

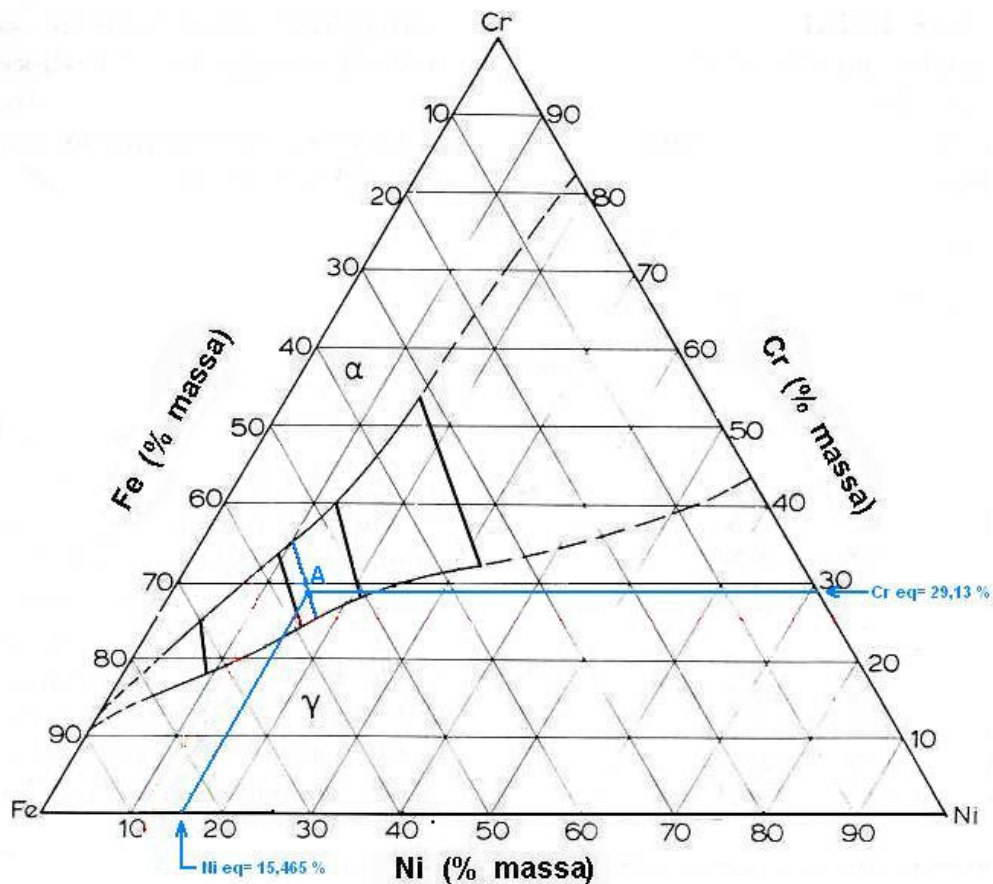


## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1. Caracterização microestrutural e metalurgia física

A micrografia 4.1, referente ao aço solubilizado SAF 2507, identifica as fases ferrita e austenita presentes, e não há diferenças significativas quanto ao volume destas (Tabela 4.1). Já a micrografia 4.2. identifica perfeitamente os contornos de grãos das fases ferrita e austenita, bem como as maclas presentes na fase austenítica. Pode afirmar que não há diferenças significativas quanto ao tamanho dos grãos presentes na microestrutura, indicando sua homogeneidade.

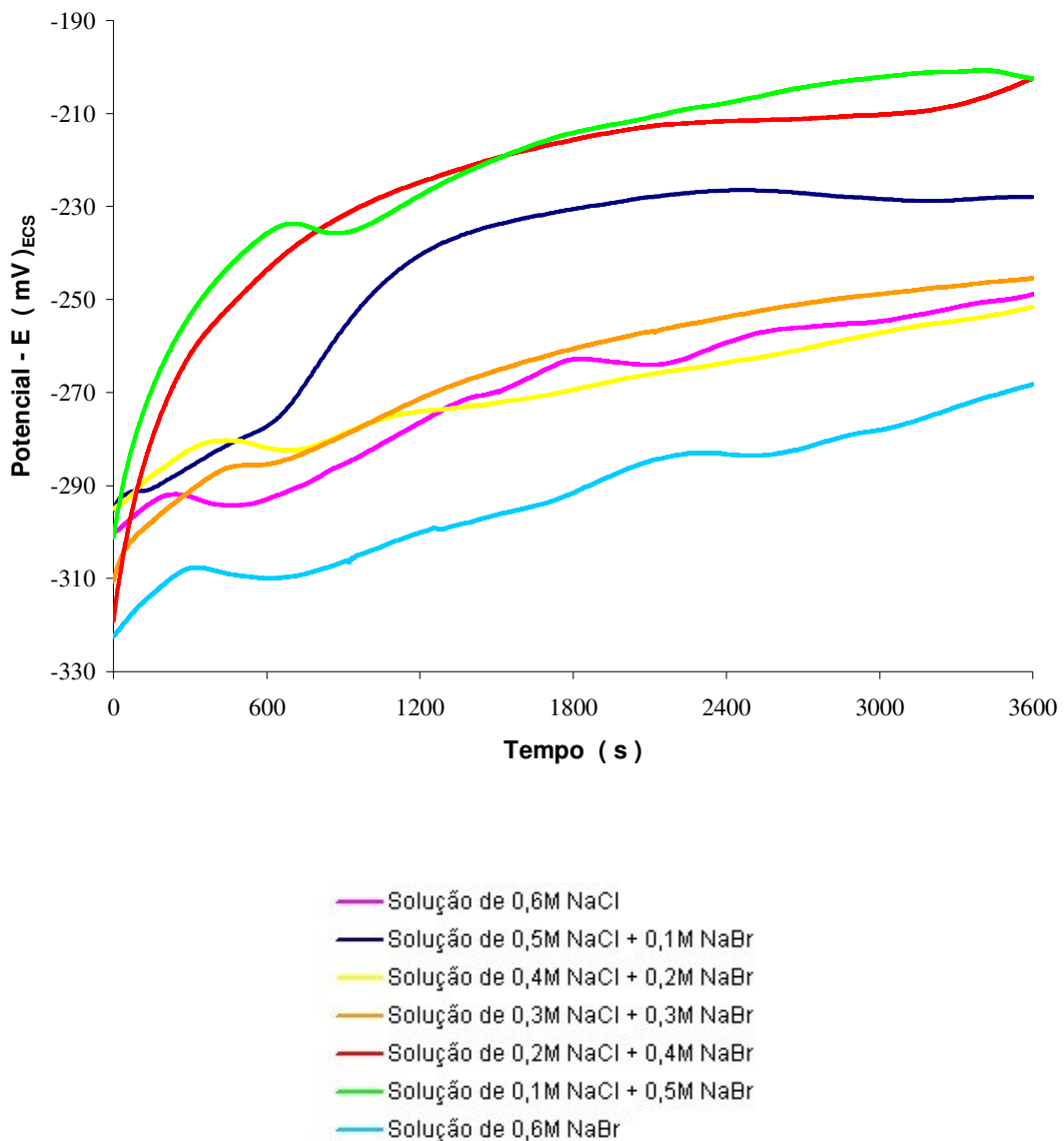
Através da composição química do material, dada pela Tabela 1, e utilizando os conceitos de cromo e níquel equivalentes propostos por *DeLong* (**SOLOMON E DEVINE, 1982**), pode-se afirmar que o cromo equivalente do aço SAF 2507 vale 29,13%, e o níquel equivalente 15,465%. Adotando-se estes valores, sabendo-se que o aço foi solubilizado a 1100°C e utilizando-se sobre a Figura 2.7 as linhas fornecidas por **RAYNOR E RIVLIN (1988)** que definem o equilíbrio entre  $\alpha$  e  $\gamma$  (*tie-lines*), além da composição de cromo e níquel “equivalentes” do aço SAF 2507, obtém-se a Figura 5.1. Se as *tie-lines* que passam pelo ponto A da Figura 5.1 forem paralelas à traçada ao centro destes, utilizando-se da regra das alavancas tem-se que o aço SAF 2507 deve apresentar aproximadamente 36,5% em massa de ferrita e 63,5% de austenita, resultados estes diferentes dos encontrados no ferritoscópio (Tabela 3). Portanto, a utilização de Cr e Ni “equivalentes” e do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para encontrar as frações volumétricas de ferrita e austenita neste aço não é conveniente.



**Figura 5.1:** Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie-lines” no campo  $\alpha / \gamma$ . O ponto A representa a composição (em cromo e níquel equivalentes) do aço SAF 2507. (RAYNOR E RIVLIN, 1988).

## 5.2. Ensaios de potencial de circuito aberto em função do tempo

A partir dos Gráficos 4.1 à 4.9 obtidos nestes ensaios pode-se verificar que após um certo tempo de imersão o potencial de circuito aberto registrado foi estabilizado a valores praticamente constantes ou com pequenas oscilações. O Gráfico 5.1 compara os resultados obtidos para todas as soluções e mostra que os potenciais são pouco afetados pelas soluções e que há aumento dos mesmos e indicativo de estabilização para tempos superiores a uma hora.



**Gráfico 5.1:** Comparativo entre as curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão de 1 hora. Solução: todas as soluções estudadas.

### 5.3. Ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica

Com os dados de potencial de corrosão, pite, proteção 1 e proteção 2 mostrados na Tabela 4.3, obtidos das curvas de polarização cíclica nas soluções, pode-se verificar que não há diferença no comportamento a corrosão por pite deste material nas diferentes



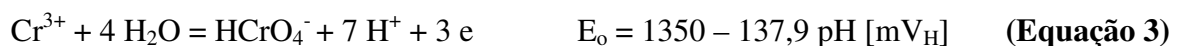
concentrações de brometo e cloreto das soluções, devido provavelmente ao início destes pites estarem associados a evolução de oxigênio.

Ainda analisando os dados obtidos na Tabela 4.3, agora junto com as micrografias 4.3 à 4.16, nota-se que os tamanhos de pites encontrados em todas as amostras são relativamente iguais e indiferentes quanto ao tipo de solução. Isto, e o potencial de pite de  $1004 \pm 13$  mV<sub>ECS</sub> observado em todas as soluções, confirma que os teores de brometo e cloreto das soluções não influenciam na corrosão por pite do aço inoxidável SAF2507.

Uma razão para a ocorrência de pites, deste modo, seria a evolução de O<sub>2</sub> (Equação 2), que apresentou o potencial de equilíbrio de  $864 \pm 20$  mV<sub>H</sub> ou  $622 \pm 20$  mV<sub>ECS</sub> nos diferentes teores de brometo das soluções considerando pH 6 para todas as soluções estudadas (Tabela 4.2).

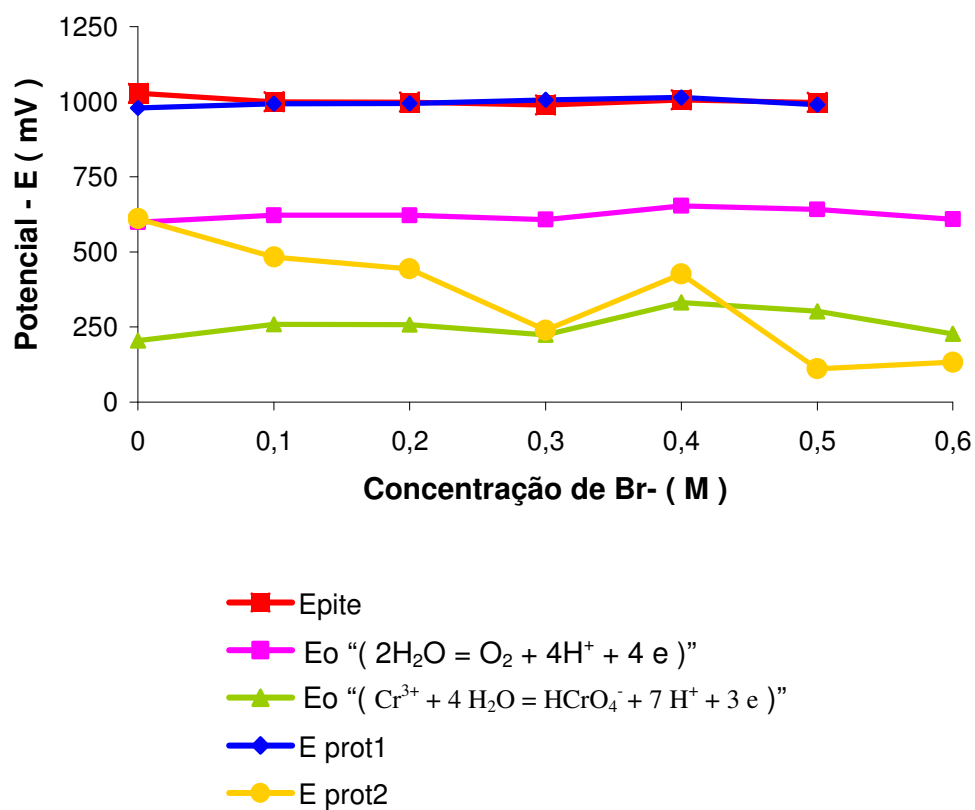


Deste modo, tem-se a reação representada pela Equação 2 ocorrendo no sentido anódico em  $E = 1004$  mV<sub>ECS</sub>, e portanto há evolução de O<sub>2</sub> no potencial considerado como E<sub>pite</sub>. Outra possível razão para o crescimento da densidade de corrente é a reação descrita na Equação (3), de oxidação Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup> onde o potencial de equilíbrio encontrado foi de  $500 \pm 46$  mV<sub>H</sub> ou  $258 \pm 46$  mV<sub>ECS</sub>.

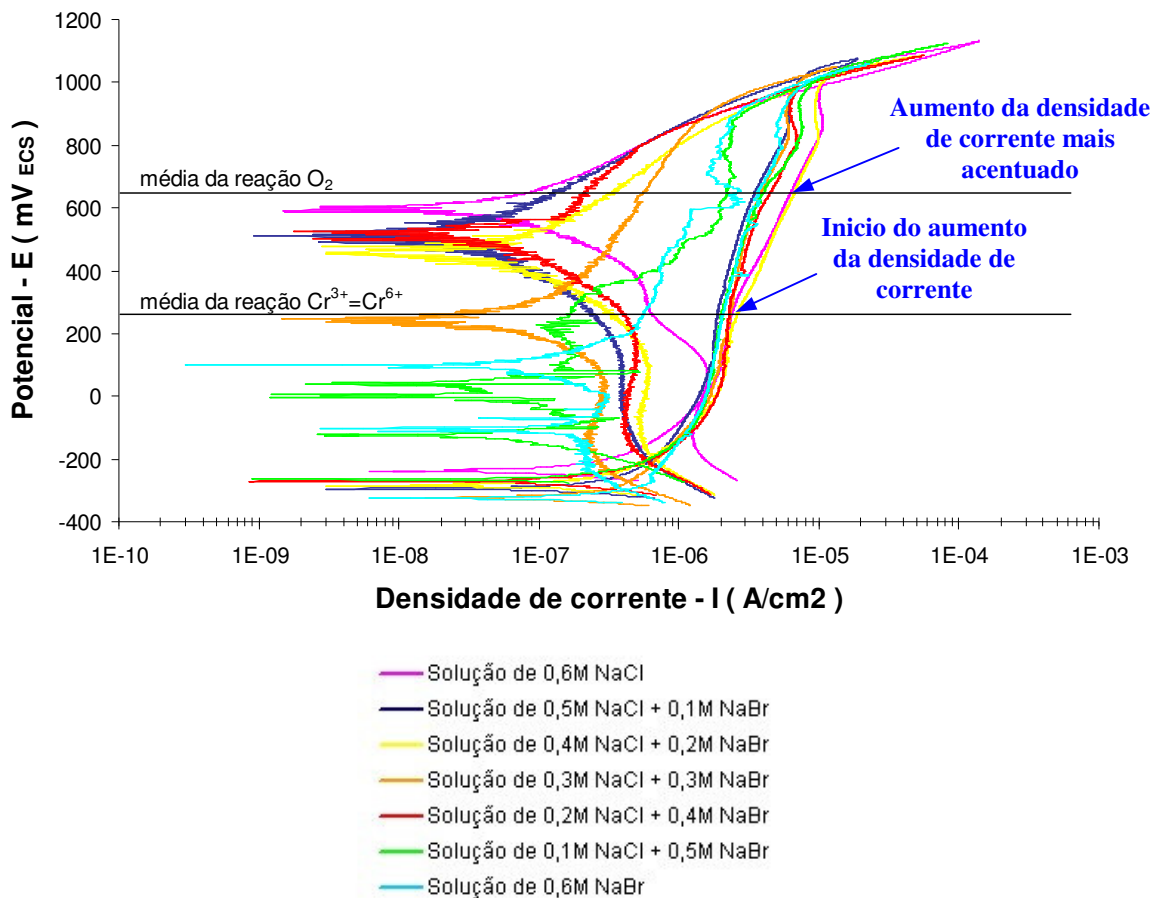


Com os dados dos potenciais de pite e proteção 1 e 2 mostrados na Tabela 4.3 e os potenciais de evolução de oxigênio calculados à partir das Equações 2 e 3, pôde-se traçar o Gráfico 5.2. Comparando os dados obtidos neste gráfico pode-se verificar que os potenciais de evolução de O<sub>2</sub> e de Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup> estão distantes dos potenciais transpassivos

(pite), e provavelmente foram os principais causadores do aumento da densidade de corrente até o potencial transpassivo. Esta hipótese pôde ser confirmada no Gráfico 5.3., que mostra duas linhas indicadoras dos potenciais de evolução de  $O_2$  e de  $Cr^{3+}$  ( $=Cr^{6+}$ ) para às equações 2 e 3 sobrepostos as curvas de polarização cíclica. Nota-se que o aumento das densidades de corrente (inclinação da curva) se inicia próxima aos potenciais de reação de  $Cr^{3+}=Cr^{6+}$ , e são aumentados próximos aos potenciais de reação de  $O_2$ .



**Gráfico 5.2:** Comparativo entre os potenciais de pite, de proteção <sub>1 e 2</sub> e de evolução de oxigênio em relação às concentrações de brometo das soluções estudadas.

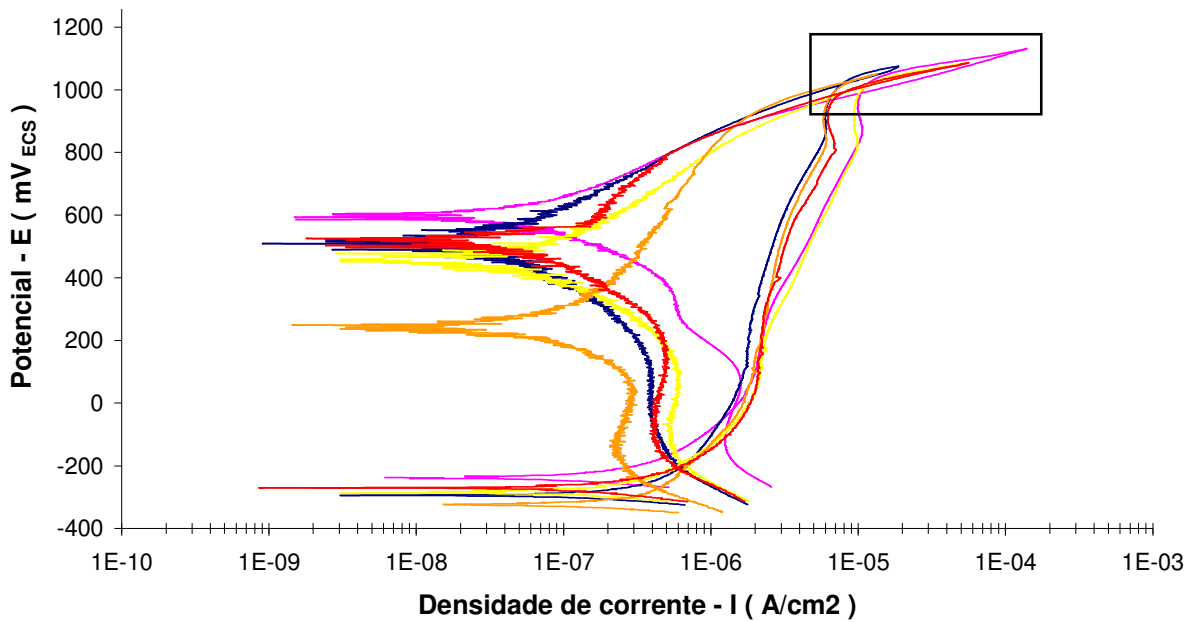


**Gráfico 5.3:** Comparativo entre as curvas de polarização cíclica para todas as soluções que mostra o aumento da densidade de corrente ocorrendo próxima aos potenciais médios de reação das equações 2 e 3.

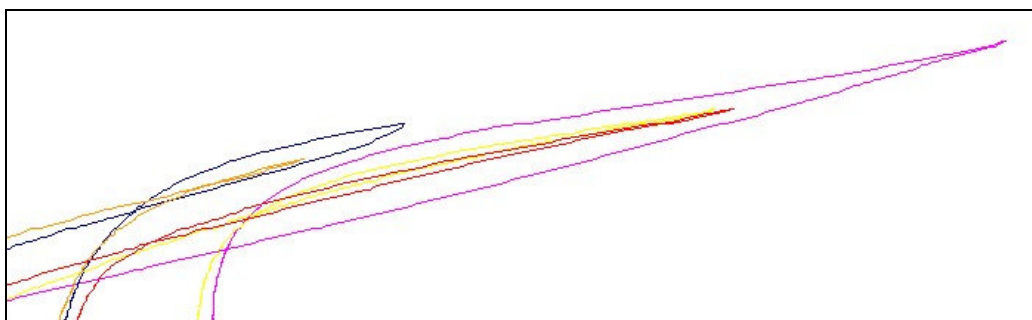
Observando-se o Gráfico 5.3 fica evidente que o potencial chamado de Epite marca, além da densidade de corrente devida à ocorrência de algum eventual pite, também a densidade de corrente das duas outras reações anódicas, que iniciaram em potenciais bem abaixo do Epite, e devem estar com densidades de corrente anódicas bem expressivas nestes potenciais. Ou seja, o potencial de pite não é só um potencial de pite, e não caracteriza a resistência à corrosão por pite nas soluções estudadas.

O Gráfico 5.4 compara as curvas de polarização cíclica para as soluções de concentração 0,6M NaCl, (0,5M NaCl + 0,1M NaBr), (0,4M NaCl + 0,2M NaBr), (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) e (0,4M NaCl + 0,2M NaBr), e mostra que estas tiveram comportamento

semelhante. Não foi notada nenhuma regra quanto ao aumento ou a diminuição dos potenciais de pite, proteção 1 e 2 e corrosão para as diferentes concentrações. A área correspondente ao trabalho elétrico (U), (indicada pelo retângulo preto no gráfico), diminuiu sensivelmente seu tamanho conforme a quantidade de brometo da solução aumentou.



(a)

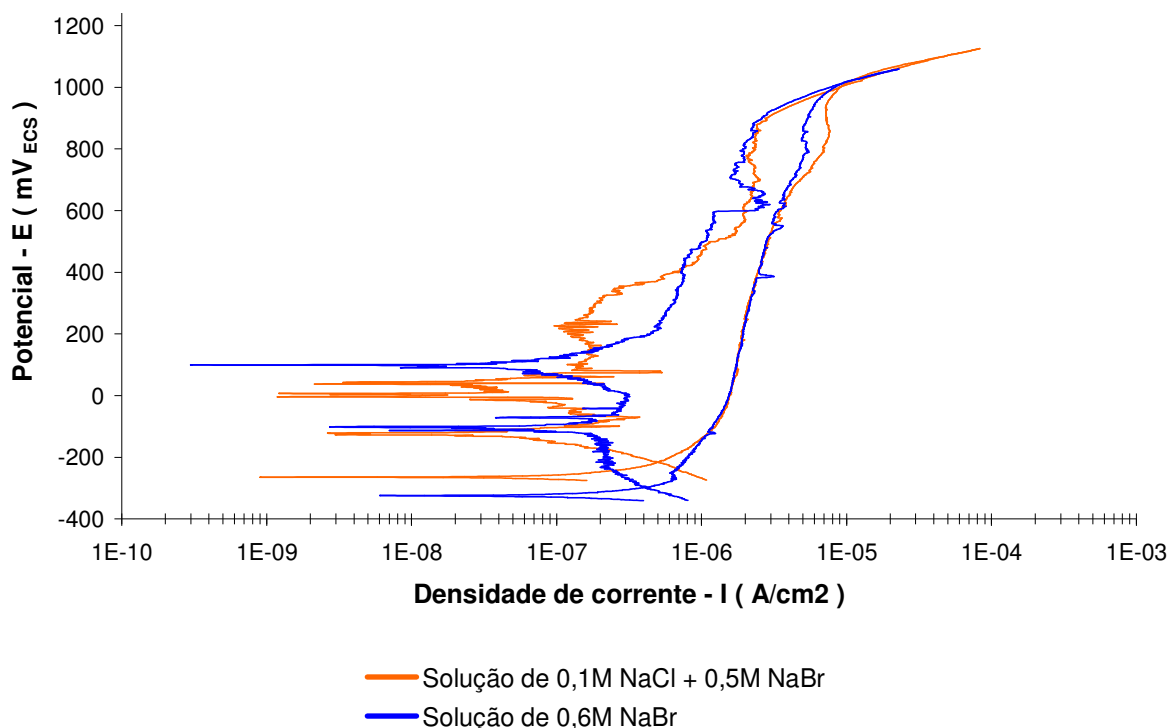


(b)

- Solução de 0,6M NaCl
- Solução de 0,5M NaCl + 0,1M NaBr
- Solução de 0,4M NaCl + 0,2M NaBr
- Solução de 0,3M NaCl + 0,3M NaBr
- Solução de 0,2M NaCl + 0,4M NaBr

**Gráfico 5.4:** Comparativo entre as curvas de polarização cíclica. (a) O retângulo preto destaca a área correspondente ao trabalho elétrico (U). (b) Vista ampliada do trabalho elétrico (U). Soluções: 0,6M NaCl, (0,5M NaCl + 0,1M NaBr), (0,4M NaCl + 0,2M NaBr), (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) e (0,4M NaCl + 0,2M NaBr).

Já para as soluções de concentração (0,1M NaCl + 0,5M NaBr) e 0,6M NaBr, os ensaios de polarização cíclica não chegaram a apresentar potenciais de pite e de proteção 2, mas conforme pode-se observar nas micrografias 4.13 à 4.16 foram encontrados pites similares aos encontrados nas amostras ensaiadas com as demais soluções, o que comprova mais uma vez que a nucleação de pites é associada a evolução de oxigênio. O gráfico 5.5 mostra que o comportamento das curvas para estas soluções foram muito semelhantes, tendo como regra e diferenciando-se das demais por apresentarem duas à três quedas de densidade de corrente seguidas no sentido da reversão da polarização e por não apresentarem a área correspondente ao trabalho elétrico (U).



**Gráfico 5.5:** Comparativo entre as curvas de polarização cíclica.

Soluções: (0,1M NaCl + 0,5M NaBr) e 0,6M NaBr.

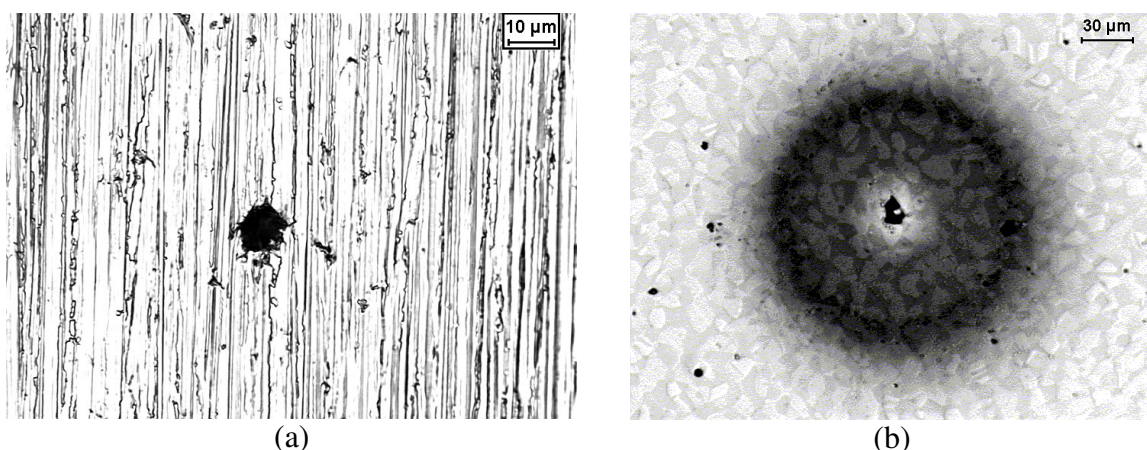
Os valores de potenciais de pite encontrados coincidem com os encontrados por (MAGNABOSCO *et alli*, 2004) que em estudos anteriores do aço SAF2507 em soluções



0,6M NaCl e (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) constatou que as amostras submetidas a polarização cíclica nestas soluções, obtiveram potenciais de pite muito próximos aos encontrados nas soluções contendo íons brometo. A Tabela 5.1 compara os resultados obtidos no presente trabalho e no trabalho realizado por MAGNABOSCO et alli e evidencia que os potenciais encontrados apresentaram apenas pequenas diferenças, estas diferenças podem ser atribuídas ao fato de que amostras do trabalho de MAGNABOSCO et alli apresentavam superfície polida com sílica coloidal, conforme mostra a Figura 5.2.

**Tabela 5.1 – Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com o trabalho realizado por MAGNABOSCO et alli.**

|  | 0,6 M NaCl         |                | 0,3 M NaCl + 0,3 M NaBr |                |
|--|--------------------|----------------|-------------------------|----------------|
|  | MAGNABOSCO et alli | Pesquisa atual | MAGNABOSCO et alli      | Pesquisa atual |
| $E^*$ (mV <sub>ECS</sub> )             | -231 ± 33          | -233 ± 19      | -210 ± 14               | -316 ± 17      |
| $E_{\text{pite}}$ (mV <sub>ECS</sub> ) | 1150 ± 8           | 1028 ± 37      | 1105 ± 13               | 990 ± 11       |
| $E_{\text{prot}}$ (mV <sub>ECS</sub> ) | 380 ± 281          | 610 ± 23       | 65 ± 78                 | 240 ± 174      |



**Figura 5.2:** Comparação das superfícies das amostras estudadas no presente trabalho (a) com as estudadas no trabalho de MAGNABOSCO et alli (b).



## 6. CONCLUSÕES

Diferente do proposto nos objetivos do presente trabalho, pode-se verificar que os teores de brometo e cloreto não influenciam na resistência à corrosão por pite do aço SAF 2507. A ênfase deste trabalho foram ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, sendo que através destes notou-se a ausência de variações no comportamento eletroquímico, em todas as soluções estudadas, e os pites formados foram principalmente resultado de evolução de oxigênio durante a polarização.

Em seguida estão destacadas as conclusões que puderam ser obtidas com o trabalho realizado:

1. A forma das curvas de polarização em solução com maiores teores de brometo (0,5M NaBr + 0,1M NaCl e 0,6M NaBr) difere das demais pois apresenta duas à três quedas de densidade de corrente seguidas no sentido da reversão da polarização;
2. A maioria das amostras apresentou corrosão por pite com formação de área catódica ao redor do pite formado, caracterizada por escurecimento da região.
3. O aumento dos potenciais até os potenciais de transpassivação do material deve-se principalmente devido às reações de evolução de  $O_2$  e de  $Cr^{3+} = Cr^{6+}$ , o que mostra que o potencial chamado de Epite, além da densidade de corrente devida à ocorrência de algum eventual pite, é resultante do aumento da densidade de corrente das duas outras reações anódicas, que iniciaram em potenciais bem abaixo do Epite medido, e estão com densidades de corrente anódica bem expressivas



nestes potenciais. Ou seja, o Epite determinado não é só um potencial de pite, e não caracteriza a resistência à corrosão por pite nas soluções estudadas.

4. A área correspondente aos trabalho elétrico (U) nas curvas de polarização cíclica são relativamente pequenas, o que mostra que o material é altamente resistente à propagação dos pites formados.



## 7. PROPOSTAS PARA NOVOS ESTUDOS

- Estudo da corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S32750 (SAF 2507) para diferentes concentrações de brometo e cloreto à temperaturas variando de 25 à 80°C.
- Influência dos teores de brometo e cloreto na corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205).



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SEDRIKS, A. John *Corrosion of stainless steels*. John Wiley: NY 1996 2. Ed. Cap 1
- SEDRIKS, A. John *Corrosion of stainless steels*. John Wiley: NY 1996 2. Ed. Cap 2
- SEDRIKS, A. John *Corrosion of stainless steels*. John Wiley: NY 1996 2. Ed. Cap 3
- CALLISTER Jr., W. D. *Materials Science and Engineering: na Introduction*. Department of Metallurgical Engineering. The University of Utah. 4th Ed. Salt Lake City, Utah 1996 - Section 12.5
- MAGNABOSCO, R. *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável SAF 2205*. Tese (Doutorado em engenharia) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 2001 - p. 6-14.
- 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
- FLOREEN, S. RAYDEN, H. W. *Trans ASM*, 61 1968 p. 489-499
- RAYNOR, G. V. RIVLIN, V. G. *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*. The Institute of Metals, London, 1988 p. 316-332
- POTGIETER, J. H. CORTIE, M. B. *Determination of the Microstructure and Alloy Element Distribution in Experimental Duplex Stainless Steels*. *Materials characterization* v.26 1991 p. 155-165
- POTGIETER, J. H. CORTIE, M. B. *British Corrosion Journal* 27, (1992) p. 219.



ASM HANDBOOK – Volume 9 - *Metallography and Microstructures*. p. 288-293.

MATEO, A. GIRONÈS, A. KEICHEL, J. LLANES, L. AKDUT, N.

ANGLADA, M. *Cyclic deformation behaviour of superduplex stainless steels.*

Materials Science and Engineering A314, 2001 p. 176-185

Página da Internet - [http://www2.steel.sandvik.com/412567390034EAB6/Print/](http://www2.steel.sandvik.com/412567390034EAB6/Print/6C6C81CB17425ADCC1256E1F00470FE7?OpenDocument)

6C6C81CB17425ADCC1256E1F00470FE7?OpenDocument – Consultada em  
18/01/2003

Página da Internet - [http://www2.steel.sandvik.com/sandvik/0140/internet/](http://www2.steel.sandvik.com/sandvik/0140/internet/se01598.nsf/0/3fa54db2ca59d0764125685b004cebf8?OpenDocument)

se01598.nsf/0/3fa54db2ca59d0764125685b004cebf8?OpenDocument – Consultada  
em 18/01/2003

MEGUID, E. A. Abd El *Pitting Corrosion Behavior of Type 904L Stainless Steel in  
Sodium Bromide Solutions.* Corrosion – Vol. 53, Nº 8 - p. 623-630

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

GUO, R. IVES, M. B. *Pitting Susceptibility of Stainless Steels in Bromide Solutions at  
Elevated Temperatures.* Corrosion – Vol. 46, Nº 2 - p. 125-129.

FALLEIROS, N. A. HAKIM, A. WOLYNEC, S. *Comparison between  
potenciodynamic and potentiostatic tests for pitting potential measurement of duplex  
stainless steels.* Corrosion Vol. 55, Nº.5 - 1999 – p. 433-448.

SRIRAM, R. THOMANS, D. *Pitting corrosion of duplex stainless steels.*  
Corrosion Vol. 45, Nº 10 - 1989 – p. 804-810.



MAGNABOSCO, R. FRANZOTTI, T. MARTIN, M. FALLEIROS, N. A. *Uso de solução aquosa (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) para caracterização da corrosão por pite de dois aços inoxidáveis dúplex. 59º Congresso Internacional da ABM – São Paulo – 19 a 22 de julho de 2004.*

POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, trans. J. A. Franklin (Houston, TX: NACE, 1974), p. 256.