



Projeto de iniciação científica

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO
A 475°C NA MICROESTRUTURA
E CORROSÃO POR PITE DO
AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS
S31803 (SAF 2205)**

Relatório Final

Bolsista: DANIELE BRUNO

e-mail: daniele_bruno@hotmail.com

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

e-mail: rodrmagn@fei.edu.br

Data: 10/11/2006

RESUMO

O presente trabalho estuda a influência de envelhecimento a 475°C por até 1032 horas na microestrutura e na resistência à corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205). O material, após tratamentos térmicos e caracterização microestrutural por microscopia óptica, foi submetido a ensaios de microdureza Vickers com carga de 0,5 Kgf e ensaios de polarização cíclica, conduzidos em solução 0,6M NaCl. Verificou-se a influência da formação de α' na resistência mecânica e nos potenciais de corrosão, de proteção e de pite, relacionando tais propriedades às diferentes microestruturas obtidas nos diferentes tempos de envelhecimento.

Pode-se concluir que o efeito do envelhecimento a 475°C na caracterização microestrutural do aço inoxidável dúplex após ataque de Behara não mostra indícios de formação α' , no entanto, foi possível verificar a presença desta fase pelo aumento de dureza após envelhecimento. Além disso, constatou-se que os tratamentos térmicos de envelhecimento a partir de 12 horas provocam redução de potencial de pite quando comparados a amostra solubilizada, o que pode ser consequência do empobrecimento em Cr da ferrita necessário à formação de α' .

Palavras-chave: aços inoxidáveis dúplex, tratamentos térmicos, caracterização microestrutural, transformação de fases, fase α' .

OBJETIVO

O objetivo deste projeto é estudar a influência de envelhecimento a 475°C por até 1032 horas na microestrutura e na resistência à corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Corrosão por pite

A corrosão por pite é uma das formas de corrosão mais temidas nos aços inoxidáveis, pois nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual. A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade. Ocorre em determinados pontos da superfície enquanto que o restante pode permanecer praticamente sem ataque.

Inicia-se pela quebra da película passiva em regiões onde esta apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces. (SOLOMON e DEVINE 1982)

Segundo SEDRIKS (1986), a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está associada à formação de um filme protetor (passivação) na superfície do aço, devido à reação com o oxigênio da atmosfera ou outros ambientes contendo oxigênio. Este filme de passivação pode ser destruído apenas localmente, em pontos de superfície, e a corrosão ocorre como pequenos furos ou pites. Fatores que promovem a corrosão por pite são:

1. Soluções de cloreto e sais oxidantes.
2. Soluções neutras, aeradas, de cloreto.
3. Aumento de temperatura em soluções contendo cloreto.

São métodos usuais para evitar este tipo de corrosão:

1. Evitar concentração de íons halogênicos, como cloreto.
2. Manter as soluções agitadas, para evitar desuniformidade no potencial de oxigênio.

3. Manter a concentração de oxigênio alta, ou eliminar o oxigênio. No primeiro caso, aumenta-se a passividade e no segundo, evita-se pilhas de concentração.
4. Aumentar o pH, pois o íon (OH^-) age como inibidor da corrosão por pites.
5. Trabalhar à temperatura mais baixa possível.
6. Empregar passivadores ou proteção catódica.

A corrosão por pite é de mais difícil acompanhamento quando ocorre no interior de equipamentos e instalações, já que o controle da perda de espessura não caracteriza o desgaste verificado. A presença de pites pode não só provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão. (SEDRIKS, 1996)

Mecanismos propostos para a iniciação de pites

A iniciação de pites exige a presença no meio de ânions agressivos como cloreto, hipoclorito, brometo e tiosulfato, que por diferentes mecanismos conseguem quebrar a película passiva de forma localizada. As teorias são três e admitem:

- 1ª teoria: ocorre adsorção competitiva entre o ânion agressivo e a espécie responsável pela passivação. É um fenômeno probabilístico. A comprovação vem do fato de que ânions sulfato e nitrato inibem a corrosão por pites na presença de cloretos, pois competem com ele na adsorção sobre o metal, inibindo o início de pites.
- 2ª teoria: aumento da condutividade iônica da película passiva, em função do ânion agressivo adsorvido penetrar na camada, difundindo-

se através dos defeitos da sua rede cristalina, aumentando o campo elétrico para a saída de cátions do metal, o que caracteriza ataque local e início de pites.

- 3ª teoria: diminuição da força de coesão da película pela adsorção do ânion agressivo. Há diminuição da tensão superficial em decorrência da adsorção, enfraquecendo a película localmente e o pite tem seu início.

Os pites tem um tempo de indução para sua nucleação e este depende de: concentração do ânion agressivo (maior concentração leva a menor tempo de indução); concentração de possíveis espécies inibidoras; potencial metal/meio (quanto maior esse potencial, menor o tempo de indução) e temperatura (quanto maior a temperatura do meio, menor o tempo de indução). (SEDRIKS, 1996)

Mecanismo autocatalítico de propagação de pites

O mecanismo autocatalítico pode ser melhor entendido analisando a Figura 1, onde se tem um metal M corroendo numa solução aerada de NaCl. Dentro do pite (anodo) há uma dissolução rápida do metal, enquanto a redução de O_2 ocorre nas superfícies adjacentes que funcionam como catodo. Esse processo é autoestimulado, pois a dissolução rápida do metal dentro do pite produz um excesso de cargas positivas nessa área, resultando na migração dos íons cloreto para lá, a fim de manter a neutralidade de cargas. Assim, dentro do pite, passa a existir uma elevada concentração de cloreto do metal e como resultado de sua hidrólise, $MCl + H_2O \rightarrow MOH + Cl^-$, tem-se elevada concentração de

íons H^+ (pH baixo) o que torna o mecanismo autocatalítico pois ocorre ataque mais intenso ao metal sob maior acidez, dentro do pite, pela reação: $M + H^+ \rightarrow M^+ + 1/2H_2$. (SEDRIKS, 1996)

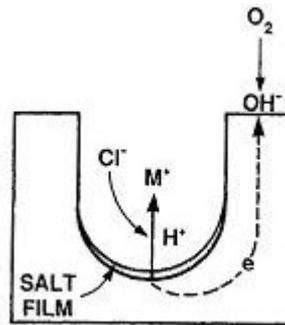


Figura 1: Mecanismo de propagação de corrosão por pite. (SEDRIKS, 1996)

Técnicas eletroquímicas

A utilização do potenciostato é o meio mais comum para o estudo das reações eletroquímicas de um corpo-de-prova imerso numa solução, e é particularmente importante no estudo do comportamento eletroquímico de aços inoxidáveis. O potenciostato pode ser descrito como um circuito elétrico capaz de manter constante uma diferença de potencial entre o corpo-de-prova em estudo (eletrodo de trabalho) e um eletrodo inerte, chamado de contra-eletrodo, construído de grafite ou platina; um eletrodo de referência (como o de calomelano saturado) permite a leitura do potencial a que está submetido o eletrodo de trabalho; esta informação, e a corrente registrada no sistema, permitem caracterizar as reações eletroquímicas que se estabelecem (MAGNABOSCO, 2001).

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (SEDRICKS, 1986).

Polarização Potenciodinâmica

A técnica para a obtenção de curvas de polarização é a polarização potenciodinâmica, através da varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de circuito aberto, chamado também potencial de corrosão, ou em potenciais onde predominam reações catódicas, elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (SEDRICKS, 1986). A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente.

Uma curva típica de polarização de aço inoxidável em meio ácido é mostrada na Figura 2, podendo ser observadas regiões catódica e anódica. A região anódica é dividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de

hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$). Há reversão de corrente no potencial de corrosão devido ao aumento de potencial, tendo início a região anódica da curva de polarização, onde pode ocorrer a corrosão do metal ou reações de interface metal/solução.

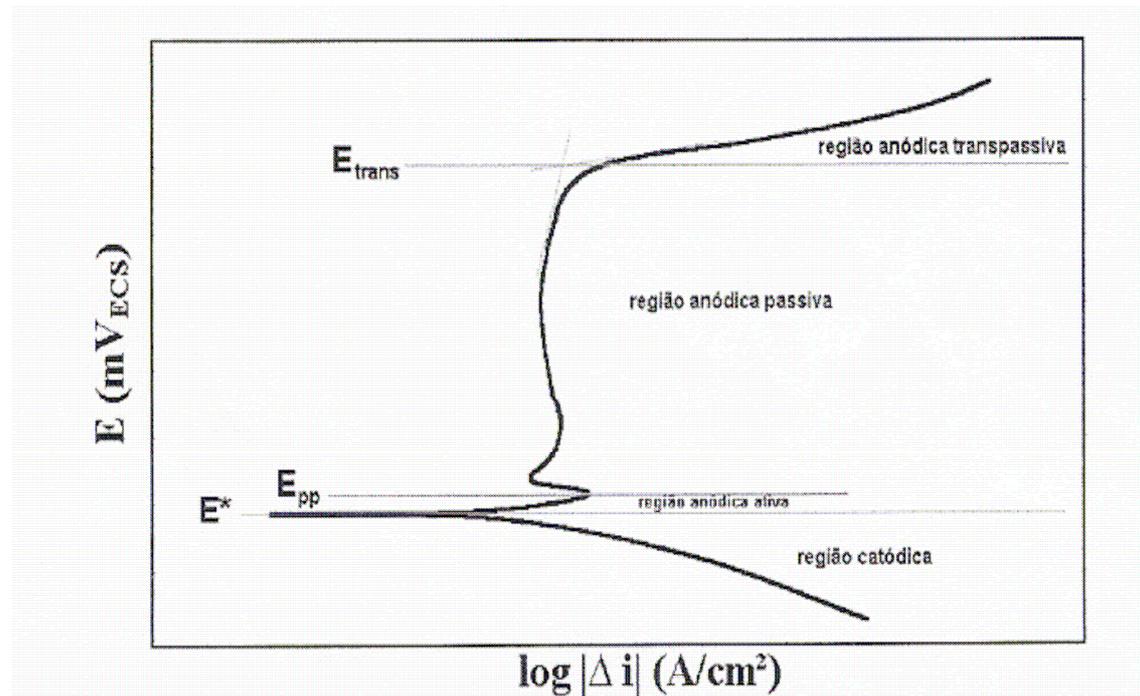


Figura 2: Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001).

A corrosão do metal acontece quando a densidade de corrente cresce devido ao aumento de potencial, localizada na região anódica ativa da curva de polarização. Em aços inoxidáveis, alcançando-se um valor máximo de corrente há redução da densidade de corrente pela formação de películas aderentes, dando início a região anódica passiva, que nos aços inoxidáveis é

caracterizada por baixa densidade de corrente, portanto baixa taxa de corrosão (MAGNABOSCO, 2001). A película aderente formada é chamada de película passiva.

Segundo SEDRIKS (1986), um modelo de película passiva é o apresentado na Figura 3, onde há formação de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima a de um gel, que protege o metal do contato com a solução corrosiva. Ocorrendo a quebra desta película pela ação de íons cloreto (Figura 4), o metal base é exposto à solução, havendo a formação de íons metálicos, principalmente de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH^+ ; este tipo de composto é "capturado" por moléculas de água e liga-se ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons H^+ , e isto marca a regeneração da película passiva.

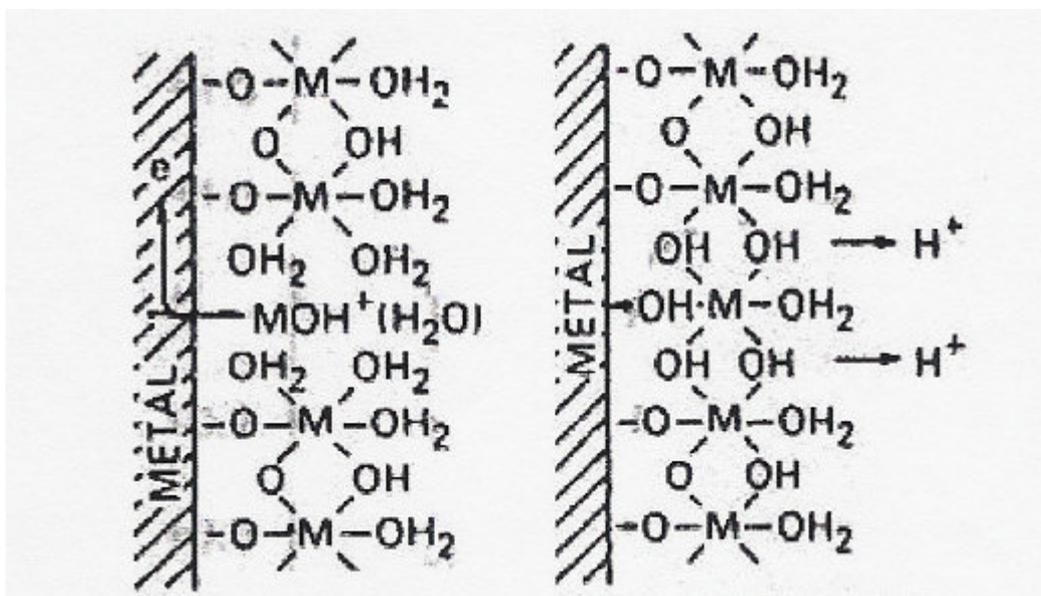


Figura 3: Modelo de película passiva e repassivação (SEDRIKS, 1986).

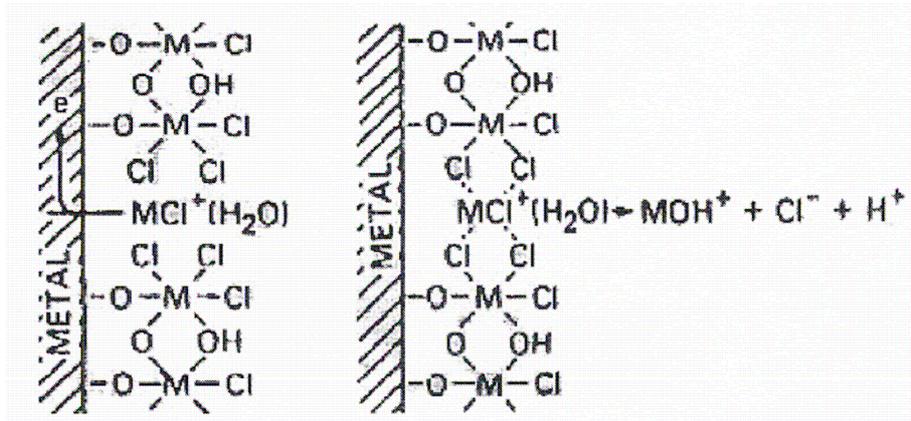
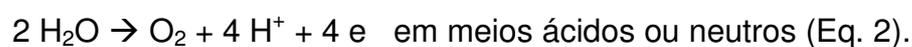


Figura 4: Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto (SEDRICKS, 1986).

O início da região anódica transpassiva é marcado pelo contínuo aumento do potencial causado pelo aumento da densidade de corrente que desestabiliza as películas ou os equilíbrios formados na região passiva, e é indicado na Figura 2 por E_{trans} . Nos aços inoxidáveis, as películas formadas predominantemente por Cr_2O_3 podem se dissolver na forma de íons cromato, CrO_4^{2-} . Pode ainda ocorrer a reação de evolução de oxigênio, de acordo com as reações nas equações 1 e 2 (SOLOMON e DEVINE, 1982):



Não é só a presença de íons cloreto que pode levar a quebra prematura e localizada da película passiva, gerando corrosão localizada: o metal mostrado nos esquemas das Figuras 3 e 4 é, na verdade, uma entidade complexa, como mostra a Figura 5.

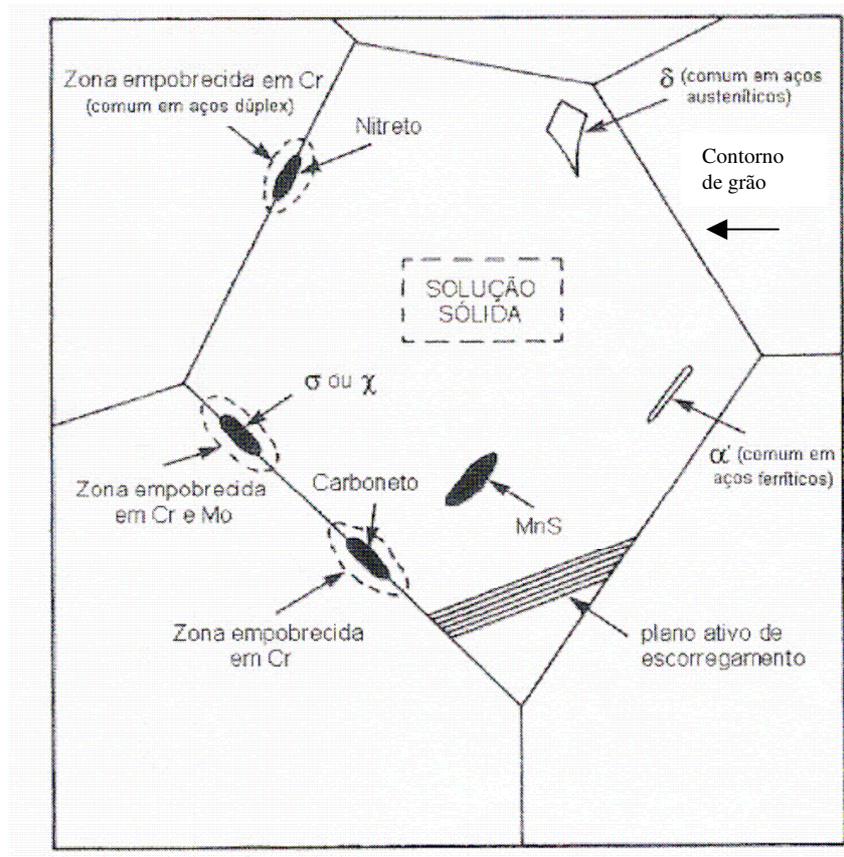


Figura 5: Diagrama esquemático das variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade de aços inoxidáveis (SEDRIKS, 1986).

A ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente numa curva de polarização e o potencial eletroquímico onde ocorre pite é chamado potencial de pite (E_{pite}). A resistência do material à formação de pites de corrosão será maior quanto mais elevado for este potencial. A corrosão por pite pode danificar prematuramente a região anódica passiva (SEDRIKS, 1986).

Uma curva típica de polarização cíclica é mostrada na Figura 6, utilizada no estudo de corrosão por pite dos aços inoxidáveis em soluções que contenham íons cloreto, onde a varredura de potencial inicia-se no potencial de corrosão. O potencial é elevado até uma certa densidade de corrente, e

então, a varredura de potencial é realizada no sentido inverso, com a mesma velocidade de varredura de potencial (MAGNABOSCO, 2001).

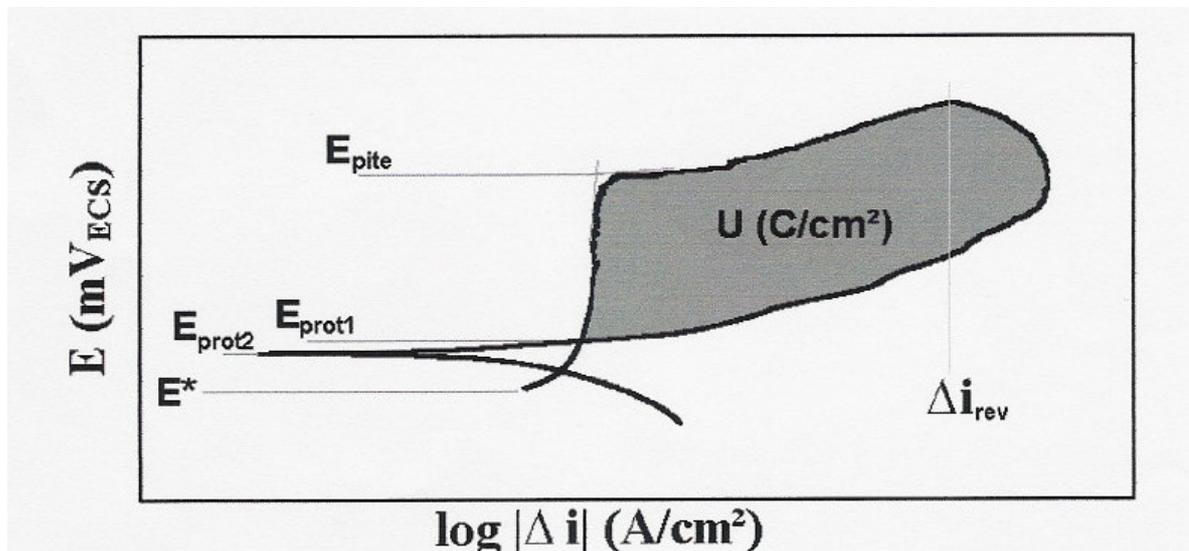


Figura 6: Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de corrosão. E_{prot1} e E_{prot2} : potenciais de proteção. E_{pite} : potencial de pite. Δi_{rev} : densidade de corrente de reversão (MAGNABOSCO, 2001).

A resistência do material ao início de formação de pites é representada na Figura 6 pelo potencial de pite (E_{pite}); quando a corrosão por pite inicia e este começa a crescer, a densidade de corrente aumenta rapidamente. Atendida a densidade de corrente de reversão que, quanto maior, leva a maior penetração ou alargamento do pite, ou ainda a um maior número de pites formados, a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos. Quando a curva descendente cruza a curva original tem-se o potencial de proteção (E_{prot1}). Abaixo de E_{prot1} não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material

imune a ocorrência de pites. Alguns descrevem ainda como potencial de proteção o potencial abaixo de E_{prot1} onde ocorre a reversão de corrente para valores catódicos, chamado de E_{prot2} , onde por também não existir possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, ou seja o material é imune à ocorrência de pites.

Ocorre a repassivação dos pites formados entre a reversão de varredura de potencial e E_{prot1} : assim, a área destacada na Figura 13 corresponderia ao trabalho (U) necessário para a repassivação do pite formado, e para o impedimento de seu crescimento. Portanto quanto maior o trabalho U, menor a resistência do material à propagação dos pites formados (MAGNABOSCO, 2001).

Aços Inoxidáveis

Aço inoxidável é o termo empregado para identificar uma família de aços contendo no mínimo 11% de cromo, elemento químico que garante ao material elevada resistência à corrosão. Distribuído de forma homogênea por todo o aço inoxidável, o cromo, ao entrar em contato com o oxigênio do ar, forma uma camada fina, contínua e resistente de óxido sobre a superfície do aço, protegendo-o contra ataques corrosivos do meio ambiente. Esta camada é chamada de película passiva.

Apesar de invisível, estável e com espessura finíssima, a película passiva é muito aderente ao aço inoxidável, não porosa, auto-regenerativa e tem resistência aumentada à medida que se adiciona cromo à mistura. Mesmo quando o aço sofre algum tipo de dano, sejam arranhões, amassamentos ou cortes, o oxigênio do ar imediatamente combina-se com o cromo, formando novamente o filme protetor.

Outros elementos adicionados ao aço inoxidável como níquel, molibdênio, vanádio e tungstênio também elevam a resistência desse aço à corrosão, além de garantirem ao produto múltiplas aplicações. A seleção correta do tipo de aço inoxidável e de sua superfície de acabamento são importantes para assegurar uma longa vida útil ao material. (SEDRIKS, 1996)

Aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex são utilizados em aplicações de grande resistência mecânica combinada a resistência à corrosão. (POTGIETER, 1992 e SRIRAM e TROMANS, 1989). O UNS S31803 (ou SAF 2205), apresenta a composição química 22% Cr – 5% Ni – 3% Mo – 0,15% N – 0,02% C (NILSSON, 1992), com limite de escoamento em torno de 515 MPa, o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 301 e 316, (ERBING e GROTH, 1993), e ainda resistência à corrosão superior a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo carbono. A estrutura típica é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtida após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco (LEFFLER, 1990).

Entretanto, durante o envelhecimento isotérmico, ou determinadas seqüências de tratamento térmico ou soldagem, pode ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex a precipitação de fases indesejáveis, causando alteração de propriedades mecânicas e afetando a resistência à corrosão. Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a formação de fase sigma, ou como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando também austenita secundária, ou através da

precipitação a partir da austenita e ferrita presentes. Já a 475°C a ferrita presente pode se decompor em fase α rica em ferro e fase α' enriquecida em cromo (MAGNABOSCO, 1995).

Afirma-se que a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é função da composição química (SOLOMON e DEVINE, 1982), ou seja, a resistência à corrosão por pite cresce com o aumento do índice de pite, $IP = (\%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N)$ (Eq.3). No entanto na precipitação de fases ricas em cromo, como α' , a presença de regiões pobres neste elemento é fator liderante na perda de resistência à formação de pites.

O pite pode ocorrer tanto na ferrita como na austenita em aços dúplex solubilizados. Contendo nitrogênio, apresentado na austenita, a resistência à formação por pite será maior nesta fase, em aços sem nitrogênio a ferrita tem maior resistência à formação de pites por apresentar teores mais altos de cromo e molibdênio (NILSSON, 1992).

Em estudo de determinação de potencial de pite em dois aços inoxidáveis dúplex, UNS S31500 e UNS S32404, ambos sem nitrogênio, foi constatado que se o potencial de pite estiver acima de 800 mV_{ECS}, o mecanismo de nucleação de pite envolve tanto a ação de íons cloreto quanto a presença de bolhas de oxigênio, que evoluem em soluções neutras acima do potencial citado, conforme a reação representada na Equação 3. Os pites, com a evolução do oxigênio,

nucleariam na interface tripla metal-solução-gás (ALONSO-FALLEIROS, HAKIM e WOLYNEC, 1999).

A decomposição espinoidal da ferrita em α e α' influencia o comportamento de aços dúplex, pelo endurecimento por partículas finamente dispersas de α' na ferrita original, e a redução de tenacidade provocada por esta. Nota-se a grande redução de tenacidade, como mostra a Figura 7, e o aumento de dureza decorrente da formação de α' (SOLOMON e DEVINE, 1982).

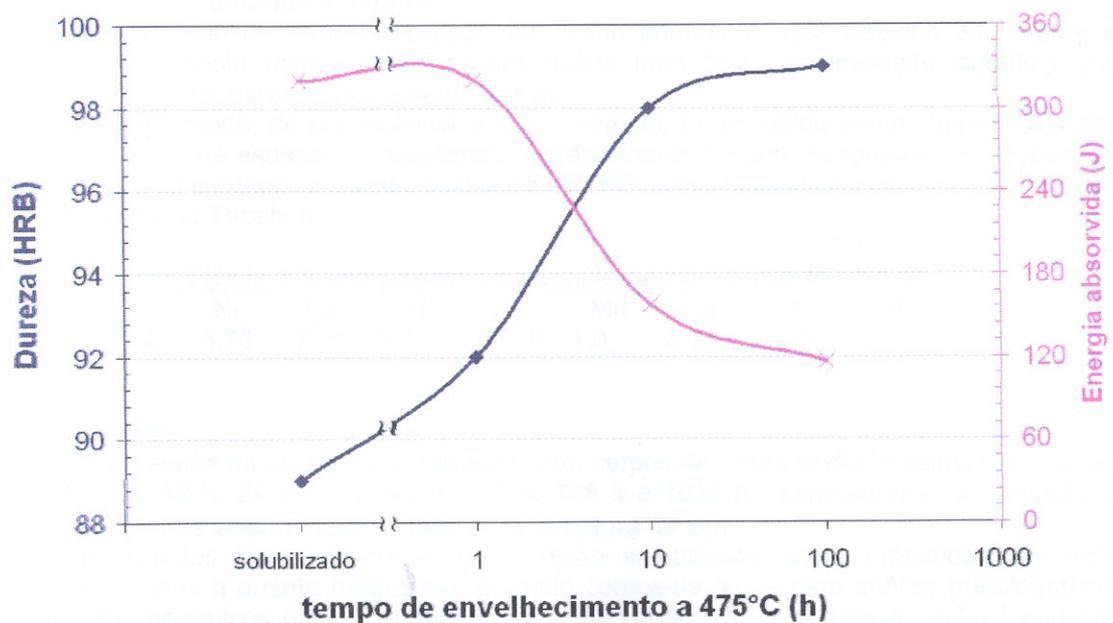


Figura 7: Energia absorvida em ensaio de impacto Charpy a temperatura ambiente e dureza Rockwell B de amostras de aço inoxidável dúplex U50 solubilizado e envelhecido a 475°C nos tempos indicados.

A precipitação de fase α' em diversos aços dúplex, envelhecidos a 475°C por 100 horas, resultou numa sensível diminuição de resistência à corrosão por pite em todos os aços estudados em trabalhos da década de 90 (URA, PADILHA e ALONSO, 1994).

A formação de fase α' em aços inoxidáveis dúplex semelhantes ao UNS S31803 se dá por decomposição espinoidal da ferrita, segundo trabalho recente (IACOVELLO, CASARI e GIALANELLA, 2005), considerando aços que apresentavam originalmente frações volumétricas semelhantes de α e γ , envelhecidos a 475°C por 1000 horas, sendo que o indicativo principal desta formação é a ocorrência de fase α' coerente com a ferrita presente e finamente dispersa nesta fase original, permitindo distinguir α e α' apenas por microscopia eletrônica de transmissão. No envelhecimento não foi observado alteração na austenita.

O artigo de IACOVELLO, CASARI e GIALANELLA (2005) indica alta susceptibilidade a corrosão localizada de aço envelhecido a 475°C por 1000 h, pelas flutuações de teor de cromo no interior dos grãos de ferrita, causada pela decomposição espinoidal desta em α e α' . Deste modo, justifica-se a compreensão da evolução da decomposição espinoidal da ferrita em α e α' no aço UNS S31805 em função do tempo de envelhecimento a 475°C, e a influência na resistência à corrosão por pite e no endurecimento sofrido pelo aço.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

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 1.

Tabela 1: Composição química (% massa) do aço em estudo.

Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S	bal.
22,2	5,7	2,98	0,161	0,016	1,6	0,44	0,02	0,001	Fe

Métodos

A partir do material na condição de fornecimento, corpos-de-prova foram envelhecidos a 475°C por 1 h, 4 h, 12 h, 24 h, 48 h, 96 h, 576 h, 768 h e 1032 h, para a obtenção de diferentes frações volumétricas de fase α' na estrutura do aço.

As amostras tratadas termicamente e na condição solubilizada foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova para análise de dureza, metalográfica e ensaios eletroquímicos onde a superfície de observação corresponde a seção longitudinal das chapas, com relação à direção de laminação. As superfícies das amostras, antes do embutimento, foram lixadas até a granulometria 600 *mesh* para permitir a perfeita aderência entre o baquelite e a amostra.

Os corpos-de-prova metalográficos foram lixados e polidos conforme as etapas mostradas na Tabela 2, utilizando a politriz automática Struers Abramin (mostrada na Figura 8).

Tabela 2: Etapas de lixamento e polimento dos corpos-de-prova metalográficos na politriz automática.

Etapa	Abrasivo	Força (N) (p/ 6 amostras)	Rotação (rpm)	Lubrificante
1	Lixa #220	200	150	Água
2	Lixa #320	300	150	Água
3	Lixa #500	300	150	Água
4	Diamante 6 μ m	300	150	Álcool Etílico
5	Diamante 3 μ m	200	150	Álcool Etílico
6	Diamante 1 μ m	200	300	Álcool Etílico
7	Diamante 0,25 μ m	120	150	Álcool Etílico



Figura 8: Máquina STRUERS ABRAMIN utilizada para os procedimentos de lixamento e polimento automático dos corpos-de-prova. LabMat-FEI

Após o lixamento e polimento automático, foi utilizado o microdurômetro SHIMADZU HMV-2 (mostrado na Figura 9) para medição de dureza do aço dúplex em estudo. Foram feitas 50 medidas por amostras com carga de 0,5Kg (4,903 N).



Figura 9: Microdurômetro SHIMADZU HMV-2 utilizado para a medição de dureza dos corpos-de-prova. LabMat-FEI

Para a caracterização microestrutural do aço dúplex foi utilizado o ataque eletrolítico de ácido oxálico na STRUERS LECTROPOL-5 (conforme mostra a Figura 10). Utilizou-se tensão 6 Vcc em solução 10% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ácido oxálico), variando o tempo de ataque entre 30 a 60 segundos conforme o tempo de envelhecimento. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da total evaporação de álcool etílico, auxiliado por jato de ar quente. Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas no microscópio LEICA DMLM e analisador de imagens mostrado na Figura 11.



Figura 10: STRUERS LECTROPOL-5, utilizada para ataque eletrolítico dos corpos-de-prova. LabMat-FEI



Figura 11: Microscópio LEICA DMLM e analisador de imagens. LabMat-FEI

Para a melhor revelação da microestrutura o reativo de Behara modificado foi utilizado, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, são adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque foi então conduzido durante 15 segundos de imersão.

O ataque foi interrompido com água e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto com o auxílio de jato de ar

quente. Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas no microscópio LEICA DMLM do LabMat-FEI (Figura 11), identificando as fases presentes.

Para os ensaios de polarização cíclica foi preparada solução de cloreto de sódio a 0,6 M de concentração. Com o auxílio do potenciostato AUTOLAB 20 (Figura 12) do CLQ-FEI conectado a um microcomputador controlado pelo programa “GPES Manager: Corrosion Measurement”, foi realizada a polarização cíclica das amostras dos aços em estudo. Imediatamente 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 de teste, naturalmente aerada, iniciando a polarização após 5 minutos de imersão, partindo do potencial de circuito aberto (ou de corrosão), realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, revertendo o sentido de varredura quando a densidade de corrente anódica atingiu 10^{-3} A/cm²; o ensaio foi encerrado quando se atingiu o potencial de circuito aberto inicial. Ao final da polarização, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada, e secos com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação por microscopia óptica. Os ensaios foram repetidos cinco vezes por condição de tratamento térmico, e a temperatura de ensaio foi mantida em (22 ± 2) °C. Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos utilizando como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado e como contra-eletrodo um fio de platina enrolado em formato espiral, com área exposta pelo menos 3 vezes superior à do eletrodo de trabalho, mostrado na Figura 13.



Figura 12: Potenciostato AUTOLAB 20 do CLQ-FEI.

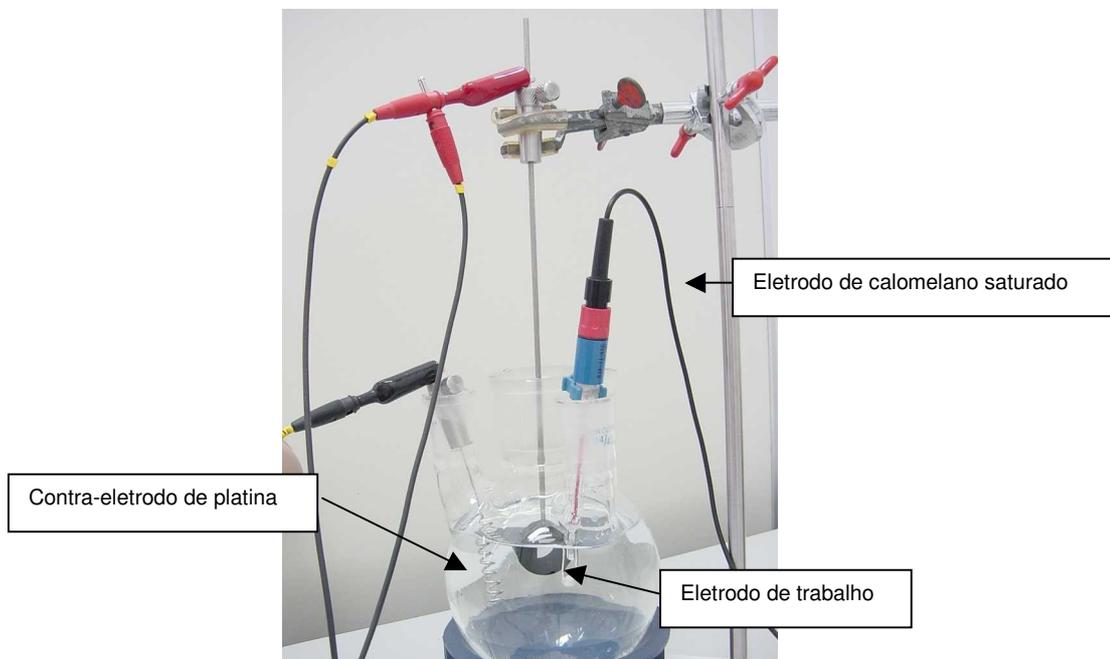


Figura 13: Célula eletroquímica utilizada.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Ensaio de dureza

Os dados obtidos dos ensaios de dureza estão apresentados no gráfico da Figura 14. Nota-se que a amostra envelhecida por 1 hora permaneceu na faixa de dureza da amostra solubilizada e que a partir de 4 horas de envelhecimento a dureza começa a crescer, tendo seu máximo valor atingido em 48 horas, onde a dureza decresce até o envelhecimento de 1032 horas.

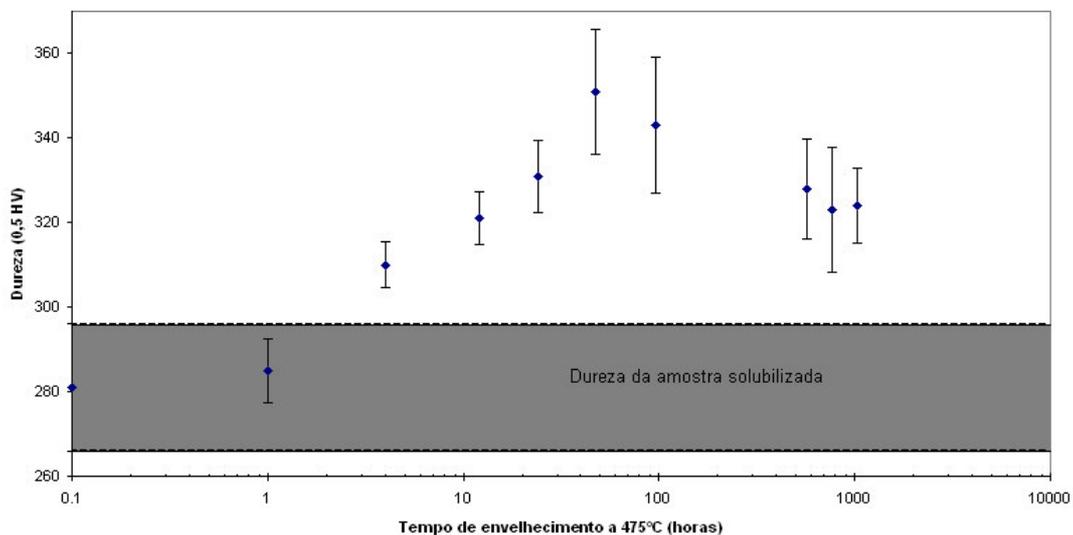
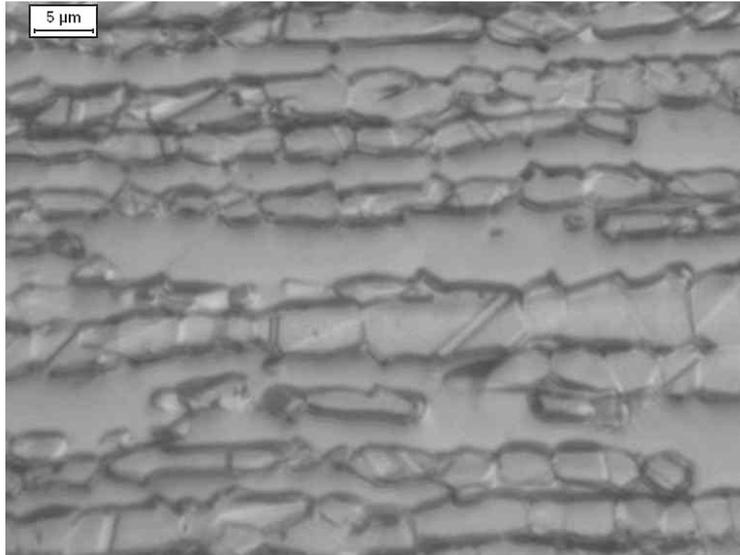


Figura 14: Gráfico de dureza do aço dúplex pelo tempo de envelhecimento até 1032 horas a 475 °C.

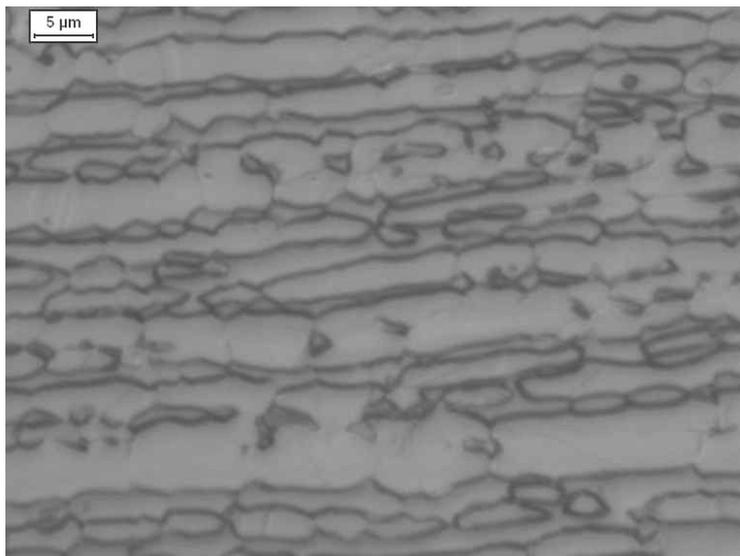
Caracterização Microestrutural

Para a revelação da microestrutura, foi realizado o ataque eletrolítico e o ataque de Behara modificado nos corpos-de-prova solubilizados e envelhecidos a 475 °C por até 1032 horas. As fases ferrita e austenita foram identificadas por microscopia óptica, como mostram as micrografias de 1 a 14. Apesar do aumento de dureza mostrado na Figura 14, que evidenciaria a

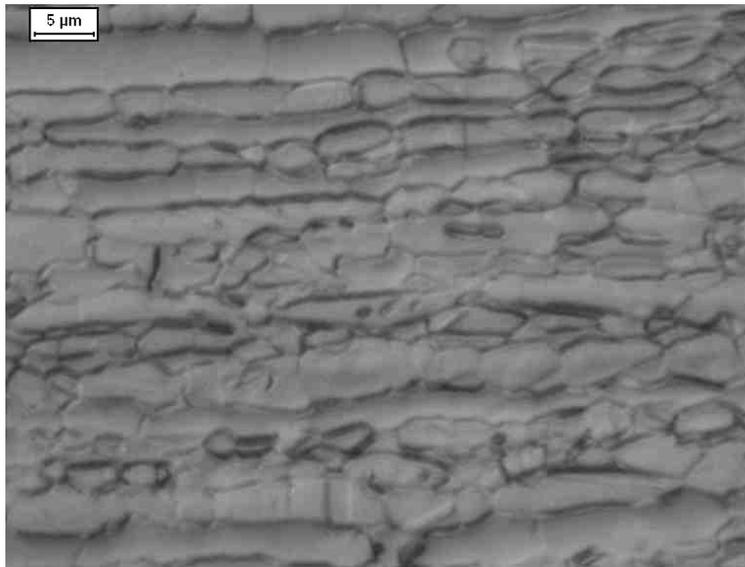
formação de α' , não há indícios de formação desta fase nas micrografias realizadas, o que era de se esperar segundo as informações de IACOVELLO, CASARI e GIALANELLA (2005) mencionadas na revisão bibliográfica.



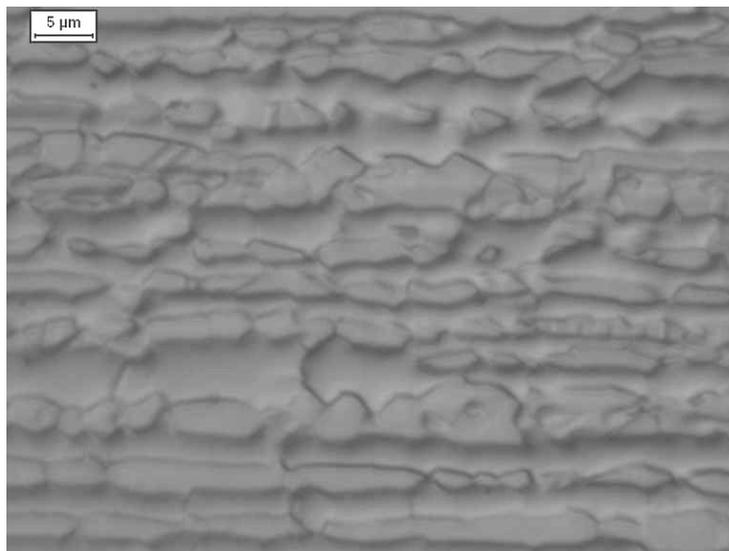
Micrografia 1: Aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) solubilizado a 1120 °C por 30 minutos, atacado eletroliticamente por 30 segundos. (1000x)



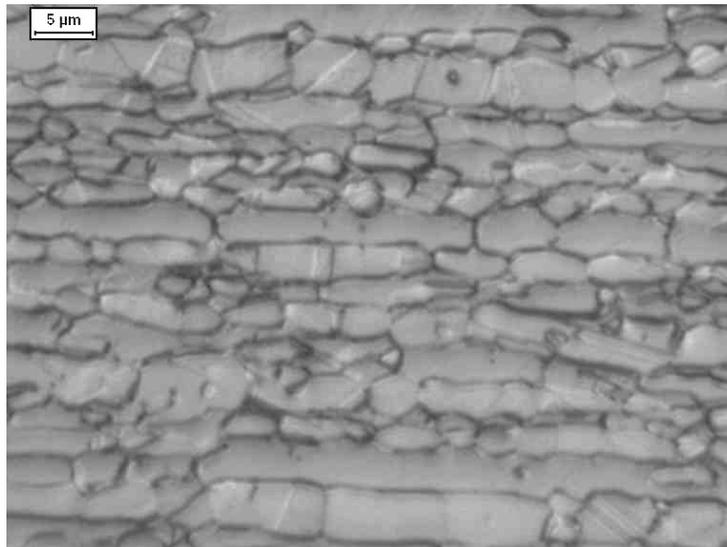
Micrografia 2: Aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 1 hora, atacado eletroliticamente por 30 segundos. (1000x)



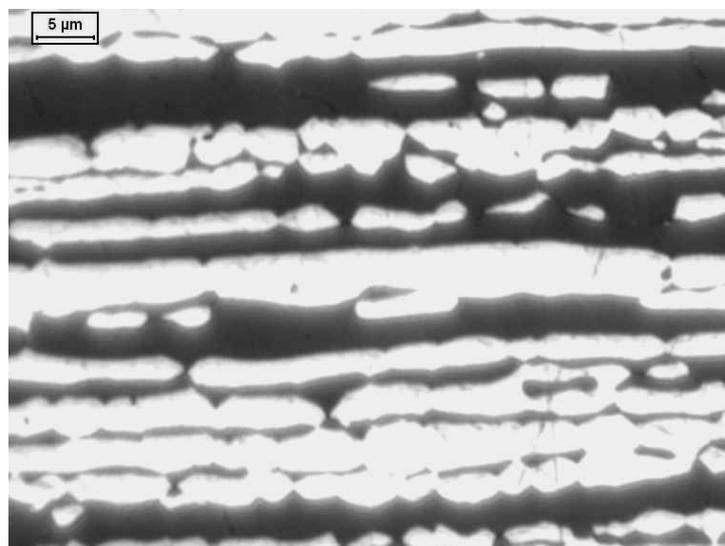
Micrografia 3: Aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 4 horas, atacado eletroliticamente por 35 segundos. (1000x)



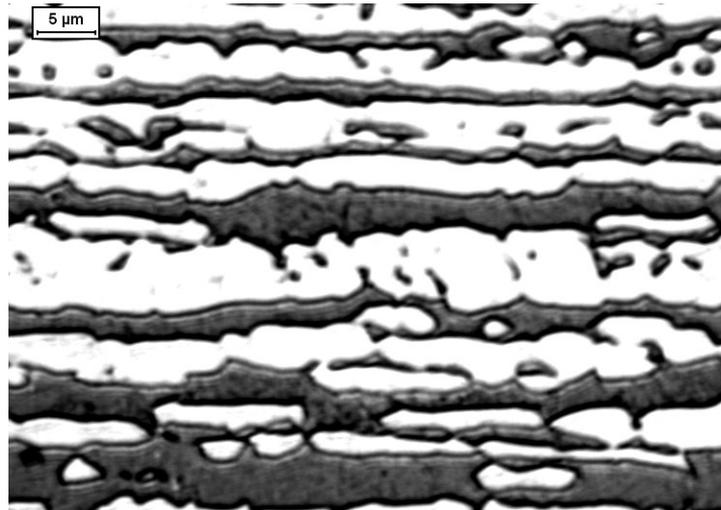
Micrografia 4: Aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 48 horas, atacado eletroliticamente por 40 segundos. (1000x)



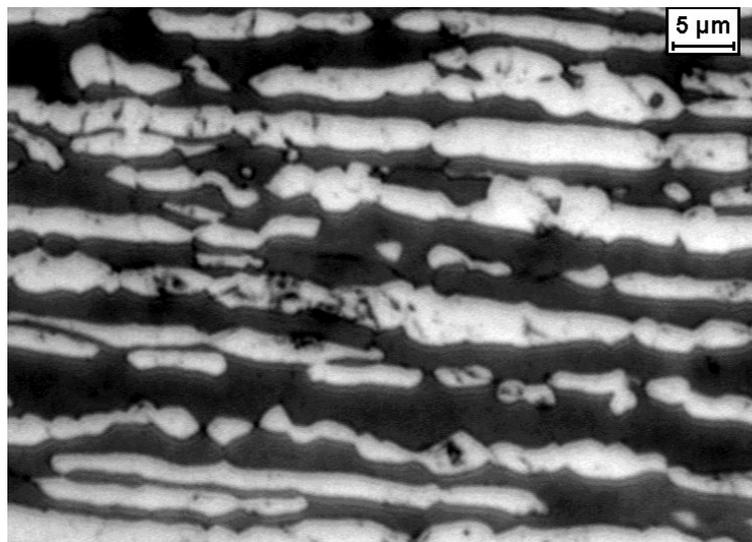
Micrografia 5: Aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 576 horas, atacado eletroliticamente por 50 segundos. (1000x)



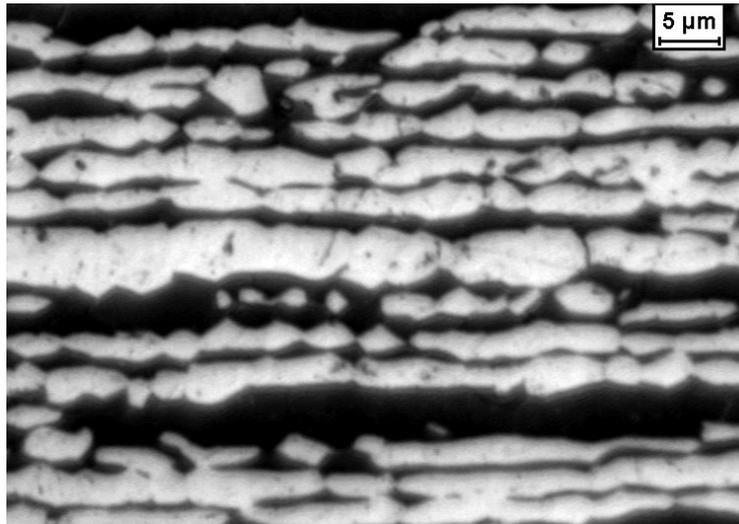
Micrografia 6: Aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) solubilizado, após ataque de Behara por 15 segundos. (1000x)



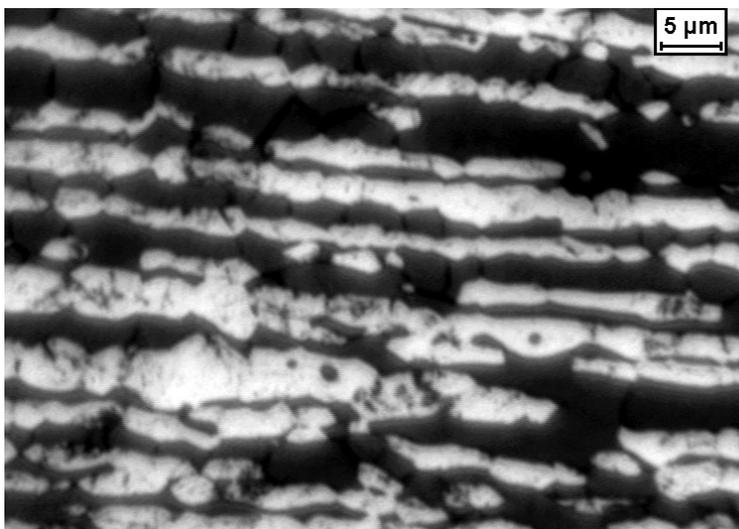
Micrografia 7: Aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 1 hora, após ataque de Behara por 15 segundos. (1000x)



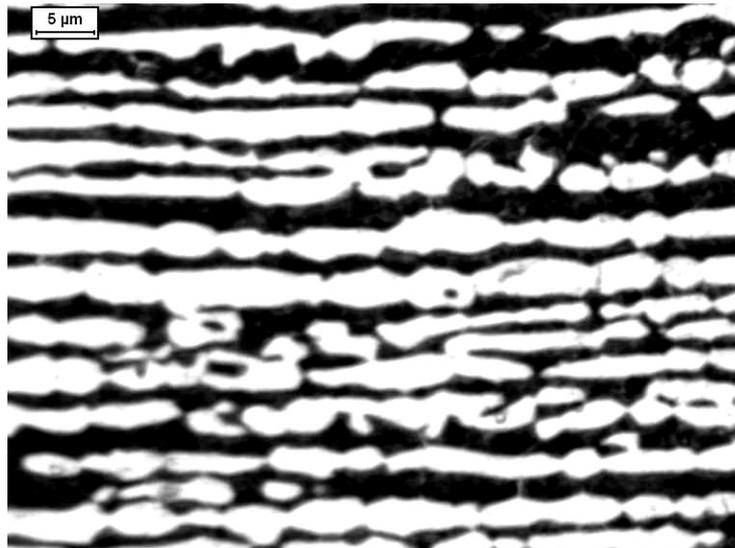
Micrografia 8: Aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 4 horas, após ataque de Behara por 15 segundos. (1000x)



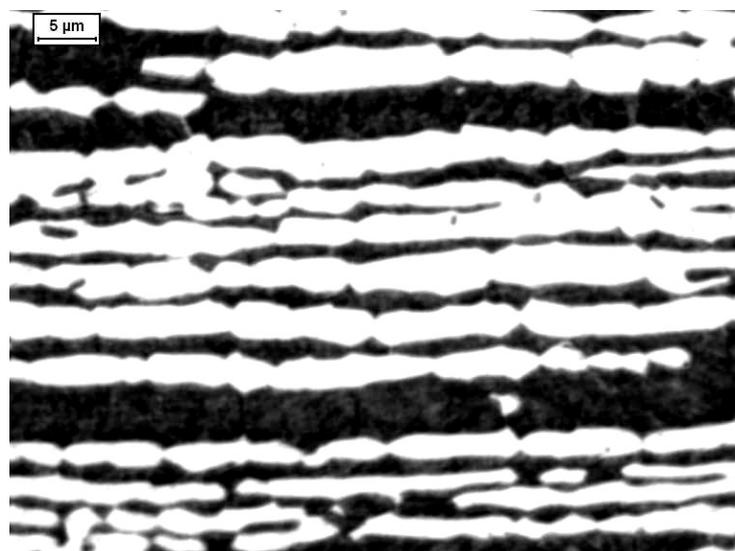
Micrografia 9: Aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 24 horas, após ataque de Behara por 15 segundos. (1000x)



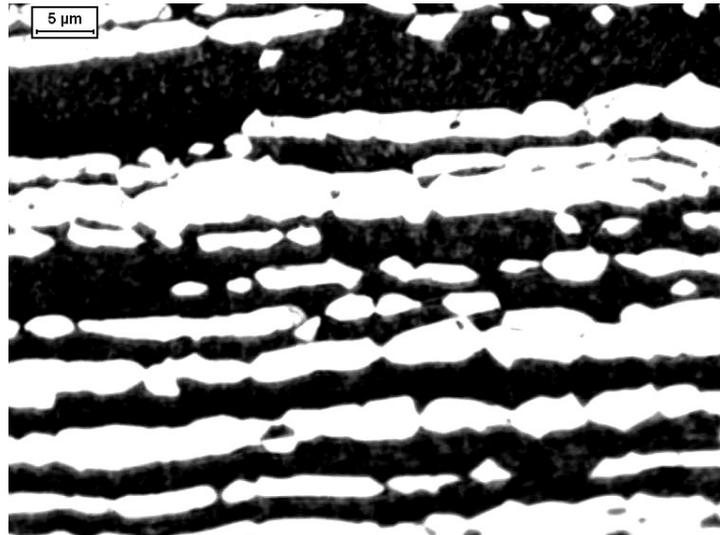
Micrografia 10: Aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 48 horas, após ataque de Behara por 15 segundos. (1000x)



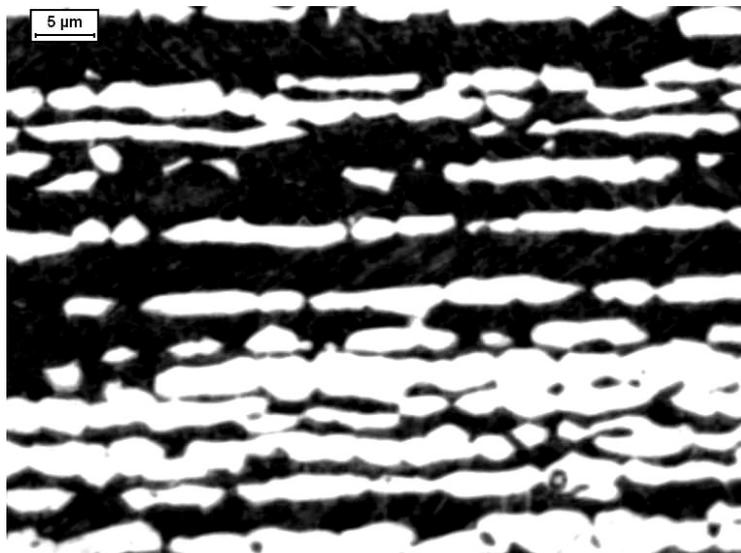
Micrografia 11: Aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 96 horas, após ataque de Behara por 15 segundos. (1000x)



Micrografia 12: Aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 576 horas, após ataque de Behara por 15 segundos. (1000x)



Micrografia 13: Aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 768 horas, após ataque de Behara por 15 segundos. (1000x)



Micrografia 14: Aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 475 °C por 1032 horas, após ataque de Behara por 15 segundos. (1000x)

Ensaio de polarização cíclica

Com o auxílio do potenciostato do CLQ-FEI foram realizados os ensaios de polarização cíclica das amostras solubilizadas e envelhecidas por 4 h, 12h, 24h, 48h, 96h, 576h e 1032h, obtendo-se as curvas de polarização cíclica mostradas nas Figuras 15 a 22. Pode-se verificar na curva de polarização cíclica da amostra solubilizada (Figura 15) o surgimento de pites instáveis, apesar do pequeno trabalho de repassivação (U). A partir do envelhecimento por 4 horas (Figura 16), as curvas de polarização cíclica apresentam grande trabalho necessário para repassivação do pite formado, provavelmente devido ao empobrecimento em cromo da ferrita, necessário à formação da fase α' .

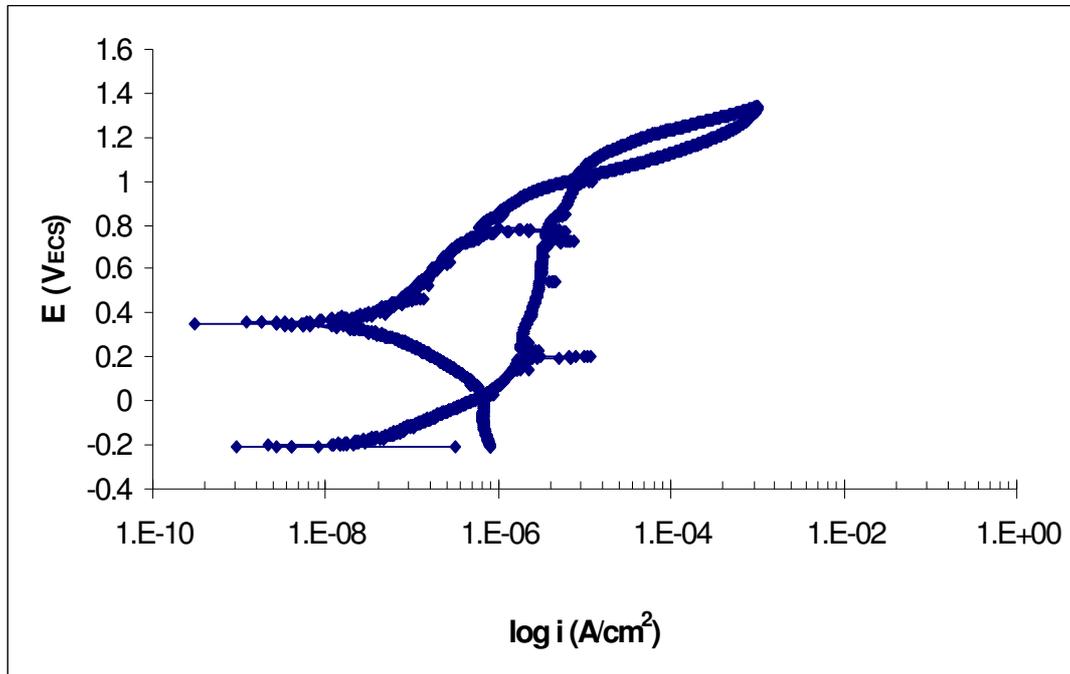


Figura 15: Curva de polarização cíclica da amostra solubilizada

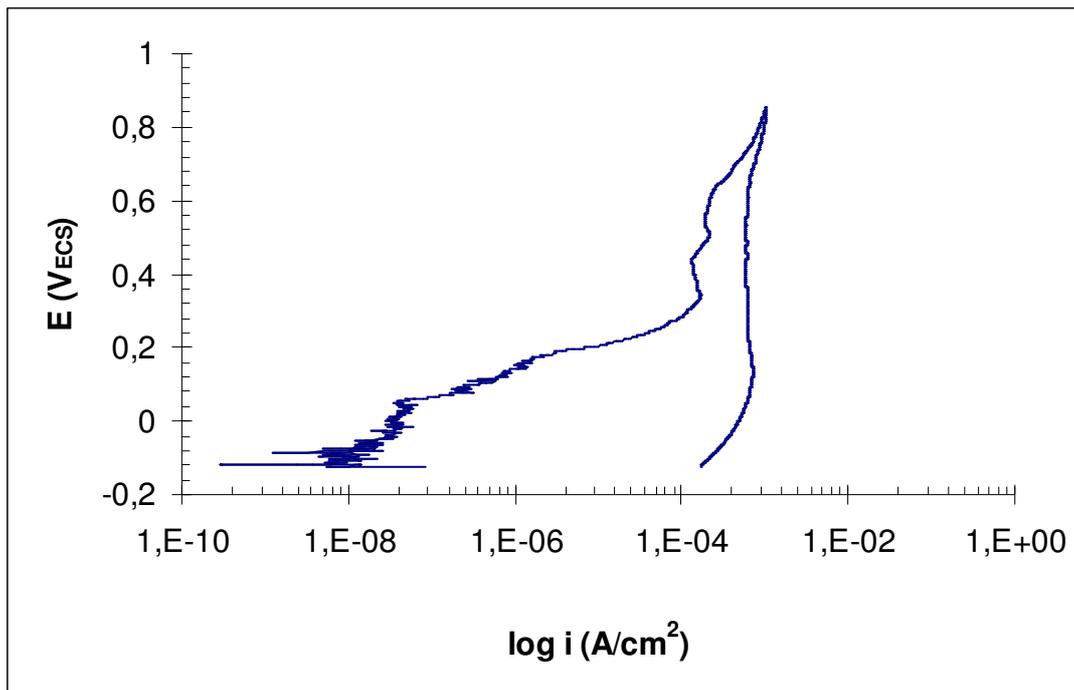


Figura 16: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida por 4 horas a 475°C.

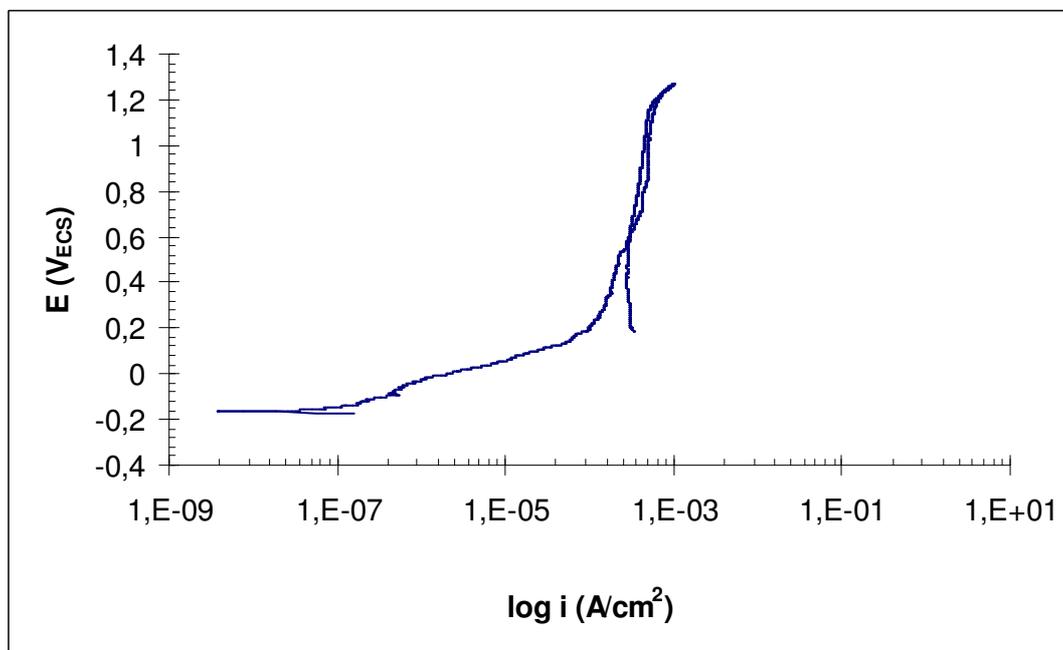


Figura 17: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida por 12 horas a 475°C.

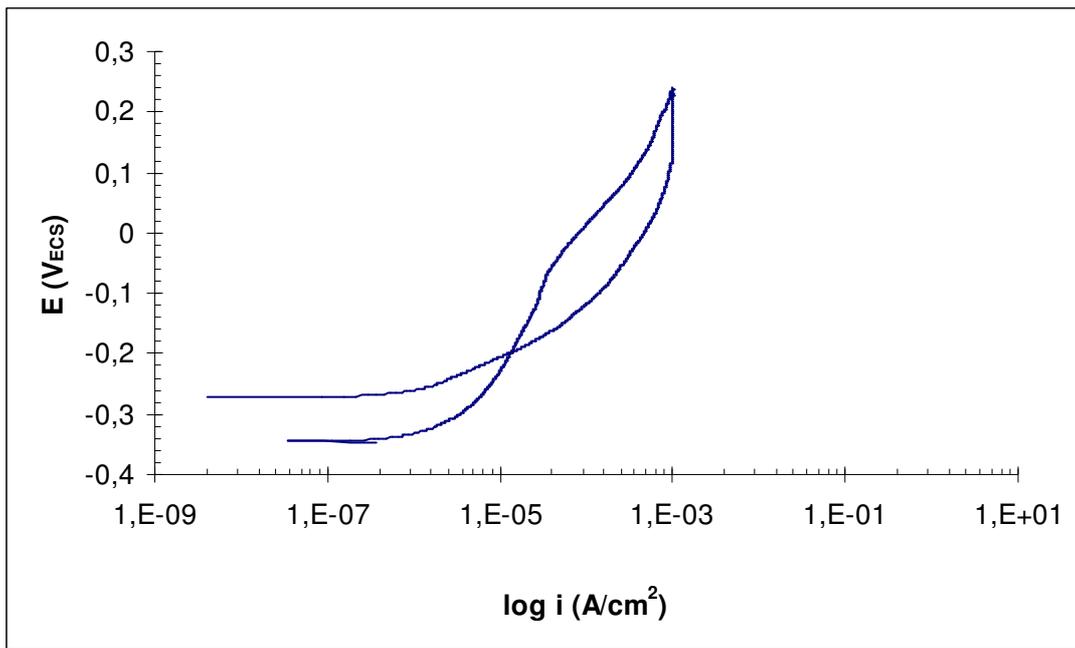


Figura 18: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida por 24 horas a 475°C.

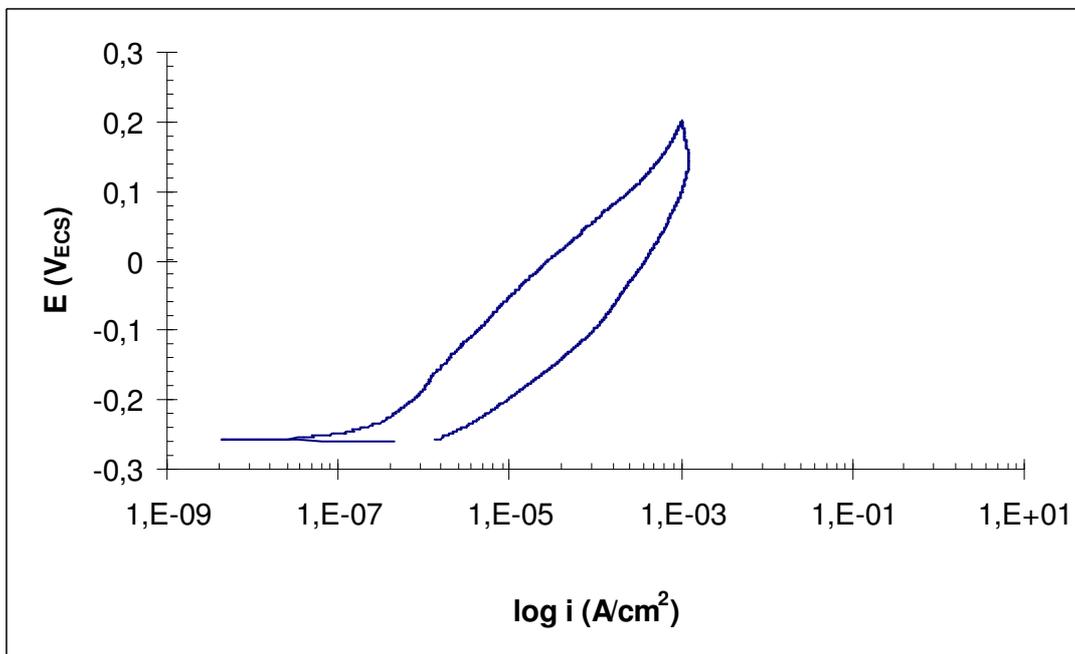


Figura 19: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida por 48 horas a 475°C.

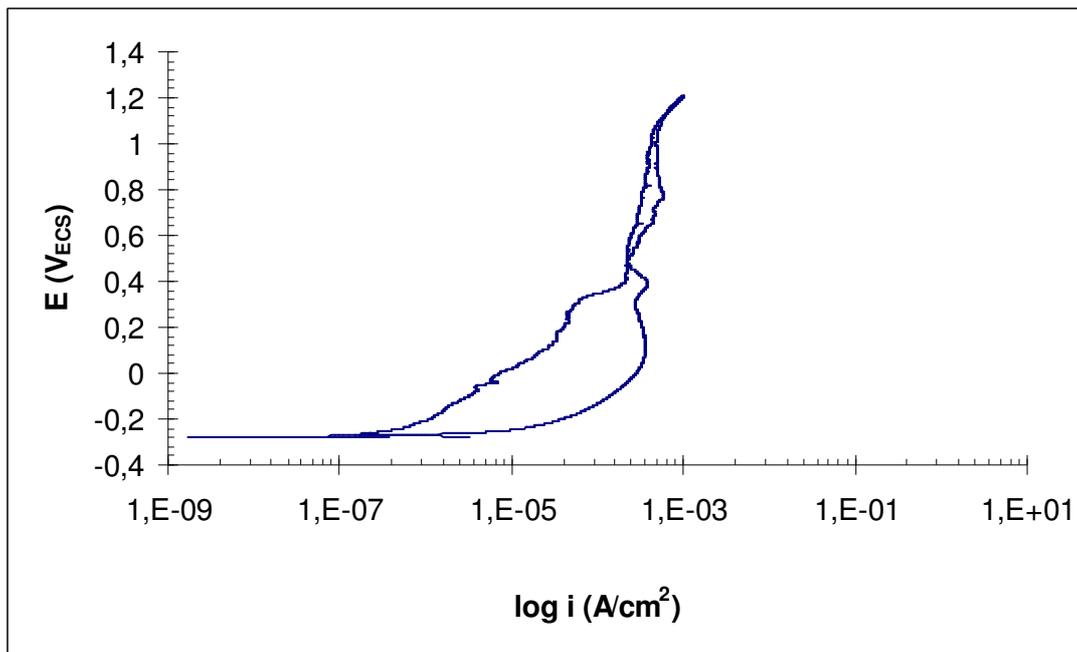


Figura 20: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida por 96 horas a 475°C.

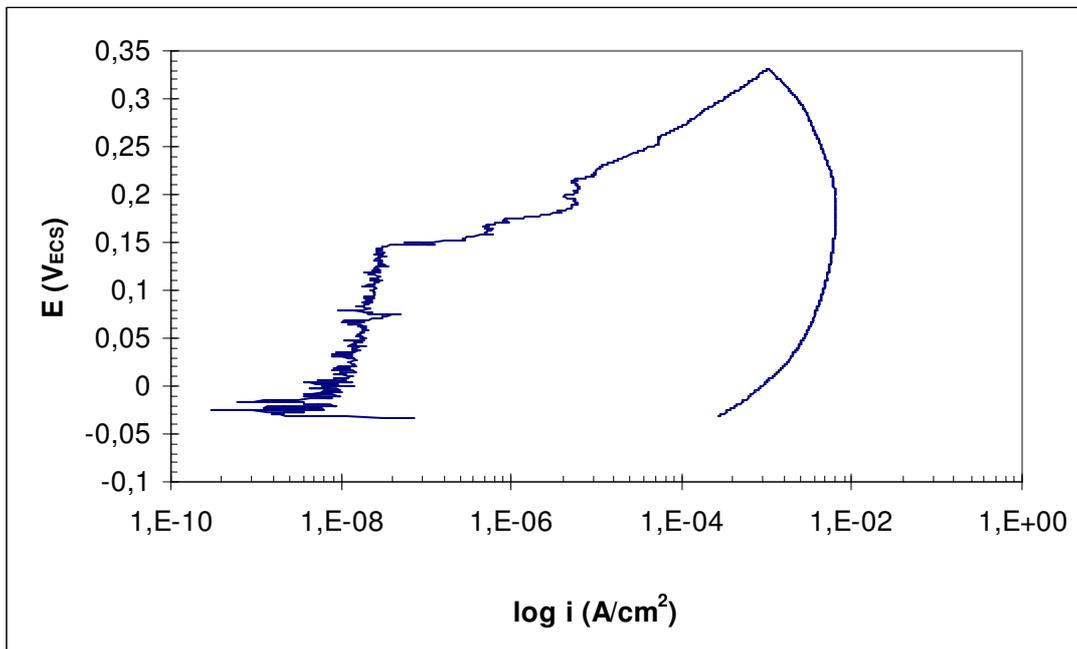


Figura 21: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida por 576 horas a 475°C.

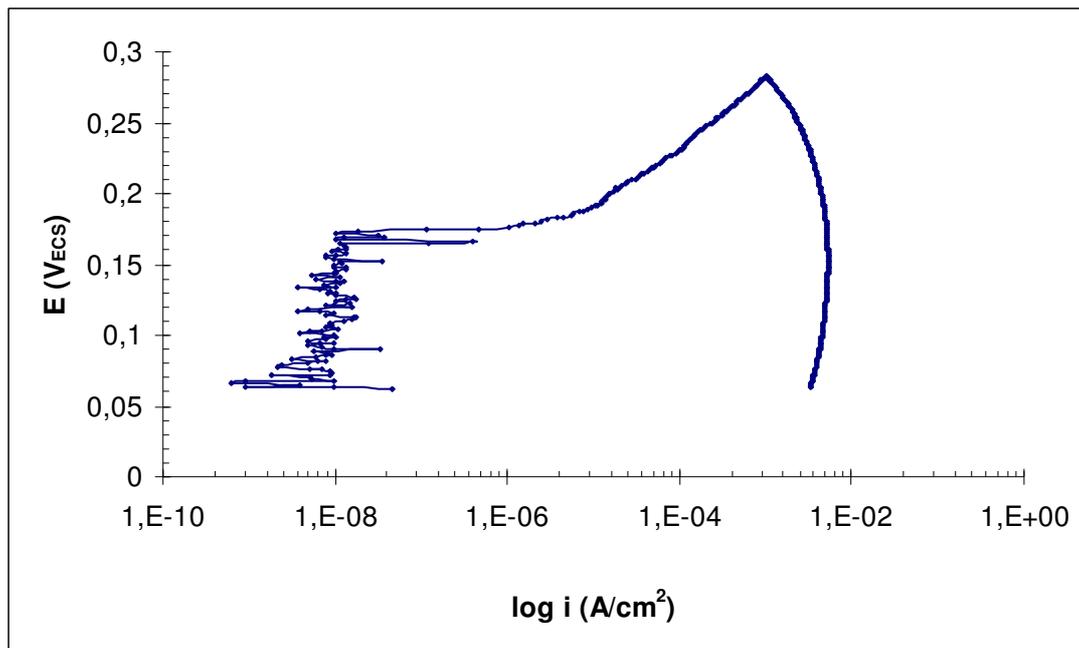


Figura 22: Curva de polarização cíclica da amostra envelhecida por 1032 horas a 475°C.

Os potenciais de pite obtidos na polarização cíclica estão apresentados no gráfico da Figura 24, onde se nota a diminuição de potencial a partir do envelhecimento por 12 horas.

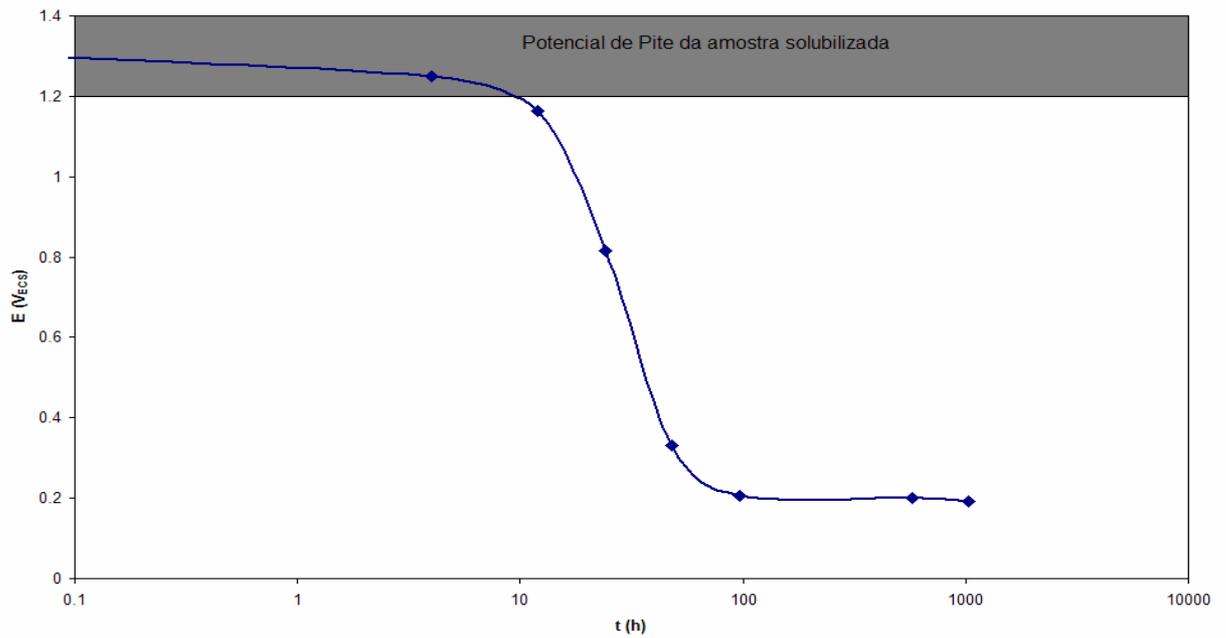


Figura 23: Gráfico de Potencial de Pite pelo tempo de envelhecimento até 1032 horas a 475°C.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As fases ferrita e austenita foram identificadas por microscopia óptica com o ataque de Behara, como mostram as Micrografias 6 a 14. No entanto, não há diferença no ataque realizado à fase ferrita por este método. As micrografias obtidas com ácido oxálico, contudo, mostram maior ataque à fase ferrita, com a formação de relevo (Micrografias 1 a 5), o que indica a corrosão da fase α' , rica em cromo, provavelmente dissolvida pelo ataque.

A relação dos dados obtidos dos ensaios de dureza e os potenciais de pite do aço é mostrada na Figura 24, indicando a provável formação de α' em sua microestrutura pelo aumento de dureza. A redução de potencial de pite após envelhecimento no entanto só se deu após 12 horas de envelhecimento, indicando que o início da formação de α' não é deletéria à resistência ao início da corrosão por pites. Todavia, A partir do envelhecimento por 4 horas (Figura 16), as curvas de polarização cíclica apresentam grande trabalho necessário para repassivação do pite formado, provavelmente devido ao empobrecimento em cromo da ferrita, necessário à formação da fase α' .

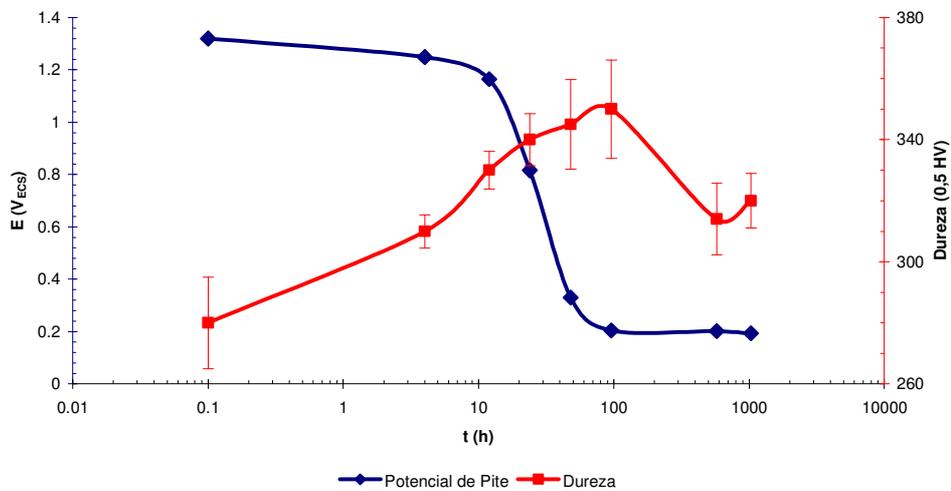


Figura 24: Gráfico de dureza pelo tempo de envelhecimento até 1032 horas a 475°C.

CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que não é possível distinguir o efeito do envelhecimento a 475°C na caracterização microestrutural do aço inoxidável dúplex após ataque de Behara, pois este não mostra indícios de formação da fase α' . No entanto, foi possível verificar a presença desta fase pelo aumento de dureza após envelhecimento. Além disso, constatou-se que os tratamentos térmicos de envelhecimento a partir de 12 horas provocam redução de potencial de pite quando comparados a amostra solubilizada, o que pode ser consequência do empobrecimento em Cr da ferrita necessário à formação de α' .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALONSO-FALLEIROS, N.; HAKIM, A.; WOLYNEC, S.; Corrosion, 55,5 (1999): p.443
2. ASM, 1994, "Heat treating" IN: ASMSpecialty Handbook –Stainless Steels, ASM, Metals Park, USA, pp. 290-313.
3. ERBING M. L., GROTH H. L., L'acciaio inossidabile, 210-3, 1993.
4. IACOVELLO, F., CASARI, F., GIALANELLA, S. Corrosion science, 47 (2005): p.909.
5. MAGNABOSCO R., "Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF2205)", Tese (Doutorado em engenharia), Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais, Universidade de São Paulo, 1995, 181 p.
6. NILSSON J. O., "Super duplex stainless steels", Materials science and technology, 8 685-700, (Ago) 1992.
7. POTGIETER, J. H. Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. British corrosion journal v.27 n.3 1992 p.219-23.
8. SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. Corrosion n.7 v.42 jul.1986 p.376-89.
9. SEDRIKS, A. J., 1996, "Corrosion of stainless steels". Wiley-Interscience: New York, 1996 pp. 13-24.
10. 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.
11. SRIRAM, R., TROMANS, D., Corrosion v.45 n.10 out. 1989 p.804-10.
12. URA, M. M., PADILHA, A. F., ALONSO, N. Influência da fase alfa linha sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis dúplex. 1º Congresso Internacional da ABM, São Paulo, 1994 v.8 p.337-49.