

4.2.4. Ensaios de polarização cíclica em solução 0,3 M NaCl + 0,3 M NaBr com $\Delta i^{rev}=10^{-3} \text{ A/cm}^2$

Os ensaios de polarização cíclica $\Delta i^{rev} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ nesta solução geraram as curvas de potencial por densidade de corrente mostradas nas Figuras 37 a 39. Para o aço SAF 2205 (Figuras 37 e 38) notam-se baixos valores de potencial de pite e proteção, e elevado trabalho para a repassivação dos pites formados, sugerindo pouca resistência a este tipo de corrosão. Para o aço SAF 2507 (Figura 39), contudo, é nítido o elevado aumento do potencial de pite, e a grande redução do trabalho para repassivação dos pites iniciados: isto mostra que na solução 0,3 M NaC1 + 0,3 M NaBr a resistência à corrosão por pite destes materiais é bem diferenciada. Nas Tabelas 12 e 13 encontram-se resumidos para os dois aços estudados nesta solução, os valores de potenciais de corrosão, pite e proteção, assim como o trabalho de repassivação dos pites (U), a resistência à polarização (Rp), a densidade de corrente no potencial de corrosão (Icorr(R)), e seus respectivos desvios padrão.



Para a obtenção dos resultados de potencial de pite nos ensaios de polarização cíclica $\Delta i^{rev} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, fez-se necessário uma aproximação das "retas tangentes" para a sua obtenção, devido a grande irregularidade dos gráficos obtidos, conforme mostrado na Figura.



Figura 37: Curva de polarização cíclica da amostra de SAF 2205 solubilizada em solução 0,3M NaCl + 0,3M NaBr. As setas indicam o sentido da polarização.





Figura 38: Curva de polarização cíclica da amostra de SAF 2205 solubilizada em solução 0,3M NaCl + 0,3M NaBr. As setas indicam o sentido da polarização. As retas em rosa mostram a aproximação realizada para obtenção dos potenciais de pite. Os quadrados verdes mostram o inicio e o fim admitido para obtenção da área U ou trabalho de repassiveção dos pites. Não existe potencial de proteção devido a alta corrosão no material.

Motorial	E*(I=0)	E pite	★E prot1	★E prot2	U	Rp	Icorr (R)
wateria	mV	mV	mV	mV	mC	K Ohms	nA
2205	-214 ±77	634 ±67	-41 ±40	-99 ±65	716 ±196	514 ± 363	98 ±102

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de polarização cíclica no aço SAF 2205

★ Valores obtidos com uma média de três números, os demais formam a média para seis números. Esta diferença deve-se ao fato de que três das seis curvas obtidas para este aço, nesta solução, foram semelhantes à mostrada na Figura 38, onde nota-se a ausência de potenciais de proteção.





Figura 39: Curva de polarização cíclica da amostra de SAF 2507 solubilizada em solução 0,3M NaCl + 0,3M NaBr. As setas indicam o sentido da polarização.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios de polarização cíclica no aço SAF 2507

Material	E* (I=0)	E pite	E prot1	E prot2	U	Rp	Icorr (R)
	mV	mV	mV	mV	mC	K Ohms	nA
2507	-243 ±53	1093 ±22	421 ±435	111 ±151	109 ± 17	503 ±310	81 ±75

A superfície dos corpos-de-prova após os ensaios de polarização cíclica foram analisadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura com elétrons secundários e/ou retroespalhados, para avaliar a extensão dos danos causados pela corrosão por pite, os resultados destas análises podem ser observados nas Micrografias 4.15 a 4.18.

É interessante observar que ocorre ataque a microestrutura de todas as amostras sendo nítido o ataque seletivo de uma das fases, identificada por EDS como ferrita.





Micrografia 4.15. Imagem de elétrons secundários que caracterizam a corrosão por pite no aço SAF 2205 em solução (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) com Δ irev = 10⁻³ A/cm²



Micrografia 4.16. Imagem de elétrons secundários que caracterizam a corrosão por pite no aço SAF 2205 em solução $(0,3M \text{ NaCl} + 0,3M \text{ NaBr}) \text{ com } \Delta \text{irev} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$





Micrografia 4.17. Superfície da amostra do aço SAF 2507 após polarização cíclica em 0,3M NaCl + 0,3M NaBr com Δ irev = 10^{-3} A/cm².



Micrografia 4.18. Superfície da amostra do aço SAF 2507 após polarização cíclica em 0,3M NaCl + 0,3M NaBr com Δ irev = 10⁻³ A/cm². A imagem caracteriza o inicio da corrosão por pite como corrosão seletiva da ferrita.



4.2.5. Ensaios de polarização cíclica em solução 0,3M NaCl + 0,3M NaBr com $\Delta i^{rev}=10^{-1} \text{ A/cm}^2$

Os ensaios de polarização cíclica $\Delta i^{rev} = 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ nesta solução geraram as curvas de potencial por densidade de corrente mostradas nas Figuras 40 e 41. Nas Tabelas 14 e 15 encontram-se resumidos para os dois aços estudados nesta solução, os valores de potenciais de corrosão, pite e proteção, assim como o trabalho de repassivação dos pites (U), a resistência à polarização (Rp), a densidade de corrente no potencial de corrosão (Icorr(R)), e seus respectivos desvios-padrão.

Para a obtenção dos resultados de potencial de pite nos ensaios de polarização cíclica $\Delta i^{rev} = 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ no aço SAF2205, fez-se necessário uma aproximação das "retas tangentes" para a sua obtenção, devido a grande irregularidade dos gráficos obtidos, conforme mostrado na Figura 40. Diferente deste aço, no SAF 2507 não foi necessário uma aproximação, conforme mostrado na Figura 41.

A superfície dos corpos-de-prova após os ensaios de polarização cíclica foram analisadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura com elétrons secundários e/ou retroespalhados, os resultados destas análises podem ser observados nas Micrografias 4.19 a 4.23 onde pode ser verificado o ataque mais intenso no aço SAF 2205.





Figura 40: Curva de polarização cíclica da amostra de SAF 2205 solubilizada em solução 0,3M NaCl + 0,3M NaBr. As setas indicam o sentido da polarização. As retas em rosa mostram a aproximação realizada para obtenção dos potenciais de pite.

Tabela 14 –	Resultados d	os ensaios de	e polarização	o cíclica no ac	o SAF 2205
	itcsultau05 u	us chisalos u	, polai izača) ciciica no aç	0 DAT 2205

Material	E * (I=0)	E pite	E prot1	E prot2	U	Rp	Icorr (R)
	mV	mV	mV	mV	mC	K Ohms	nA
2205	-218	503	-76	-79	41350	618	35





Figura 41: Curva de polarização cíclica da amostra de SAF 2507 solubilizada em solução 0,3M NaCl + 0,3M NaBr. As setas indicam o sentido da polarização.

Tabela 15 –	Resultados o	los ensaios d	e polarizaç	ão cíclica no	aço SAF 2507
-------------	--------------	---------------	-------------	---------------	--------------

Material	E*(I=0)	E pite	E prot1	E prot2	U	Rp	Icorr (R)
	mV	mV	mV	mV	mC	K Ohms	nA
2507	-243	1060	98	35	9124	552	39





Micrografia 4.19. Imagem de elétrons secundários que caracterizam a corrosão por pite no aço SAF 2205 em solução (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) com Δ irev = 10^{-1} A/cm²



Micrografia 4.20. Imagem de elétrons secundários que caracterizam a corrosão por pite no aço SAF 2205 em solução (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) com Δ irev = 10⁻¹ A/cm². A corosão seletiva em uma das fases é visualizada.





Micrografia 4.21. Superfície da amostra do aço SAF 2205 após polarização cíclica em 0,3M NaCl + 0,3M NaBr com Δ irev = 10^{-1} A/cm². A presença de maclas na fase não corroída confirma a corrosão seletiva da ferrita.



Micrografia 4.22. Imagem de elétrons secundários que caracterizam a corrosão por pite no aço SAF 2507 em solução $(0,3M \text{ NaCl} + 0,3M \text{ NaBr}) \text{ com } \Delta \text{irev} = 10^{-1} \text{ A/cm}^2$





Micrografia 4.23. Imagem de elétrons secundários que caracterizam a corrosão por pite no aço SAF 2507 em solução (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) com $\Delta \text{irev} = 10^{-1} \text{ A/cm}^2$.



5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Caracterização microestrutural e metalurgia física

As micrografias 4.1 e 4.2, referentes aos aços solubilizados SAF 2205 e SAF 2507, respectivamente, identificam as fases ferrita e austenita presentes, e não apresentam diferenças significativas quanto ao volume destas, exceto pela observação de seus tamanhos de grãos, ligeiramente maiores no aço SAF 2507.

Através da composição química dos materiais, 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 2205 vale 26,035%, e o níquel equivalente 11,57%, e para o aço SAF 2507 o cromo equivalente vale 29,13%, e o níquel equivalente 15,465%. Adotando-se estes valores, sabendo-se que os aços foram solubilizados a 1100°C e utilizando-se sobre a Figura 5 as linhas fornecidas por **RAYNOR E RIVLIN** (1988) que definem o equilíbrio entre α e γ (*tie*lines), além da composição de cromo e níquel "equivalentes" do aço SAF 2205 e do aço SAF 2507 obtém-se a Figura 42. Se as *tie-lines* que passam pelos pontos A e B da Figura 41 forem paralelas à traçada ao centro destes, utilizando-se da regra das alavancas tem-se que o aço SAF 2205 deve apresentar aproximadamente 39% em massa de ferrita e 61% de austenita; e o aço SAF 2507 deve apresentar aproximadamente 36,5% de ferrita e 63,5% de austenita, resultados estes diferentes dos encontrados no ferritoscópio (Tabela 3) e na análise quantitativa (Tabela 4). Portanto, a utilização de Cr e Ni "equivivalentes" e do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para encontrar as frações volumétricas de ferrita e austenita nestes aços não é conveniente.





Figura 42 : Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as "tie-lines" no campo α / γ . O ponto A e B representam a composição (em cromo e níquel equivalentes) dos aços SAF 2205 e SAF 2507, respectivamente (**RAYNOR E RIVLIN, 1988**).

A fração volumétrica de ferrita das amostras foi levantada com o auxílio de um ferritoscópio (procedimento descrito no item 3.3.2). A partir dos resultados mostrados na Tabela 3, confirmou-se que as quantidades de ferrita para ambos os aços são maiores que as de austenita.

Para comprovar os dados obtidos pelo ferritoscópio, foi realizada a estereologia quantitativa das amostras, cujos resultados mostrados na Tabela 4 também mostram maiores quantidade de ferrita do que de austenita para ambos os aços. Contudo, percebe-se que o teste com ferritoscópio é menos trabalhoso, pois a sua medição foi 85% mais rápida que na estereologia quantitativa.



O teste de microdureza realizado nos materiais conferiu que o aço SAF 2507 tem maior dureza que o aço SAF 2205. Observando a composição química dos materiais na Tabela 1, verificou-se que o SAF 2507 tem mais elementos de liga em solução sólida, e por este motivo deveria apresentar maior dureza.

Os resultados dos ensaios de tração mostraram que o SAF 2205 apresenta limite de escoamento, limite de resistência, e limite de ruptura menores que o aço SAF 2507; já o alongamento total em 25 mm é maior para o SAF 2205. Assim como na dureza, os elementos de liga em solução sólida também são responsáveis por esses resultados. O SAF 2507 tem mais elementos de liga em solução sólida, responsáveis pelo endurecimento. No entanto, o aumento destas propriedades no aço SAF 2507 gera uma significativa perda na ductilidade, por isso seu valor de alongamento total em 25 mm é mais baixo que o aço SAF 2205 (Tabela 6).

5.2. Comparação dos resultados dos ensaios de polarização cíclica com superfícies lixadas e superfícies polidas

Sobrepondo as curvas obtidas nos ensaios de polarização cíclica com superfície lixada e com superfície polida, separadamente para ambos os aços e soluções, obtém-se as Figuras 43 a 46. Pode-se constatar que ambos os aços, tanto na solução de 3,5% NaCl, quanto na solução de 0,3M NaBr + 0,3M NaCl, geram curvas de polarização semelhantes. Deste modo, verificou-se que o uso de amostras com superfície polida por sílica coloidal não altera a credibilidade dos resultados. Há pequeno desvio, do E_{corr} , sendo este superior nas amostras polidas, provavelmente pela melhor formação da película passiva nesta condição.





Figura 43: Comparação das curvas de polarização cíclica das amostras de SAF 2205 solubilizadas, com superfície lixada (em vermelho) e superfície polida (em azul) em solução 3,5% NaCl.



Figura 44: Comparação das curvas de polarização cíclica das amostras de SAF 2507 solubilizadas, com superfície lixada (em azul) e superfície polida (em vermelho) em solução 3,5% NaCl.





Figura 45: Comparação das curvas de polarização cíclica das amostras de SAF 2205 solubilizadas, com superfície lixada (em vermelho) e superfície polida (em azul) em solução 0,3M NaCl + 0,3M NaBr.



Figura 46: Comparação das curvas de polarização cíclica das amostras de SAF 2507 solubilizadas, com superfície lixada (em azul) e superfície polida (em vermelho) em solução 0,3M NaCl + 0,3M NaBr.



5.3. Ensaios de polarização cíclica com solução 3,5% NaCl

Nas séries de amostras dos dois aços estudados constatou-se a ocorrência de pites quando da polarização cíclica em solução 3,5% NaCl com $\Delta i^{rev} = 10^{-3}$ A/cm², porém estes aparecem em maior quantidade nas amostras do aço SAF 2205, como pode-se constatar nas Micrografias 4.5 a 4.9. Com os dados das Tabelas 8 e 9, obtidos das curvas de polarização cíclica nesta solução como as mostradas nas Figuras 32 e 33 tem-se a comparação da Tabela 16, onde não se nota diferença de comportamento à corrosão por pite, devido provavelmente ao início desta ser associado a evolução de oxigênio. Na mesma tabela comparativa pode-se verificar (em destaque) as insignificantes diferenças para os valores de potencial de pite e de proteção e do trabalho para repassivação dos pites formados para ambos os aços.

Tabela 16 – Comparação dos resultados dos ensaios de polarização cíclica com solução 3,5% NaCl e $\Delta i^{rev} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ para ambos os aços.

Material	E* (I=0)	E pite	E prot1	E prot2	U	Rp	Icorr (R)
	mV		mV	mV	mC	K Ohms	nA
2205	-169 ±111	1142 ±27	1023 ±49	475 ±166	145,4 ±29	396 ±305	110 ± 102
2507	-241 ±36	1140 ±24	1004 ±31	352 ± 252	168 ±19	478 ± 304	64 ±45,5



5.4. Ensaios de polarização cíclica com solução 0,3M (NaCl + NaBr)

Nas séries de amostras dos dois aços estudados constatou-se a ocorrência de muitos pites quando da polarização cíclica em solução (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) com $\Delta i^{rev} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, como pode-se constatar nas Micrografias 4.15 a 4.23. Com os dados obtidos das curvas de polarização cíclica nesta solução, como as mostradas nas Figuras 37 a 39 e os resultados das Tabelas 12 e 13, fica evidente que o aço SAF2507 é mais resistente à corrosão por pite se comparado ao SAF2205, devido aos elevados valores de potencial de pite e de proteção e ao baixo trabalho para repassivação dos pites formados, resumidos e destacados na Tabela 17.

Tabela 17 – Comparação dos resultados dos ensaios de polarização cíclica com solução 0,3M (NaCl + NaBr) e $\Delta i^{rev} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ para ambos os aços.

Motorial	E* (I=0)	E pite	E prot1	E prot2	U	Rp	Icorr (R)
Material	mV	mV	mV	mV	mC	K Ohms	nA
2205	-214 ±77	634 ±67	-41 ±40	-99 ±65	716 ±196	514 ±363	98 ±102
2507	-243 ±53	1093 ±22	421 ±435	111 ±151	109 ±17	503 ±310	81 ±75

5.4.1. Comprovação do mecanismo de corrosão seletiva em solução 0,3M (NaCl + NaBr) com Δi^{rev}=10⁻¹ A/cm²

Para comprovar a tese da corrosão seletiva como mecanismo de formação e crescimento de pites na fase ferrita, amostras de ambos os aços, foram desembutidas da resina de cura a quente original e seccionadas transversalmente a superfície previamente ensaiada até $\Delta i^{rev}=10^{-1}$ A/cm². Esta superfície de corte foi então preparada metalograficamente até a revelação da seção transversal das regiões corroídas. A análise destas seções encontra-se nas micrografias 5.1 a 5.4. Fica claro



nas Micrografias 5.1 e 5.2 que a corrosão por pite do aço SAF 2205 tem início e propagação como corrosão seletiva da ferrita, fato confirmado através de análise por EDS, porém no aço SAF 2507 devido aos diminutos pites encontrados a propagação não é caracterizada, conforme mostra as Micrografia 5.3 e 5.4. A pequena penetração dos pites no aço SAF 2507 é outro indicativo de sua maior resistência à corrosão por pite.



Micrografia 5.1. Imagem de elétrons secundários da seção transversal de amostra de SAF 2205 após polarização cíclica em 0,3M NaCl + 0,3M NaBr com $\Delta i^{rev}=10^{-1}$ A/cm².





Micrografia 5.2. Imagem de elétrons secundários da seção transversal de amostra de SAF 2205 após polarização cíclica em 0,3M NaCl + 0,3M NaBr com $\Delta i^{rev}=10^{-1}$ A/cm².



Micrografia 5.3. Imagem de elétrons secundários da seção transversal de amostra de SAF 2507 após polarização cíclica em 0,3M NaCl + 0,3M NaBr com $\Delta i^{rev}=10^{-1}$ A/cm².





Micrografia 5.4. Imagem de elétrons secundários da seção transversal de amostra de SAF 2507 após polarização cíclica em 0,3M NaCl + 0,3M NaBr com $\Delta i^{rev}=10^{-1}$ A/cm².



6. CONCLUSÕES

Conforme proposto nos objetivos deste trabalho, pôde-se verificar maior susceptibilidade à corrosão por pite para o aço SAF 2205 do que para o aço SAF 2507. A ênfase do presente trabalho foi a comparação das diferenças no comportamento de resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis dúplex SAF2205 e SAF 2507, através de variações eletroquímicas observadas tanto na solução 3,5% NaCl, quanto na solução 0,3M NaCl + 0,3M NaBr, estas foram principalmente explicadas como conseqüência da presença de maior quantidade de elementos de liga em solução sólida para o aço SAF 2507.

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

- O aço SAF 2205 apresenta dureza, limite de escoamento, resistência, e ruptura menores que o aço SAF 2507, pois apresenta menor quantidade de elementos de liga em solução sólida; pelo mesmo motivo, o alongamento total em 25 mm para o SAF 2507 é menor.
- 2. Em solução de 3,5% NaCl e em solução de 0,3M NaBr + 0,3M NaCl, os ensaios de polarização cíclica em amostras com superfície polida com sílica coloidal tem curva de polarização semelhante a da amostra lixada até granulometria #600. Deste modo, o uso de amostras com superfície polida não altera a credibilidade dos resultados.



- Em solução 3,5% NaCl a maior resistência à corrosão do aço SAF 2507 não é caracterizada, devido provavelmente ao início da corrosão por pite associada a evolução de oxigênio.
- 4. A corrosão por pite do aço SAF 2205 tem início e propagação como corrosão seletiva da ferrita. Assim, pode-se afirmar que as fases ricas em cromo são preferencialmente atacadas em potenciais da região transpassiva.
- 5. Em solução (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) fica evidente que o aço SAF2507 é mais resistente à corrosão por pite se comparado ao SAF2205, devido aos elevados valores de potencial de pite e proteção e ao baixo trabalho para repassivação dos pites formados.



7. 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
- CALLISTER Jr., W. D. Materials Science and Engineering: na Introduction.Department of Metallurgical Engineering. The University of Utah. 4th Ed. SaltLake 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 stainsless 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 Stainess Steels. Materials characterization v.26 1991 p. 155-165



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/

6C6C81CB17425ADCC1256E1F00470FE7?OpenDocument -

Consultada em 18/01/2003

Página da Internet - <u>http://www2.steel.sandvik.com/sandvik/0140/internet/</u> <u>se01598.nsf/0/3fa54db2ca59d0764125685b004cebf8?OpenDocument</u> – 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, N° 8 p. 623-630

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