both increasing the aging heat treatment time as well as the temperature (35 and 45 °C), affects negatively the sample corrosion resistance, decreasing according a higher content of this phase.

Keywords: Stainless Steel super duplex; corrosion; sigma phase; aging heat treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Influência do níquel: a) Modificação da estrutura cristalográfica pela adição de níquel. Alteração da microestrutura dos aços inoxidáveis pelo aumento do teor de níquel..... 23
- Figura 2 - Representação esquemática das condições termodinâmicas para um sistema mecânico..... 24
- Figura 3 - Desenho esquemático mostrando a precipitação de diferentes fases que podem ocorrer nos AID e AISD em diferentes intervalos de temperatura..... 25
- Figura 4 - Desenho esquemático mostrando a formação de fase sigma em um AID por decomposição eutetóide da fase ferrita..... 27
- Figura 5 - Curva de polarização potenciodinâmica típica para um aço inoxidável duplex em meio de ácido clorídrico 0,1 M 32
- Figura 6 - Seção de uma curva de polarização potenciodinâmica obtida na solução de HCl 0,1 M destacando os picos de densidade de corrente correspondentes às dissoluções de ferrita e austenita..... 32
- Figura 7 - Curvas de Tensão-Deformação dos aços inoxidáveis: AID SAF 2205, AISD 2507 e AIA AISI 304L..... 34
- Figura 8 - Exemplo de quantificação de fases deletérias: (a) Imagem obtida por MO da amostra AISD-1C tratada a 830 °C por 60 minutos. (b) Imagem binária para contagem dos pixels através do programa *ImageJ v.1.47*. Aumento: 200X..... 38
- Figura 9 - Microestrutura das amostras como recebida e tratada termicamente do material AISD-1C: solubilizada (a), 15 min (b), 30 min (c) e 60 min (d)..... 41
- Figura 10 - Modificação microestrutural de AISD-1C com o tempo de tratamento térmico de envelhecimento..... 43

Figura 11- Micrografias das amostras obtidas por MEV: a) solubilizada; b) 15min; c) 30min e d) 60min. Aumento: 2000X. Ataque: reagente behara.....	45
Figura 12 - Micrografia da amostra tratada termicamente por 60 minutos. Aumento: 3000X.....	46
Figura 13 - Microanálise por EDS das fases: (a) austenita, (b) sigma e (c) ferrita.....	47
Figura 14 - Análise por EBSD. Mapeamento e relação de orientação entre as fases para todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento. (a) solubilizada, (b) 15min, (c) 30 min, (d) 60min, (e) relação cor/fase e (f) figura de polo inverso...	49
Figura 15 - Imagens de MET para o Aço AISD-1C (amostra 30min). (a) interface δ/γ , (b) interface δ/γ em outro contraste, (c) precipitados destacados em (b) e (d) outras região de interface δ/γ	51
Figura 16 - Análise de EDS de dois precipitados, identificados como: (a) carboneto do tipo $M_{23}C_6$ e (b) fase sigma (σ).....	52
Figura 17 - Imagem de MET para o Aço AISD-1C, mostrando a fase sigma em forma de bastonetes.....	53
Figura 18 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) das amostras tratadas termicamente e solubilizada do AISD-1C em relação ao tempo de imersão nas soluções de H_2SO_4 0,5 M, H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M e HCl 0,5 M a 25 °C.....	55
Figura 19 - Diagramas de Nyquist das amostras tratadas termicamente e solubilizada do AISD-1C após imersão durante 1800 s nas soluções de H_2SO_4 0,5 M, H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M e HCl 0,5 M a 25 °C.....	57
Figura 20 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) das amostras tratadas termicamente e solubilizada do AISD-1C em relação ao tempo de imersão na solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M, nas temperatura de 25, 35 e 45 °C.....	60
Figura 21 - Diagramas de Nyquist das amostras tratadas termicamente e solubilizada do AISD-1C após imersão durante 1800 s na solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.....	62

- Figura 22 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica obtidas em solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, para todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento..... 64
- Figura 23 - Micrografias das amostras obtidas após o ensaio de polarização em solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M a 25 °C: a) solubilizada; b) 15min; c) 30min e d) 60min. Aumento: 200X..... 66
- Figura 24 - Micrografias das amostras obtidas após o ensaio de polarização em solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M a 35 °C: a) solubilizada; b) 15min; c) 30min e d) 60min. Aumento: 200X..... 68
- Figura 25 - Micrografias das amostras obtidas após o ensaio de polarização em solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M a 45 °C: a) solubilizada; b) 15min; c) 30min e d) 60min. Aumento: 200X..... 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações industriais em função dos valores de <i>PRE</i>	20
Tabela 2 - Principais fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e super duplex.....	26
Tabela 3 - Relação entre a quantidade de fase σ e potenciais de pites medidos.....	30
Tabela 4 - Composição química nominal de AISD-1C ^a	36
Tabela 5 - Reagentes utilizados para revelar características microestruturais do AISD-1C....	37
Tabela 6 - Concentração volumétrica das fases no AISD-1C obtidas por MO em amostras tratadas isotermicamente a 830 °C.....	42
Tabela 7 - Microdureza <i>Vickers</i> das fases no AISD-1C obtidas para todas as amostras tratadas isotermicamente a 830 °C.....	44
Tabela 8 - Composição química das fases austenita (γ), sigma (σ) e ferrita (δ).....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCC - Cúbica de corpo centrado

CFC - Cúbica de face centrada

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

EDS - Energy dispersive x-ray

EBSA - Electron backscatter diffraction

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

AID - Aço inoxidável duplex

AISD - Aço inoxidável super duplex

PRE - *Pitting Resistance Equivalent*

AIA - Aço inoxidável austenítico

AIF - Aço inoxidável ferrítico

AISI - AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE

AISD-1C - Aço inoxidável super duplex ASTM A890 Grau 1C

OCP - Open circuit potential

EIS - Electrochemical impedance spectroscopy

MO - Microscopia Óptica

HV - Hardness *Vickers*

XRD - X-ray Diffraction

LISTA DE SÍMBOLOS

δ - Fase ferrita

γ - Fase austenita

σ - Fase sigma

γ_2 - Fase austenita secundária

χ - Fase chi

ΔG - Variação de energia livre de Gibbs

E_{ip} - Potencial de início de passivação

E_{oc} - Potencial de circuito aberto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Características dos aços inoxidáveis duplex e super duplex.....	19
2.2	Composição química e função dos elementos de liga.....	21
2.3	Tratamento térmico e precipitação de fases secundárias.....	23
2.4	Fase sigma.....	26
2.5	Corrosão.....	28
2.5.1	<i>Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AID e AISD.....</i>	29
2.5.2	<i>Corrosão seletiva em meio ácido.....</i>	30
2.6	Propriedades mecânicas.....	33
3	OBJETIVOS.....	35
3.1	Objetivos Gerais.....	35
3.2	Objetivos Específicos.....	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1	Materiais e envelhecimento isotérmico.....	36
4.2	Caracterização microestrutural.....	37
4.2.1	<i>Quantificação de fases.....</i>	37
4.2.2	<i>Medições de Microdureza.....</i>	38
4.3	Caracterização morfológica.....	38
4.3.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia de elétrons (EDS).....</i>	38
4.3.2	<i>Difração de elétrons retroespalhados (EBSD).....</i>	39
4.3.3	<i>Microscopia eletrônica de Transmissão (MET).....</i>	39
4.4	Ensaio eletroquímico:Potencial de circuito aberto (OCP).....	40
4.4.1	<i>Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS).....</i>	40
4.4.2	<i>Polarização potenciodinâmica linear (Ramo anódico).....</i>	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	Caracterização microestrutural.....	41
5.1.1	<i>Quantificação de fases.....</i>	41
5.1.2	<i>Microdureza Vickers.....</i>	43

5.2	Caracterização morfológica	44
5.2.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia de elétrons (EDS)</i>	44
5.2.2	<i>Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)</i>	48
5.2.3	<i>Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)</i>	50
5.3	Ensaio eletroquímico	53
5.3.1	Influência dos ânions sulfato (SO_4^{2-}) e cloreto (Cl^-)	53
5.3.1.1	<i>Monitoramento do Potencial de circuito aberto (OCP)</i>	53
5.3.1.2	<i>Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIS)</i>	56
5.3.2	Efeito da temperatura sobre os processos corrosivos na solução contendo a mistura ácida	58
5.3.2.1	<i>Monitoramento do Potencial de circuito aberto (OCP)</i>	59
5.3.2.2	<i>Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIS)</i>	61
5.3.3	Polarização linear potenciodinâmica (Ramo anódico).....	63
6	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex são ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N, as quais apresentam uma estrutura mista de ferrita (δ - CCC) e austenita (γ - CFC) (1). A exata quantidade de cada fase é função da composição química e do tratamento térmico (2). A maioria destas ligas é projetada para conterem iguais quantidades de cada fase em sua microestrutura na condição recozida, e são caracterizadas por terem uma baixa quantidade de carbono (<0,03% em peso) incluindo adições de molibdênio, tungstênio, cobre e nitrogênio (3,4,5).

Os aços inoxidáveis super duplex são frequentemente utilizados em aplicações nas quais é necessária uma grande resistência mecânica, combinada a resistência à corrosão, especialmente em projetos que envolvam água do mar, indústria química e petroquímica (5,6). Entretanto, durante envelhecimento isotérmico, determinadas sequências de tratamento térmico, conformação a quente ou soldagem, podem ocasionar à precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão.

Particularmente entre 700 e 900 °C (7,8) pode ocorrer à formação de fase sigma (σ), por exemplo, como produto da decomposição eutetóide da ferrita (9,10) a qual concentram os elementos Cr e Mo que participam e favorecem a formação de σ , gerando também austenita secundária ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (2,4,11), através de nucleação e crescimento a partir da ferrita original, e a partir da austenita presente, após o total consumo da ferrita (9,10). Esta fase é responsável pela redução da resistência à corrosão e conseqüentemente da resistência mecânica dos aços super duplex levando a fragilização e endurecimento destes materiais (12,13).

Por meio de simulação computacional no programa Thermo-Calc[®], o diagrama de fases do aço inoxidável super duplex ASTM A890 GRAU 1C apresentou maior fração precipitada de fase sigma na temperatura de 830 °C. Com base nesta temperatura, foi avaliada a influência do tempo de tratamento isotérmico de envelhecimento deste material, na resistência à corrosão através de ensaios eletroquímicos de monitoramento do potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica (ramo anódico), além de caracterização microestrutural desse material através da quantificação das fases e

medidas de microdureza *Vickers* e caracterização morfológica e de composição química dos microconstituintes presentes no material através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de elétrons (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características dos aços inoxidáveis duplex e super duplex

Em razão da sua microestrutura bifásica, os aços inoxidáveis duplex e super duplex apresentam uma combinação favorável das propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos: têm elevada resistência mecânica, boa tenacidade e ductilidade além de boa resistência à corrosão em diversos meios e excelente resistência à corrosão sob tensão (14).

Esta combinação favorável de propriedades faz esta classe de aços inoxidáveis amplamente empregadas na indústria de petróleo e gás, petroquímica, papel e celulose e indústrias de controle da poluição (15).

As fases ferrita e austenita têm composições químicas diferentes. A obtenção da proporção 1:1 das fases ferrita e austenita em um aço inoxidável duplex é atingida principalmente pelo controle dos elementos estabilizadores da ferrita (cromo, molibdênio, tungstênio, nióbio, ferro e silício) e austenita (carbono, níquel, nitrogênio, cobre e manganês) (16,17). Para cada elemento, existe um coeficiente de partição que pode ser definido como a razão entre a quantidade de elementos na ferrita e na austenita (C'_δ / C'_γ), respectivamente.

O nitrogênio é o elemento mais importante na determinação do balanço adequado de fases pelo forte poder estabilizador da austenita e pela elevada difusividade, uma vez que o nitrogênio é um elemento intersticial (17).

A partição dos elementos entre ferrita e austenita é conduzida pelo fenômeno da difusão, ou seja, o coeficiente de partição depende da taxa de resfriamento. No resfriamento lento existe uma excelente partição dos elementos entre as duas fases, baseado nas características termodinâmicas de cada elemento, já quando o resfriamento é rápido, a difusão é inibida, produzindo ferrita e austenita de composição homogênea, conduzindo a coeficientes de partição com valores muito próximos de 1. Geralmente as taxas de resfriamento mais rápidas, favorecem a retenção de ferrita (18).

Os aços inoxidáveis super duplex (AISD), tem sido desenvolvidos para desempenhar, sobretudo, uma melhor resistência à corrosão que os aços inoxidáveis duplex (AID), particularmente maiores resistência à corrosão por pite, devido à suas maiores concentrações de cromo, molibdênio e nitrogênio (19).

Uma maneira de quantificar empiricamente essa propriedade química é através da resistência equivalente à corrosão por pite, ou *PRE (Pitting Resistance Equivalent)*. Segundo

a norma ASTM A890/A890M (20), essa grandeza pode ser calculada de acordo com a expressão:

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

Logo, os aços inoxidáveis bifásicos (ferrítico/austenítico) cujos valores de *PRE* forem da ordem de 35 a 40, constituem a família dos aços inoxidáveis duplex e aqueles cujos *PRE* forem superiores a 40, constituem a família dos inoxidáveis super duplex. A tabela 1 relaciona algumas aplicações industriais em função dos valores de *PRE*.

No caso do aço inoxidável ASTM A890 grau 1C estudado neste trabalho, o qual a composição química é 25,84% de Cr, 3,79% de Mo e 0,25% de N, este apresenta um *PRE* = 42,4, caracterizando-o como um aço da família dos inoxidáveis super duplex.

Tabela 1 - Aplicações industriais em função dos valores de PRE

Aplicações industriais	23% Cr, sem Mo <i>PRE</i> = 25	22% Cr + Mo 30 < <i>PRE</i> > 36	25% Cr 32 < <i>PRE</i> > 40	25-27% Cr <i>PRE</i> > 40
Processamento químico	Tubulações.	Bombas, tanques de produtos químicos, serpentinas para fusão de enxofre e centrifugadores.	Extratores de uréia, reatores, agitadores e trocadores de calor.	Evaporação salina, tubulações, bombas, sistemas de refrigeração de água do mar.
Petroquímico	Reatores tubulares com revestimento de aço carbono.	Unidades de dessalinização e destilação.	Carcaças de bombas de dessulfuração.	Tubulações para meios contendo Cl ⁻ ou HCl.
Polpa e papel	Digestores, pré-aquecedores e evaporadores.	Digestores contendo sulfato e sulfito.	Digestores, pré-aquecedores.	Equipamentos de branqueamento contendo Cl ⁻ .
Geração de energia (fóssil e nuclear)	Reaquecedores, aquecedores de água de alimentação.	Tubo de injeção de alta velocidade em poços geométricos.		Trocadores de calor e sistemas em condições geotérmicas ou salinas.
Extração de petróleo e gás (on e offshore)	Refrigeradores, tubulações e linhas de distensão.	Estruturas e revestimentos (H ₂ S + CO ₂).	Transporte de gás sulfuroso.	Sistemas de refrigeração, bombas, separadores, vasos de pressão e válvulas.

Fonte: Adaptada de (PARDAL, 2009, p.24) (21)

2.2 Composição química e função dos elementos de liga

As interações dos principais elementos de liga, principalmente o cromo, molibdênio, nitrogênio e níquel, são bastante complexos. A fim de atingir uma estrutura duplex estável, que responda bem ao processamento e trabalho, deve-se tomar cuidado para obter o nível correto de cada um destes elementos.

Além do equilíbrio das fases, existe outra preocupação importante em relação aos aços inoxidáveis duplex e sua composição química: a formação de fases intermetálicas prejudiciais em temperaturas elevadas. As fases sigma (σ) e chi (χ) se formam em aços inoxidáveis de alto teor de cromo e molibdênio e precipitam preferencialmente na ferrita.

A adição de nitrogênio retarda significativamente a formação destas fases. Portanto, é essencial que haja a presença de nitrogênio suficiente na solução sólida. A importância de limites estreitos de composição tornou-se clara conforme a experiência com os aços inoxidáveis duplex foi aumentando (22).

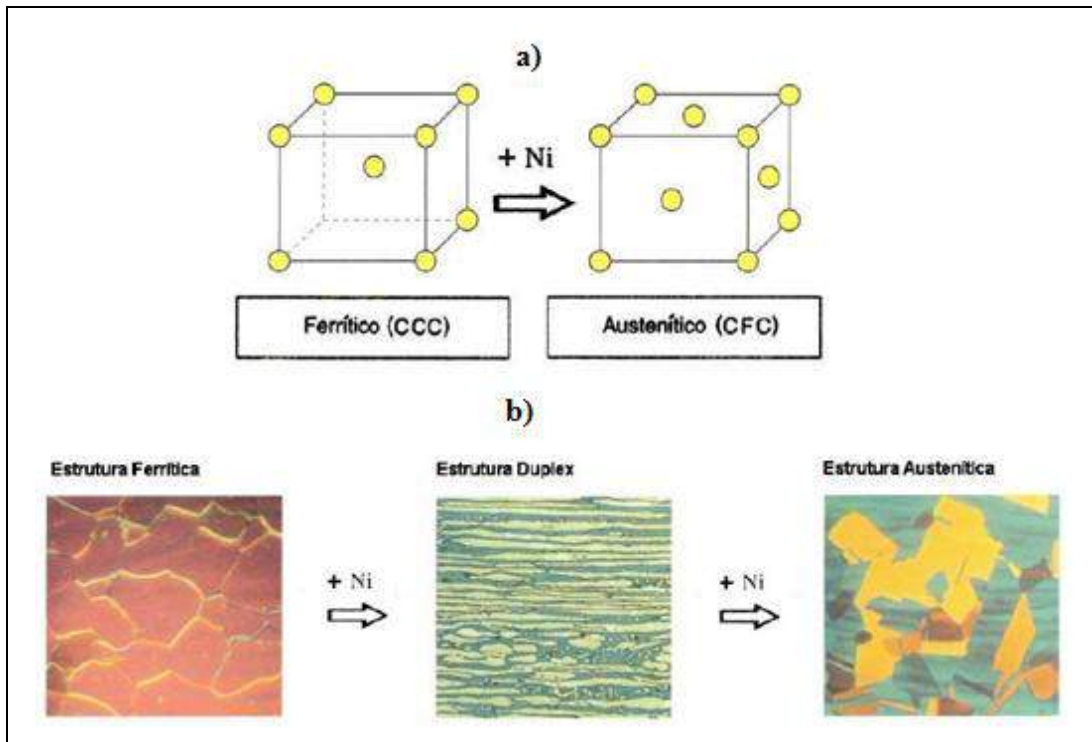
A função dos principais elementos de liga na composição química dos aços inoxidáveis duplex (AID) e super duplex (AISD) são descritas a seguir:

- **Cromo (Cr):** um mínimo de cerca de 10% de cromo é necessário para formar uma película passiva de cromo estável (Cr_2O_3), suficiente para proteger um aço contra a corrosão atmosférica leve. A resistência à corrosão de um aço inoxidável aumenta com o teor mais alto de cromo. O cromo é um formador de ferrita, o que significa que a adição de cromo promove a estrutura cúbica de corpo centrado do ferro. Com teores mais altos de cromo, mais níquel é necessário para formar uma estrutura austenítica ou duplex (ferrítica/austenítica). O teor mais alto de cromo também promove a formação de fases intermetálicas. Normalmente o conteúdo mínimo de Cr dos aços inoxidáveis austeníticos é de 16% e nos tipos duplex de 20% (22).
- **Molibdênio (Mo):** O molibdênio age para dar apoio ao cromo, oferecendo resistência à corrosão por pites aos aços inoxidáveis. Quando o teor de cromo de um aço inoxidável é de pelo menos 18%, adições de molibdênio se tornam cerca de três vezes mais efetivas que as adições de cromo contra a corrosão por pites e em frestas nos ambientes que contém cloretos. O molibdênio é um formador de ferrita e também aumenta a tendência de um aço inoxidável formar fases intermetálicas prejudiciais.

Portanto, é geralmente restrito a menos de cerca de 7% nos aços inoxidáveis austeníticos e 4% nos aços inoxidáveis duplex (22).

- **Nitrogênio (N):** o nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pites e em frestas dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex. Ele também aumenta significativamente a sua resistência mecânica e, na verdade, é o elemento de fortalecimento da solução sólida mais eficaz e um elemento de liga de baixo custo. O nitrogênio não evita a precipitação das fases intermetálicas, mas retarda a formação de intermetálicos o suficiente para permitir o processamento e trabalho dos tipos duplex. É adicionado aos aços inoxidáveis duplex e austeníticos, altamente resistentes à corrosão, que contém altos teores de cromo e molibdênio, para compensar a sua tendência em formar a fase sigma. O nitrogênio é um forte formador de austenita e pode substituir parcialmente o níquel nos aços inoxidáveis austeníticos. Nos aços inoxidáveis duplex normalmente adiciona-se nitrogênio e o níquel é ajustado para atingir o equilíbrio de fases desejado. Os formadores de ferrita, cromo e molibdênio, são equilibrados pelos formadores de austenita, níquel e nitrogênio, a fim de desenvolver a estrutura duplex (22).
- **Níquel (Ni):** O níquel é um estabilizador da austenita que promove uma mudança da estrutura cristalina do aço inoxidável de cúbica de corpo centrado (ferrítica) para cúbica de face centrada (austenítica), Figura 1(a). Os aços inoxidáveis ferríticos contêm pouco ou nenhum níquel, os aços inoxidáveis duplex contêm quantidade baixa a média de níquel, como 1,5 a 7%, e os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 contêm pelo menos 6% de níquel, Figura 1(b). A adição de níquel retarda a formação de fases intermetálicas prejudiciais nos aços inoxidáveis austeníticos, mas é bem menos eficiente que o nitrogênio para retardar sua formação nos aços inoxidáveis duplex. A estrutura cúbica de face centrada é responsável pela excelente tenacidade dos aços inoxidáveis austeníticos. Sua presença em cerca de metade da microestrutura dos tipos duplex aumenta significativamente a sua tenacidade em relação aos aços inoxidáveis ferríticos (22).

Figura 1 - Influência do níquel: a) Modificação da estrutura cristalográfica pela adição de níquel. b) Alteração da microestrutura dos aços inoxidáveis pelo aumento do teor de níquel



Fonte: Adaptada de (IMOA, 2009, p.9) (22)

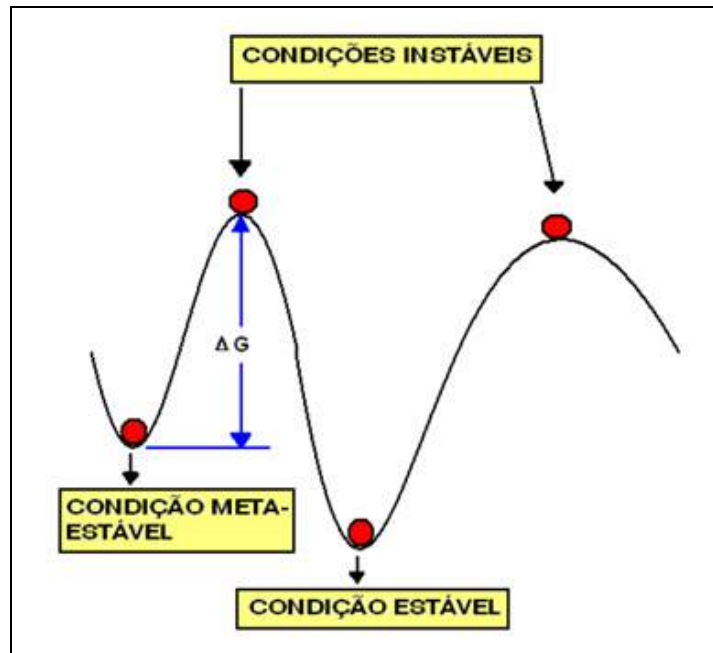
2.3 Tratamento térmico e precipitação de fases secundárias

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição solubilizada e resfriada em água, uma vez que a estrutura estável em altas temperaturas passou a ser metaestável à temperatura ambiente, e para qualquer insumo de energia na forma de calor que receberem, sempre haverá uma forte tendência termodinâmica de buscarem uma condição de equilíbrio mais estável, e isso implica em precipitações de fases secundárias.

A Figura 2 ilustra esquematicamente as condições termodinâmicas para um sistema mecânico, cuja analogia pode ser estendida aos aços inoxidáveis super duplex após tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água.

Após a solubilização e o resfriamento rápido em água, a estrutura que era estável em altas temperaturas, normalmente acima de 1100 °C torna-se metaestável à temperatura ambiente. Isso significa que, espontaneamente, o material não irá atingir a condição de estabilidade termodinâmica por si só, uma vez que existe uma lacuna de energia (ΔG) a ser vencido para alcançar o equilíbrio (23).

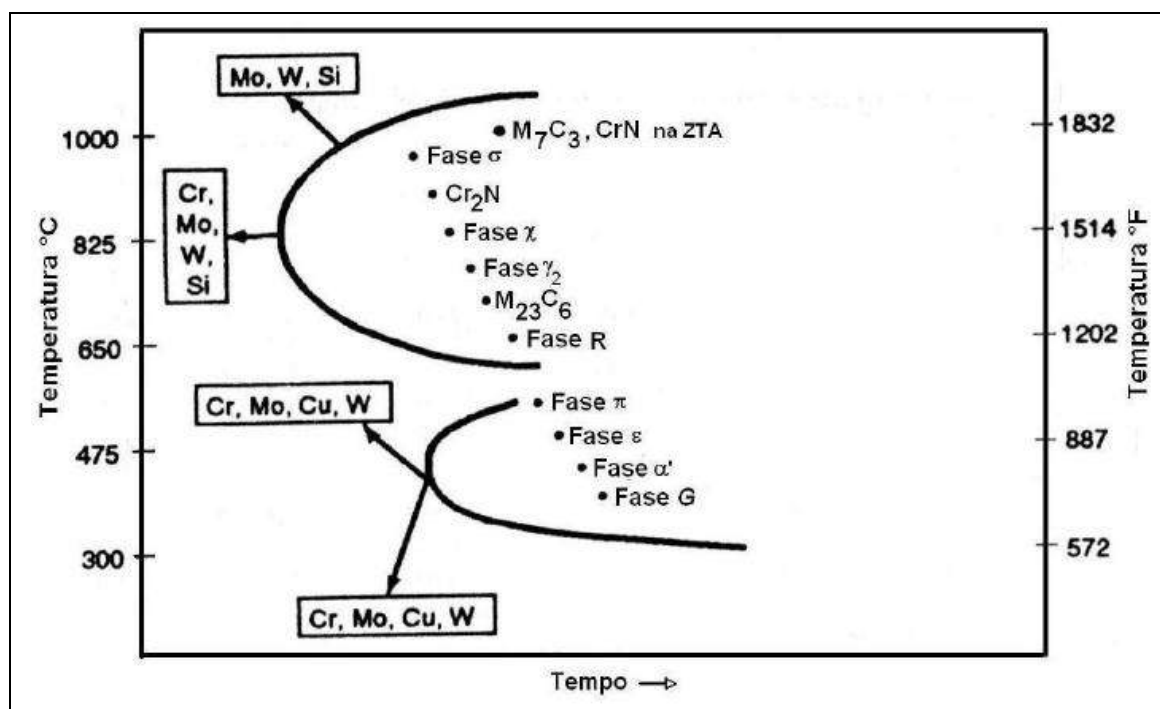
Figura 2 - Representação esquemática das condições termodinâmicas para um sistema mecânico



Fonte: Adaptado de (MARTINS, 2007, p.2) (23)

Durante tratamento térmico ou processo de soldagem, fases secundárias podem ser formadas no intervalo de temperatura de 300-1000 °C, conforme pode ser visto na Figura 3. Essas fases podem afetar adversamente as propriedades mecânicas e as de resistência à corrosão desses materiais (9,24,25), como aumento de dureza, formação de zonas empobrecidas em cromo na microestrutura e alteração na composição química (26). Por este motivo alguns cuidados devem ser tomados devido ao alto teor de elementos de liga que podem ocasionar o surgimento de algumas fases intermetálicas como a fase sigma (σ), fase chi (χ), fase R, fase τ , fase π , Cr_2N , CrN , austenita secundária (γ_2), carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , e precipitados ricos em cobre (9,27-29). Essas fases geralmente coexistem e é muito difícil separar as contribuições relativas de cada fase (9).

Figura 3 - Desenho esquemático mostrando a precipitação de diferentes fases que podem ocorrer nos AID e AISD em diferentes intervalos de temperatura



Fonte: Adaptado de (PARDAL, 2009, p.46) (21)

Para o caso específico dos tratamentos isotérmicos, a natureza das fases precipitadas varia amplamente nos diferentes graus de aços inoxidáveis super duplex, sendo que estas não foram totalmente estudadas isoladamente (30).

As várias transformações estruturais ocorridas nos aços AID e AISD estão relacionadas à ferrita (δ), onde a taxa de difusão nesta fase é 100 vezes mais rápida do que na austenita (γ), o que se deve principalmente ao menor parâmetro de rede da estrutura cristalina CCC. Além disso, a ferrita é enriquecida em Cr e Mo, que são conhecidos por promover a precipitação de fases intermetálicas. A solubilidade destes elementos diminui na ferrita conforme o decréscimo da temperatura, aumentando a possibilidade de precipitação destes compostos durante o tratamento térmico (21).

O efeito dos precipitados e de fases intermetálicas sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão é nocivo devido à distribuição diferenciada dos elementos de liga na fase ferrítica e austenítica (24). O Cr e o Mo são retirados da matriz para a formação dessas fases intermetálicas.

A Tabela 2 apresenta as principais fases presentes nos aços inoxidáveis duplex e super duplex, a composição, a estrutura e os intervalos de temperatura correspondentes as quais podem estar presentes.

Tabela 2 - Principais fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e super duplex

Fases precipitadas	Composição Química	Estrutura cristalina	Temperatura de Precipitação (°C)	Localização preferencial
Sigma (σ)	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$	Tetragonal de Corpo Centrado	600-1000	Interface δ/γ
Nitreto de cromo	Cr_2N	Hexagonal	700-900	Intergranular na δ
	CrN	Cúbica		
Chi (χ)	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	Cúbica de Corpo Centrado	700-900	Interface δ/γ
Carboneto	M_7C_3		950-1050	Interface δ/γ
	$M_{23}C_6$	Cúbica de Face Centrada	550-950	Interface δ/γ
Alfa linha (α')		Cúbica de Corpo Centrado	350-750	Intergranular na δ
Austenita secundária (γ_2)		Cúbica de Face Centrada	600-1000	Interface δ/γ e δ

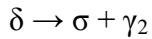
Fonte: Adaptado de (PARDAL, 2009, p.52) (21)

2.4 Fase sigma

A precipitação da fase sigma pode ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex. A precipitação deste intermetálico Fe-Cr-Mo, de estrutura tetragonal, com 30 átomos por célula unitária, provoca perda de tenacidade e resulta em uma matriz empobrecida de cromo e molibdênio (15).

Esta fase apresenta enorme relevância em processos de soldagens e de tratamentos térmicos. Dependendo do gradiente térmico proporcionado pelo processo empregado, esta fase pode ocupar grande fração volumétrica no material e afetar sensivelmente as propriedades mecânicas e de resistências à corrosão do material (31).

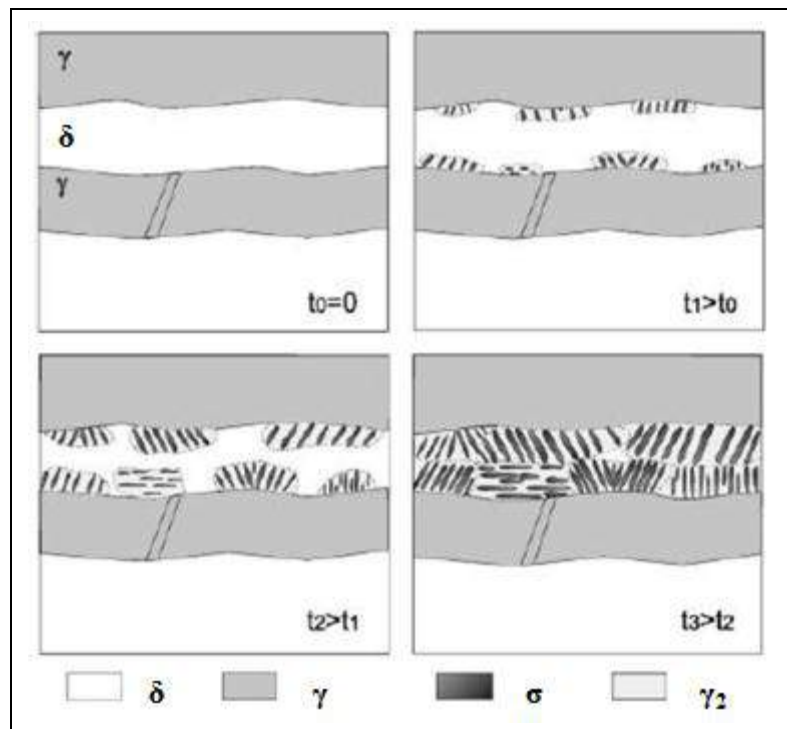
Por ser uma fase rica em cromo e molibdênio (9), provoca o empobrecimento desses elementos nas regiões vizinhas, tornando essas regiões mais susceptíveis à formação de pites (32); Forma-se por resfriamento contínuo e lento a partir de 1.000 °C (33), ou por exposição isotérmica no intervalo de 600 °C a 1.000 °C (16,23,34-36), sendo mais rápida na faixa de 700 °C a 900 °C, por meio da reação eutetóide:



2

A formação de fase sigma dá-se inicialmente ao longo das interfaces ferrita/austenita e/ou nos contornos de grãos ferrita/ferrita e cresce para o interior do grão de ferrita até praticamente o consumo total da ferrita (32,34,37,38), conforme ilustrado pela Figura 4.

Figura 4 - Desenho esquemático mostrando a formação de fase sigma em um AID por decomposição eutetóide da fase ferrita



Fonte: Adaptado de (PADILHA, 2006, p.897) (15)

A precipitação da fase sigma está intimamente ligada ao:

- Tamanho de grão: Quanto maior o tamanho do grão, mais retardada torna-se a precipitação de sigma (menor área ocupada pelos contornos de grão);

- Deformação: Quanto maior a deformação, mais rápida é a precipitação de fase sigma (maior área ocupada pelos contornos de grão);
- Temperatura de tratamento de solubilização: Quanto maior é a temperatura de solubilização, mais lenta é a cinética de precipitação e conseqüentemente menor é a fração volumétrica de sigma.

A fase sigma é extremamente dura, o que causa fragilização quando precipitada na estrutura de um aço inoxidável duplex (17,32-35,39). Devido à sua fragilidade, a tenacidade e a ductilidade do material são fortemente reduzidas por pequenos teores desta fase (17,27,33). Logo, com a variação da fração volumétrica de fase sigma em função do tempo de exposição ao tratamento isotérmico em aço AID e AISD, é possível prever que o aumento da dureza se deve à presença desta fase (17,35).

Para que se evite a formação da fase sigma nos aços duplex deve-se atentar não apenas ao tempo de exposição do material em faixa crítica (tratamento térmicos ou processo de soldagem), mas também ao tempo de resfriamento após o recozimento na laminação do aço. O tempo de soldagem da fabricação original e/ou qualquer subsequente reparo deve ser considerado como cumulativo no desenvolvimento de fases intermetálicas.

2.5 Corrosão

Corrosão é a deterioração espontânea de um material metálico ou não, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada, ou não, a esforços mecânicos (40). O processo corrosivo corresponde a um conjunto de reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas, que se processam normalmente na interface entre o material e o meio corrosivo. Na maioria dos meios em que a corrosão ocorre, ela é de natureza eletroquímica (reações que convertem energia química em elétrica, e vice-versa), sendo responsável por um grande volume de gastos na prevenção, manutenção e substituição de produtos perdidos ou contaminados por reações de corrosão (41,42).

Quando os contornos de grãos funcionam como anodo, o grão funciona como catodo, por esse motivo tem-se o ataque eletrolítico preferencialmente nos contornos de grão. Outras causas intrínsecas de corrosão relacionadas à microestrutura dos metais são: Orientações dos grãos – Os grãos orientados em diferentes direções devem apresentar

diferentes potenciais. Diferença de tamanhos dos grãos – Um grão fino, de certo metal, contém energia interna maior que um grão grosseiro deste mesmo metal, portanto, espera-se que apresentem diferentes potenciais eletroquímicos. Tratamentos térmicos ou metalúrgicos diferentes – Se uma parte da superfície de um metal sofre um tratamento térmico diferente das demais regiões, tem-se uma diferença de potencial entre essas regiões, um exemplo comum é soldagem de peças metálicas, uma vez que o aquecimento pode causar a precipitação de novas fases e o crescimento de grão (40).

2.5.1 Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AID e AISD

Os aços inoxidáveis duplex exibem um alto nível de resistência à corrosão na maioria dos ambientes onde os tipos austeníticos padrão são utilizados. Todavia, existem algumas exceções notáveis nas quais eles são decididamente superiores. Isto é resultado do seu alto teor de cromo, que é benéfico em ácidos oxidantes, juntamente com molibdênio e níquel suficientes para oferecer resistência em ambientes ácidos levemente redutores. O teor relativamente alto de cromo, molibdênio e nitrogênio também oferecem a eles muito boa resistência à corrosão por pites e em frestas induzida por cloretos. Sua estrutura duplex é uma vantagem em ambientes com potencial de fratura por corrosão sob tensão. Logo, as principais formas de corrosão às quais os aços duplex e super duplex estão sujeitos são a corrosão por pite, corrosão sob tensão e corrosão intergranular (9). Isso ocorre devido ao fato de que a maioria das transformações de fases que ocorrem nos aços inoxidáveis duplex acarreta na formação de fases ricas em cromo, fato que pode ocasionar uma redução uniforme da distribuição do cromo ao longo da matriz ou, em alguns casos, deixarem algumas regiões totalmente empobrecidas em cromo e severamente suscetíveis à corrosão localizada (43).

A corrosão por pite, como o próprio nome já sugere, é uma forma de corrosão localizada, ou seja, por pontos. Pode ser considerada altamente destrutiva nas estruturas da engenharia, pois pode causar perfuração nos equipamentos, gerando, dessa forma, regiões concentradoras de tensão (44).

A corrosão sob tensão é uma forma de corrosão em que o material, quando exposto à ambientes agressivos e corrosivos, tende a ficar suscetível a nucleação e propagação de trincas ao longo de sua estrutura. Esse tipo de corrosão possui aspecto macroscópico similar ao das fraturas frágeis, mas pode ocorrer também em materiais dúcteis. Para que o material sofra esse tipo de corrosão, é necessário que haja a presença de tensões externas ou residuais, ou até mesmo a combinação de ambas agindo sobre o material. Quando o material

está sujeito à corrosão, as tensões necessárias para que haja formação e propagação de trincas são menores do que quando não há corrosão, por esse motivo, é que as propriedades mecânicas do material estão diretamente ligadas a sua resistência à corrosão (44).

Portanto, a resistência à corrosão é determinada pela capacidade que os AID e AISD têm de se passivar no ambiente que estiverem expostos. Essa propriedade é influenciada pelos elementos de liga presentes na composição química do aço, embora outros fatores como tamanho de grão, distribuição e morfologia de inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície também exerçam influência (45).

Os AID e AISD sofrem alterações microestruturais durante um tratamento térmico inadequado, comprometendo as suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Resistência à corrosão por pite pode ser otimizada por uma adequada taxa de difusão durante o recozimento e alteração da composição da fase. Portanto, a resistência total à corrosão pode ser melhorada pela modificação das microestruturas (46).

O aumento da fração volumétrica de fase sigma reduz o potencial de pite dos AID e AISD, conforme mostrado na Tabela 3, no ensaio de polarização cíclica em solução de 35% de NaCl, a temperatura ambiente (33).

Tabela 3 - Relação entre a quantidade de fase σ e potenciais de pites medidos

Condições	% Fase sigma (σ)	$E_{\text{pite}} (V_{\text{SCE}})$
Como recebido	0	1,17
800 °C - 5 minutos	0,52 ± 0,10	1,15
800 °C - 10 minutos	1,70 ± 0,60	1,16
800 °C - 15 minutos	4,01 ± 0,90	1,11
800 °C - 20 minutos	4,47 ± 1,44	1,25
800 °C - 30 minutos	12,42 ± 1,13	0,78

Fonte: Adaptado de (TAVARES, 2006, p.2) (33)

2.5.2 Corrosão seletiva em meio ácido

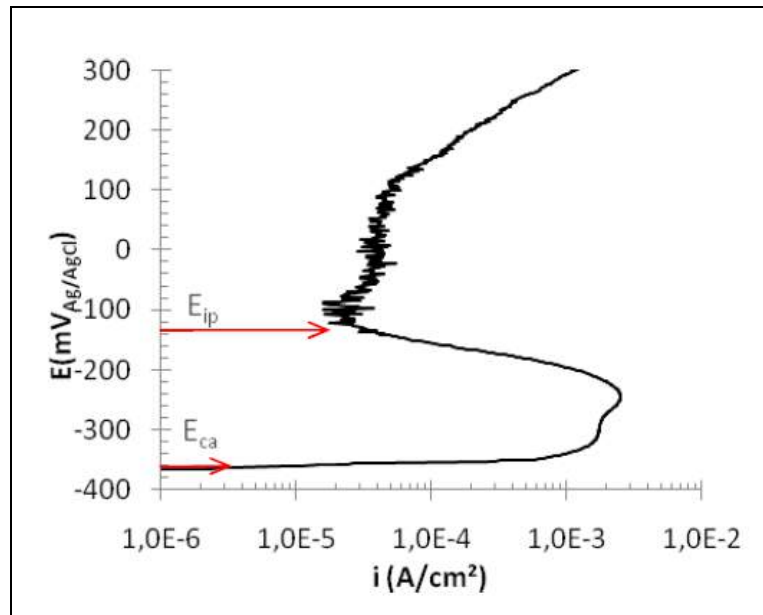
Os aços inoxidáveis duplex e super duplex, por apresentarem alta resistência mecânica além de alta resistência à corrosão vêm substituindo os aços inoxidáveis austeníticos para aplicações como plantas químicas, indústria de papel e celulose, óleo e gás,

entre outras. Alguns autores afirmam que a substituição de aços inoxidáveis austeníticos por aços inoxidáveis duplex para a construção de digestores de polpação *Kraft* na indústria de papel de celulose se faz necessários, à medida que o último se mostra mais resistente à corrosão quando em contato com os licores negro e verde, constituídos principalmente de hidróxido de sódio (NaOH), e sulfeto de sódio (Na₂S) (47). Porém esta substituição se torna um problema à medida que se utiliza solução de ácido clorídrico (HCl) como agente de limpeza na lavagem de digestores de polpação *Kraft* na indústria de papel e celulose, sendo esta feita a uma temperatura máxima de 60 °C, visando a retirada de possíveis resíduos de NaOH e lignina presentes no equipamento (48).

Contudo, a utilização de solução de HCl em altas temperaturas pode causar sérios problemas relativos à corrosão, mais especificamente o fenômeno de corrosão seletiva. Para um aço duplex, muitos autores reportam uma dissolução preferencial de uma das fases dependendo do potencial eletroquímico e da solução onde o material é exposto (49), fenômeno que é comumente denominado corrosão seletiva. A corrosão seletiva em um material multifásico ocorre quando as fases deste material possuem diferentes taxas de corrosão (48), sendo a microestrutura de um aço inoxidável duplex um fator contribuinte para o aumento da taxa de corrosão destes materiais independentemente de outros fenômenos, devido a efeitos galvânicos que ocorrem em função de diferenças eletroquímicas das suas fases constituintes (50,51). Estas diferenças eletroquímicas podem estar relacionadas à partição dos elementos de liga nas fases ferrítica (rica em Cr e Mo) e austenítica (rica em Ni e N) (52).

Os estudos realizados até o momento reportam a presença de corrosão seletiva em aços inoxidáveis duplex em soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄) com adições de ácido clorídrico (HCl) (53,54), contudo o estudo deste tipo de corrosão em temperaturas diferentes de 25 °C não é muito difundido. Verifica-se em soluções de H₂SO₄-HCl, a existência de dois picos de densidade de corrente nas curvas de polarização próximos ao potencial de início de passivação (E_{ip}). Segundo a literatura, o pico mais ativo corresponde à dissolução de ferrita e o mais nobre à dissolução da austenita. Quando se tem somente um pico em um potencial intermediário aos anteriores ocorre à dissolução simultânea das duas fases citadas. Segundo SYMNIOTIS (1990) (49), ocorre a dissolução preferencial de ferrita próxima ao potencial de circuito aberto (E_{oc}), enquanto que a dissolução da austenita ocorreria próximo ao potencial de início de passivação (E_{ip}). A Figura 5 mostra uma curva de polarização potenciodinâmica típica para um aço inoxidável duplex em meio de ácido clorídrico 0,1 M.

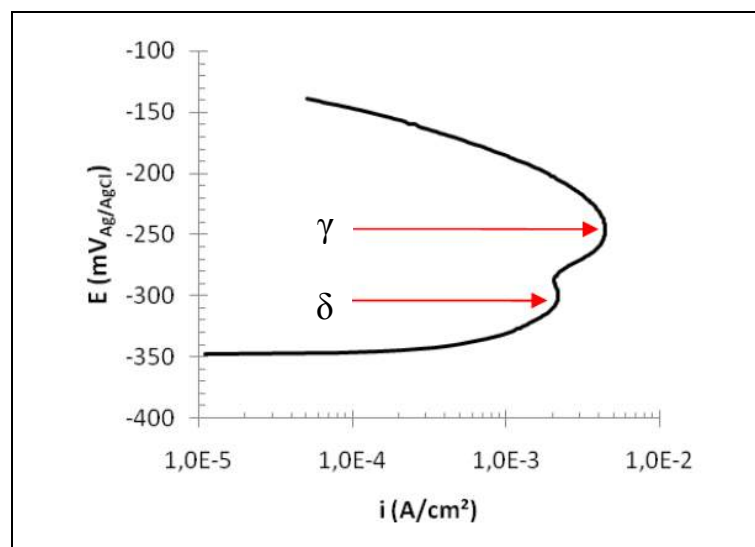
Figura 5 - Curva de polarização potenciodinâmica típica para um aço inoxidável duplex em meio de ácido clorídrico 0,1 M



Fonte: Adaptada de (SANTOS, p.4) (52)

Nesta figura percebe-se que na região entre o potencial de circuito aberto (E_{oc}) e o potencial de início de passivação (E_{ip}) há a ocorrência de dois máximos de densidade de corrente que seriam característicos de dissolução de ferrita e austenita. Estes picos são mostrado em destaque na figura 6 que corresponde a uma seção de uma curva de polarização potenciodinâmica obtida na solução de HCl 0,1 M.

Figura 6 - Seção de uma curva de polarização potenciodinâmica obtida na solução de HCl 0,1 M destacando os picos de densidade de corrente correspondentes às dissoluções de ferrita e austenita



Fonte: Adaptada de (SANTOS, p.4) (52)

2.6 Propriedades mecânicas

Os aços inoxidáveis duplex são conhecidos por possuírem uma ótima combinação entre resistência mecânica e resistência à corrosão, além de boa soldabilidade (55), sendo estas propriedades alcançadas através da formação de uma microestrutura de duas fases, composta por ferrita e austenita.

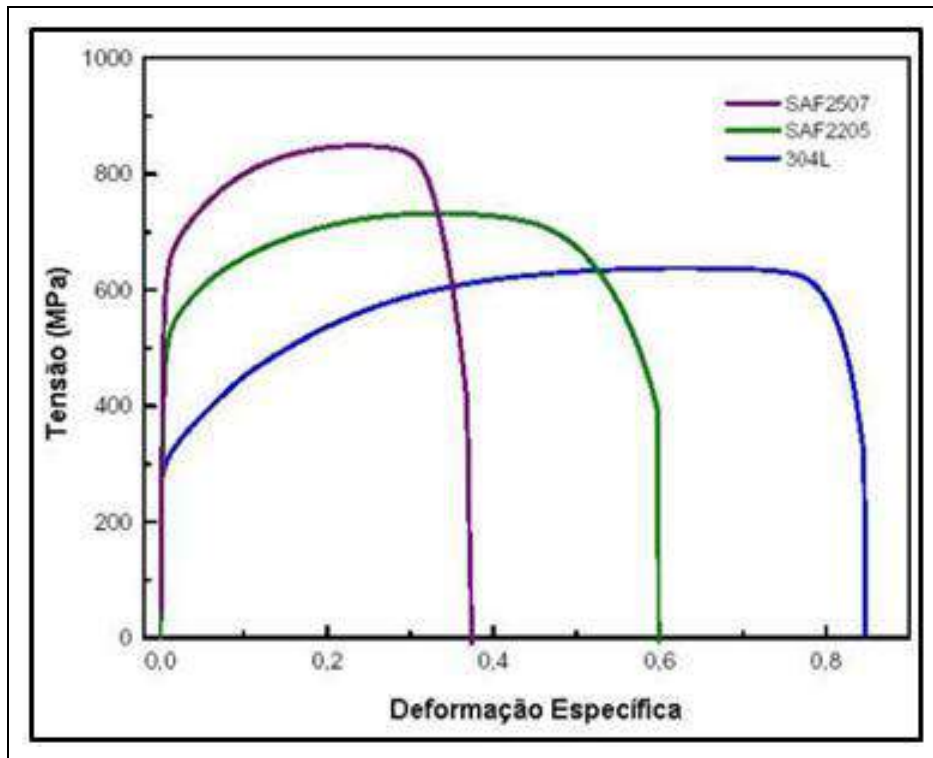
No entanto, a presença dessas duas fases não é importante apenas para a melhora das propriedades mecânicas. Essa estrutura permite que o material possa se deformar superplasticamente, ou seja, garante ao material a possibilidade de se deformar plasticamente a altas temperaturas sem que ocorra a formação de estrição (formação de estrias) (43).

As propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex são um reflexo das propriedades de cada uma das fases, principalmente a ferrita, tendo em vista que esta possui maior limite de escoamento do que a austenita, e que apresenta maior dependência em relação à temperatura. A presença da ferrita nos aços duplex aumenta o limite de escoamento do material, principalmente a baixas temperaturas (43).

A resistência à tração e ao escoamento dos AID é considerada alta. A ductilidade está entre os tipos de inoxidáveis ferríticos e austeníticos. A resistência aumenta e a ductilidade diminui na condição em que são adicionados mais elementos de liga, especialmente o elemento nitrogênio. A resistência mecânica é uma propriedade a ser ressaltada nesses materiais, em parte devido ao efeito combinado da estrutura ferrítica em aumentar a resistência ao escoamento e da estrutura austenítica em aumentar o limite de resistência devido ao endurecimento por deformação.

A tenacidade e a temperatura de transição dos AID e AISD variam com a quantidade de ferrita presente na microestrutura. Quanto maior a quantidade de ferrita menor a tenacidade e conseqüentemente, a temperatura de transição dúctil frágil se desloca para temperaturas maiores. Isto ocorre principalmente quando se tem um excesso de ferrita, comum em processos de soldagem mal executados para esses tipos de ligas. Logo, os AID e AISD apresentam resistência mecânica superior à dos aços inoxidáveis austeníticos (AIA) e ferríticos (AIF), sobretudo devido ao efeito de refino de grão obtido pela estrutura bifásica e ao endurecimento por solução sólida produzida essencialmente pelo nitrogênio. A Figura 7 mostra as curvas tensão-deformação obtida no ensaio de tração para algumas classes de aços inoxidáveis, observando-se a elevada resistência mecânica do AID SAF 2205 e do AISD 2507 em relação ao AIA AISI 304L.

Figura 7 - Curvas de Tensão-Deformação dos aços inoxidáveis: AID SAF 2205, AISD 2507 e AIA AISI 304L



Fonte: Adaptado de (PARDAL, 2009, p.23) (21)

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Avaliar a influência da precipitação da fase sigma na resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 Grau 1C (AISD-1C) após tratamento isotérmico de envelhecimento a 830 °C nos tempos de 15, 30 e 60 minutos.

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a formação de fase sigma por meio de quantificação de fases por MO durante os tempos de tratamento térmico e correlacionar estes dados a resistência à corrosão do (AISD-1C);
- Verificar a influência da formação de fase sigma na dureza local das fases presentes no (AISD-1C) por meio de ensaios mecânicos de microdureza *Vickers* nos diferentes tempos de tratamento;
- Caracterizar a distribuição, morfologia e composição química dos microconstituintes deste material por MEV, MET, EDS e EBSD;
- Avaliar o comportamento eletroquímico por meio de ensaios normalizados de corrosão nos diferentes tempos de tratamento térmico, correlacionando estes dados à formação de fase sigma;
- Avaliar a influência na corrosão dos íons sulfato e cloreto na composição do eletrólito nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e envelhecimento isotérmico

O aço inoxidável ASTM A890 GRAU 1C (AISD-1C) em forma de barra cilíndrica de 9,8 mm diâmetro para o desenvolvimento deste trabalho foi fornecido pela *SULZER BRASIL S/A*, cuja composição química segundo a norma ASTM A890 (20), comparada com a composição da amostra obtida por espectroscopia de emissão ótica (28), estão indicadas na Tabela 4. Foram extraídos, para estudo, amostras de 7,0 mm de comprimento, cortadas com serra mecânica empregando fluido de corte.

Tabela 4 - Composição química nominal de AISD-1C^a

Designação	Composição química nominal (%). Ferro, balanço										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	W	N
UNS J93373											
Padrão	0,030 máx	1,20 máx	1,10 máx	0,030 máx	0,030 máx	24,0- 26,7	5,6- 6,7	2,9- 3,8	1,40- 1,90	-----	0,22- 0,33
Amostra	0,020	0,88	0,92	0,004	0,007	25,84	5,94	3,79	1,50	-----	0,25

Fonte: Próprio autor

$$^aPRE = \% Cr + 3,3\% Mo + 16\% N \geq 40$$

O tratamento térmico de solubilização foi realizado em forno tubular com atmosfera inerte de argônio a uma temperatura de 1160 °C durante 30 minutos. O tratamento consistiu em solubilizar fases secundárias remanescentes do processo de fabricação, sendo o resfriamento das amostras feito em água à temperatura ambiente, de modo a evitar a precipitação de compostos intermetálicos.

O tratamento térmico de envelhecimento foi baseado na simulação computacional de diagrama de fases através do programa Thermo-Calc[®] que indicou uma maior fração de fase sigma precipitada no AISD-1C na temperatura de 830 °C. Os corpos-de-prova então foram expostos a esta temperatura em forno tipo mufla nos tempos de 15, 30 e 60 minutos, deixando amostras não tratadas para servir como referência (solubilizada). O resfriamento das

amostras foi realizado em água com o objetivo de produzir microestruturas com diferentes frações de fases.

4.2 Caracterização microestrutural

As amostras tratadas termicamente e uma amostra de referência, foram observadas em um microscópio ótico Leica modelo DMI 3000M. A caracterização das diferentes fases nas amostras foi efetuada por procedimento metalográfico convencional mediante o emprego de diferentes ataques químicos, descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes utilizados para revelar características microestruturais do AISD-1C

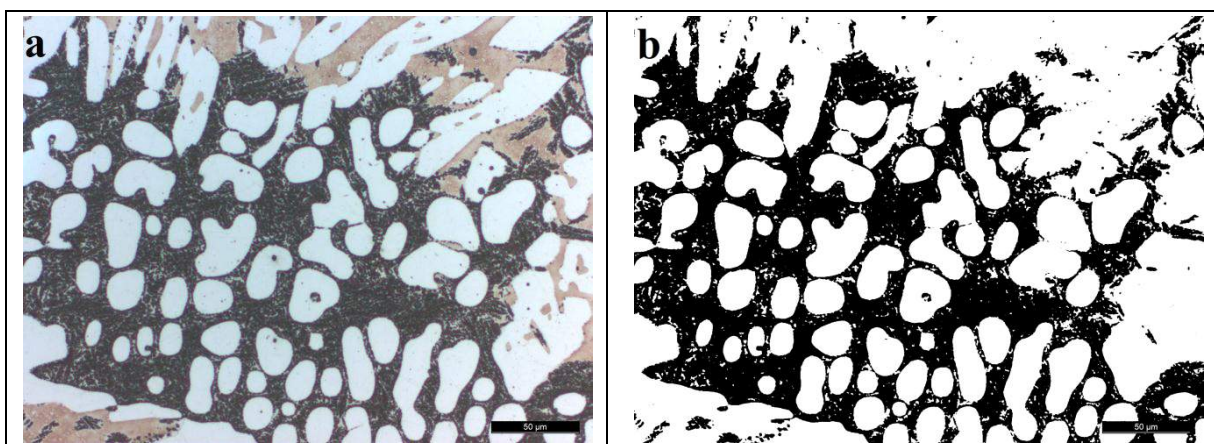
Ataque	Composição	Objetivo
NaOH 20%	20 g de NaOH em 100 mL de H ₂ O destilada. Ataque eletrolítico: aplicação de 2,2 V durante 12 s.	Revelar fases deletérias principalmente sigma.
Behara	Solução aquecida composta de: 10 mL de HCl em 50 mL de H ₂ O destilada + 0,3 g de metabissulfito de potássio. Imersão durante 10s no banho com temperatura entre 40 e 80° C.	Revelar característica microestrutural do material através do contraste entre as fases ferrita e austenita.

Fonte: Próprio autor

4.2.1 Quantificação de fases

As quantificações das fases ferrita (δ) e austenita (γ), assim como também das fases deletérias, principalmente fase sigma (σ), em todas as condições de tratamento térmico foram efetuadas através do programa *ImageJ v.1.47*. Esta análise foi realizada tomando como média 25 imagens por condição de tratamento com diferentes aumentos metalográficos. As Figuras 8 (a) e (b) mostram um exemplo de imagem obtida por microscópio ótico utilizando o método de quantificação de fases deletérias. As regiões escuras reveladas pelo ataque eletrolítico com NaOH 20% estão constituídas principalmente por fase sigma. A imagem original da Figura 8 (a) é tratada e convertida na Figura 8 (b) na qual os pixels pretos foram contabilizados com o auxílio do programa *ImageJ v.1.47*.

Figura 8 - Exemplo de quantificação de fases deletérias: (a) Imagem obtida por MO da amostra AISD-1C tratada a 830 °C por 60 minutos. (b) Imagem binária para contagem dos pixels através do programa ImageJ v.1.47. Aumento: 200X



Fonte: Próprio autor

4.2.2 Medições de Microdureza

As transformações de fase nas amostras em todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento foram também acompanhadas indiretamente pela medição de microdureza *Vickers*, em microdurômetro Shimadzu HMV, com carga de 0,1 Kgf para a fase sigma e 0,05 Kgf para as fases ferrita e austenita, com tempo de duração do ensaio de 15s. Foram realizadas em média cerca de 10 medidas de dureza para cada condição de tratamento.

4.3 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica do AISD-1C foi realizada no laboratório de caracterização de materiais do departamento de construção civil (4MAT) da Universidade Livre de Bruxelas (ULB).

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia de elétrons (EDS)

As análises de distribuição e morfologia das fases presentes no material após o tratamento térmico de envelhecimento foi realizada por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento FEI modelo Quanta 3D acoplado a um sistema de microanálise química por energia dispersiva de elétrons (EDS) pelo detector EDAX. Para a análise

metalográfica, as amostras foram lixadas até a granulometria de 1200 mesh, seguidas de polimento em pasta de diamante de 6 μ , 3 μ e 1 μ . Foi utilizado o reagente de behara modificado para ataque seletivo por imersão, da fase ferrita (δ) de modo a revelar a presença da fase sigma precipitada nas amostras tratadas termicamente. Para a obtenção das imagens de alta resolução, utilizou-se feixe primário de elétrons com tensão de 20 kV no modo elétrons secundários (SE) em diferentes magnificações.

4.3.2 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

A técnica de análise por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) foi utilizada para observar a mudança na orientação cristalográfica das amostras tratadas termicamente. Para as análises de EBSD, a preparação da superfície das amostras seguiu o procedimento convencional de preparação metalográfica descrita anteriormente, seguido de um polimento químico/mecânico com uma solução de sílica coloidal durante 1 hora. As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura HITACHI modelo SU – 70 com câmera de EBSD Oxford acoplada.

4.3.3 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

Uma amostra envelhecida termicamente foi selecionada para análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Folhas finas foram preparadas seguindo métodos de preparação convencional de amostras para análises por MET. As amostras foram polidas mecanicamente até uma espessura menor que 100 μ m e cortadas em discos de 3 mm de diâmetro, seguido de eletropolimento numa câmara Struers modelo Lectropol-5 em uma solução de ácido perclórico 8% em etanol, na temperatura de -15 °C e a uma tensão de 33 V. Utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS modelo CM 20 com canhão gerador de elétrons o filamento de LaB₆, operando em 200 kV. O microscópio é equipado com sistema de microanálise química por energia dispersiva de raio-x (EDX) capaz de realizar medidas pontuais no modo TEM.

4.4 Ensaios eletroquímicos: Potencial de circuito aberto (OCP)

Amostras de AISD-1C para confecção dos eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos de corrosão nas diferentes condições de tratamento térmico de envelhecimento, com área exposta de $1,0 \text{ cm}^2$, foram embutidas em resina acrílica na presença de catalisador em um período de 24 horas utilizando o método conhecido como embutimento a frio. Fios de cobre foram utilizados para promover o contato elétrico. Após o período de cura da resina, os eletrodos foram lixados com lixas d'água seguindo uma granulometria crescente (100, 220, 400 e 600 mesh), para posteriores ensaios.

Para determinação do potencial de corrosão e consequente obtenção das curvas de polarização e gráficos de resistência, utilizou-se as técnicas de potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica (somente ramo anódico). Para os ensaios, montou-se uma célula eletroquímica constituída por um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência Ag/AgCl/Cl⁻ (saturado) e um contra-eletrodo de platina (Pt).

Todos os ensaios foram realizados em potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie), com obtenção de dados feita através do software *Nova v.1.10.4*, todos em triplicata. O potencial de circuito aberto dos corpos-de-prova foi monitorado por 1800 s nas soluções de trabalho de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0,5 M), uma mistura de ácido sulfúrico e ácido clorídrico (H₂SO₄ 0,5 M + HCl 0,5 M) e ácido clorídrico (HCl 0,5 M) a 25 °C e também na solução de H₂SO₄ 0,5 M + HCl 0,5 M a 25, 35 e 45 °C .

4.4.1 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS)

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em uma faixa de frequência de 40 kHz a 2,5 mHz, com sinal de 15 mV de amplitude de perturbação e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década, utilizando as soluções mencionadas anteriormente, nas mesmas condições de temperatura citadas.

4.4.2 Polarização potenciodinâmica (Ramo anódico)

As curvas de polarização foram obtidas a uma velocidade de 1,0 mV/s, com a varredura de potencial num intervalo de (0 V a 1,6 V) em relação ao potencial de circuito aberto (OCP), nas mesmas soluções e condições de temperatura mencionadas no item 4.4, com interrupção automática do ensaio quando a densidade de corrente ultrapassava o valor de $1,0 \text{ mA/cm}^2$.

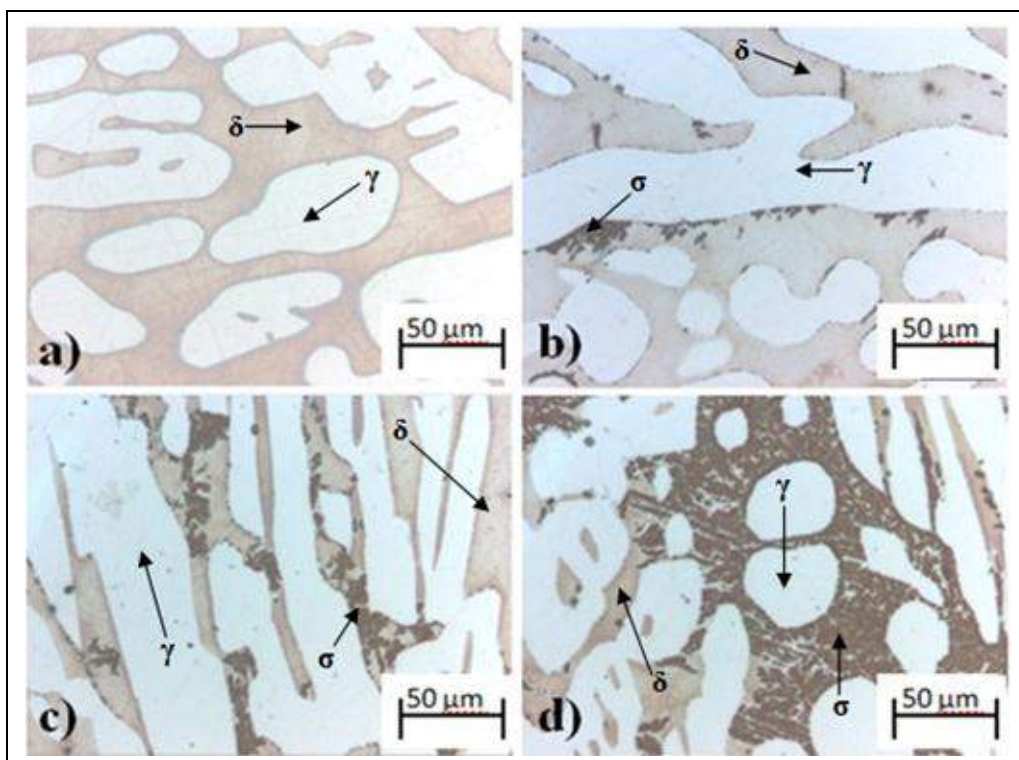
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização microestrutural

5.1.1 Quantificação de fases

A Figura 9 apresenta a microestrutura das amostras como recebida e tratada termicamente do material AISD-1C. As fases escuras e claras correspondem à matriz ferrítica (δ) e austenita (γ), respectivamente, Figura 9 (a). Nas Figuras 9 (b), 9 (c) e 9 (d), é observada, além da ferrita e austenita, a fase sigma (região em marrom), que cresce a partir da ferrita, pelo consumo dos elementos de liga estabilizadores desta fase (Cr e Mo), iniciando no contorno de grão entre as fases (δ/γ), nos primeiros 15 minutos de tratamento, Figura 9 (b). Porém a precipitação intergranular nos grãos ferríticos é mais intensa, devido o maior teor de Cr segregado entre os contornos de grãos ferríticos do que aquele existente nos contornos da interface (δ/γ) (21), crescendo gradativamente com 30 minutos de tratamento, Figura 9 (c), até o total consumo da ferrita, se difundindo por toda a matriz, como se observa na Figura 9 (d) (34,38).

Figura 9 - Microestrutura das amostras como recebida e tratada termicamente do material AISD-1C: solubilizada (a), 15 min (b), 30 min (c) e 60 min (d)



Fonte: Próprio autor

A Tabela 6 mostra os valores percentuais de ferrita, austenita e fase sigma para cada condição de tratamento, obtidas de forma quantitativa, utilizando 25 imagens em cada condição, com o auxílio do programa *ImageJ v.1.47*.

Tabela 6 - Concentração volumétrica das fases no AISD-1C obtidas por MO em amostras tratadas isotermicamente a 830 °C

Tempo de tratamento	Concentração Volumétrica (%)		
	Ferrita (δ)	Austenita (γ)	Sigma (σ)
Solubilizada	53,79 \pm 2,38	46,21 \pm 2,27	-----
15 minutos	50,99 \pm 0,25	47,25 \pm 0,25	1,75 \pm 1,01
30 minutos	46,39 \pm 0,55	45,63 \pm 1,01	7,98 \pm 4,12
60 minutos	24,94 \pm 1,39	45,49 \pm 1,38	29,56 \pm 5,05

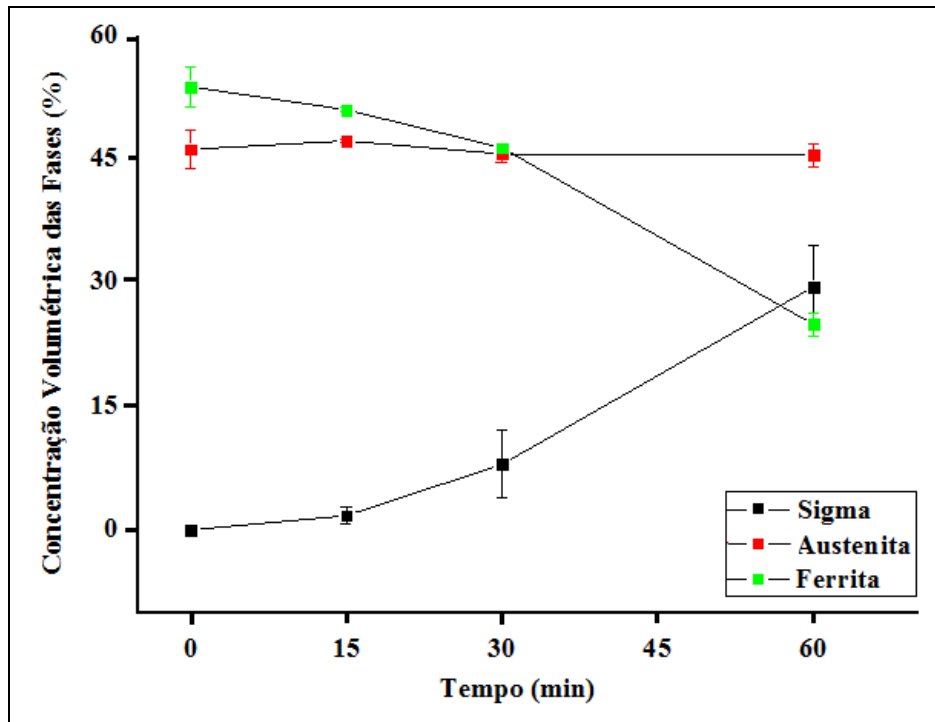
Fonte: Próprio autor

O Gráfico da Figura 10 resume a evolução da modificação microestrutural do material estudado com o tempo de tratamento térmico de envelhecimento.

Como se pode observar, o tempo de envelhecimento isotérmico influencia significativamente na precipitação de fases deletérias, principalmente de fase sigma e consequente redução da matriz ferrita, que no período de 60 minutos de envelhecimento se apresentam em uma fração de 29,56% e 24,94%, respectivamente, e a fração de austenita se mantém praticamente constante. Neste caso, já dito anteriormente, a precipitação de fase σ promove o consumo dos elementos de liga estabilizadores da fase δ (Cr e Mo). A fração de fase γ só é consumida depois do total consumo da δ , mas isso depende da temperatura de tratamento e da composição química da liga, que no presente trabalho não foi possível caracterizar este tipo de modificação microestrutural.

Sabe-se que a presença de fase σ influencia fortemente nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex, reduzindo estas propriedades a níveis que podem se tornar críticos dependendo da condição de operação na qual estes materiais serão submetidos.

Figura 10 - Modificação microestrutural do AISD-1C com o tempo de tratamento térmico de envelhecimento



Fonte: Próprio Autor

5.1.2 Microdureza Vickers

A Tabela 7 apresenta os valores de microdureza pontuais das principais fases existentes nas amostras de AISD-1C em todas as condições de envelhecimento isotérmico, onde a fase sigma possui maior valor de microdureza HV em todas as situações analisadas, exceto o branco. As medidas de microdureza foram realizadas após ataque químico com NaOH 20%, de acordo com a Tabela 5, para melhor identificação da fase sigma.

A maior carga aplicada em regiões onde a fase sigma esta presente deve-se ao fato de esta fase apresentar maior dureza que as fases ferrita e austenita, como se pode observar na Tabela 7. A fase sigma é extremamente dura, frágil, apresenta uma estrutura tetragonal complexa e causa fragilização quando precipitada na estrutura de um aço duplex.

Tabela 7 – Microdureza Vickers das fases no AISD-1C obtidas para todas as amostras tratadas isotermicamente a 830 °C

Tempo de tratamento	Microdureza (HV)		
	Ferrita (δ)	Austenita (γ)	Sigma (σ)
Solubilizada	342,30 \pm 31,63	293,50 \pm 22,37	-----
15 minutos	331,60 \pm 12,77	299,80 \pm 20,17	601,50 \pm 28,15
30 minutos	341,40 \pm 27,06	328,70 \pm 16,93	653,10 \pm 72,43
60 minutos	337,50 \pm 22,72	297,50 \pm 18,12	697,60 \pm 40,69

Fonte: Próprio autor

Devido à fragilidade da fase sigma a tenacidade e a ductilidade do material são fortemente reduzidas por pequenos teores desta fase, podendo essas propriedades ser analisadas por ensaios de tração e de impacto. Devido à variação da fração volumétrica de fase sigma em função do tempo de exposição ao tratamento isotérmico do AISD-1C (Tabela 6), é possível prever que o aumento da dureza se deve à presença de fase sigma (17,35). A elevação da microdureza local pode gerar zonas de concentração de tensões internas na microestrutura do material, podendo ocasionar perda de resistência mecânica e consequentemente corrosão sob tensão ou ainda corrosão por fadiga.

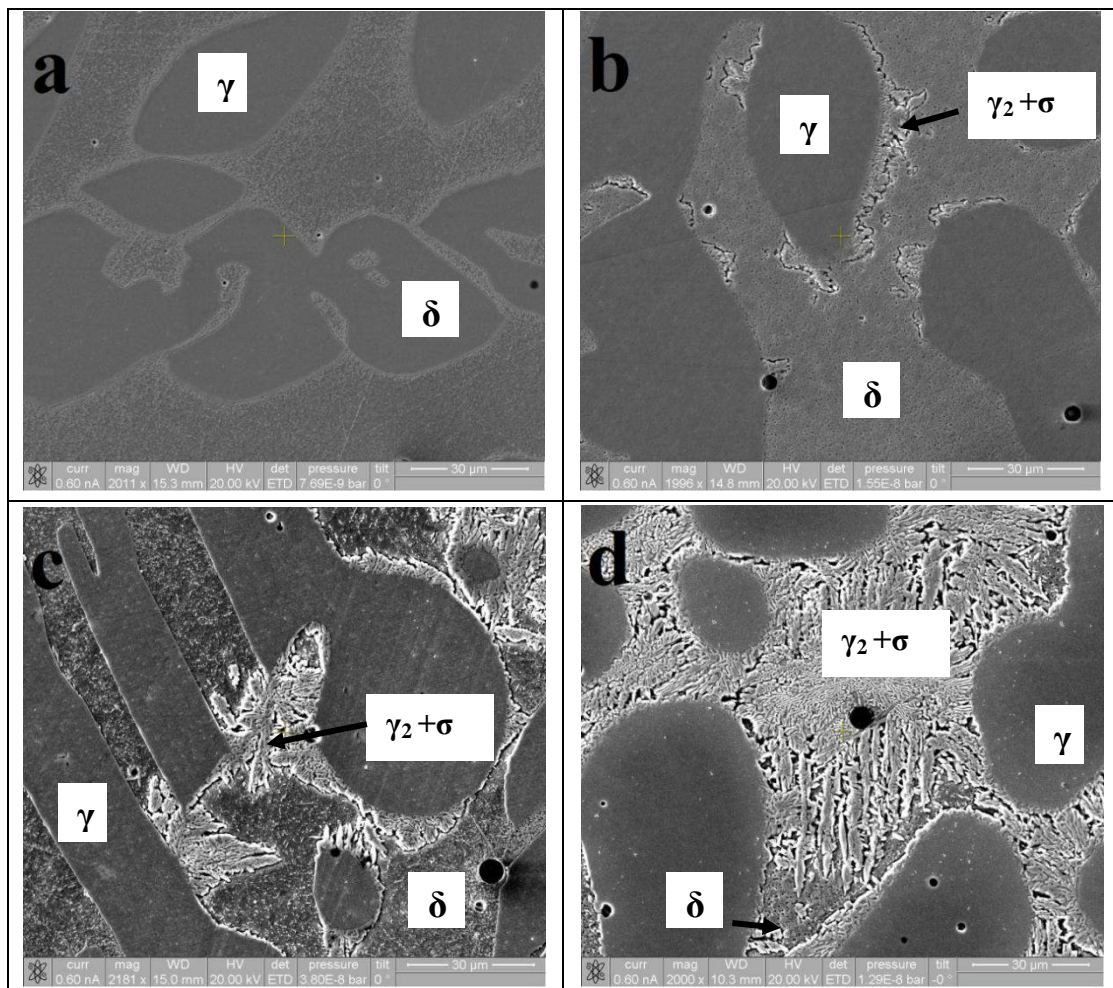
5.2 Caracterização morfológica

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia de elétrons (EDS)

Na Figura 11 são apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários (SE), para o aço AISD-1C, com sua microestrutura revelada com reagente behara, para todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento. Observa-se claramente que o tempo de tratamento térmico aumenta a cinética de precipitação de fases secundárias, principalmente pelo processo de decomposição eutetóide da ferrita (δ) em austenita secundária (γ_2) e fase sigma (σ). No intervalo de 700 a 900 °C, a reação eutetóide ($\delta \rightarrow \gamma_2 + \sigma$) pode ocorrer sendo facilitada pelo processo de

difusão. Como a fase γ_2 é formada a partir da ferrita, ela absorve Ni e rejeita Cr e Mo estimulando a formação de precipitados ricos nestes dois últimos elementos, tais como a fase sigma (21).

Figura 11 - Micrografias das amostras obtidas por MEV: a) solubilizada; b) 15min; c) 30min e d) 60min. Aumento: 2000X. Ataque: reagente behara



Fonte: Próprio autor

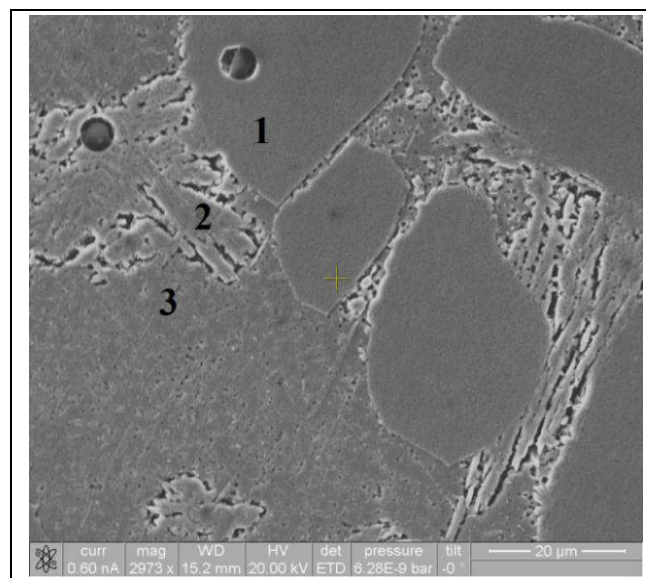
Nessas imagens, a fase ferrítica, que forneceu elementos de liga como Cr e Mo para a precipitação da fase sigma, ficou empobrecida nesses elementos e foi totalmente corroída pelo reagente. Isso pode ser visualizado pelos vazios entre os grãos de austenita (regiões escuras), onde se destaca a fase sigma e austenita secundária.

Na sequência de imagens, a amostra de referência, Figura 11 (a), não apresenta precipitação de fases secundárias entre os contornos de grãos δ/γ . Em apenas 15 minutos de tratamento térmico de envelhecimento, Figura 11 (b), já se pode observa o crescimento destas

fases entre os contornos de grãos δ/γ . Com 30 minutos de tratamento térmico, Figura 11 (c), o aumento da precipitação das fases intermetálicas se difunde para dentro do grão ferrítico, pelo consumo dos seus elementos formadores e consequente formação e crescimento destas fases indesejáveis. Em 60 minutos de tratamento térmico, Figura 11 (d), grande parte da ferrita é consumida, devido principalmente a formação de austenita secundária e fase sigma, principal fase deletéria formada na temperatura de 830 °C.

Na Figura 11 (d), a microestrutura é constituída praticamente por fase sigma e austenita, sendo a austenita primária composta por grandes regiões na forma “arredondada” e a secundária em forma de "agulhas" (junto à fase sigma), que precipitou por meio de uma reação de decomposição eutetóide da ferrita. A fase sigma apresenta-se com uma morfologia “rendilhada” (27). A diferença nas durezas da austenita e da fase sigma torna a microestrutura em relevo, pois a fase mais dura (sigma) é menos desgastada pelo polimento mecânico, quando comparada à fase mais mole (austenita). O efeito do tratamento isotérmico a 830 °C promoveu quase que a total decomposição da fase ferrítica e para confirmação desse fato, não basta apenas uma análise microestrutural. É preciso utilizar outra técnica de caracterização, como por exemplo: microanálise química, acoplado ao MEV, um detector de EDS. A Figura 12 apresenta uma micrografia de uma região diferente da amostra tratada termicamente por 60 minutos, na qual foi realizada microanálise por EDS nos três pontos indicados por números, para determinar a composição química e fases correspondentes a cada ponto analisado.

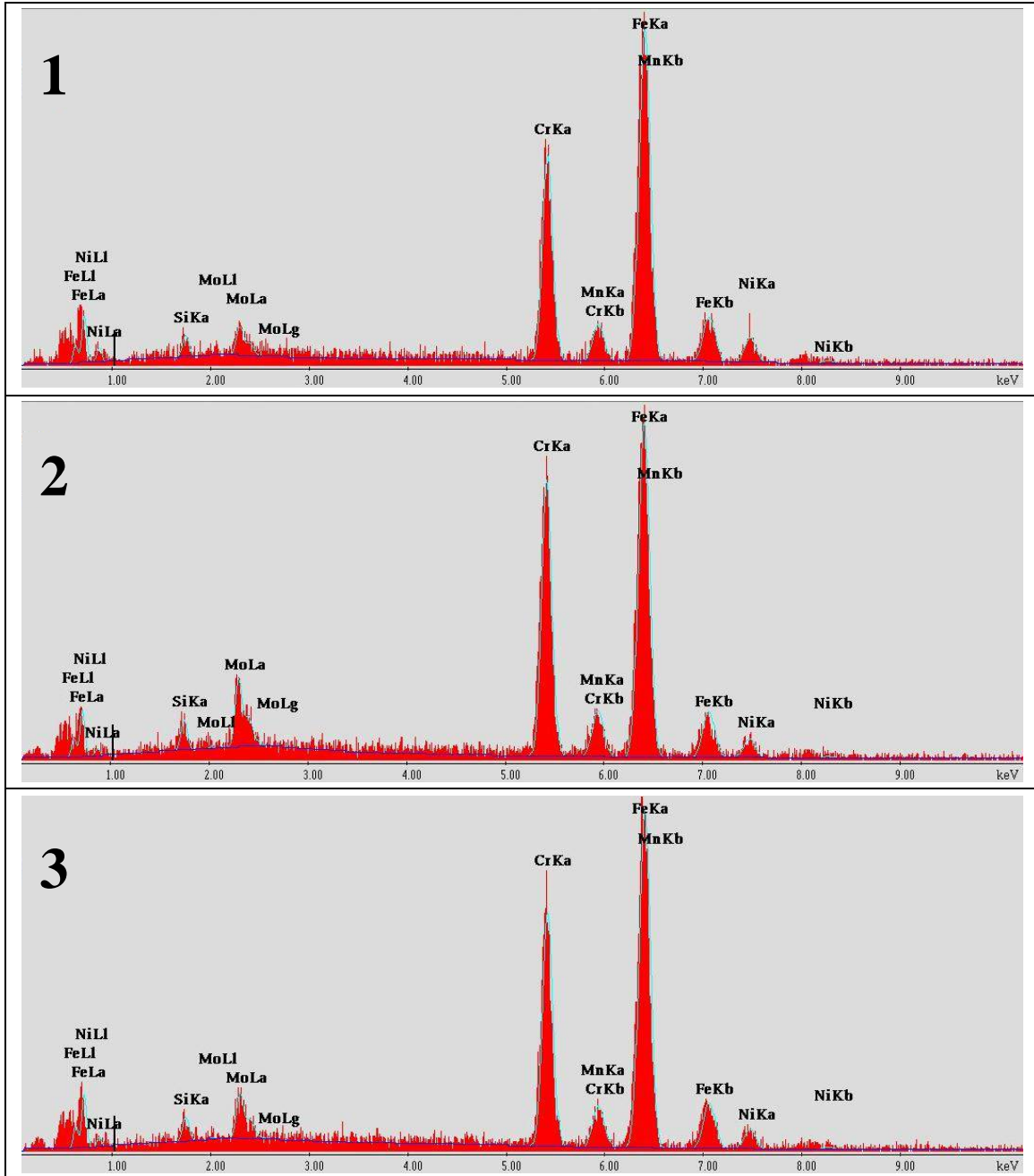
Figura 12 - Micrografia da amostra tratada termicamente por 60 minutos. Aumento: 3000X



Fonte: Próprio autor

A Figura 13 apresenta a microanálise por EDS realizada nos pontos em destaque na figura anterior.

Figura 13 - Microanálise por EDS das fases: (a) austenita, (b) sigma e (c) ferrita



Fonte: Próprio autor

O ponto 1 da Figura 12 é referente a fase austenita, cuja a microanálise pode ser vista na Figura 13-1. Já o ponto 2, corresponde a fase sigma, onde a sua microanálise está

indicada na Figura 13-2. Nota-se nesta figura que a intensidade dos picos referentes aos elementos Cr e Mo são mais intensos, em relação à intensidade destes elementos nos outros dois pontos analisados. Isto está em acordo, com as informações relatadas sobre a composição química das fases presentes nos aços inoxidáveis duplex, nas quais indicam uma maior concentração de Cr e Mo pela fase sigma, que é formada a partir da difusão desses dois elementos oriundas da fase ferrítica. Por fim, a microanálise do ponto 3, Figura 13-3 corresponde a fase ferrita.

Na Tabela 8 está indicada a composição química dos principais elementos que constitui as fases analisadas anteriormente nos pontos em destaque da Figura 12.

Tabela 8 - Composição química das fases austenita (γ), sigma (σ) e ferrita (δ)

Ponto analisado	Composição química (m (%))					Fase
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	
1	62,21	23,19	7,56	3,66	1,24	γ
2	56,34	28,33	5,07	6,94	1,49	σ
3	60,15	25,43	5,76	5,18	1,34	δ

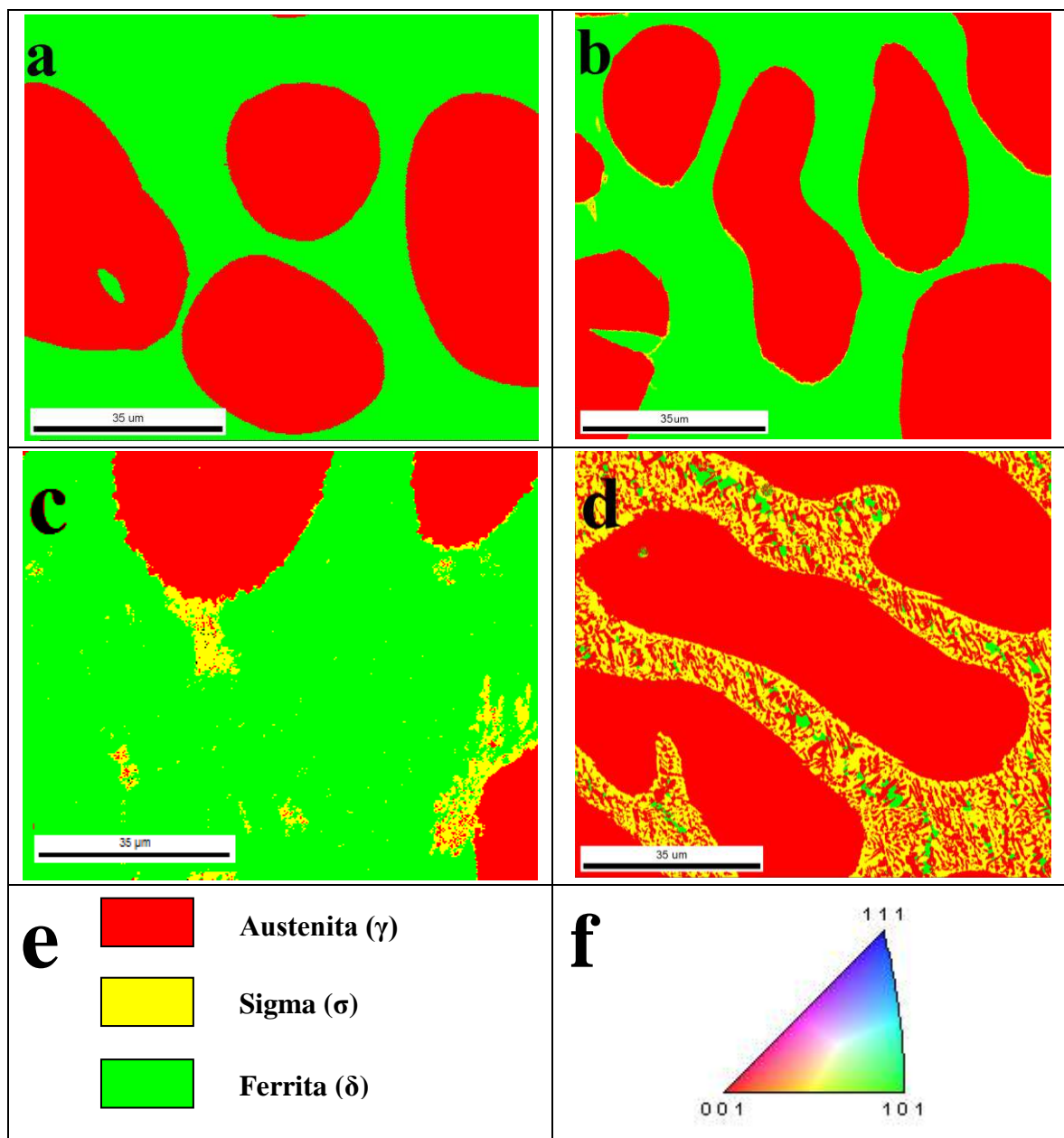
Fonte: Próprio autor

5.2.2 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

O objetivo da análise por EBSD é demonstrar se existe alguma relação cristalográfica entre as fases iniciais do aço AISD-1C e a fase sigma precipitada em todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento. Para este fim, mapas de orientação de fases foram tirados de pequenas regiões em todas as amostras.

O mapa de fase das regiões de cada amostra é exibido na Figura 14 (a) a (d). O mapa mostra claramente a distribuição das fases ferrita e austenita nestas regiões, onde a fase sigma é formada inicialmente nos contornos de grãos ferríticos. A Figura 14 (e) indica a relação das cores nos mapas a cada fase analisada. E a relação entre estas fases é visto na figura de polo inverso da Figura 14 (f).

Figura 14 - Análise por EBSD. Mapeamento e relação de orientação entre as fases para todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento. (a) solubilizada, (b) 15min, (c) 30 min, (d) 60min, (e) relação cor/fase e (f) figura de polo inverso



Fonte: Próprio autor

As três fases mostradas neste mapeamento exibiram as mesmas figura de polo dos planos de mesmo índice de direção que compõem a relação de orientação, podendo ser usadas para verificar o paralelismo das direções entre essas fases.

A técnica de EBSD também pode ser usada para quantificação de fases mais precisas. Comparando as imagens para as quatro amostras do aço AISD-1C obtidas por essa

técnica, observa claramente o aumento da quantidade de fase sigma, que é formada a partir da ferrita, entre os contornos de grão das fases δ/γ , e à medida que o tempo de tratamento térmico avança a fase sigma, em amarelo, se difunde para dentro dos grãos ferríticos (em verde), até praticamente o consumo total desta última fase. Por outro lado, ocorre também um aumento da fase austenita, em vermelho, que precipita juntamente com a fase sigma, devido a reação eutetóide de decomposição da ferrita, relatada no ítem 5.2.1 deste texto.

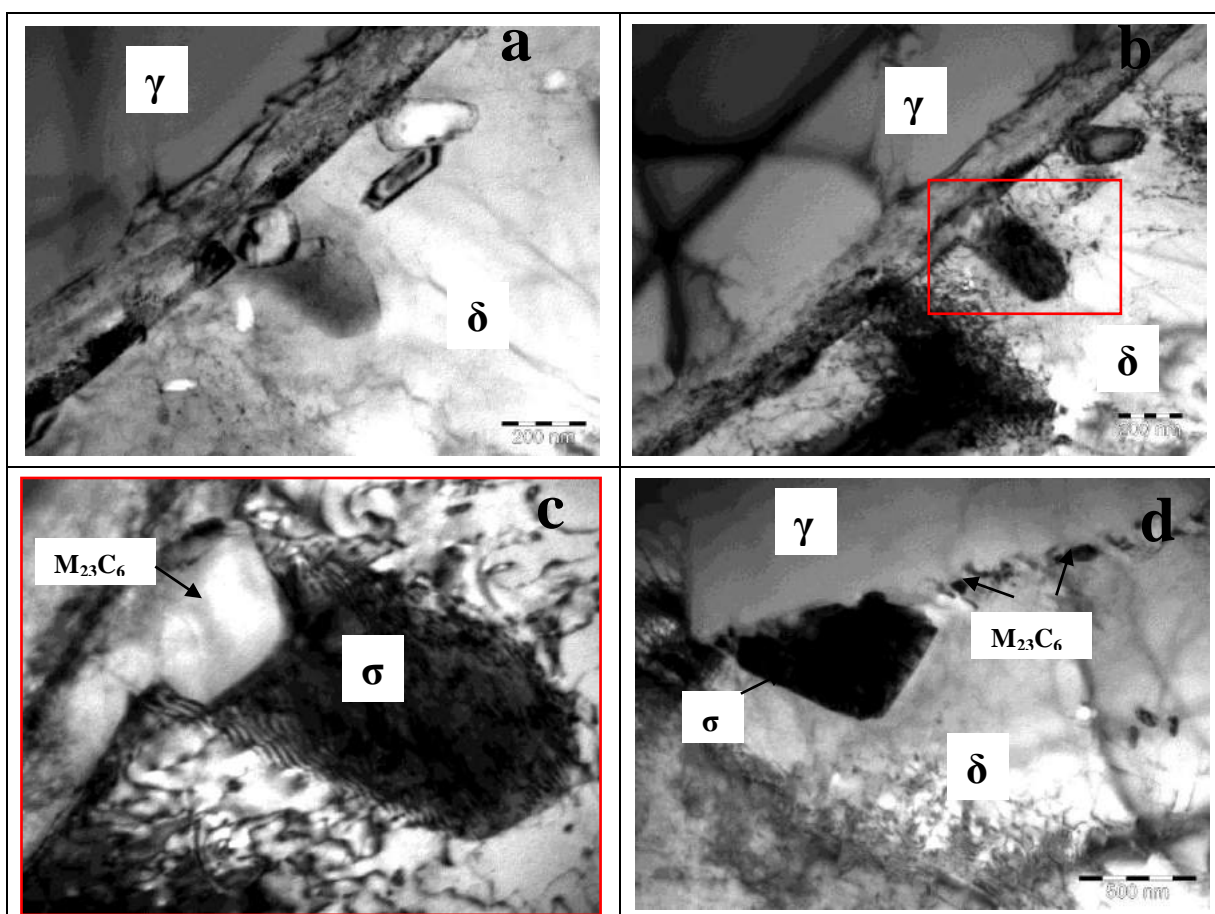
5.2.3 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

Para análise de precipitação de fases que não são detectáveis pelas técnicas MEV-EDS, devido aos seus tamanhos diminutos, como os carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$, por exemplo, faz-se necessário o uso de técnicas de maior resolução, como a microscopia eletrônica de transmissão (MET), que devido seu feixe de elétrons de alta energia, 200 kV geralmente, pode-se conseguir detectar precipitados de tamanhos da ordem de nanômetros na microestrutura dos aços inoxidáveis tratados termicamente. A detecção destes precipitados é muito importante, pois pode explicar algumas propriedades essenciais destes materiais, como a resistência a corrosão.

Uma das amostras do aço AISD-1C passada pelo tratamento térmico de envelhecimento a 830 °C (amostra 30 minutos) foi escolhida para ser analisada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 15 apresenta micrografias de campo claro obtidas por MET para essa condição.

A figura 15 (a) apresenta uma região de interface das fases ferrita-austenita (δ/γ), na qual se pode observar a presença de vários precipitados dentro da matriz ferrita. A imagem da figura 15 (b) é a mesma da Figura 15 (a), em outro contraste, onde se destaca precipitados mais escuros. Uma região contendo um desses precipitados escuros é destacada e tem seu tamanho aumentado, exibido na Figura 15 (c). A Figura 15 (d) destaca outra região da amostra, onde também se observa a presença dos mesmos tipos de precipitados, porém com outras formas.

Figura 15 – Imagens de MET para o Aço AISD-1C (amostra 30min). (a) interface δ/γ , (b) interface δ/γ em outro contraste, (c) precipitados destacados em (b) e (d) outras região de interface δ/γ

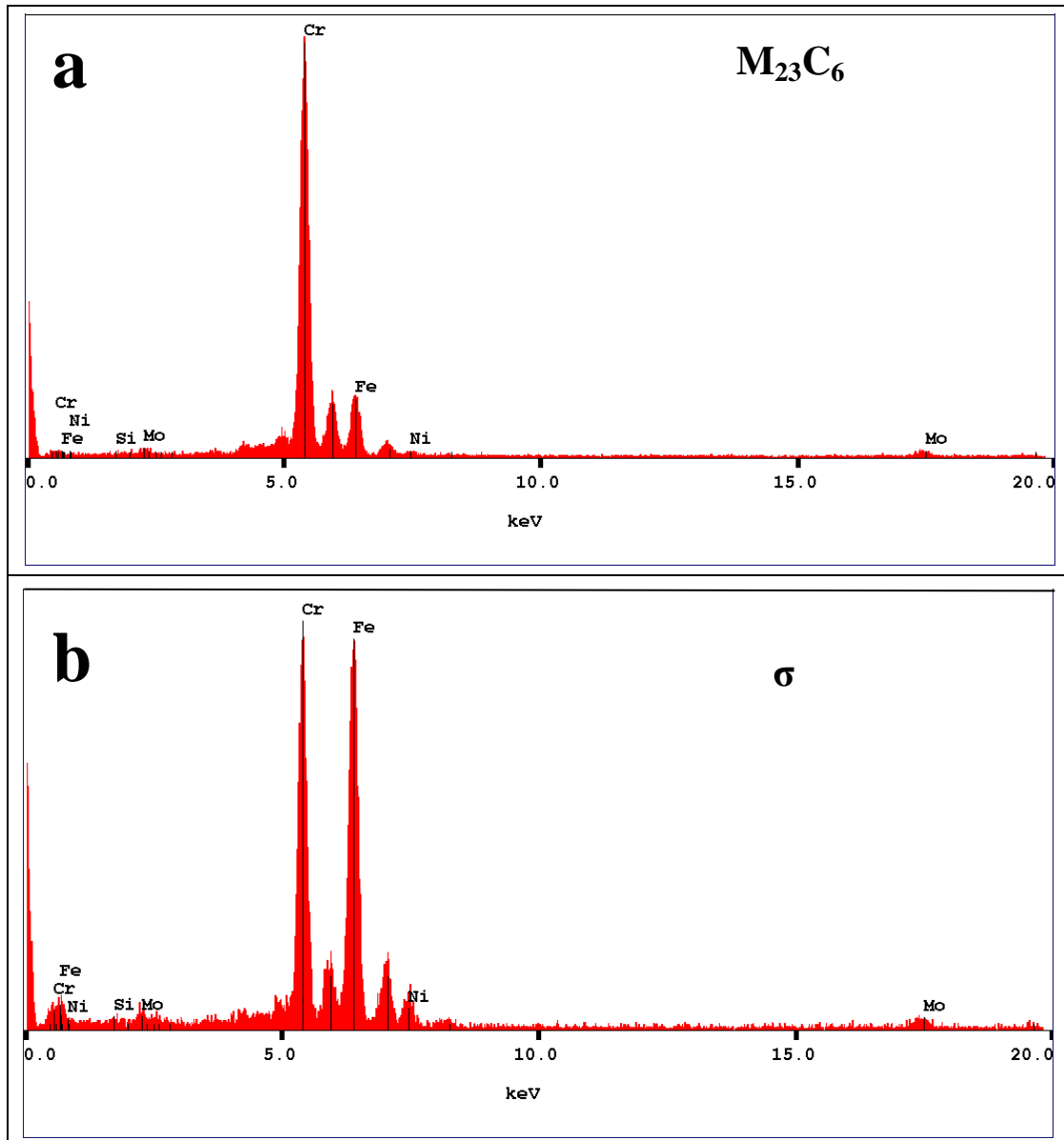


Fonte: Próprio autor

A análise de EDS destes precipitados, Figura 16, leva a identificação de um carboneto do tipo $M_{23}C_6$, com $M=Cr$, Figura 16 (a), e da fase sigma (σ), Figura 16 (b).

A fase sigma em aços inoxidáveis duplex e super duplex precipita por meio da difusão do cromo e do molibdênio a partir da ferrita delta para as interfaces ferrita-austenita. A interface δ/γ com alta energia interfacial é considerada o local mais favorável para a precipitação desta fase intermetálica. A nucleação da fase sigma também pode ocorrer nos limites individuais na fase austenítica e pontos de discordâncias. Pequenas partículas de carboneto de cromo do tipo $M_{23}C_6$ de cerca de 0,1mm também podem ser encontradas associadas com a fase sigma nas interfaces δ/γ .

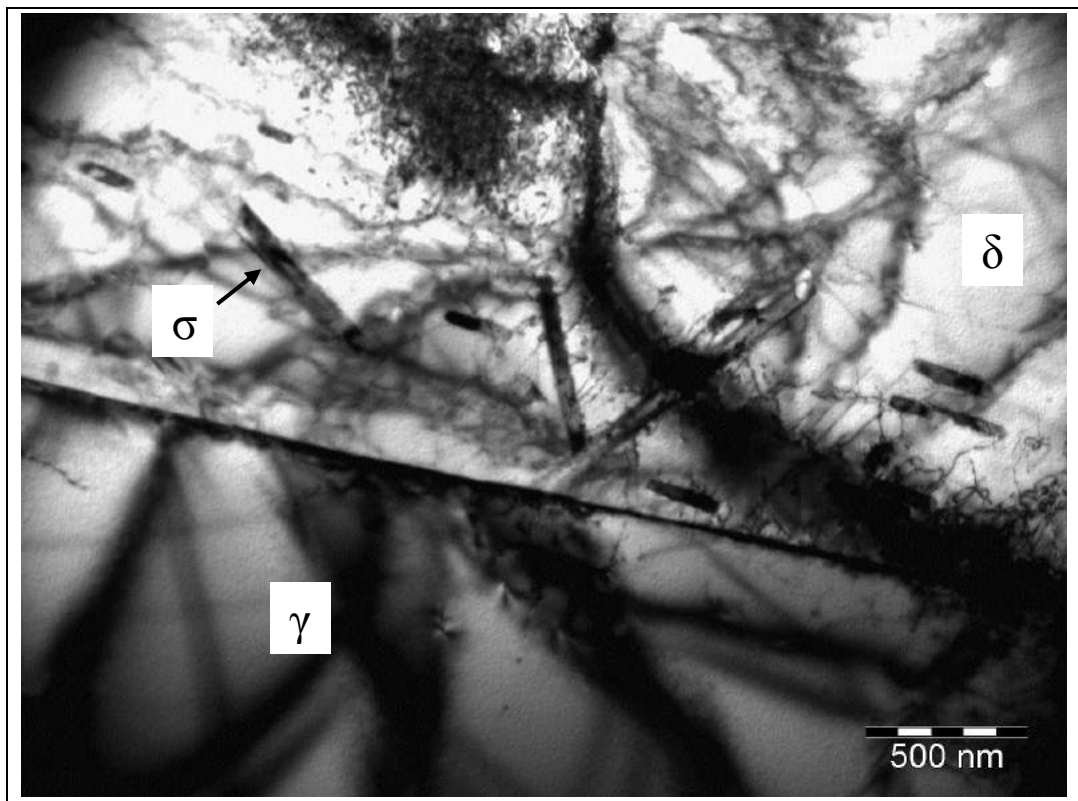
Figura 16 - Análise de EDS de dois precipitados, identificados como: (a) carboneto do tipo $M_{23}C_6$ e (b) fase sigma (σ)



Fonte: Próprio autor

A precipitação interfacial de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ é associada com a partição de carbono e cromo nas fases austenita e ferrita, respectivamente. Partículas de carboneto do tipo $M_{23}C_6$ às vezes são encontradas completamente cercadas por partículas da fase sigma em forma de bastonete, Figura 17. Investigação tem incidido sobre o papel de partículas de $M_{23}C_6$ pré-formadas na precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis duplex. Pensa-se que estas partículas podem ser sítios preferenciais para a nucleação da fase sigma (43).

Figura 17 - Imagem de MET para o Aço AISD-1C, mostrando a fase sigma em forma de bastonetes



Fonte: Próprio autor

5.3 Ensaio eletroquímicos

5.3.1 Influência dos ânions sulfato (SO_4^{2-}) e cloreto (Cl^-)

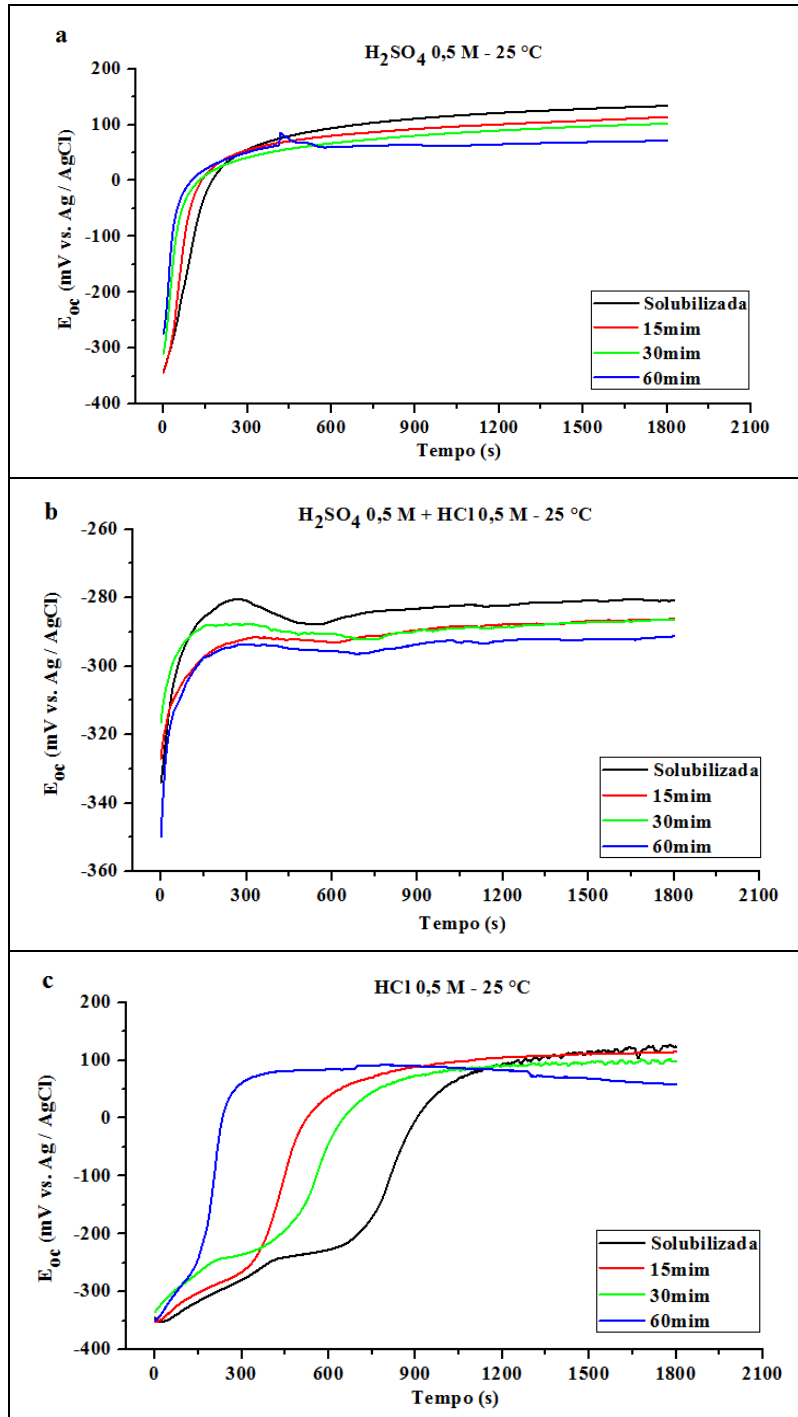
5.3.1.1 Monitoramento do Potencial de circuito aberto (OCP)

A Figura 18 mostra a evolução do potencial de circuito aberto (E_{oc}) com o tempo de imersão nas soluções de H_2SO_4 0,5 M, H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M e HCl 0,5 M, a 25 °C, em todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento juntamente a amostra de referência. Observa-se que o potencial se desloca para valores mais positivos em todas as condições de ensaio, havendo uma tendência de estabilização do E_{oc} , que sugere a formação de um filme de passivação nas superfícies das amostras estudadas (56). Este comportamento, provavelmente, se deve aos elementos de liga presente no substrato do aço AISD-1C, como Cr e Ni que possuem potenciais de redução maiores que a matriz e formam produtos de corrosão que se depositam na superfície do aço, proporcionando um efeito por barreira (57).

As amostras analisadas nas soluções de ácido sulfúrico, Figura 18 (a), apresentaram potenciais mais nobres em relação às amostras analisadas nas soluções de ácido sulfúrico mais ácido clorídrico e apenas ácido clorídrico, Figura 18 (b) e Figura 18 (c), respectivamente. As amostras tratadas termicamente possuem potenciais de corrosão menos nobres que a amostra solubilizada em todas as situações de ensaio. Nesta situação, percebe-se que o tratamento térmico de envelhecimento teve um efeito negativo na formação da camada de passivação. No caso da solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$, Figura 18 (b), é observado um aumento do potencial, porém em potenciais menos nobres que as demais soluções. A mistura dos dois ácidos causa uma competição de íons na superfície ativa do metal, devido à presença dos ânions sulfato e cloreto. O íon sulfato age de forma a melhorar o processo de passivação, pois é um forte agente redutor, disponível para constituição dos filmes de óxidos, que podem ajudar na formação de um filme passivo. Por outro lado, a presença de íons cloreto na solução do eletrólito, prejudica fortemente na formação dos filmes de óxidos protetores, pois agem como um despassivante, destruindo estas camadas de proteção geralmente de forma local, processo este que é conhecido como corrosão localizada ou por pite. Devido a seu tamanho reduzido em relação ao íon sulfato, o íon cloreto apresenta maior mobilidade iônica em solução, podendo este interagir mais facilmente com a superfície ativa do metal, causando maior influência no comportamento frente à corrosão dos materiais metálicos suscetíveis a ação deste íon (58).

Outro fator importante é o valor do pH das soluções, com valores medidos de 1,92 para a solução de H_2SO_4 , 1,24 para a solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ e 1,79 para a solução de HCl . Isto pode explicar os menores valores de potencial das amostras estudadas na solução com a mistura de ácidos. Em valores de pH abaixo de 2, pode haver a dissolução da camada de passivação em formação o que dificulta a estabilização do potencial de corrosão (59).

Figura 18 – Potencial de circuito aberto (E_{oc}) das amostras tratadas termicamente e a solubilizada do AISD-1C em relação ao tempo de imersão nas soluções de H_2SO_4 0,5 M, H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M e HCl 0,5 M a 25 °C



Fonte: Próprio autor

Para todas as situações, o tratamento térmico foi prejudicial na formação da camada de passivação, com as amostras tratadas termicamente apresentando potenciais de

corrosão menos nobres que a amostra de referência. A tendência observada está de acordo com o resultado da quantificação de fases, onde mostra que à medida que se aumenta o tempo de tratamento térmico de envelhecimento, maior a quantidade de fase sigma, que concentra os elementos de liga em regiões de área pequena, deixando a matriz empobrecida destes elementos e mais sujeita ao ataque dos íons cloreto devido a formação irregular do filme passivo, podendo levar a regiões de corrosão localizada nas soluções contendo este íon, somadas aos efeitos da corrosão generalizada causada pelo baixo pH das soluções.

5.3.1.2 Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIS)

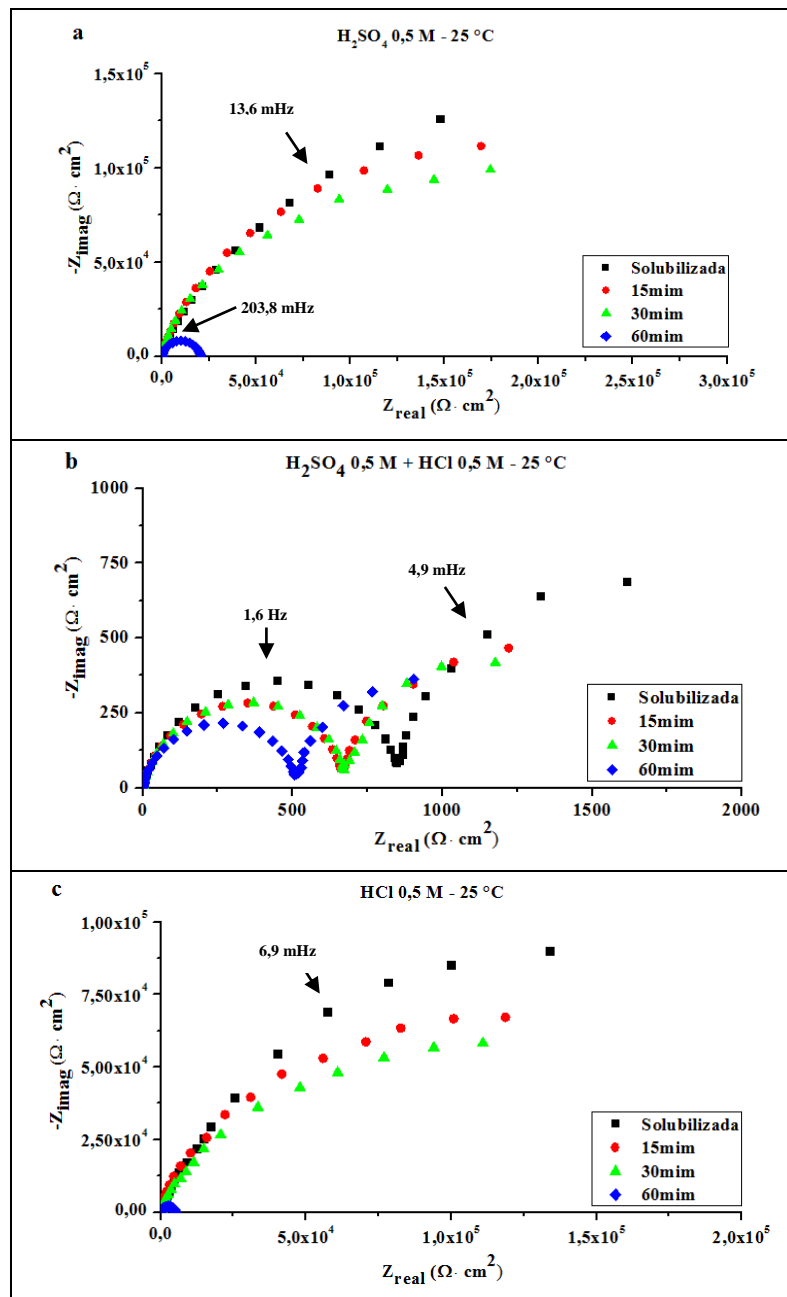
As medidas de impedância eletroquímica foram feitas no potencial de circuito aberto, utilizando os eletrodos de cada condição de tratamento térmico imersos nas soluções de H_2SO_4 0,5 M, H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M e HCl 0,5 M, a 25 °C. A Figura 19 mostra os diagramas de Nyquist obtidos após 1800 s de imersão nos meios testados.

No gráfico referente à solução de ácido sulfúrico, Figura 19 (a), é observado um arco capacitivo, indicando que na interface eletrodo/solução ocorreu um processo de transferência de carga, onde as amostras tratadas termicamente apresentam menor diâmetro do arco capacitivo, o que indica uma menor resistência à transferência de carga na interface do eletrodo, ou seja, uma menor resistência ao processo de corrosão em relação a amostra solubilizada. A amostra na condição de tratamento térmico com 60 minutos de envelhecimento apresenta o diâmetro do arco capacitivo menor em relação às demais amostras, mostrando que o maior tempo de tratamento térmico nestas condições, afeta fortemente a resistência à corrosão do AISD-1C. O comportamento do aço depende da interação das espécies presentes na matriz do material e do potencial de corrosão que está associado às medidas de impedância eletroquímica, como mostra KEDDAN e colaboradores (60-63) nos seus trabalhos sobre dissolução do ferro e ligas de Fe-Cr em meio ácido, onde também analisa o papel dos ânions sulfato e cloreto no comportamento eletroquímico destes materiais.

O diagrama de Nyquist para a solução de H_2SO_4 + HCl, Figura 19 (b), apresenta como na Figura 19 (a), a formação de um arco capacitivo bem definido em médias frequências, referente ao processo de transferência de carga na interface eletrodo/eletrolito, com o diâmetro dos arcos bastante semelhantes para todas as condições analisadas, onde as

amostras tratadas termicamente apresentam novamente menor diâmetro do arco capacitivo, o que indica uma menor resistência à transferência de carga na interface do eletrodo. Pode-se observar também a formação de um segundo arco capacitivo em baixas frequências, que pode estar relacionado a um processo faradáico.

Figura 19 - Diagramas de Nyquist das amostras tratadas termicamente e a solubilizada do AISD-1C após imersão durante 1800 s nas soluções de H₂SO₄ 0,5 M, H₂SO₄ 0,5 M + HCl 0,5 M e HCl 0,5 M a 25 °C



Fonte: Próprio autor

Nesta situação, na solução contendo os dois ácidos, as amostras apresentam resistência à corrosão muito inferior em relação às mesmas condições na solução de ácido sulfúrico, devido possivelmente aos mesmos motivos levantados anteriormente no item **5.3.1.1**, em relação ao pH das soluções.

O diagrama de Nyquist para a solução de HCl, Figura 19 (c) apresenta um comportamento semelhante a solução de H₂SO₄, ou seja, presença de um arco capacitivo, indicando que na interface eletrodo/solução ocorreu um processo de transferência de carga, onde as amostras tratadas termicamente apresentam menor diâmetro do arco capacitivo, o que indica uma menor resistência à transferência de carga na interface do eletrodo. A amostra na condição de tratamento térmico com 60 minutos de envelhecimento, novamente apresentou o diâmetro do arco capacitivo menor em relação às demais amostras, mostrando que o maior tempo de tratamento térmico nestas condições, afeta significativamente a resistência à corrosão do AISD-1C. Apesar da semelhança com a solução de H₂SO₄, nessa situação, somente HCl, o diâmetro dos arcos comparados para as mesmas condições de ensaio são um pouco inferiores, devido provavelmente ao menor valor de pH apresentado por esta solução.

Para todas as situações anteriormente analisadas, o tratamento térmico foi prejudicial. Este comportamento pode ser explicado pela quantificação de fases deletérias, como a fase sigma, na microestrutura do material (Tabela 6), onde esta aparece em maior quantidade no tempo de envelhecimento de 60 minutos. Esta fase é responsável por essa diminuição na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex, que deixa a matriz ferrítica empobrecida dos elementos de liga Cr e Mo, deixando estes locais propícios para o crescimento de pites de corrosão, fragilizando o metal. Este resultado foi coerente ao apresentado no monitoramento do potencial de circuito aberto.

5.3.2 Efeito da temperatura sobre os processos corrosivos na solução contendo a mistura ácida

Os aços inoxidáveis super duplex apresentam resistência à corrosão bastante elevada em soluções ácidas de apenas um ânion (SO_4^{2-} ou Cl^-), como observado nas Figuras 19 (a) e (c). Contudo, em uma solução com mistura de ácidos deste dos íons, a resistência à corrosão cai significativamente, Figura 19 (b). Esta diferença pode estar associada à redução

do pH das soluções estudadas. Em seguida será analisado o efeito da temperatura na solução contendo a mistura de ácidos, na resistência à corrosão do AISD-1C.

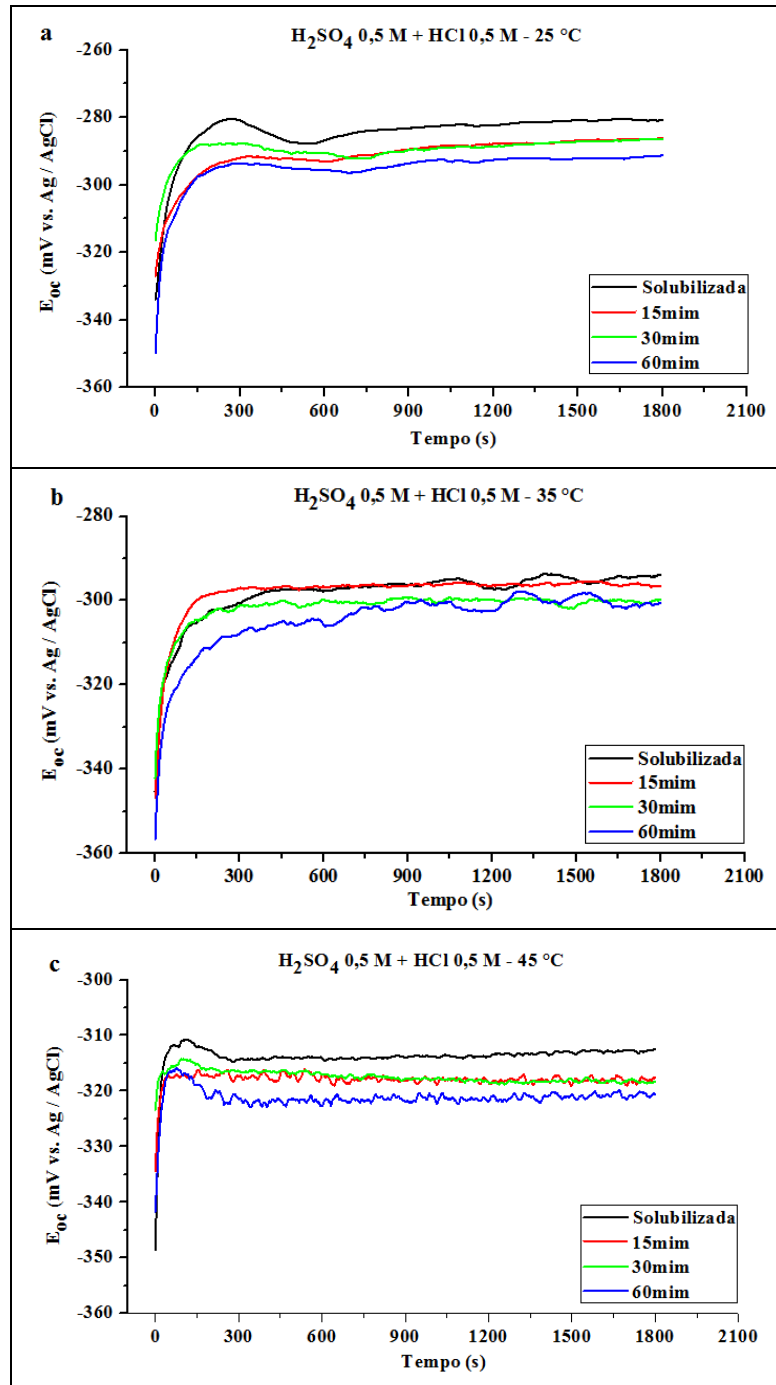
5.3.2.1 Monitoramento do Potencial de circuito aberto (OCP)

A Figura 20 mostra a evolução do potencial de circuito aberto (E_{oc}) com o tempo de imersão na solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, em todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento juntamente com a amostra de referência. Observa-se que o potencial aumenta com o tempo de monitoramento em todas as condições de ensaio. No entanto, com o aumento da temperatura, a tendência de formação de um filme de passivação na superfície das amostras estudadas é mais instável em relação ao teste realizado a temperatura ambiente. Não houve diferença significativa, para todas as temperaturas analisadas, a estabilização do potencial de corrosão ocorre em valores muito próximos para todas as condições de tratamento térmico, sendo que as amostras a temperatura ambiente, apresentam potenciais de corrosão mais nobres que as ensaiadas a 35 e 45 °C. Sabe-se que o aumento da temperatura afeta a cinética das reações na interface eletrodo/eletrólito, havendo uma competição dos íons em solução pela adsorção na superfície ativa do substrato metálico, no caso em questão, os ânions sulfato e cloreto, na formação dos produtos de corrosão nesta superfície. A ação destes ânions também foi discutida no item **5.3.1.1**.

Comparando-se a tendência das curvas nas Figuras 20 (b) e (c), observa-se que para a temperatura de 35 °C as curvas apresentam potenciais de corrosão mais nobres que as ensaiadas a 45 °C. O tratamento térmico de envelhecimento de um modo geral tem um efeito negativo na formação da camada passiva, apresentado valores menos nobres de potencial em relação à amostra de referência (solubilizada), como se observa nos gráficos analisados. Este comportamento provavelmente está associado à presença de fase sigma (σ) nas amostras tratadas termicamente, devido esta fase concentrar elementos de liga como Cr e Mo, que são elementos importantes na formação dos filmes de óxidos protetores na superfície metálica. Por essa concentração dos elementos de liga pela fase σ , os óxidos formados são distribuídos de forma heterogênea na superfície do material metálico, gerando áreas com uma diferença de potencial, acarretando no processo de corrosão galvânica, além de corrosão localizada ou por pite, devido à presença dos íons cloreto, que age em zonas onde há falhas na formação das camadas de passivação. Esta situação está em acordo com os resultados de quantificação de

fases apresentados na Tabela 6. A Figura 20 (a) já foi discutida anteriormente no item 5.3.1.1 através da Figura 18 (b).

Figura 20 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) das amostras tratadas termicamente e a solubilizada do AISD-1C em relação ao tempo de imersão na solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M, nas temperatura de 25, 35 e 45 °C



Fonte: Próprio autor

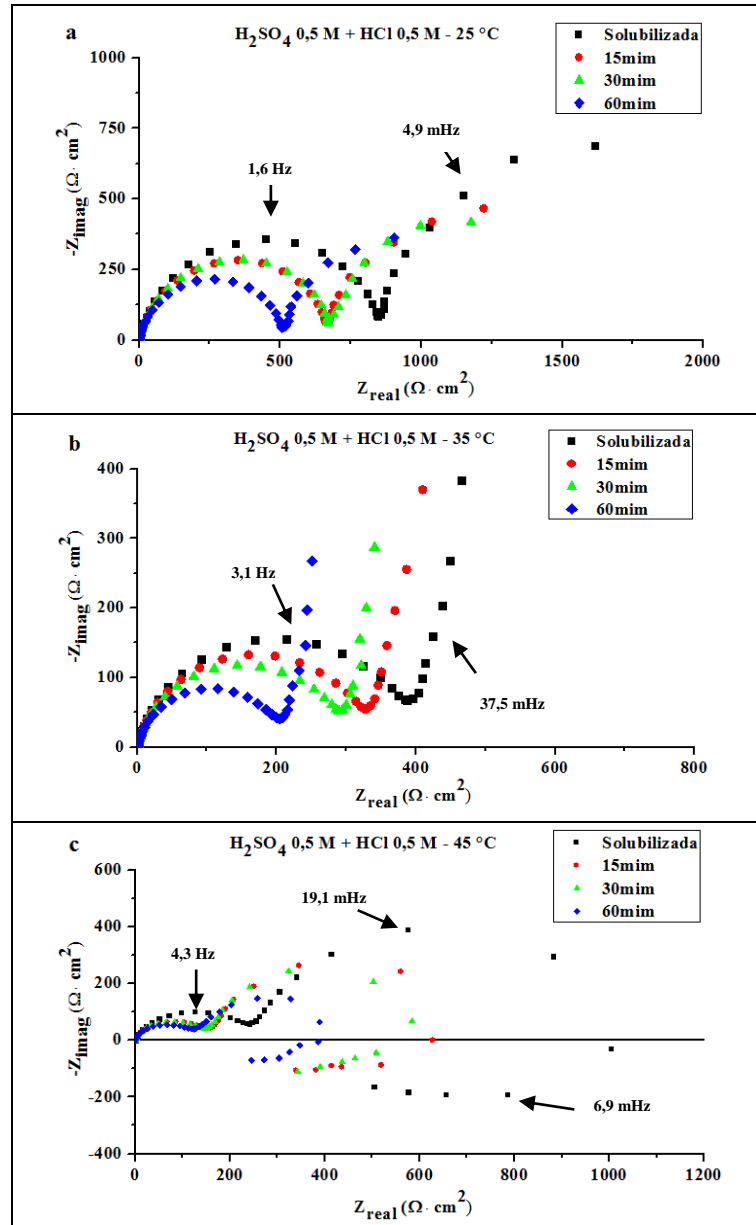
5.3.2.2 Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIS)

As medidas de impedância eletroquímica foram feitas no potencial de circuito aberto, utilizando os eletrodos de cada condição de tratamento térmico imersos na solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. A Figura 21 mostra os diagramas de Nyquist obtidos após 1800 s de imersão no meio testado.

O gráfico referente à temperatura de 25 °C, Figura 21 (a), foi discutido anteriormente no item 5.3.1.2. Na Figura 21 (b), é observada a formação de um arco capacitivo para todas as condições analisadas em zonas de frequências intermediárias, indicando que na interface eletrodo/solução ocorreu um processo de transferência de carga. Também é observada a tendência de formação de um segundo arco capacitivo em baixas frequências, que segundo a KEDDAN e colaboradores (60-63), através de seus estudos de simulação da dissolução do ferro em meios ácidos contendo íons sulfato e cloreto, este processo pode estar relacionado às reações ocorridas na região ativo-passiva do substrato metálico. Apesar deste comportamento, a resistência à transferência de carga, primeiro arco capacitivo, assume diâmetros muito menores em relação aos mesmos arcos apresentados na Figura 21 (a). Mas no geral, o tratamento térmico de envelhecimento, aliado ao aumento de temperatura para 35 °C diminui a resistência à corrosão do aço AISD-1C em relação à temperatura ambiente.

O diagrama de Nyquist para a temperatura de 45 °C, Figura 21 (c), apresenta para todas as condições de tratamento térmico, a formação de dois arcos capacitivos em regiões de frequências intermediárias e um arco indutivo em regiões de baixas frequências. O primeiro arco, associado ao processo de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito, apresenta diâmetro do semicírculo praticamente igual para todas as amostras. Comparando estes mesmos arcos para as temperaturas de 25 e 35 °C, estes apresentam uma menor resistência de transferência de carga. Isso mostra que o aumento da temperatura para 45 °C causa um efeito negativo para a resistência à corrosão das amostras tratadas termicamente.

Figura 21 - Diagramas de Nyquist das amostras tratadas termicamente e a solubilizada do AISD-1C após imersão durante 1800 s na solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C



Fonte: Próprio autor

Ainda analisando a Figura 21 (c), o segundo arco capacitivo formado, tem seu diâmetro do semicírculo diminuído à medida que se aumenta o tempo de tratamento térmico. Após o segundo arco capacitivo, há a formação de um arco indutivo no qual pode ser associado ao processo de formação de um filme de óxido das espécies adsorvidas na superfície da matriz metálica, levando a dissolução da mesma. Este arco indutivo representa

um capacitor atribuído à heterogeneidade de uma superfície rugosa, por exemplo. Esta imperfeição resulta em um deslocamento do semicírculo abaixo do eixo real no plano complexo de impedância (64). Portanto, para todas as condições analisadas, tem-se que o tratamento térmico de envelhecimento acarreta numa diminuição da resistência a corrosão do aço AISD-1C, que esta de acordo com o resultado de quantificação de fases mostrada na Tabela 6.

5.3.3 Polarização potenciodinâmica (Ramo anódico)

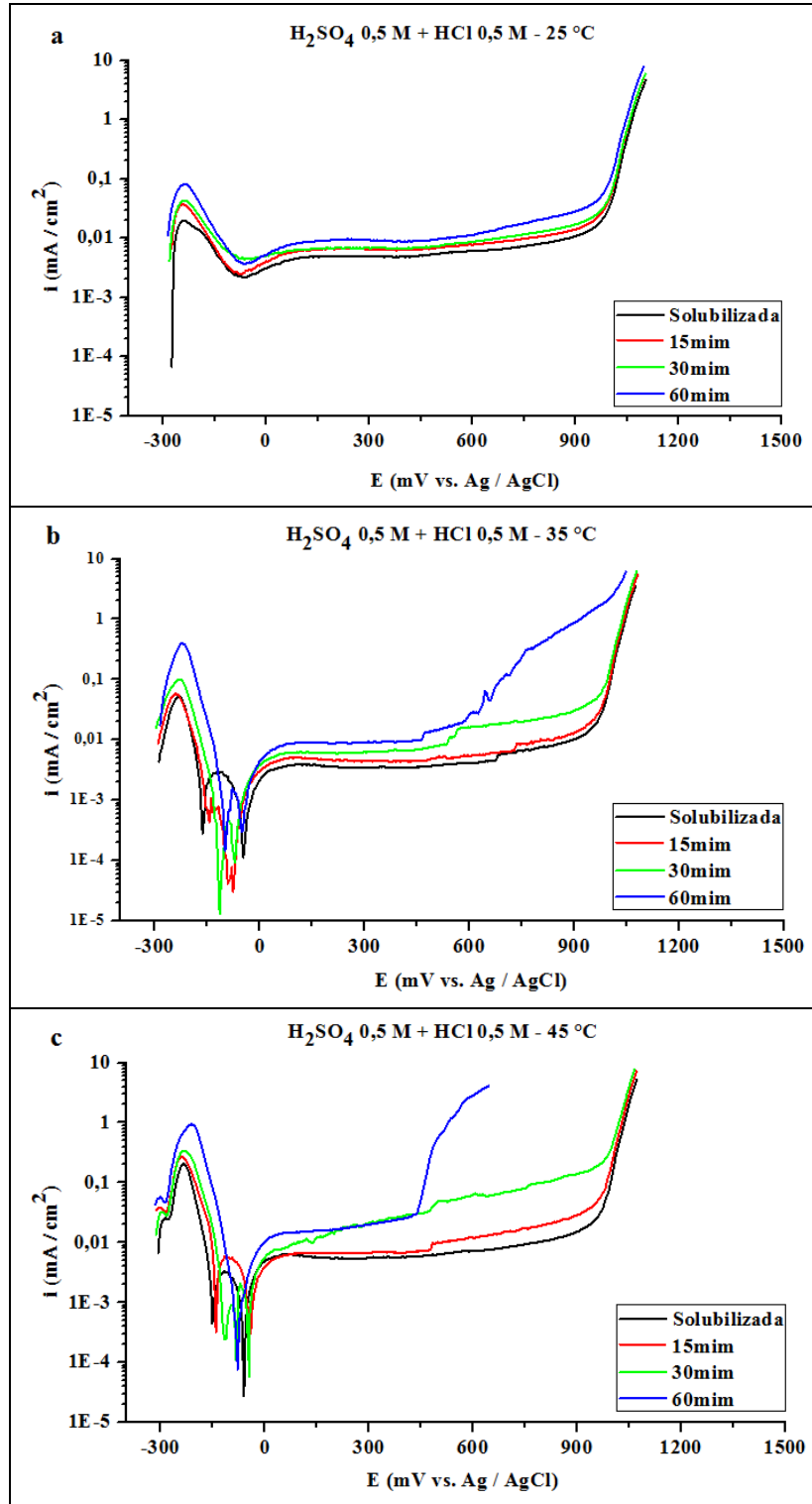
As curvas de polarização potenciodinâmica anódica obtidas em solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, para todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento são apresentadas na Figura 22. Nestas curvas são apresentados os potenciais em função da densidade de corrente.

Para os ensaios realizados a 25 °C, Figura 22 (a), as curvas de polarização para todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento podem ser divididas em quatro regiões distintas. A saber:

- Região 1: entre -300 mV a -90 mV (dissolução de ferrita e austenita);
- Região 2: em torno de -90 mV (início de passivação);
- Região 3: entre -90 mV a +600 mV (camada passiva);
- Região 4: em torno de 1000 mV (quebra de passivação).

Percebe-se que na região 1 das curvas, entre o potencial de circuito aberto (E_{oc}), em torno de -300 mV, e o potencial de início da passivação (E_{ip}), há a ocorrência de um máximo de densidade de corrente que seriam característicos de dissolução conjunta das fases ferrita e austenita, não se observando a separação da dissolução das duas fases separadamente. Logo se trata do processo de corrosão generalizada (50).

Figura 22 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica obtidas em solução de H_2SO_4 0,5 M + HCl 0,5 M, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, para todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento



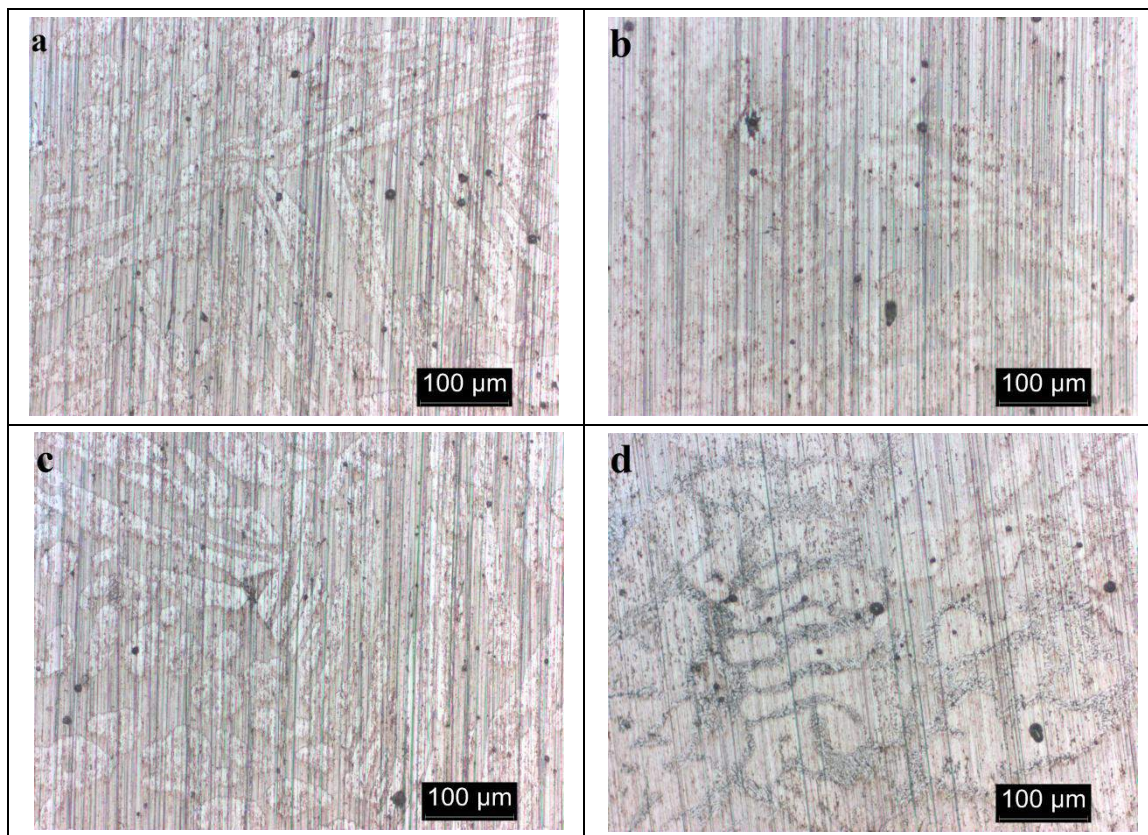
Fonte: Próprio autor

A região 2 corresponde o início dos processos de oxidação devido a formação de filme de óxidos passivos na superfície do aço AISD-1C. A formação destes filmes de óxidos se estabelece na região 3, sendo uma região de estabilidade, onde a densidade de corrente se mantém praticamente constante na faixa de potencial indicada por essa região. Com o aumento do potencial, as curvas de polarização chegam a uma região crítica, onde ocorre um aumento brusco da densidade de corrente, região 4, indicando a quebra do filme de óxido protetor, deixando a superfície do material suscetível novamente aos processos corrosivos. Ou seja, ocorre à quebra da camada de passivação devido a falhas em sua estrutura ou devido à formação de pites de corrosão que são geralmente causados pela presença de íons cloreto em solução, como é no caso estudado.

Nesta situação, o tratamento térmico apresenta um efeito negativo, pois à medida que se aumenta o tempo de tratamento, ocorre um aumento na densidade de corrente dos processos analisados nas quatro regiões, em relação à amostra de referência (solubilizada), indicando uma menor resistência à corrosão das amostras tratadas termicamente. Este comportamento está de acordo com a quantificação de fases apresentada na Tabela 6, onde a amostra de 60 minutos apresenta uma maior quantidade de fase sigma, que está relacionada diretamente a diminuição da resistência à corrosão, justificado pela maior densidade de corrente apresentada por esta condição.

Na figura 23 são apresentadas micrografias obtidas após o ensaio de polarização a 25° C, onde se percebe a dissolução das fases ferrita e austenita e alguns possíveis pites de corrosão.

Figura 23 - Micrografias das amostras obtidas após o ensaio de polarização em solução de H₂SO₄ 0,5M + HCl 0,5 M a 25 °C: a) solubilizada; b) 15min; c) 30min e d) 60min. Aumento: 200X



Fonte: Próprio autor

Para os ensaios realizados a 35 °C, Figura 22 (b), as curvas de polarização para todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento, apresentam um comportamento bastante diferente do observado para as curvas de polarização a 25 °C, sobretudo na região compreendida entre a dissolução das fases ferrita e austenita, e início da passivação. Nesta zona ocorre a formação de dois picos de mínimos de densidade de corrente, onde se observa um estreitamento destes picos na sequência de tratamento térmico até a condição de 60 minutos. Acompanhado deste estreitamento, também ocorre uma queda na densidade de corrente na sequência de tratamento térmico referido anteriormente. Estes picos podem estar relacionados à redução de oxigênio dissolvido no eletrólito, de acordo com a reação abaixo:

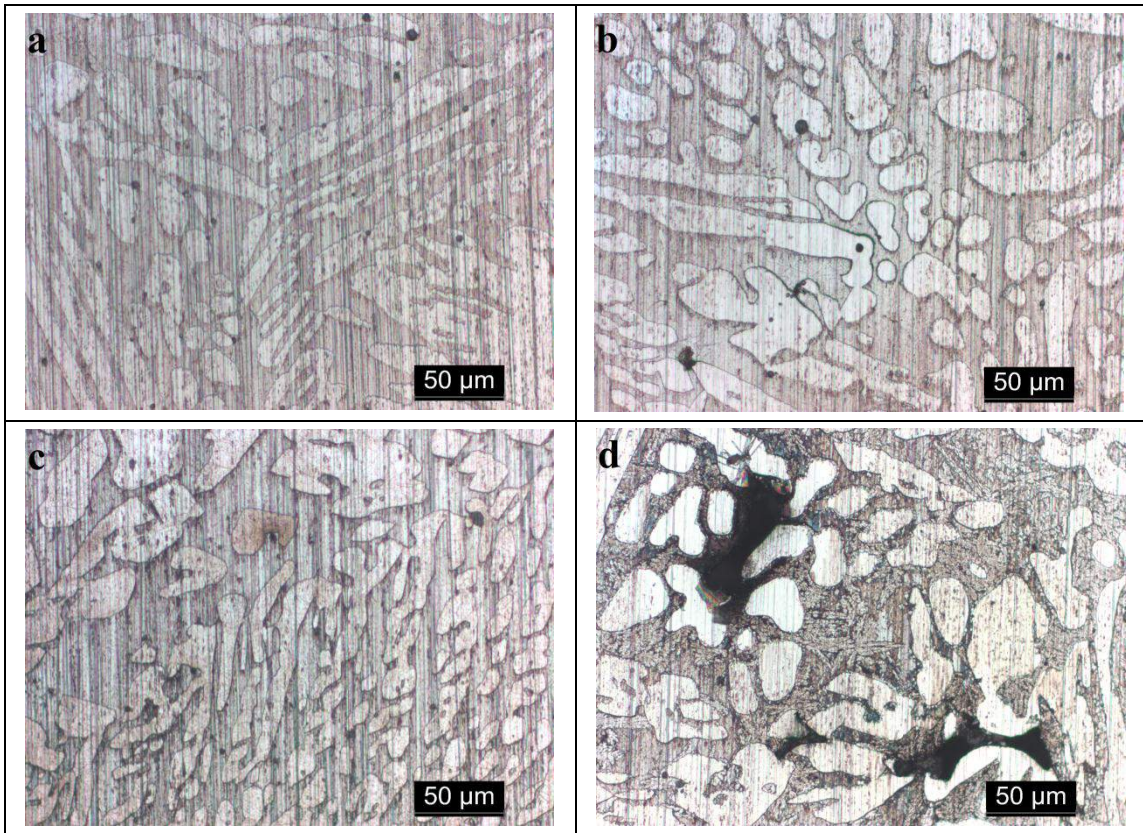


Seguindo a análise das curvas de polarização da Figura 22 (b), a região que compreende o início do processo de passivação, todas as amostras avaliadas apresentam potencial de início de passivação muito próximos e à medida que ocorre a continuação do

processo de passivação, as amostras tratadas termicamente apresentam maiores patamares de densidade de corrente. Antes da quebra de passivação ou de formação de pite, ocorre para todas as condições em estudo, um pequeno aumento neste parâmetro, que pode estar relacionada à dissolução da fase sigma, que por conter uma maior quantidade de cromo do que a matriz metálica apresenta potencial de dissolução mais nobre que as fases ferrita e austenita (65). O potencial de quebra de passivação ou de formação de pite das amostras solubilizada, 15 e 30 minutos exibem o mesmo comportamento verificado para os ensaios realizados a 25 °C, no qual este fenômeno ocorre também em torno de 1000 mV, como se observa no gráfico. A amostra de 60 minutos exibe maiores densidades de corrente para todos os processos que ocorrem ao longo do monitoramento das curvas de polarização, e o potencial de quebra de passivação ou de formação de pites de corrosão, acontece em potencial menos nobre em relação às outras condições de tratamento térmico. Logo, para as condições de ensaio acima analisadas, a amostra de 60 minutos se mostrou ser menos resistente aos processos corrosivos verificados, apresentando sempre maior densidade de corrente em relação às demais. Isto pode ser explicado pela grande quantidade de fase sigma presente nesta amostra, como indicado na quantificação de fases para o aço AISD-1C na Tabela 6.

Na figura 24 são apresentadas micrografias realizadas após o ensaio de polarização a 35 °C, onde se percebe a dissolução generalizada do aço inoxidável estudado e alguns pites de corrosão nas amostras solubilizada, 15 e 30 minutos. Para a amostra de 60 minutos a dissolução do material é mais severa exibindo grandes pites de corrosão.

Figura 24 - Micrografias das amostras obtidas após o ensaio de polarização em solução de H_2SO_4 0,5M + HCl 0,5 M a 35 °C: a) solubilizada; b) 15min; c) 30min e d) 60min. Aumento: 200X



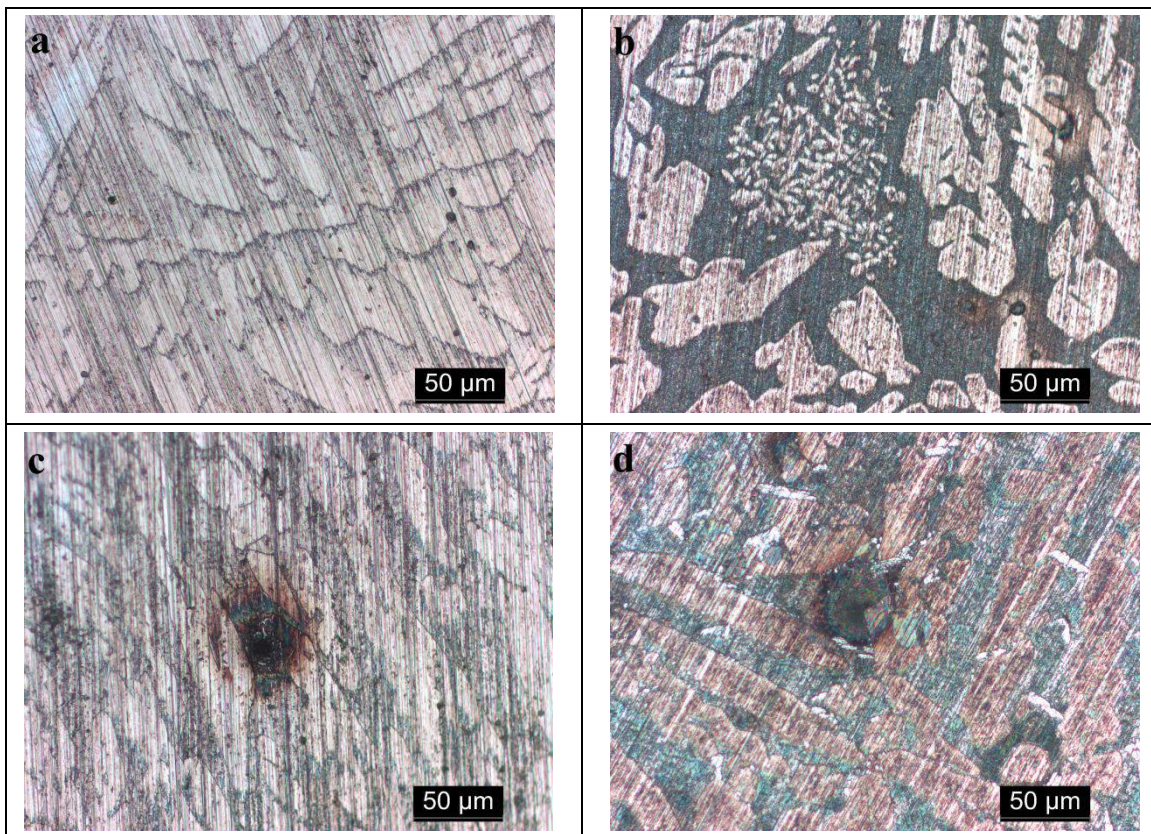
Fonte: Próprio autor

Para os ensaios realizados a 45 °C, Figura 22 (c), ocorre uma separação no potencial de dissolução das fases ferrita e austenita, das quais a primeira se dissolve em potenciais mais negativos (primeiro pico de máximo de densidade de corrente). Todas as amostras tratadas termicamente apresentam além dos máximos de densidade de corrente correspondentes à dissolução das fases ferrita e austenita, comportamento semelhante ao exibido para as curvas de polarização a 35 °C, na faixa de potencial compreendido entre a dissolução das fases da matriz e o início da passivação. O que se pode observar é que com o aumento da temperatura, as amostras tratadas termicamente se mostram bastante suscetíveis à ação corrosiva, pois ocorre um aumento da densidade de corrente em todas as regiões das curvas de polarização para todas as condições de tratamento térmico de envelhecimento, em relação à amostra solubilizada e a todas outras condições de temperatura. Há também um deslocamento do potencial de quebra de passivação ou formação de pites de corrosão para valores mais negativos de potencial, seguindo a ordem decrescente para as amostras de 15, 30 e 60 minutos. Estes resultados estão de acordo com a quantificação de fases apresentados na tabela 6, onde à medida que se aumenta o tempo de tratamento térmico de envelhecimento,

aumenta a quantidade de fase sigma, que esta intimamente associada à perda de resistência a corrosão dos aços inoxidáveis em geral.

Na figura 25 são apresentadas micrografias obtidas após o ensaio de polarização a 45 °C, onde se percebe a dissolução generalizada da matriz metálica e pites de corrosão para as amostras envelhecidas.

Figura 25 - Micrografias das amostras obtidas após o ensaio de polarização em solução de H₂SO₄ 0,5M + HCl 0,5 M a 45 °C: a) solubilizada; b) 15min; c) 30min e d) 60min. Aumento: 200X



Fonte: Próprio autor

O comportamento das curvas de polarização depende da ação conjunta do tempo de tratamento térmico de envelhecimento e da temperatura da solução na qual o material metálico esta exposto. Portanto, quanto maior forem o tempo de tratamento térmico de envelhecimento e a temperatura da solução, menos resistência à ação corrosiva será o aço AISD-1C.

6 CONCLUSÃO

O tempo de tratamento térmico de envelhecimento isotérmico influenciou significativamente na precipitação de fases deletérias, principalmente de fase sigma e consequente redução da matriz ferrita, que no período de 60 minutos de envelhecimento se apresentam em uma fração de 29,56% e 24,94%, respectivamente, e a fração de austenita se mantém praticamente constante.

Devido à variação da fração volumétrica de fase sigma (σ) em função do tempo de exposição ao tratamento isotérmico do AISD-1C, é possível concluir que o aumento da dureza se deve à presença desta fase, na qual nos ensaios de microdureza *Vickers* apresentou uma maior dureza em relação às fases ferrita e austenita, aumentando com o tempo de tratamento térmico de envelhecimento, à medida que também aumenta a concentração volumétrica dessa fase, mais pronunciadamente em 60 minutos. A elevação da microdureza local pode gerar zonas de concentração de tensões internas na microestrutura do material, podendo ocasionar perda de resistência mecânica.

A caracterização morfológica por MEV-EDS e EBSD, revelou que a microestrutura do aço AISD-1C após tratamento térmico de envelhecimento é constituída praticamente por fase sigma e austenita, sendo a austenita primária composta por grandes regiões na forma “arredondada” e a secundária em forma de "agulhas" (junto à fase sigma), que precipitou por meio de uma reação de decomposição eutetóide da ferrita. A fase sigma apresenta-se com uma morfologia “rendilhada”.

As imagens de MET mostraram que pequenas partículas de carboneto de cromo do tipo $M_{23}C_6$ podem ser encontradas associadas com a fase sigma nas interfaces δ/γ . A precipitação interfacial de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ podem ser sítios preferenciais para a nucleação da fase sigma.

Os ensaios de OCP e EIS a 25 °C mostraram que o tempo de tratamento térmico de envelhecimento tem um efeito negativo na resistência à corrosão do aço AISD-1C em todas as soluções avaliadas, sobretudo na amostra com 60 minutos de tratamento térmico que apresentou comportamento bastante inferior em relação às outras amostras. Comparando a três soluções, a que continha a mistura dos dois ácidos apresentou comportamento mais agressivo ao material estudado, na qual a resistência a corrosão de todas as amostras foi reduzida, provavelmente devido ao menor valor de pH desta solução. Os ensaios realizados

com a mistura de soluções ácidas nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, também mostraram que tanto o aumento do tempo de tratamento térmico de envelhecimento quanto da temperatura da solução do eletrólito, influenciam em geral, negativamente na resistência a corrosão do aço AISD-1C.

O comportamento das curvas de polarização depende da ação conjunta do tempo de tratamento térmico de envelhecimento e da temperatura da solução na qual o material metálico está exposto. Portanto, quanto maior for o tempo de tratamento térmico e a temperatura, menor resistência à ação corrosiva será o aço AISD-1C.

Os objetivos deste trabalho de correlacionar o tempo de tratamento térmico de envelhecimento e a quantidade de fase sigma precipitada com a perda de resistência a corrosão do aço AISD-1C foi considerada satisfatória. Em geral, a presença da fase σ influencia fortemente nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex, reduzindo estas propriedades que podem se tornar críticos dependendo da condição de operação na qual estes materiais serão submetidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MUTHUPANDI, V.; BALA SRINIVASAN, P.; SESHADRI, S.K.; SUNDARESAN. S. Effect of Weld Metal Chemistry and Heat Input on the Structure and Properties of Duplex Stainless Steel Welds. **Materials Science and Engineering A**. v.358.p.9-16, 2003.
- (2) R.A. PERREN, T.A. SUTER, P.J. UGGOWITZER, L. WEBER, R. MAGDOWSKI, H. BÖHNI, M.O. SPEIDEL. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. Influence of precipitates. **Corrosion Science**. v.43, p.2, 2001.
- (3) SOLOMON, H.D. DEVINE JR., T.M. Selection of wrought duplex stainless steels. In: **Welding, Brazing and Soldering**. ASM Handbook, 10^a Ed., v. 6, ASM International, USA, 1993.
- (4) ANSON, D. R. POMFRET, R. J. HENDRY, A. Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel, **ISIJ International**, v. 36, N^o. 7, p. 750 – 758, 1996.
- (5) R.A. PERREN, T.A. SUTER, P.J. UGGOWITZER, L. WEBER, R. MAGDOWSKI, H. BÖHNI, M.O. SPEIDEL. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method I. Precipitation-free states. **Corrosion Science**. v.43, p.2, 2001.
- (6) REICK, W, POHL, M.; PADILHA, A.F. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 47. 1992, Belo Horizonte. **Anais**. Belo Horizonte: ABM, v. 48, n^o 409, 1992.
- (7) E. ANGELINI, B. De BENEDETTI, F. ROSALBINO. Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged super duplex stainless steel. **Corrosion Science**.v.46, p.3, 2004..
- (8) BO DENG, ZHIYU WANG, YIMING JIANG, TAO SUN, JULIANG XU, JIN LI. Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v.51, p.1, 2009.

- (9) J. O. NILSSON, Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, ago., v. 8, p. 685-700, 1992.
- (10) R. MAGNABOSCO, Formação de fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700 °C e 900 °C. In: 60° Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, BELO HORIZONTE. 60° Congresso Internacional Anual da ABM - **Anais**. São Paulo: ABM, 2005
- (11) VORONENKO, B.I. Austenitic-ferritic stainless steels: a state-of-the-art review. **Metal Science and Heat Treatment**.v.39, n.9-10, p.428-437, 1997.
- (12) CHEN, T.H., WENG, K. L., YANG, J. R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel, **Materials Science and Eng.** v. A338, p.259-270, 2002.
- (13) GUNN, R.N. Duplex Stainless Steels microstructure, properties and applications. **Abbingdon Publishing**, Cambridge, 2003.
- (14) SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. São Paulo, Edgard Blücher, p. 408,425,433, 2006.
- (15) PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Chapter 15: Stainless steels heat treatment. In: George E. Totten (Editor). (Org.). **Steel Heat Treatment Handbook**. 2. ed, USA. p. 891-936, 2006.
- (16) REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Recrystallization-transformation combined reactions during annealing of a cold rolled ferritic-austenitic duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 38, p. 567–571, 1998.
- (17) RIBEIRO, F. A.; SANTOS, H. Modificações da composição química do aço inoxidável duplex vazado 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu para melhoria da resistência à corrosão por picadas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. n° 1/2, p. 68–83, 2009.
- (18) ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, p. 51-57, 2008.
- (19) HONEYCOMBE, R. W. K.; BHADSHIA, H. K. D. H. **Steels: Microstructure and Properties**. 3. ed. Elsevier, p. 276, 2006.

- (20) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM A890/A890M-91. *Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion resistant, duplex (austenitic/ferritic) for general application. Annual Book of ASTM Standards.* V.01.02. p.556-569, 1999.
- (21) PARDAL, J.M. **Efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis super duplex.** 2009. 411 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, p.45, 2009.
- (22) IMO. Orientações práticas para processamento dos aços inoxidáveis Duplex. **International Molybdenum Association**, Londres, 2ª edição, 2009.
- (23) MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Obtenção e Caracterização dos Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex. **FS. Fundação e Serviços**, v. 169, p. 1-2, 2007.
- (24) POHL M.; STORZ O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitation on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v.58, p. 65-71, 2007.
- (25) SATHIRACHINDA, N.; PETERSON, R.; WESSMAN, S.; KIVISAKK, U.; PAN, J. Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel-Implications and limitations. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1792-1798, 2011.
- (26) BRANDI, S. D.; SILVEIRA, L. M. Y.; VASCONCELLOS, D. L. B. Aplicação da norma ASTM A923-Prática A para identificação de fases intermetálicas em junta soldada de aço inoxidável super duplex UNS 32750. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 1, p. 153–158, 2010.
- (27) MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; HARA, P. L. T. **Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox super duplex ASTM A890 GR 6A.** In: 59º Congresso anual da ABM. São Paulo: [s.n.], 2004.
- (28) MARTINS, M.; FORTI, L. R. N. Effect of aging on impact properties of ASTM A890 Grade 1C super duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, p. 162–166, 2008.
- (29) MOTTA, T.; FARIAS, C. T.; TELMO, E.; SOBRAL, M. D.; PEREIRA, M.; RIBEIRO, I. **Determinação das velocidades sônicas em aço super duplex exposto a diferentes**

tratamentos térmicos. 9º Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação tecnológica. Belém- PA: [s.n.], 2009.

(30) MARTINS, M. **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super dúplex ASTM 890 / 890 M Grau 6A.** 2006. 242 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, p.23, 2006.

(31) GIRALDO, C.P.S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona termicamente afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** São Paulo, 2001. 144f. Tese (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP.

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

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

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

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

(36) VILLANUEVA, D. M. E.; JUNIOR, F. C. P.; PLAUT, P. L.; PADILHA, A. F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Engineering A**, v. 22, n. 9, p. 1098-1104, 2006.

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

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

- (39) 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.
- (40) GENTIL, V. **Corrosão**. 3^a. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 1996.
- (41) CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5^a edição. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 589, 2002.
- (42) LIMA, L. I. L. **Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço Inoxidável ferrítico AISI 439 soldado**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 93. 2007.
- (43) SOLOMON, H. D.; DEVINE Jr., T. M. Duplex stainless steels – A tale of two phases. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. **ASM Metals Park**: Ohio, p. 693-756, 1982.
- (44) SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. John Wiley : NY, 2. ed., p. 47-53, 1996.
- (45) SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. n° 1, p. 175–181, 2007.
- (46) HAN, D.; JIANG, Y.; SHI, C.; LI, Z.; LI, J. Influence of the microstructure and alloying element on the polarization behaviour within the crevice of UNS S32304 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 53, p. 3796–3804, 2011.
- (47) LO, I-H; TSAI, W. Effect of selective dissolution on fatigue crack initiation in 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, p. 1847-1861, 2007.
- (48) TSAI, W.; CHEN, J. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v.49, p. 3659-3668, 2007.
- (49) SYMNIOTIS, E. Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels. **Corrosion (NACE)**, v. 46, n. 1, p. 2-12, jan, 1990.

- (50) SYMNIOTIS-BARRDAHL, E. Selective corrosion of duplex stainless steels. In: STAINLESS STEELS CONFERENCE PROCEEDINGS, 87. The institute of metals, p.176-85, 1988.
- (51) SYMNIOTIS, E. Dissolution mechanism of duplex stainless steels in the active-passive transition range and the role of microstructure. **Corrosion (NACE)**, v. 51, n. 8, p. 571-80, ago. 1995.
- (52) SANTOS, D.C; MAGNABOSCO, R. Estudo da corrosão seletiva em aço UNS S31803 (SAF 2205) em solução 1M HCl. In: **IX Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável**, 2008, São Paulo. INOX 2008, p. 114-119, 2008.
- (53) LO *et al.* Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H₂SO₄/HCl solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 696-708, 2006.
- (54) FOURIE, J. W.; ROBINSON, F. P. A. Mechanistic aspects of selective corrosion of a 22% Cr duplex stainless steel in acid chloride mixtures. In: **PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON STAINLESS STEELS**, 1991, China, Japan, p. 11-24, jun. 1991.
- (55) IGARASHI *et al.* Duplex Stainless Steel. **Sumitomo Metal Industries**, Ltd.: Osaka, Japan, p. 20-34, 1998.
- (56) WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, p.73-77, 139, 2003.
- (57) GOMES, R.A. **Estudo de aminoácidos sulfurados como inibidores de corrosão do aço carbono em meio aquoso de cloreto**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Ceará, Fortaleza, 2008. p.27.
- (58) D.G. Li, J.D. Wang, D.R. Chen, P. Liang. Influences of pH value, temperature, chloride ions and sulfide ions on the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**. 272,448-456, p.452,453, 2014.

- (59) A. Fattah-alhosseini, S. Vafaeian. Effect of solution pH on the electrochemical behaviour of AISI 304 austenitic and AISI 430 ferritic stainless steels in concentrated acidic media. **Egyptian Journal of Petroleum**. Article in press, p.1, 2015.
- (60) M. KEDDAM.; O. R. MATTOS.; H. TAKENOUTI. Mechanism of anodic dissolution of Iron_Chromium Alloys investigated by Electrode Impedances-I. Experimental Results and Reaction Model. **Electrochimica Acta**. Vol. 31, N° 9, p. 1147-1158, 1986.
- (61) O. E. BARCIA.; O. R. MATTOS. Reaction Model simulating the role of sulphate and chloride in anodic dissolution of iron. **Electrochimica Acta**. Vol. 35, N° 10. p. 1601-1608, 1990.
- (62) I. EPELBOIN.; M. KEDDAM.; O. R. MATTOS.; H. TAKENOUTI. **Corrosion Science**, Vol. 19, p. 1105-1112, 1979.
- (63) OSWALDO ESTEVES BARCIA.; OSCAR ROSAMATTOS. The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism by Impedance Measurements. **Electrochimica Acta**. Vol. 35, N° 6. p. 1003-1009, 1990.
- (64) YOO, Y-A.; CHOI, Y-S.; KIM, J-G.; PARK, Y-S. Effects of Ce, La and Ba addition on the electrochemical behavior of super duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1123-1129, 2010.
- (65) WEST, J.M. Electrodeposition and Corrosion Processes. 2nd edition. Londres, **Van Nostrand Reinhold**, p. 100-103, 1970.