



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FISÍCO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANTONIO UILSON ALVES DA SILVA

**ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E DA CORROSÃO EM MEIO DE NaCl DO AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX OBTIDO POR METALURGIA DO PÓ**

FORTALEZA

2017

ANTONIO UILSON ALVES DA SILVA

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E DA CORROSÃO EM MEIO DE NaCl DO AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX OBTIDO POR METALURGIA DO PÓ

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como um dos requisitos para a obtenção do título Mestre em Química. (Área de concentração: Físico-Química)

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S578e Silva, Antonio Uilson Alves da.
Estudo da Caracterização e da Corrosão em Meio de NaCl do Aço Inoxidável Duplex Obtido por Metalurgia do Pó / Antonio Uilson Alves da Silva. – 2017.
55 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia .
1. Aço Inoxidável Duplex. 2. Corrosão. 3. Sinterização . I. Título.

CDD 540

ANTONIO UILSON ALVES DA SILVA

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E DA CORROSÃO EM MEIO DE NaCl DO AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX OBTIDO POR METALURGIA DO PÓ

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como um dos requisitos para a obtenção do título Mestre em Química. (Área de concentração: Físico-Química)

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Adriana Nunes Correia (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Walney Silva Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A minha mãe Maria do Socorro Alves da Silva
Aos meus avôs maternos Maria José de Sousa
Alves

EManoel Alves da Silva

Aos meus irmãos Jamilson, Olavo, Zenaide e
Paulo

A minha esposa Clea de Souza Melo

A meu filho Pedro Thálius de Souza Alves

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Maria do Socorro Alves da Silva por ter sido uma mulher guerreira e batalhadora, que esteve sempre ao meu lado nas horas difíceis e pelo seu exemplo de bondade e dignidade.

Aos meus avôs maternos Maria José de Souza Alves e Manoel Alves da Cruz pela contribuição, força e apoio.

A minha Companheira Clea de Sousa Melo pela compreensão, paciência e o apoio.

Ao amigo Luis Paulo Mourão dos Santos pelo companheirismo, apoio e contribuição ao longo dessa jornada.

Aos colegas Henrique Jorge Mascarenhas Soares; Stefane Nunes Costas e Ana Line Coelho Alcanfor por compartilharem suas experiências.

Aos professores do Grupo de Eletroquímica e Corrosão (GELCORR), Professor Dr. Pedro de Lima Neto; Professor Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano e, em especial, a Professora Dra. Adriana Nunes Correia pela orientação desse trabalho.

Ao Professor. Dr. Walney Silva Araújo pelas valiosas contribuições para a realização desse trabalho.

Ao Laboratórios: LPC – Laboratório de Pesquisa em Corrosão; GQT – Grupo de Química Teórica; LAQA – Laboratório de Química Ambiental; LACAM – Laboratório de Caracterização de Materiais e LABMA – Laboratório de Métodos de Análises.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa tão importante e necessária para que esse trabalho fosse realizado.

HINO À VIDA

Tão certo quanto o amigo ama o amigo,
Também te amo, vida-enigma
Mesmo que em ti tenha exultado ou
chorado,
mesmo que me tenhas dado prazer ou
dor.

Eu te amo junto com teus pesares,
E mesmo que me devas destruir,
Desprender-me-ei de teus braços
Como o amigo se desprende do peito
amigo.

Com toda força te abraço!
Deixa tuas chamas me inflamarem,
Deixa-me ainda no ardor da luta
Sondar mais fundo teu enigma.

Ser! Pensar milênios!
Fecha-me em teus braços:
Se já não tens felicidade a me dar
Muito bem: dai-me teu tormento!

(Lou Andreas-Salomé)

RESUMO

Os setores industriais de extração e refinamento de petróleo e transporte de óleo e gás tem impulsionado o surgimento de ligas cada vez mais resistentes à corrosão, por atuarem em ambientes com teor elevado de íons cloretos e com variações de temperatura, como o meio marinho. Uma liga bastante aplicada nas instalações desses setores é aço inoxidável da família duplex, por apresentar bom comportamento mecânico e resistência à corrosão. Ultimamente, a metalurgia do pó tem sido utilizada para a obtenção dessas ligas a partir do pó de seus constituintes, empregando a sinterização. A técnica tem apresentado melhor custo benefício em relação às técnicas convencionais de fundição. Porém, pouco se sabe sobre o comportamento dessas ligas sinterizadas quanto a resistência à corrosão em meio de NaCl. Desta forma, esse trabalho teve como objetivo caracterizar o aço inoxidável duplex sinterizado e estudar o seu comportamento quanto a resistência à corrosão em meio de NaCl 1 mol dm⁻³ em três temperaturas, 25 °C , 35 °C e 45 °C. Para isso, foram utilizadas amostras não solubilizadas e solubilizadas na temperatura de 1100 °C por 30 minutos e 60 minutos. A investigação foi feita por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Energia Dispersiva de Raios-X e Técnicas Eletroquímicas. Os resultados revelaram que a amostras solubilizadas por 30 minutos apresentaram melhor desempenho anticorrosivo.

Palavras-chave: Aço Inoxidável Duplex. Corrosão. Sinterização.

ABSTRACT

The industrial sectors of oil extraction and refinement and oil and gas transportation has driven the appearance of alloys increasingly resistant to corrosion, for acting in environments with high content of chloride ions and with temperature variations, such as the marine environment. A much applied alloy in the facilities of these sectors is stainless steel of the duplex family, for presenting good mechanical behavior and resistance to corrosion. Recently, powder metallurgy has been used to obtain these alloys from the powder of their constituents, using sintering. The technique has shown a better cost-effectiveness compared to conventional casting techniques. However, little is known about the behavior of these sintered alloys as corrosion resistance in NaCl medium. In this way, this work had the objective to characterize the sintered duplex stainless steel and to study its corrosion resistance behavior in 1 mol dm^{-3} NaCl medium at three temperatures, 25 °C, 35 °C and 45 °C. For this, non-solubilized and solubilized samples at the temperature of 1100 °C for 30 minutes and 60 minutes were used. Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, X-ray Dispersive Energy and Electrochemical Techniques were used for the investigation. The results revealed that the samples solubilized for 30 minutes presented better anticorrosive performance.

Keywords: Stainless Steel Duplex. Corrosion. Sintering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Frações volumétricas das fases ferrita e austenita simuladas com o software Thermo-CALC.....	21
Figura 2 –	Imagens de microscopia óptica após ataque eletrolítico para (A) amostra NS; (B) amostra S30min; (C) amostra S60min.....	24
Figura 3 –	Percentual volumétrico das fases ferrita e austenita para as amostras NS, S30min e S60min.....	25
Figura 4 –	Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras (A) NS, (B) S30min e (C) S60min após ataque com reagente <i>Behara</i>	26
Figura 5 –	Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectros de Energia Dispersiva de Raios-X obtidos em linha na superfície da amostra não solubilizada para revelar a composição química dos principais elementos de liga, bem como o percentual dos mesmos.....	27
Figura 6 –	Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectros de Energia Dispersiva de Raios-X obtidos em linha na superfície da amostra solubilizada por 30 minutos para revelar a composição química dos principais elementos nos precipitados na região limite ferrita/austenita.....	28
Figura 7 –	Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectros de Energia Dispersiva de Raios-X obtidos em linha na superfície da amostra solubilizada por 60 minutos para revelar a composição química dos principais elementos.....	29
Figura 8 –	Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectros de Energia Dispersiva de Raios-X obtidos nos precipitados dos grãos ferríticos da superfície da amostra solubilizada por 60 minutos para revelar a composição química dos principais elementos	30

Figura 9 –	Difratogramas de raios-X para as amostras NS, S30min e S60min	31
Figura 10 –	Medidas de microdureza Vickers para as amostras NS, S30min e S60min	32
Figura 11 –	Curvas de potencial de circuito aberto em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³ (A) amostras NS, (B) amostras S30min, (C) amostras S60min e medidas realizadas a (D) 25 °C, (E) 35 °C e (F) 45°C	34
Figura 12 –	Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³ (A) amostras NS, (B) amostras S30min, (C) amostras S60min e medidas realizadas a (D) 25 °C, (E) 35 °C e (F) 45 °C.....	36
Figura 13 –	Curvas de Temperatura Crítica de Pite para as amostras NS, S30min e S60min obtidas em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³	40
Figura 14 –	Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura após os ensaios de TCP em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³ (A)NS, (B) S30min e (C)S60min.....	42
Figura 15 –	Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³ para amostras NS nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas de Bode.....	44
Figura 16 –	Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³ para amostras S30min nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas de Bode.....	45
Figura 17 –	Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³ para amostras S60min na temperatura de 25 °C, 35 °C e 45 °C (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas Bode	46

Figura 18 –	Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³ para amostras NS, S30min e S60min na temperatura de 25 °C (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas de Bode.....	49
Figura 19 –	Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³ para amostras NS, S30min e S60min na temperatura de 35 °C. (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas de Bode.....	49
Figura 20 –	Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³ para amostras NS, S30min e S60min na temperatura de 45 °C (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas Bode.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Descrição dos reagentes químicos empregados na realização desse trabalho	19
Tabela 2 –	Percentuais em massa da composição química do aço inoxidável duplex confeccionado por metalurgia do pó obtido por espectrometria de emissão óptica	20
Tabela 3 –	Valores de E_{ca} obtidos a partir das curvas de potencial de circuito aberto apresentadas na Figura 11.....	35
Tabela 4 –	Valores de potenciais e de densidade de corrente de passivação obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica linear para as amostras NS, S30min e S60min a 25 °C, 35 °C e 45 °C	37
Tabela 5 –	Imagens de microscopia óptica para as amostras NS, S30min e S60min obtidas após os ensaios de polarização potenciodinâmica linear realizadas em meio de NaCl 1 mol dm ⁻³ a 25 °C, 35 °C e 45 °C	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1	Reagentes e Soluções	20
3.2	Instrumentação	20
3.3	Eletrodos	21
3.4	Metodologia	21
3.4.2	<i>Ensaio Eletroquímico</i>	23
3.4.2.1	<i>Potencial de Circuito Aberto</i>	23
3.4.2.2	<i>Polarização Potenciodinâmica Linear</i>	24
3.4.2.3	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	24
3.4.2.4	<i>Temperatura Crítica de Pite</i>	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1	Caracterização Microestrutural	25
4.2	Ensaio Eletroquímico	34
4.2.1	<i>Potencial de Circuito Aberto</i>	34
4.2.2	<i>Polarização Potenciodinâmica Linear</i>	36
4.2.3	<i>Temperatura Crítica de Pite</i>	41
4.2.4	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	43
5	CONCLUSÕES	52
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais à base de ferro é de fundamental importância para o crescimento industrial. Isto principalmente para os setores de extração e refinamento de petróleo, transporte de óleo e gás, que por atuarem em condições críticas de temperatura e pressão, exigem muito dos materiais empregados em suas instalações, sobretudo o aço (CHARLES, 2008; LO; SHEK; LAI, 2009; FINŠGAR; JACKSON, 2014).

O aço carbono é uma liga à base de ferro com teores de carbono que podem variar de 0,008% a 2,11%. Essa liga tem sido largamente utilizada como material para a construção de tubulações, linhas de fluxos e dutos de transmissão na indústria de petróleo e gás, por ser relativamente de baixo custo e apresentar boa resistência mecânica. No entanto, muitos problemas de rompimentos de estruturas metálicas, vazamentos e desastres têm sido registrados e relacionados à corrosão (GHAREBA; OMANOVIC, 2010; ZVIRKO *et al.*, 2016).

A substituição do aço carbono por materiais mais resistentes à corrosão, como o aço inoxidável, tem sido uma alternativa adotada pela indústria (WANG; CHENG; LI, 2016). O aço inoxidável é uma liga à base de ferro com elevado teor de cromo, que pode variar de 11% a 30% em algumas ligas (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007). A presença desse elemento garante maior resistência à corrosão em relação ao aço carbono. Isso se deve formação de uma camada passivante de Cr_2O_3 que se forma na superfície, protegendo o metal do meio no qual está exposto (LO; SHEK; LAI, 2009; ZHENG; ZHENG, 2016).

No entanto, o filme passivo pode apresentar alguns defeitos durante sua formação, como heterogeneidade química ou física na superfície provocadas pela presença de inclusões, fases secundárias dos grãos ou danos mecânicos. Isso facilita a ação de ânions agressivos, como halogenetos, que podem romper a camada de passivação, dando início ao processo de corrosão por pite (PAHLAVAN *et al.*, 2016).

O ferro, dependendo da temperatura do processo de fundição, apresenta fases diferentes, as quais são classificadas de acordo com a sua estrutura cristalina: ferrita (α), estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), e austenita, estrutura cúbica face centrada (CFC). A presença de uma dessas fases no aço inoxidável denomina-o como ferrítico ou austenítico (LO; SHEK; LAI, 2009; BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2011).

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas binárias de Fe-Cr com percentual de cromo entre 11% a 30%, baixo conteúdo de carbono e com boa resistência à corrosão (RAMKUMAR *et al.*, 2015; MA *et al.*, 2016). Ao passo que, os aços inoxidáveis austeníticos

são ligas de Fe-Cr-Ni com excelentes propriedades mecânicas (SHASHI KUMAR; MURUGAN; RAMACHANDRAN, 2016).

Devido à necessidade constante de diminuir os efeitos da corrosão e obter maior custo e benefício na empregabilidade dos materiais, novas ligas são desenvolvidas com essa finalidade. Nessas circunstâncias, surgiu uma nova família de aço, o aço inoxidável duplex (CHARLES, 2008). Essa liga é constituída por duas fases microestruturais denominada ferrita e austenita em quantidade aproximadamente iguais, 50/50. Essa proporção é responsável por um ganho tanto na resistência à corrosão como mecânica, em relação aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, tornando-os muito atrativos para a indústria (J.-O. NILSSON, 1992; ZHANG *et al.*, 2016).

Esses aços são utilizados na fabricação de equipamentos de uso nas indústrias de prospecção de petróleo, química, petroquímica, de energia elétrica, papel e celulose, como componentes das indústrias nucleares e de extração de petróleo, carcaças de bombas, válvulas, dutos, elementos estruturais, componentes rotativos e tubos de trocadores de calor (VIGNAL *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2015)

A fundição tem sido o método mais comum usado pela metalurgia para a obtenção dessas ligas. Porém, nas últimas décadas, a metalurgia do pó tem se tornado uma forma de obtenção atrativa (DOBRZAŃSKI *et al.*, 2005; GARCÍA; MARTÍN; BLANCO, 2012). Alguns fatores econômicos contribuem para a utilização em larga escala da metalurgia do pó, como redução das etapas de produção, em relação a outros processos, e aproveitamento quase total da matéria prima (JAMES, 2015).

A metalurgia do pó é um processo metalúrgico de fabricação que produz peças e ligas tendo como matéria-prima o pó metálico. Este método se diferencia do método convencional por não apresentar fase líquida durante o processo, que consiste em obtenção do pó, compactação da mistura e sinterização. (JAMES, 2015). A sinterização é um processo físico, em que um conjunto de partículas de um determinado material, após ser compactado sob pressão, é aquecido para promover o ligamento das partículas e adquirir resistência mecânica (DE BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

Na indústria, procura-se utilizar materiais com boas propriedades mecânicas e melhor resistência à corrosão. Nessa perspectiva, aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex têm sido obtidos por metalurgia do pó, com essa finalidade (DOBRZAŃSKI *et al.*, 2005; GARCÍA; MARTÍN; BLANCO, 2012; J.-O.; JAMES, 2015).

A metalurgia do pó é uma alternativa utilizada em substituição aos métodos tradicionais para a obtenção de materiais, como peças metálicas e aços em geral, por

apresentar vantagens econômicas. Aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex tem sido obtido por esta tecnologia, objetivando a substituição de materiais fabricados por métodos convencionais. Muitos desses materiais são utilizados em ambientes que exigem resistência a corrosão e mecânica. Nesse sentido, trabalhos foram realizados com o intuito de avaliar essas propriedades.

Dobrzański *et al.*, (2007) Estudaram os efeitos de alguns elementos de ligas como Cr, Ni e Mo nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex obtido pela mistura de pó de ferrita e austenita na proporção de 1/1. Os aços duplex sinterizados obtidos a partir de pós austeníticos e ferríticos com adição dos elementos de liga alcançaram propriedades mecânicas mais baixas quando comparados com a composição obtida, somente pela mistura de pó ferrítico e austenítico em quantidades iguais.

Brytan *et al.*, (2007) estudaram a influência do tempo de sinterização sobre o desempenho mecânico e corrosão do aço inoxidável duplex, onde ficou constatado que o tempo de sinterização influencia nas propriedades do material. De acordo com os autores, as propriedades mecânicas melhoraram com o aumento do tempo de sinterização de 1h para 4h. Além disso, o material submetido à de sinterização por períodos mais longos exibiram menor área de superfície corroída no teste de pulverização de sal de NaCl.

Os autores García; *et al.*, (2012) estudaram o efeito da velocidade de resfriamento a partir da temperatura de sinterização, na resistência à corrosão por pite no aço inoxidável duplex sinterizado, onde foram realizados resfriamentos no próprio forno, em água e com gás nitrogênio. Os resultados indicaram um melhor comportamento de resistência à corrosão localizada nas amostras resfriada em água. Além disso, os autores avaliaram as proporções ferrita/austenita de 25/75, 50/50 e 75/25 e constataram que a proporção 50/50 apresentou melhor comportamento.

Um estudo do desgaste por fricção entre aços inoxidáveis duplex foi realizado por Martin *et al.*, (2013). As amostras com proporção ferrita/austenita de 25/75 e 50/50 apresentaram resultados melhores quanto à resistência ao desgaste. Ao passo que as amostras com proporção 75/25 e as amostras de aço inoxidável austenítico sinterizados 316L, ambos ricos em fase austenita, apresentaram piores comportamento de resistência.

O comportamento de fadiga do aço inoxidável dúplex sinterizado foi investigado por Tański; Brytan; Labisz, (2014). As propriedades mecânicas do aço estudado foram avaliadas em termos de resistência à tração, dureza, tenacidade e plasticidade. O aço inoxidável duplex sinterizado apresentou boas propriedades mecânicas em termos de resistência à tração bem como de alongamento plástico em relação aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

Sotomayor *et al.*, (2014) realizaram uma caracterização microestrutural do aço inoxidável duplex na proporção 50/50 de pó ferrita/austenita e sinterizado no intervalo de temperatura de 950 °C a 1300 °C. Os autores encontraram discrepâncias na estimativa da quantidade relativa de cada fase, principalmente nas amostras sinterizadas nas temperaturas acima de 1100 °C, onde os resultados mostraram uma diminuição do conteúdo da fase austenita, associado à difusão do Ni desta fase para a fase ferrita.

Nota-se que muitos trabalhos têm sido realizados, objetivando o estudo das propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex sinterizado. Nesse trabalho, uma investigação da resistência a corrosão em meio de NaCl na concentração de 1 mol dm⁻³ foi realizada. Buscou-se avaliar a influência da temperatura de 25 °C, 35 °C e 45 °C, bem como, o efeito do tempo de tratamento térmico de solubilização. Para isso, foram utilizadas amostras na condição de como recebido, que foram identificadas como não solubilizadas, amostras solubilizadas por um tempo de 30 minutos e amostras solubilizadas por um tempo de 60 minutos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar o aço inoxidável duplex sinterizado e estudar o seu comportamento quanto a resistência a corrosão em meio de NaCl 1 mol dm⁻³ em três temperaturas, 25 °C, 35 °C e 45 °C.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar caracterização microestrutural por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica e Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X.
- Analisar a resistência à corrosão por meio de técnicas eletroquímicas como Polarização Potenciodinâmica Linear, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Temperatura Crítica de Pite;
- Observar a influência da temperatura na resistência à corrosão por meio da realização dos ensaios eletroquímicos nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C;
- Investigar o efeito do tempo de tratamento térmico de solubilização na resistência à corrosão, comparando amostras não solubilizadas e solubilizadas por 30 minutos e 60 minutos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Soluções

A tabela abaixo apresenta os reagentes utilizados durante a realização desse trabalho.

Tabela 1 – Descrição dos reagentes químicos empregados na realização desse trabalho

Reagente	Fabricante	Pureza
NaCl	SYNTH	99%
K ₂ S ₂ O ₅	VETEC	96%
KOH	VETEC	85%
HCl	DINAMICA	36,5 – 38 %

Fonte: O próprio autor

A solução de trabalho foi NaCl 1 mol dm⁻³, preparada com reagente analítico NaCl P.A em água deionizada. Para a realização do ataque eletrolítico, utilizou-se uma solução de KOH 10% (m/v) preparada com água deionizada. Para o ataque com a solução *Behara*, preparou-se uma solução de HCl 20% (v/v). A esta solução adicionou-se 1g de metabissulfito de potássio (K₂S₂O₅) seguido de um aquecimento de 60 °C por um tempo de 5 segundos.

3.2 Instrumentação

No preparo das soluções foram utilizados os seguintes equipamentos: uma balança analítica modelo 210A da marca BEL Equipamentos Analíticos e uma coluna deionizadora modelo CS1800 da marca PERMUTION. O tratamento térmico de solubilização foi realizado em um forno mufla modelo 3000 3P da marca EDG Equipamentos. Um microscópio óptico Leica modelo DMI3000M foi utilizado para caracterização microestrutural das amostras antes e após os ensaios eletroquímicos. Para a preparação das amostras foi utilizada uma máquina de corte modelo CF II da marca FORTEL. Um multímetro foi utilizado para testar o contato do fio de cobre com a amostra a fim de evitar erros durante as medidas eletroquímicas. Uma politriz modelo DP-10 da marca STRUERS foi utilizada para a realização do processo de lixamento e polimento. Um difratômetro modelo X-Pert PRO MPD da Panalytical com

radiação de cobalto (Co K α , $\lambda = 1,78887 \text{ \AA}$, intervalo angular (2θ) de 40 a 100° e passo de 0,01°/min foi utilizado para as análises de raios-X. A análise da morfologia bem como da composição química da superfície foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com espectrômetro de energia dispersiva de raios-X acoplado, para isso, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo VEGA XMU da TESCAN. Um microdurômetro modelo HVM-2-Series Micro Hardness Tester com indentador de diamante, adquirido da empresa Shimadzu foi utilizado para a realização deste ensaio. Os ensaios eletroquímicos foram realizados, utilizando um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 302N Autolab (Metrohm-Eco Chemie, Holanda) acoplado a um computador contendo a versão 1.11.2 do programa NOVA[®]. Um banho ultratermostático modelo SL 152/10 da marca SOLAB Científica foi utilizado para controlar a temperatura desejada durante a realização dos ensaios eletroquímicos.

3.3 Eletrodos

Amostras do aço inoxidável duplex sinterizado foram preparadas para a construção dos eletrodos de trabalho com área de aproximadamente 0,54 cm². Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma folha de platina (Heraeus Vectra do Brasil Ltda) de área aproximadamente 2,45 cm². Um eletrodo de Ag/AgCl em meio de KCl saturado foi utilizado como eletrodo de referência.

3.4 Metodologia

O material de estudo foi um aço inoxidável duplex, confeccionado por metalurgia do pó. Esse material foi fornecido pela Sulzer Brasil S/A. A composição química foi obtida por espectrometria de emissão óptica e apresentada na Tabela 2.

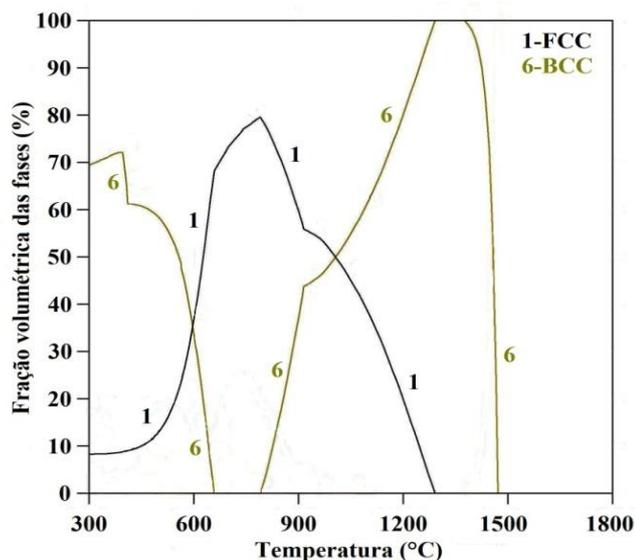
Tabela 2 – Percentuais em massa da composição química do aço inoxidável duplex confeccionado por metalurgia do pó, obtido por espectrometria de emissão óptica

Elementos	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Pb	Al	Nb	V	Fe
%	0,04	0,79	1,49	0,02	0,007	6,07	20,53	3,10	0,10	0,18	0,18	0,014	0,11	Bal

Fonte: O próprio autor

Para definir a temperatura de solubilização, o programa Thermo-CALC, contendo o banco de dados TCFE6, foi utilizado. Um diagrama de fases mostrando as frações volumétricas no equilíbrio termodinâmico foi obtido e apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Frações volumétricas das fases ferrita e austenita simuladas com o programa Thermo-CALC



Fonte: O próprio autor

A partir do diagrama, observou-se que a proporção volumétrica de aproximadamente 50% de cada fase é atingida na temperatura de aproximadamente 1100 °C. Desta forma realizou-se o processo de solubilização nesta temperatura por um tempo de 30 minutos e outras por um tempo 60 minutos. As amostras não solubilizadas foram identificadas como NS, amostras solubilizadas por 30 minutos como S30min e amostras solubilizadas por 60 minutos como S60min. Para isso, o forno foi ligado e programado para o aquecimento a 25 °C por minuto. O aumento da temperatura foi acompanhado por um termopar. Ao atingir a temperatura de 1100 °C, as amostras foram inseridas. Após o tempo desejado, as amostras foram tiradas e resfriadas em água.

3.4.1 Caracterização Microestrutural

Para a análise da microestrutura, as amostras foram lixadas em diferentes granulações, 100, 400, 600, 1000 e 1200, nessa ordem, com lixas da marca BOSCH, adquiridas no comércio local. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante com granulometria de 6 µm, 3 µm e 1 µm da marca AROTEC. Após o polimento, realizou-se

o ataque eletrolítico para observação das fases presentes no material. O sistema eletrolítico consistiu de uma solução KOH 10% (m/v) como eletrólito, eletrodo de platina como contra-eletrodo e a amostra como eletrodo de trabalho. Em seguida, utilizando uma fonte, aplicou-se potencial de 3 V por 20 segundos. Após o ataque, as amostras foram lavadas com água deionizada e secadas.

As amostras atacadas foram analisadas no microscópio óptico acoplado a um microcomputador, que, por meio do qual, fotografou-se a superfície com os aumentos de 10X, 20X, 50X. As imagens obtidas com o aumento de 20X foram escolhidas para a realização da quantificação das fases ferrita e austenita. Para isso, foram fotografadas três regiões diferentes da superfície atacada nas amostras. O programa *image J*, software dedica a análise de imagens, foi utilizado para analisar e quantificar cada fase presente nessas regiões. Após a análise, efetuou-se o cálculo da média aritmética.

A análise de superfície também foi realizada por MEV. Para isso, as superfícies foram preparadas com reagente *Behara*. As amostras atacadas foram lavadas com água deionizada e secadas com álcool etílico P.A de 95% de pureza sob um jato de ar quente por um tempo de 15 segundos.

A informação sobre a estrutura cristalina do material foi obtida pela técnica de Difração de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro modelo X-Pert PRO MPD da Panalytical

A fim de observar alterações na dureza dos grãos ferríticos e austeníticos, medidas de microdureza foram realizadas. As medidas foram feitas em quatro pontos de cada fase das amostras NS, S30min e S60min, aplicando uma força de 490,3 mN por um tempo de 4 segundos.

3.4.2 Ensaio Eletroquímico

Utilizou-se uma célula convencional de vidro para as medidas a 25 °C, temperatura do laboratório. Outra célula em vidro do tipo encamisada para a realização dos ensaios a 35°C e a 45 °C, ambas com tampas em Teflon[®] com orifícios para o posicionamento dos eletrodos.

3.4.2.1 Potencial de Circuito Aberto

O potencial de eletrodo na solução de NaCl 1 mol dm⁻³ foi monitorado em circuito aberto em relação ao eletrodo de referência por 1 hora, em meio neutro naturalmente

aerado. Três amostras diferentes foram utilizadas para obtenção do resultado em triplicata nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C.

3.4.2.2 Polarização Potenciodinâmica Linear

Os ensaios de polarização potenciodinâmica linear foram realizados após o tempo de imersão de 1 hora, tempo necessário para estabilização do potencial de eletrodo em circuito aberto. Nestes ensaios, realizou-se uma varredura entre -100 mV e 1200 mV em relação ao potencial de circuito aberto a $0,33 \text{ mVs}^{-1}$, aproximadamente duas vezes a velocidade de varredura da norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM) G5, $0,16 \text{ mVs}^{-1}$. Os ensaios foram realizados em triplicata nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C. Após cada procedimento, as amostras foram lavadas com água deionizada e secadas com álcool etílico P.A de 95% de pureza e jato de ar quente de um secador. Em seguida, as superfícies de cada eletrodo foram analisadas por microscopia óptica.

3.4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz e com uma amplitude de 10 mHz. Antes de cada medida de EIE, as amostras ficaram imersas na solução de NaCl 1 mol dm^{-3} em circuito aberto por 1 hora. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C.

3.4.2.4 Temperatura Crítica de Pite

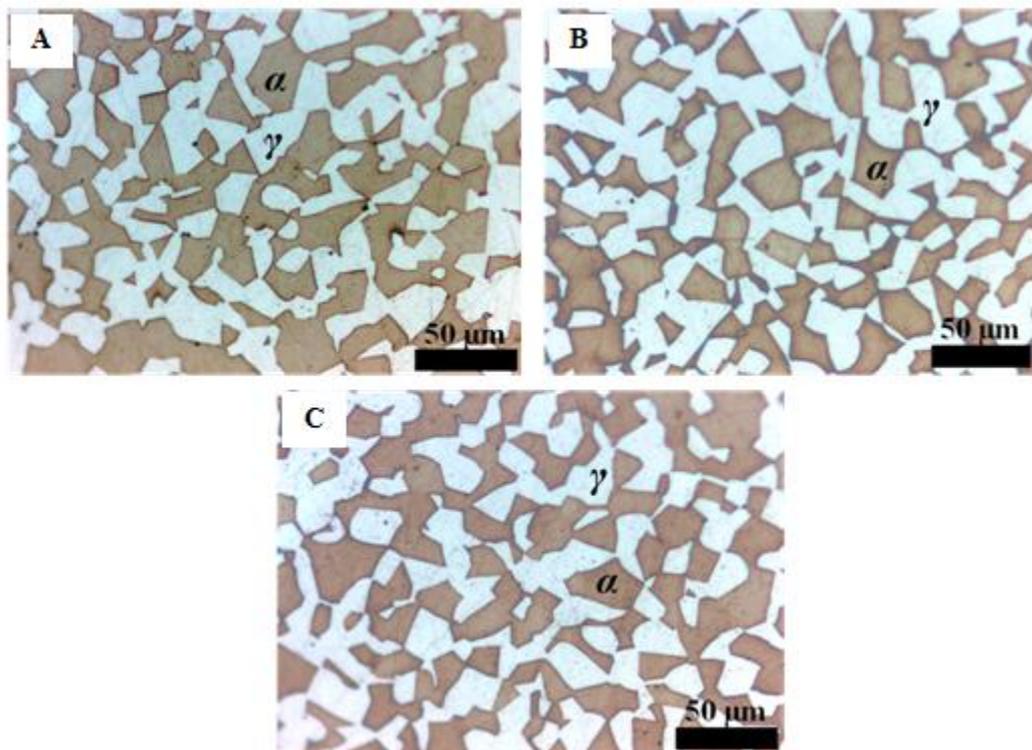
Os ensaios de Temperatura de Crítica de Pite foram realizados de acordo com as normas ASTM G-150 e 13. Para isso, amostras foram lixadas nas granulações 100, 400, 600. Na sequência, as amostras foram inseridas na solução na temperatura de 25 °C, temperatura estabilizadas com auxílio do banho termostático. Após um minuto de imersão, a temperatura foi aumentada gradualmente 1 °C por minuto. A corrente foi monitorada pelo computador, contendo o software NOVA versão 1.11.2. Em cada ensaio, após a corrente atingir $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, aguardou-se um minuto e em seguida interrompeu-se a medida. Os experimentos foram realizados em triplicatas para garantir a confiabilidade dos resultados. Todas as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura após cada ensaio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Microestrutural

A principal característica do aço inoxidável duplex é a presença de duas fases na sua estrutura, uma constituída por grãos de ferrita e outra por austenita em quantidades aproximadamente iguais (BRYTAN; NIAGAJ; REIMAN, 2015). A fim de observar essas fases, bem como sua distribuição, amostras foram submetidas a um ataque eletrolítico com uma solução KOH 10% (m/v) por 30 segundos. Nesse processo, a amostra é colocada como ânodo, onde a fase ferrita sofre o processo de dissolução anódica, e um eletrodo de platina é colocado com cátodo. As imagens obtidas após o ataque estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Imagens de microscopia óptica após ataque eletrolítico para (A) amostra NS, (B) amostra S30min, (C) amostra S60min.



Fonte: O próprio autor

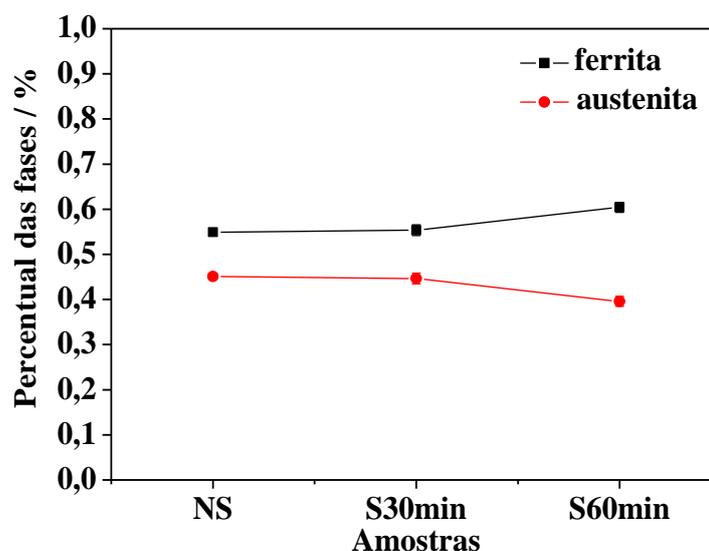
O ataque revelou uma microestrutura bifásica característica desse tipo de aço, constituídas por uma região mais escura, que de acordo com Gholami; Hoseinpoor; Moayed, (2015) representa a fase ferrita e uma região clara denominada austenita. Estas fases estão

apontadas pela letra grega α e a austenita por γ , respectivamente. Esse perfil característico foi observado em todas as amostras, NS, S30min e S60min.

As amostras não solubilizadas, Figura 2A, apresentaram fases secundárias na região entre os grãos, como apresentadas por Smuk *et al.*, (2004) em micrografias semelhantes. Após o tratamento de solubilização por 30 minutos e por 60 minutos, Figuras 2B e 2C, respectivamente, fases secundárias intermetálicas não foram observadas. Trabalhos anteriores de Zhang *et al.*, (2014) e Zhang *et al.*, (2015) identificaram essas fases secundárias como Cr_{23}C_6 e Cr_2N , sugerindo que elas ocorrem preferencialmente na região de fronteira ferrita/austenita.

Para estimar o conteúdo de cada fase utilizou-se o programa *image J*, que, por meio do contraste de cores das micrografias atacadas, calculou o volume da área selecionada e forneceu os valores em porcentagem. O resultado pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 – Percentuais das fases ferrita e austenita para as amostras NS, S30min e S60min.



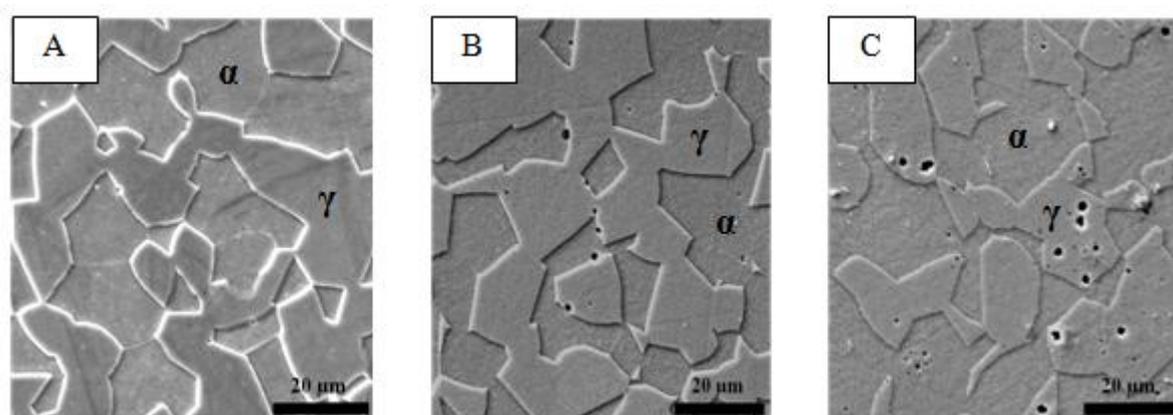
Fonte: O próprio autor

As amostras NS apresentaram conteúdos mais próximos da razão 50:50, que é desejado para a família dos aços inoxidáveis duplex, sendo 54,96% de ferrita e 45,04% de austenita. As amostras S30min, que passaram por um tratamento térmico de 30 minutos a 1100 °C tiveram valores ligeiramente deslocados, 55,30% de ferrita e 44,70% de austenita. Já para as amostras S60min, tratadas termicamente por 60 minutos, foi observado que o percentual da fase ferrita aumentou consideravelmente, chegando ao valor de 60,45 %, enquanto que a fase austenita diminuiu para 39,55%. Sotomayor *et al.*(2014) constatou que

esse desbalanço das fases pode ser causado pela difusão dos elementos estabilizantes como Cr, Ni e N, que podem diminuir na fase austenita, contribuindo para sua desestabilização. Discussão semelhante foi apresentada por Deng *et al.*, (2010).

A microestrutura das amostras também foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura e apresentadas na Figura 4. Todas as análises foram realizadas a uma tensão de 25 kV. Para isso, as mostras foram previamente atacadas com reagente *Behara*, que ataca a ferrita, criando um desnível entre as duas fases.

Figura 4 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras (A) NS, (B) S30min e (C) S60min após ataque com reagente *Behara*



Fonte: O próprio autor

Na Figura 4A, os resultados permitem a visualização de uma microestrutura bifásica compacta de grãos ferríticos e austeníticos nas amostras não solubilizadas. Já na Figura 4B, nas amostras após tratamento de solubilização por 30 minutos, precipitações de fases secundárias foram observadas, possivelmente, carbonetos ou nitretos de cromo na região limite de contorno de grãos ferrita/austenita como apontadas por Zhang *et al.*, (2014) e Zhang *et al.*, (2015), indicando que o tempo de 30 minutos na temperatura de solubilização, embora tenha reduzido quantitativamente o conteúdo dessas fases, como observado na microscopia da Figura 2B, não foi suficiente para a completa dissolução das mesmas, como revelado por imagens de MEV exibidas na Figura 4B.

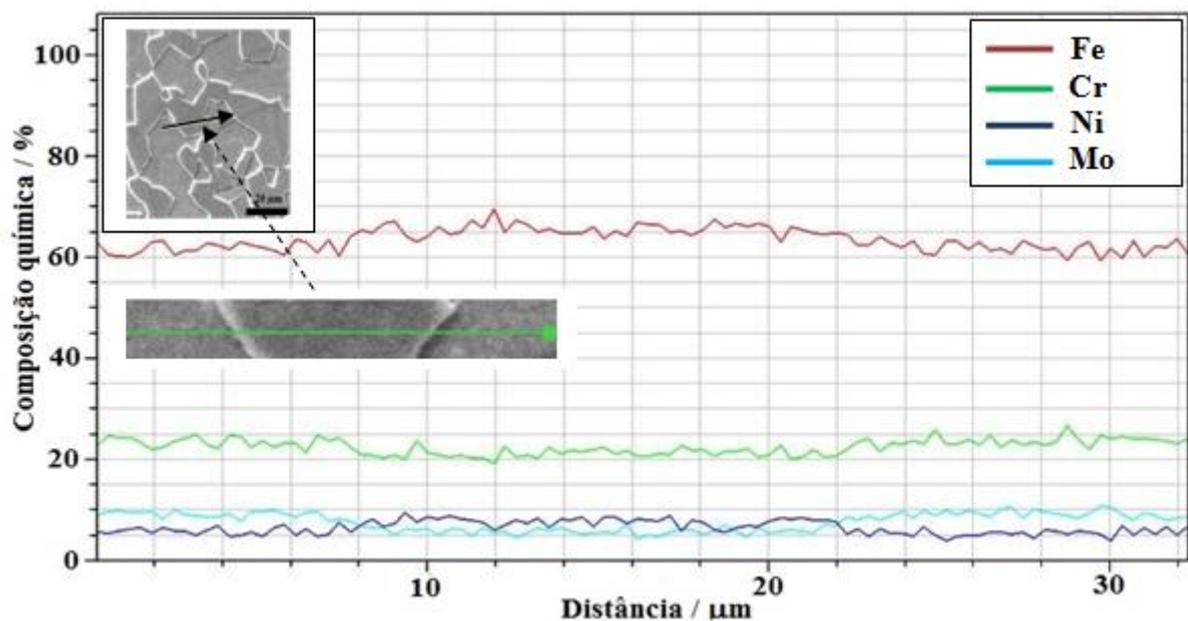
Na Figura 4C encontra-se a micrografia para as amostras tratadas por 60 minutos. Observou-se que as fases secundárias nos limites entre os grãos desapareceram. Esses resultados demonstraram que o tratamento térmico de solubilização por 60 minutos foi suficiente para dissolver as fases intermetálicas. Porém, houve aumento no número de poros, ocorrendo principalmente nos grãos austeníticos. Isso influencia negativamente tanto nas

propriedades mecânicas como também na resistência à corrosão (GARCÍA; MARTÍN; BLANCO, 2012). Além disso, o aumento da porosidade nos grãos austeníticos também justifica a redução do percentual desta fase, como já discutido anteriormente.

De acordo com Datta e Upadhyaya, (2001) e também Moral; Bautista e Velasco, (2009) a porosidade influencia negativamente na resistência à corrosão do material. Segundo os autores, este ainda é um problema que se busca evitar ou diminuir durante o processo de sinterização.

A fim de identificar e quantificar se o que se observou nas imagens de MEV das Figuras 4B e 4C são poros ou precipitação de carbeto ou nitreto, ambos contendo Cromo, uma análise composicional dos principais elementos de liga foi realizada em linha por Energia Dispersiva de raios-X (EDS). Na Figura 5, encontra-se o resultado para amostras não solubilizadas.

Figura 5 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectros de Energia Dispersiva de Raios-X obtidos em linha na superfície da amostra não solubilizada para revelar a composição química dos principais elementos de liga, bem como o percentual dos mesmos

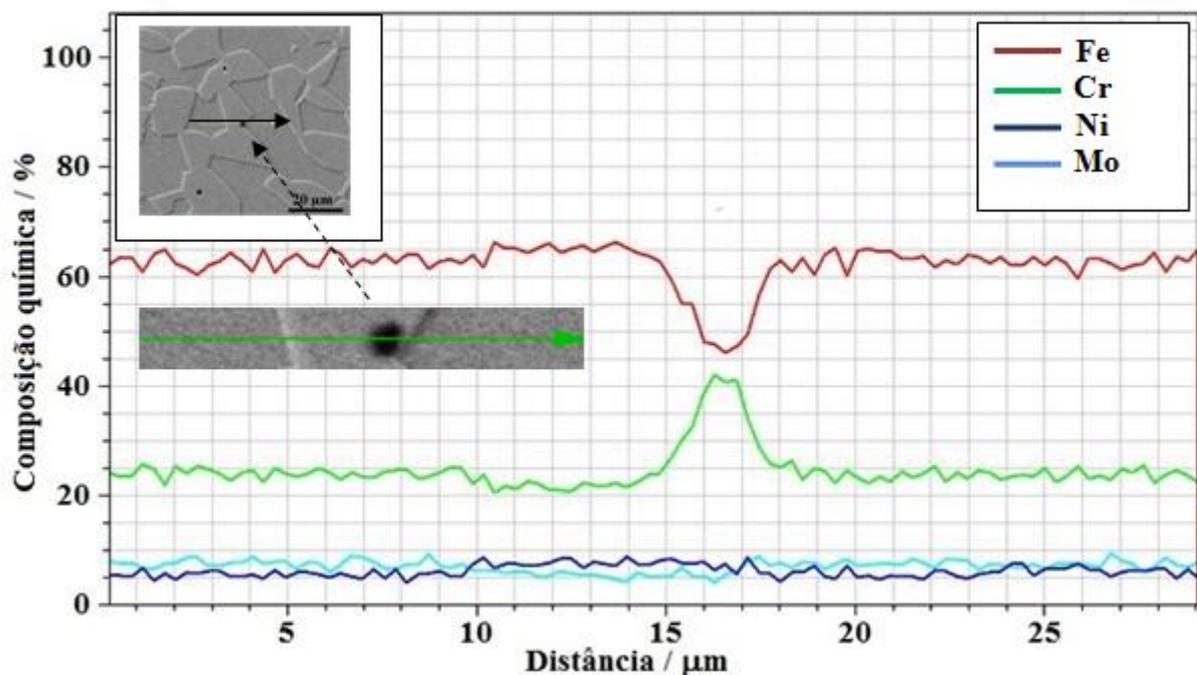


Fonte: O próprio autor

A análise foi iniciada, perpassando pelas fases ferrita e austenita. Observou-se que os espectros do percentual dos elementos Ferro, Cromo, Níquel e Molibdênio permaneceram praticamente constantes. No entanto, observou-se que os conteúdos de Cromo e de Molibdênio são ligeiramente menores na fase austenita, com essa redução sendo acompanhada por leve aumento de Níquel na mesma fase.

A Figura 6 apresenta os espectros em linha de energia dispersiva obtidos para os precipitados na região de limites das fases das amostras solubilizadas por 30 minutos. A análise composicional mostrou que o conteúdo de Cromo aumenta consideravelmente ao passar pelo ponto escuro, enquanto que o conteúdo de Ferro diminuiu. Ao passo que, o percentual de Níquel e Molibdênio não se alterou. Isso é um indicativo de que os precipitados observados na Figura 4B sejam ricos em Cromo, como mencionado por Smuk *et al.*, (2004).

Figura 6 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectros de Energia Dispersiva de Raios-X obtidos em linha na superfície da amostra solubilizada por 30 minutos para revelar a composição química dos principais elementos nos precipitados na região limite ferrita/austenita



Fonte: O próprio autor

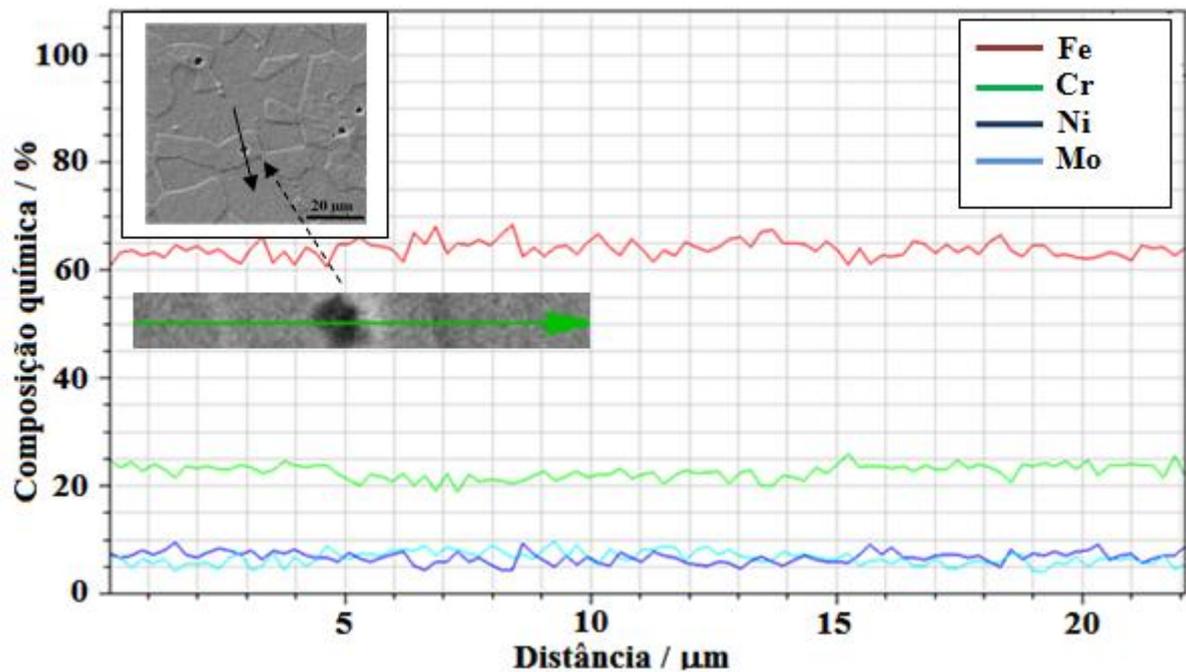
O efeito da temperatura de solubilização em aços inoxidáveis duplex foi estudado por Deng *et al.*, (2010). Os autores utilizaram uma faixa de temperatura de 1000 °C e 1250 °C e observaram precipitações em todas as amostras investigadas. Essa precipitação na interface ferrita/austenita é identificada na literatura como fase sigma, uma fase rica em cromo (J.-O. NILSSON, 1992)

Embora o processo de solubilização seja eficiente na dissolução de possíveis fases secundárias oriundas do processo e fabricação do material, é importante ressaltar que a velocidade de arrefecimento, mesmo em água, não seja suficiente para evitar formação de fases indesejada. Segundo García *et al.*, (2012) a taxa de arrefecimento é um dos fatores que

afeta a microestrutura de aços inoxidáveis duplex.

A análise também foi realizada nas amostras solubilizadas por 60 minutos, nas quais, foi observado maior incidência de poros na estrutura da austenita. Para confirmar, espectros de Energia Dispersiva de Raios-X foram obtidos em linha na superfície da amostra solubilizada por 60 minutos, mais precisamente nos poros dos grãos austeníticos e apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectros de Energia Dispersiva de Raios-X obtidos em linha na superfície da amostra solubilizada por 60 minutos para revelar a composição química dos principais elementos

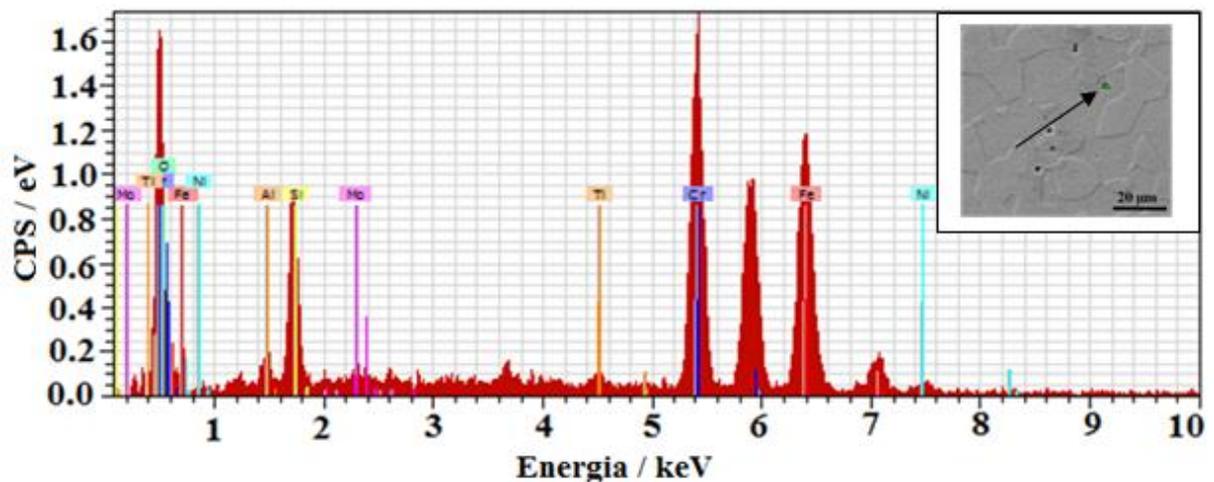


Fonte: O próprio autor

Os espectros de energia dispersiva observados na Figura 7A não apresentaram alterações na composição elementar na região analisada. Desta forma, infere-se que os pontos escuros na fase austenita podem ser interpretados como poros. No trabalho de Santos (2008), inclusões foram observadas no interior dos grãos austeníticos. De acordo com o autor, um elevado percentual na faixa de 19,4% a 32,7% de Oxigênio e de 32% a 36% de Manganês foi detectado nessas inclusões. Com base nessas observações, pode-se dizer que o aumento na incidência de poros pode ter sido causado pela dissolução das mesmas durante o processo de tratamento térmico. Além disso, precipitados na estrutura da ferrita foram constatados. A fim de observar a composição química desses precipitados, realizaram-se medidas de Energia

Dispersiva de Raios-X pontual. A Figura 8 apresenta os resultados.

Figura 8 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectros de Energia Dispersiva de Raios-X obtidos nos precipitados dos grãos ferríticos da superfície da amostra solubilizada por 60 minutos para revelar a composição química dos principais elementos



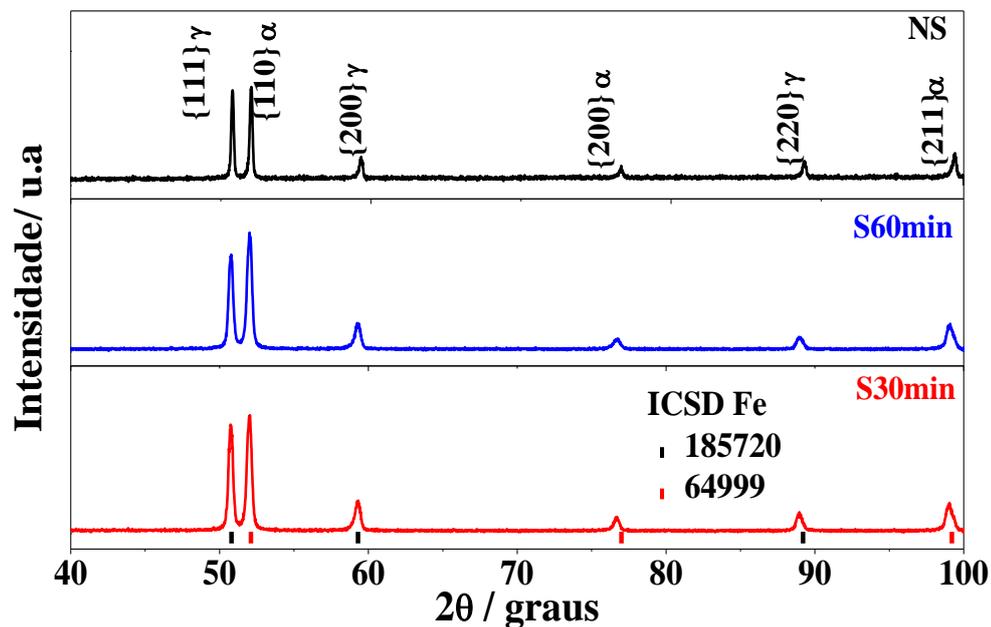
Fonte: O próprio autor

Os resultados apresentaram um pico predominante na faixa característica do Cromo em aproximadamente 5,5 keV seguida dos picos característicos do Silício e Oxigênio em 1,8 keV e 0,5 keV respectivamente.

De acordo com esse resultado, os pontos escuros observados na fase ferrita, diferentemente do observados na fase austenita, são ricos em Cromo. Micrografias semelhantes foram obtidas por Deng *et al.*, (2010) após tratamento térmico acima de 1100 °C e arrefecidas em água. Os autores caracterizaram esses precipitados como nitreto de Cromo, Cr₂N. De acordo com os mesmos, nitretos de cromo começaram a nuclear no interior dos grãos ferríticos devido a uma saturação de Nitrogênio nesta fase.

Para investigar a estrutura cristalina do material, medidas de DRX foram realizadas nas amostras NS, S30min e S60min. Os resultados podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 – Difratogramas de raios-X para amostras NS, S30min e S60min



Fonte: O próprio autor

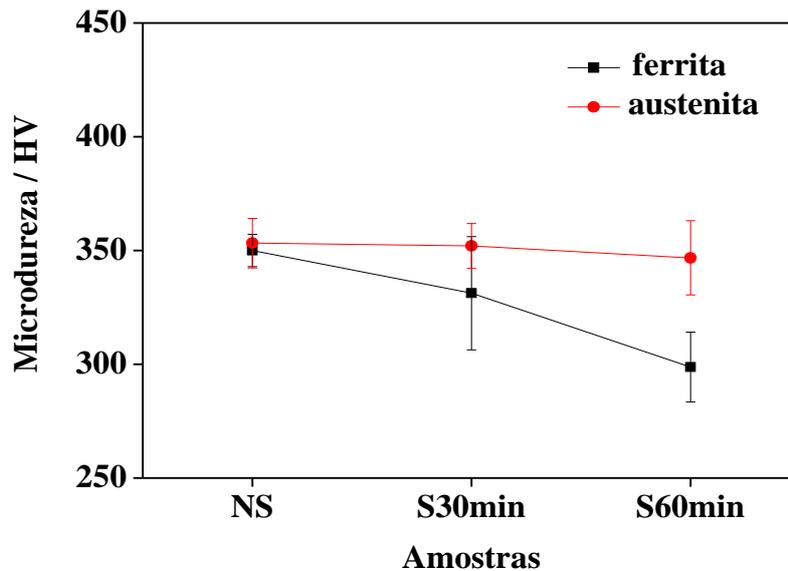
Os difratogramas identificaram os padrões de difração característicos da fase α correspondentes aos seguintes planos de difração $\{110\}$, $\{200\}$ e $\{211\}$ e da fase γ correspondente aos planos de difração $\{111\}$, $\{200\}$ e $\{220\}$ (CULLITY, 2001; JAVANBAKHT; SALAHINEJAD; HADIANFARD, 2016), como confirmado pelas fichas catalográficas do banco dados *ICSD database* para o Fe- α número 64999 e para o Fe- γ 185720.

A análise de raios-X confirma a estrutura duplex do material, constituído pelas fases austenita e ferrita. Observou-se que os picos característicos da fase ferrita correspondente ao plano de difração $\{110\}$ e da fase austenita correspondente ao plano $\{111\}$ foram semelhantes nas amostras NS. Com o tratamento térmico de solubilização por 30 minutos, o difratograma detectou um aumento em ambos os picos, no entanto, observou-se um incremento na fase ferrita. No difratograma para amostras solubilizadas por 60 minutos, a discrepância entre as fases foi ainda maior. Desta forma, os resultados de análise de raios-X para a microestrutura são concordantes com os percentuais volumétricos apresentados na Figura 4. Como discutido anteriormente, essas alterações estão relacionadas com a difusão de elemento estabilizante entre as fases. A porosidade também é outro fator que pode influenciar no percentual de área da fase.

Alterações na dureza dos grãos férricos e austeníticos foram investigadas por meio

de medidas de microdureza. As medidas foram feitas em quatro pontos de cada fase das amostras NS, S30min e S60min, aplicando uma força de 490,3 mN. Os resultados estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Medidas de microdureza Vickers para as amostras NS, S30min e S60min



Fonte: O próprio autor

De acordo com a Figura 10, as fases ferrita e austenita da amostra NS apresentaram dureza de 350 HV. Com o tempo de solubilização de 30 minutos, amostras S30min, a dureza da fase ferrita diminuiu para aproximadamente 330 HV, ao passo que a fase austenita praticamente não apresentou alteração. Após 60 minutos, amostras S60min, a dureza da fase ferrita diminuiu para 300 HV. Enquanto que a fase austenita essa redução foi menor, chegando a 347 HV. Segundo Tseng, *et al.*, (2003) a dureza das fases está diretamente relacionada com o conteúdo de Nitrogênio presente nas mesmas. Isso poderia sugerir que o processo de solubilização promoveu migração desse elemento da fase ferrita para a fase austenita. No entanto, devido à diminuição da dureza da fase austenita na amostra S60min, a acentuada redução da dureza da fase ferrita, ao passar da amostra NS para S60min, pode estar relacionada com a ocorrência de Cr_2N , durante o processo de solubilização, como apresentado por Deng *et al.*, (2010). A precipitação de Cr_2N no interior dos grãos ferríticos contribui para o empobrecimento de Nitrogênio nesta fase, justificando os resultados da microdureza.

4.2 Ensaio Eletroquímicos

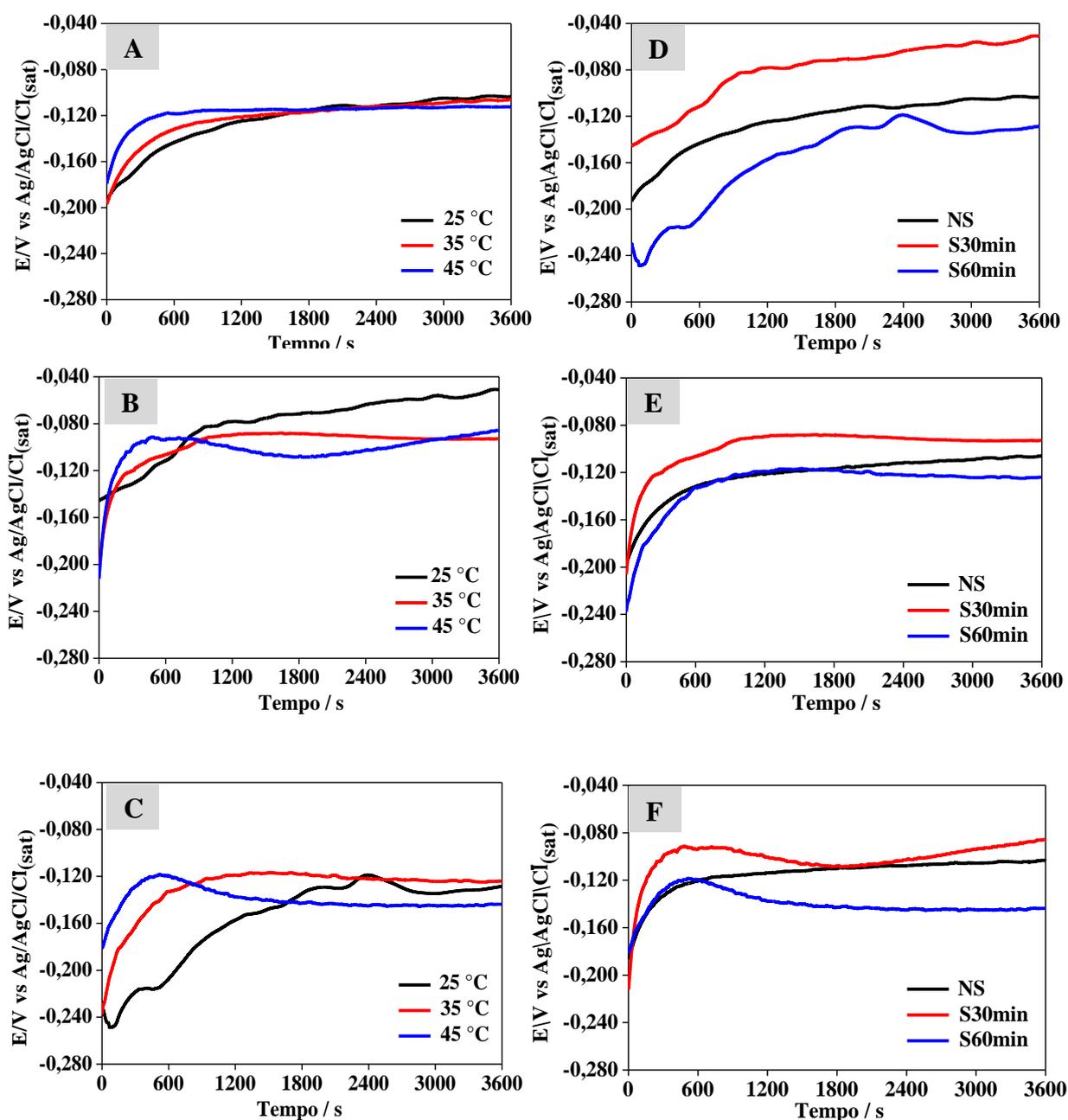
4.2.1 Potencial de Circuito Aberto

O acompanhamento desse potencial com o tempo em relação a um eletrodo de referência é denominado de Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}). (JEGDIĆ; DRAŽIĆ; POPIĆ, 2008; STEFANONI; ANGST; ELSENER, 2015)

Os potenciais de circuito aberto refletem os resultados das reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo e na interface da solução. Portanto, o monitoramento das mudanças do potencial de circuito aberto com tempo de imersão pode ser empregado para estudar os processos eletroquímicos (KOZUH *et al.*, 2016).

As Figuras 11A, 11B e 11C apresentam os resultados de E_{ca} para amostras NS, S30min e S60min respectivamente, realizados nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C. Todas as amostras atingiram valores mais nobres com tempo de imersão de 1800 segundos. Após esse tempo, variações significativas nos valores de E_{ca} não foram observadas. Observou-se que os valores finais de E_{ca} das amostras NS foram muito próximos, - 0,103V a 25 °C, - 0,105V a 35 °C e -0,112V a 45 °C, indicando que não houve influência da temperatura. Nas amostras S30min, os valores foram menos negativos em relação as amostras NS, - 0,051 a 25 °C, -0,093 V a 35 °C e -0,086 V a 45 °C. Ao passo que, as S60min apresentaram valores mais negativos em relação as amostras NS, -0,128 V a 25 °C, -0,124 V a 35 °C e -0,144 V a 45 °C. As discrepâncias observadas nos valores de E_{ca} nos três tipos de amostras podem ser atribuídas ao processo de solubilização, no qual, as amostras foram submetidas. Além disso, notou-se que o aumento da temperatura afetou velocidade de formação do filme de passivação. Isso contribuiu para o alcance mais rápido do potencial de estabilização. Na temperatura de 25 °C, a variação de E_{ca} diminuiu gradativamente com o tempo, devido à lenta formação de óxidos nas superfícies da liga (TSAI; CHEN, 2007; KOZUH *et al.*, 2016). Diferentemente, a 35 °C e a 45 °C, a formação dessas espécies foi mais rápida, contribuindo para a estabilização do filme em menor tempo.

Figura 11 – Curvas de potencial de circuito aberto em meio de NaCl 1 mol dm⁻³. (A) amostras NS, (B) amostras S30min, (C) amostras S60min e medidas realizadas a (D) 25 °C, (E) 35 °C e (F) 45°C



Fonte: O próprio autor

A Figura 11D apresenta o comportamento das curvas de potencial de circuito aberto para as amostras NS, S30min e S60min obtidas a 25 °C. As Figuras 11E e 11F apresentam as curvas de potencial de circuito aberto obtidas a 35 °C e a 45 °C respectivamente. Nesses gráficos pode-se observar o efeito do tratamento térmico de

solubilização nos valores de E_{ca} . Nas três temperaturas estudadas observou-se que as amostras S30min alcançaram potenciais mais nobres, ao passo que, as amostras S60min apresentaram os menores valores de E_{ca} , demonstrando que o tratamento térmico de solubilização por 30 minuto foi benéfico ao material. Porém, a solubilização por um tempo 60 minutos demonstrou ser prejudicial.

A Tabela 3 apresenta os valores de E_{ca} para todos os ensaios nas temperaturas e condições estudadas.

Tabela 3 – Valores de E_{ca} obtidos a partir das curvas de potencial de circuito aberto apresentadas na Figura 11

	25 °C	35 °C	45 °C
	E_{ca}/ V	E_{ca}/ V	E_{ca}/ V
NS	-0,103	-0,105	-0,112
S30min	- 0,051	- 0,093	- 0,086
S60min	- 0,128	- 0,124	-0,144

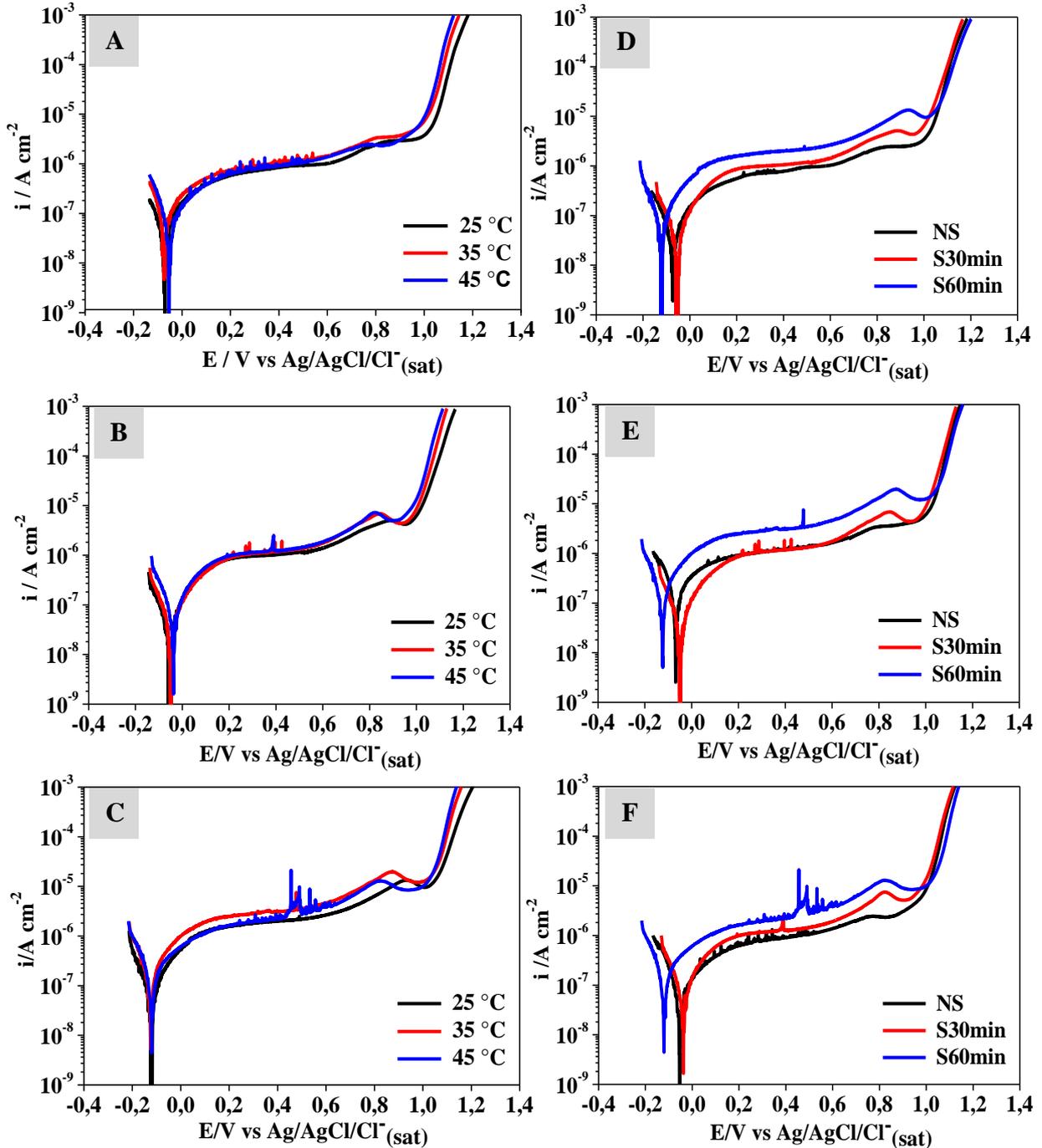
Fonte: O próprio autor

Analisando os valores em colunas na Tabela 3 notou-se que em todas as temperaturas os valores E_{ca} para as amostras S30min foram significativamente maiores. A maior diferença foi constatada a 25 °C, passando de -0,103 V nas amostras NS para - 0,051 V na amostras S30min, voltando para - 0,128 V para as amostras S60min. De acordo com Deng *et al.*, (2010) e Naghizadeh e Moayed, (2015), essas diferenças podem ser causadas por alterações nas superfícies das amostras provenientes das modificações nos grãos das fases ferrita e austenita.

4.2.2 Polarização Potenciodinâmica Linear

A resistência à corrosão foi investigada por meio da técnica de polarização potenciodinâmica linear. Os ensaios foram realizados após o tempo de imersão de 1 hora em potencial de circuito aberto, seguida de uma varredura entre -100 mV a 1200 mV em relação ao E_{ca} a uma velocidade de varredura de $0,33 \text{ mVs}^{-1}$. Os resultados estão apresentados na Figura12.

Figura 12 – Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 1 mol dm⁻³ (A) amostras NS, (B) amostras S30min, (C) amostras S60min e medidas realizadas a (D) 25 °C, (E) 35 °C e (F) 45 °C



Fonte: O próprio autor

A partir das curvas da Figura 12 analisou-se os parâmetros eletroquímicos de resistência à corrosão, potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de quebra da passivação (E_{qp}) e densidade de corrente de passivação (i_{pass}). A Tabela 4 apresenta os valores extraídos das curvas de polarização da Figura 12.

Tabela 4 – Valores de potenciais e de densidade de corrente de passivação obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica linear para as amostras NS, S30min e a 25 °C, 35 °C e 45 °C

T (°C)	NS			S30min			S60min		
	E_{corr} mV	E_{qp} mV	i_{pass} $\mu A cm^{-2}$	E_{corr} mV	E_{qp} mV	i_{pass} $\mu A cm^{-2}$	E_{corr} mV	E_{qp} mV	i_{pass} $\mu A cm^{-2}$
25	-71	1000	0,408	-49	1010	0,461	-122	1028	1,016
35	-57	1010	0,573	-47	985	0,675	-129	1026	1,480
45	-54	987	0,408	-39	967	0,725	-118	1037	1,038

Fonte: O próprio autor

As Figuras 12A, 12B e 12C apresentam o comportamento das curvas de polarização com a variação da temperatura para amostras NS, S30min e S60min, respectivamente. Observou-se que o aumento da temperatura de 25 °C para 45 °C não afetou significativamente os valores de E_{corr} nos três tipos de amostras, como pode ser observado nas colunas dos valores de E_{corr} na Tabela 4. No entanto, ao comparar amostras não solubilizadas com amostras solubilizadas, em uma mesma temperatura, observou-se que houve deslocamento nos valores de E_{corr} . A 25 °C, os valores passaram de -71 mV nas amostras NS para -49 mV nas amostras S30min, e voltando para valores mais negativos, -122 mV, nas amostras S60min. Esse mesmo efeito pode ser observado na temperatura de 35 °C e de 45 °C. A representação gráfica desse efeito foi reorganizada na Figura 12D, que apresenta as curvas para as amostras NS, S30min e S60min obtidas a 25 °C. Da mesma forma, na Figura 12E, estão as curvas realizadas a 35 °C e, na Figura 12F, as curvas a 45 °C. Esses resultados indicaram que as amostras S30min apresentaram melhor comportamento quanto a resistência à corrosão em todas as temperaturas.

Os pesquisadores Chan e Tjong, (2014) demonstraram que o potencial de quebra da passivação para aços inoxidáveis duplex convencionais com 22% de Cromo na condição de como solubilizado e em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³ foi aproximadamente 1050 mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Segundo os autores, o valor do potencial de quebra da passivação para o aço duplex convencional, na referida condição, praticamente não se alterou quando a temperatura passou de 25 °C para 45 °C. Os resultados foram semelhantes aos obtidos para o aço inoxidável duplex sinterizado com aproximadamente 20 % de Cromo,

para amostras não solubilizadas e solubilizadas no mesmo intervalo de temperatura, onde o potencial foi próximo de 1000 mV em todas as medidas.

De acordo com Deng *et al.*, (2010) as propriedades dos aços inoxidáveis duplex são fortemente influenciadas por processos térmicos que influenciam na microestrutura e na composição de cada fase. Liu *et al.*, (2015) identificaram mudanças na microestrutura de aços duplex após tratamentos térmicos e aparecimento de fases secundárias na fronteira ferrita/austenita que podem justificar o comportamento das curvas de polarização.

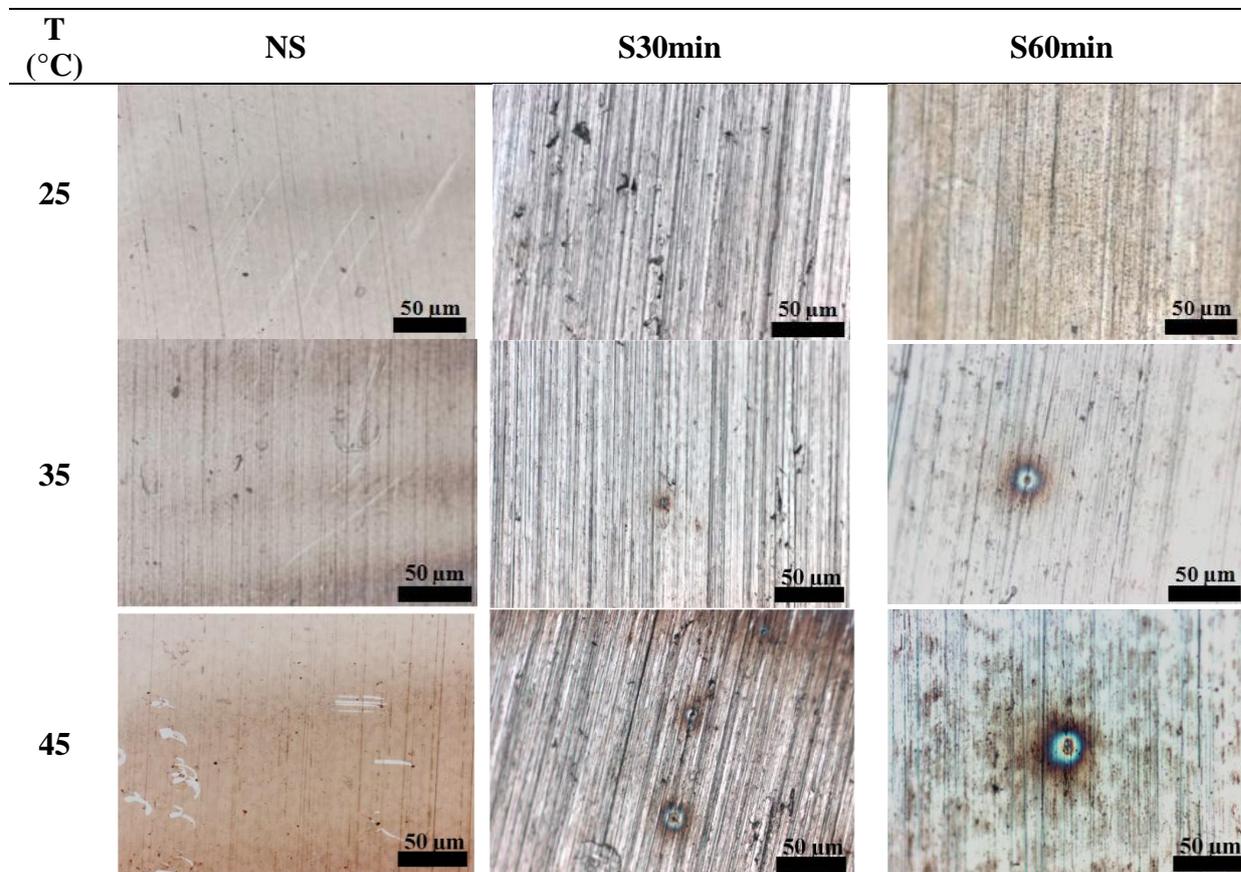
Os valores de densidade de corrente de passivação fornecem informações acerca da resistência do filme de passivação ao meio corrosivo (ZHENG; ZHENG, 2016). Como pode ser observado na Tabela 3, os valores de i_{pass} aumentaram com o processo de solubilização, passando de $0,573 \mu\text{A cm}^{-2}$ nas amostras NS para $0,675 \mu\text{A cm}^{-2}$ nas amostras S30min, chegando a $1,480 \mu\text{A cm}^{-2}$ nas amostras S60min. Esse efeito foi observado nas três temperaturas investigadas.

A partir da Tabela 4 foi possível constatar que o aumento da temperatura de 25°C para 45°C promoveu um aumento nos valores de i_{pass} . De acordo com Zheng (2016), um aumento no valor de i_{pass} indica menor qualidade do filme de passivação, o que pode contribuir para a ocorrência de pite metaestável. Pites metaestáveis são pequenos orifícios que se formam devido à quebra do filme de passivação na presença de um meio agressivo ao metal, como íons cloretos, crescem e em seguida voltam a ser repassivados, e são normalmente caracterizados pela ocorrência de transientes de densidade de corrente abaixo do potencial de quebra da passivação (TIAN *et al.*, 2014). Isso justifica a ocorrência dos picos de densidade de corrente que apareceram na região passiva no intervalo de potenciais de 0,1 V a 0,6 V. Esses picos podem estar relacionados à quebra do filme de passivação e consequente dissolução do material, ocasionando a ocorrência de pites metaestáveis (BASTOS *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2015).

Após os ensaios de polarização potenciodinâmica linear, as amostras foram analisadas por microscopia óptica para verificação de alterações na superfície. As imagens obtidas estão apresentadas na Tabela 5.

As micrografias das amostras NS não apresentaram tendência à formação de pite, pois não foi observada ocorrência de pite metaestável nas superfícies das amostras nas temperaturas de 25°C , 35°C e 45°C , demonstrando maior estabilidade do filme passivo. Isso está de acordo com seus respectivos valores de densidade de corrente de passivação, os quais são os menores, $0,408 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 25°C , $0,573 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 35°C e $0,408 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 45°C , como visto na Tabela 4.

Tabela 5 – Imagens de microscopia óptica para as amostras NS, S30min e S60min obtidas após os ensaios de polarização potenciodinâmica linear realizadas em meio de NaCl 1 mol dm⁻³ a 25 °C, 35 °C e 45 °C



Fonte: O próprio autor

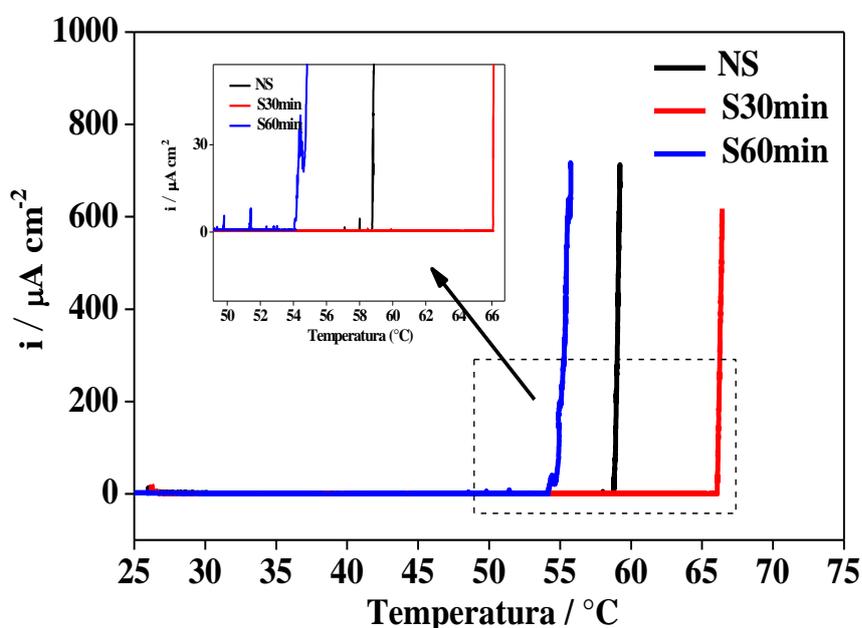
Já as amostras S30min e S60min apresentaram sinais de pites metaestáveis a partir de 35 °C, sendo mais acentuados nas medidas a 45 °C. Essas micrografias estão relacionadas com valores elevados de i_{pass} , 0,725 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para amostras S30min, e 1,038 $\mu\text{A cm}^{-2}$ nas medidas a 45 °C. Esses valores indicam que o filme de passivação nessa temperatura está mais suscetível à ruptura. Isso justifica o aparecimento de pites metaestáveis observados nas micrografias. Tian *et al.*, (2014) e Wang; Cheng; Li, (2016) obtiveram imagens com morfologias semelhantes às da Tabela 5 para aços inoxidáveis em meio de NaCl. E, de acordo com Wang; Cheng; Li, (2016) a ocorrência de pites metaestável ou pite cresce com o aumento da temperatura para uma mesma concentração de NaCl. Para esses autores, o efeito da temperatura é considerada importante nesse tipo de corrosão em razão de promover um aumento nas constantes das reações eletroquímicas. Além disso, os autores Dong *et al.*, (2011) concluíram que a temperatura contribui para uma maior adsorção dos íon cloretos na

superfície do eletrodo passivo, que facilita a quebra do filme de passivação.

4.2.3 Temperatura Crítica de Pite

Os ensaios de Temperatura Crítica de Pite (TCP) são muito utilizados na classificação de materiais quanto à resistência à corrosão por pite, pois determina um valor de TCP, que abaixo do qual, não ocorre pites estáveis (MOAYED; LAYCOCK; NEWMAN, 2003). A TCP consiste na temperatura na qual a densidade de corrente aumenta bruscamente até alcançar $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, que caracteriza o início da formação do pite estável (EBRAHIMI et al., 2012). Nesse trabalho realizou-se experimentos de TCP para as amostras NS, S30min e S60min em meio de NaCl 1 mol dm^{-3} de acordo com a norma ASTM G-150-13. Após um minuto de imersão, a temperatura foi aumentada gradualmente $1 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto. A corrente foi monitorada pelo computador, contendo o software NOVA versão 1.11.2. Em cada ensaio, após a corrente atingir $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, aguardou-se um minuto e em seguida interrompeu-se a medida. Os resultados estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Curvas de Temperatura Crítica de Pite para as amostras NS, S30min e S60min obtidas em meio de NaCl 1 mol dm^{-3}



Fonte: O próprio autor

Observou-se no inicial do aquecimento uma densidade de corrente próxima de zero para todas as amostras, indicando que o material foi bem protegido pelo filme de

passivação. Esse comportamento se manteve com o aumento da temperatura até próximo dos valores de TCP, onde pequenos picos de densidade de corrente foram registrados, principalmente nas amostras NS e S60min, como podem ser observados na inserção das regiões próximas da TCP. Esses picos correspondem ao processo de quebra da passivação seguida de uma repassivação, ocasionando pites metaestáveis (MOAYED; NEWMAN, 2006).

Os resultados revelaram uma temperatura crítica de pite de 58,9 °C para as amostras NS. Com o tratamento de solubilização por 30 minutos, esse valor aumentou para 66,2 °C, confirmando uma maior capacidade de proteção para essa condição, já demonstrada pelos ensaios de polarização. No entanto, ao aumentar o tempo de solubilização para 60 minutos, o valor de TCP diminuiu para 54,8 °C. Essa redução está relacionada a presença de fases indesejadas nos grãos ou nos contornos de grão ocasionadas pelo processo de solubilização que favorecem a iniciação do pite (DENG *et al.*, 2010; NAGHIZADEH E MOAYED, 2015).

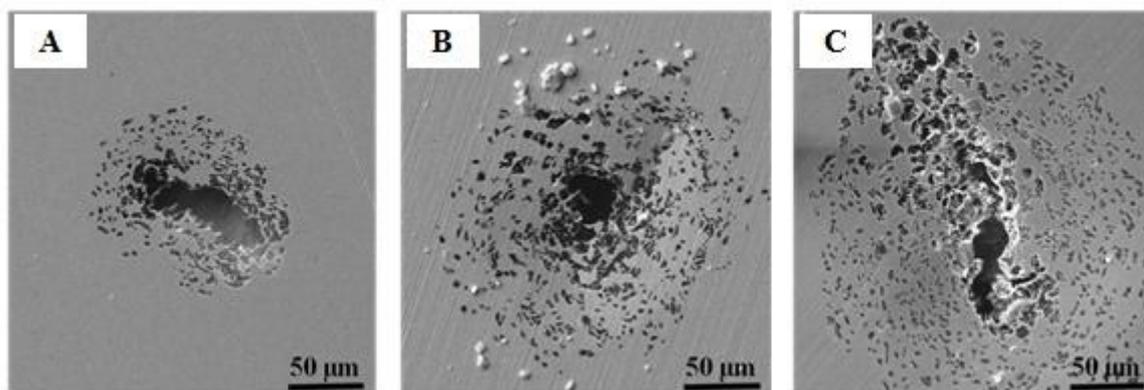
De acordo com (He *et al.*, 2016), quando o valor de TCP é máximo, os íons cloretos da solução que estão adsorvidos na superfície do filme prejudicam a integridade da camada de proteção, dando início à formação do pite e a densidade de corrente passa aumentar consideravelmente.

Para Saadi *et al.*, (2016) a iniciação e crescimento de pites quase sempre ocorre em alguma heterogeneidade química ou física na superfície, como região limite entre os grãos, fases intermetálicas e inclusões. Isso sugere uma diminuição de defeitos nos grãos da amostra S30min, justificando o seu valor maior de TCP, uma vez que o tratamento térmico objetiva a dissolução total ou parcial de precipitados que contenha elementos que ajudam na estabilização das fases.

No entanto, após 60 minutos de tratamento térmico, o valor de TCP diminuiu consideravelmente. Segundo Linton *et al.*, (2004) uma diminuição na Temperatura Crítica de Pite pode ocorrer se o material apresentar precipitações de Cr₂N. Essa informação está de acordo com os espectros de EDX para amostras S60min, vistos na Figura 7B, onde foram constatadas possíveis precipitações de Cr₂N no interior dos grãos ferríticos, que pode justificar a diminuição no valor de TCP.

As superfícies das amostras foram analisadas por MEV após os ensaios de TCP. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 14.

Figura 14 – Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura após os ensaios de TCP em meio de NaCl 1 mol dm⁻³ (A) NS, (B) S30min e (C) S60min



Fonte: O próprio autor

Observou-se pites com morfologia típica de poço em todas as imagens vistas nas Figuras 14A, 14B e 14C. A ocorrência de pites implicou em rompimento da camada de passivação por íons cloretos e justificam o aumento da densidade de corrente observado na Figura 13.

Os mecanismos pelos quais ocorrem esse ataque têm sido proposto por Soltis, (2015). De acordo com autor, os três mecanismos principais são: adsorção, penetração e quebra do filme. A adsorção de íons cloretos na superfície do óxido de passivação desloca o oxigênio, promovendo o aumento de cátions metálicos, proveniente do óxido de passivação, para o eletrólito, iniciando o desmanche da camada de óxido e submetendo a superfície metálica em contato com a solução e o início da dissolução localizada intensa. Esse mecanismo também foi citado por He *et al.*, (2016). O mecanismo de penetração envolve a transferência de ânions através da película de óxido, que pode ocorrer devido ao seu pequeno diâmetro, penetrando rapidamente na malha de óxido até a superfície metálica, onde eles começam sua ação específica.

4.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A análise dos processos de corrosão por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica vem sendo largamente usada para caracterizar superfície de materiais por ser um a técnica mais precisa em relação às demais técnicas eletroquímicas. Para esse trabalho, os ensaios de impedância foram realizados na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz e uma amplitude de 10 mHz. Os dados foram obtidos em meio de NaCl 1 mol dm⁻³ e no potencial de circuito aberto. Realizou-se os ensaios com as amostras NS, S30min e S60min nas

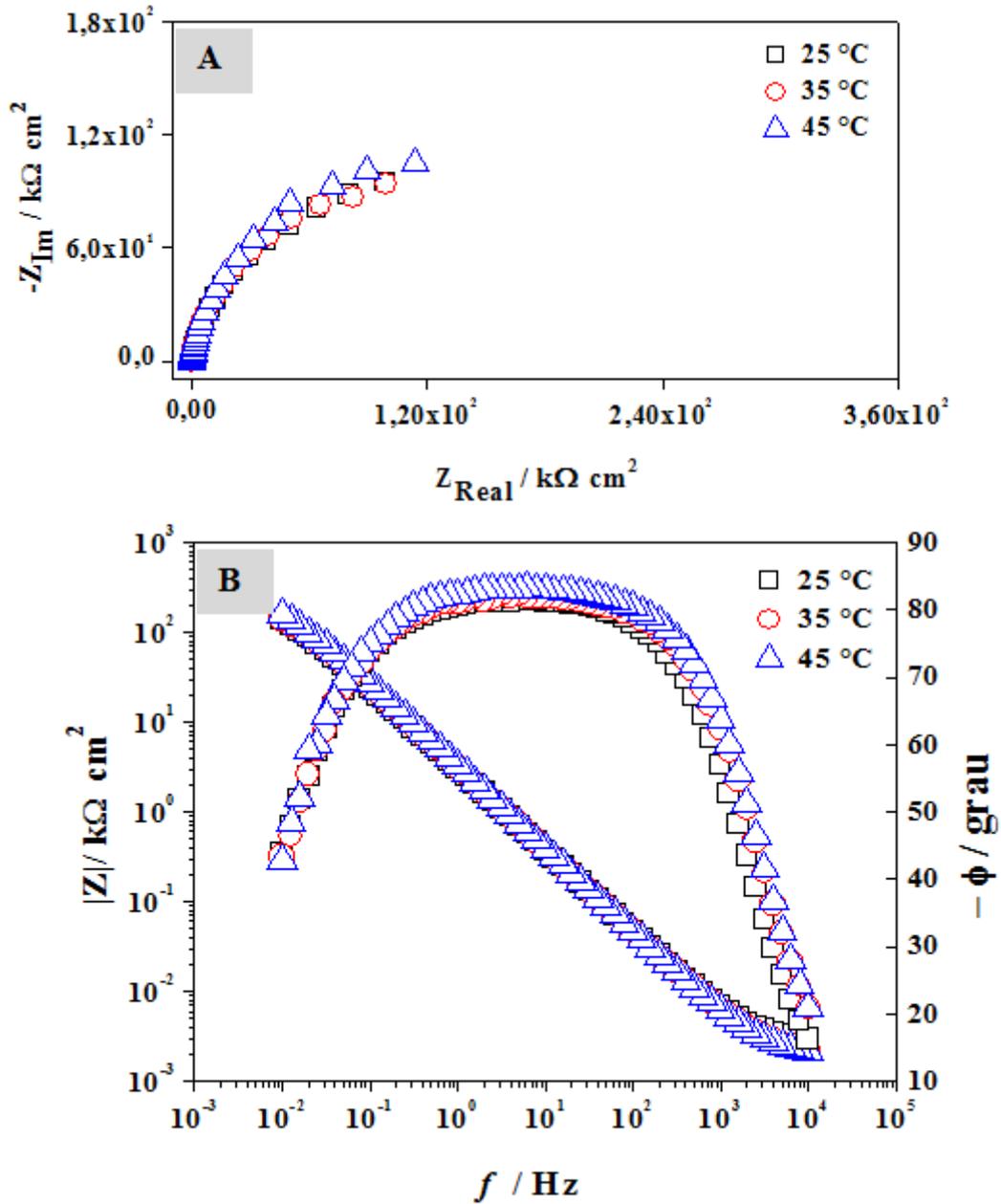
temperaturas de 25°C, 35 °C e 45 °C. Os aços inoxidáveis de alta resistência, como os da família duplex, apresentam um semi-arco capacitivo no diagrama de Nyquist e um valor constante do ângulo de fase em frequências intermediárias no diagrama de Bode (BRYTAN; NIAGAJ; REIMAN, 2015; LEIVA *et al.*, 2015).

A partir do diagrama de Nyquist é possível obter informações sobre a resistência à polarização na interface metal/solução. Essa informação corresponde a interseção da extrapolação do semi-arco capacitivo com o eixo das abscissas. Desta forma, arcos capacitivos menores levam a menores valores da resistência à polarização, ao passo que arcos com diâmetros maiores correspondem a resistências maiores. No caso de aços inoxidáveis, que apresentam um semi-arco, a resistência à transferência de carga pode ser avaliada por meio do diâmetro do semi-arco. Essa resistência indica a capacidade do filme de passivação em proteger a superfície metálica, em virtude deste se colocar entre o metal e a solução agressiva (BRYTAN; NIAGAJ; REIMAN, 2015).

Os diagramas de Bode são úteis para analisar o comportamento tanto da impedância como do ângulo de fase na faixa de frequência estudada. A partir desses diagramas é possível confirmar as informações de resistência à corrosão observadas no diagrama Nyquist (WALTER, 1986).

A Figura 15 apresenta os resultados de EIE para as amostras NS a 25 °C, 35 °C e 45 °C em meio de NaCl 1 mol dm⁻³. Os diagramas de Nyquist, Figura 15A, não apresentaram mudanças significativas com a variação da temperatura de 25 °C para 35 °C e para 45 °C, onde os semi-arcos capacitivos foram semelhantes, indicando que a resistência à corrosão do material não solubilizado não foi afetado pela temperatura. Na Figura 15B, estão apresentados os diagramas de Bode. A tendência constante do módulo da impedância na região de alta frequência está relacionada com a resistência da solução (LI *et al.*, 2015), seguida de um comportamento linear em frequências intermediárias até alcançar a região de alta frequência, onde representa a resistência à transferência de carga, também denominada de resistência a polarização (Rp) (LI *et al.*, 2015). Em conformidade com o diagrama Nyquist, o módulo da impedância em baixas frequências se manteve constante com o aumento da temperatura, indicando que as características protetoras do filme de passivação não apresentaram alterações no intervalo de temperatura estudado. O ângulo de fase atinge um valor máximo em aproximadamente 85°, permanecendo constante em um intervalo de frequências intermediárias, de 10⁰ a 10², que, segundo os autores Brytan; Niagaj; Reiman (2015), pode ser atribuído a camada de passivação e estabilização da dupla camada elétrica que se equipara a um capacitor ideal.

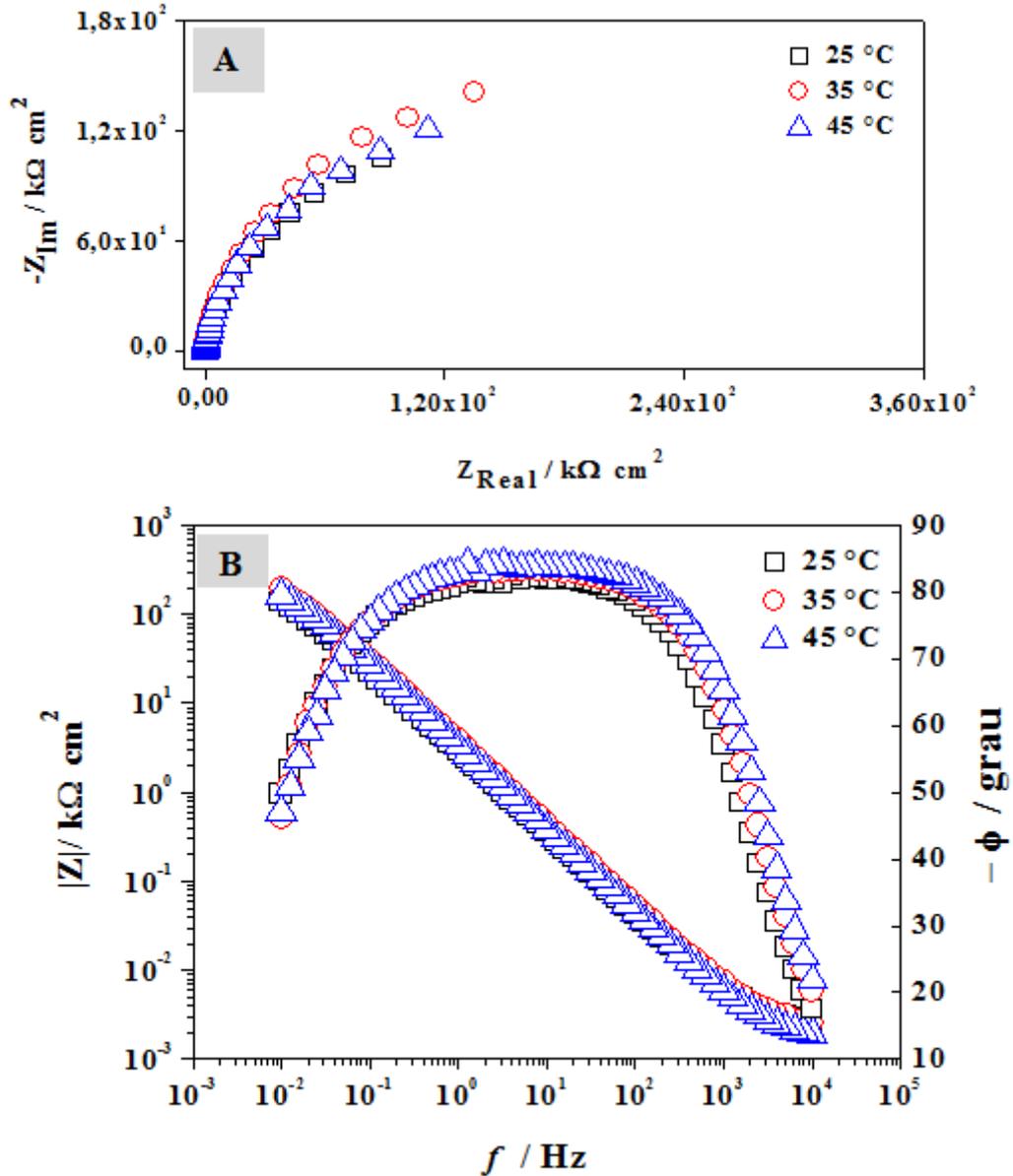
Figura 15 – Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm⁻³ para amostras NS nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas de Bode



Fonte: O próprio autor

A Figura 16 apresenta os resultados de EIE para as amostras solubilizadas por 30 minutos em meio de NaCl 1 mol dm⁻³.

Figura 16 – Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm^{-3} para amostras S30min nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas de Bode



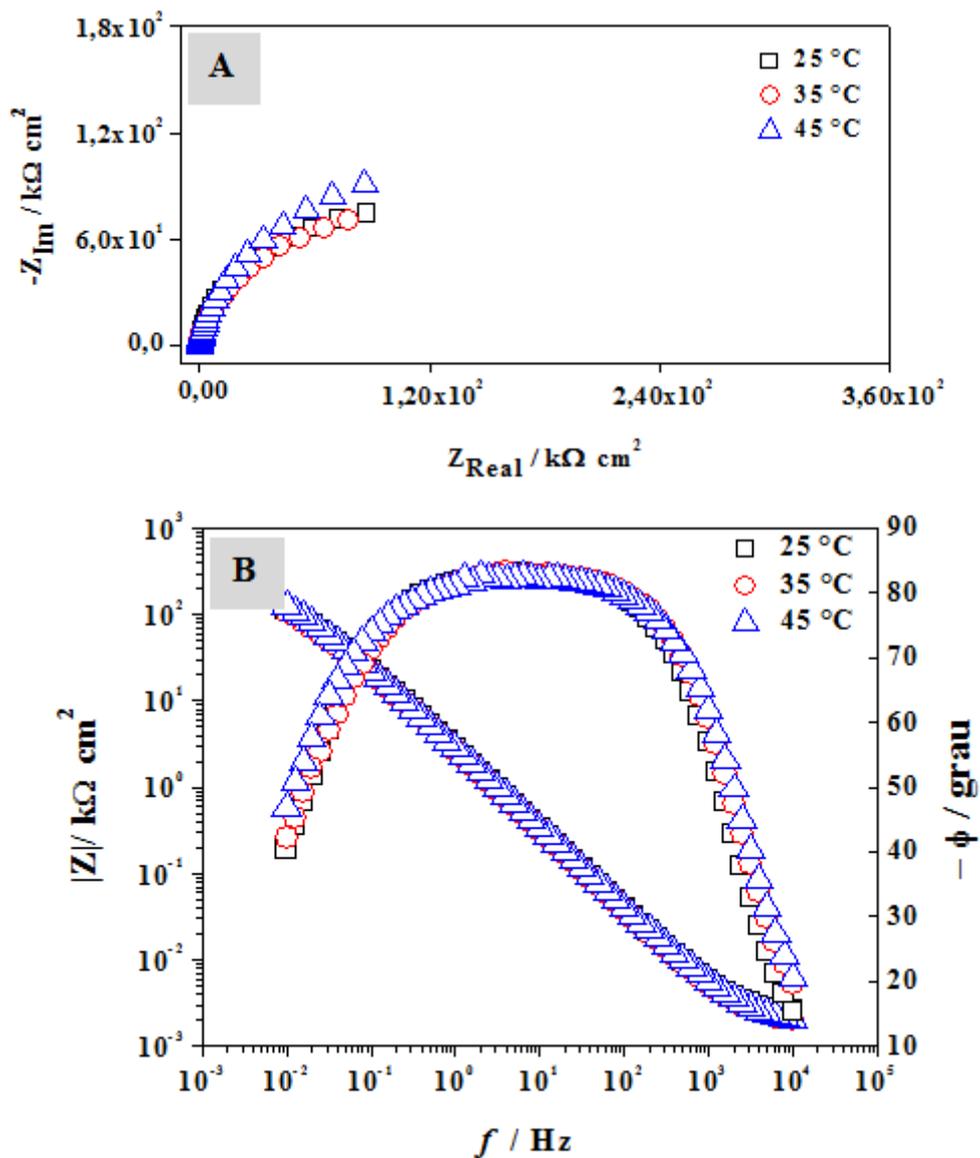
Fonte: O próprio autor

Os diagramas de Nyquist vistos na Figura 16A apresentaram um semi-arco mais capacitivo na temperatura de 35 °C, ao passo que, na temperatura de 25 °C e 45 °C, os semi-arcs foram similares. Isso poderia indicar um ganho na resistência à transferência de carga na temperatura de 35 °C. Porém, na Figura 16B, pelos diagramas de Bode não se pode observar alterações no módulo da impedância em baixas frequências. Além disso, o ângulo de fase máximo de 85 °C também se manteve constante em frequência intermediária entre 10^0 Hz e 10^2 Hz. Em baixas frequência, de 10^0 Hz a 10^{-2} o comportamento do ângulo de fase também

foi similar nas três temperaturas, o que indica não haver alteração na natureza resistiva do material quando se avalia, nesse caso, o efeito da temperatura. Desta forma, a diferença nos arcos capacitivos observada na Figura 16A pode ser decorrente de alguma dispersão durante a medida (CARDOSO; AMARAL; MARTINI, 2008).

O efeito da temperatura na resistência à corrosão para as amostras solubilizadas por 60 minutos também foi investigada por EIE em meio de NaCl 1 mol dm⁻³. A Figura 17 apresenta os resultados dessa análise.

Figura 17 – Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm⁻³ para amostras S60min na temperatura de 25 °C, 35 °C e 45 °C (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas Bode



Os semi-arcos capacitivos observados nos diagramas de Nyquist, vistos na Figura 17A, apresentaram semi-arcos capacitivos menores em relação aos resultados para as amostras NS e S30min. Esse comportamento pode indicar uma diminuição da resistência à transferência de carga para o material submetido a tratamento térmico de solubilização por 60 minutos. Mas, novamente, verificou-se que nas três temperaturas, 25 °C, 35 °C e 45 °C, os semi-arcos foram semelhantes, indicando que esse intervalo de temperatura não afeta a resistência do material nas condições estudadas.

A fim de observar a influência do tratamento térmico de solubilização na resistência à corrosão em meio de NaCl 1 mol dm⁻³, diagramas de Nyquist e de Bode foram construídos, comparando amostras NS, S30min e S60min em cada temperatura, 25 °C, 35 °C e 45 °C. A Figura 18 apresenta esse comparativo na temperatura de 25 °C.

As amostras S30min apresentaram semi-arcos capacitivos maior em relação as amostras NS, indicando uma natureza resistiva mais eficiente do filme de proteção, que, de acordo com Hernández-Espejel *et al.*, (2010), podem estar relacionadas com a espessura ou porosidade na superfície da camada de passivação.

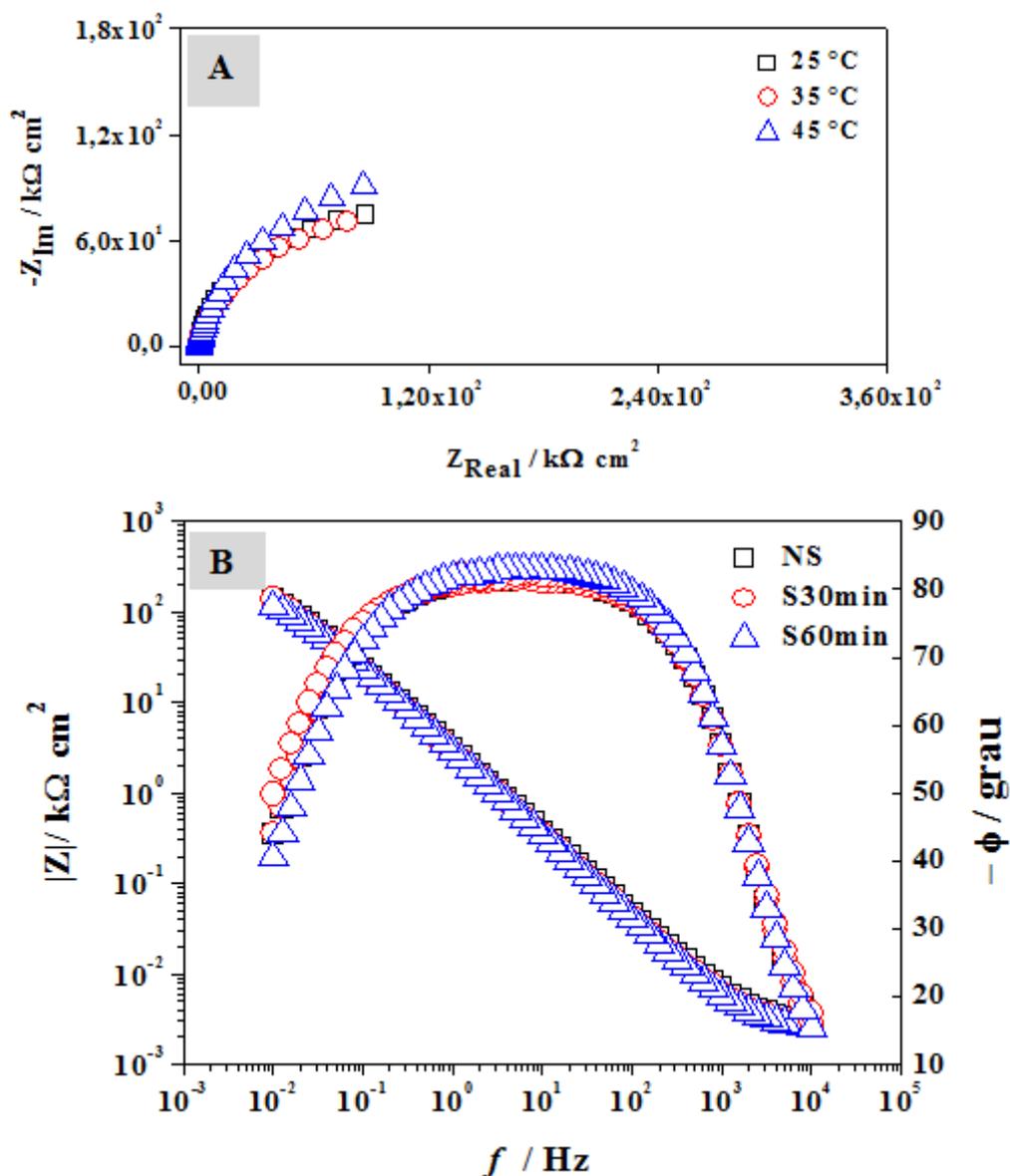
Segundo Smuk *et al.*, (2004), alterações na microestrutura também podem ter influenciado na resistência do material, uma vez que a temperatura de solubilização promoveu uma redução de possíveis fases secundárias com observados nas Figuras 2B e 4B.

Esse resultado é condizente com o observado nas curvas de polarização, vistas na Figura 12D, onde as amostras S30min apresentaram potenciais de corrosão ligeiramente mais nobre. Além disso, picos característicos de pites metaestáveis na região de passivação não foram observados, o que indica melhor qualidade do filme de passivação.

No entanto, para as amostras S60min, os semi-arcos capacitivos foram menores em relação às amostras NS, indicando menor resistência à transferência de carga. Isso pode ser atribuído à maior ocorrência de poros nos grãos austeníticos, como observado na Figura 5C, bem como precipitados de Cromo nos grãos ferríticos, que foram detectados pela análise de EDX, apresentada na Figura 7B.

Nos diagramas de Bode vistos na Figura 18B, observou-se o contraste entre as curvas, principalmente do ângulo de fase em baixas frequências, para amostras S30min e S60min, confirmando a natureza resistiva das amostras S30min apresentadas no diagrama de Nyquist.

Figura 18 – Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm^{-3} para amostras NS, S30min e S60min na temperatura de 25 °C. (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas de Bode

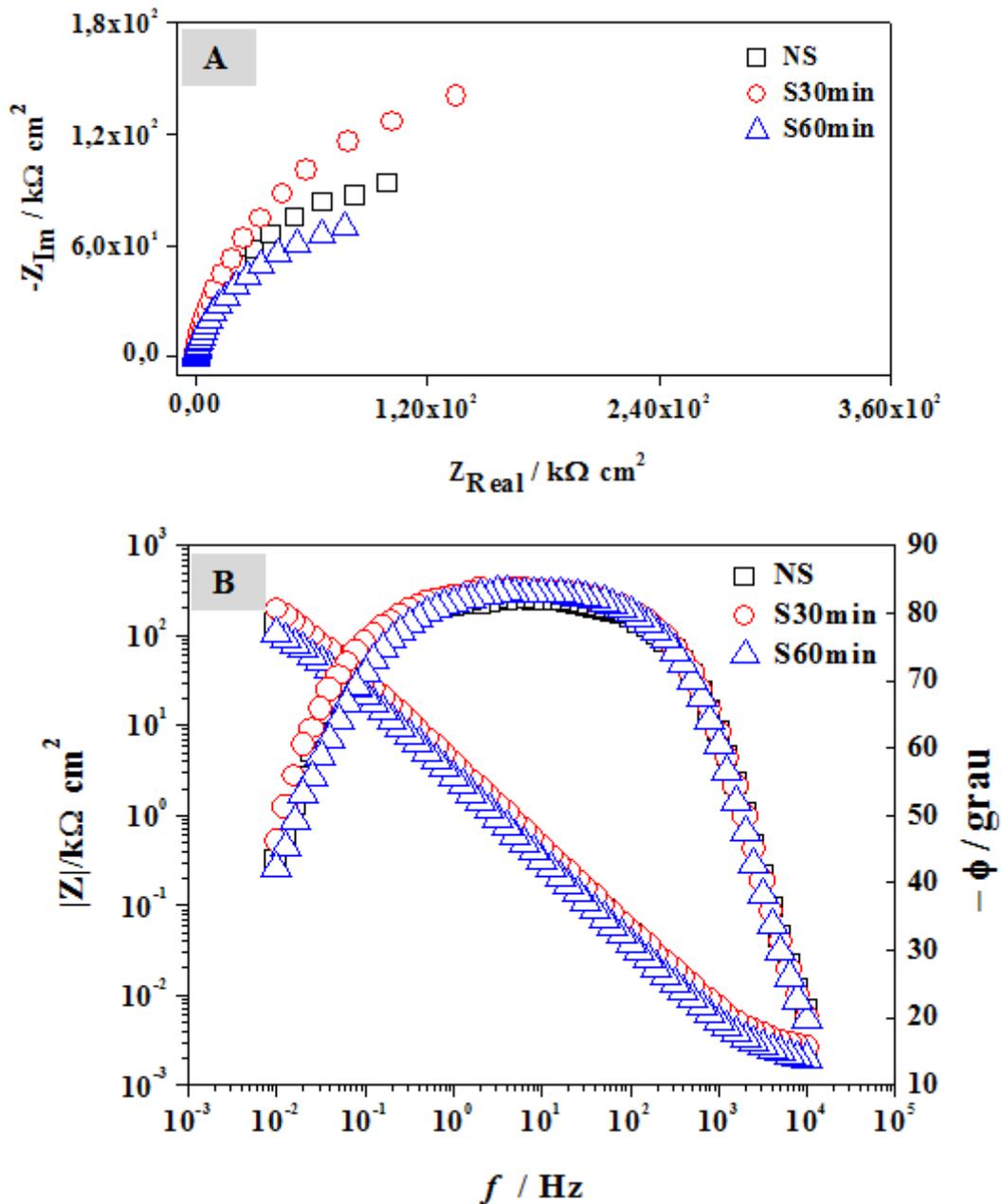


Fonte: O próprio autor

A Figura 19 apresenta os espectros de EIE em meio de NaCl 1 mol dm^{-3} para amostras NS, S30min e S60min na temperatura de 35 °C. Observou-se nos diagramas de Nyquist que todas as curvas apresentaram semi-arcs capacitivos maiores em relação às curvas a 25 °C, sugerindo um sistema mais passivo. Novamente, o semi-arco para amostra S30min foi maior, indicando maior resistência à transferência de carga. Isso também foi evidenciado pelos diagramas de Bode, apresentados na Figura 19B, onde se obteve valores de módulo da impedância ligeiramente maiores em baixas frequências. O ângulo de fase máximo

permaneceu constante por um intervalo maior de frequência, indicando maior estabilidade da camada de proteção (ZHANG; LIU, 2017).

Figura 19 – Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm⁻³ para amostras NS, S30min e S60min na temperatura de 35 °C. (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas de Bode

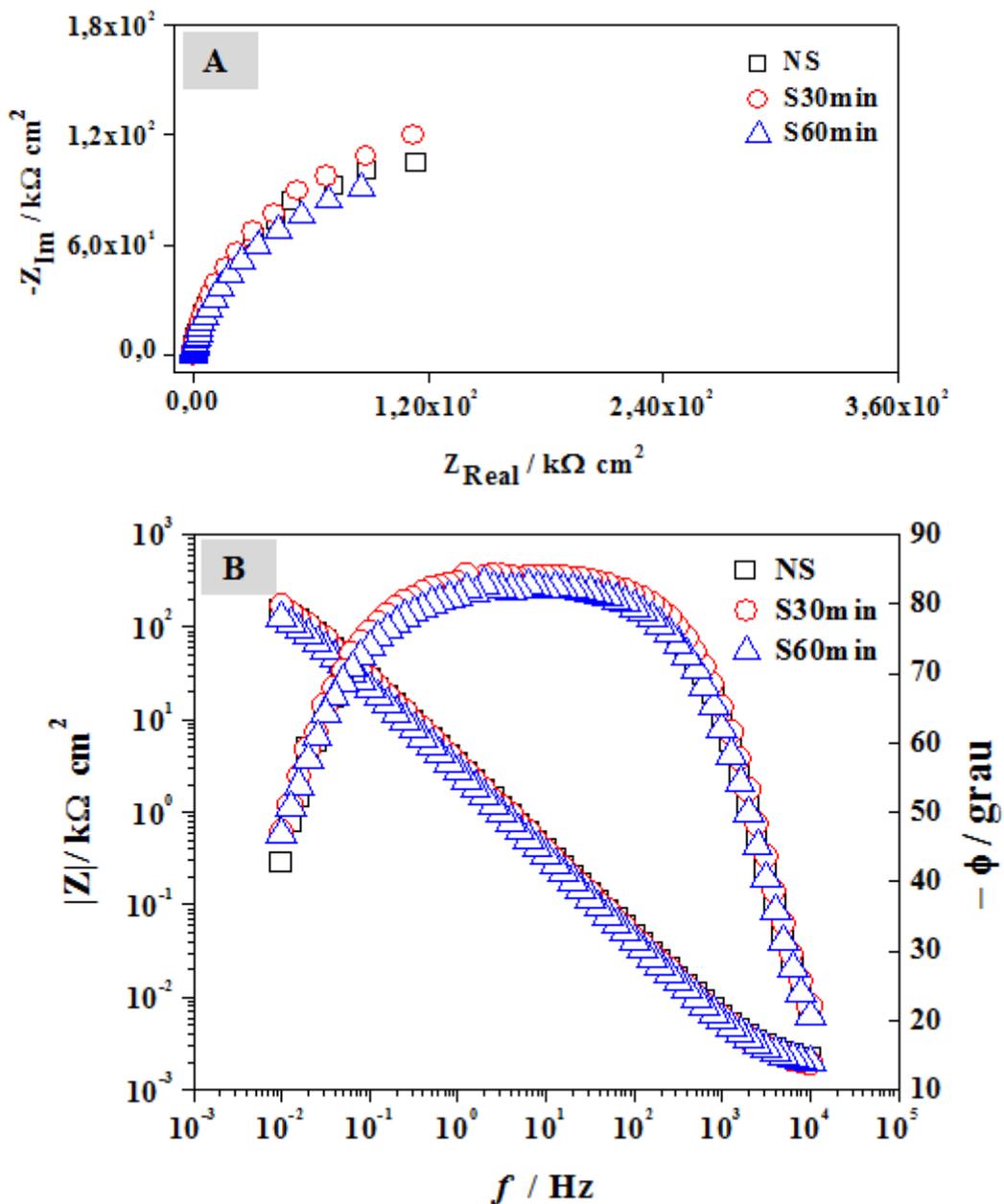


Fonte: O próprio autor

A Figura 20 apresenta os resultados de EIE para as amostras NS, S30min e S60min na temperatura de 45 °C. Nessa temperatura, o semi-arco capacitivo para a amostra

S30min observado no diagrama Nyquist apresentou um comportamento mais resistivo, ao passo que, o semi-arco para as amostras S60min continuou menos resistivo. As características observadas nos diagramas Nyquist foram confirmadas nos diagramas de Bode, onde a amostra S30min apresentou módulo da impedância maior em relação às amostras NS e S60min em baixas frequências.

Figura 20 – Espectros de Impedância Eletroquímica em meio de NaCl 1 mol dm^{-3} para amostras NS, S30min e S60min na temperatura de 45 °C (A) Diagrama Nyquist e (B) Diagramas Bode



5 CONCLUSÕES

A caracterização física apresentada nas Figuras 4B e 6 revelou precipitações de fase rica em cromo entre os grãos ferríticos e austeníticos nas amostras solubilizadas por 30 minutos. Estas precipitações estão associadas à fase sigma. Com o aumento do tempo de solubilização para 60 minutos, Figuras 4C e 7, houve um aumento na incidência de poros no interior dos grãos austeníticos que podem estar associados à dissolução de inclusões com a temperatura. Além disso, as amostras S60min apresentaram precipitados no interior dos grãos ferríticos. Observou-se que esses precipitados contribuíram significativamente para a diminuição da dureza da fase ferrita.

A quantificação das fases e a análise de raios-X para os três tipos de amostras, NS, S30min e S60min revelam um aumento no conteúdo da fase ferrita, principalmente nas amostras solubilizado por 60 minutos, causado pela difusão dos elementos estabilizantes da fase austenita.

As técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica Linear e Espectroscopia e Impedância Eletroquímica foram condizentes, mostrando que o aumento da temperatura de 25 °C para 35 °C e para 45 °C não afetou a resistência à corrosão nos três tipos de amostras, NS, S30min, S60min. Foram observados apenas pites metaestáveis nas amostras S30min e S60min após os ensaios eletroquímicos de polarização linear realizados nas temperaturas de 35 °C e 45 °C, que mostra a capacidade de repassivação do material nessas condições. No entanto, quando os três tipos de amostras, NS, S30min, S60min, foram analisados na mesma temperatura de 25 °C, as técnicas eletroquímicas de polarização e impedância mostraram um melhor comportamento de resistência à corrosão para a amostra S30min, ao passo que, as amostras S60min apresentaram pior comportamento. A mesma tendência foi observada na temperatura de 35 °C e 45 °C.

Os resultados dos ensaios de Temperatura Crítica de Pite para os três tipos de amostras são concordantes com essas observações, haja vista que, a amostras S30min apresentou valor de TCP maior, cerca de 66,5 °C, enquanto as amostras NS e S60min tiveram valores de TCP de 58,5 °C e 54 °C respectivamente. Isso indica que maior resistência do filme de passivação em meio de NaCl 1 mol dm⁻³ nas amostras S30min.

REFERÊNCIAS

- BASTOS, I. N. et al. Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 10, p. 913–916, 2007.
- BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. **Steels: microstructure and properties**. 3 Ed ed. Butterworth-Heinemann, 2011.
- BRYTAN, Z.; NIAGAJ, J.; REIMAN, T. Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques of welded lean duplex stainless steel UNS S82441. **Applied Surface Science**, v. 388, p. 160–168, 2015.
- CAI, B. et al. An experimental study of crevice corrosion behaviour of 316L stainless steel in artificial seawater. **Corrosion Science**, v. 52, n. 10, p. 3235–3242, 2010.
- CARDOSO, M. V; AMARAL, S. T.; MARTINI, E. M. A. Temperature effect in the corrosion resistance of Ni – Fe – Cr alloy in chloride medium. v. 50, p. 2429–2436, 2008.
- CHAN, K. W.; TJONG, S. C. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. **Materials**, v. 7, n. 7, p. 5268–5304, 2014.
- CHARLES, J. Duplex stainless steels , a review after DSS ' 07 held in Grado. **Revue de Métallurgie**, v. 105, n. 3, p. 5–7, 2008.
- CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó**, São Paulo: ABM, 4aed., 2001.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R.. **Elements of X-ray Diffraction**. 3 ed, Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 678 p. 2001.
- DATTA, P.; UPADHYAYA, G. S. Sintered duplex stainless steels from premixes of 316L and 434L powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, n. 1–3, p. 234–242, 2001.
- DE BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, v. 3, p. 204–211, 2007.
- DENG, B. et al. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super-duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 461–464, 2010.
- DOBZJAŃSKI, L. A. et al. Properties of vacuum sintered duplex stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162–163, n. SPEC. ISS., p. 286–292, 2005.
- DOBZJAŃSKI, L. A. et al. Properties of duplex stainless steels made by powder metallurgy. v. 28, n. 4, p. 217–223, 2007.
- EBRAHIMI, N. et al. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques. **Corrosion Science**, v. 59, p. 96–102, 2012.
- FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media

- for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17–41, 2014.
- GARCÍA, C.; MARTÍN, F.; BLANCO, Y. Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steels sintered in nitrogen. **Corrosion Science**, v. 61, p. 45–52, 2012.
- GHAREBA, S.; OMANOVIC, S. Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of “green” corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 52, n. 6, p. 2104–2113, 2010.
- GHOLAMI, M.; HOSEINPOOR, M.; MOAYED, M. H. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 94, p. 156–164, 2015.
- HE, L. et al. Effect of Solution Annealing Temperature on Pitting Behavior of Duplex Stainless Steel 2204 in Chloride Solutions. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 23, n. 4, p. 357–363, 2016.
- HERNÁNDEZ-ESPEJEL, A. et al. Investigations of corrosion films formed on API-X52 pipeline steel in acid sour media. **Corrosion Science**, v. 52, n. 7, p. 2258–2267, 2010.
- NILSSON, J.-O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.
- JAMES, W. B. Powder Metallurgy Methods and Applications. **ASM Handbook**, v. 7, p. 922, 2015.
- JAVANBAKHT, M.; SALAHINEJAD, E.; HADIANFARD, M. J. The effect of sintering temperature on the structure and mechanical properties of medical-grade powder metallurgy stainless steels. **Powder Technology**, v. 289, p. 37–43, 2016.
- JEGDIĆ, B.; DRAŽIĆ, D. M.; POPIĆ, J. P. Open circuit potentials of metallic chromium and austenitic 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them. **Corrosion Science**, v. 50, n. 5, p. 1235–1244, 2008.
- KOZUH, S. et al. Comparison of the corrosion behavior and surface morphology of NiTi alloy and stainless steels in sodium chloride solution. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 52, n. 1, p. 53–61, 2016.
- LEIVA-GARCÍA, R. et al. Study of the sensitisation process of a duplex stainless steel (UNS 1.4462) by means of confocal microscopy and localised electrochemical techniques. **Corrosion Science**, v. 94, p. 327–341, 2015.
- LI, H. et al. Electrochemical Corrosion Characteristics of Super Duplex Stainless Steel S32750 in LT-MED Environment. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 10, p. 1616–1631, 2015.
- LINTON, V. M. et al. Failure of a super duplex stainless steel reaction vessel. **Engineering Failure Analysis**, v. 11, n. 2, p. 243–256, 2004.
- LIU, X. et al. Effects of Heat Treatment on Microstructure and Pitting Corrosion Resistance of 2205 Duplex Stainless Steel. v. 10, p. 9359–9369, 2015.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 65, n. 4–6, p. 39–104, 2009.

MA, L. et al. Effects of Cr Content on the Microstructure and Properties of 26Cr-3.5Mo-2Ni and 29Cr-3.5Mo-2Ni Super Ferritic Stainless Steels. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 552–560, 2016.

MARTIN, F. et al. Tribocorrosion behaviour of powder metallurgy duplex stainless steels sintered in nitrogen. **Tribology International**, v. 57, p. 76–85, 2013.

MOAYED, M. H.; LAYCOCK, N. J.; NEWMAN, R. C. Dependence of the Critical Pitting Temperature on surface roughness. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1203–1216, 2003.

MOAYED, M. H.; NEWMAN, R. C. Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature. **Corrosion Science**, v. 48, n. 4, p. 1004–1018, 2006.

MORAL, C.; BAUTISTA, A.; VELASCO, F. Aqueous corrosion behaviour of sintered stainless steels manufactured from mixes of gas atomized and water atomized powders. **Corrosion Science**, v. 51, n. 8, p. 1651–1657, 2009.

NAGHIZADEH, M.; MOAYED, M. H. Investigation of the effect of solution annealing temperature on critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel by measuring pit solution chemistry. **Corrosion Science**, v. 94, p. 179–189, 2015.

PAHLAVAN, S. et al. Pitting corrosion of martensitic stainless steel in halide bearing solutions. **Corrosion Science**, v. 112, p. 233–240, 2016.

RAMKUMAR, K. D. et al. Comparative studies on the weldability, microstructure and tensile properties of autogeneous TIG welded AISI 430 ferritic stainless steel with and without flux. **Journal of Manufacturing Processes**, 2015.

SAADI, S. AL et al. Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 111, p. 720–727, 2016.

SANTOS, R. Efeito da temperatura de recozimento de solubilização na resistência à corrosão e mecânica de aços inoxidáveis duplex. **Tese de mestrado**, 2008.

SHASHI KUMAR, S.; MURUGAN, N.; RAMACHANDRAN, K. K. Influence of tool material on mechanical and microstructural properties of friction stir welded 316L austenitic stainless steel butt joints. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 58, p. 196–205, 2016.

SMUK, O. et al. Microstructures of a powder metallurgy-hot-isostatically pressed super duplex stainless steel forming in industrial heat treatments. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 35 A, n. 7, p. 2103–2109, 2004.

SOLTIS, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - Review. **Corrosion Science**, v. 90, p. 5–22, 2015.

SOTOMAYOR, M. E. et al. Microstructural study of duplex stainless steels obtained by powder injection molding. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 589, p. 314–321, 2014.

STEFANONI, M.; ANGST, U.; ELSENER, B. Local electrochemistry of reinforcement steel - Distribution of open circuit and pitting potentials on steels with different surface condition. **Corrosion Science**, v. 98, p. 610–618, 2015.

TĄŃSKI, T.; BRYTAN, Z.; LABISZ, K. Fatigue Behaviour of Sintered Duplex Stainless Steel. **Procedia Engineering**, v. 74, p. 421–428, 2014.

TIAN, W. et al. Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 85, p. 372–379, 2014.

TSAI, W. T.; CHEN, J. R. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, n. 9, p. 3659–3668, 2007.

TSENG, C.-M.; LIOU, H.-Y.; TSAI, W.-T. The influence of nitrogen content on corrosion fatigue crack growth behavior of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 344, n. 1–2, p. 190–200, 2003.

VIGNAL, V. et al. Influence of the grain orientation spread on the pitting corrosion resistance of duplex stainless steels using electron backscatter diffraction and critical pitting temperature test at the microscale. **Corrosion Science**, v. 68, p. 275–278, 2013.

WALTER, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, p. 681–703, 1986.

WANG, Y.; CHENG, G.; LI, Y. Observation of the pitting corrosion and uniform corrosion for X80 steel in 3.5% NaCl solutions using in-situ and 3-D measuring microscope. **Corrosion Science**, v. 111, p. 508–517, 2016.

WU, H. C. et al. Crack Initiation Mechanism of Z3CN20.09M Duplex Stainless Steel during Corrosion Fatigue in Water and Air at 290 °C. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 31, n. 11, p. 1144–1150, 2015.

Z. BRYTAN A, L.A. DOBRZAŃSKI, M. ACTIS GRANDE, M. R. Influence of sintering parameters on the properties of duplex stainless steel. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 37, n. 2, p. 231–234, 2009.

ZHANG, P.; LIU, Z. Enhancing surface integrity and corrosion resistance of laser clad Cr and Ni alloys by hard turning and low plasticity burnishing. **Applied Surface Science**, v. 409, p. 169–178, 2017.

ZHANG, Z. et al. Precipitation evolution in duplex stainless steel during isothermal aging at 700°C. **Materials Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 451–457, 2014.

ZHANG, Z. et al. Effect of isothermal aging on the pitting corrosion resistance of UNS S82441 duplex stainless steel based on electrochemical detection. **Corrosion Science**, v. 93, p. 120–125, 2015.

ZHANG, Z. et al. Effect of prolonged thermal cycles on the pitting corrosion resistance of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 672, p. 147–154, 2015.

ZHANG, Z. et al. Investigation on microstructure evolution and properties of duplex stainless steel joint multi-pass welded by using different methods. **Materials and Design**, v. 109, p. 670–685, 2016.

ZHENG, Z. B.; ZHENG, Y. G. Effects of surface treatments on the corrosion and erosion-corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 112, p. 657–668, 2016.

ZVIRKO, O. I. et al. Stress corrosion cracking of gas pipeline steels of different strength. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 509–516, 2016.