



Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI  
<http://www.feiedu.br/mecanica/me541/LabMat.htm>

**Projeto de iniciação científica**

# **Efeito de pequena fração volumétrica de fase sigma na corrosão por pite do aço inoxidável UNS S31803.**

**Relatório Final**

**Bolsista: Maurício Magalhães**

*e-mail: maumagalhaes@yahoo.com.br*

**Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco**  
**Departamento de Engenharia Mecânica - FEI**

*e-mail: rodrmagn@fei.edu.br*

**12 de abril de 2005**



## Sumário

<b>Resumo .....</b>	<b>1</b>
<b>1-Objetivo .....</b>	<b>2</b>
<b>2-Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1-Aços inoxidáveis .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1-Aços inoxidáveis austeníticos .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1.2-Aços inoxidáveis ferríticos .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2-O sistema Fe-Cr-Ni .....</b>	<b>5</b>
<b>2.3-Elemento de liga nos aços .....</b>	<b>9</b>
<b>2.4-Aços inoxidáveis dúplex .....</b>	<b>11</b>
<b>2.5-Fase sigma .....</b>	<b>15</b>
<b>2.6-Outras fases presentes em aços inoxidáveis dúplex .....</b>	<b>17</b>
<b>2-7-Cinética de precipitação no aço SAF 2205 .....</b>	<b>19</b>
<b>2-8-Corrosão .....</b>	<b>23</b>
<b>2.8.1-Aspectos gerais .....</b>	<b>24</b>
<b>2.8.2-Corrosão por pite .....</b>	<b>25</b>
<b>2.8.3-Polarização cíclica .....</b>	<b>27</b>
<b>3-Materiais e métodos .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1-Material em estudo .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2-Tratamentos térmicos .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3-Preparação dos corpos-de-prova .....</b>	<b>32</b>
<b>3.4-Characterização microestrutural .....</b>	<b>33</b>
<b>3.5-Análise quantitativa da microestrutura .....</b>	<b>36</b>
<b>3.5.1-Fração volumétrica de sigma .....</b>	<b>36</b>



<b>3.5.2-Fração volumétrica de ferrita e austenita .....</b>	<b>36</b>
<b>3.6-Evolução de microdureza .....</b>	<b>37</b>
<b>3.7-Ensaio eletroquímico .....</b>	<b>38</b>
<b>3.7.1-Preparação da solução .....</b>	<b>38</b>
<b>3.7.2-Ensaio de polarização cíclica .....</b>	<b>38</b>
<b>4-Resultados experimentais .....</b>	<b>40</b>
<b>4.1- Caracterização microestrutural .....</b>	<b>40</b>
<b>4.1.1-Amostra solubilizada .....</b>	<b>40</b>
<b>4.1.2-Amostras envelhecidas .....</b>	<b>41</b>
<b>4.2-Análise quantitativa da microestrutura .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.1-Amostra solubilizada .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.1.1-Fração volumétrica de ferrita e austenita .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.2-Amostras envelhecidas .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.2.1-Fração volumétrica de sigma .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.2.2-Fração volumétrica de ferrita e austenita .....</b>	<b>49</b>
<b>4.3-Evolução da microdureza .....</b>	<b>51</b>
<b>4.3.1-Amostra solubilizada .....</b>	<b>51</b>
<b>4.3.2-Amostras envelhecidas .....</b>	<b>51</b>
<b>4.4-Ensaio eletroquímico .....</b>	<b>55</b>
<b>4.4.1-Amostras envelhecidas .....</b>	<b>55</b>
<b>5-Discussão dos resultados .....</b>	<b>67</b>
<b>6-Conclusão .....</b>	<b>69</b>
<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>70</b>



## RESUMO

O projeto em pesquisa visa verificar a influência na resistência a corrosão por pite do aço SAF 2205 de frações volumétricas de fase sigma inferiores a 10%, obtidas por envelhecimento isotérmico a 850°C por tempos de até 10 minutos, determinando qual a máxima fração volumétrica de fase sigma admissível, ou seja, a que não comprometa a resistência à corrosão por pite. O material em estudo foi adquirido como chapa laminada a quente de 3 mm de espessura. Foram produzidas cinco séries de amostras, envelhecidas por tempos de 1, 3, 5, 8 e 10 minutos. Os tratamentos foram conduzidos em banho de alumínio fundido visando o rápido aquecimento. A fração volumétrica de sigma foi determinada por estereologia quantitativa após ataque eletrolítico em solução 10% de KOH a 2 Vcc durante um minuto, através de análise de imagem através do software *Qmetals*. Já a fração volumétrica de ferrita foi obtida com um ferritoscópio, de limite de detecção 0,1% de ferrita. A dureza foi medida utilizando escala Vickers com carga de 0,01 e 0,5 kgf. Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos em solução de 3,5% em massa de cloreto de sódio e teve início após cinco minutos de imersão. Observou-se que a presença de até 5% de fase sigma não reduziu os potenciais de pite e de corrosão, mas pode observar que as amostras de 8 minutos apresentaram vários pontos susceptíveis à corrosão por pite, como consequência da maior fração volumétrica de fase sigma. As amostras tratadas que apresentaram fração volumétrica de fase sigma maior que 5% afetaram drasticamente o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ). O potencial de proteção aumentou quanto maior foi o tempo de envelhecimento, ou seja, quanto maior foi a formação de fase sigma.



Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI  
<http://www.fei.edu.br/mecanica/me541/LabMat.htm>

Palavras-chave: Fase sigma, Comportamento eletroquímico, Corrosão por pite, SAF 2205, Tratamentos térmicos.



Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI  
<http://www.fei.edu.br/mecanica/me541/LabMat.htm>

## **1-OBJETIVO**

O trabalho tem como principal objetivo verificar a influência na resistência a corrosão por pite do aço UNS S31803 (SAF 2205) de frações volumétricas de fase sigma inferiores a 10%, obtidas por envelhecimento isotérmico a 850°C por tempos de até 10 minutos. Assim, pretende-se verificar qual a máxima fração volumétrica de fase sigma admissível, ou seja, a que não comprometa a resistência à corrosão por pite.



## 2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1-Aços inoxidáveis

Aços com teores de cromo livre na matriz superiores a 11% tem a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto regenerativa, chamada de película passiva; tal película, protegendo o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos), confere grande resistência a corrosão: estes aços, deste modo, recebem a denominação inoxidáveis (**SEDRIKS, 1996**).

A chamada película passiva é uma camada extremamente fina, contínua, estável e resistente formada instantaneamente sobre a superfície do aço inoxidável pela combinação do oxigênio do ar com o cromo do aço. (**SEDRIKS, 1996**).

Além do cromo, existem outros compostos de liga que podem aumentar ainda mais a resistência à corrosão. São eles o níquel, o nitrogênio e o molibdênio. Além disso, para que se consiga manter os índices de resistência à corrosão, deve-se reduzir a presença de carbono a no máximo 0,03%, para que este não se combine com o cromo disponível, reduzindo localmente a concentração desse elemento e permitindo maior ataque corrosivo, comprometendo a inoxidabilidade, um fenômeno conhecido como sensitização (**SEDRIKS, 1996**).

A sensitização está ligada diretamente à precipitação de fases ricas em cromo nos contornos de grão ou de interfase da fase matriz, fato que causa a propagação dessa corrosão intergranular. Diz-se sensitizadas as estruturas nas quais está presente este fenômeno. Pode-se aplicar tratamentos térmicos ao material para redifundir o cromo para as regiões sensitizadas, ou ainda adicionar a aços com %C superior a 0,03% titânio ou nióbio (ou ainda tântalo), os quais agem positivamente contra a sensitização, já que



geram carbonetos mais estáveis que os de cromo, impedindo a formação de regiões empobrecidas deste elemento (**SEDRIKS, 1996**).

#### 2.1.1-Aços inoxidáveis austeníticos

Aços que apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada e possuem altos teores de elementos estabilizadores da austenita (ou com alto níquel equivalente, segundo a formulação de *Schaeffler* ou *DeLong* (**SOLOMON e DEVINE, 1982**)). São chamados de austeníticos, por apresentar esta fase estável em temperaturas até mesmo inferiores à ambiente. Tais aços apresentam grande ductilidade e tenacidade, além de boa soldabilidade (**ECKENROD e PINNOW, 1984**), mas no entanto apresentam elevado custo principalmente devido ao níquel adicionado, e são muito susceptíveis à corrosão sob tensão (**POTGIETER e CORTIE, 1991**).

#### 2.1.2-Aços inoxidáveis ferríticos

Aços que apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e possuem altos teores de elementos estabilizadores da ferrita (ou de alto cromo equivalente) por analogia são chamados de ferríticos. Os aços que recebem esta denominação, tendo a ferrita como fase predominante, apresentam ductilidade e tenacidade menores que as apresentadas pelos austeníticos, além de transição de fratura dúctil-frágil, sendo no entanto imunes à corrosão sob tensão. Além disso, possuem normalmente baixo custo (**POTGIETER e CORTIE, 1991**).

Surge então a necessidade de se obter um aço inoxidável que combine as qualidades de aços ferríticos e austeníticos, particularmente grande resistência à



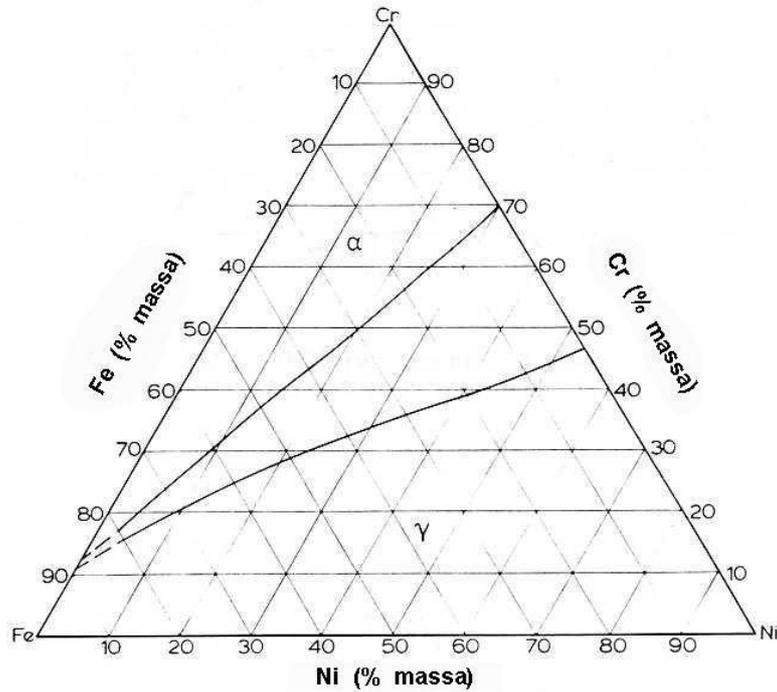
corrosão aliada a altas resistência mecânica e tenacidade. Como resposta à essa necessidade surgem os aços inoxidáveis dúplex.

## 2.2-O sistema Fe-Cr-Ni.

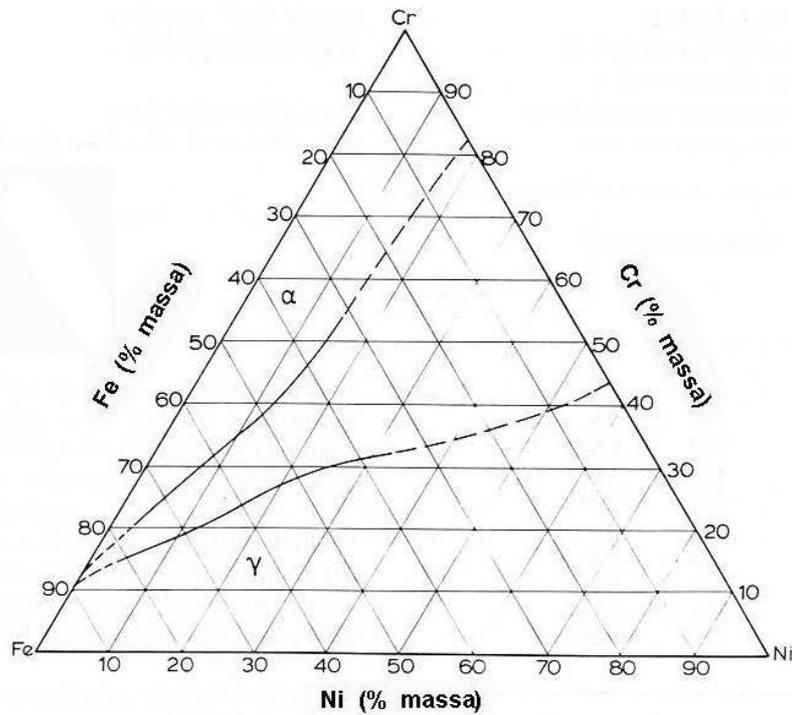
O estudo da metalurgia física dos aços inoxidáveis dúplex pode ter início com a análise do sistema ternário Fe-Cr-Ni, uma vez que estes aços são compostos basicamente por ferro, cromo e níquel, além de elementos com comportamento semelhante a estes dois últimos, gerando o conceito de cromo e níquel equivalente (**SOLOMON e DEVINE, 1982**).

Basicamente quatro fases sólidas são encontradas neste ternário. Três são soluções sólidas: austenita ( $\gamma$ ), de estrutura cristalina cúbica de faces centradas; ferrita ( $\alpha$ ), cúbica de corpo centrado e  $\alpha'$ , também cúbica de corpo centrado, porém rica em cromo. A quarta fase sólida é um intermetálico denominado sigma ( $\sigma$ ), de estrutura tetragonal, extremamente duro, frágil e não magnético (**RAYNOR e RIVLIN 1988**).

Nas seções isotérmicas a 1200°C, 1100°C e 1000°C (Figuras 2.1, 2.2 e 2.3 respectivamente), pode-se notar a existência de composições onde a presença de ferrita e austenita é possível. Assim, o desenvolvimento de estrutura dúplex ferrita-austenita pode se dar pela correta escolha de composição, e da execução de tratamento de solubilização, seguido de resfriamento rápido. Nota-se também que o campo de equilíbrio entre as duas fases aumenta com a redução de temperatura.



**Figura 2.1:** Seção isotérmica a 1200°C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR e RIVLIN, 1988).



**Figura 2.2:** Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR e RIVLIN, 1988).

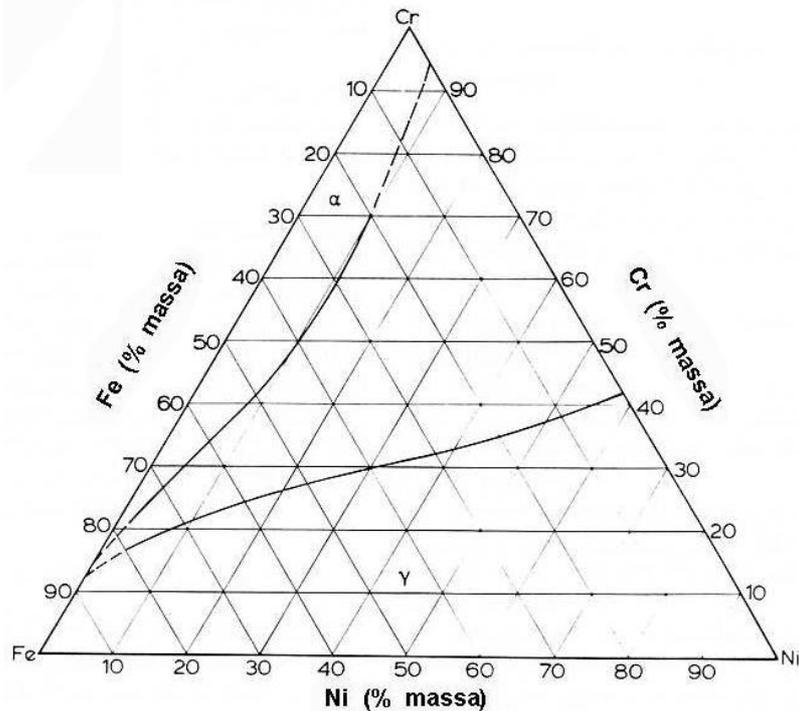


Adotando-se os critérios de cromo e níquel equivalentes propostos por *DeLong*, encontrados no trabalho de **SOLOMON e DEVINE (1982)**:

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

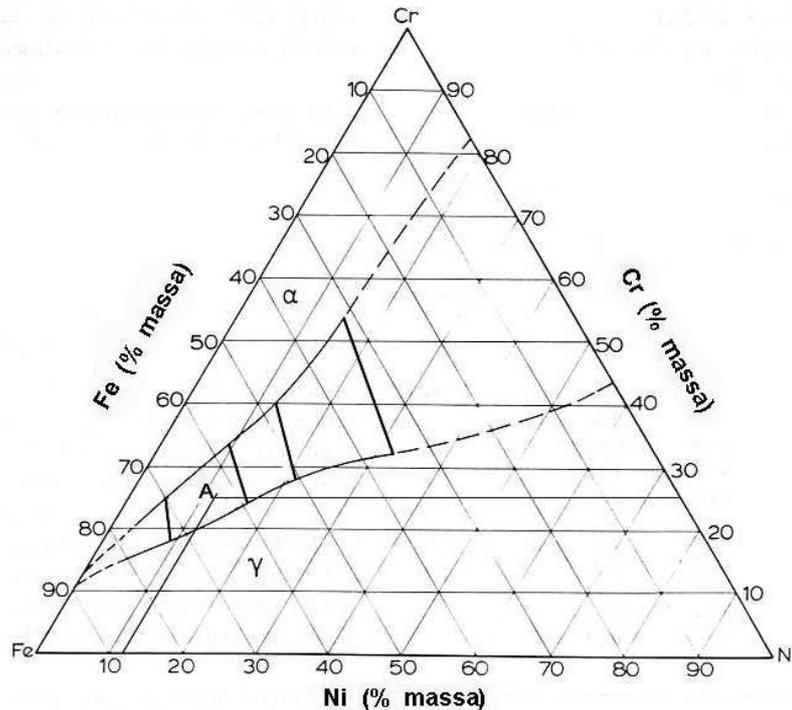
$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30.(\%C + \%N)$$

e considerando como composição química média do aço SAF 2205 22,0% Cr – 5,5% Ni – 3,0% Mo – 1,7% Mn – 0,8% Si – 0,14% N – 0,03% C (SEDRIKS, 1989), assumindo que os elementos estão todos em solução sólida, teria-se como valor de cromo equivalente 26,2%, e níquel equivalente 11,5%. Adotando-se estes fatos, e traçando-se sobre a Figura 2.2 as linhas que definem o equilíbrio entre  $\alpha$  e  $\gamma$  (“*tie-lines*”) fornecidas por **RAYNOR e RIVLIN (1988)** e a composição “equivalente” de cromo e níquel do aço SAF 2205 obtém-se a Figura 2.4, onde nota-se que o tratamento isotérmico deste aço a aproximadamente 1100°C, seguido de resfriamento rápido, é capaz de formar a estrutura dúplex ferrita-austenita. Se a “*tie-line*” que passa pelo ponto A da Figura 2.4 for paralela a traçada a direita deste, tem-se que o aço SAF 2205 solubilizado a 1100°C e resfriado rapidamente deve apresentar estrutura contendo aproximadamente 39% em massa de ferrita e 61% de austenita.



**Figura 2.3: Seção isotérmica a 1000°C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR e RIVLIN, 1988).**

Os dados anteriormente apresentados explicam o modo de processamento mais comum dos aços inoxidáveis dúplex trabalhados: conformação a quente entre 1200°C e 900°C, obtendo uma estrutura de bandas alternadas de ferrita e austenita (**POTGIETER et al., 1991**), seguido de tratamento isotérmico de solubilização entre 1020°C e 1120°C, seguido de resfriamento em água (**VAROL e BAESLACK III, 1989**), para obter-se o balanço volumétrico desejado entre as fases.



**Figura 2.4:** Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “*tié-lines*” no campo  $\alpha/\gamma$ . O ponto A representa a composição (em cromo e níquel equivalentes) do aço SAF 2205 (RAYNOR e RIVLIN, 1988).

O limite superior de temperatura para o surgimento de fase sigma encontra-se entre 950°C e 960°C, se considerada uma seção do ternário a 50% Fe (RAYNOR e RIVLIN, 1988).

### 2.3-Elementos de liga nos aços.

Os elementos de ligas nos aços podem alterar as propriedades físicas e mecânicas das fases presentes. A seguir estão alguns elementos normalmente adicionados e suas respectivas conseqüências.

- **Cr (cromo):** A resistência à corrosão possui uma dependência direta com o teor presente deste elemento. Quanto maior o teor de cromo contido na liga, maior é a resistência à corrosão do aço. O cromo livre em solução sólida na matriz do material vai



se combinar com o oxigênio do ar possibilitando a formação da película passiva, protegendo o material contra os agentes corrosivos (**SEDRIKS, 1996**).

- **Ni (níquel):** O níquel altera a estrutura cristalográfica da liga, conferindo maior ductilidade, resistência mecânica, soldabilidade, e tornando o aço não magnético. Além disso, associado ao cromo, favorece o aumento da resistência à corrosão (**SEDRIKS, 1996**).

- **Mo (molibdênio):** Aumenta a passividade e a resistência química dos aços inoxidáveis. Sua ação é especialmente importante no aumento da resistência à corrosão por pite e em frestas, mas sempre associado ao cromo (**HIGGINS, 1982**).

- **Mn (mangânês):** Sua principal função é de anular o efeito de impurezas perniciosas nos aços, como exemplo, o oxigênio e o enxofre. Pequenas quantidades deste elemento, associadas a presença de níquel, melhoram substancialmente a resistência mecânica (**HIGGINS, 1982**).

- **Si (silício):** melhora a resistência à oxidação a altas temperaturas; atua de maneira análoga ao cromo (**HIGGINS, 1982**).

- **N (nitrogênio):** Juntamente com o cromo e molibdênio, é usado para dar maior resistência à corrosão. Adições de nitrogênio (0,1 a 0,3%) aumentam significativamente a resistência à corrosão por pite (**SEDRIKS, 1996**).

- **C (carbono):** causa endurecimento e aumento na resistência mecânica da liga. Porém, associado ao cromo prejudica a resistência à corrosão (**SEDRIKS, 1996**).

- **P (fósforo):** fornece aos aços inoxidáveis boa usinabilidade (**HIGGINS, 1982**).

- **Ti (titânio) e Nb (nióbio):** Apresentam uma importante função na manutenção da inoxidabilidade. Evitam a ocorrência da combinação do carbono com o cromo, evitando assim perda de resistência à corrosão. Além disso, pelo mesmo motivo, a soldabilidade é favorecida com a adição desses elementos (**SEDRIKS, 1996**).

- **Al (alumínio):** melhora a resistência à oxidação a altas temperaturas; seu comportamento é semelhante ao silício, porém o excesso deste elemento dissolvido na ferrita fragiliza o material (**HIGGINS, 1982**).

- **Cu (cobre):** Apresenta boa condutividade térmica, elétrica e boa usinabilidade. Sua presença aumenta a resistência à corrosão por via úmida; no entanto, provoca aumento na cinética de precipitação da fase sigma (**SEDRIKS, 1996**).



#### 2.4-Aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex são constituídos normalmente por frações volumétricas iguais de austenita e ferrita, através do correto balanço entre os elementos **(POTGIETER e CORTIE, 1991)**. A estrutura típica é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco **(NILSSON, 1992)**. Caso a proporção dessas duas fases fuja dessa ordem de valores, os materiais recebem a denominação “*dual phase*”, ou bifásicos.

Produzidos através de sistema AOD (descarburização por sopro combinado de oxigênio e argônio), apresentam muito baixo teor de carbono, e portanto são praticamente imunes a sensitização; além disso, desenvolvimentos recentes tornaram possível o aumento do teor de nitrogênio nos aços inoxidáveis, e particularmente nos dúplex, levando a aumentos consideráveis de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão **(ECKENROD e PINNOW, 1984)**.

Dentre os aços inoxidáveis dúplex o aço UNS S31803, ou mais conhecido como SAF 2205, é freqüentemente utilizado em aplicações “*offshore*”, como evaporadores de água e tubos de circuitos hidráulicos **(ERBING e GROTH, 1993)**; na indústria de óleo e gás como tubos para transporte de dióxido de carbono seco e úmido, nas indústrias químicas em geral e de geração de eletricidade **(ECKENROD e PINNOW, 1984)**; na indústria de papel e celulose, como evaporadores e torres para estocagem de pasta de papel **(NORDSTROM e RUNG, 1995)**; e tanques para transporte marítimo de produtos químicos corrosivos, de até 800 toneladas **(LEFFLER, 1990)**. Apresentando composição química típica 22% Cr – 5%Ni – 3% Mo – 0,15% Ni – 0,02%C **(ECKENROD e PINNOW, 1984)**, tem limite de resistência a tração de 770 MPa,



limite de escoamento próximo de 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316 (**ECKENROD e PINNOW, 1984**) e alongamento em 50 mm superior a 32% (**AGARWAL, 1988**). Além disso, sua resistência à corrosão supera a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono (**ECKENROD e PINNOW, 1984; NORDSTROM e RUNG, 1995**).

Com relação à fadiga, os aços dúplex apresentam limites bem definidos. O aço SAF 2205 apresenta limite de fadiga da ordem de 285 MPa, ou 63% do limite de escoamento (**MAGNABOSCO, 2001**).

Em aços trabalhados mecanicamente, como é caso do SAF 2205, observa-se estrutura altamente refinada (a espessura média das lamelas é de 3  $\mu\text{m}$ ), o que leva aos consideráveis valores de resistência mecânica citados. Isso ocorre pois quanto maior é a deformação imposta, as áreas de austenita e ferrita tornam-se alongadas e finas, aumentando o bandeamento e levando à formação de estruturas cada vez mais refinadas. A resistência mecânica é proporcional a espessura das bandas de ferrita e austenita por uma relação do tipo Hall-Petch (**MAGNABOSCO, 2001**).

A alta tenacidade deste aço é resultado não somente do pequeno tamanho de grão, mas também da forte presença de austenita em sua estrutura. Estudos revelaram que amostras contendo 57% de ferrita apresentaram temperatura de transição dúctil-frágil 149°C menor que amostras com mesma composição química e tamanho de grão, porém contendo 80% de ferrita. Tal fato é resultado do impedimento, por parte da austenita, da propagação das trincas de clivagem originadas na ferrita. Apesar de se observar, com o aumento da fração volumétrica de ferrita, aumentos consideráveis de dureza e limite de escoamento, não houve alteração significativa no limite de resistência, havendo no entanto severas reduções no alongamento total e na tenacidade

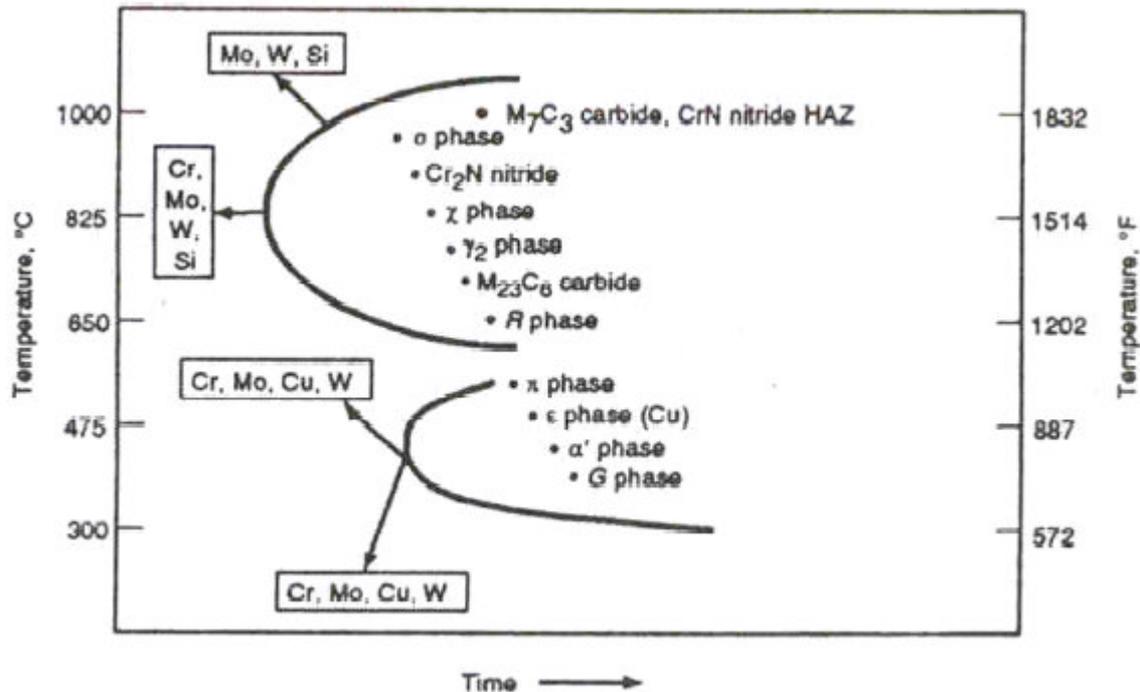


(**MAGNABOSCO, 2001**). Já **AGARWAL (1988)** associa também a excelente resistência mecânica à presença de nitrogênio, que se encontra em sua maioria em solução sólida intersticial na austenita.

Estas propriedades dos aços inoxidáveis dúplex permitem construções onde se atinge grande economia de material e mão-de-obra (tanto fabril quanto de manutenção). **NORDSTROM e RUNG (1995)** calculam que na construção de torre para estocagem de pasta de papel com  $1500 \text{ m}^3$ , se for utilizado somente aço inoxidável dúplex ao invés da usual combinação de aço carbono e aço inoxidável austenítico, a economia total na fabricação é no mínimo de 8%.

No entanto, durante envelhecimento isotérmico, ou determinadas seqüências de tratamento térmico ou soldagem, pode ocorrer a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre  $700$  e  $900^\circ\text{C}$ , pode ocorrer a precipitação de nitretos de cromo e fase sigma, esta última ou como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando austenita secundária, ou através da precipitação a partir da austenita e ferrita presentes (**NILSSON, 1992**).

A figura 2.5 demonstra o efeito dos elementos de liga num aço inoxidável dúplex; observando-se a formação de outras fases que não austenita e nem ferrita.



**Figura 2.5: Diagrama Esquemático Tempo-Temperatura-Transformação para um aço inoxidável duplex. (DAVIS, 1994).**

Estudos recentes mostraram que a fratura frágil em aços inoxidáveis duplex ocorre para frações volumétricas de fase sigma superiores a 5% e que frações volumétricas inferiores a 2% não impedem a ocorrência de fratura dúctil em ensaio Charpy (MAGNABOSCO, 2001).

Contudo, citando SOLOMON e DEVINE (1982), é possível afirmar que o uso inteligente dos aços duplex, tomando cuidado em se evitar os numerosos acidentes que a complexidade de estruturas possíveis pode ocasionar, pode torná-los os melhores materiais que já conhecemos.



## 2.5- Fase sigma

A fase sigma apresenta elevada dureza (equivalente em alguns casos a 940 HV ou 68 HRC) e grande fragilidade (**RAYNOR e RIVLIN, 1985**). Sua estrutura cristalina apresenta trinta átomos por célula unitária de sua estrutura tetragonal, de relação  $c/a$  próxima de 0,52, e à temperatura ambiente não é magnética (**DAVIS, 1994**). Sua presença é indesejável nos aços dúplex por comprometer tanto a resistência à corrosão quanto a tenacidade (**BRANDI e PADILHA, 1990**). O comprometimento da resistência à corrosão se deve ao empobrecimento do cromo e do molibdênio presentes ao redor da fase sigma formada na matriz. A presença de sigma, além do grande endurecimento que causa no material, acaba por comprometer também a ductilidade, impedindo muitas vezes a aplicação convencional do aço (**SEDRIKS, 1996**). No entanto, no trabalho de **GILMAN (1951)** é destacada a possibilidade de utilização de aços de alto cromo endurecidos pela presença de fase sigma, uma vez que esta se forma a temperaturas elevadas e é estável a altas temperaturas, contribuindo para a manutenção de dureza a quente de materiais que a possuem.

A sigma é uma fase rica em elementos estabilizadores de ferrita (basicamente cromo, molibdênio e silício), fazendo com que a formação da mesma nos aços dúplex solubilizados se dê basicamente a partir da ferrita. Além disso, a difusão de elementos formadores de sigma, particularmente cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita (**LANGEBORG, 1991**), facilitando sua formação. Adições de tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também promovem a formação de sigma (**DAVIS, 1994**).

A precipitação de sigma se inicia nos contornos de grão ou de interfase e é intensificada por diversas horas de exposição à temperaturas da ordem de 700 a 900°C (**SEDRIKS, 1996**).



No trabalho de **BRANDI e PADILHA (1990)** pode-se listar quatro tipos de reações de decomposição de ferrita para a formação de fase sigma nos aços inoxidáveis dúplex ferrita-austenita, a saber:

1. precipitação contínua ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$  empobrecida em cromo e molibdênio);
2. precipitação descontínua ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$  empobrecida em cromo e molibdênio);
3. eutetóide lamelar ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{nova}$ );
4. eutetóide divorciado ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{nova}$ ).

A reação 3 descrita anteriormente gera como produto microestruturas típicas de crescimento cooperativo (por exemplo, lamelares), enquanto as reações 1, 2 e 4 provocam surgimento de sigma com morfologia de partículas isoladas. **BARBOSA et al (1976)** comprovaram que esta morfologia (a de partículas isoladas) se dá quando o envelhecimento de aços dúplex solubilizados ocorre próximo a 900°C, enquanto que a 700 e 800°C há formação de eutetóide lamelar composto de sigma e austenita “nova”, chamada também de secundária, por apresentar composição química diferente da austenita solubilizada e ser produto da decomposição eutetóide (**WAGNER e ZWILLING, 1984**).

A principal reação que leva a formação de sigma nos aços inoxidáveis dúplex é a decomposição eutetóide da ferrita, gerando ainda austenita secundária, uma vez que a fração volumétrica de ferrita diminui com o avanço do envelhecimento, mostrando o seu consumo (**MAEHARA et al, 1983; THORVALDSSON et al, 1984; BRANDI e PADILHA, 1990**).

Mesmo após a precipitação da fase sigma no material, ela pode ser dissolvida com procedimentos de intenso aquecimento do material. O período de tratamento e a temperatura utilizada vão ser determinados de acordo com o material a ser tratado. Isso



também serve para dissolução de outras fases que aparecem nesses tipos de material (SEDRIKS, 1996).

## 2.6-Outras fases presentes nos aços inoxidáveis dúplex

Além da fase sigma discutida anteriormente, nos aços inoxidáveis dúplex podem estar presentes outras fases e as de maior interesse são:

- **Carbonetos:** quando em temperaturas elevadas (entre 1050 e 950°C) carbonetos do tipo  $M_7C_3$  precipitam preferencialmente nas interfaces  $\alpha/\gamma$ ; tal precipitação pode ser evitada se o resfriamento for conduzido nesta região em menos de 10 minutos, via de regra. Quando abaixo de 950°C, o carboneto que precipita é o  $M_{23}C_6$ , necessitando de menos de 1 minuto para precipitar-se a 800°C. Sua ocorrência também é mais comum nas interfaces  $\alpha/\gamma$ , mas também pode ser encontrado nas interfaces  $\alpha/\alpha$  e  $\gamma/\gamma$ , e ainda com menor incidência no interior dos grãos (SOLOMON E DEVINE, 1982). No entanto, com as novas técnicas de descarburização empregadas, os teores de carbono encontrados nos aços inoxidáveis dúplex são diminutos, diminuindo a importância deste tipo de precipitado no estudo destes materiais (NILSSON, 1992).

- **Chi:** de estrutura cúbica ordenada, com composição Fe – 25%Cr – 2%Ni – 15-20%Mo – 1%Mn (JACKSON *et al*, 1993), a fase chi ( $\chi$ ), como sigma é também frágil e indesejável num aço inoxidável dúplex por comprometer tanto a tenacidade quanto a resistência à corrosão. Sua presença é sempre associada à presença de fase sigma, particularmente no envelhecimento entre 600 e 700°C por períodos de 6 a 10 horas. THORVALDSSON e outros (1984) afirmam no entanto que apesar da fase chi formar-se tanto nas interfaces  $\alpha/\gamma$  como na ferrita, esta se transforma rapidamente em sigma.



- **Fases R e  $\pi$ :** indesejáveis pelos mesmos motivos que são sigma e chi. A fase R ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ , conhecida como *Laves*) é rica em molibdênio, precipitando na maioria dos aços inoxidáveis dúplex entre 550 e 700°C. Na mesma faixa de temperatura pode se encontrar a fase  $\pi$ , composta por 28%Fe – 35%Cr – 3%Ni – 34%Mo (NILSSON, 1992).

- **Nitretos de cromo:** Principalmente no intervalo de 700°C e 900°C ou durante o resfriamento da temperatura de solubilização, devido ao aumento do teor de nitrogênio como elemento de liga nos aços inoxidáveis dúplex a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  torna-se mais importante. Isso se dá devido à supersaturação de nitrogênio na ferrita durante o resfriamento, levando a precipitação intragranular na ferrita. Para tratamentos isotérmicos, as partículas de nitreto se formam preferencialmente nas interfaces  $\alpha/\alpha$  ou particularmente nas interfaces  $\alpha/\gamma$ , usufruindo da maior mobilidade do cromo na ferrita, e do fornecimento de nitrogênio propiciado pela austenita (NILSSON, 1992).

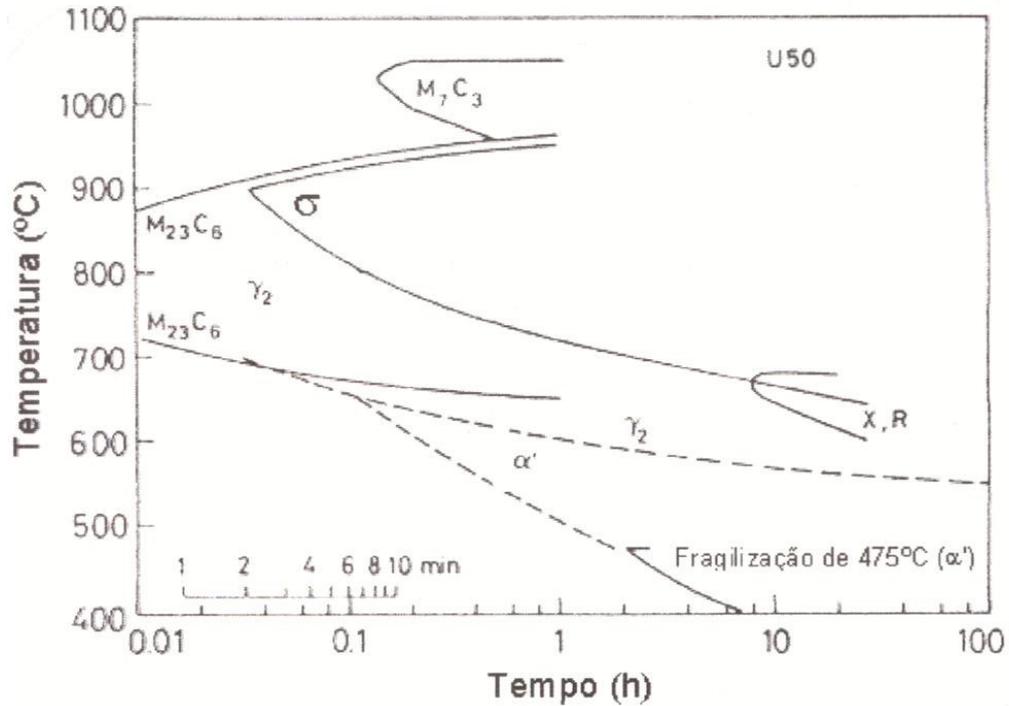
- **Austenita secundária ou nova:** pode se formar basicamente de duas maneiras distintas (SOLOMON E DEVINE, 1982; NILSSON, 1992). Uma delas é através da redução da fração volumétrica de ferrita quando o envelhecimento ocorre entre 600 e 800°C, buscando o equilíbrio entre ferrita e austenita nessa temperatura. A outra maneira é a formação de fases ricas em cromo, como na precipitação de carbonetos, nitretos e fases chi, R e  $\pi$  ou na decomposição eutetóide da ferrita, gerando sigma e austenita nova.



## 2.7-Cinética de precipitação no aço SAF 2205.

A precipitação de fases ricas em elementos ferritizantes a partir da ferrita, como cromo e molibdênio, levam à desestabilização da mesma, havendo assim transformação do restante da matriz ferrítica original em austenita secundária ou nova. Um desses eventos é a precipitação dos intermetálicos ricos em cromo e molibdênio, basicamente chi e sigma, propiciados pela presença de carbonetos (**NILSON, 1992; WAGNER e ZWILLING, 1984**).

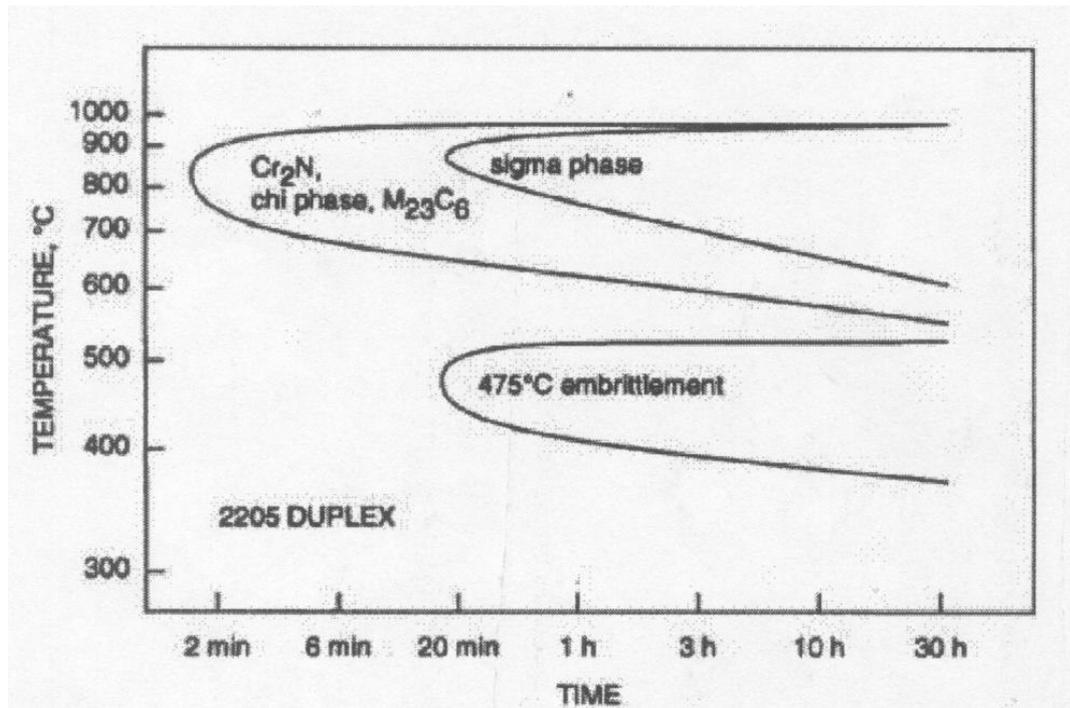
A presença de cobre na liga U50, não existente no aço SAF 2205, provoca aumento na cinética de precipitação de fase sigma (“... *Copper ... contributes to sigma-phase embrittlement.*”) segundo **POTGIETER e outros (1991)**, além de promover endurecimento por precipitação de partículas de cobre (**SOLOMON e DEVINE, 1982**). Assim, para o aço SAF 2205, é de se esperar que a precipitação de sigma inicie em tempos maiores que 2 minutos a aproximadamente 900°C, como mostra o diagrama TTP da figura 2.6. Efeito contrário apresenta o tungstênio, que adicionado em teores de 1 a 3% suprimem a precipitação de fase sigma (**KONDO et al, 1993**).



**Figura 2.6: Diagrama tempo-temperatura-precipitação para o aço U50, segundo SAUCEDO e outros (1993).**

A formação de fase sigma ocorre de maneira mais intensa quando há exposição à altas temperaturas por longos períodos. A figura 2.7 representa o diagrama de formação da fase sigma para o aço inoxidável dúplex SAF 2205, analisando o tempo de envelhecimento com a respectiva temperatura de tratamento (SEDRIKS, 1996). É válido para um aço com composição nominal como a dada pela norma DIN 1.4462 (C < 0,03% - Si < 1,0% - Mn < 2,0% - 21-23% Cr - 4,5-6,5% Ni - 2,5-3,5% Mo - 0,08-0,20%N), e portanto semelhante ao aço SAF 2205. O diagrama apresenta três regiões de precipitação. Uma delas apresenta cinética máxima a aproximadamente 475°C e indica a formação de  $\alpha'$ , rica em cromo, responsável pela fragilização a 475°C. As outras duas regiões de precipitação se sobrepõem aproximadamente na faixa de 600°C a 900°C,

relativas as fases chi e sigma. O limite superior de temperatura para o surgimento de fase sigma encontra-se entre 950°C e 960°C, e o pico de formação desta fase se encontra entre 800°C e 900°C, com o vértice aproximadamente em 870°C (RAYNOR e RIVLIN, 1985).



*Figura 2.7: Diagrama de formação de fase sigma para aço inoxidável dúplex SAF 2205 (SEDRICKS, 1996).*

AHN e KANG (2000) trabalharam com aço SAF 2205 e modificações deste (com adições de tungstênio) reportam que entre 650 e 900°C há precipitação das fases chi e sigma; no entanto, a formação de chi se dá a 850°C em aproximadamente 100 segundos para o aço SAF 2205, e esta fase, junto com a ferrita, transformam-se em sigma e austenita para tempos inferiores a 2000 segundos. A formação de fase sigma é retardada pela adição de tungstênio ao aço SAF 2205. Os autores ainda mostram que, tanto para o aço SAF 2205 quanto para suas modificações com tungstênio, após



envelhecimento a 850°C por 30 horas apenas estão presentes na microestrutura as fases sigma e austenita.

Na tese de doutorado do orientador deste projeto (**MAGNABOSCO, 2001**) foi estudada a precipitação de fase sigma durante o envelhecimento a 850°C, constatando-se que durante o envelhecimento do aço inoxidável dúplex SAF 2205 a 850°C, ocorre formação de fase sigma através de precipitação a partir da ferrita, gerando sigma de morfologia maciça e ferrita secundária, e este é o mecanismo principal em tempos de até 10 minutos. Se no entanto o envelhecimento a 850°C se dá por tempos superiores a 30 minutos a formação de sigma ocorre tanto pela decomposição eutetóide da ferrita (gerando austenita secundária) quanto pela precipitação direta da ferrita presente, havendo também crescimento de sigma a partir da austenita e ferrita presentes. Em tempos superiores a 5 horas, além dos mecanismos já descritos pode ocorrer nucleação e crescimento de sigma a partir da austenita. Após 100 horas de envelhecimento a 850°C as únicas fases presentes no aço SAF 2205 são austenita e sigma, e após 1008 horas de envelhecimento a 850°C, além de austenita e sigma existe nitreto de cromo do tipo Cr<sub>2</sub>N no aço SAF 2205.

No trabalho de **MAGNABOSCO *et al* (2003)**, pode-se analisar o comportamento da formação de fase sigma, fração volumétrica de ferrita e da microdureza por tempos de envelhecimento de 10 minutos a 1032 horas entre 700°C e 900°C. Na figura 2.8 tem-se a variação da fração volumétrica de sigma em função do tempo e temperatura de envelhecimento mostrando a maior cinética de precipitação entre 800°C e 850°C.

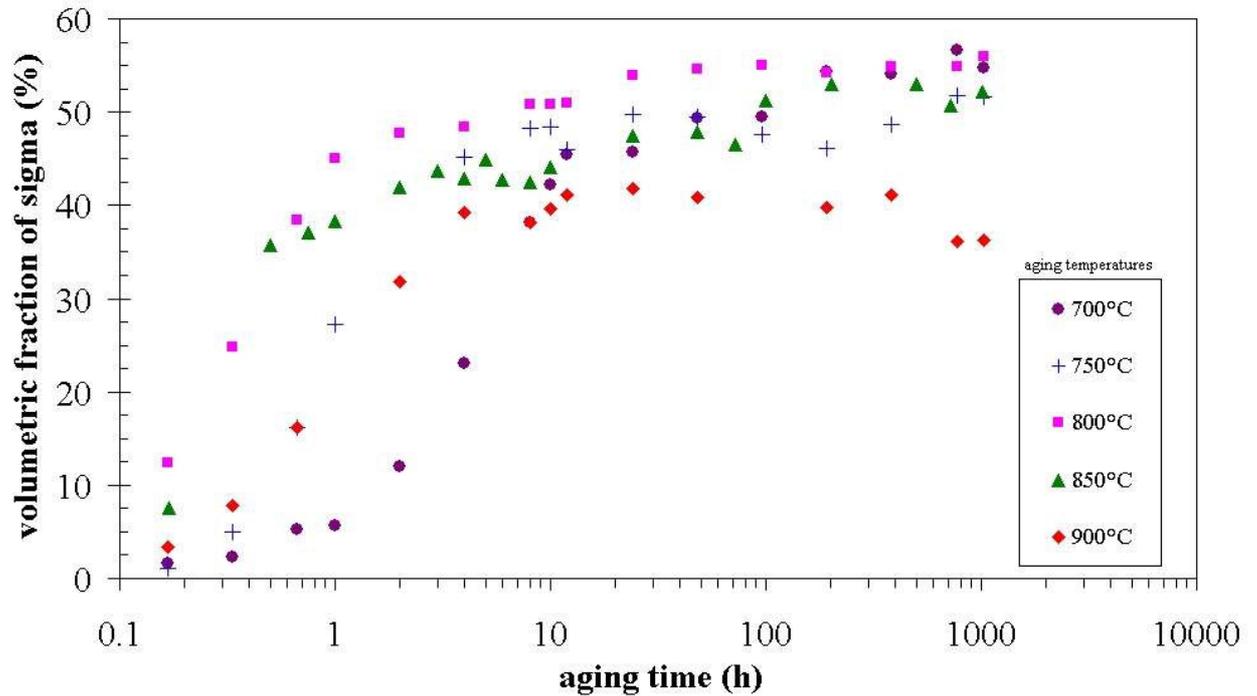


Figura 2.8: Fração volumétrica de sigma no aço SAF 2205 em função do tempo e temperatura de envelhecimento.(MAGNABOSCO et al, 2003).

## 2.8-Corrosão.

Os aços inoxidáveis dúplex apresentam uma excelente resistência a corrosão generalizada e por pite, associando ainda sua grande resistência à corrosão intergranular ao baixo teor de carbono encontrado nestes aços, o que evita a sensitização. Confirmam estes fatos, a composição das ligas dúplex, que apresentam altos teores de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio (SCHILLMOLLER e KLEIN, 1981).

Os aços dúplex, segundo SOLOMON e DEVINE (1982), substituem os aços austeníticos não só pela maior resistência mecânica e comparável tenacidade, mas também pela excelente resistência à corrosão e à propriedade de resistência à corrosão sob tensão apresentada, resultado da microestrutura composta por ferrita e austenita.



Pode-se alterar significativamente a resistência à corrosão dos aços dúplex através das transformações de fase, ou seja, através da precipitação de fases ricas em cromo e as zonas empobrecidas.

#### 2.8.1-Aspectos gerais.

A corrosão de metais envolve uma grande variedade de mecanismos. O mais comum é a corrosão em meios aquosos, uma vez que a maioria dos fenômenos ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. Já a corrosão atmosférica, que é uma das de maior incidência, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal (**WOLNEC, 2003**).

O fenômeno da corrosão em meios aquosos é caracterizada por processos essencialmente eletroquímicos. Para uma reação ser considerada eletroquímica ela tem que estar associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos (**WOLNEC, 2003**).

Nos aços inoxidáveis dúplex a corrosão generalizada é pouco discutida, uma vez que em muito se assemelha a encontrada nos aços austeníticos e ferríticos: por vezes, menciona-se os “efeitos galvânicos” que podem surgir do contato elétrico entre fases de composição química diferentes: no entanto, tais efeitos só se manifestam sob circunstâncias muito especiais, como por exemplo quando da polarização em determinados meios aquosos. Em determinados potenciais pode acontecer dissolução ativa das duas fases; aumentando-se o potencial, pode ocorrer dissolução ativa da austenita e passivação da ferrita, por exemplo. O ataque seletivo a uma das fases pode não ser consequência do par galvânico formado, mas sim dos diferentes comportamentos eletroquímicos das duas fases (**SOLOMON e DEVINE, 1982**).



A microestrutura dúplex é um fator que contribui para o aumento da taxa de corrosão independentemente de outros fenômenos segundo **SYMNIOTIS (1995)**, alegando-se que as diferenças de composição química entre austenita e ferrita resultam em diferentes comportamentos eletroquímicos.

No trabalho de **POTGIETER (1992)**, com o aço SAF 2205 envelhecido a 850°C, mostrou-se que o aumento da fração volumétrica de sigma faz com que o potencial de corrosão em soluções 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 3,5% NaCl diminua para valores cada vez menos nobres, e que frações volumétricas superiores a 20% causam aumentos catastróficos nas taxas de corrosão em solução 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. No entanto, o autor afirma que a presença de sigma é muito mais deletéria a resistência à corrosão localizada, particularmente na corrosão por pite.

**KOBAYASHI e WOLYNEC (1999)**, mostram a corrosão de aços dúplex, tais como: UR45N, UR50, AV2205 e 3RE60, envelhecidos a 850°C por no máximo 5 horas, apresentando em sua microestrutura austenita, ferrita, sigma e austenita secundária. A precipitação de sigma torna estes aços extremamente susceptíveis a corrosão localizada nas interfaces entre austenita e sigma, e austenita secundária formada nestas interfaces, provavelmente isenta de molibdênio e pobre em cromo, apresenta película passiva de baixa resistência, levando a fácil corrosão seletiva desta fase.

#### 2.8.2 –Corrosão por pite.

Nos aços inoxidáveis dúplex a forma de corrosão mais temida é a corrosão por pite, pois sua identificação nem sempre pode ser efetuada visualmente. Este tipo de corrosão é caracterizada por ataque corrosivo localizado, iniciando-se pela quebra da



película passiva em regiões que apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces (**SOLOMON e DEVINE, 1982**).

O pite pode ocorrer apenas pela presença de íons cloreto, que substituem moléculas de água da película passiva e levam a formação de íons metálicos complexos, removendo a película. A presença de pites além de provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, também pode levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão. Teores elevados de cromo e adições de molibdênio e nitrogênio resultam em um aumento da resistência à corrosão por pite tanto nos aços inoxidáveis ferríticos como austeníticos. Além disso, nota-se que os pites iniciam-se normalmente na interface  $\alpha / \gamma$ , ou pela presença de sulfeto de manganês na ferrita ou pelos baixos teores de cromo e molibdênio da austenita, se comparada a ferrita. A resistência à corrosão por pite cresce com o aumento do “índice de pite” dado normalmente por  $IP = (\%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N)$  (**SEDRIKS, 1986**).

A formação de pite em aços dúplex solubilizados pode ocorrer tanto na ferrita como na austenita. A primeira, contudo, tem alta resistência à corrosão por apresentar teores mais altos de cromo e molibdênio e a segunda apresenta alta resistência a formação de pite quando contém nitrogênio (**SRIRAM e TROMANS, 1989**).

A corrosão por pite somente ocorre num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como potencial de pite (**WOLYNEC, 2003**).

No trabalho com o aço SAF 2205, **POTGIETER (1992)** mostra que frações volumétricas crescentes de fase sigma levam a redução proporcional na resistência à



corrosão por pite. A partir de 6% de sigma, em solução 3,5% NaCl, pites se formam facilmente, tanto na ferrita como na austenita.

**MAGNABOSCO e ALONSO (2003)**, trabalhando com aço UNS S31803 (SAF 2205) descreve que no envelhecimento a 850°C, e conseqüentemente após a formação de fase sigma, rica em cromo e molibdênio, há drástica redução dos potenciais de pite e de proteção, mostrando assim que na condição solubilizada o mesmo apresenta elevada resistência à corrosão por pite, caracterizada pelos elevados potencial de pite e de proteção. O autor também destaca em seu trabalho que o início e o progresso da corrosão por pite se dá como corrosão seletiva de interfaces entre fase sigma e matriz, devido ao empobrecimento em cromo e molibdênio destas regiões.

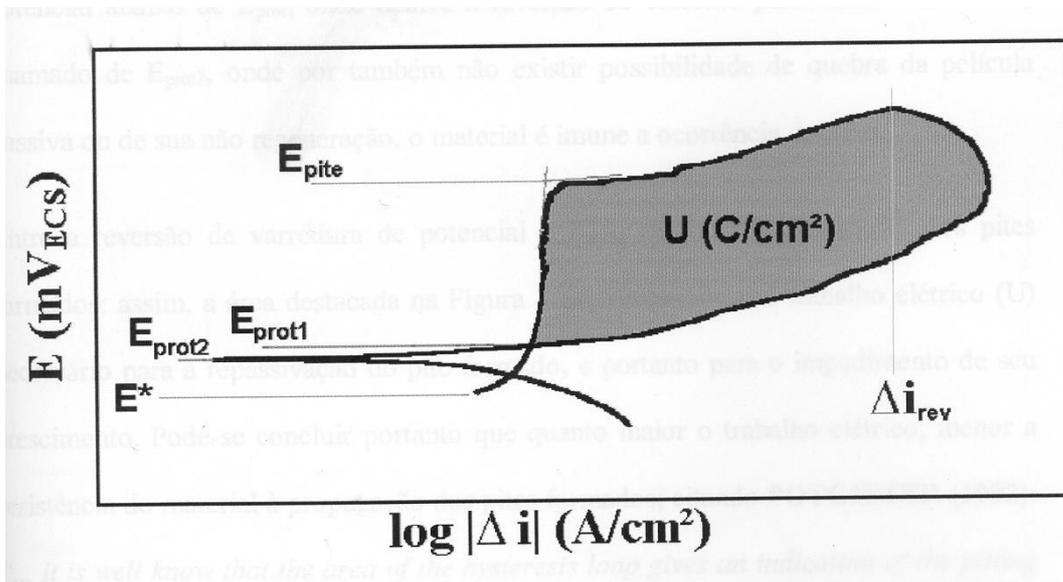
### 2.8.3–Polarização cíclica.

Os aços inoxidáveis, apesar de apresentarem excelentes propriedades protetivas das películas passivas, podem apresentar localmente a quebra da passividade, levando a fenômenos de corrosão localizada como a corrosão por pite. Uma das causas da quebra da película passiva é a presença de íons cloreto, os quais podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película, criando complexos cloreto/metálico. Estes complexos são solúveis, e são facilmente removidos da película, expondo mais uma vez o metal base ao meio corrosivo, liberando os íons cloreto: tem início um processo autocatalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, os pites.

A quebra da película passiva pode ocorrer também em fases precipitadas e nas suas interfaces, zonas empobrecidas em cromo, inclusões não metálicas como as de sulfeto de manganês (de fácil dissolução, gerando sítios de corrosão localizada) e planos de escorregamento ativos que geram defeitos superficiais.

Para o estudo de corrosão localizada, e particularmente da corrosão por pite, utilizam-se as curvas de polarização cíclicas em soluções contendo íons cloreto, onde a varredura de potencial inicia-se via de regra no potencial de corrosão, elevando-se o potencial até que uma dada densidade de corrente é atingida; a partir deste ponto a varredura de potencial é realizada no sentido inverso, na mesma velocidade de varredura de potencial. Numa curva de polarização, a ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente, e o potencial eletroquímico onde este ocorre é chamado potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ). Quanto mais elevado for este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão (SEDRIKS, 1986).

Uma curva típica de polarização cíclica é a representada na figura 2.11.

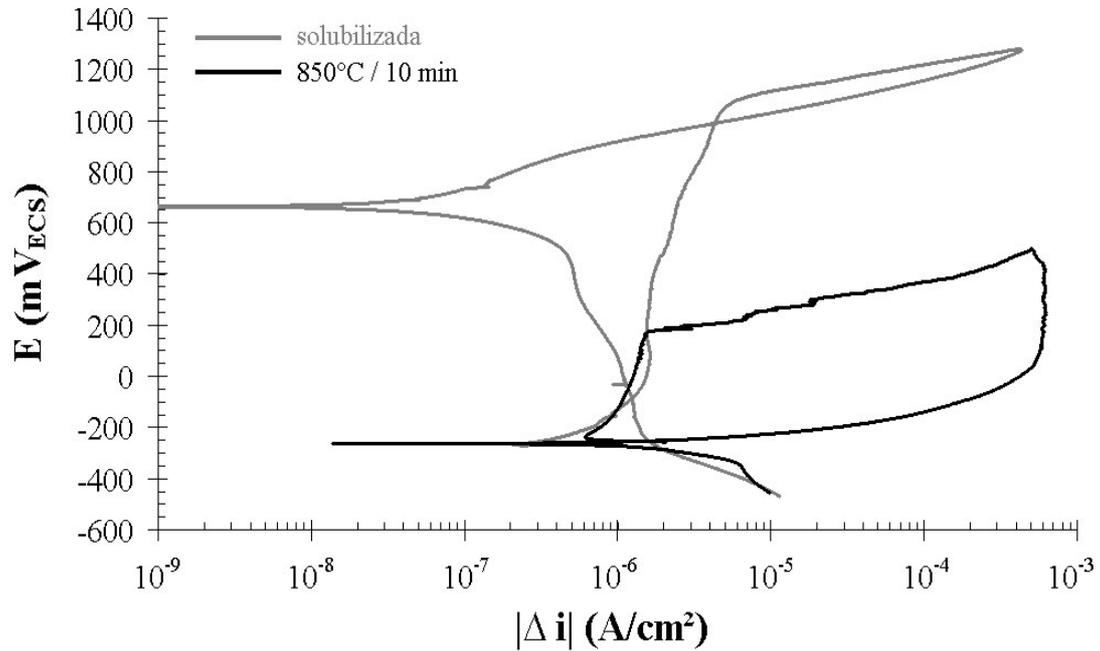


**Figura 2.11:** Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto.  $E^*$ : potencial de corrosão.  $E_{\text{prot1}}$  e  $E_{\text{prot2}}$ : potencial de proteção.  $E_{\text{pite}}$ : potencial de pite.  $\Delta i_{\text{rev}}$ : densidade de corrente de reversão (MAGNABOSCO, 2001).



O potencial de pite, indicado na figura 2.11 por  $E_{\text{pite}}$ , representa a resistência do material ao início da formação de pites; quando estes se iniciam e começam a crescer, a densidade de corrente aumenta rapidamente. Atingida a densidade de corrente de reversão  $\Delta i_{\text{rev}}$  (que quanto maior, indica a maior penetração ou alargamento do pite, ou ainda um maior número de pites formados) a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos. No momento em que a curva descendente cruza a curva original tem-se o chamado potencial de proteção ( $E_{\text{prot1}}$ ), que recebe este nome pois abaixo de  $E_{\text{prot1}}$  não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune a ocorrências de pites.

**MAGNABOSCO e ALONSO (2003)**, estudou o efeito da fase sigma na corrosão por pite do aço SAF 2205 após envelhecimento a 850°C por 10 minutos, em solução 3,5% NaCl, através de polarização cíclica. O autor constatou que o potencial de corrosão diminui com a presença de fase sigma. A figura 2.12 mostra as curvas de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl das amostras em estudo. Apesar de o potencial de corrosão ( $E^*$ ) nas duas condições microestruturais ser idêntico (como mostra a tabela 2.1), nota-se que os maiores potenciais de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ) são encontrados para a amostra solubilizada, o que mostra o efeito deletério da presença de fase sigma sobre a resistência a corrosão por pite deste aço.



**Figura 2.12:** Curvas de polarização cíclica em 3,5% NaCl das amostras em estudo.

**Tabela 2.1:** Potenciais de corrosão ( $E^*$ ), de pite ( $E_{pite}$ ) e de proteção ( $E_{prot}$ ) obtidos após os ensaios de polarização cíclica das amostras em estudo.

	Solubilizada	850°C / 10 min
$E^*$ (mV <sub>ECS</sub> )	$-252 \pm 32$	$-252 \pm 26$
$E_{pite}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$1050 \pm 15$	$116 \pm 51$
$E_{prot}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$988 \pm 34$	$-226 \pm 48$



### 3-MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1-Material em estudo

O material em estudo, de procedência sueca (Sandvik), foi adquirido como chapa laminada a quente de 3 mm de espessura, recebendo posteriormente tratamento térmico de solubilização a 1120°C por 30 minutos, atingindo dureza de 256 HB. A composição química do material pode ser constatada na Tabela 3.1.

*Tabela 3.1. Composição química (% em massa ) do aço em estudo.*

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	V	N	C	P	S
% em massa	22,2	5,7	2,98	1,60	0,44	0,07	0,161	0,016	0,020	0,001

A chapa foi cortada gerando diversas amostras de formato retangular, de aproximadamente 10 mm de lado, mantendo-se a espessura original.

#### 3.2-Tratamentos térmicos

A partir do material solubilizado, cinco séries de amostra foram produzidas através de envelhecimento isotérmico a 850°C, por tempos de 1 a 10 minutos, seguido de resfriamento em água. O tratamento foi conduzido em amostras imersas em banho de alumínio fundido, acondicionado em cadinho refratário, no forno Carbolite BFL 18/8 (figura 3.1); tal procedimento visou o rápido aquecimento das amostras até a temperatura de tratamento.



**Figura 3.1: Forno Carbolite BFL do LabMat-FEI.**

### 3.3-Preparação dos corpos-de-prova

A série do material envelhecido foi embutida em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos onde a superfície de observação correspondente à seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação.



### 3.4- Caracterização Microestrutural

Os corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento de 220, 320 e 500 mesh, utilizando água como lubrificante, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de diâmetros 6 µm, 3 µm, e finalmente 1 µm, utilizando como lubrificante das etapas álcool etílico absoluto. As condições de preparação podem ser constatadas na Tabela 3.2.

*Tabela 3.2. Etapas de lixamento e polimento.*

<b>Abramin</b>							Fold here		
Process Card No: 2205 / sigma							Program		
Material: Inox. duplex (SAF 2205)					Doser Times		Abramin		
Step	Support	Abr. Size	Lubr.	Force	Lubr.	Abr.	Time	R.P.M.	W/D
1	ROTAL	# 220	água	200 N	—	—	2 min	150	W
2	ROTAL	# 320	água	200 N	—	—	3 min	150	W
3	ROTAL	# 500	água	200 N	—	—	4 min	150	W
4	DP-MOL	6 um	álcool	200 N	—	—	4 min	150	D
5	DP-MOL	3 um	álcool	200 N	—	—	4 min	150	D
6	DP-NAP	1 um	álcool	200 N	—	—	4 min	150	D
7	DP-NAP	1 um	álcool	120 N	—	—	2 min	300	D
Remarks							Fold here		
							Fold here		

Para ambas as etapas foi utilizada a politriz automática STRUERS ABRAMIN (figura 3.2), que possibilita um ótimo polimento, com grande reprodutibilidade de resultados.



*Figura 3.2: Máquina Struers Abramim do LabMat-FEI.*

Usando microscópio LEICA DMLM (figura 3.3), as amostras foram observadas após:



*Figura 3.3: Microscópio LEICA e analisador de imagens do LabMat-FEI.*



- ataque metalográfico de Behara modificado.

O reativo de Behara modificado é composto por 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1g de metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, são adicionados 2g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido, durante um minuto de imersão. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar quente. Este ataque identificou as fases presentes, no caso a austenita (cinza), a ferrita (escura) e sigma (sem ataque).

- ataque eletrolítico em ácido oxálico.

Este ataque foi feito na máquina Struers Lectropol (figura 3.4). O corpo-de-prova polido foi mergulhado em solução 10% de ácido oxálico e então aplicou-se um potencial de 6Vcc durante 30s. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar quente. Este ataque teve por objetivo delinear os contornos de grão, de interfase e de macla.

- Ataque eletrolítico de hidróxido de potássio.

O ataque teve por objetivo revelar a fase sigma. Seu procedimento é semelhante ao anterior, porém foi aplicado um potencial de 2Vcc durante um minuto de imersão em KOH-10%. Este também foi realizado na máquina Struers Lectropol citada anteriormente.



**Figura 3.4: Máquina Struers Lectropol do LabMat-FEI.**

### 3.5-Análise quantitativa da microestrutura

#### 3.5.1-Fração volumétrica de sigma

A fração volumétrica de fase sigma ( $\% \sigma$ ) foi determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque eletrolítico em solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto, foram submetidas a análise de imagens através do software Qmetals, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado ao microscópio LEICA DMLM anteriormente citado. Foram analisados 144 campos por amostra, colhidos seqüencialmente ao longo da seção transversal.

#### 3.5.2-Fração volumétrica de ferrita e austenita

A fração volumétrica de ferrita ( $\% \sigma$ ) foi obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 (figura 3.5), calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Quarenta medições foram realizadas em cada uma das amostras.

De posse destes dados, e desconsiderando a presença de outras fases que não ferrita, austenita ou sigma, estimou-se a fração volumétrica de austenita ( $\% \gamma$ ) através da relação descrita pela equação 3.1.:

$$\% \gamma = 100 - \% \alpha - \% \sigma \quad (\text{eq. 3.1.})$$



*Figura 3.5: Ferritoscópio FISCHER do LabMat-FEI.*

### 3.6-Evolução de microdureza

Para verificar a dureza de amostras solubilizadas e amostras após tratamentos térmicos, foi utilizado o microdurômetro modelo HMV-2, fabricado por SHIMADZU (figura 3.6). Em cada amostras foram efetuadas sessenta medidas, usando escala Vickers e cargas de 0,01 e 0,5kgf.



**Figura 3.6: Microdurômetro SHIMADZU do LabMat-FEI.**

### 3.7-Ensaio eletroquímicos

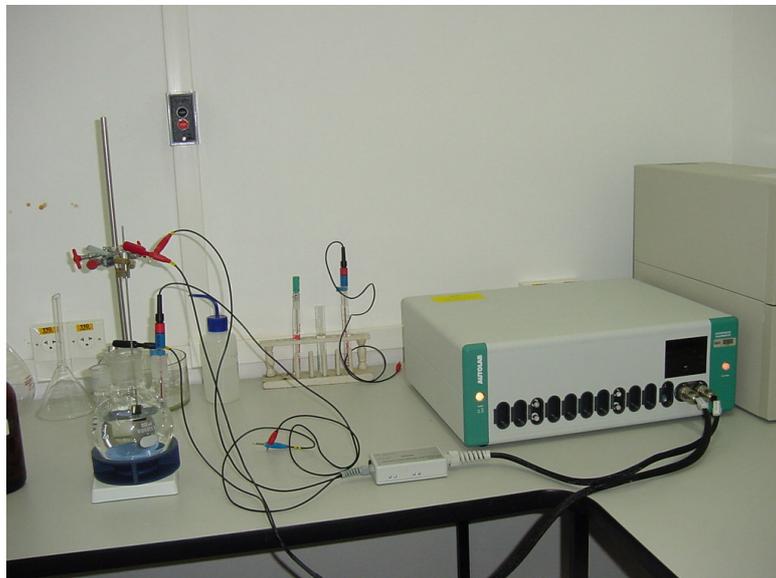
#### 3.7.1-Preparação da solução

Para os ensaios de polarização cíclica foi utilizado uma solução de 3,5% em peso de cloreto de sódio. Todas as soluções foram preparadas com reagentes padrão analítico e água destilada e deionizada, e foram utilizadas na condição naturalmente aerada. Após uma série de quatro ensaios separados por tempo de tratamento as soluções eram descartadas, para evitar contaminações.

#### 3.7.2-Ensaio de polarização cíclica

Com o auxílio de um potenciostato modelo VOLTALAB10, da marca Radiometer Analytical (figura 3.7), pôde-se realizar a polarização cíclica das cinco séries de amostras. Após o polimento, as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico absoluto e jato de ar quente; em seguida, foram imersas na solução 3,5% de cloreto de sódio, naturalmente aerada, iniciando a polarização após cinco minutos de imersão, partindo do potencial de circuito aberto (ou

de corrosão), realizando uma varredura contínua, ocorrendo a reversão do sentido de varredura quando atingida a densidade de corrente anódica de  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>, com velocidade de varredura de 1mV/s. Ao final da polarização, os corpos-de-prova eram lavados com água destilada e deionizada, sendo secas com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação por microscopia óptica. Os ensaios foram repetidos cinco vezes por amostra, e a temperatura de ensaio foi mantida em  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ .



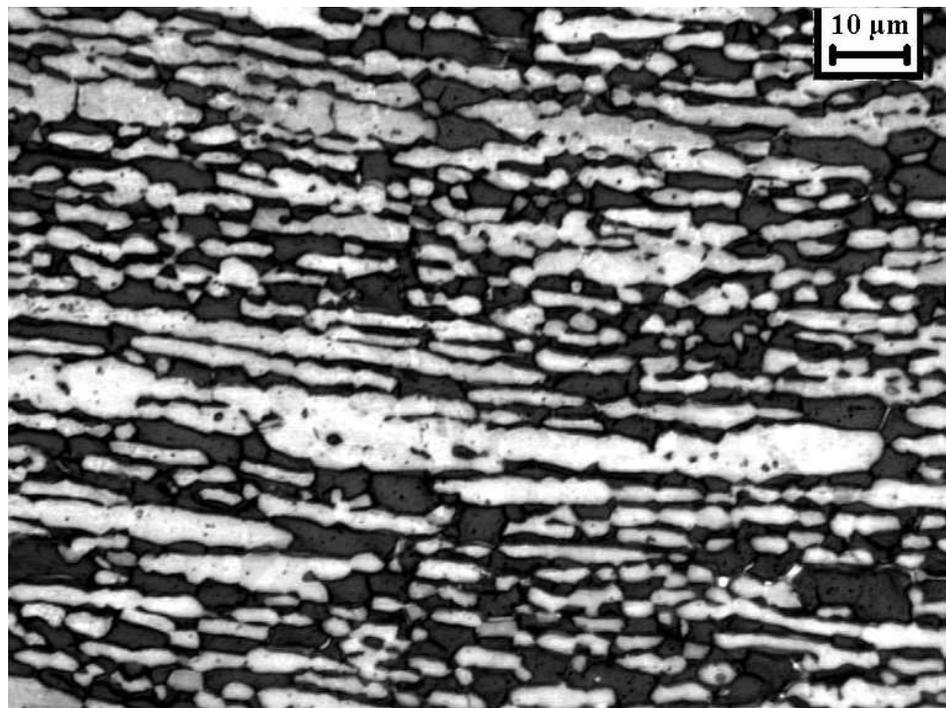
***Figura 3.7: Potenciostato VOLTALAB10 do LabMat-FEI.***

## 4–RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

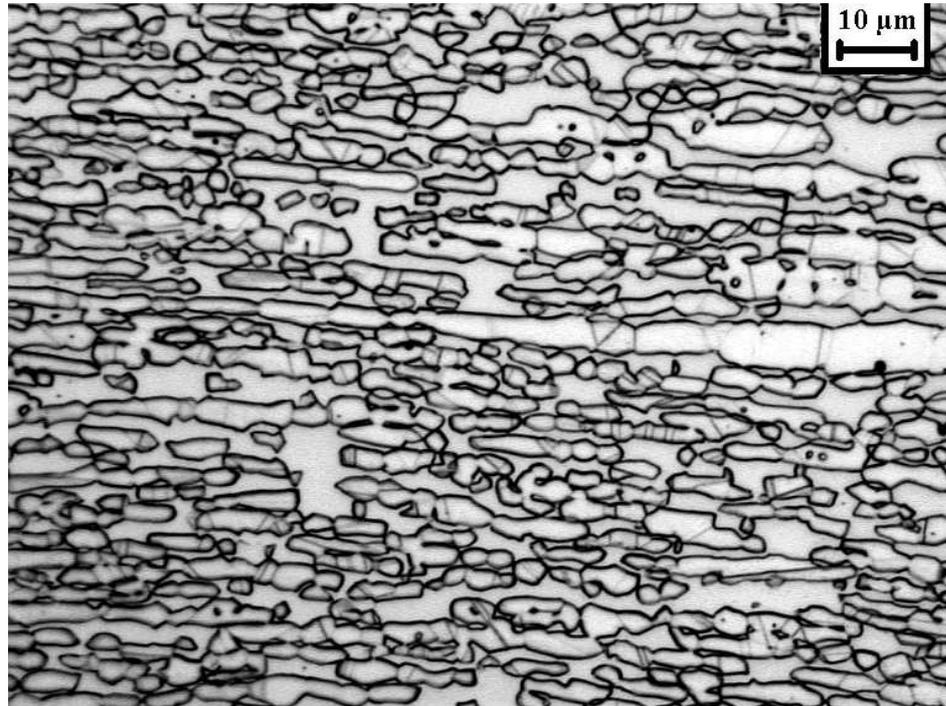
### 4.1-Characterização microestrutural

#### 4.1.1-Amostra solubilizada

Após a preparação metalográfica e os ataques de Behara modificado e de ácido oxálico, pode-se observar as microestruturas representadas nas micrografias 4.1 e 4.2.



*Micrografia 4.1: Amostra de aço SAF 2205. Ferrita (escura), austenita (cinza). Ataque: Behara modificado*



*Micrografia 4.2: Amostra de aço SAF 2205. Notam-se maclas na austenita.*

*Ataque: Ácido oxálico*

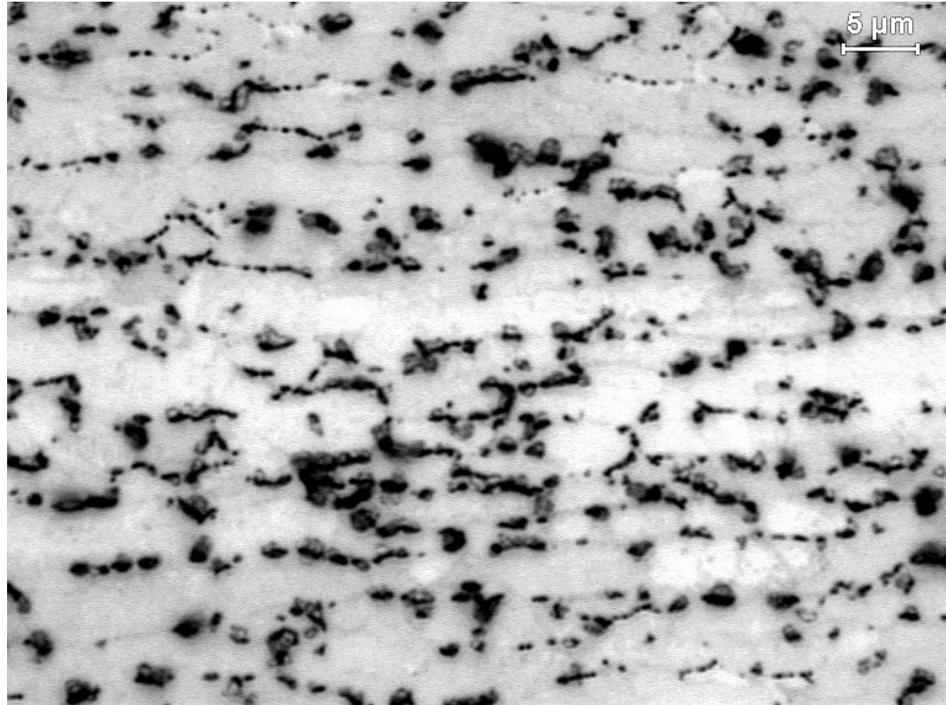
Na micrografia 4.1, pode-se observar a microestrutura de material, com presença de ferrita (fase mais escura) e austenita (cinza). Já na figura 4.2 pode-se observar a microestrutura do material, destacando-se a presença de maclas na austenita.

#### 4.1.2-Amostras envelhecidas

Após a realização do tratamento térmico pode-se analisar a microestrutura da amostra em sua temperatura específica.

A temperatura de 850°C é a que apresenta cinética de precipitação de fase sigma mais alta das temperaturas estudadas no trabalho anterior dos autores deste projeto (MAGNABOSCO e MAGALHÃES, 2004). A sigma começou a se formar a partir de 1 minuto de envelhecimento. Nesta temperatura além do ataque de KOH, micrografias 4.3 e 4.4, também foi aplicado o ataque de Behara modificado, caracterizando a

formação de fase sigma através da ferrita (escura), como mostra as micrografias 4.5 a 4.8.

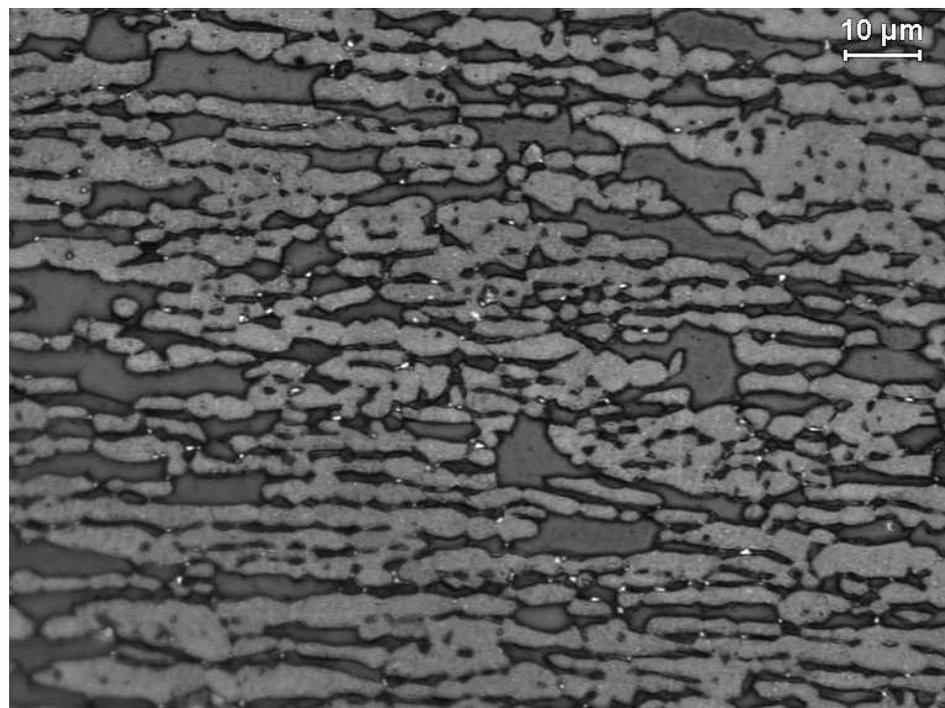


*Micrografia 4.3: Amostra de aço SAF 2205 envelhecido por 10min a 850°C.*

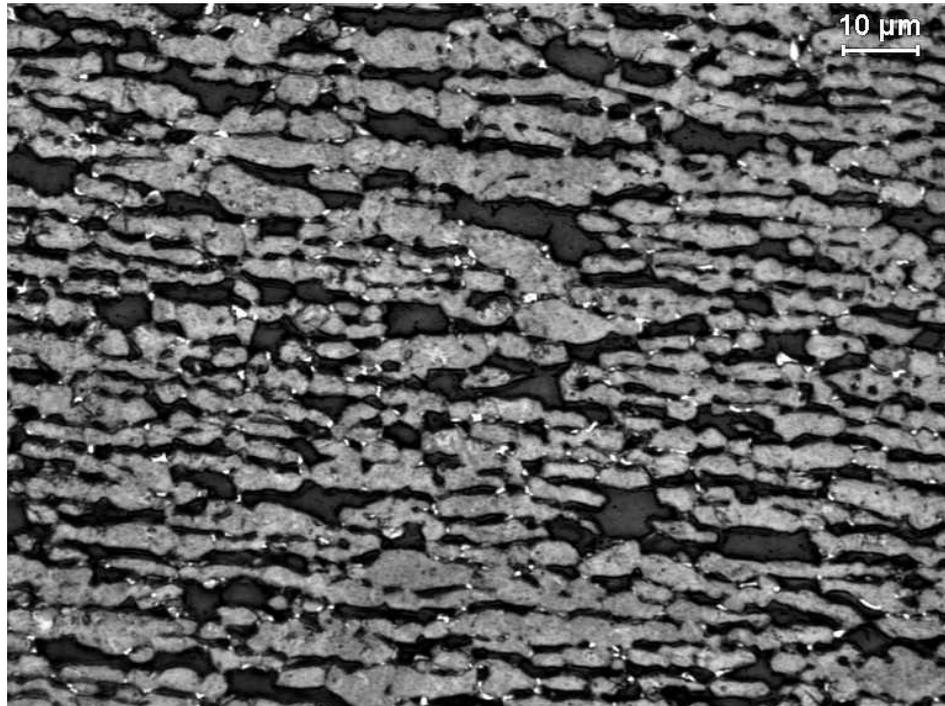
*Sigma (escura). Ataque: KOH.*



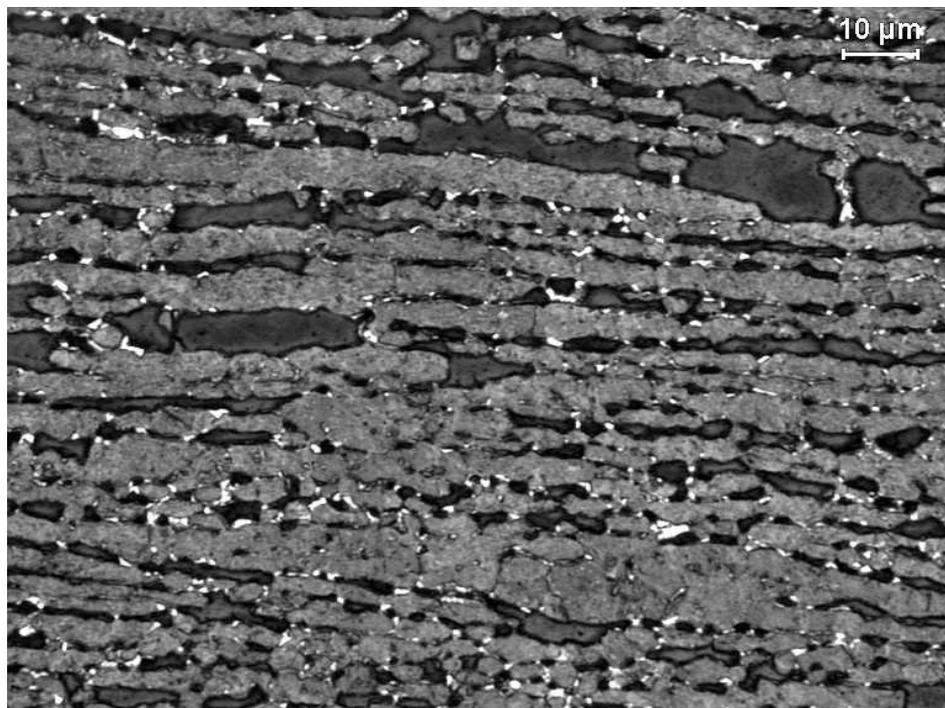
*Micrografia 4.4: Amostra de aço SAF 2205 envelhecido por 1min a 850°C.  
Sigma (escura). Ataque: KOH.*



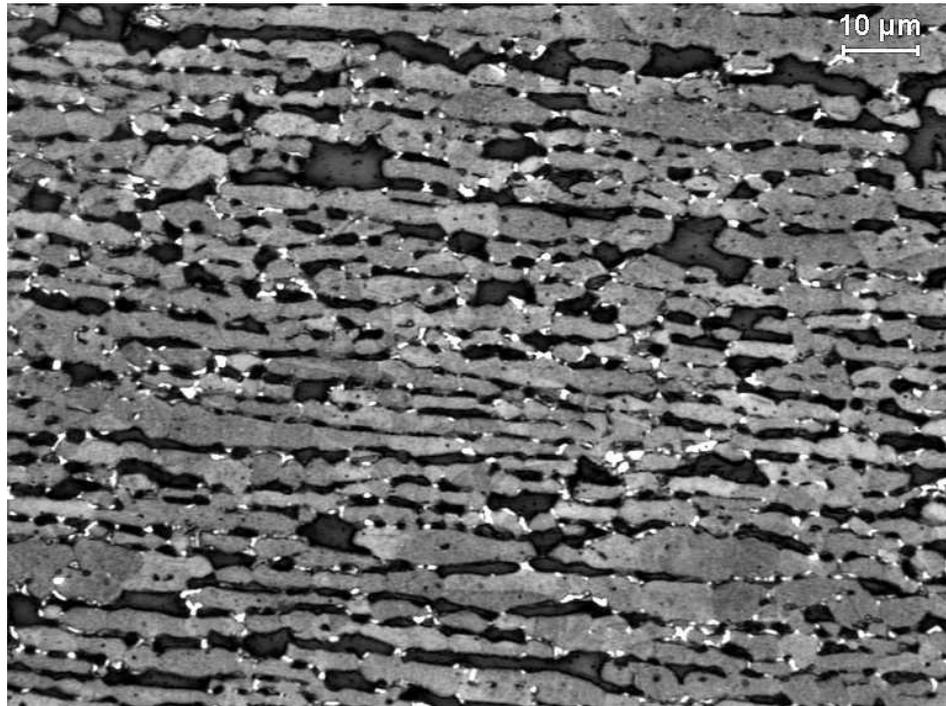
*Micrografia 4.5: Amostra de aço SAF 2205 envelhecida por 3min a 850°C.  
Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branco). Ataque: Behara modificado*



*Micrografia 4.6: Amostra de aço SAF 2205 envelhecida por 5min a 850°C. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branco). Ataque: Behara modificado*

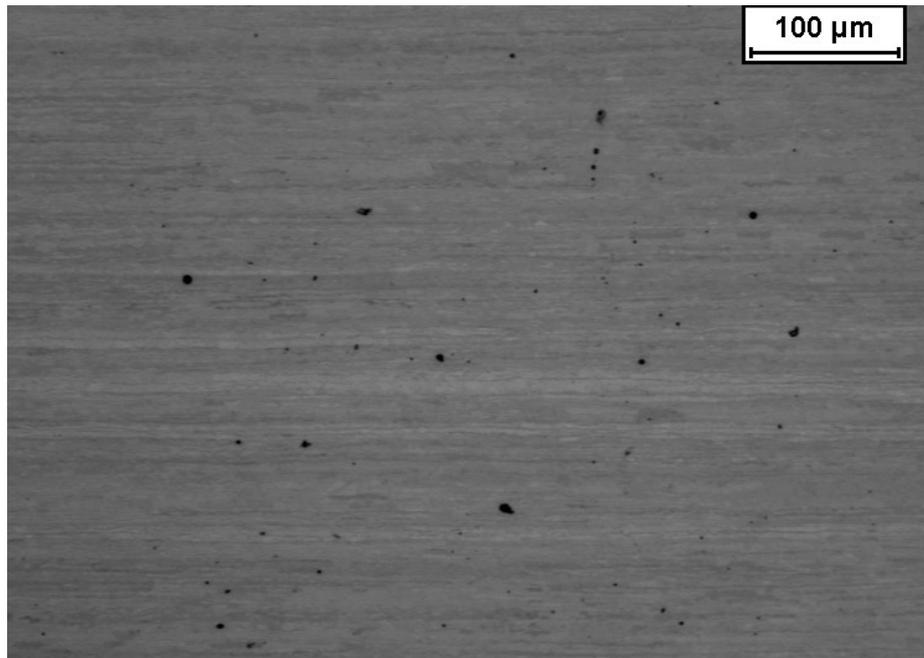


*Micrografia 4.7: Amostra de aço SAF 2205 envelhecida por 8min a 850°C. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branco). Ataque: Behara modificado*

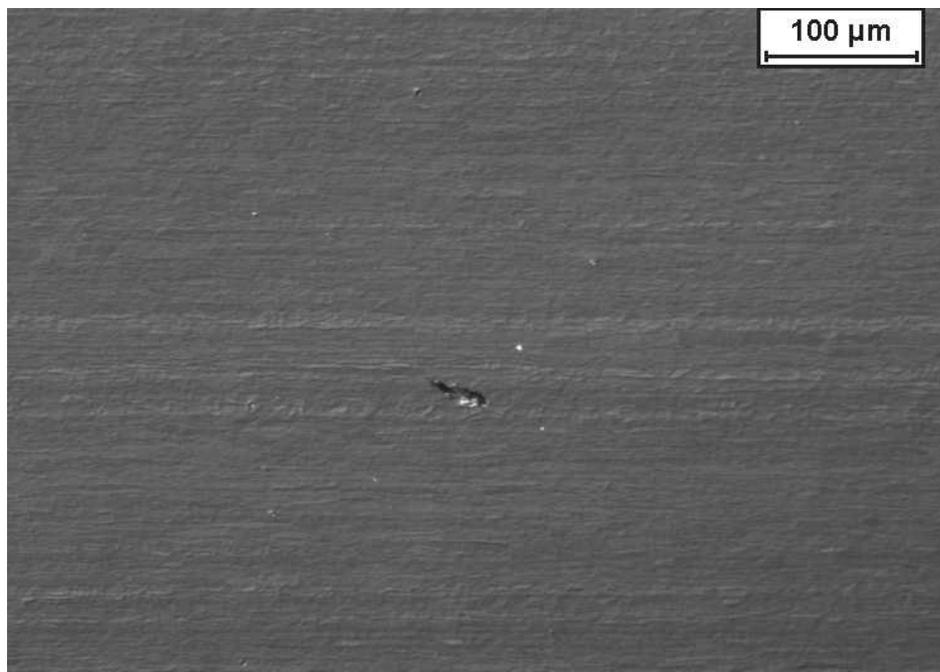


***Micrografia 4.8: Amostra de aço SAF 2205 envelhecida por 10min a 850°C. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branco). Ataque: Behara modificado***

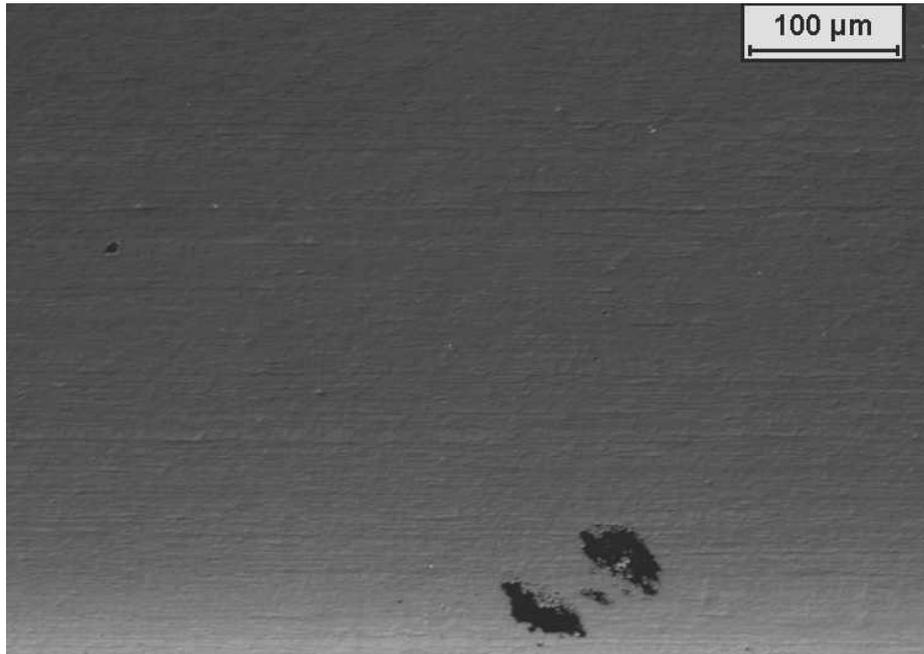
Após a realização dos ensaios de polarização cíclica pode-se analisar as superfícies dos corpos-de-provas, determinando locais de nucleação e crescimentos de pites.



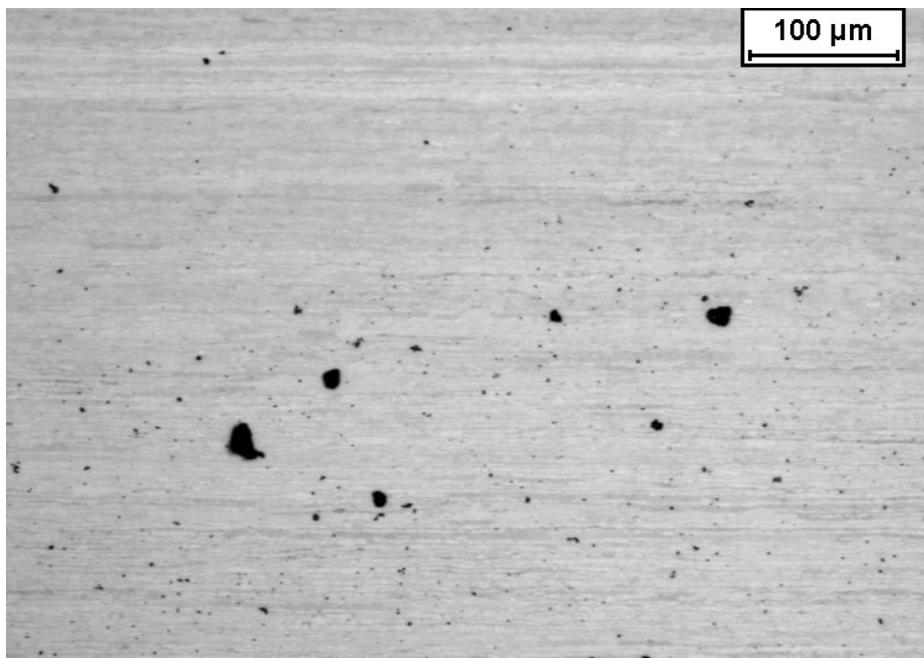
*Micrografia 4.9: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 1 minuto.*



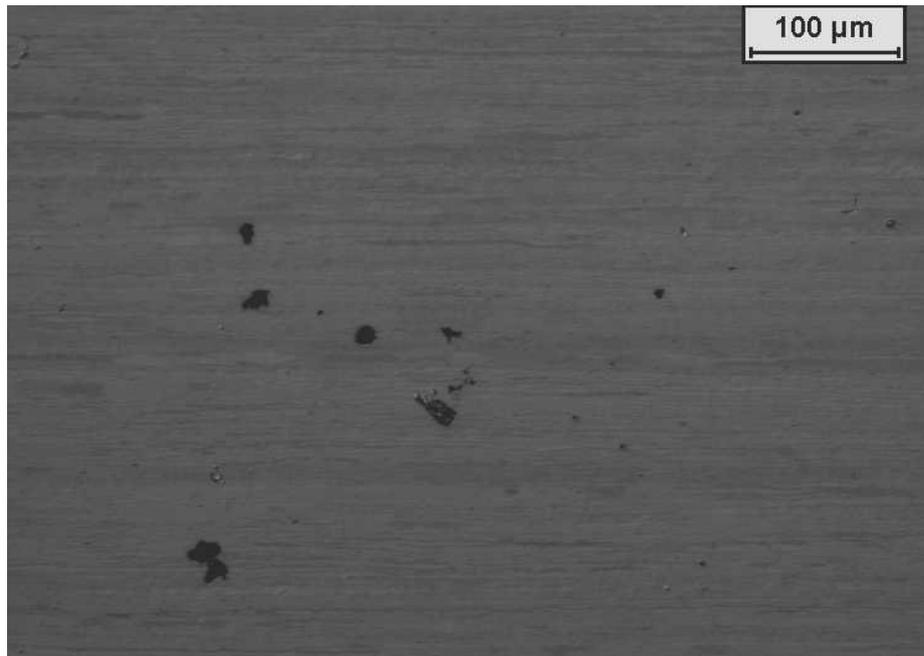
*Micrografia 4.10: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 1 minuto. Luz polarizada.*



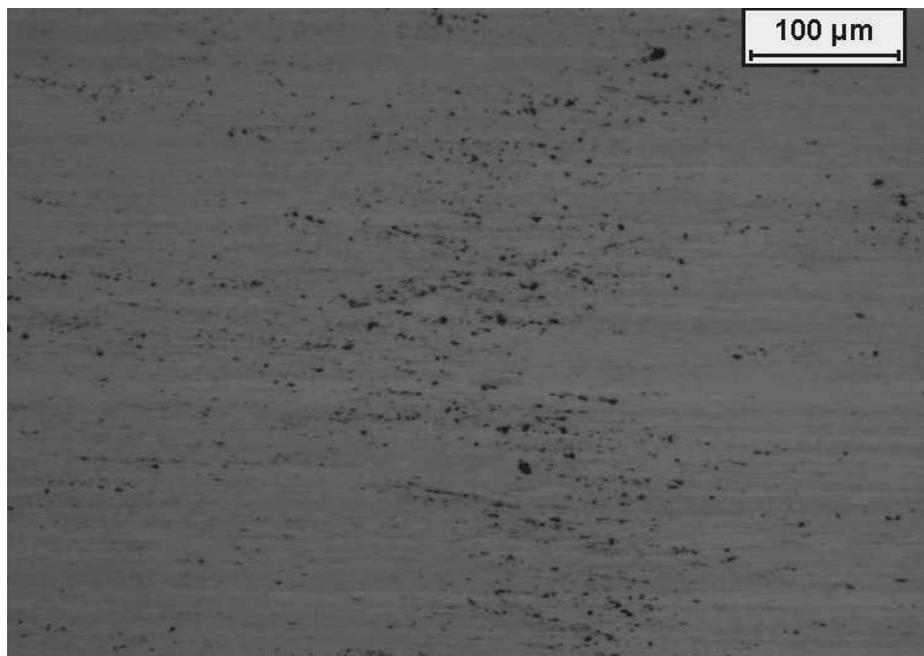
*Micrografia 4.11: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 1 minuto. Luz polarizada.*



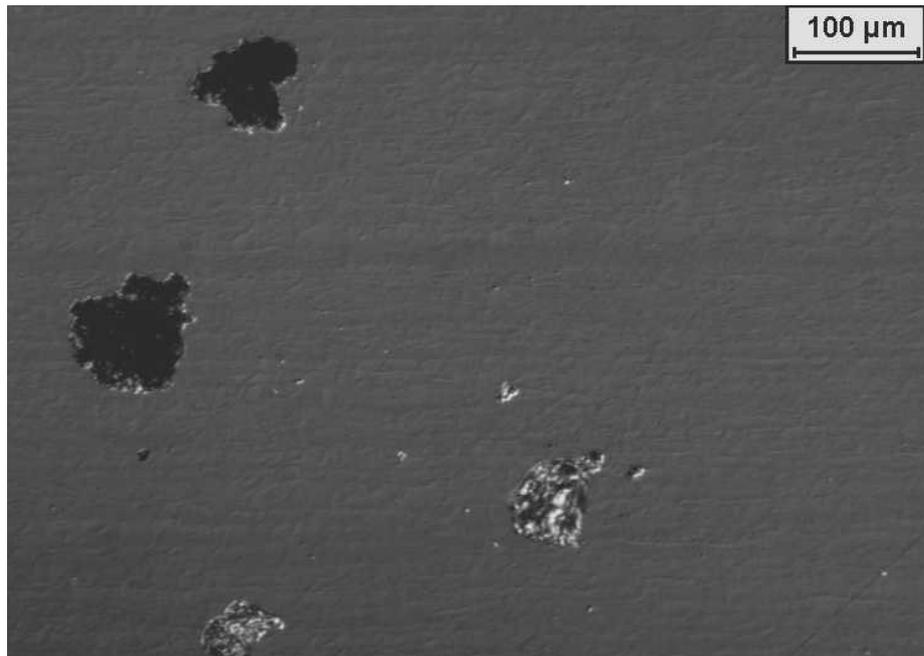
*Micrografia 4.12: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 3 minutos.*



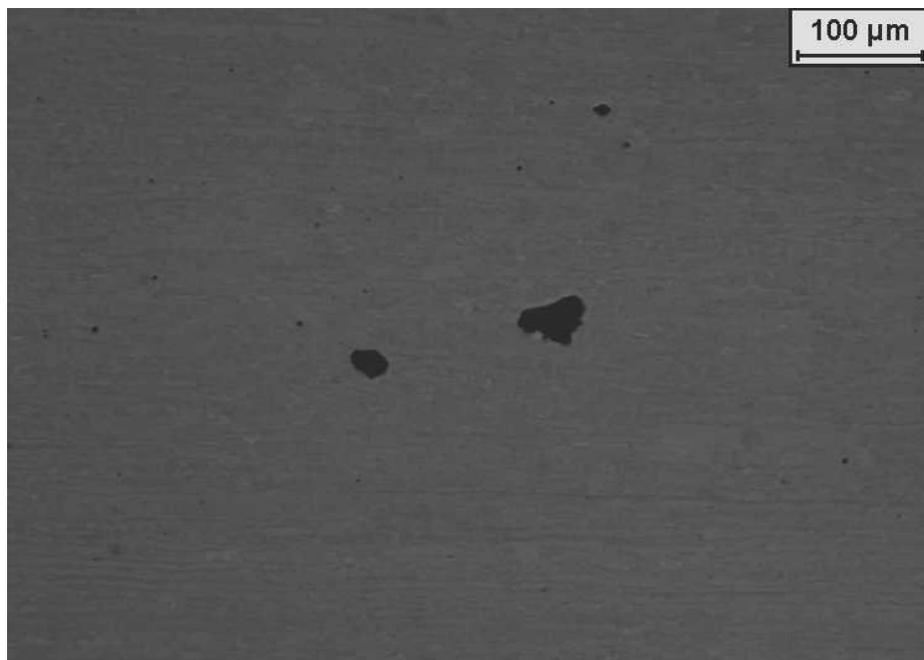
*Micrografia 4.13: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 3 minutos.*



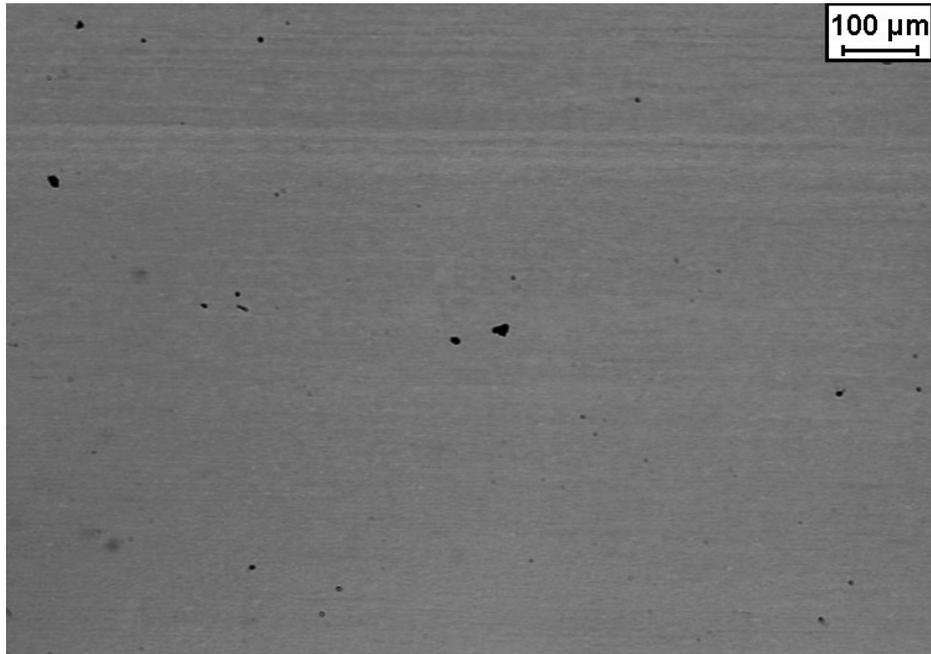
*Micrografia 4.14: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 5 minutos.*



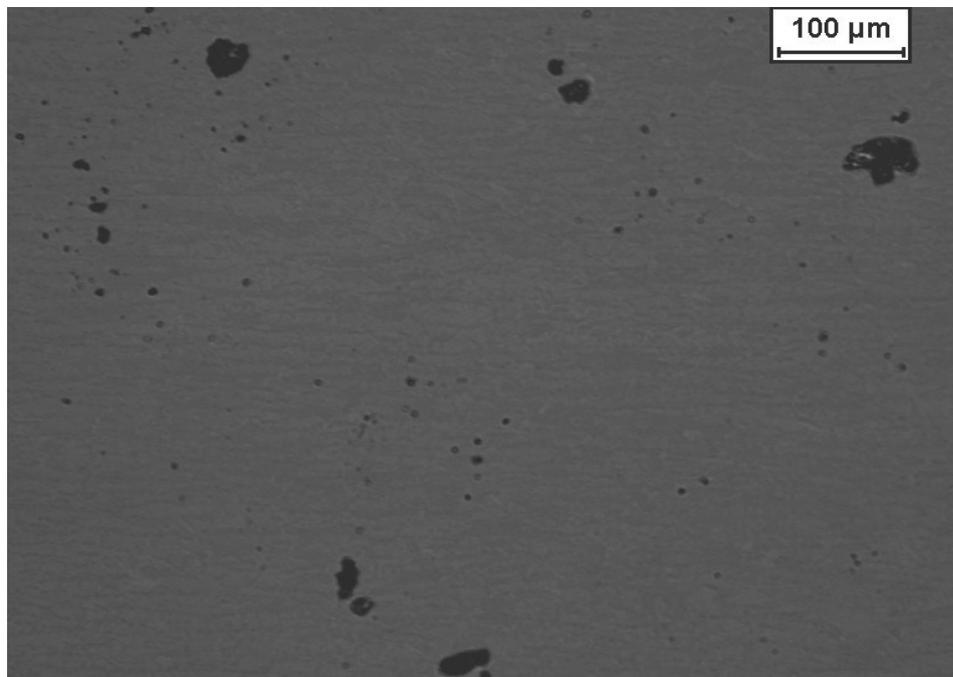
*Micrografia 4.15: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 5 minutos. Luz polarizada.*



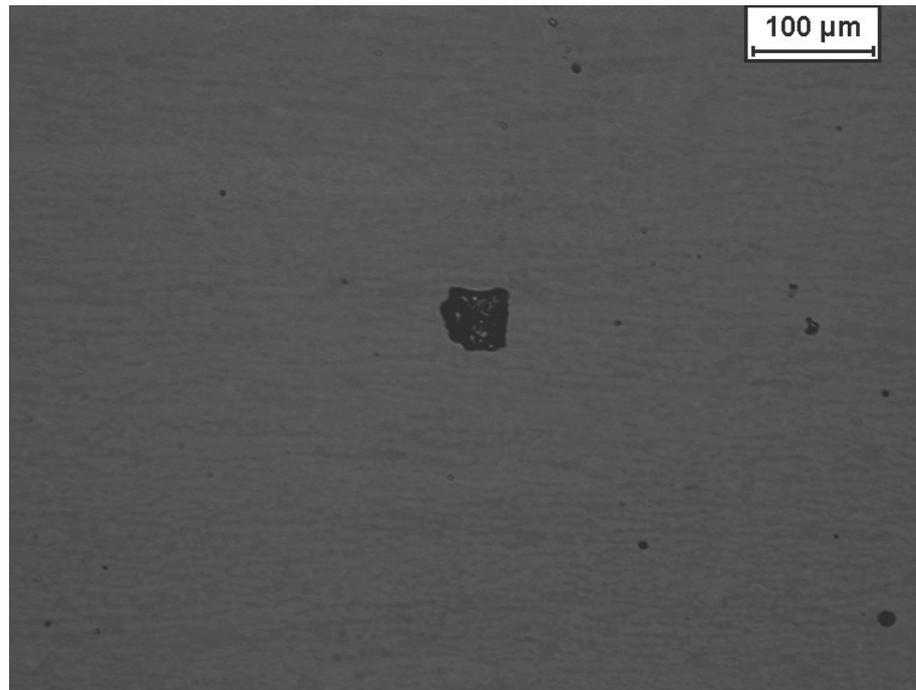
*Micrografia 4.16: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 8 minutos. Luz polarizada.*



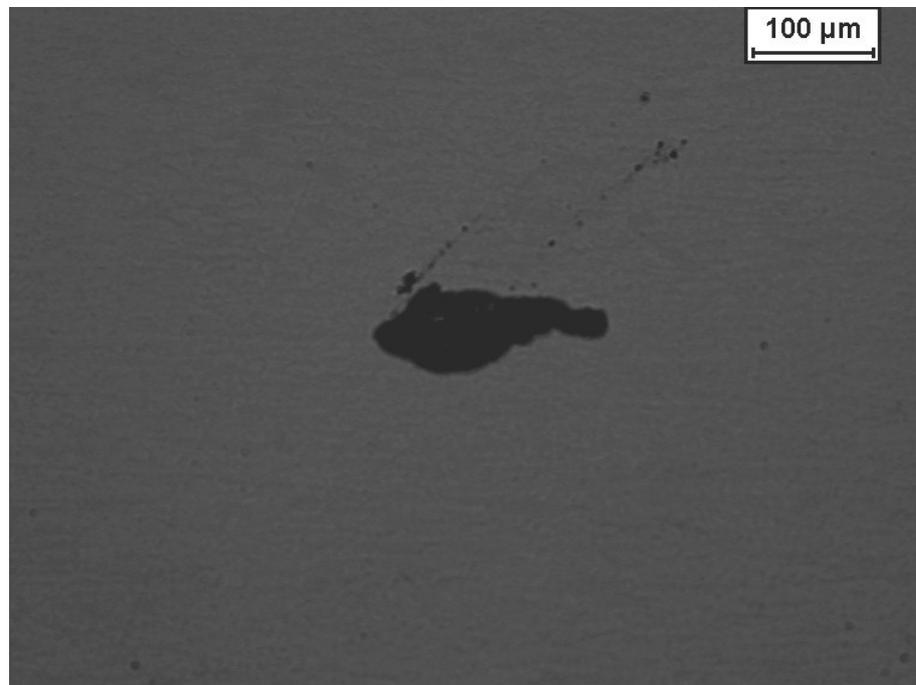
*Micrografia 4.17: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 8 minutos.*



*Micrografia 4.18: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos. Luz polarizada.*



*Micrografia 4.19: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos. Luz polarizada.*



*Micrografia 4.20: Superfície da amostra após ensaio de polarização cíclica.  
Amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos. Luz polarizada.*



## 4.2-Análise quantitativa da microestrutura

### 4.2.1-Amostra solubilizada

#### 4.2.1.1-Fração volumétrica de ferrita e austenita

Com o auxílio do ferritoscópio foram efetuadas 120 medições, obtendo um valor médio de 39,7% de ferrita e um desvio padrão de 2,5. As medições variaram de 31,6% à 47%.

Substituindo o valor médio de ferrita na equação 3.1 citada no item MATERIAIS E MÉTODOS, pode-se determinar a porcentagem de austenita.

$$\underline{\% \gamma = 60,3}$$

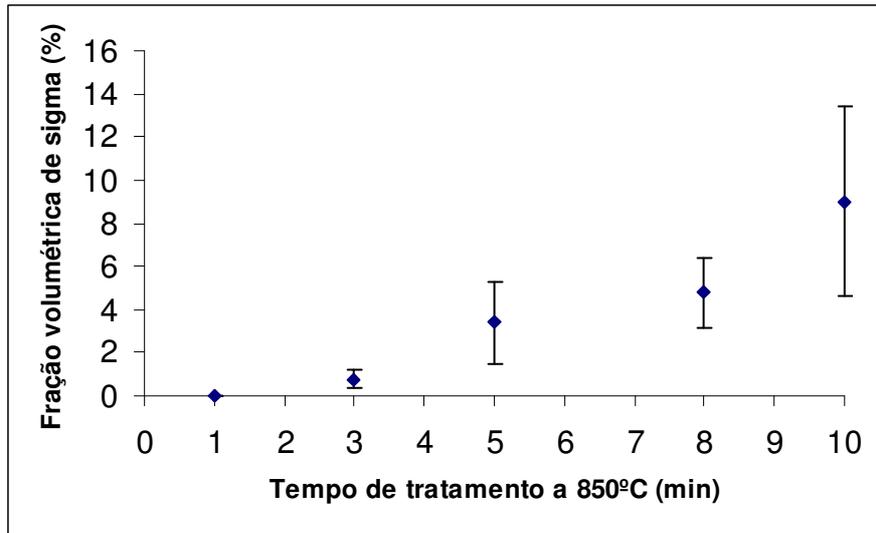
Portanto na amostra solubilizada tem-se uma média de 39,7% de ferrita e 60,3% de austenita.

### 4.2.2-Amostras envelhecidas

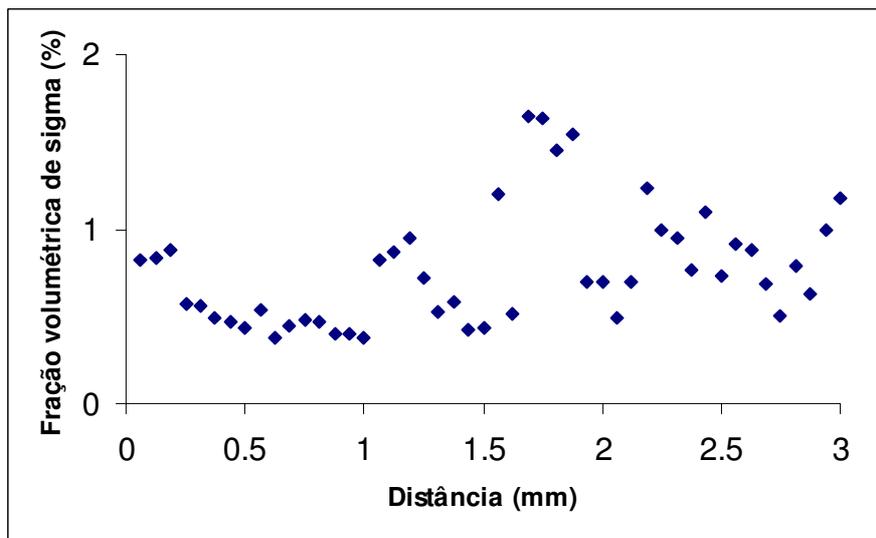
#### 4.2.2.1-Fração volumétrica de sigma

Para determinar o perfil da fração volumétrica de sigma foram feitas medidas ao longo de uma seção transversal.

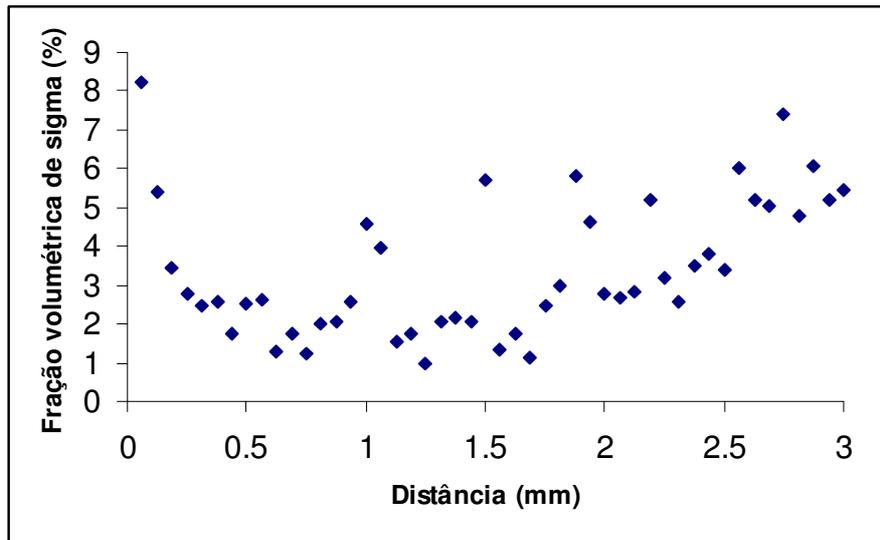
Em 850°C pode-se analisar o comportamento da fração volumétrica de fase sigma através do gráfico 4.1. Os gráficos 4.2 e 4.5 mostram que as maiores frações volumétricas de fase sigma se concentra aproximadamente nas regiões de 1mm e 2mm da superfície.



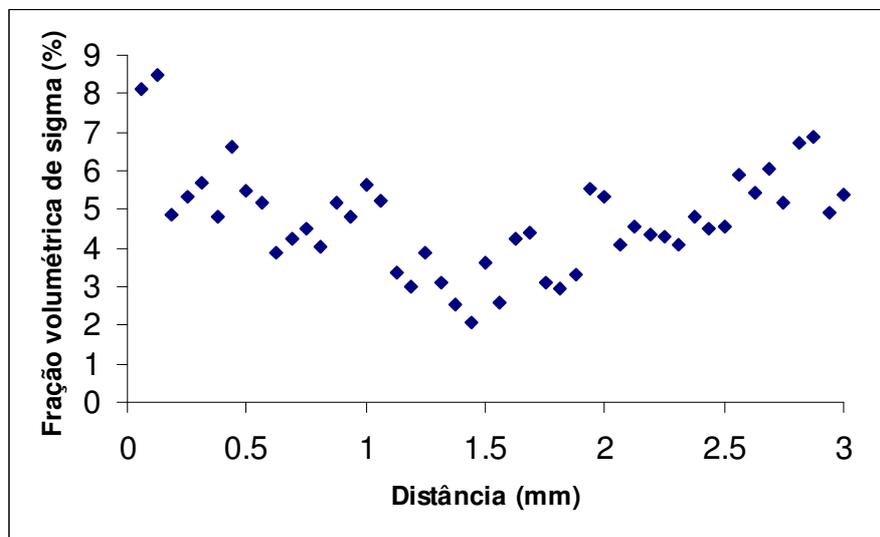
*Gráfico 4.1: Fração volumétrica de sigma em função do envelhecimento*



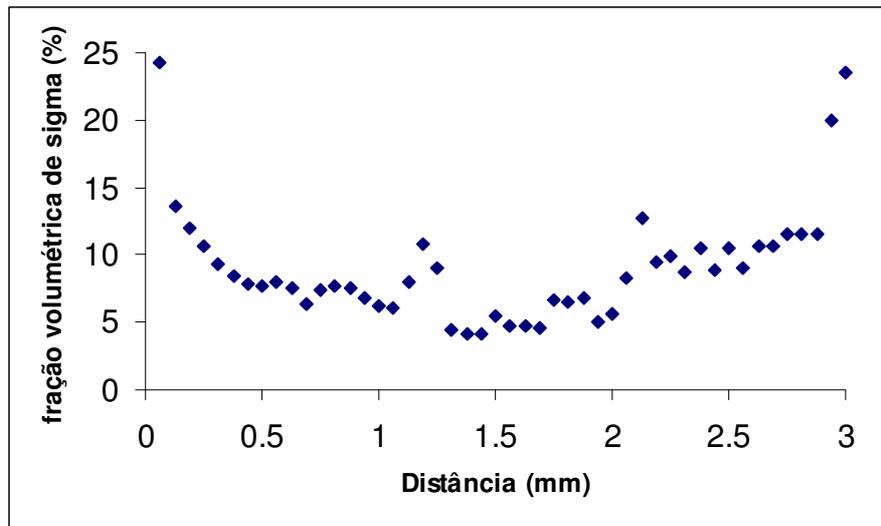
*Gráfico 4.2: Perfil da fração volumétrica de sigma em função da distância da superfície (3 min).*



*Gráfico 4.3: Perfil da fração volumétrica de sigma em função da distância da superfície (5 min).*



*Gráfico 4.4: Perfil da fração volumétrica de sigma em função da distância da superfície (8 min).*

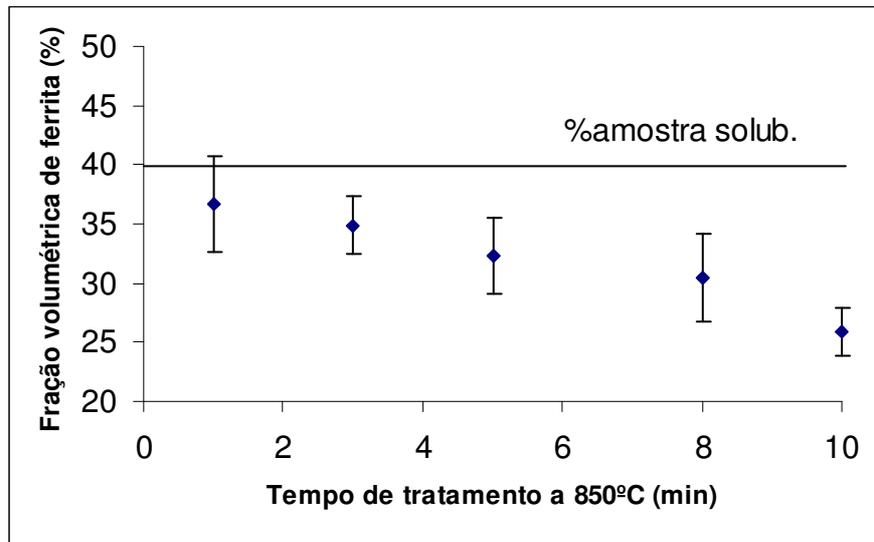


**Gráfico 4.5: Perfil da fração volumétrica de sigma em função da distância da superfície (10 min).**

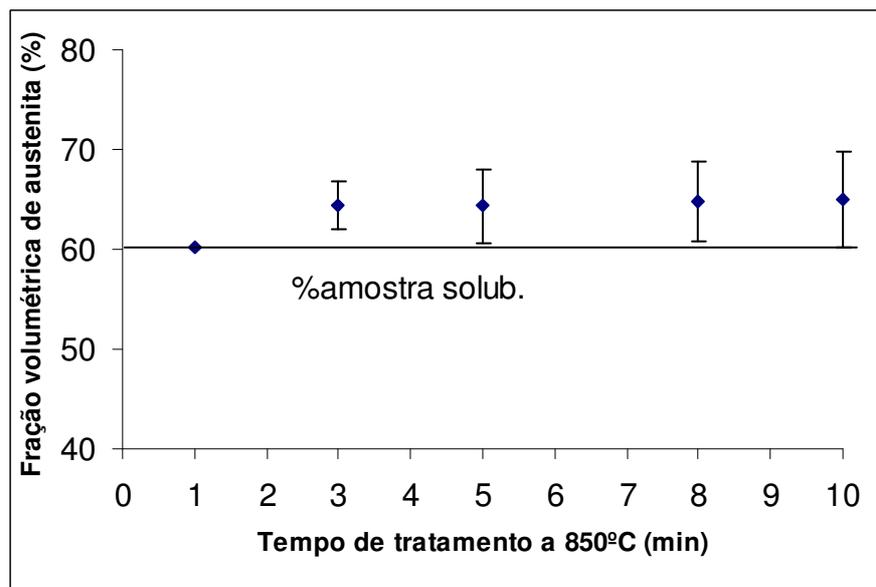
#### 4.2.2.2-Fração volumétrica de ferrita e austenita

Após o tratamento térmico da amostra estudada pode-se analisar o comportamento da fração volumétrica de ferrita e da austenita.

Os gráficos a seguir demonstram o comportamento da fração volumétrica de ferrita e austenita na amostra tratada a 850°C. Estes dados comprovam a formação de fase sigma através da decomposição eutetóide da ferrita, gerando austenita secundária como mostra os gráficos 4.6 e 4.7. Nestes gráficos constatou-se o aumento da fração volumétrica de austenita em relação a amostra solubilizada.



*Gráfico 4.6: Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de envelhecimento.*

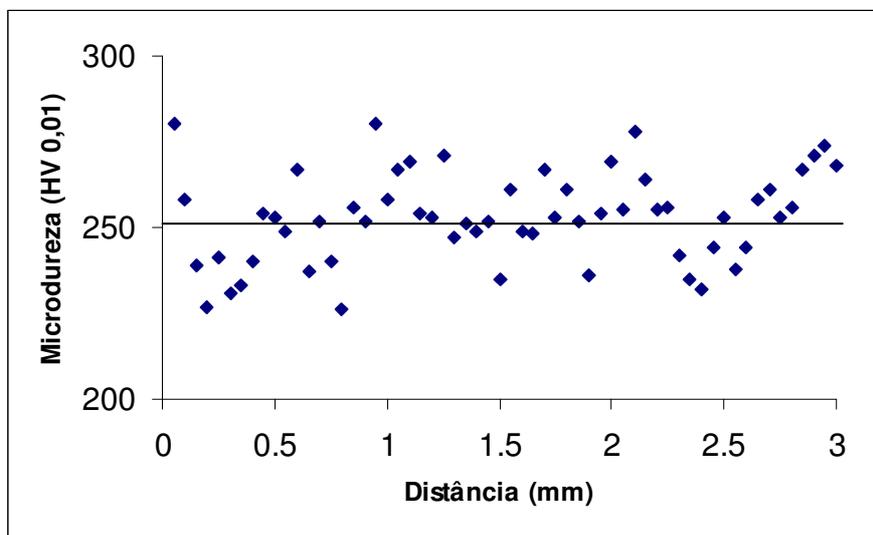


*Gráfico 4.7: Fração volumétrica de austenita em função do tempo de envelhecimento.*

### 4.3-Evolução de microdureza

#### 4.3.1-Amostra solubilizada

Após realizadas as medições numa seção transversal da peça com uma carga de 0,01kgf foi obtida uma média de 253 HV, com um desvio padrão de 13. O perfil de dureza da amostra pode ser constatado no gráfico 4.22.

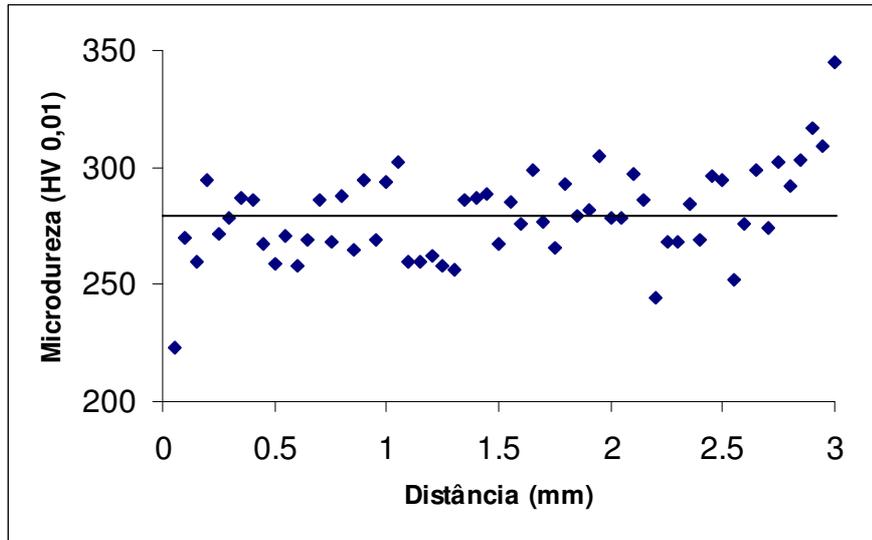


*Gráfico 4.8: Perfil da dureza em função da distância da superfície.*

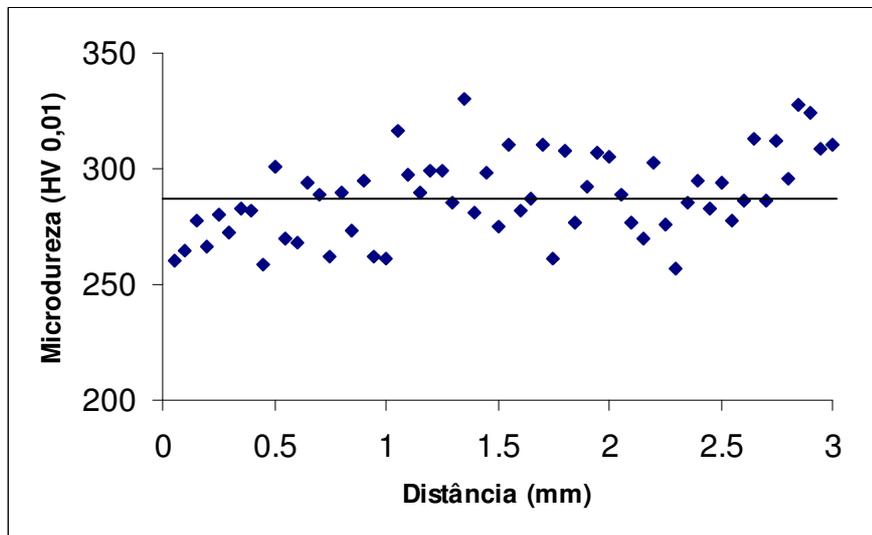
#### 4.3.2-Amostras envelhecidas

Após o tratamento térmico foi realizado o mesmo procedimento da amostra solubilizada, visto anteriormente, podendo assim analisar os perfis de dureza em função da distância através da temperatura de tratamento e tempo de tratamento.

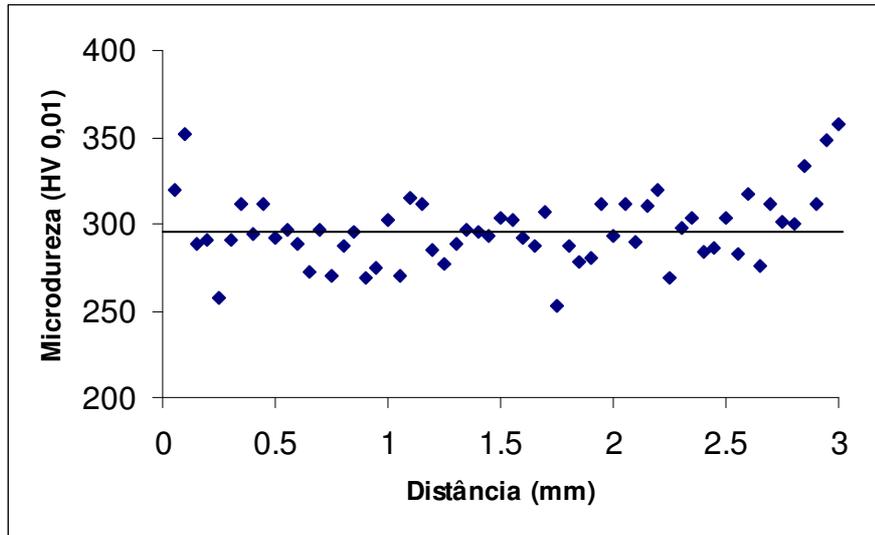
A amostra envelhecida a 850°C (gráficos 4.9 a 4.15) apresentou uma elevada dureza, devido a alta cinética de precipitação de fase sigma. A amostra envelhecida a 10 minutos apresentou uma dureza de aproximadamente 310HV.



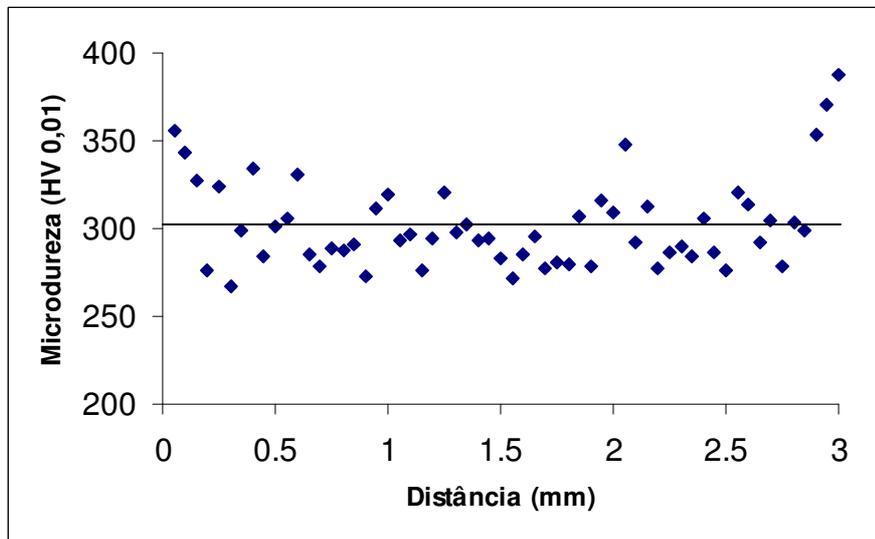
*Gráfico 4.9: Perfil da dureza em função da distância da superfície após envelhecimento a 850°C por 1 min.*



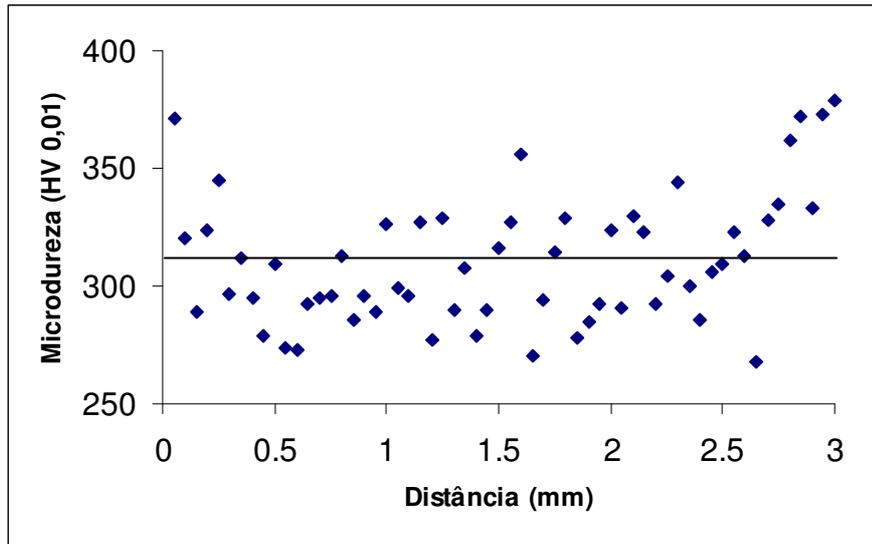
*Gráfico 4.10: Perfil da dureza em função da distância da superfície após envelhecimento a 850°C por 3 min.*



*Gráfico 4.11: Perfil da dureza em função da distância da superfície após envelhecimento a 850°C por 5 min.*

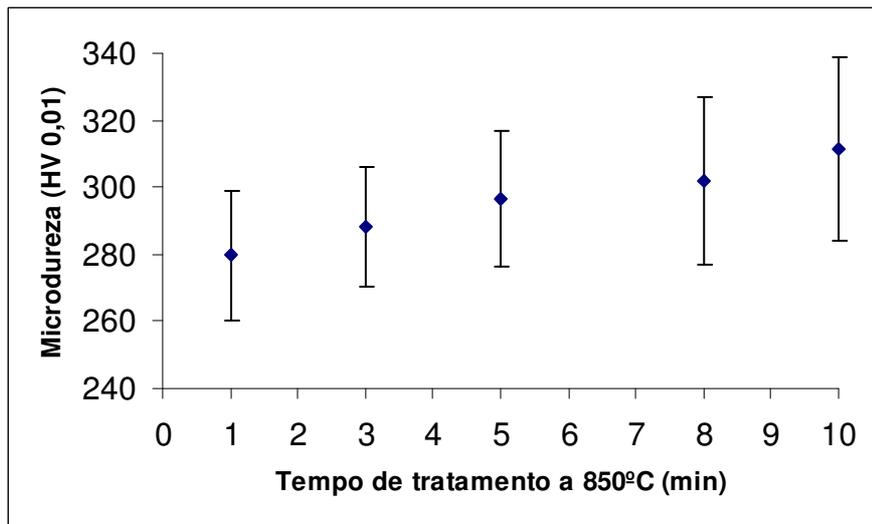


*Gráfico 4.12: Perfil da dureza em função da distância da superfície após envelhecimento a 850°C por 8 min.*

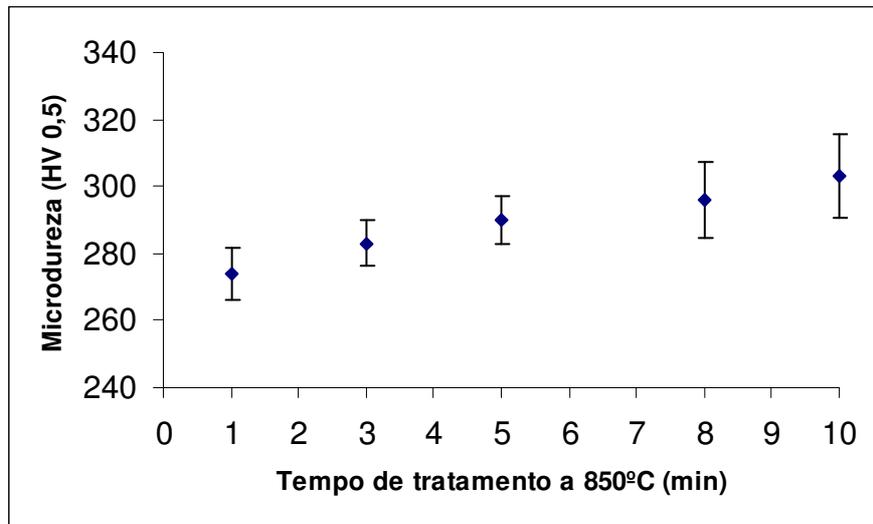


*Gráfico 4.13: Perfil da dureza em função da distância da superfície após envelhecimento a 850°C por 10 min.*

Após realizados todos os perfis pode-se calcular a média de cada uma das amostras para analisar apenas em um gráfico a dureza em relação ao tempo de tratamento, mostrados nos gráficos 4.14 e 4.15.



*Gráfico 4.14: Dureza em função do tempo de envelhecimento.*



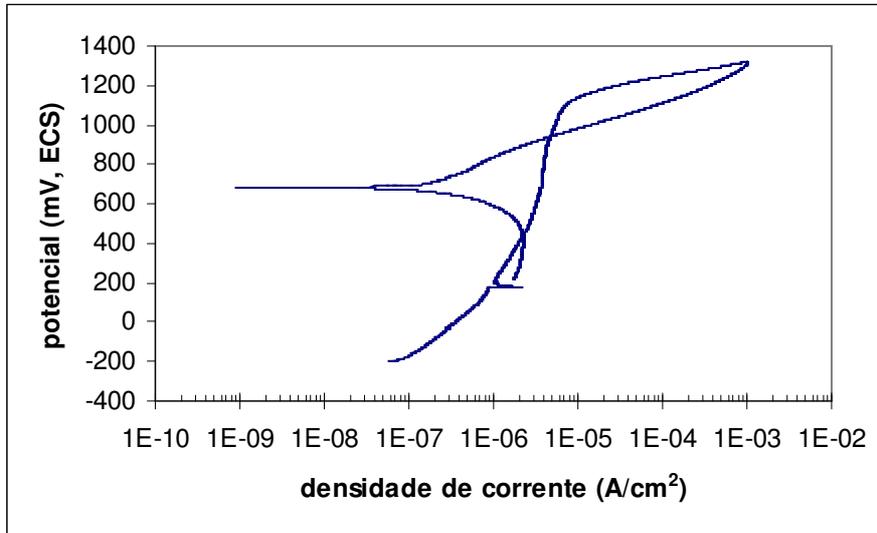
**Gráfico 4.15: Dureza em função do tempo de envelhecimento.**

#### 4.4-Ensaio eletroquímico

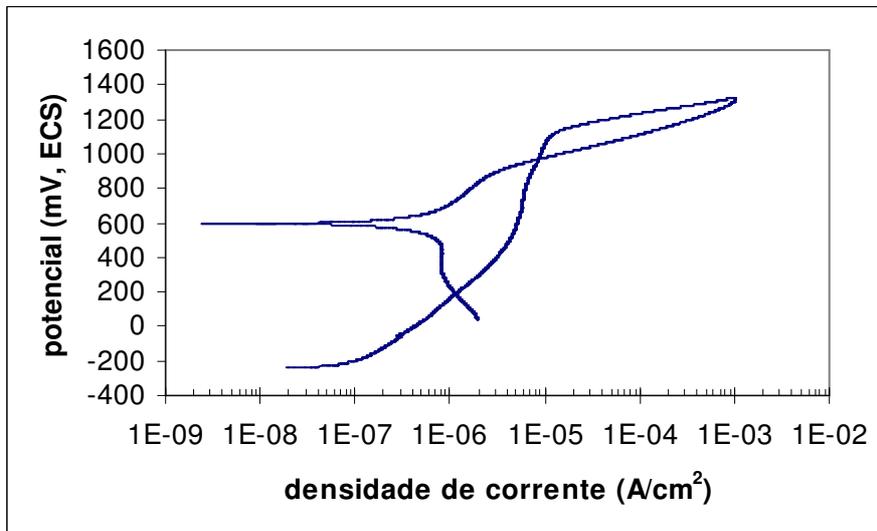
##### 4.4.1-Amostras envelhecidas

Os ensaios de polarização cíclica geraram as curvas de potencial por densidade de corrente mostrados nos gráficos 4.16 até 4.35, nas amostras envelhecidas a 850°C.

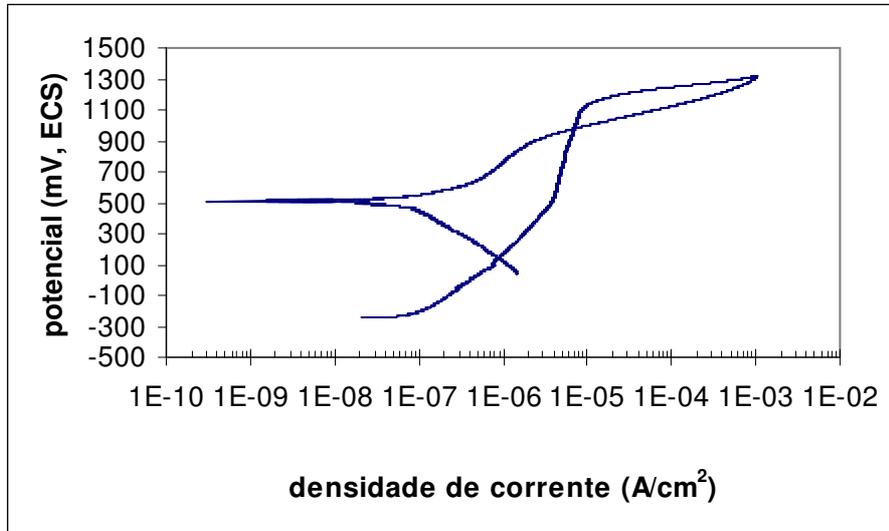
Nota-se que as alterações microestruturais devido a fase sigma pouco afetam o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). No entanto, nas amostras envelhecidas a 5 e 8 minutos nota-se a tentativa de quebra de passividade, com picos de corrente na região anódica passiva como mostrada nos gráficos 4.29 a 4.34.



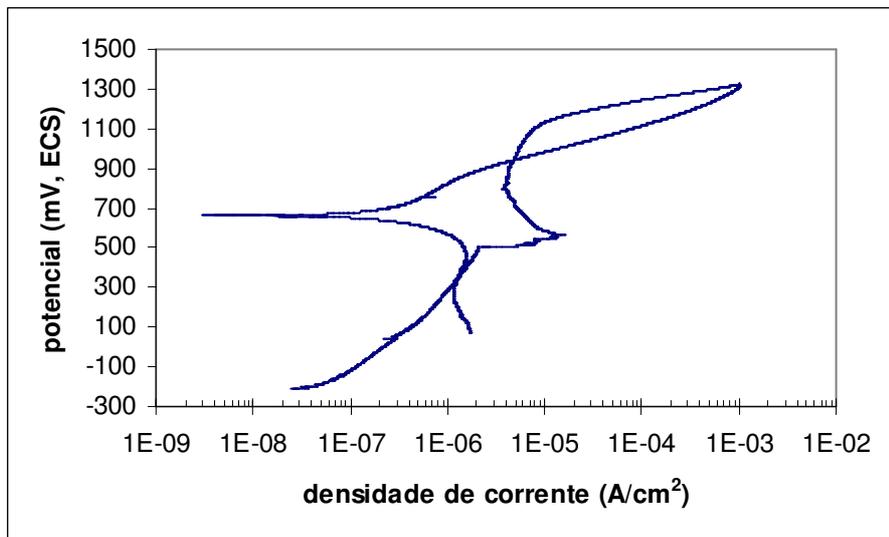
*Gráfico 4.16: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 1 minuto em 3,5% NaCl referente ao 1º ensaio.*



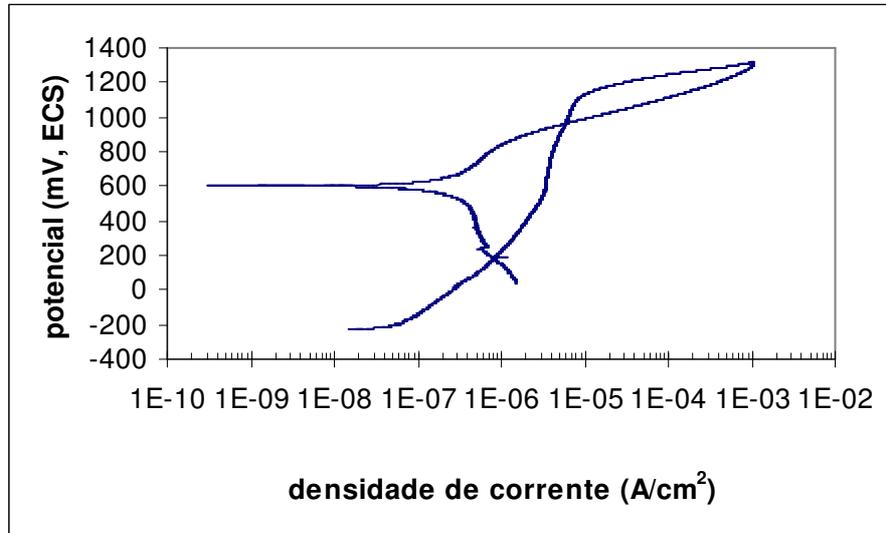
*Gráfico 4.17: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 1 minuto em 3,5% NaCl referente ao 2º ensaio.*



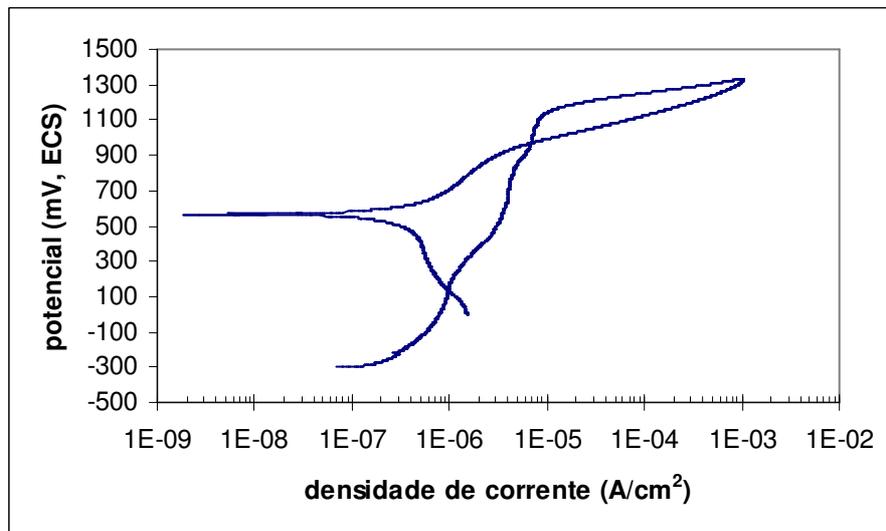
**Gráfico 4.18:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 1 minuto em 3,5% NaCl referente ao 3º ensaio.



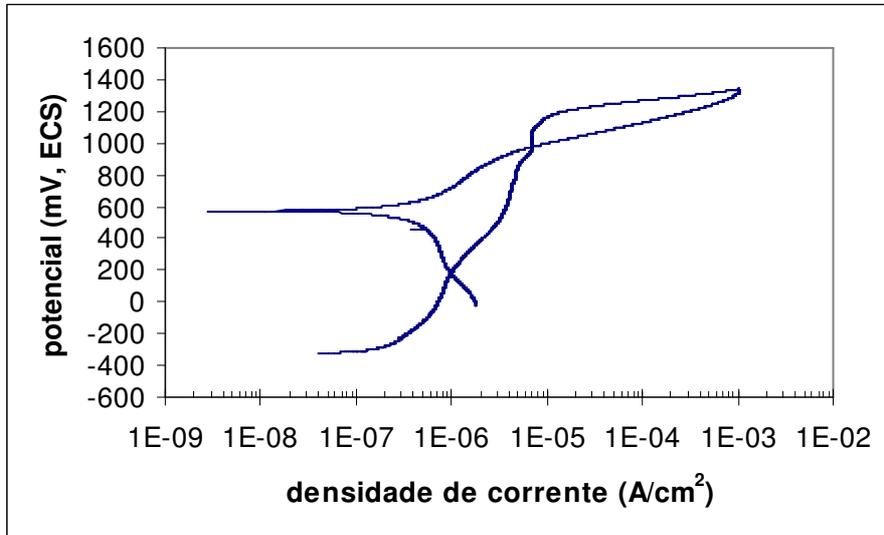
**Gráfico 4.19:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 1 minuto em 3,5% NaCl referente ao 4º ensaio.



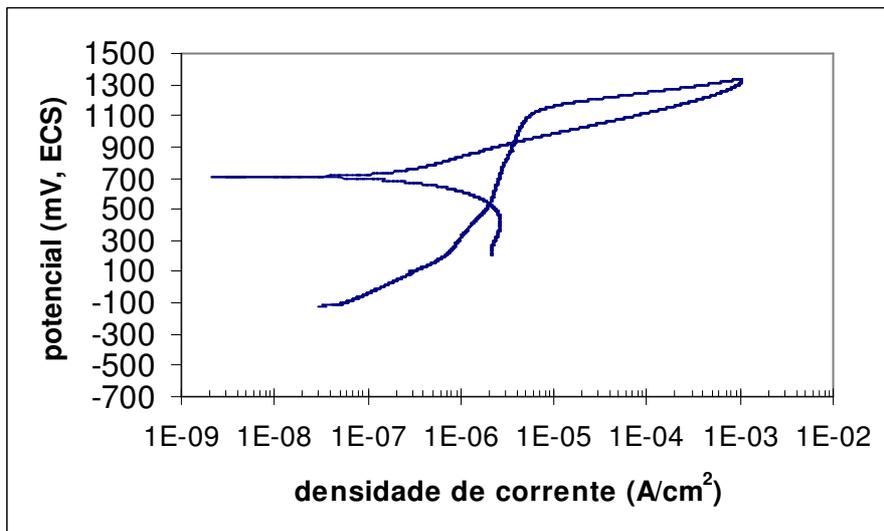
*Gráfico 4.20: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 1 minuto em 3,5% NaCl referente ao 5º ensaio.*



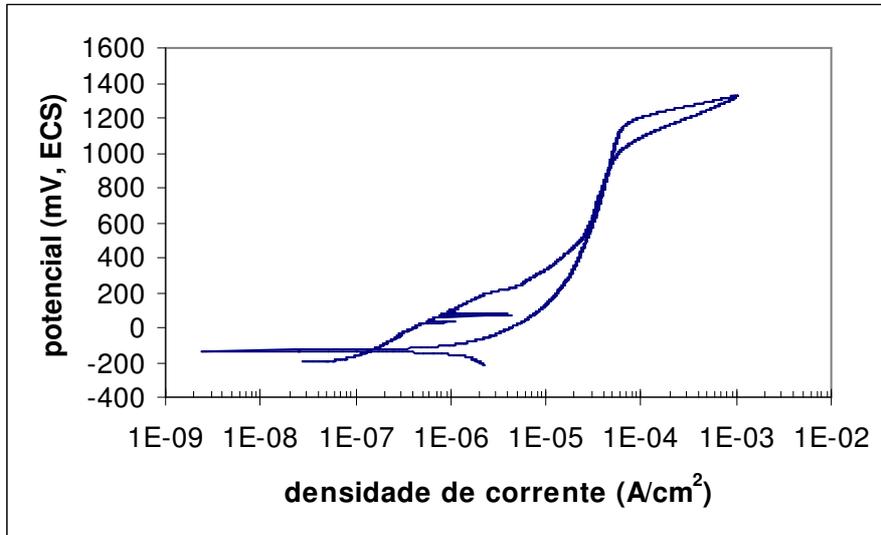
*Gráfico 4.21: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 3 minutos em 3,5% NaCl referente ao 1º ensaio.*



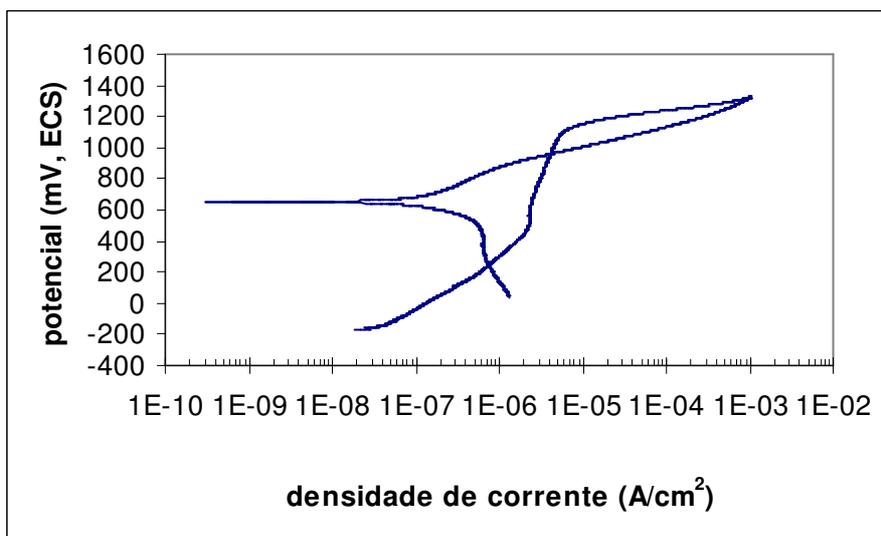
*Gráfico 4.22: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 3 minutos em 3,5% NaCl referente ao 2º ensaio.*



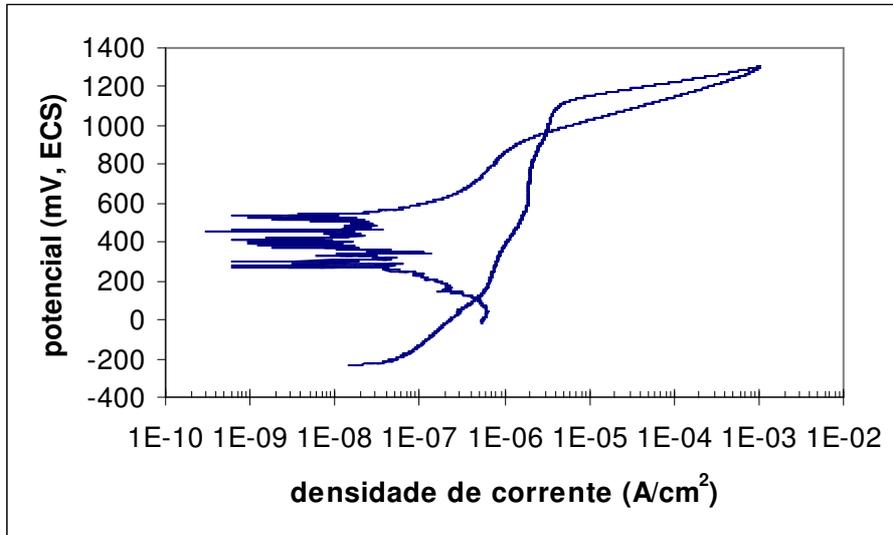
*Gráfico 4.23: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 3 minutos em 3,5% NaCl referente ao 3º ensaio.*



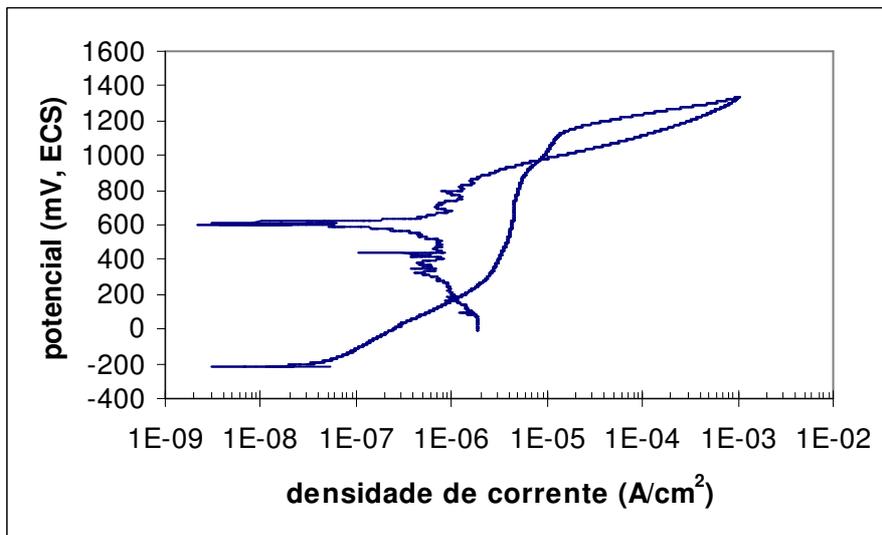
*Gráfico 4.24: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 3 minutos em 3,5% NaCl referente ao 4º ensaio.*



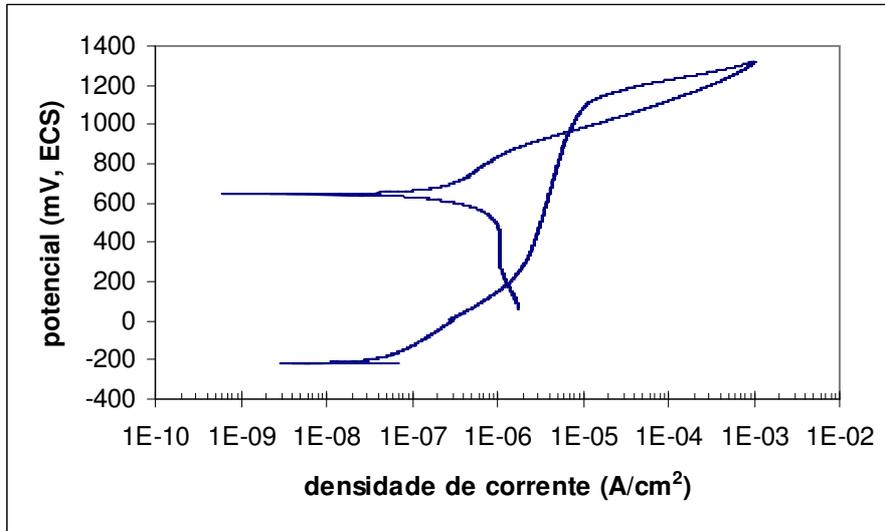
*Gráfico 4.25: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 3 minutos em 3,5% NaCl referente ao 5º ensaio.*



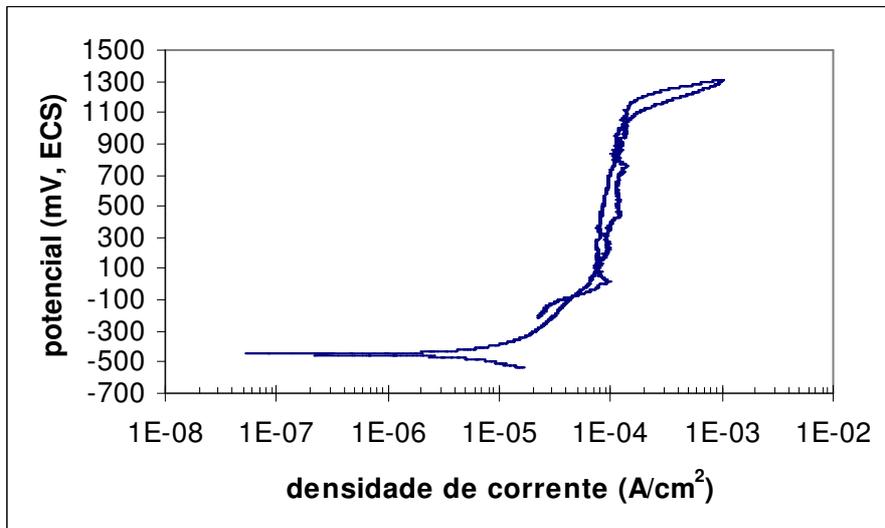
*Gráfico 4.26: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 5 minutos em 3,5%NaCl referente ao 1º ensaio.*



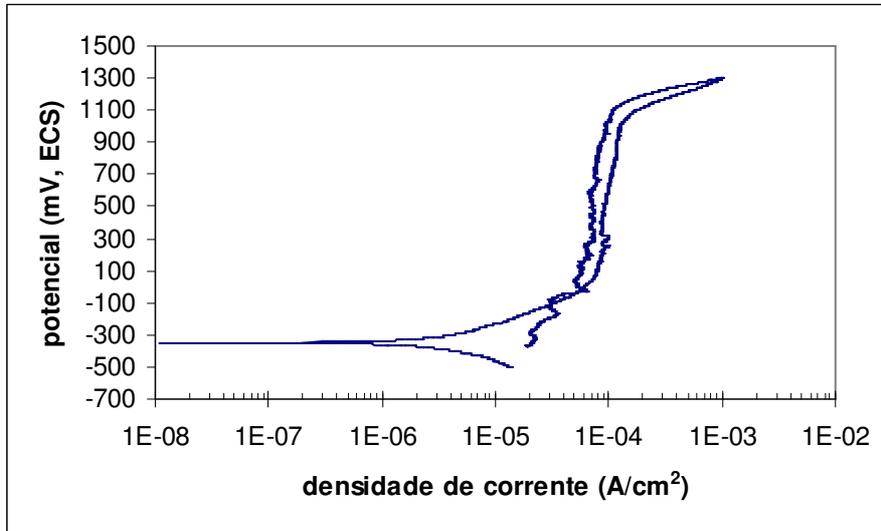
*Gráfico 4.27: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 5 minutos em 3,5% NaCl referente ao 2º ensaio.*



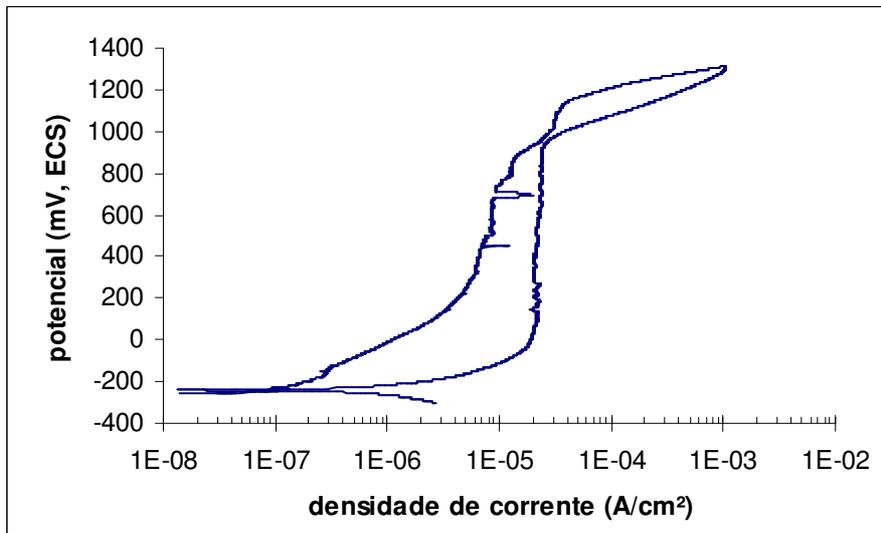
**Gráfico 4.28:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 5 minutos em 3,5% NaCl referente ao 3º ensaio.



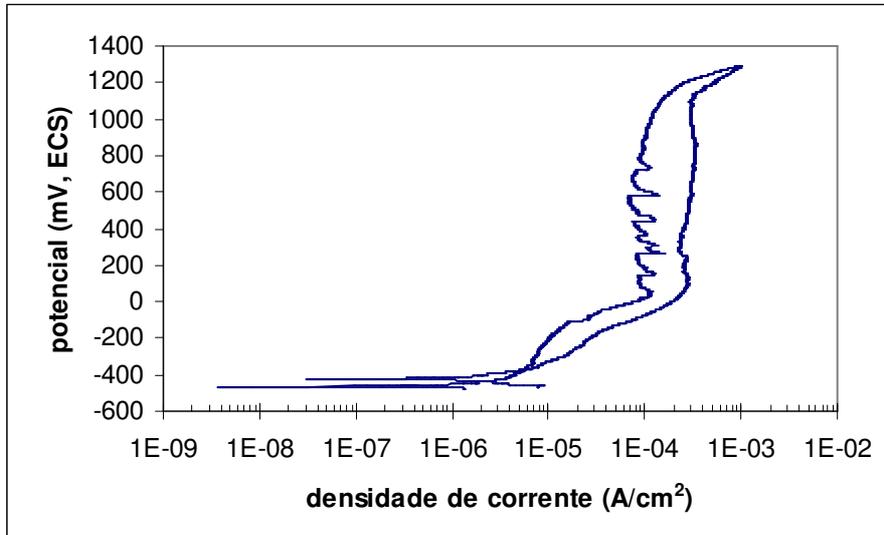
**Gráfico 4.29:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 5 minutos em 3,5% NaCl referente ao 4º ensaio.



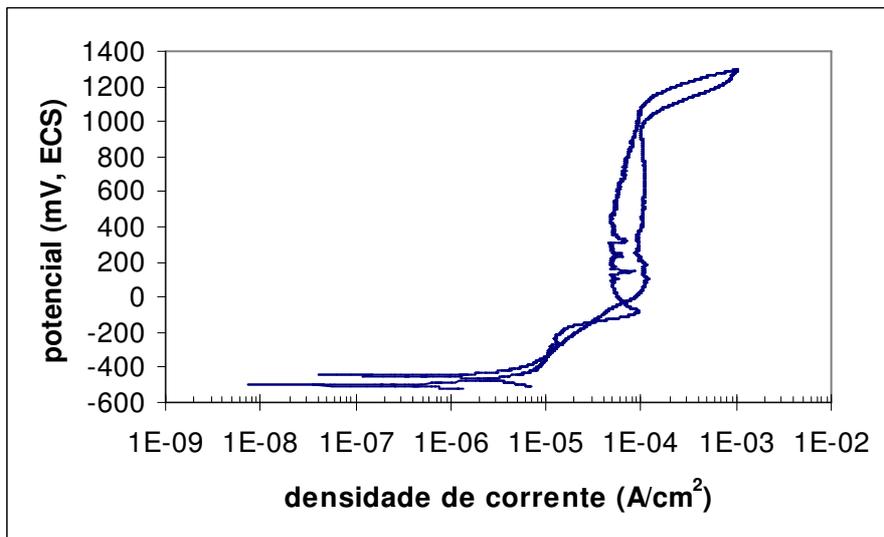
**Gráfico 4.30:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 5 minutos em 3,5% NaCl referente ao 5º ensaio.



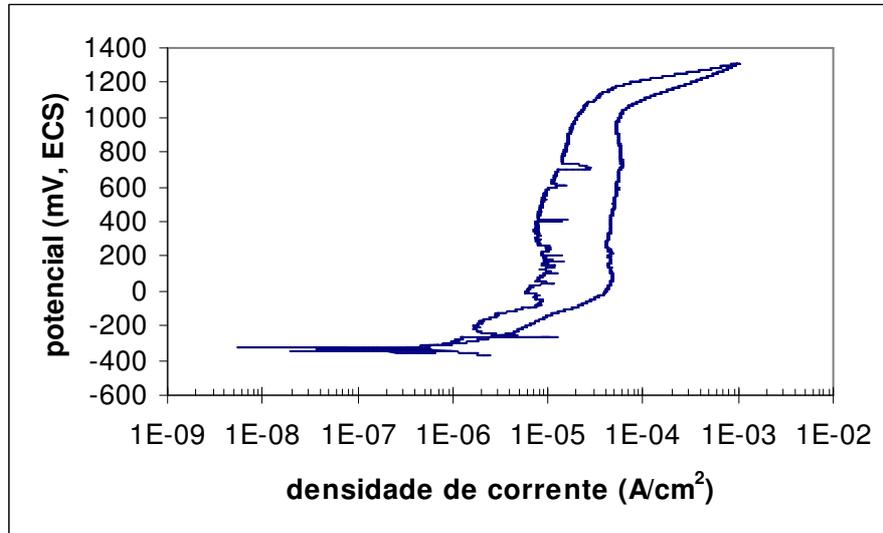
**Gráfico 4.31:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 8 minutos em 3,5% NaCl referente ao 1º ensaio.



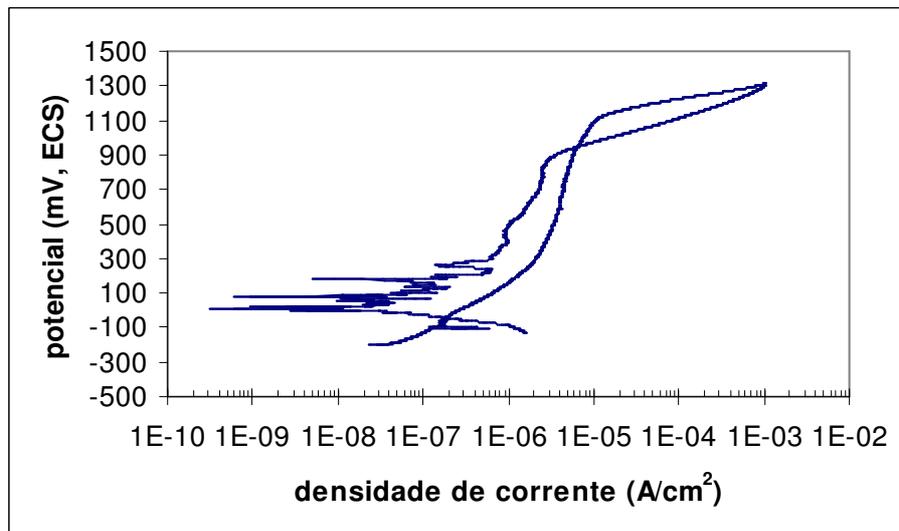
**Gráfico 4.32:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 8 minutos em 3,5% NaCl referente ao 2º ensaio.



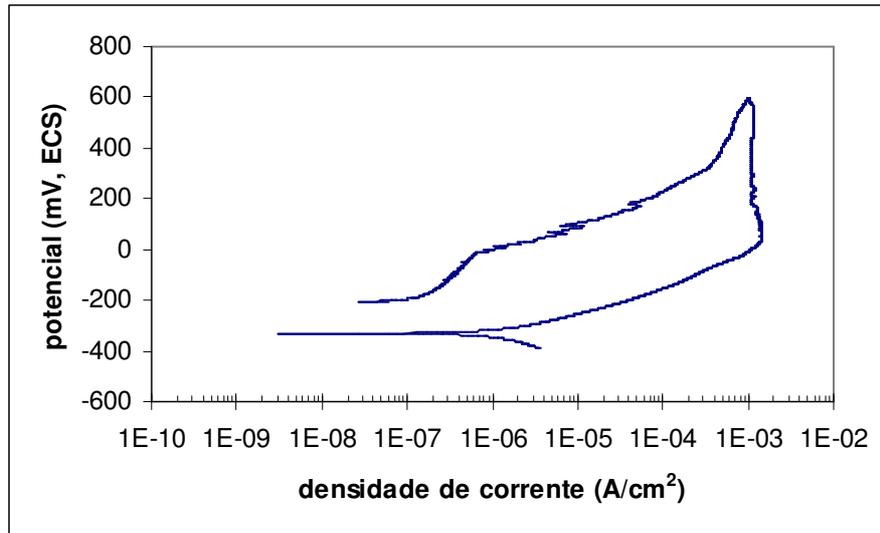
**Gráfico 4.33:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 8 minutos em 3,5% NaCl referente ao 3º ensaio.



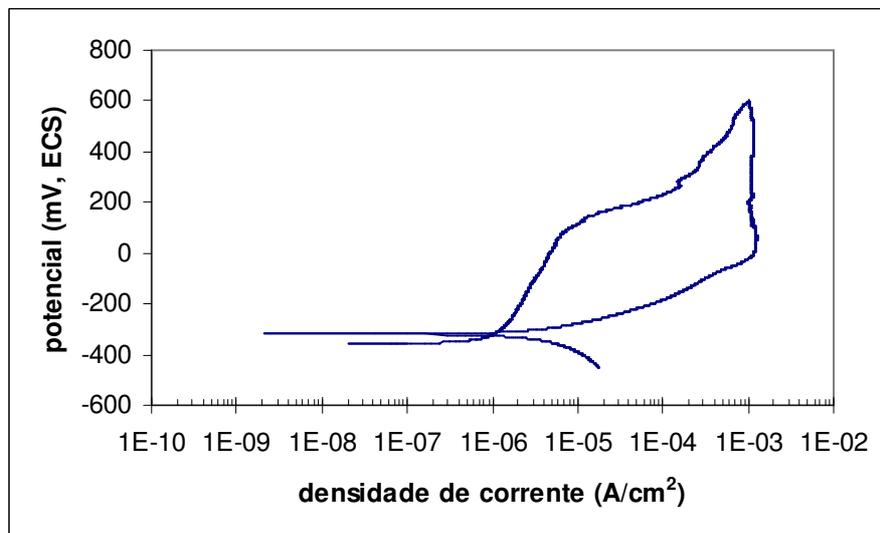
*Gráfico 4.34: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 8 minutos em 3,5% NaCl referente ao 4º ensaio.*



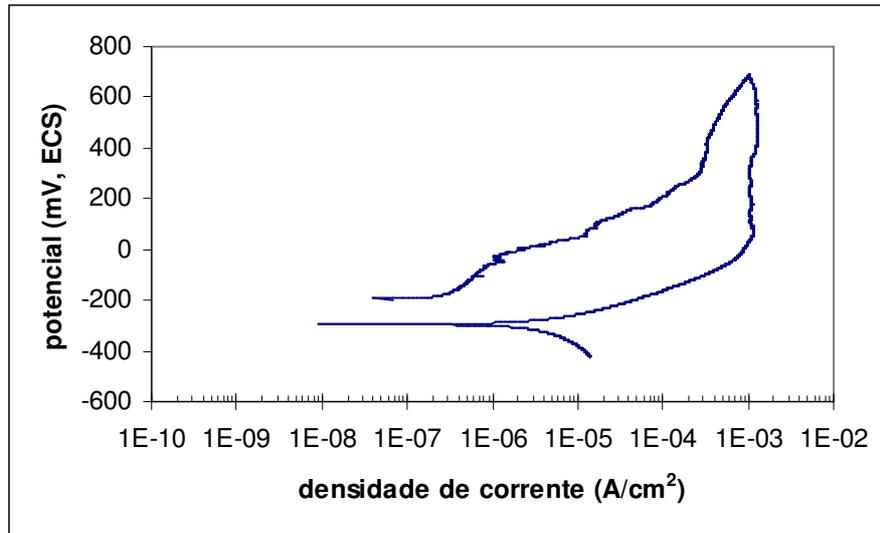
*Gráfico 4.35: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 8 minutos em 3,5% NaCl referente ao 5º ensaio.*



**Gráfico 4.36:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos em 3,5% NaCl referente ao 1º ensaio.



**Gráfico 4.37:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos em 3,5% NaCl referente ao 2º ensaio.



**Gráfico 4.38:** Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos em 3,5% NaCl referente ao 3º ensaio.

Na tabela 4.1 encontram-se as médias dos valores de potenciais de corrosão, pite e proteção para seus respectivos tempos de envelhecimento.

**Tabela 4.1:** Potenciais de corrosão ( $E^*$ ), de pite ( $E_{pite}$ ), e de proteção ( $E_{prot}$ ).

<b>Potenciais</b>	<b>1 min</b>	<b>3 min</b>	<b>5 min</b>	<b>8 min</b>	<b>10 min</b>
$E^*$ (mVECS)	$-226 \pm 25,1$	$-220 \pm 91,9$	$-252 \pm 71,9$	$-354 \pm 136$	$-283 \pm 76$
$E_{pite}$ (mVECS)	$1140 \pm 30,8$	$1174 \pm 23,0$	$1152 \pm 35,6$	$1146 \pm 21,9$	$50 \pm 86$
$E_{prot}$ (mVECS)	$612 \pm 70,5$	$474 \pm 342$	$180 \pm 535$	$-292 \pm 181$	$-310 \pm 10$



## 5-DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

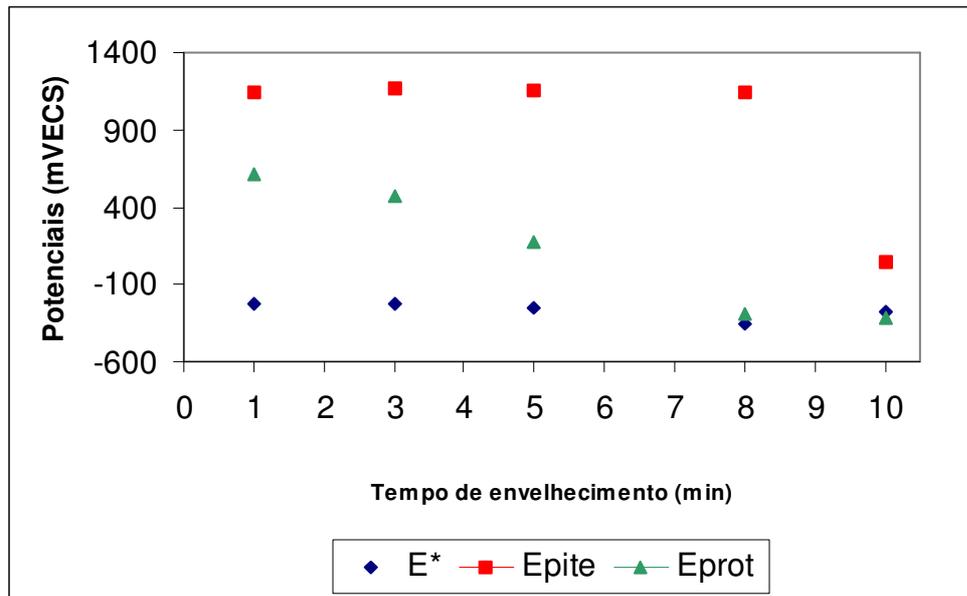
Foi constatado que quanto maior o tempo de envelhecimento, maior é a formação de fase sigma, em todas as condições estudadas. Constatou-se também que a fase sigma se dá através da precipitação a partir da ferrita, através de sua decomposição eutetóide gerando sigma e austenita secundária conforme os gráficos 4.6 e 4.7.

No gráfico 4.6 de ferrita nota-se que quanto maior o tempo de envelhecimento, menor será a fração volumétrica de ferrita e no gráfico de austenita (4.7), nota-se um aumento da mesma, provando a formação de austenita secundária. Nota-se que comparando os gráficos 4.1 e 4.15, quanto maior a fração volumétrica de sigma, maior é a dureza.

Pode notar-se que a tendência à formar pites aumenta quanto mais alta for a formação de fase sigma, ou seja, quanto maior for o tempo de envelhecimento, como mostra os gráficos 4.29 a 4.38

Analisando o gráfico a seguir (gráfico 5.1) pode verificar-se que os potenciais de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e de corrosão ( $E^*$ ) não mudam com uma porcentagem de no máximo 5% de fase sigma, ou seja, até 8 minutos de tratamento. Nota-se em algumas curvas (4.29 a 4.35, ou seja, amostras envelhecidas por mais de 5 minutos), contudo, que o trecho passivo mostra vários picos de densidade de corrente, o que indica tentativas de quebra da película passiva, em possíveis locais de nucleação de pites que se repassivam. Já nas amostras envelhecidas durante 10 minutos foi verificado que os potenciais de corrosão ( $E^*$ ) e proteção ( $E_{\text{prot}}$ ) mantiveram-se constante em relação a amostra envelhecida durante 8 minutos, mas o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) caiu drasticamente em relação as outras amostras, mostrando que a formação de fase sigma no envelhecimento a 10

minutos (9%) prejudicou totalmente a amostra. Em relação aos potenciais de proteção ( $E_{prot}$ ) observa-se que o mesmo cai. Isso mostra que quanto maior é o tempo de envelhecimento, maior é a dificuldade de repassivação da amostra após a formação de pites.



*Gráfico 5.1: Potenciais em função do tempo de envelhecimento.*



## 6-CONCLUSÃO

Pode-se concluir que:

-Durante o envelhecimento do aço inoxidável duplex UNS S31803 a 850°C, ocorre formação de fase sigma através da decomposição eutetóide da ferrita, gerando também austenita secundária, provavelmente empobrecida em cromo e molibdênio e este é o mecanismo principal em tempos de envelhecimento de até 10 minutos.

-A dureza aumenta e a fração volumétrica de ferrita diminui, conforme aumenta a fração volumétrica de sigma.

-O envelhecimento a 850°C, e conseqüentemente a formação de fase sigma, rica em cromo e molibdênio faz aumentar a tendência em formar pites quanto mais alta for a mesma e reduzem drasticamente os potenciais de pite e de proteção no decorrer do tempo, o que mostra o efeito deletério da presença de fase sigma sobre a resistência a corrosão por pite deste aço.

-Frações volumétricas de fase sigma inferiores a 5%, ou seja, até 8 minutos de tratamento, não comprometem o potencial de pite e o de corrosão. Contudo, pode-se observar vários picos de densidade de corrente, o que indica tentativas de quebra da película passiva, em possíveis locais de nucleação de pites que se repassivam.

-Amostras tratadas durante 10 minutos, ou seja, com formação de fase sigma igual ou maior a 9% prejudicam drasticamente o potencial de pite.

-Em relação aos potenciais de proteção (Eprot) observa-se que o mesmo cai, mostrando que quanto maior é o tempo de envelhecimento, maior é a dificuldade de repassivação da amostra após a formação de pites.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**AGARWAL, D. C.** *Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries.* Key Eng. Mater. n.2 v.20-28 1988 p.1677-92.

**BARBOSA, C. A. et al** *Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico.* Metalurgia ABM n.227 v.32 out.1976 p.669-73.

**BRANDI, S. D. PADILHA, A. F.** *Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex.* INOX'90 (seminário) p.135-52.

**DAVIS, J. R.** (ed) *ASM specialty handbook – stainless steels.* ASM: Metals Park 1994 p.51-4.

**ECKENROD, J. J. PINNOW, K. E.** *Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel.* In: New developments in stainless steel technology. Detroit 1984 p. 77-87.

**ERBING, M. L. GROTH, H. L.** *Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore.* L'acciaio inossidabile n.2 1993 p.10-3.

**GILMAN, J. J.** *Hardening of high-chromium steels by sigma phase formation.* Transactions of the ASM v.43 1951 p.161-92.

**HALL, E. O. ALGIE, S. H.** *The sigma phase.* Metallurgical reviews v.11 1966 p.61-88.

**HIGGINS, R.** *Propriedades e estruturas dos Materiais em Engenharia.* Difusão Editorial, 1982 p.186-214.



**JACKSON, E. M. L. E. M. VISSER, P. E. CORNISH, L. A.** *Distinguishing between chi and sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching.*

Materials characterization. n. 31 1993 p.198-90.

**KOBAYASHI, D, WOLYNEC, S.** *Evaluation of the low corrosion resistance phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels.* Materials

Research v. 2 n. 4 1999. p. 239-47.

**KONDO, K. UEDA, M. OGAWA, K. OKAMOTO, H. IGARASHI, M.** *Precipitation behaviour of sigma-related phases in 25% Cr based super duplex stainless steels.* Innovation stainless steel Proceedings...out. 1993 p. 2.191-6.

Innovation stainless steel Proceedings...out. 1993 p. 2.191-6.

**LEFFLER, B.** *Alloy 2205 for marine chemical tankers.* Materials performance abr.1990 p.60-3.

**MAEHARA, Y. et al** *Effects of alloying elements on  $\sigma$  phase precipitation in  $\delta$ - $\gamma$  duplex phase stainless steels.* Metal science v.17 nov.1983 p.541-7.

**MAGNABOSCO, R.** *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço SAF 2205.* Tese (Doutorado em engenharia) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 2001. 181 p.

**MAGNABOSCO, R. et al** *“Changes in volumetric fraction of ferrite and sigma phases after isothermal aging between 700°C and 900°C of UNS S31803 (SAF 2205) duplex stainless steel.* 7<sup>th</sup> International Congress of Mechanical Engineering – COBEM 2003, novembro 2003, São Paulo-SP.

**MAGNABOSCO, R. ALONSO, N.** *Efeito de rápido aquecimento a 850°C na resistência à corrosão por pite do aço SAF 2205.* 7° COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, setembro de 2003, Florianópolis, SC.



**MAGNABOSCO, R. MAGALHÃES, M.** *Formação de fase sigma após rápido aquecimento entre 700°C e 900°C do aço inoxidável duplex SAF 2205.* 59º Congresso Internacional Anual da ABM, julho de 2004, São Paulo, SP.

**NILSSON, J. O.** *Super duplex stainless steel.* Materials science and technology Ago. 1992 v.8 p.685-700.

**NORDSTROM, J. RUNG, B.** *Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi* L'acciaio inossidabile v.2 1995 p.7-12.

**POTGIETER, J. H. CORTIE, M. B.** *Determination of microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels.* Materials Characterization. v. 26 1991 p.155-65.

**POTGIETER, J. H.** *Influence of  $\sigma$  phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels.* British corrosion journal v. 27 n. 3 1992 p. 219-23.

**RAYNOR, G. V. RIVLIN, V. G.** *Phase equilibria in iron ternary alloys.* The Institute of Metals, London, 1985 p.316-32.

**SEDRIKS, A. J.** *Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steel.* Corrosion n. 7 v. 42 jul. 1986 p. 376-89.

**SEDRIKS, A. J.** *Corrosion of stainless steels.* John Wiley: NY 1996 2. ed. Cap.1e2.

**SCHILLMOLLER, C. M. KLEIN, H. P.** *Selecting and using some high technology stainless steels.* Metal Progress fev. 1981 p. 22-9.

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



**SRIRAM, R. TROMANS, D.** *Pitting corrosion of duplex stainless steels.* Corrosion v. 45 n. 10 out.1989 p.804-10.

**SYMNIOTIS, E.** *Dissolution mechanism of duplex stainless steels in the active-passive transition range and the role of microstructure.* Corrosion v. 51 n. 8 ago. 1995 p. 571-80.

**THORVALDSSON, T. et al** *Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel.* Metallography v.23 1989 p. 1-19.

**VAROL, I. BAESLACK III, W. A.** *Characterization of weld solidification cracking in a duplex stainless steel.* Metallography v. 23 1989 p. 1-19.

**WAGNER, G. H. ZWILLING, G.** *On the characterization of sensitized high alloy chromium nickel steels by potentiostatic etching in the active region.* Pract. Metallogr. v.21 1984 p.190-9.

**WOLYNEC, S.** *Técnicas eletroquímicas em corrosão.* Universidade de São Paulo, 2003 p. 13-17.