



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

Projeto de iniciação científica

Comparativo da resistência à corrosão por pite e do comportamento mecânico de aços inoxidáveis dúplex SAF 2205 e SAF 2507

Relatório final

Bolsista: Tatiana Cristina Franzotti

e-mail: tfranzotti@ig.com.br

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

e-mail: rodrmagn@fei.edu.br



ÍNDICE

RESUMO	iv
1. OBJETIVOS	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	02
2.1. Introdução	02
2.2. Aços Inoxidáveis	02
2.3. Aços Inoxidáveis Dúplex	05
2.3.1. Metalurgia física	05
2.3.1.1. O sistema Fe-Cr-Ni	05
2.3.2. Propriedades mecânicas	10
2.3.3. Resistência à corrosão	15
2.3.3.1. Corrosão aspectos gerais	15
2.3.3.2. Corrosão por pite	16
2.3.4. Polarização potenciodinâmica cíclica	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1. Material em estudo	27
3.2. Preparação dos corpos-de-prova	28
3.3. Caracterização microestrutural	28
3.3.1. Identificação das fases por microscopia óptica	28
3.3.2. Fração volumétrica da ferrita e austenita	31
3.3.3. Microdureza	32
3.3.4. Ensaio de Tração	32
3.4. Ensaio Eletroquímico	33



3.4.1. Preparação dos corpos-de-prova	33
3.4.2. Preparação das soluções	33
3.4.3. Ensaios de polarização cíclica	34
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	37
4.1. Caracterização microestrutural	37
4.1.1. Microscopia óptica	37
4.1.2. Fração volumétrica de ferrita e austenita	38
4.1.3. Microdureza	39
4.1.4. Ensaios de Tração	39
4.2. Ensaios de polarização cíclica	40
4.2.1. Ensaios de polarização cíclica em superfície lixada	42
4.2.2. Ensaios de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl com $\Delta i^{\text{rev}}=10^{-3} \text{ A/cm}^2$	45
4.2.3. Ensaios de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl com $\Delta i^{\text{rev}}=10^{-1} \text{ A/cm}^2$	52
4.2.4. Ensaios de polarização cíclica em solução 3M NaCl + 3M NaBr com $\Delta i^{\text{rev}}=10^{-3} \text{ A/cm}^2$	58
4.2.5. Ensaios de polarização cíclica em solução 3M NaCl + 3M NaBr com $\Delta i^{\text{rev}}=10^{-1} \text{ A/cm}^2$	64
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	70
5.1. Caracterização microestrutural e metalurgia física	70
5.2. Comparação dos resultados dos ensaios de polarização cíclica com superfícies lixadas e superfícies polidas	72
5.3. Ensaios de polarização cíclica com solução 3,5% NaCl	75
5.4. Ensaios de polarização cíclica com solução 0,3M (NaCl + NaBr)	76



5.4.1. Comprovação do mecanismo de corrosão seletiva em solução 0,3M (NaCl + NaBr) com $\Delta i^{rev} = 10^{-1}$ A/cm²	76
6. CONCLUSÕES	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81



RESUMO

Este projeto de pesquisa tem como objetivo a comparação da resistência à corrosão por pite e do comportamento mecânico dos aços inoxidáveis dúplex SAF 2205 e SAF 2507. Para tanto, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em soluções 3,5 % NaCl e (0,3 M NaCl + 0,3 M NaBr), comparando-se os potenciais de corrosão, de proteção e de pite. Os materiais em estudo foram obtidos na forma de barras de 20 mm de diâmetro. A análise microestrutural de ambos os aços revelou a presença das fases ferrita e austenita, cuja fração volumétrica de ferrita conferiu 54,8% para o aço SAF 2205, em maior quantidade que no SAF 2507, 52,5 %. Para verificar as propriedades mecânicas dos materiais conduziram-se ensaios de tração, com o aço SAF 2205 apresentando limite de escoamento de 520 MPa, limite de resistência de 770 MPa, e limite de ruptura 390 MPa, todos os valores menores que os do aço SAF 2507 que apontou respectivamente 600 MPa, 860 MPa, e 490 MPa. Os elementos de liga em solução sólida são os principais responsáveis pelos mais altos valores destas propriedades encontrados para o SAF 2507, no entanto, geram perda na ductilidade, por isso seu valor de alongamento total em 25mm é de 55,58%, mais baixo que o do aço SAF 2205 com 58,54%. Com a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica confirmou-se a maior resistência à corrosão por pite do aço SAF 2507, em ambas as soluções, provavelmente devido as maiores concentrações de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio.

- Palavras-chave:
1. Aços inoxidáveis dúplex
 2. Corrosão por pite
 3. Comportamento mecânico
 4. Análise microestrutural
 5. Aço SAF 2205
 6. Aço SAF 2507



1. OBJETIVOS

O objetivo deste projeto de pesquisa é comparar a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis dúplex SAF 2205 e SAF 2507, utilizando a técnica eletroquímica de estudo da corrosão conhecida como polarização potenciodinâmica cíclica, estudando também o comportamento mecânico dos dois aços através de ensaios monotônicos de tração e ensaios de microdureza Vickers. Deste modo, pretende-se investigar as diferenças destes aços, e relacioná-las às diferenças de composição química e microestrutura dos mesmos.



2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

O objetivo desta revisão bibliográfica é dar embasamento para o estudo da resistência mecânica e à corrosão por pite nos aços inoxidáveis dúplex SAF 2205 e SAF 2507. Deste modo, pretende-se estudar os aços inoxidáveis em geral quanto às suas características, constituição, importância, aplicações e ligas, bem como os conceitos básicos e mecanismos de corrosão, dando-se ênfase nos efeitos da corrosão por pite.

2.2. Aços Inoxidáveis

Os aços são ligas de ferro com teores de carbono inferiores a 2,14%_m. O carbono é uma impureza intersticial no ferro, formando solução sólida nas fases ferrita (α) e austenita (γ) com diferentes limites de solubilidade. Estes limites são determinados devido ao tamanho e posições intersticiais nas estruturas CCC (ferrita) e CFC (austenita). Quando o limite de solubilidade é excedido, tem-se a formação de um carboneto chamado cementita (Fe_3C) que é extremamente duro e frágil. **(SEDRIKS, 1996) (CALLISTER, 1996)**

Aços inoxidáveis são ligas de ferro contendo um mínimo de 11% de cromo. O cromo permite a prevenção de formação de ferrugem em atmosferas despoluídas, e esta resistência à corrosão é proveniente de uma fina película de óxidos na superfície, conhecida como película passiva, que é auto-regenerativa. Em alguns aços inoxidáveis a quantidade de cromo pode atingir 30%, e outros elementos de liga são acrescentados para fornecer específicas propriedades ou facilitar a fabricação.



Os aços inoxidáveis com baixo carbono são melhores para obtenção de maior resistência à corrosão, sendo que conteúdos do mesmo reduzidos à 0,03% (máximo) proporcionam a melhora da resistência a sensitização, que é o ataque corrosivo aos contornos de grãos após solda ou exposição a altas temperaturas, devido a formação de carbonetos ricos em cromo nestes locais (**SEDRIKS, 1996**).

Os aços inoxidáveis são usados com frequência a temperaturas elevadas e em ambientes severos, principalmente devido a sua alta resistência à corrosão. São muito empregados na indústria química, petroleira, alimentícia, de bens de consumo, elétricas, entre outras (**SEDRIKS, 1996**).

É costume dividir os aços inoxidáveis mais comuns em três grupos de acordo com sua estrutura metalúrgica (**SEDRIKS, 1996**) (**CALLISTER, 1996**):

Austeníticos: tem estrutura cúbica de face centrada (CFC), contendo altos teores de estabilizadores da fase austenita: níquel, manganês, cobre, carbono e nitrogênio. Sua composição de cromo e níquel varia entre 16 a 26% e 6 a 22% respectivamente. A liga AISI 304 destes aços foi a mais produzida nos Estados Unidos por vários anos, excedendo a soma de aços ferríticos e martensíticos produzidos.

As composições dos aços austeníticos são balanceadas para minimizar a formação de ferrita delta (δ). A presença desta fase dificulta o trabalho a quente e diminui a resistência à corrosão por pite. A exposição da fase ferrita delta a elevadas temperaturas em um certo tempo leva a formação da fase sigma, que é dura e frágil, reduzindo assim a ductilidade, tenacidade, resistência à corrosão em frestas e resistência à corrosão por pite. (**SEDRIKS, 1996**)



Os aços austeníticos tem o campo de fases da austenita (ou fase γ) estendido até a temperatura ambiente. Comparados aos aços ferríticos e martensíticos são os aços produzidos em maiores quantidades, não são magnéticos, e devido aos elevados teores de cromo e as adições de níquel eles são freqüentemente considerados os mais resistentes à corrosão. (CALLISTER, 1996)

Ferríticos: tem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), contendo altos teores de estabilizadores da fase ferrita: cromo, silício e molibidênio. A série 409 destes aços é uma das mais produzidas, só perdendo para os austeníticos AISI 304 citados anteriormente.

Os aços inoxidáveis ferríticos mais comuns contém composições de cromo entre 11,5 a 28%. Diferentemente dos austeníticos, estes aços são magnéticos e seu custo é baixo (devido às baixas adições de cromo e a inexistência de níquel). São compostos basicamente pela estrutura ferrítica, que traz inúmeras complicações para os aços inoxidáveis, em sua natureza metalúrgica e influência no comportamento corrosivo. Entre estes problemas metalúrgicos estão a fragilização à 475°C, as precipitações de fases intermetálicas, as altas temperaturas de transição dúctil-frágil, a baixa ductilidade em condições de solda e a sensitização (SEDRIKS, 1996).

Nestes aços, adições de cromo em baixas quantidades melhoram a soldabilidade, resistência ao impacto, resistência e dureza, por outro lado sua resistência à corrosão é sacrificada. No entanto, com altas adições de cromo tem-se ganho na resistência à corrosão, particularmente em ácido nítrico, porém com a perda de propriedades mecânicas, como a resistência ao impacto. O molibdênio aumenta sua resistência à



corrosão por pite e elementos como o nitrogênio, nióbio, alumínio e titânio são juntamente adicionados para restringir o crescimento dos grãos (**SEDRIKS, 1996**).

Martensíticos: tem estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) e contém mais de 11,5% de cromo. A estrutura austenítica presente a altas temperaturas é transformada em martensita com resfriamentos apropriados (**SEDRIKS, 1996**).

São capazes de sofrer tratamento térmico de endurecimento, diferentemente dos aços ferríticos e austeníticos onde isso não é possível. Assim como os aços ferríticos, os martensíticos também são magnéticos (**SEDRIKS, 1996**) (**CALLISTER, 1996**).

2.3. Aços Inoxidáveis Dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex foram desenvolvidos para atender as necessidades da indústria química e petroquímica, em obter um material mais resistente que os aços inoxidáveis comuns tanto aos meios corrosivos, como as altas temperaturas e pressões. O primeiro aço inoxidável dúplex foi desenvolvido em 1927, e a partir de então, experimentaram um rápido crescimento em termos de produção e desenvolvimento de novas ligas servindo aplicações específicas. (**MATEO, GIRONÈS, KEICHEL, LLANES, AKDUT e ANGLADA, 2001**)

2.3.1. Metalurgia física

2.3.1.1. O sistema Fe-Cr-Ni

Os aços inoxidáveis dúplex contêm simultaneamente austenita e ferrita, usualmente em quantidades aproximadamente iguais, combinando deste modo as qualidades de ambos os aços em um só. Os elementos de liga comumente encontrados nos aços inoxidáveis são considerados (quando combinados nas proporções corretas)



estabilizadores da fase austenítica ou estabilizadores da fase ferrítica. A porcentagem relativa destes elementos é convenientemente expressada em termos de níquel equivalente (estabilizador de austenita) e cromo equivalente (estabilizador de ferrita) com base na porcentagem em massa (**SEDRIKS, 1996**). Deste modo, são compostos basicamente por ferro, cromo e níquel, e assim estuda-se a metalurgia física destes aços analisando o sistema ternário Fe-Cr-Ni (**RAYNOR e RIVLIN, 1988**).

Quatro fases sólidas são identificadas no sistema ternário Fe-Cr-Ni. Três fases são soluções sólidas: austenita (γ), de estrutura cúbica de faces centradas; ferrita (α), de estrutura cúbica de corpo centrado e α' , de estrutura cúbica de corpo centrado e rica em cromo. A quarta fase é uma fase intermetálica chamada sigma (σ), de estrutura tetragonal, sendo extremamente dura, frágil e não magnética (**RAYNOR e RIVLIN, 1988**).

Usualmente para ligas ferrosas denomina-se por δ todo sólido de estrutura cúbica de corpo centrado formado na solidificação; no entanto, muitos autores que estudaram o sistema Fe-Cr-Ni convencionaram a utilização de α para qualquer ferrita formada por reações dependentes de difusão, fazendo distinção apenas à martensita, cuja formação independe de difusão. Assim evita-se a confusão causada por diferentes nomenclaturas, tornando a seção isotérmica mostrada na Figura 1 de fácil interpretação. (**MAGNABOSCO, 2001**)

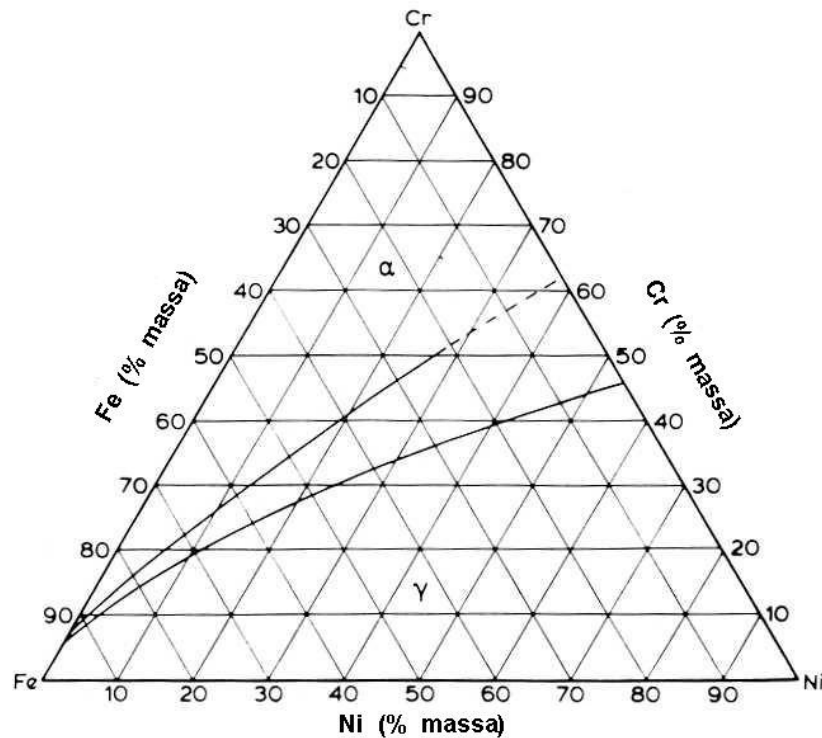


Figura 1. Seção isotérmica a 1300°C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR E RIVLIN, 1988).

Nota-se 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 composições, e da execução de tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido. O mesmo raciocínio pode ser desenvolvido para as seções isotérmicas a 1200°C, 1100°C e 1000°C (Figuras 2, 3 e 4 respectivamente), notando-se que o campo de equilíbrio entre as duas fases aumenta com a redução de temperatura. (MAGNABOSCO, 2001)

O modo de processamento mais comum dos aços inoxidáveis dúplex trabalhados é a conformação a quente entre 1200°C e 900°C, obtendo uma estrutura de bandas alternadas de ferrita e austenita (POTGIETER et alli., 1991), seguido de resfriamento em água, para obter-se o balanço volumétrico desejado entre as fases.

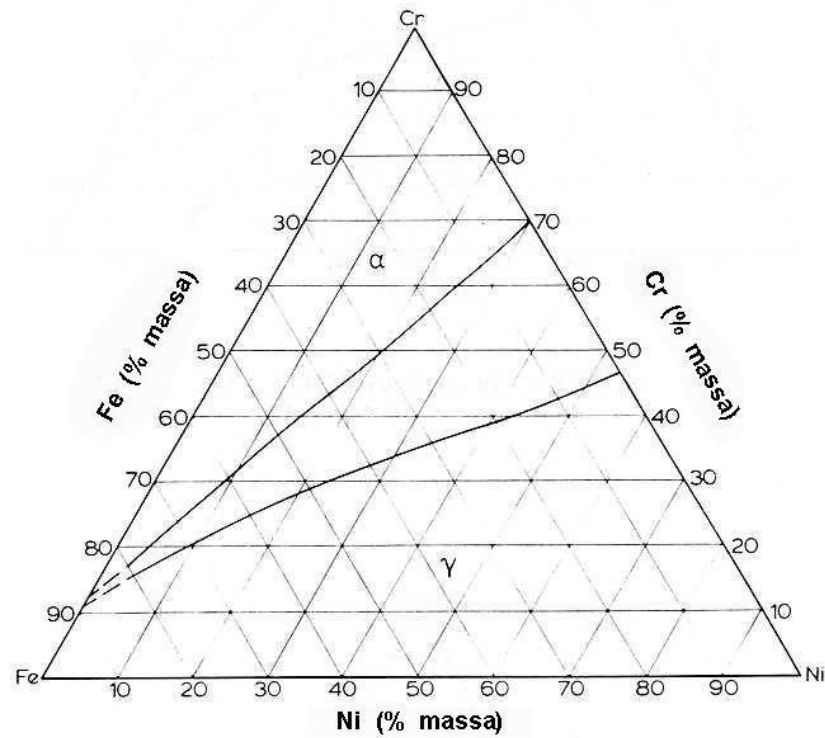


Figura 2. Seção isotérmica a 1200°C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR E RIVLIN, 1988).

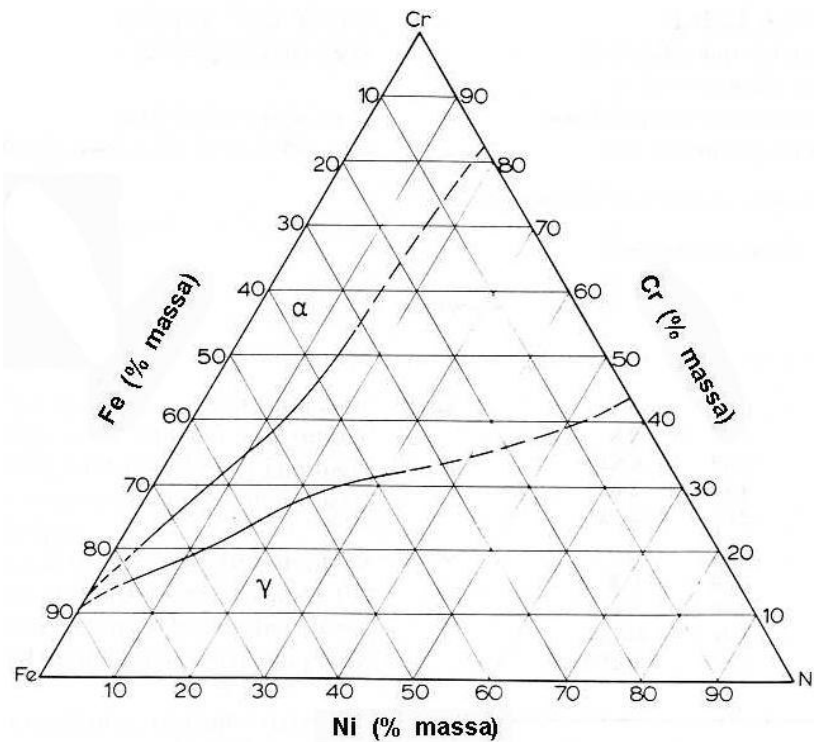


Figura 3. Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR E RIVLIN, 1988).

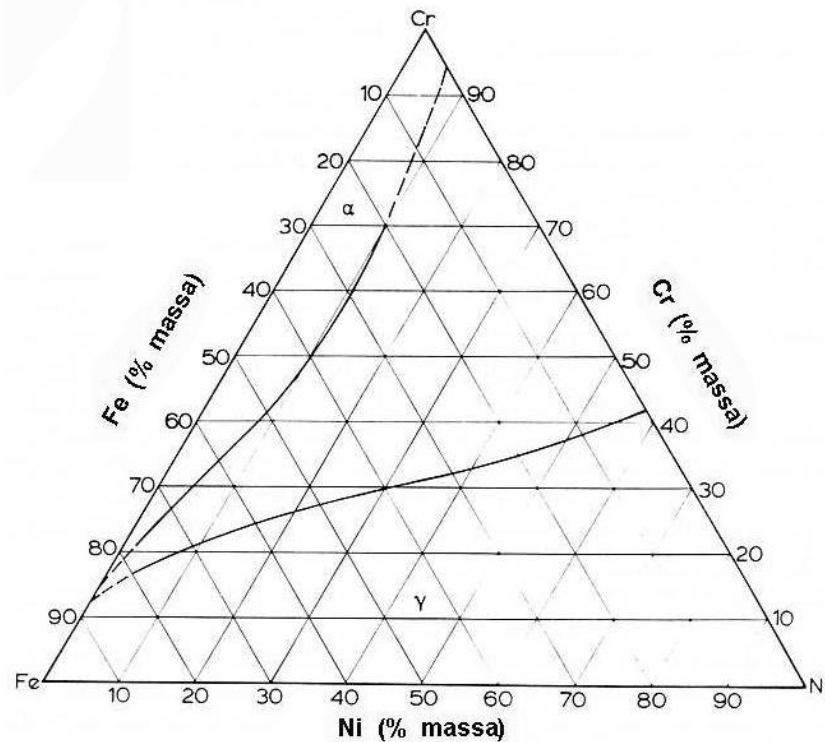


Figura 4. Seção isotérmica a 1000°C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR E RIVLIN, 1988).

Os valores de cromo e níquel equivalentes citados anteriormente podem ser calculados pelas equações (SOLOMON e DEVINE,1982):

$$\%Ni_{eq} = \% Ni + 0,5.\% Mn + 30.(\% C + \% N) \quad \text{Equação 2.3.1}$$

$$\%Cr_{eq} = \% Cr + \% Mo + 1,5.\% Si + 0,5.\% Nb \quad \text{Equação 2.3.2}$$

Considerando a 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), têm-se $Ni_{eq} = 11,5 \%$ e $Cr_{eq} = 26,2 \%$. Desta forma pode-se traçar os valores na seção isotérmica a 1100° C (Figura 3) e verificar as composições de cromo e níquel equivalentes do aço SAF 2205, mostrada na Figura 5.

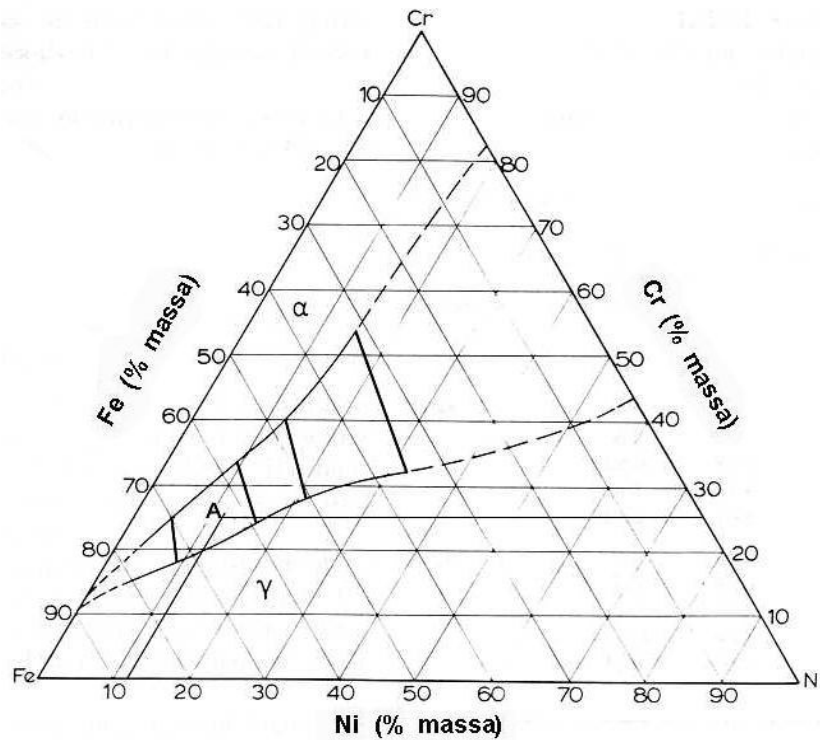


Figura 5. Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie-lines” no campo α / γ . O ponto A representa a composição (em cromo e níquel equivalentes) do aço SAF 2205 (MAGNABOSCO,2001).

Os aços inoxidáveis dúplex são normalmente produzidos através do sistema AOD (descarburização por sopro combinado de oxigênio e argônio), e por isso apresentam baixo teor de carbono (SEDRIKS, 1996).

2.3.2. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de um aço inoxidável dúplex refletem as propriedades mecânicas individuais das fases ferrita e austenita, particularmente da fase ferrítica. Para aproximadamente o mesmo conteúdo intersticial, analisando aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, geralmente os ferríticos tem maior limite de escoamento do que os aços inoxidáveis austeníticos. O limite de escoamento de aços inoxidáveis ferríticos também exibe maior dependência da temperatura que os austeníticos. A



ferrita, portanto, tem o efeito de crescimento de limite de escoamento quando combinada a austenita para formar um aço inoxidável dúplex, especialmente a baixas temperaturas. Este comportamento é ilustrado por dados de **FLOREEN e HAYDEN (1968)** e alguns deles são mostrados nas figuras 6 a 10. A Figura 6 mostra o endurecimento devido a presença de 50-60 % em volume de ferrita (a estrutura do “heat A”), comparado com as curvas de material austenítico e ferrítico com aproximadamente a mesma composição de ferrita e austenita encontradas em “heat A”. O limite de escoamento está entre o da austenita e da ferrita, porém mais próximo do limite de escoamento da ferrita, diferente de uma simples regra de mistura. Acredita-se que o endurecimento extra é ganho também devido ao refinado tamanho de grão da estrutura dúplex comparado com os grosseiros grãos das fases separadas, ferrita e austenita. (**SOLOMON e DEVINE,1982**).

A Figura 7 ilustra que a dependência da temperatura para o limite de escoamento do aço dúplex rico em ferrita é equivalente ao limite de escoamento para a ferrita pura. A Figura 8 também de **FLOREEN e HAYDEN**, ilustra que, como esperado, o limite de escoamento aumenta com o aumento da porcentagem volumétrica de ferrita. A Figura 9 mostra, no entanto, que o inverso é verdadeiro para o limite de resistência que diminui com o aumento da porcentagem volumétrica de ferrita. (**SOLOMON e DEVINE,1982**).

O desenvolvimento de trincas de clivagem na fase ferrítica não somente reduz a ductilidade, também reduz extremamente a tenacidade, pois aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil. Isto é mostrado na Figura 10. (**SOLOMON e DEVINE,1982**).

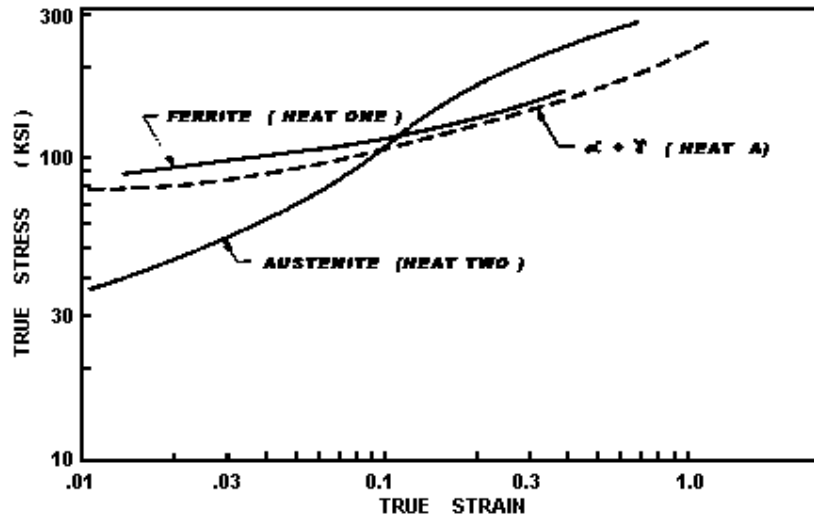


Figura 6. Curva tensão x deformação verdadeira de uma liga dúplex (50%-60% em peso de ferrita) comparada as curvas de material ferrítico e austenítico (FLOREEN E HAYDEN, 1968).

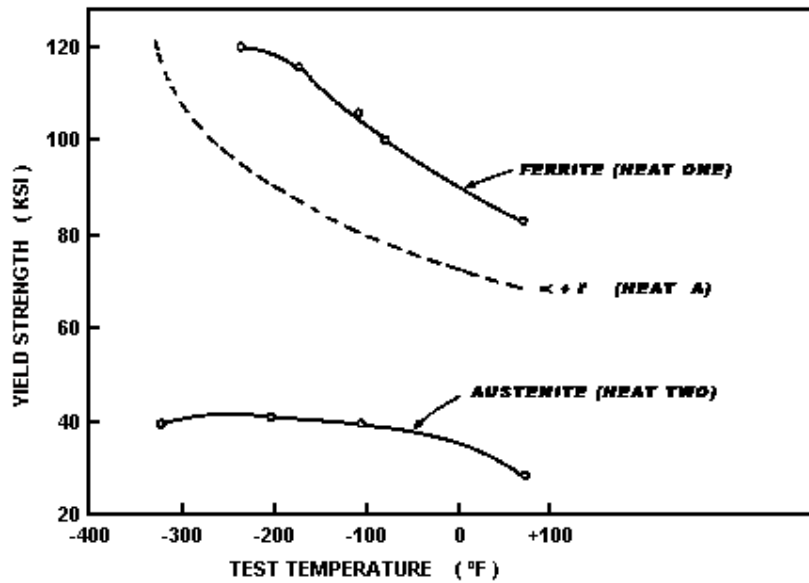


Figura 7. Comparação do limite de escoamento em dependência da temperatura para aços inoxidáveis dúplex contendo 50 a 60 % em peso de ferrita, com aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. (FLOREEN E HAYDEN, 1968).

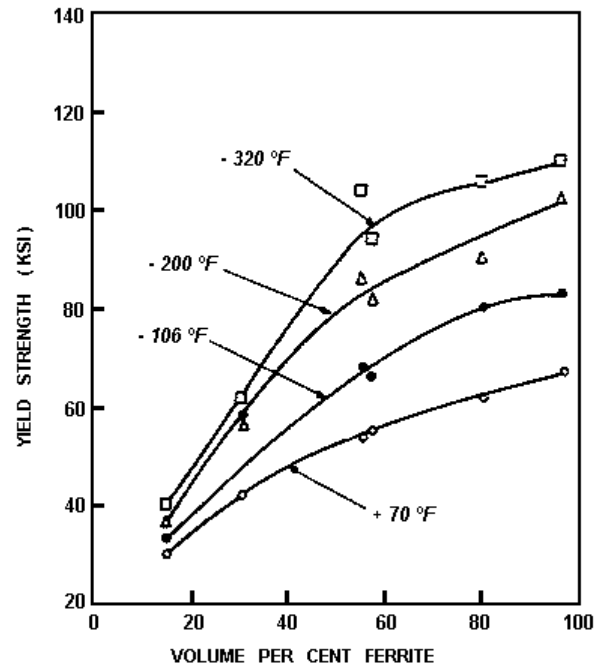


Figura 8. Dependência do limite de escoamento de aços inoxidáveis dúplex com relação a porcentagem em volume de ferrita. (FLOREEN E HAYDEN, 1968).

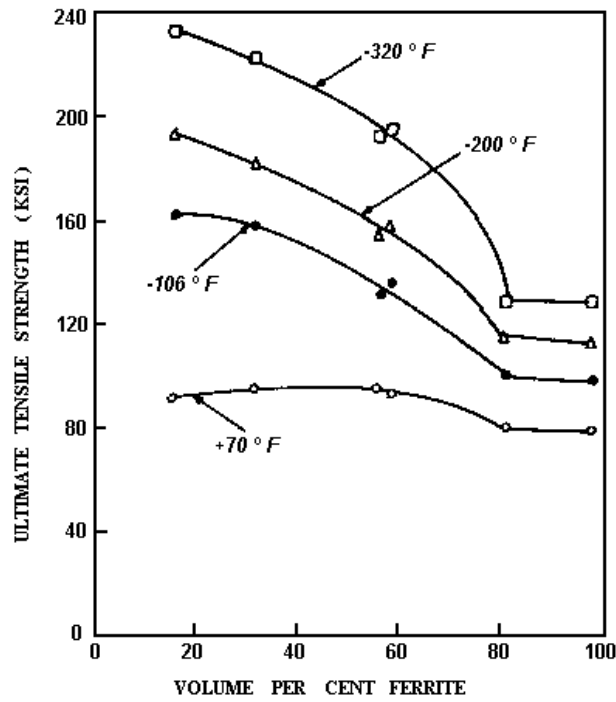


Figura 9. Dependência do limite de resistência de aços inoxidáveis dúplex com relação a porcentagem em volume de ferrita. (FLOREEN E HAYDEN, 1968).

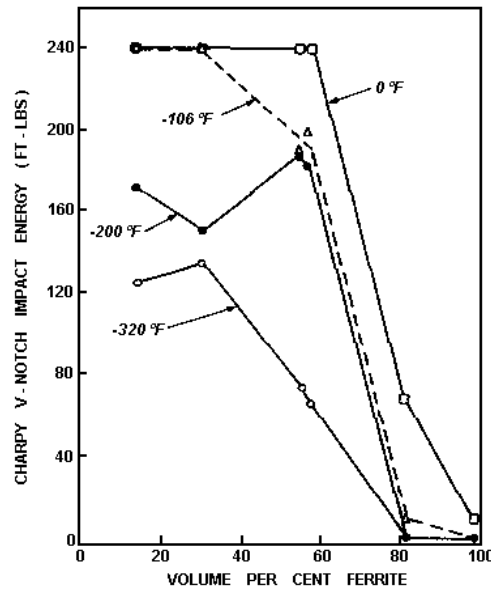


Figura 10. Dependência da energia de impacto de aços inoxidáveis dúplex com relação a porcentagem em volume de ferrita. (FLOREEN E HAYDEN, 1968).

O aço inoxidável dúplex SAF 2205 (UNS S31803) é extremamente usado, e fornecido por várias produtoras e distribuidoras internacionais em numerosos produtos e formas. Sua composição química é composta de 22,0% Cr – 5,5% Ni – 3,0% Mo – 1,7% Mn – 0,8% Si – 0,14% N – 0,03% C, tem limite de resistência a tração de 760 MPa, limite de escoamento próximo de 520 MPa (SEDRIKS, 1996) (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316) e alongamento em 50 mm superior a 32%. Além disso, sua resistência à corrosão supera a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono (MAGNABOSCO, 2001).

O aço inoxidável dúplex SAF 2507 (UNS S32750) também é considerado um aço inoxidável superdúplex, isto se deve as altas quantidades de cromo, molibdênio e nitrogênio presentes. Sua composição química é 25% Cr – 7% Ni – 4% Mo – 0,28% N – 0,03% C, com limite de resistência à tração de 800 MPa (superior ao SAF 2205),



limite de escoamento de 550 MPa e alongamento superior a 25%. É semelhante ao SAF 2205 em sua estrutura, métodos de fabricação e aplicações; porém, devido principalmente aos maiores teores de cromo, molibdênio e nitrogênio (como já foi citado), apresenta maior resistência à corrosão por pite e maior resistência mecânica **(SEDRIKS, 1996)**.

2.3.3. Resistência à corrosão

Os aços inoxidáveis dúplex substituem os aços inoxidáveis austeníticos, devido a sua superior resistência à corrosão e superior resistência à corrosão sob tensão. Este comportamento superior é devido a sua microestrutura composta por austenita e ferrita. A concentração crítica de cromo permite a formação de um filme óxido amorfo, fino e protetor que isola a liga do meio ambiente, chamado de “película passiva”. **(SOLOMON e DEVINE, 1982)**.

2.3.3.1. Corrosão – aspectos gerais

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

A corrosão em meios aquosos é caracterizada por processos essencialmente eletroquímicos. Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver 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. Desta forma, na maioria das reações que se manifestam em presença de uma superfície metálica, ocorre esta passagem de corrente através do metal, e a reação é eletroquímica em sua natureza (**WOLYNEC, 2003**).

A corrosão generalizada é pouco discutida nos aços dúplex, uma vez que em muito se assemelha à encontrada nos aços austeníticos e ferríticos; por vezes, menciona-se sobre 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. No entanto, o ataque seletivo a uma das fases não deve ser consequência do par galvânico formado, mas sim dos diferentes comportamentos eletroquímicos das duas fases (**MAGNABOSCO, 2001**).

Em soluções aquosas que contêm íons, Cl^- , Br^- ou I^- , a taxa de corrosão em aços inoxidáveis tem um drástico aumento, ocorrendo em potenciais mais baixos que o potencial transpassivo (**SOLOMON e DEVINE, 1982**).

2.3.3.2. Corrosão por pite

Muitas das formas de corrosão são como pontas de agulha microscópicas, as quais podem enfraquecer a superfície ou causar buracos profundos dentro do material. Este fenômeno é determinado corrosão por pite. A corrosão por pite é resultado da quebra localizada da película passiva em pontos fracos, como inclusões, acúmulo de discordâncias, contornos de grãos, entre outros. Uma vez que o ambiente corrosivo penetra a película passiva ele encontra o metal desprotegido, e se esta película fica



incapaz de repassivar devido a química no local da solução, então a corrosão ataca continuamente resultando nos pites. O local da solução pode estar com baixos conteúdos de oxigênio ou altos conteúdos de íons cloreto, ambos os quais dificultam a repassivação. No processo de formação do pite, a alta taxa de dissolução local resulta em um aumento dos íons positivos na solução. Íons cloreto migram para o ponto para balancear o ataque. A hidrólise dos cloretos do metal na água resultam na formação do ácido clorídrico. O posterior aumento da taxa de corrosão localizada causa maior migração de íons cloreto para o pite, e o processo continua automaticamente. **(SOLOMON e DEVINE, 1982).**

Alguns autores afirmam que a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é, sem dúvida, função da composição química; de fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para valores mais nobres) cresce com o aumento do “índice de pite”, dado normalmente por $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$. Quando da precipitação de fases ricas em cromo (como σ), a presença de regiões pobres neste elemento é fator preponderante na perda de resistência à formação de pites **(MAGNABOSCO, 2001).**

Em aços dúplex solubilizados pode ocorrer pite tanto na austenita como na ferrita: se o aço contém nitrogênio, que se apresenta 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 **(MAGNABOSCO, 2001).**

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, E_p .



Assim, esse potencial tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque, bem como a dependência desse potencial para com as diversas variáveis do metal e do meio tem sido extensivamente utilizada na investigação do mecanismo dessa forma de corrosão localizada (**WOLYNEC, 2003**).

MEGUID, 1997 trabalhou com a liga de aço inoxidável 904L, comparando a dependência de seu potencial de pite com a temperatura, em soluções desaeradas (retirando o oxigênio dissolvido) com o uso de borbulhamento de gás argônio, tais como: (0,6M NaCl), (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) e (0,6M NaBr). Na Figura 11 o autor constatou que a temperatura crítica de pite em 0,6M NaCl foi 50°C. Abaixo desta temperatura ocorreu dissolução transpassiva, enquanto acima dela, o potencial de pite diminuiu significativamente para valores mais ativos com o aumento da temperatura. Os valores de potencial de pite para as soluções 0,3M NaBr + 0,3M NaCl e 0,6M NaBr foram 760mV_{ECS} e 620 mV_{ECS}, respectivamente a 25°C. Então, o potencial de pite caiu linearmente com o aumento da temperatura para ambas as soluções.

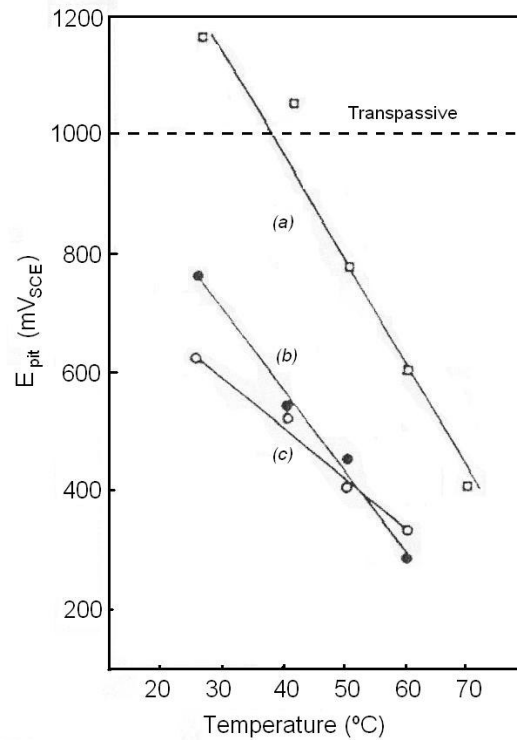


Figura 11. Dependência do potencial de pite com a temperatura para o aço inoxidável 904L em soluções desaeradas (retirando o oxigênio dissolvido) com o uso de borbulhamento de gás argônio: (a) 0,6M NaCl, (b) 0,3M NaCl + 0,3M NaBr e (c) 0,6M NaBr (MEGUID, 1997).

2.3.4. Polarização potenciodinâmica cíclica

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização. 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.

Na Figura 12 tem-se um esquema típico de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, onde podem ser observadas regiões denominadas catódica e anódica, esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, ou 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 ($2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$). Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização (MAGNABOSCO,2001).

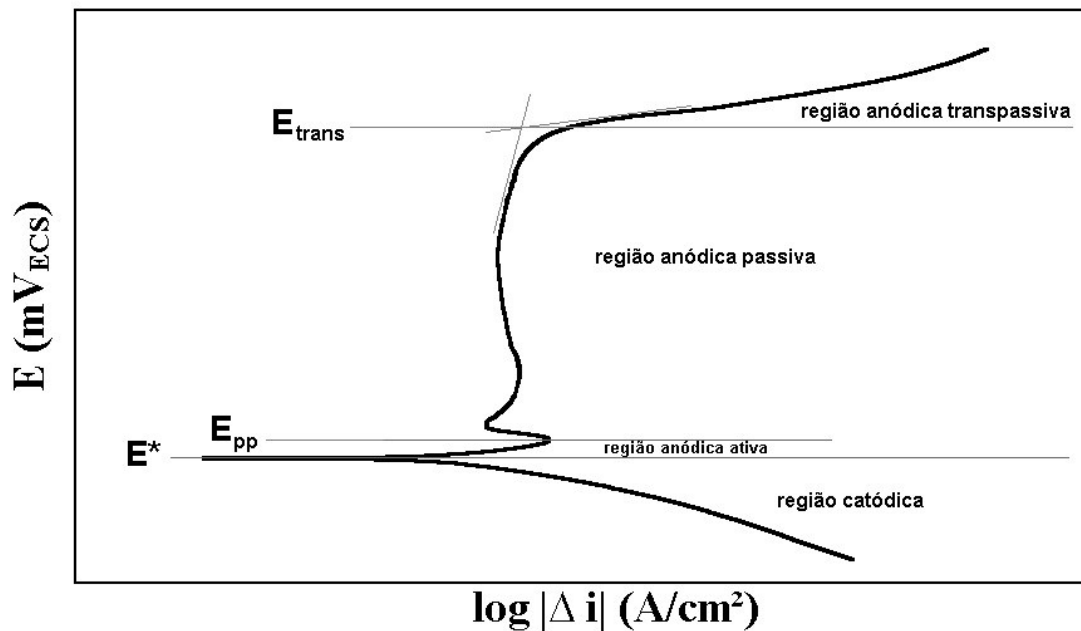


Figura 12. Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO,2001).



Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal / solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Em alguns materiais, como os aços inoxidáveis, atingindo-se um valor máximo de corrente há, devido a formação de películas aderentes ou a estabilização de um determinado equilíbrio (metal/íon, metal/óxido ou metal/hidróxido) redução da densidade de corrente: tem início então a região anódica passiva, caracterizada nos aços inoxidáveis por baixa densidade de corrente, e portanto baixa, ou praticamente nenhuma, taxa de corrosão.

A ocorrência da região passiva nos aços inoxidáveis, iniciada no potencial indicado na Figura 12 por E_{pp} , se deve a formação de película passiva, caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de auto-regeneração. Um modelo de película passiva é o apresentado na Figura 3.18: há a formação de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima a de um gel, protegendo o metal do contato com a solução corrosiva. Na eventualidade de quebra desta película, expondo o metal base à solução, haverá 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 se liga ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons H^+ , e isto marca a regeneração da película passiva.

Nos aços inoxidáveis, contudo, a película passiva é muito estável, sendo seu espessamento possível ou em potenciais próximos à transição dos trechos anódicos ativo e passivo, ou ao final da região passiva onde parte da película começa a se

dissolver, permitindo a dissolução do metal e ainda assim a redeposição da película (no potencial indicado por E_{trans} na Figura 12). Quando a solução é altamente básica, contudo, o espessamento da película passiva dos aços inoxidáveis pode ocorrer pela substituição na película dos íons de cromo por outros, notoriamente de ferro e níquel, que tornam a película menos eficiente na proteção do material, permitindo maior dissolução da matriz metálica; tal processo aumenta o fornecimento de íons para o crescimento da película (MAGNABOSCO, 2001).

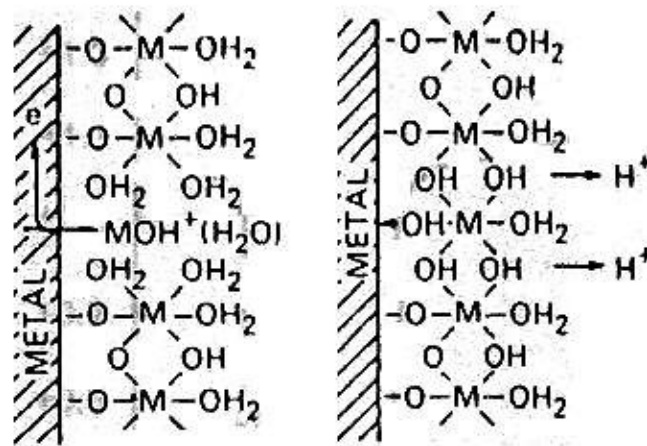


Figura 13. Modelo de película passiva e repassivação

Apesar das excelentes propriedades protetivas das películas passivas dos aços inoxidáveis, pode ocorrer localmente a quebra da passividade, levando a fenômenos de corrosão localizada como a corrosão por pite. Uma das causas de quebra da película passiva é a presença de íons cloreto e brometo, os quais podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película (as pontes H₂O-M-OH₂ mostradas na Figura 13), criando complexos cloreto/metal como os mostrados na Figura 14. 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 (MAGNABOSCO,2001).

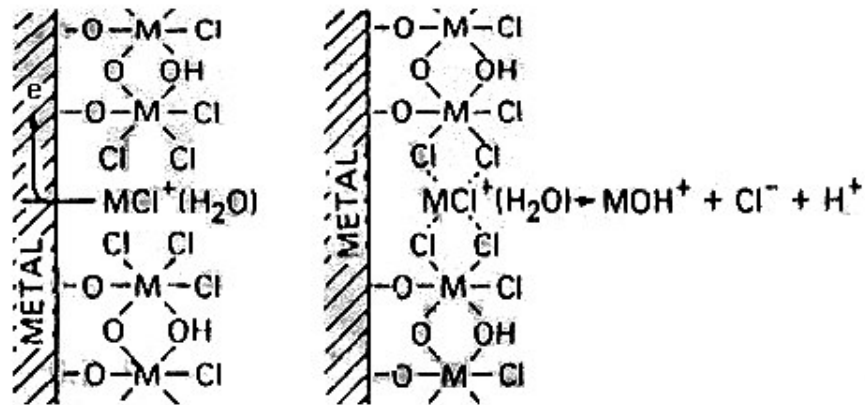


Figura 14. Quebra da película passiva pela ação de íons

No entanto, não só a presença de íons cloreto pode levar a quebra prematura e localizada da película passiva, gerando corrosão localizada: o metal mostrado nos esquemas das Figuras 13 e 14 é, na verdade, uma entidade complexa, como mostra a Figura 15. A quebra da película passiva, deste modo, pode ocorrer 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.

Assim sendo, a região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, levando à ocorrência de corrosão por pite. 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_{pite}). Quanto mais elevado for este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão.

Para o estudo de corrosão localizada, e particularmente da corrosão por pite, utilizam-se as curvas de polarização cíclicas em soluções contendo íons cloreto e/ou brometo, 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. Uma curva típica de polarização cíclica é a representada na Figura 16 (MAGNABOSCO, 2001).

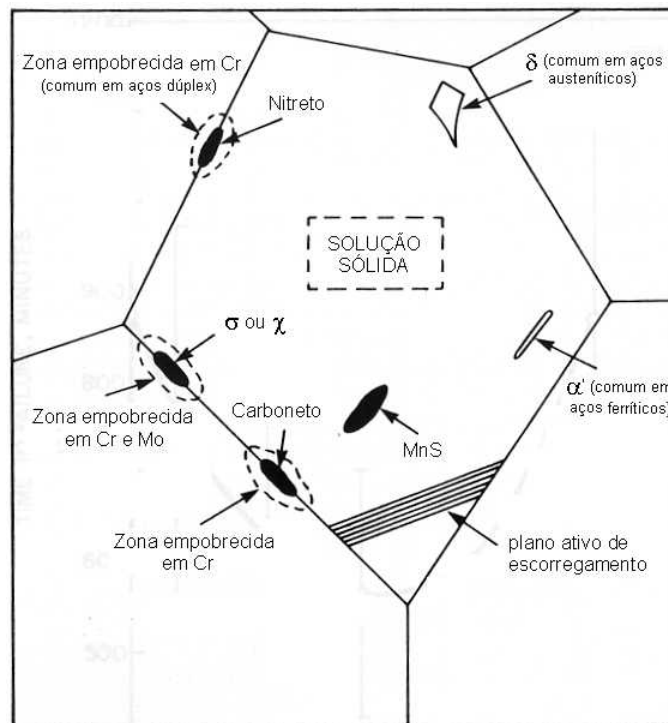


Figura 15. Dependência da energia de impacto de aços inoxidáveis dúplex com relação a porcentagem em volume de ferrita. (FLOREEN E HAYDEN, 1968).

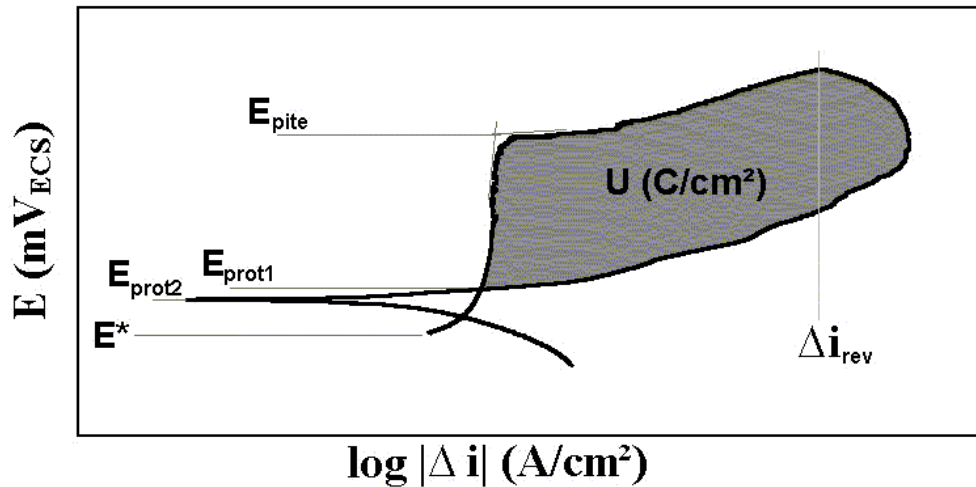


Figura 16. Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de corrosão. E_{prot1} e E_{prot2} : potencial de proteção. E_{pite} : potencial de pite. Δi_{rev} : densidade de corrente de reversão (MAGNABOSCO, 2001).

O potencial de pite, indicado na Figura 16 por E_{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 Δi_{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_{prot1}), que recebe este nome pois 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 autores, 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, o material é imune a ocorrência de pites.



Entre a reversão de varredura de potencial e E_{prot1} ocorre a repassivação dos pites formados: assim, a área destacada na Figura 16 corresponde ao trabalho elétrico (U) necessário para a repassivação do pite formado, e portanto para o impedimento de seu crescimento. Pode-se concluir portanto que quanto maior o trabalho elétrico, menor a resistência do material à propagação dos pites formados (**MAGNABOSCO, 2001**).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Material em estudo

Os materiais para confecção de corpos-de-prova foram adquiridos da empresa SANDVIK DO BRASIL, na forma de barras de 20 mm de diâmetro solubilizadas a 1100°C. A composição química dos materiais recebidos encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química (% massa) das ligas em estudo.

Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S	bal.
SAF 2205	22,21	5,40	3,15	0,178	0,015	0,76	0,45	0,020	0,005	Fe
SAF 2507	24,95	6,91	3,79	0,263	0,015	0,43	0,26	0,017	0,001	Fe

Cada uma das barras foi cortada na forma de cilindros com aproximadamente 5 a 6 mm de altura; estes, cortados novamente formando diversas amostras no formato de um quarto de círculo, conforme Figura 17. Estas amostras foram usadas na análise metalográfica e nos ensaios eletroquímicos. Os corpos-de-prova para ensaios mecânicos foram construídos baseados na norma ASTM E8M-97, com dimensões mostradas na Figura 18.

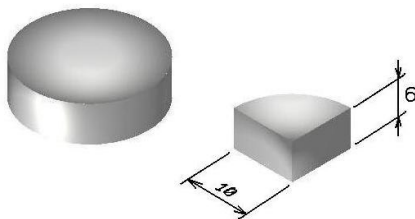


Figura 17. Dimensões dos corpos-de-prova metalográficos e de ensaios eletroquímicos

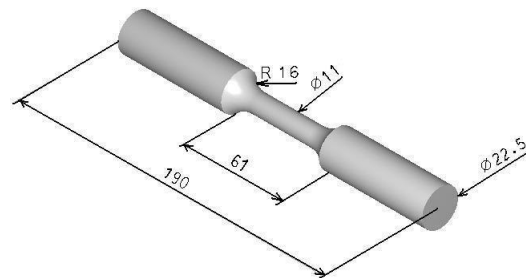


Figura 18. Dimensões do corpo-de-prova de tração

3.2. Preparação dos corpos-de-prova

Todas as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos onde a superfície de observação corresponde a seção transversal das barras, com relação à direção de laminação. As superfícies das amostras, antes do embutimento, foram lixadas até a granulometria #600, para permitir a perfeita aderência entre o baquelite e a amostra. As amostras foram identificadas de acordo com o tipo de material (foto de duas amostras na Figura 19).

Os corpos-de-prova de tração, após usinagem conforme norma ASTM E8M-97 foram polidos manualmente na região do pescoço. Foto do corpo-de-prova de tração encontra-se na Figura 20.



Figura 19. Foto dos corpos-de-prova



Figura 20. Foto do corpo-de-prova de tração

3.3. Caracterização microestrutural

3.3.1. Identificação das fases por microscopia óptica

Os corpos-de-prova metalográficos sofreram etapas de lixamento e polimento, conforme mostra a Tabela 2, sendo que ambas as etapas foram realizadas na politriz automática STRUERS ABRAMIN (mostrada na Figura 21).

Tabela 2 – Descrição das etapas realizadas de lixamento e polimento.

Etapa	Abrasivo	Força (N) (p/ 6 amostras)	Rotação (rpm)	Tempo (min)	Lubrificante
1	Lixa #220	200	150	2	Água
2	Lixa #320	200	150	3	Água
3	Lixa #500	200	150	4	Água
4	Polimento 6 μ m	200	150	4	Álcool Etilico
5	Polimento 3 μ m	200	150	4	Álcool Etilico
6	Polimento 1 μ m	200	150	4	Álcool Etilico
7	Polimento 1 μ m	120	300	2	Álcool Etilico
7a*	Sílica coloidal	120	300	2	

* Etapa que substitui a etapa 7 para o polimento dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica.

Para a revelação da microestrutura foi utilizado o reativo de *Behara* modificado, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1g de metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, foi adicionado 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido, durante 20 segundos de imersão. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação do álcool etílico absoluto, auxiliado por jato de ar quente. As superfícies das amostras que sofreram o ataque e identificaram corretamente as fases obtiveram uma coloração amarelada (conforme mostra a Figura 19). Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas no microscópio LEICA DMLM mostrado na Figura 22, identificando as microestruturas presentes.



Figura 21: Máquina STRUERS ABRAMIN utilizada para os procedimentos de lixamento e polimento dos corpos de prova. LabMat-FEI



Figura 22: Microscópio LEICA DMLM e analisador de imagens. LabMat-FEI

3.3.2. Fração volumétrica da ferrita e austenita

A fração volumétrica de ferrita ($\% \alpha$) foi obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Noventa medições foram realizadas em cada um dos materiais. A Figura 23 ilustra o ferritoscópio utilizado.

Estima-se a fração volumétrica da austenita ($\% \gamma$) através da relação descrita pela equação 1.:

$$\% \gamma = 100 - \% \alpha \quad (\text{Equação 1})$$

Como comparação ao método de medição magnética com ferritoscópio, foi realizada estereologia quantitativa das amostras após ataque com Behara, obtendo não somente medições da porcentagem de ferrita, como também de austenita presentes nas mesmas.



Figura 23 : Ferritoscópio FISCHER modelo MP30. LabMat-FEI

3.3.3. Microdureza

A microdureza dos materiais foi obtida com o auxílio de um microdurômetro SHIMADZU mostrado na Figura 24, aplicando uma carga de 0,5 Kg em regiões aleatórias. Quarenta medições foram realizadas em cada um dos materiais.



Figura 24 : Microdurômetro SHIMADZU. LabMat-FEI

3.3.4. Ensaio de tração

Foram ensaiados a tração 5 corpos-de-prova de cada liga, usando extensômetro de comprimento útil de 25 mm até 3% de deformação. O restante da deformação foi acompanhado com transdutor de posição (LVDT) acoplado ao atuador do equipamento (810 Material Test System) de 250kN de capacidade, com atuador hidráulico servo-controlado, mostrada na Figura 25.



Figura 25 : Máquina universal de ensaios MTS utilizada na realização dos ensaios de tração, com capacidade de carga de 250kN. LabMat-FEI.

3.4. Ensaio eletroquímico

3.4.1. Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos sofreram etapas de lixamento e polimento 1 a 6 e 7a, conforme Tabela 2, na última etapa de polimento (7a) foi utilizado como abrasivo Sílica Coloidal (*OP-S Suspension*) diluída em água destilada na proporção 1:10.

3.4.2. Preparação das soluções

Para os ensaios de polarização cíclica foram preparadas duas soluções: solução 3,5 % em massa (0,6 M) de cloreto de sódio, e solução de cloreto de sódio e brometo de sódio, em 0,3 M de concentração de cada reagente. Todas as soluções foram preparadas com reagentes padrão analítico e água destilada e deionizada, e foram

utilizadas na condição naturalmente aerada. Após no máximo cinco ensaios as soluções foram descartadas, para evitar contaminações.

O pH das soluções utilizadas tanto na última etapa de polimento quanto nos ensaios de polarização cíclica foram obtidos com o auxílio de um pHMetro da DIGIMED DM-21, ilustrado na Figura 26.



Figura 26 : pHMetro DIGIMED DM-21. - Lab. Proc. Eletroquímicos-EPUSP.

3.4.3. Ensaios de polarização cíclica

Com o auxílio de um potenciostato PAR 273 da *Princeton Applied Research* mostrado na Figura 27, conectado a microcomputador controlado pelo programa *Corrosion Measurement Software M-352* do mesmo fabricante, que realizou o controle do ensaio e coletou os resultados, pôde-se realizar a polarização cíclica das amostras em estudo. As amostras foram lavadas com água destilada e deionizada e em seguida, foram imersas na solução do teste, iniciando assim a polarização,



partindo de -300 mV do potencial de circuito aberto (ou de corrosão), realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de 1 mV/s, revertendo o sentido de varredura quando a densidade de corrente anódica atingiu 10^{-3} A/cm². Todos os potenciais se referem ao eletrodo de calomelano saturado. Ao final da polarização, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada deionizada, sendo então secos com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação por microscopia óptica. Os ensaios foram repetidos cinco vezes por aço e solução com $\Delta i^{\text{rev}} = 10^{-3}$ A/cm², e duas vezes por aço e solução com $\Delta i^{\text{rev}} = 10^{-1}$ A/cm². A temperatura ambiente foi mantida em (21 ± 2) °C. Foram também realizados ensaios sobre superfícies lixadas até #600, para comparação com os ensaios sob superfície polida.

Todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

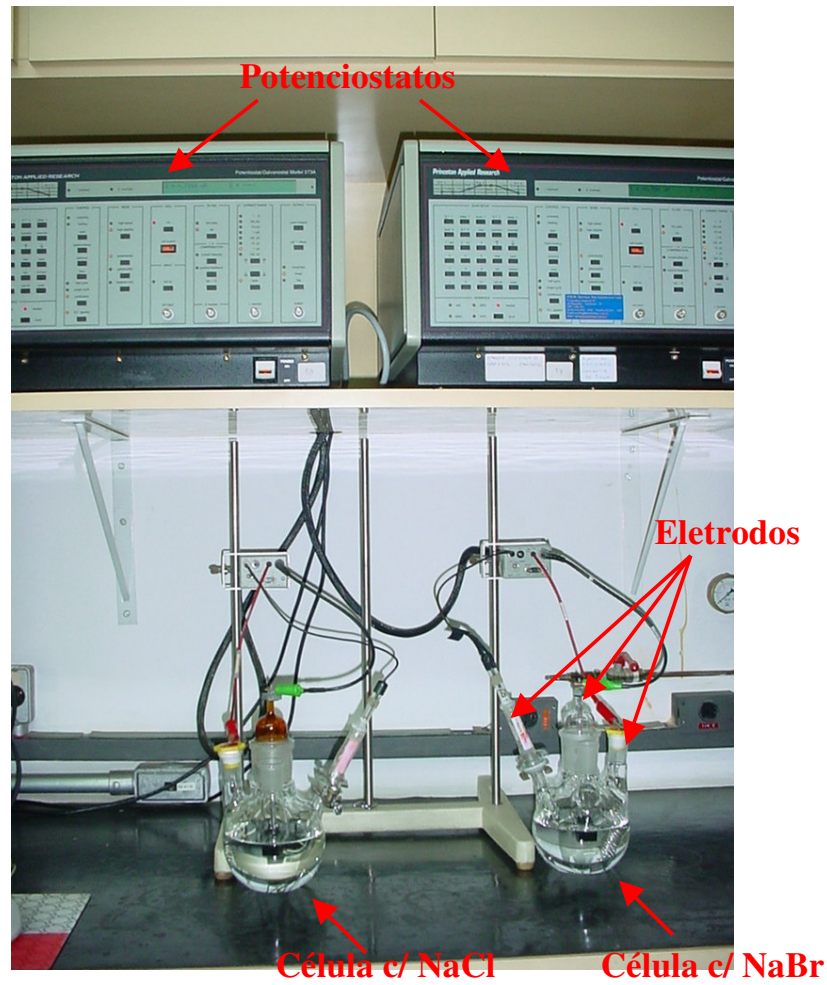


Figura 27 : Potenciostatos PAR 273 da *Princeton Applied Research*. Células com NaCl (esquerda) e NaBr (direita). Lab. Proc. Eletroquímicos-EPUSP.