

EVELIN BARBOSA DE MÉLO

**CORROSÃO POR PITE EM SOLUÇÃO 0,6M DE CLORETO DE SÓDIO DO
AÇO UNS S31803 EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO ENTRE
300°C e 650°C.**

Exame de Qualificação apresentado ao Centro Universitário da FEI como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2009

EVELIN BARBOSA DE MÉLO

CORROSÃO POR PITE EM SOLUÇÃO 0,6M DE CLORETO DE SÓDIO DO AÇO
UNS S31803 EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO ENTRE 300°C e
650°C.

Exame de Qualificação - Centro Universitário da FEI

Comissão julgadora

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco
Centro Universitário da FEI – Dep. Eng. Mecânica

Prof^a. Dr^a. Neusa Alonso-Falleiros
Escola Politécnica da USP – PMT

Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin
Escola Politécnica da USP – PMT

São Bernardo do Campo

26/10/2009

À minha família, em especial ao meu esposo
Drumond de Melo...

AGRADECIMENTOS

Ao meu esposo Drumond, pelo apoio incondicional, carinho e compreensão.

Aos meus pais, Rui e Rosa, e ao meu irmão, Franklin, pelo incentivo em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelo estímulo e amizade.

Aos meus amigos, em especial à Daniella Caluscio dos Santos e Pablo Andrés Riveros Muñoz pela paciência e companheirismo.

Aos técnicos do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM-FEI) e do Centro de Laboratórios Químicos (CLQ-FEI) pelo auxílio nas atividades experimentais.

Ao Centro Universitário da FEI pelo incentivo à pesquisa e concessão de bolsa de estudo.

Ao Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições de Ensino Particulares (PROSUP) da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa de estudo.

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

*A perfection of means, and confusion of aims,
seems to be our main problem.*

Albert Einstein

RESUMO

O presente trabalho pretende estudar a influência do tempo de envelhecimento entre 300°C e 650°C na resistência à corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803, através da realização de ensaios de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. Verificou-se que durante o envelhecimento realizado a 475°C são formadas regiões ricas em cromo, o que é uma evidência da formação de fase α' . Além disso, o envelhecimento do aço em estudo na temperatura de 475°C leva a um aumento da microdureza do material em função do tempo de envelhecimento, provavelmente devido à presença de fase α' . Até cerca de 4h de envelhecimento a 475°C formam-se pequenos pites, indicando que provavelmente houve a formação da fase α' , embora esta fase não deva ter promovido grande empobrecimento em suas adjacências. A partir de 12h de envelhecimento foi observada uma queda brusca dos valores de potencial de pite para amostras envelhecidas a 475°C. Esta queda pronunciada do potencial de pite continuou até cerca de 36h de envelhecimento, sendo observada uma grande oscilação dos valores de potencial de pite para as amostras envelhecidas durante 96h. Há ainda evidências de que a corrosão por pite do material em estudo está ligada à corrosão seletiva da ferrita, provavelmente devido ao fato da ferrita, mesmo na condição solubilizada, ser anódica em relação à austenita; além disso, a presença da fase α' acentua o caráter anódico da matriz ferrítica, tornando-a eletroquimicamente ativa e, portanto, susceptível à dissolução. Verificou-se também a presença de fase sigma nas amostras envelhecidas durante 360h em temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C e 650°C, além do aumento da porcentagem volumétrica de fase sigma com o aumento da temperatura de envelhecimento. As próximas etapas consistem na preparação dos corpos-de-prova metalográficos, caracterização microestrutural, análise de microdureza e realização de ensaios eletroquímicos para as amostras envelhecidas a 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C e 650°C. Além disso, será verificada a possibilidade de realização de estudo termodinâmico da transformação da fase alfa linha, através de análise de energia livre, de modo a caracterizar os limites de composição para ocorrência dos mecanismos de decomposição espinodal e nucleação e crescimento para o material em estudo nesta dissertação utilizando-se o software Thermo-Calc Classic[®].

Palavras chave: aço inoxidável dúplex, fase alfa linha, fase sigma, corrosão por pite.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the influence of aging time between 300°C and 650°C in the pitting corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803 through cyclic polarization tests in 0.6M NaCl solution. It was observed that aging at 475°C leads to the formation of chromium enriched areas what is an evidence of alpha prime (α') phase formation. Moreover, aging at 475°C increases the microhardness of the material studied as a function of the aging time, probably as a consequence of α' phase presence. Until about 4h of aging at 475°C small pits are formed, indicating that probably the α' phase formed did not caused a great impoverishment in its surroundings. At 12h of aging at 475°C it was observed a drastic decrease of the pitting potential which continued until about 36h of aging. Also, it was observed that the pitting potential for the samples aged for 96h at 475°C presented a fluctuation. In addition, there are also evidences that the pitting corrosion of the studied material is connected to the selective corrosion of ferrite phase, probably because the ferrite phase, even in the solution treated condition, is anodic to the austenite phase; besides, the presence of the alpha prime phase increases the anodic behavior of the ferrite phase, making it electrochemically active, and then susceptible to dissolution. Furthermore, it was found the presence of sigma phase in the samples aged for 360h at temperatures of 500°C, 550°C, 600°C and 650°C, with an increase in the volumetric percentage of this phase as the aging temperature increased. The next steps include the metallographic samples preparation, microstructure characterization, microhardness analysis and the execution of the electrochemical tests in the samples aged at 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C and 650°C. Besides, it will be verified the possibility of carrying out a thermodynamic study of the alpha prime phase formation, through a free energy analysis, with the intention to determine the composition limits to occur the mechanisms of spinodal decomposition and nucleation and growth, using the software Thermo-Calc Classic[®].

Key words: duplex stainless steel, alpha prime phase, sigma phase, pitting corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de Fases Binário Fe-Cr, obtido através da base de dados TCBIN do software Thermo-Calc®	17
Figura 2.2. Diagrama de fase esquemático, mostrando um domo de miscibilidade (a) e curvas de energia livre acima (b) e abaixo (c) da temperatura crítica. No domo de miscibilidade, a região do espinodal químico é responsável pela decomposição espinodal; fora desta região ocorre nucleação e crescimento.....	18
Figura 2.3. Curva de energia livre na temperatura T_1 de uma liga X_c localizada na região do espinodal químico.....	19
Figura 2.4. Perfil esquemático de composições ao longo do tempo numa liga resfriada dentro da região do espinodal químico.....	20
Figura 2.5. Diagrama de fase esquemático, mostrando num domo de miscibilidade uma liga fora da região do espinodal químico, onde ocorre nucleação e crescimento (a), além da curva de energia livre (b) abaixo da temperatura crítica (T_c).....	21
Figura 2.6. Perfil esquemático de composições ao longo do tempo para uma liga localizada fora da região do espinodal químico (composição X_n na Figura 2.5).	22
Figura 2.7. Gráfico de energia livre em função de fração mássica de ferro, na temperatura de 475°C, para um sistema binário Fe-Cr. Os dados foram obtidos através da base de dados TCBIN do software Thermo-Calc®	24
Figura 2.8. Detalhe do domo de miscibilidade do diagrama binário Fe-Cr, mostrando os limites do espinodal químico.....	24
Figura 2.9. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 475°C de um aço inoxidável dúplex UNS S31803.	26
Figura 2.10. Efeito do envelhecimento térmico na dureza Rockwell C do aço inoxidável dúplex SAF 2205, envelhecido entre 400°C e 500°C.	27
Figura 2.11. Efeito do envelhecimento térmico na microdureza Vickers da ferrita e da austenita, para temperaturas de envelhecimento de 475°C e 500°C.	27
Figura 2.12. Morfologia da microestrutura de um aço inoxidável dúplex 2205 envelhecido a 475°C por diferentes intervalos de tempo: (a) 2h; (b) 4h; (c) 8h; (d) 16h; (e) 32h; (f) 64h.	28
Figura 2.13. Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) do aço inoxidável dúplex SAF 2205.	31

Figura 2.14. Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) da fase sigma para o aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205).	33
Figura 2.15. Morfologia de precipitação da fase sigma em relação às diferentes temperaturas de tratamento térmico; (a) 950°C, (b) 850°C e (c) 750°C.....	34
Figura 2.16. Efeito da temperatura de tratamento térmico durante 4 horas no potencial de pite de um aço inoxidável dúplex Fe-26Cr-5,5Ni-1,5Mo-0,2N em solução aerada 0,6M NaCl + 0,1M NaHCO ₃ a 25°C.	35
Figura 2.17. Curva de polarização em solução tampão de acetato para a região onde houve a formação de fase alfa linha numa amostra envelhecida a 475°C por 300h. Para efeito de comparação estão presentes também as curvas para as fases ferrita e austenita na condição solubilizada.....	37
Figura 2.18. Curvas de polarização potenciodinâmica típicas em solução 0,6M de cloreto de sódio (NaCl) para as amostras solubilizada e envelhecidas por 12h e 576h a 475°C do aço inoxidável dúplex UNS S31803.	38
Figura 2.19. Potencial de pite em solução 0,6M de cloreto de sódio (NaCl) em função do tempo de envelhecimento a 475°C para o aço inoxidável dúplex UNS S31803. O tempo de 0,1h representa as amostras solubilizadas.	39
Figura 2.20. Superfície do aço UNS S31803 (SAF 2205) após polarização cíclica em solução naturalmente aerada 0,6 M NaCl, com reversão da polarização em 10 ⁻³ A/cm ² : (a) microscopia óptica; (b) microscopia eletrônica de varredura. Por análise de EDS constata-se que a fase preferencialmente atacada é a ferrita.	39
Figura 2.21. Comportamento esquemático de corrosão galvânica: (a) amostra solubilizada; (b) amostra envelhecida.	40
Figura 2.22. Curva de polarização em solução tampão de acetato para a região onde coexistem as fases σ e γ_2 em uma liga envelhecida a 850°C durante 10h. Para efeito de comparação estão presentes também as curvas para as fases ferrita e austenita na condição solubilizada.	42
Figura 2.23. Variação do potencial de pite em função da porcentagem volumétrica de fase sigma.....	43
Figura 2.24. Curvas de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl para o aço inoxidável dúplex UNS S31803 em diferentes condições de tratamento térmico. Para a amostra solubilizada estão indicados os potenciais de corrosão (E^*), de pite (E_{pite}) e de proteção (E_{prot}), além do sentido de polarização.....	44
Figura 2.25. Superfície de amostras após ensaio de polarização cíclica de amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos: (a) sobre superfície lixada, indicando a presença de pites nas	

interfaces entre fase sigma (clara) e a matriz metálica, (b) sobre superfície polida, indicando a nucleação de pites nas interfaces entre fase sigma (clara) e a matriz metálica, composta por ferrita (escura) e austenita (cinza).	44
Figura 4.1. Microestrutura das amostras: (a) solubilizada; (b) envelhecida a 475°C por 1h; (c) envelhecida a 475°C por 96h; (d) envelhecida a 475°C por 360h. Ferrita (escura) e austenita (cinza). Ataque: Behara modificado.....	50
Figura 4.2. Amostra solubilizada (a) e amostras envelhecidas a 475°C por 36h (b), 96h (c) e 360h (d). Nas amostras envelhecidas as regiões mais escuras indicam as regiões ricas em cromo. Ataque: ácido oxálico.....	50
Figura 4.3. Amostras envelhecidas durante 360h; (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 475°C. Nota-se que não há a presença de fase sigma. Ataque: hidróxido de potássio.....	51
Figura 4.4. Amostras envelhecidas durante 360h; (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C. As regiões mais escuras indicam a fase sigma, enquanto o restante da matriz permanece sem ataque. Nota-se que há um aumento da fração volumétrica de fase sigma com o aumento da temperatura de envelhecimento. Ataque: hidróxido de potássio.....	52
Figura 4.5. Microdureza Vickers em função do tempo de envelhecimento a 475°C.....	53
Figura 4.6. Porcentagem volumétrica de ferrita em função do tempo de envelhecimento a 475°C.....	53
Figura 4.7. Porcentagem volumétrica de fase sigma em função da temperatura de envelhecimento durante 360h.....	54
Figura 4.8. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra solubilizada (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica. As setas indicam o sentido de polarização.....	56
Figura 4.9. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 20 minutos (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.....	57
Figura 4.10. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 1h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.	58
Figura 4.11. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 4h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.	59

Figura 4.12. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 12h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.	60
Figura 4.13. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 36h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.	61
Figura 4.14. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 96h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.	62
Figura 4.15. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 360h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.	63
Figura 4.16. Potencial de corrosão (E^*) em solução 0,6M NaCl em função do tempo de envelhecimento a 475°C. O tempo de 0,1h representa as amostras solubilizadas.	64
Figura 4.17. Potencial de pite (E_{pite}) em solução 0,6M NaCl em função do tempo de envelhecimento a 475°C. O tempo de 0,1h representa as amostras solubilizadas.	64
Figura 5.1. Diagrama TTP esquemático para a formação de fase sigma.	67
Figura 5.2. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 475°C em comparação aos dados obtidos por Magnabosco e Bruno (2007).....	69
Figura 5.3. Comparação entre as curvas de polarização cíclica em solução 0,6 M NaCl da amostra solubilizada e das amostras envelhecidas durante 20 minutos, 1h e 4h.....	70
Figura 5.4. Comparação entre as curvas de polarização cíclica em solução 0,6 M NaCl da amostra solubilizada e das amostras envelhecidas durante 12h, 36h, 96h e 360h.	71

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Fase alfa linha	16
2.1.1 Mecanismos de formação.....	16
2.1.2 Fase alfa linha em aços dúplex.....	25
2.2 Fase sigma	31
2.3 Corrosão por pite em aços inoxidáveis dúplex envelhecidos	35
2.3.1 Introdução	35
2.3.2 Influência da fase alfa linha	35
2.3.3 Influência da fase sigma na resistência à corrosão.....	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 Material em estudo	46
3.2 Tratamentos térmicos	46
3.3 Preparação dos corpos-de-prova.....	46
3.4 Caracterização microestrutural	47
3.5 Ensaios eletroquímicos	48
4 RESULTADOS PRELIMINARES	49
4.1 Caracterização Microestrutural.....	49
4.1.1 Microscopia óptica	49
4.1.2 Caracterização quantitativa da microestrutura	52
4.2 Ensaios de polarização em solução 0,6M de cloreto de sódio	55
5 DISCUSSÃO PRELIMINAR DOS RESULTADOS	65
5.1 Alterações microestruturais	65
5.2 Influência da microestrutura na corrosão por pite	67
6 CONCLUSÕES PRELIMINARES	72
7 PRÓXIMAS ETAPAS	73
REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Aços inoxidáveis são ligas de ferro que contém um mínimo de 11% de cromo em sua composição (SEDRIS, 1996). Geralmente são classificados em cinco categorias de acordo com sua microestrutura: auteníticos, ferríticos, martensíticos, endurecidos por precipitação e dúplex (austenítico-ferrítico) (TOTTEN, 2006).

São amplamente conhecidos por sua resistência à corrosão que é decorrente da formação de uma fina película superficial, conhecida como película passiva, que é auto-regenerativa em uma grande variedade de meios (SEDRIS, 1996).

As fases mais comuns presentes nos aços inoxidáveis são: a austenita, de estrutura cristalina cúbica de face centrada e denominada γ ; a ferrita, cúbica de corpo centrado, denominada α (quando é formada a partir de uma reação de difusão controlada a altas temperaturas); e martensita quando é formada martensiticamente a baixas temperaturas (via transformação não difusiva) (SOLOMON; DEVINE, 1982). A ferrita também pode ser denominada como δ , que é a ferrita formada na solidificação e que se diferencia da ferrita α que é produto de transformação da austenita ou martensita (SEDRIS, 1996). Entretanto, sabe-se que ambas apresentam a mesma estrutura cúbica de corpo centrado (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Os aços inoxidáveis dúplex são aqueles que possuem estrutura constituída por duas fases, ferrita e austenita, presentes em frações volumétricas aproximadamente iguais (NILSSON, 1992). Apresentam elevados níveis de elementos de liga como cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, que devem ser corretamente balanceados de modo a serem obtidas frações volumétricas similares das duas fases, além de proporcionar a ambas as fases, ferrita e austenita, adequadas resistências mecânica e à corrosão (TOTTEN, 2006).

A família dos aços inoxidáveis dúplex pode ser considerada como um sucesso industrial (ALVAREZ-ARMAS, 2008), sendo que atualmente sua produção ao redor do mundo é de cerca de 200 kt, o que representa cerca de 1% da produção total dos aços inoxidáveis, muito embora a produção tenha aumentado mais de 100% na última década (CHARLES, 2008).

Quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, os aços inoxidáveis dúplex apresentam muitas vantagens como sua maior resistência mecânica, superior resistência à corrosão e menor custo devido ao baixo teor de níquel (NILSSON, 1992). Esta favorável combinação de propriedades faz com esta classe de aços inoxidáveis seja amplamente

empregada em indústrias de óleo e gás, petroquímicas e de papel e celulose. São também frequentemente utilizados em soluções aquosas contendo cloretos, onde têm substituído com certa vantagem os aços inoxidáveis austeníticos, que são mais susceptíveis à corrosão sob tensão e por pite (TOTTEN, 2006).

Uma atrativa combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas numa faixa de temperaturas que vai de -50°C até 250°C é oferecida pelos aços inoxidáveis dúplex. No entanto, uma grande variedade de fases secundárias indesejáveis podem ser formadas numa faixa de temperaturas que vai de 300°C a 1000°C , devido a envelhecimento isotérmico ou em decorrência de tratamento térmico realizado de forma inadequada (NILSSON, 1992).

A precipitação de fases está claramente relacionada às adições de cromo, molibdênio e tungstênio; assim, ligas que contenham estes elementos tornam-se mais susceptíveis às transformações da ferrita em fases secundárias indesejáveis (CHARLES, 2008).

Com relação à resistência à corrosão, as numerosas transformações de fase possíveis nos aços inoxidáveis dúplex promovem a formação de locais preferenciais para a ocorrência de corrosão por pite (NILSSON, 1992). Isso ocorre principalmente pelo fato da maioria das transformações de fase envolver a formação de fases ricas em cromo, causando uma redução uniforme na quantidade de cromo da matriz, e, em alguns casos, causando a formação de regiões severamente empobrecidas em cromo (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Assim, pode-se considerar que as fases secundárias indesejáveis mais importantes que podem precipitar em uma faixa de temperaturas que varia de 300°C a 1000°C são as fases alfa linha (α') e sigma (σ). A formação da fase α' é esperada em temperaturas inferiores a 500°C (NILSSON, 1992), sendo particularmente estudada a 475°C , enquanto a presença de fase σ é esperada em uma faixa de temperaturas de 600°C a 950°C , sendo entre 700°C e 900°C a maior cinética de precipitação (KOBAYASHI, WOLYNEC, 1999).

Com relação à influência da fase α' na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex, num trabalho desenvolvido por Ura, Padilha e Alonso (1994), observou-se que após a realização de envelhecimento a 475°C por 100h em diversos aços inoxidáveis (UR35N, UR45N, UR50, AV2205 e 3RE60), todos os aços em estudo apresentaram uma redução na resistência à corrosão por pite, o que foi atribuído à formação de fase α' . Uma possível explicação para este fenômeno é o fato de esta fase ser rica em cromo, o que causa o empobrecimento da matriz ferrítica neste elemento, podendo promover o aparecimento de sítios favoráveis à nucleação e crescimento de pites.

A fase σ possui elevados teores de cromo e molibdênio se comparada com a matriz adjacente. Assim, a precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex os torna altamente susceptíveis à corrosão localizada (KOBAYASHI, WOLYNEC, 1999), sendo que o ataque ocorre na matriz da liga, imediatamente nas proximidades da fase sigma formada, ou seja, nas zonas empobrecidas em cromo (SEDRIKS, 1996).

Assim, o presente trabalho tem por objetivo estudar a influência do tempo de envelhecimento entre 300°C e 650°C na resistência à corrosão por pite em 0,6M NaCl do aço UNS S31803, já que para este intervalo de temperaturas não há detalhes das possíveis transformações de fase e sua influência na resistência à corrosão. Pretende-se ainda identificar o grau de empobrecimento em Cr e Mo da ferrita e austenita presentes nas amostras envelhecidas e sua relação com a nucleação e o crescimento de pites.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fase alfa linha

2.1.1 Mecanismos de formação

Uma das consequências da decomposição da ferrita de um aço inoxidável dúplex é a formação de fase alfa linha (α'). Os precipitados de α' são ricos em cromo e possuem estrutura cúbica de corpo centrado. A formação da fase α' resulta da separação da ferrita das ligas Fe-Cr em uma fase alfa rica em ferro (α_{Fe}) e uma fase alfa linha rica em cromo (α'). Isto pode resultar de uma transformação eutetóide de $\sigma \rightarrow \alpha_{Fe} + \alpha'$ ou pela decomposição direta de α . A decomposição eutetóide teoricamente pode ocorrer, mas é limitada cineticamente e na prática não é observada. Se for realizado um resfriamento suficientemente rápido de modo a evitar σ , tem-se proposto que ocorre um domo de miscibilidade no sistema Fe-Cr. Dentro desse domo há a separação de α nas fases ricas em ferro e cromo, como mostrado no diagrama de fases binário Fe-Cr da Figura 2.1 (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Observando-se a Figura 2.1 verifica-se que a formação da fase α' deve ocorrer a temperaturas abaixo de 516°C numa grande extensão de variação da quantidade de cromo. A temperatura mais baixa geralmente é considerada em torno de 340°C que é determinada pela cinética de formação da fase α' (SEDRIKS, 1996).

Dependendo da composição da ferrita, a formação de α' pode ser tanto via nucleação e crescimento de precipitados como pelo desenvolvimento de decomposição espinodal (SOLOMON; DEVINE, 1982).

De modo a explicar a possível ocorrência tanto de decomposição espinodal como de nucleação e crescimento, primeiramente deve-se recorrer às teorias de soluções regulares para explicar a existência do domo de miscibilidade. Desta forma, considerando-se a propriedade termodinâmica básica de soluções regulares, ou seja, entalpia positiva de mistura, conclui-se que num sistema deste tipo deve existir uma temperatura crítica acima da qual os componentes são completamente miscíveis, e abaixo da qual o sistema consiste de uma

mistura física de duas soluções, uma rica num componente A e outra num componente B (GROBNER, 1973).

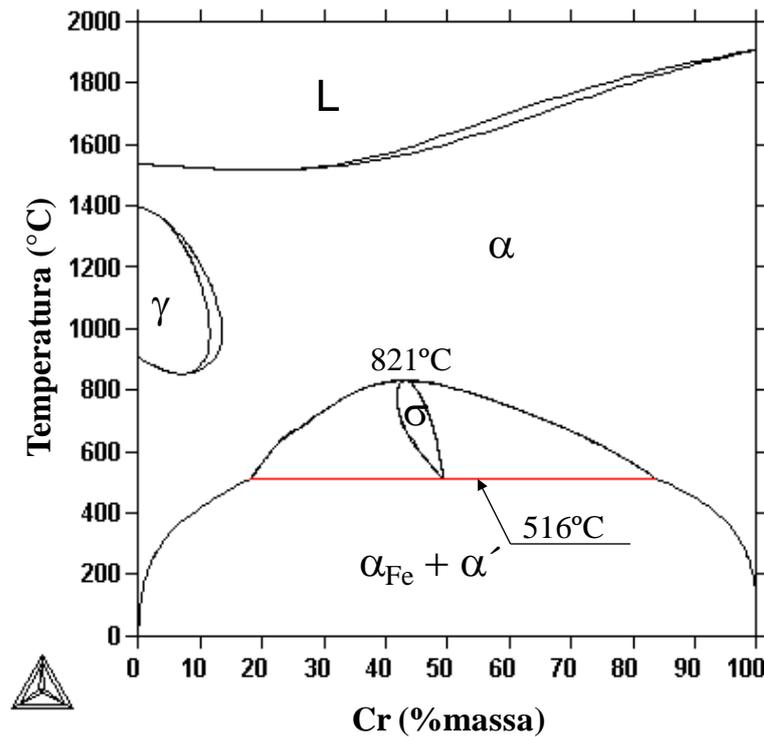


Figura 2.1. Diagrama de Fases Binário Fe-Cr, obtido através da base de dados TCBIN do software Thermo-Calc®.

Fonte: Autor.

Assim, se um diagrama de fases binário clássico como o da Figura 2.2 (a) for tomado como exemplo, observa-se que na temperatura T_0 (acima da temperatura crítica), o sistema apresenta uma faixa contínua de solubilidade, com uma única curva de energia livre de curvatura positiva em todos os pontos, como na Figura 2.2(b). Abaixo desta temperatura, numa temperatura denominada T_1 , observa-se que a curva de energia livre (Figura 2.2(c)) apresenta uma região com a curvatura negativa, sendo a solução sólida menos estável do que a mistura de duas fases α_1 e α_2 (Figura 2.2 (a)). A região $\alpha_1 + \alpha_2$ da Figura 2.2 (a) é denominada domo de miscibilidade.

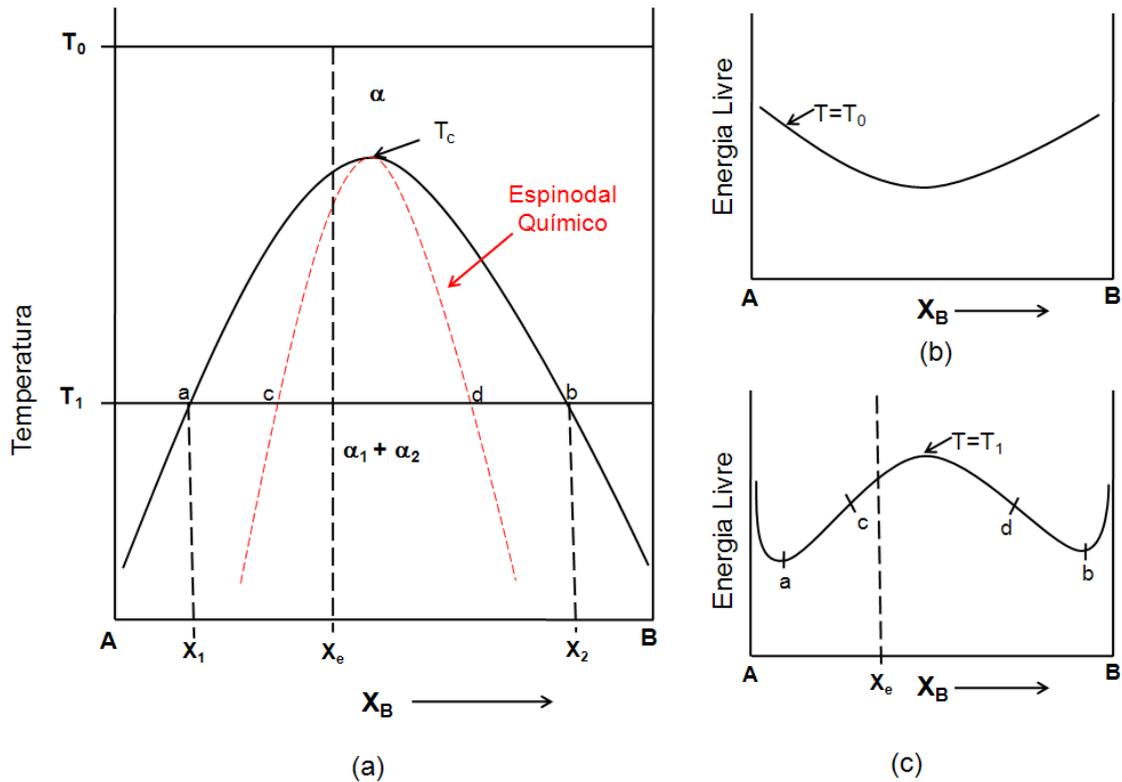


Figura 2.2. Diagrama de fase esquemático, mostrando um domo de miscibilidade (a) e curvas de energia livre acima (b) e abaixo (c) da temperatura crítica. No domo de miscibilidade, a região do espinodal químico é responsável pela decomposição espinodal; fora desta região ocorre nucleação e crescimento.
 Fonte: Autor “adaptado de” Cahn, 1968, p. 169.

Esses dois fenômenos podem ser explicados pela Equação (2.1) (variação da energia livre de mistura de soluções regulares), onde ΔG_{mis} é a variação da energia livre causada pela mistura, ΔH_{mis} é o calor absorvido ou liberado durante a mistura e ΔS_{mis} é a diferença de entropia entre o estado anterior e posterior à mistura. Assumindo $\Delta H_{mis} > 0$, em temperaturas mais elevadas a parcela $T \cdot \Delta S_{mis}$ superaria os valores de ΔH_{mis} em toda a faixa de composições e a curva de energia livre apresentaria uma curvatura positiva em todos os pontos (Figura 2.2 (b)). Quando se trata de temperaturas mais baixas, a parcela $T \cdot \Delta S_{mis}$ é menor que a parcela ΔH_{mis} e ΔG_{mis} desenvolve uma curvatura negativa na região central do intervalo de composições (Figura 2.2 (c)) (PORTER; EASTERLING, 1992).

$$\Delta G_{mis} = \Delta H_{mis} - T \cdot \Delta S_{mis} \quad (2.1)$$

Deste modo, na região delimitada pelo domo de miscibilidade, dois fenômenos distintos podem ocorrer: decomposição espinodal e nucleação e crescimento. A região do domo de miscibilidade que delimita a ocorrência de decomposição espinodal é denominada

espinodal químico como mostra a Figura 2.2 (a). Em um diagrama de fases binário, o limite da região instável (espinodal químico) é definido pelos dois pontos de inflexão da curva de energia livre, que na Figura 2.2 (c) estão indicados pelos pontos *c* e *d*, onde $\frac{d^2G}{dX^2} = 0$ (CAHN, 1961).

O mecanismo de decomposição espinodal parte do princípio de que num sistema binário (como o da Figura 2.2 (a)), devido à existência do domo de miscibilidade, são formadas regiões ricas no constituinte A e regiões ricas no constituinte B, começando com pequenas flutuações de composição e prosseguindo com a redução da energia livre de Gibbs, sem a existência de uma barreira de nucleação. Isso ocorre devido a uma tendência de minimização da energia livre do sistema, já que ligas monofásicas com composições compreendidas pelo espinodal químico, como a liga de composição X_e na temperatura T_1 (Figura 2.2 (a)), possuem valores mais elevados de energia livre (G_e) do que qualquer combinação de duas fases de composição química X'_1 e X'_2 (onde a energia livre assume o valor G') ou X_1 e X_2 (onde a energia livre assume o valor G), como mostra a Figura 2.3.

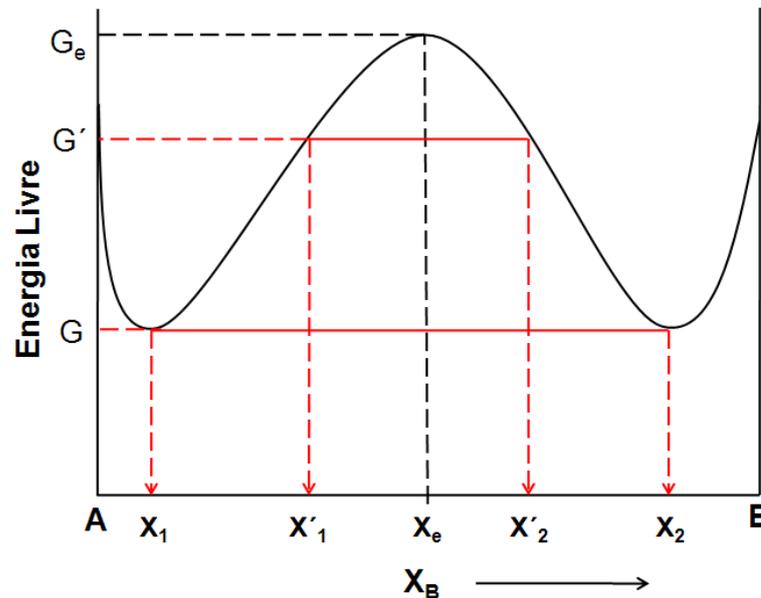


Figura 2.3. Curva de energia livre na temperatura T_1 de uma liga X_e localizada na região do espinodal químico.

Fonte: Autor.

Assim, na decomposição espinodal elementos de mesma espécie se movimentam na direção da formação de grupos destes elementos, fazendo com que sua concentração aumente localmente, além de promover o empobrecimento neste elemento das regiões adjacentes. Devido às interações de curto alcance os elementos presentes na periferia da

região empobrecida percebem somente esta região e se movem para longe dela, formando um novo grupo a uma pequena distância do grupo original. Assim, espera-se que grupos extremamente pequenos sejam formados, dispostos aproximadamente de forma periódica no espaço (CAHN, 1968). Esse processo pode ser observado na Figura 2.4. Desta forma, no caso da fase α' formada na ferrita dos aços inoxidáveis dúplex, quando esta fase é formada pelo mecanismo de decomposição espinodal, há o desenvolvimento gradual de regiões ricas e regiões pobres em cromo até que α' seja formada como produto final (SOLOMON; DEVINE, 1982).

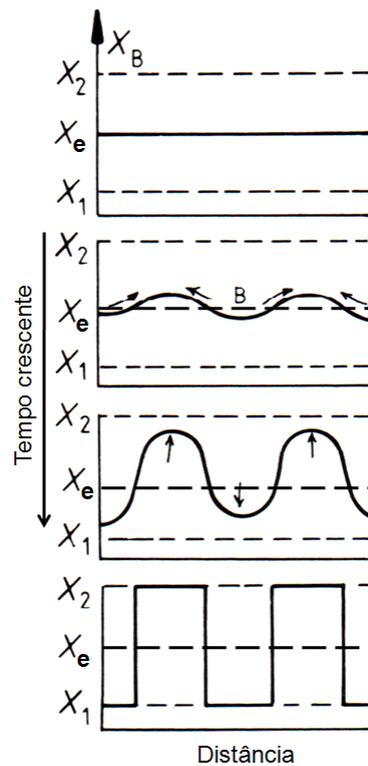


Figura 2.4. Perfil esquemático de composições ao longo do tempo numa liga resfriada dentro da região do espinodal químico.

Fonte: Autor “adaptado de” Porter; Easterling, 1992, p. 310.

Conforme exposto anteriormente, além do mecanismo de decomposição espinodal, sabe-se que a existência de um domo de miscibilidade pode implicar também na ocorrência de um processo de nucleação e crescimento de precipitados. Assim, se for considerada a liga de composição X_n na Figura 2.5 (que se encontra fora da região do espinodal químico delimitada por $\frac{d^2G}{dX^2} = 0$), verifica-se que se tal liga tiver sua temperatura elevada a T_0 e posteriormente for resfriada rapidamente até atingir a temperatura T_1 , o mecanismo responsável pela reação $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ é o de nucleação e crescimento. Além disso, ao ser nucleada a fase α_2 de

composição química X_2 a matriz imediatamente ao redor possui composição X_1 (α_1) enquanto o restante permanece com a composição X_n , sendo que a região onde estão presentes as duas fases possui G_L (energia livre de Gibbs do equilíbrio local entre α_1 e α_2 , onde as composições químicas destas fases são X_1 e X_2 respectivamente) que é menor do que G_S (energia livre de Gibbs da solução sólida supersaturada de composição X_n).

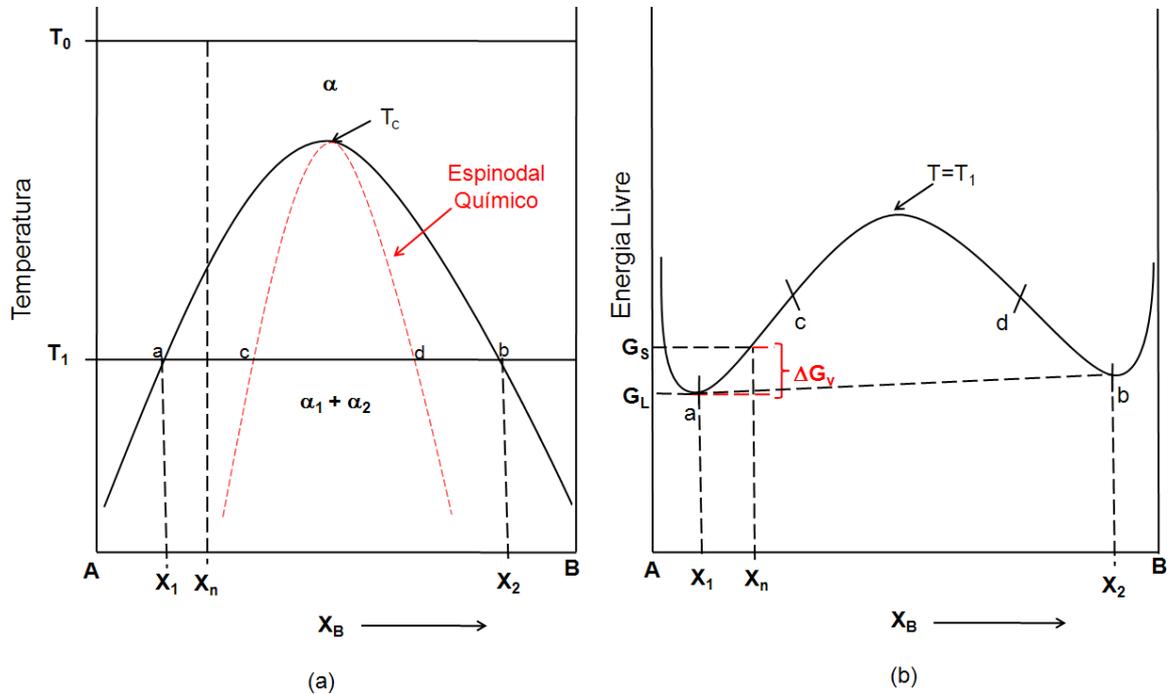


Figura 2.5. Diagrama de fase esquemático, mostrando num domo de miscibilidade uma liga fora da região do espinodal químico, onde ocorre nucleação e crescimento (a), além da curva de energia livre (b) abaixo da temperatura crítica (T_c).

Assim, na Equação (2.2) está descrita ΔG^* que é a barreira de energia livre a ser transposta de modo a haver nucleação e crescimento, sendo γ é energia de superfície associada às interfaces, ΔG_v é o potencial termodinâmico para a nucleação (que pode ser observado na Figura 2.5) e ΔG_s é a energia livre de excesso devido a desajuste entre reticulado da matriz e do precipitado formado.

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma^3}{3 \cdot (\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad (2.2)$$

Sabendo-se que uma das características dos precipitados de α' é o fato de estes possuírem a mesma estrutura cristalina da matriz, pode-se considerar que entre α' e a matriz α serão formadas interfaces coerentes, já que a distorção entre as duas estruturas será muito pequena (considerando que os parâmetros de reticulado para fases ricas em Cr e Fe são, respectivamente, $a_{Cr}=0,28846$ nm e $a_{Fe}=0,28664$ nm para os elementos puros (RAYNOR; RIVLIN, 1988)) o que possibilita a ocorrência de nucleação homogênea. Assim, a análise da

Equação (2.2) pode ser considerada como uma justificativa adequada para a ocorrência de nucleação homogênea quando da formação da fase α' pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Em primeiro lugar, a formação de interfaces coerentes implica em menores valores para a energia de interfaces (γ) e, como consequência, há uma redução no valor de ΔG^* . Além disso, observa-se que uma redução de ΔG_s (devido a um menor desajuste entre a matriz e o precipitado) aumenta o valor do denominador da Equação (2.2) reduzindo também o valor de ΔG^* e facilitando a nucleação da nova fase.

Quando o núcleo crítico (de raio crítico r^* descrito pela Equação (2.3)) é formado, este já apresenta a composição final da fase X_2 , como mostra a Figura 2.6. Desta forma, são formadas pequenas regiões de composição X_1 (empobrecidas no componente B) imediatamente nas adjacências do precipitado logo nos primeiros instantes do processo de nucleação e crescimento. Assim, ao longo do tempo, os átomos difundem de regiões de maior concentração (X_n) para regiões de menor concentração (X_1), fazendo com que os precipitados cresçam, até que finalmente a matriz atinja a composição X_1 em todos os pontos e o precipitado pare de crescer (PORTER; EASTERLING, 1992).

$$r^* = \frac{2 \cdot \gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad (2.3)$$

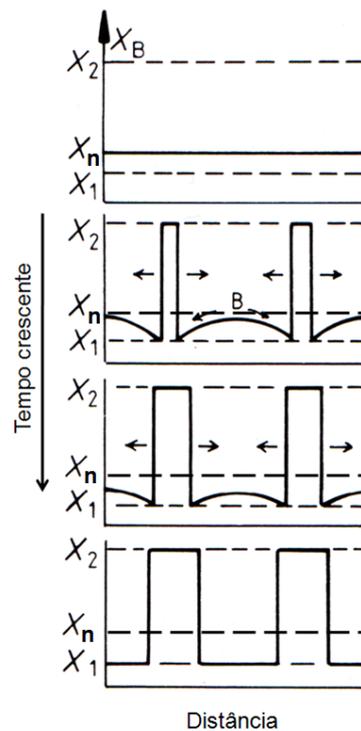


Figura 2.6. Perfil esquemático de composições ao longo do tempo para uma liga localizada fora da região do espinodal químico (composição X_n na Figura 2.5).

Fonte: Autor “adaptado de” Porter; Easterling, 1992, p. 311.

É importante ressaltar que uma simples avaliação das características dos precipitados de modo a prever o mecanismo de formação da fase α' pode ser considerada inadequada. O ponto de transição entre os mecanismos de nucleação e crescimento e decomposição espinodal depende da composição da ferrita e da temperatura da transformação (CORTIE; POLLAK, 1995).

Segundo Sahu et al. (2009), em estudos realizados com diferentes ligas binárias Fe-Cr estimou-se que a solubilidade do cromo no ferro é de cerca de 12% at. (11,3% massa) a 475°C. Além disso, previu-se que somente ligas contendo excesso de cromo (com relação aos 12% at. mencionados) apresentam a fragilização por α' . Outra importante observação foi a de que ligas que contendo teores de cromo variando entre 12% at. (11,3% massa) e 30% at. (28,5% massa) se decompõem através do mecanismo de nucleação e crescimento, o que reforça a afirmação de Grobner (1973), em seus estudos com aços inoxidáveis ferríticos, de que em ligas com composição de cromo entre 14% e 18% a decomposição de solução sólida pelo mecanismo de decomposição espinodal não é esperada.

De modo a verificar estas afirmações, foi realizada uma análise da curva de energia livre de uma liga binária Fe-Cr a 475°C (utilizando-se a base de dados TCBIN do software Thermo-Calc[®]), como mostra a Figura 2.7. A partir da curva da Figura 2.7, foi obtida a Equação (2.4), podendo-se calcular $\frac{\partial G}{\partial W_{Fe}}$, como mostra a Equação (2.5).

$$G = 1091,9 \cdot W_{Fe}^6 - 3443,8 \cdot W_{Fe}^5 + 4773,3 \cdot W_{Fe}^4 - 3592,2 \cdot W_{Fe}^3 + 1385,1 \cdot W_{Fe}^2 - 214,97 \cdot W_{Fe} + 0,7964 \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial G}{\partial W_{Fe}} = 6551,4 \cdot W_{Fe}^5 - 17219 \cdot W_{Fe}^4 + 19093,2 \cdot W_{Fe}^3 - 10776,6 \cdot W_{Fe}^2 + 2770,2 \cdot W_{Fe} - 214,97 \quad (2.5)$$

Assim, a partir da Equação (2.5), foi calculado $\frac{\partial^2 G}{\partial W_{Fe}^2}$, obtendo-se a Equação (2.6).

Calculando-se $\frac{\partial^2 G}{\partial W_{Fe}^2} = 0$ obtém-se os limites do espinodal químico a 475°C, dados por $W_{Fe_1} = 0,254$ e $W_{Fe_2} = 0,704$, o que significa, em termos de fração mássica de cromo, $W_{Cr_1} = 0,296$ e $W_{Cr_2} = 0,746$, que confirma o que foi proposto por Sahu et al. (2009).

$$\frac{\partial^2 G}{\partial W_{Fe}^2} = 32757 \cdot W_{Fe}^4 - 68876 \cdot W_{Fe}^3 + 57279,6 \cdot W_{Fe}^2 - 21553,2 \cdot W_{Fe} + 2770,2 \quad (2.6)$$

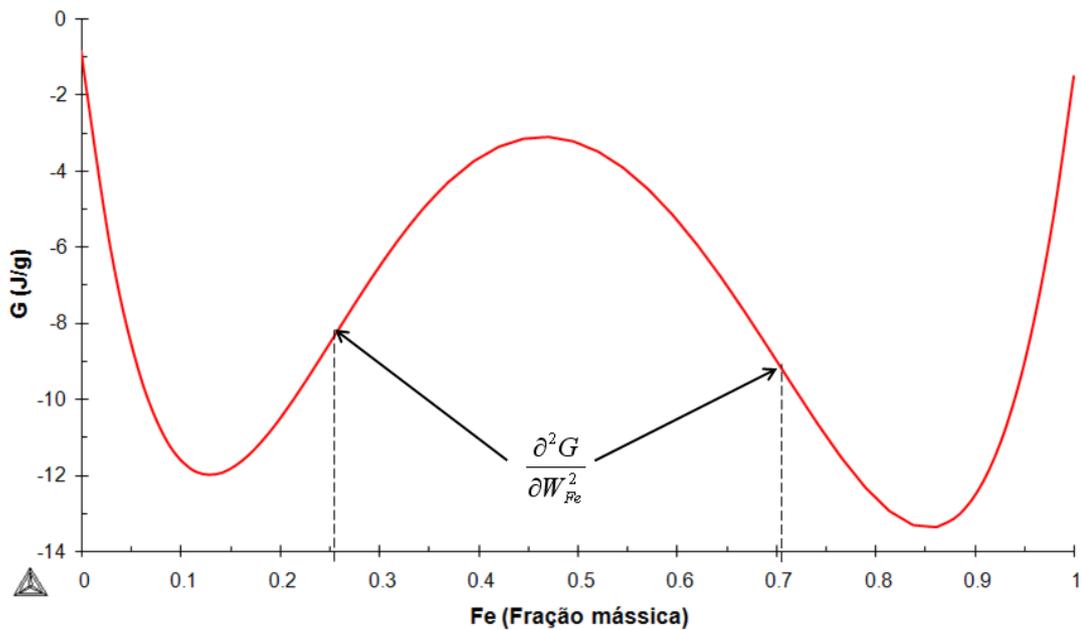


Figura 2.7. Gráfico de energia livre em função de fração mássica de ferro, na temperatura de 475°C, para um sistema binário Fe-Cr. Os dados foram obtidos através da base de dados TCBIN do software Thermo-Calc®.

Fonte: Autor.

Utilizando-se o procedimento descrito anteriormente para o cálculo de $\frac{\partial^2 G}{\partial W_{Fe}^2} = 0$, pode-se fazer uma previsão dos limites do espínodal químico do sistema binário Fe-Cr em diferentes temperaturas. Assim, a Figura 2.8 mostra os limites do espínodal químico deste sistema e uma possível tendência ao longo das temperaturas que compõem o domo de miscibilidade. Na região hachurada, será esperada a ocorrência de decomposição espínodal.

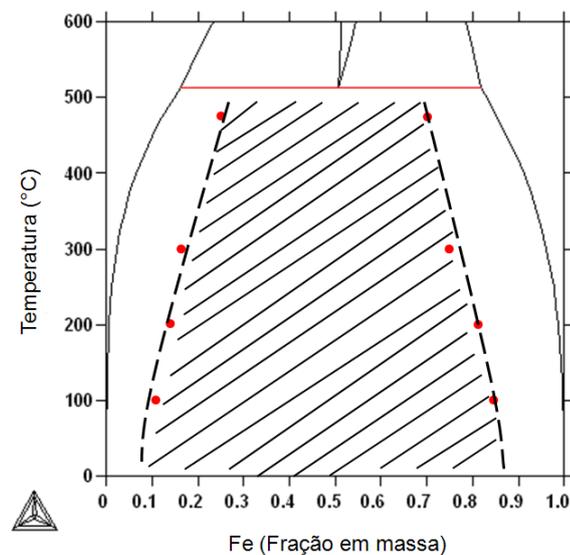


Figura 2.8. Detalhe do domo de miscibilidade do diagrama binário Fe-Cr, mostrando os limites do espínodal químico.

Fonte: Autor.

Ainda em seu trabalho com aços inoxidáveis ferríticos contendo 14% e 18%, Grobner (1973) observou que a adição de elementos intersticiais produz efeitos mais pronunciados na formação da fase α' comparativamente à adição de elementos metálicos como o molibdênio. Entretanto, no desenvolvimento do mesmo trabalho, Grobner (1973) verificou que a adição de 2% de molibdênio tanto nas ligas com 14% de cromo quanto nas ligas com 18% de cromo reduziu o tempo de envelhecimento necessário para a formação de fase α' .

Já Solomon e Levinson (1978) desenvolveram um trabalho com ligas binárias (Fe-Cr) e multicomponentes (contendo Ni, Mo e Cu, além de Fe e Cr), de modo a avaliar a influência da composição na formação da fase α' utilizando espectroscopia de Mössbauer. Entretanto, como as ligas estudadas continham pequenas quantidades de Mn, Si e Mo, nenhuma influência destes elementos pode ser observada através do espectro de Mössbauer. Por outro lado, os precipitados da fase α' , observados através de microscopia eletrônica de transmissão, apresentaram-se muito mais aparentes nas ligas contendo Ni do que naquelas com ausência deste elemento, sendo que a presença de Ni parece alterar as flutuações de composição formadas pelo mecanismo de decomposição espinodal além de promover a formação da fase α' como produto final.

Além disso, Grobner (1973) afirma que há uma grande dificuldade em se identificar a natureza exata dos estágios iniciais de precipitação que causam uma redução abrupta na tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos por ele estudados, mas o resultado imediato é o travamento de discordâncias. Cortie e Pollak (1995) também afirmam que as regiões onde a fase α' está presente exercem um efeito de restrição na mobilidade das discordâncias atribuindo este efeito a diferenças no parâmetro de reticulado, composição química e até mesmo propriedades magnéticas.

2.1.2 Fase alfa linha em aços dúplex

Sabe-se que independentemente do mecanismo, a formação de α' resulta na fragilização da ferrita, associada a um aumento da dureza (NILSSON, 1992). Assim, a dureza aumenta durante o processo de envelhecimento e a magnitude deste aumento depende da quantidade de cromo e de elementos intersticiais presentes (CORTIE; POLLAK, 1995).

Segundo Tavares et al. (2001) e Magnabosco e Bruno (2007), a precipitação de α' em aço inoxidável dúplex UNS S31803 promove severo endurecimento nas primeiras 100h de envelhecimento a 475°C, como pode ser observado na Figura 2.9.

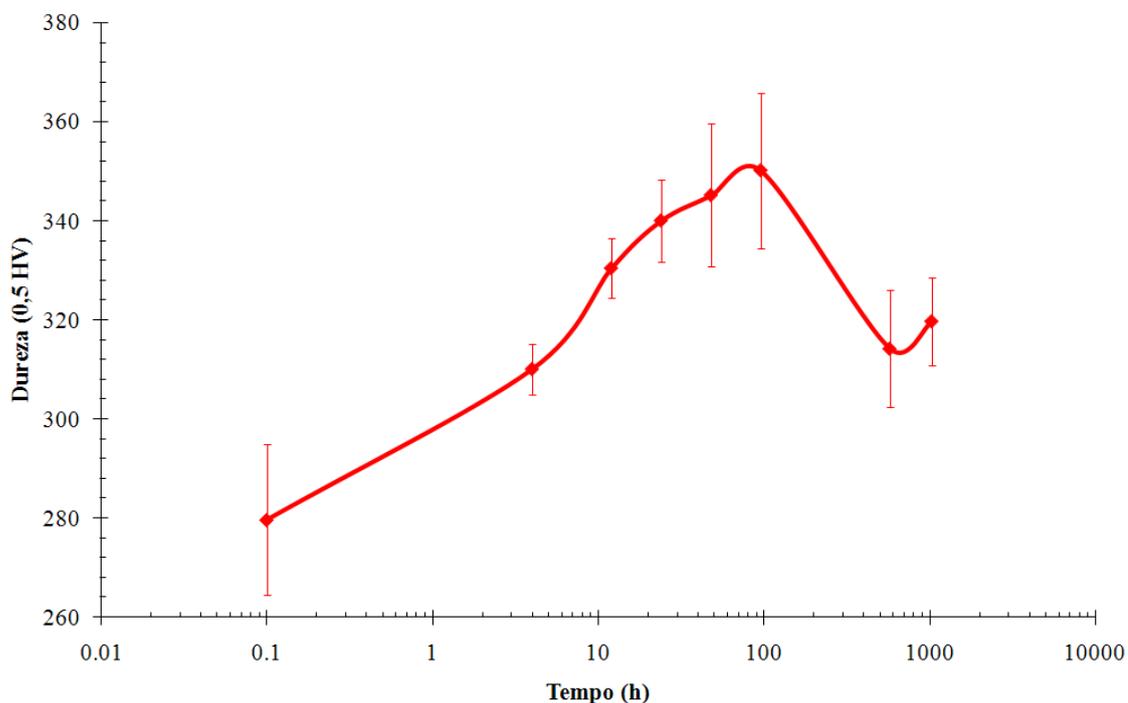


Figura 2.9. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 475°C de um aço inoxidável dúplex UNS S31803.

Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco e Bruno, 2007.

No trabalho desenvolvido por Weng, Chen e Yang (2004), pode-se verificar a influência de diversos tempos de envelhecimento em temperaturas variando entre 400°C e 500°C na dureza do material (Figura 2.10). Analisando-se a Figura 2.10 percebe-se que de todas as temperaturas estudadas, é na temperatura de 475°C que se observa uma elevação maior da dureza em função do tempo de envelhecimento.

A Figura 2.11 apresenta uma comparação entre o comportamento da ferrita e da austenita, separadamente, com relação à variação da microdureza. Observa-se, portanto, que enquanto a ferrita sofre um aumento significativo na microdureza, o mesmo parâmetro para a austenita permanece inalterado. Essa constatação sugere que a fragilização do aço está intimamente relacionada ao endurecimento da ferrita devido ao envelhecimento, que não ocorre apenas a 475°C; a dureza da austenita permanece inalterada durante o envelhecimento nas temperaturas estudadas.

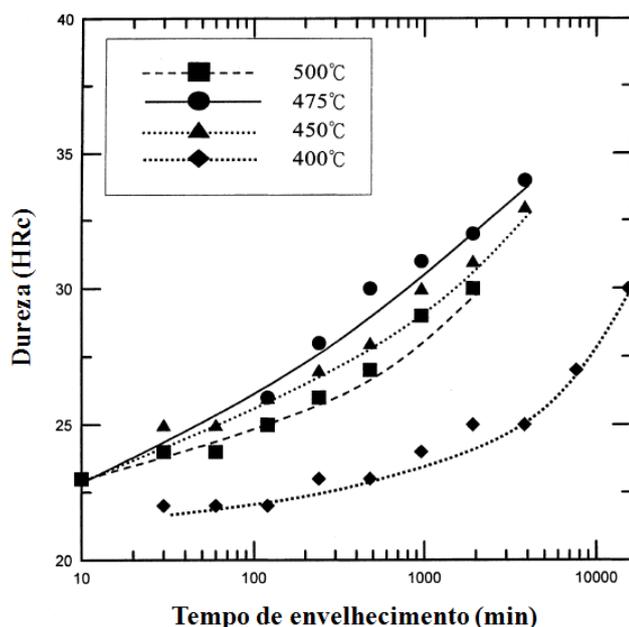


Figura 2.10. Efeito do envelhecimento térmico na dureza Rockwell C do aço inoxidável duplex SAF 2205, envelhecido entre 400°C e 500°C.

Fonte: Autor “adaptado de” Weng; Chen; Yang, 2004, p. 121.

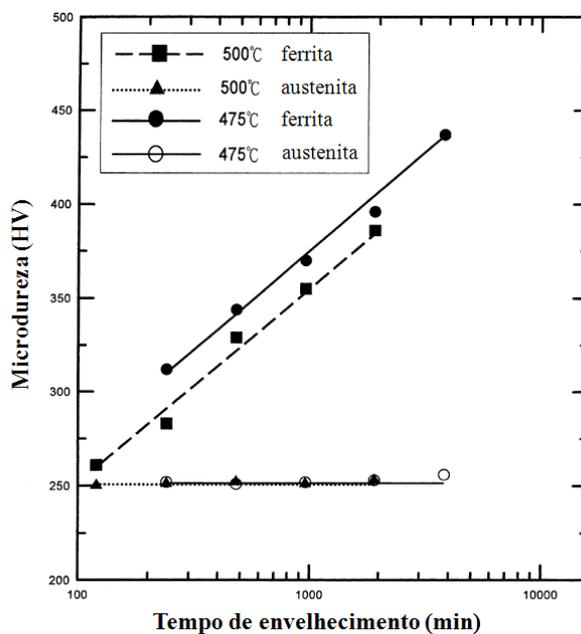


Figura 2.11. Efeito do envelhecimento térmico na microdureza Vickers da ferrita e da austenita, para temperaturas de envelhecimento de 475°C e 500°C.

Fonte: Autor “adaptado de” Weng; Chen; Yang, 2004, p. 122.

Assim, algumas ressalvas podem ser feitas sobre o trabalho desenvolvido por WENG; CHEN; YANG (2004) no qual a partir de análises das características dos precipitados de α' observados através de microscopia eletrônica de transmissão (devido à dimensão desses precipitados) determinou-se que o mecanismo de formação de α' é o de decomposição

espinodal. No entanto, observando-se a Figura 2.12 percebe-se que há a formação de regiões finamente dispersas, que poderiam resultar tanto das flutuações de composição características da decomposição espinodal quanto da formação de núcleos distribuídos homogeneamente na matriz, que seriam característicos de nucleação homogênea, não sendo possível a distinção entre os dois mecanismos. Além disso, a evolução em função do tempo de envelhecimento a 475°C, e em particular a amostra de 64h (Figura 2.12(f)) indica o coalescimento de partículas que pode ocorrer após os dois mecanismos.

Além disso, com relação às propriedades magnéticas, a fase alfa linha é descrita por diversos autores como uma fase paramagnética à temperatura ambiente (TAVARES; SILVA; NETO, 2000; LO; SHEK; LAI, 2009; SAHU et al., 2009), principalmente devido ao fato de esta fase ser rica em Cr e Mo (LO; SHEK; LAI, 2009).

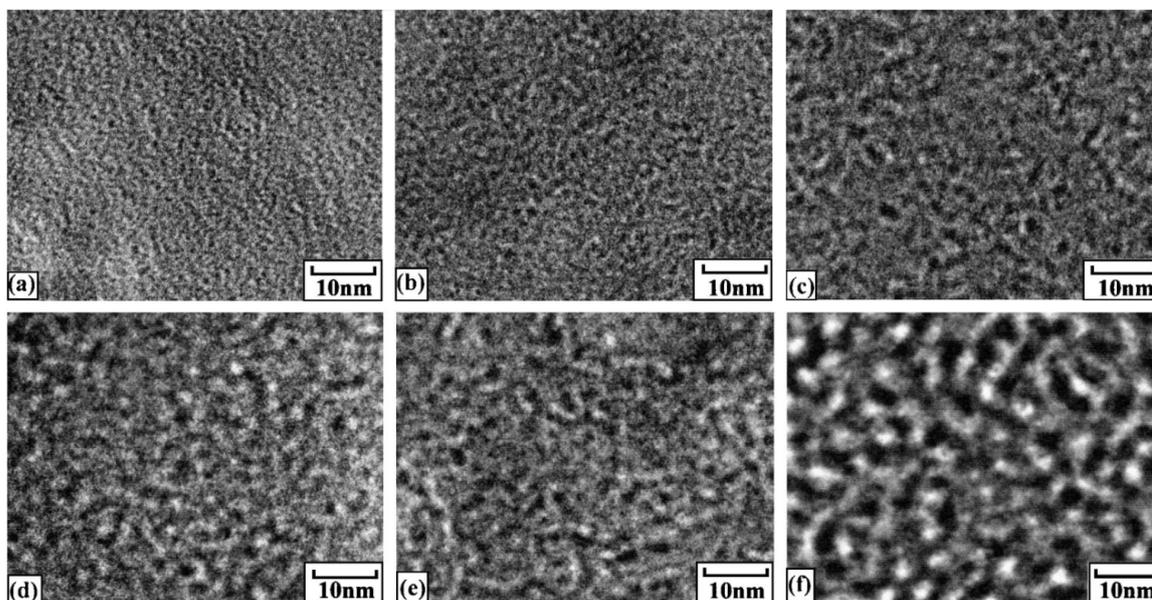


Figura 2.12. Morfologia da microestrutura de um aço inoxidável dúplex 2205 envelhecido a 475°C por diferentes intervalos de tempo: (a) 2h; (b) 4h; (c) 8h; (d) 16h; (e) 32h; (f) 64h. Fonte: WENG; CHEN; YANG, 2004, p. 128.

Além da decomposição da ferrita em α' rica em cromo e α rica em ferro outras transformações microestruturais podem ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex num intervalo de temperaturas de 250°C a 500°C, sendo uma delas a precipitação da fase G (MATEO et al., 1997).

A fase G é definida como um siliceto (LO; SHEK; LAI, 2009) de estrutura cúbica de face centrada (LO; SHEK; LAI, 2009; MATEO et al., 1997), que pode ser formada tanto em aços ferríticos como em aços austeníticos (LO; SHEK; LAI, 2009). As partículas de fase G

precipitam quase uniformemente nos grãos de ferrita, dependendo da composição química do aço (por exemplo, aços que contém Mo mostram uma precipitação mais uniforme do que aços que não contém Mo). No entanto, estas partículas se formam preferencialmente em discordâncias e nas interfaces α/γ (ferrita/austenita). A composição da fase G não depende somente da composição do aço, mas também das condições de envelhecimento (IACOVIELLO; CASARI; GIALANELLA, 2005).

Tratamentos térmicos a 475°C por longos tempos de envelhecimento mostram que a distribuição das partículas é quase homogênea e a densidade de partículas aumenta com o tempo de envelhecimento; já a temperaturas inferiores a 475°C ou em tempos muito curtos de tratamento nesta temperatura a precipitação é menos densa formando partículas que parecem nuclear e crescer nas discordâncias (MATEO et al., 1997).

Uma característica da fase G é que esta adota uma relação de orientação com a matriz ferrítica do tipo “cube-on-cube”, ou seja, existe um paralelismo entre os planos e as direções com mesmos índices cristalográficos. Além disso, as partículas de fase G formadas possuem um tamanho típico entre 20nm e 50nm, dependendo das condições de envelhecimento (MATEO et al., 1997).

Comparando-se a fase G com a matriz adjacente, esta fase é rica em Ni, Mo, Mn e Si. Assim, Mateo et al. (1997), em seu trabalho desenvolvido com um aço inoxidável duplex AISI329, sugere que a formação de fase G deve ocorrer em quatro etapas:

- a) decomposição espinodal da ferrita, com a formação de fase α' , e, conseqüentemente, de interfaces α/α' ;
- b) enriquecimento das interfaces α/α' em Si e Mo, rejeitados pela fase α e em Ni e Mn, rejeitados pela fase α' ;
- c) a interface α/α' deve então atingir uma composição crítica, próxima à composição da fase G;
- d) sob condições favoráveis, há a precipitação do composto intermetálico (fase G).

Segundo Mateo et al. (1997), a formação da fase G depende de um tempo de incubação, que deve corresponder ao tempo necessário para que seja atingida a composição crítica, atribuída à necessidade da presença de átomos de silício para a formação da referida fase e à baixa taxa de difusão deste elemento na matriz ferrítica.

Considerando as etapas sugeridas para a formação da fase G descritas por Mateo et al. (1997), o fato deste autor ter realizado tratamentos térmicos de até 20000h e ter mostrado

evidências da presença de fase G numa liga contendo 0,77% em massa de Si com 4000h de tratamento a 475°C, pode-se concluir que numa liga contendo 0,35% em massa de Si (material em estudo) em tratamentos de até 360h a 475°C a chance de ocorrer a precipitação desta fase é bastante remota. Assim, em envelhecimentos realizados até 360h (como os máximos do presente trabalho) pode-se supor que a principal transformação de fase no material em estudo nesta dissertação é a formação de α' a partir da ferrita original.

2.2 Fase sigma

A fase sigma (σ) é uma fase intermetálica, paramagnética à temperatura ambiente (LO; SHEK; LAI, 2009) e de estrutura tetragonal, contendo 32 átomos por célula unitária (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Sua precipitação em aços inoxidáveis pode ocorrer em fases austeníticas, ferríticas e ferrítico-austeníticas com estrutura do tipo dúplex (TOTTEN, 2006). Assim, com a formação de fase σ , que ocorre geralmente nas proximidades dos contornos de grão, há uma deterioração das propriedades mecânicas, particularmente da resistência ao impacto, devido à fragilidade da fase σ (HALL; ALGIE, 1966).

A formação de fase σ ocorre em aços suscetíveis a tal formação em temperaturas de aproximadamente 650 a 900°C, como pode ser observado no diagrama TTP da Figura 2.13 (HALL; ALGIE, 1966). Observando-se a Figura 2.13, espera-se, porém, que em amostras envelhecidas por longos tempos (acima de 30h) ocorra a precipitação de fase σ em temperaturas inferiores a 650°C.

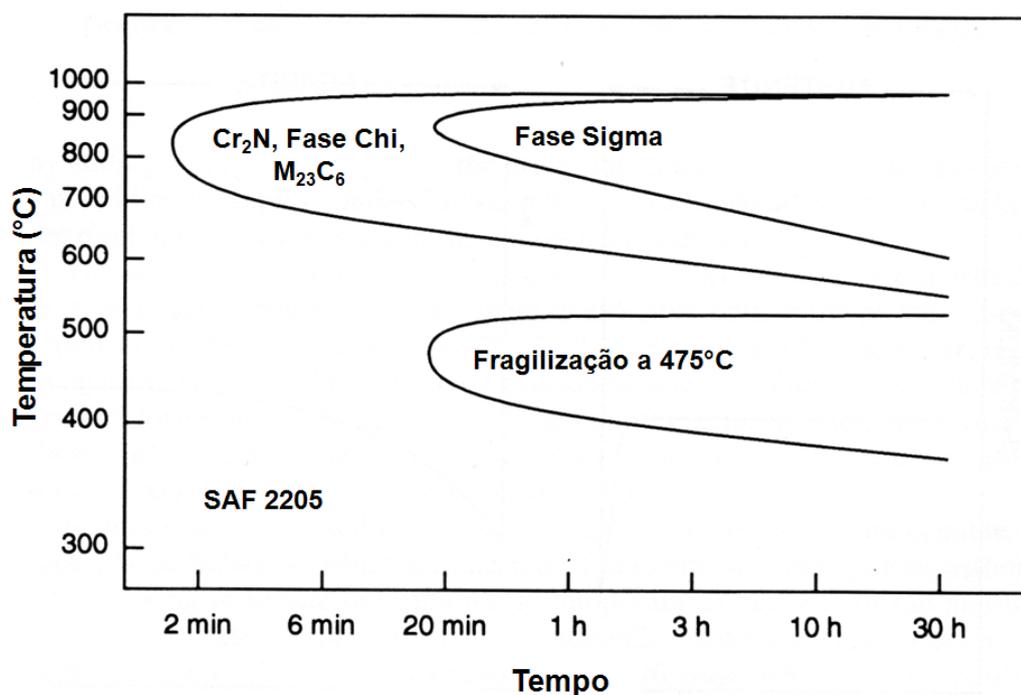


Figura 2.13. Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) do aço inoxidável dúplex SAF 2205. Fonte: Autor “adaptado de” Sedriks, 1996, p. 52.

Segundo Brandi e Padilha (1990), a origem da fase sigma pode ocorrer através de quatro mecanismos distintos:

- a) precipitação comum (contínua), onde $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_{empobrecida \text{ em Cr e Mo}}$;
- b) precipitação descontínua, onde $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_{empobrecida \text{ em Cr e Mo}}$;
- c) eutetóide lamelar, onde $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$;
- d) eutetóide divorciado, onde $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$;

As reações descritas nas alíneas *a* e *d* levam à formação de microestruturas de morfologia maciça, enquanto as descritas em *b* e *c* têm como produto microestruturas do tipo lamelar (BRANDI; PADILHA, 1990).

Segundo trabalho desenvolvido por Magnabosco (2005), o envelhecimento do aço UNS S31803 entre as temperaturas de 700°C e 900°C por até 0,1h leva à formação de fase sigma nas interfaces ferrita/ferrita ou ferrita/austenita pelo mecanismo de decomposição eutetóide, levando ao consumo da ferrita presente e a geração de austenita secundária. Já tratamentos realizados nessas temperaturas por tempos superiores a 0,1h levam à formação de fase sigma pelo consumo tanto da ferrita quanto da austenita presentes aliados ainda à decomposição eutetóide da ferrita (MAGNABOSCO, 2005).

Assim, em aços de estrutura do tipo dúplex, a fase σ geralmente é formada nas interfaces entre ferrita e austenita, com crescimento na direção dos grãos de ferrita, já que a ferrita apresenta composição mais próxima da composição da fase σ , além de a difusão na ferrita ser muito mais rápida do que na austenita (BRANDI; PADILHA, 1990).

Em geral, os elementos estabilizantes da ferrita como molibdênio favorecem a formação da fase σ . Além disso, estruturas contendo grãos refinados também acentuam a formação de fase sigma, já que esta fase se forma mais facilmente em regiões de elevada energia como contornos de grão e interfaces (BADJI et al., 2008).

Além disso, o diagrama TTP da fase sigma para o aço inoxidável dúplex UNS S31803 (Figura 2.14) obtido por Magnabosco (2005), indica que a maior cinética de precipitação da fase sigma ocorre a 850°C. Observando-se atentamente a Figura 2.14 verifica-se ainda que a configuração do tipo “curva em C” pode ser um indicativo de que em temperaturas inferiores a 700°C deve haver a precipitação de fase sigma em tempos de envelhecimento mais longos.

Este indicativo de formação de fase sigma em temperaturas inferiores a 700°C pode ser comprovado através dos resultados obtidos por Borba e Magnabosco (2008), onde nos envelhecimentos realizados em amostras de aço UNS S31803 em temperaturas de 600°C e 650°C houve a formação de fase sigma, fortemente evidenciada após 96h de envelhecimento.

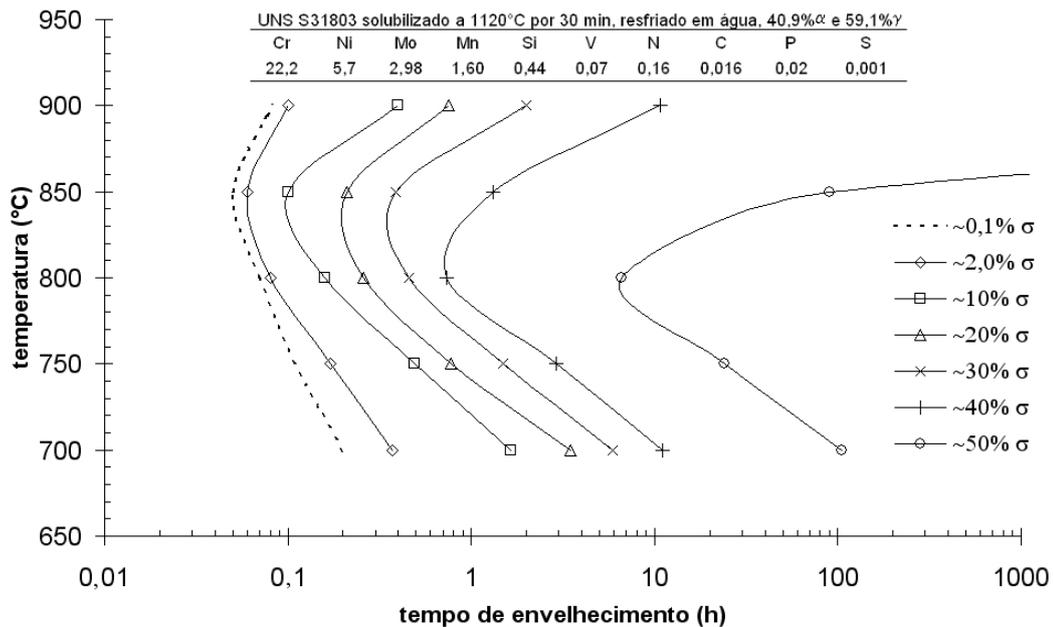


Figura 2.14. Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) da fase sigma para o aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205).

Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco, 2005.

Dependendo da temperatura de precipitação diferentes morfologias podem ser formadas durante a precipitação de fase sigma, como mostra a Figura 2.15 (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Em temperaturas mais baixas de tratamento térmico (750°C) a morfologia de precipitação da fase sigma forma estruturas do tipo coral, como mostra a Figura 2.15(c), o que está relacionado com a formação de um elevado número de núcleos no início da precipitação dependentes de difusão em curtas distâncias (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). A morfologia da fase sigma precipitada em elevadas temperaturas, como a 950°C, é do tipo maciça (Figura 2.15 (a)), com partículas maiores, que resulta de uma menor quantidade de núcleos formados e da elevada taxa de difusão (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Já em temperaturas intermediárias como a de 850°C, a estrutura formada apresenta características transitórias entre as morfologias do tipo coral e maciça, como pode ser observado na Figura 2.15(b) (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

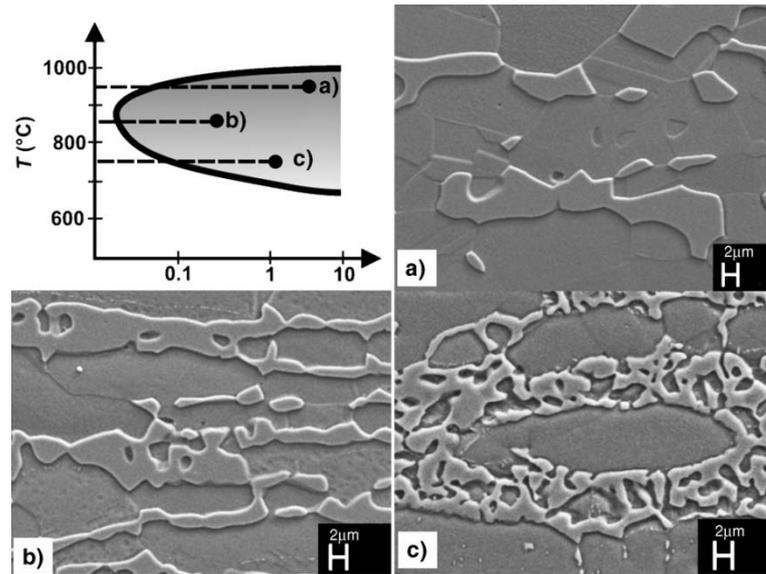


Figura 2.15. Morfologia de precipitação da fase sigma em relação às diferentes temperaturas de tratamento térmico; (a) 950°C, (b) 850°C e (c) 750°C.

Fonte: Autor “adaptado de” Pohl, Storz, Glogowski, 2007, p. 68.

2.3 Corrosão por pite em aços inoxidáveis dúplex envelhecidos

2.3.1 Introdução

Segundo Sedriks (1996), a realização tratamento térmico durante 4h em um aço inoxidável dúplex de composição Fe-26Cr-5,5Ni-1,5Mo-0,2N, na região de temperaturas em que se espera a formação de fase α' , não demonstra redução significativa no potencial de pite, como mostra a Figura 2.16, possivelmente devido ao tempo insuficiente de tratamento térmico para que ocorra a formação de alfa linha. Entretanto, a Figura 2.16 mostra que a presença de fase sigma reduz de forma drástica o potencial de pite já após 4h de envelhecimento. Deste modo, torna-se fundamental entender a influência das transformações de fase, decorrentes do envelhecimento, na resistência à corrosão dos materiais.

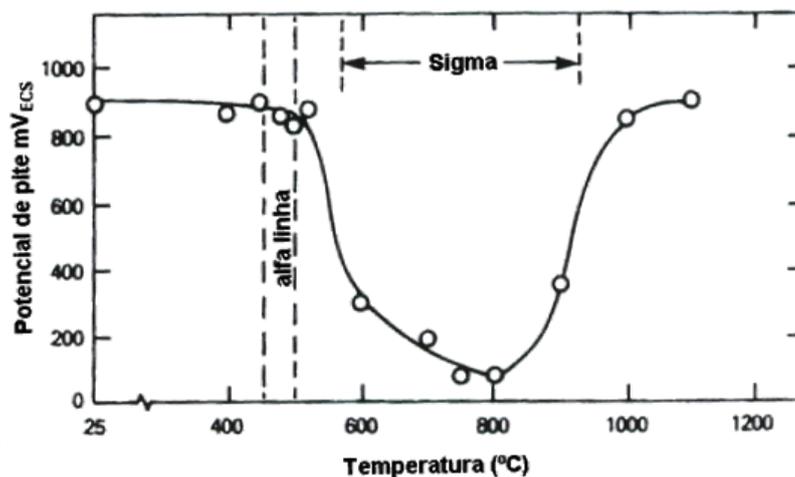


Figura 2.16. Efeito da temperatura de tratamento térmico durante 4 horas no potencial de pite de um aço inoxidável dúplex Fe-26Cr-5,5Ni-1,5Mo-0,2N em solução aerada 0,6M NaCl + 0,1M NaHCO₃ a 25°C.

Fonte: Autor "adaptado de" Sedriks, 1996, p. 143.

2.3.2 Influência da fase alfa linha

Alguns estudos demonstram que a redução do potencial de pite em aços inoxidáveis ferríticos requer centenas de horas de tratamento térmico a 475°C, como pode ser observado na Tabela 2.1 (SEDRICKS, 1996).

Tabela 2.1. Efeito da presença de fase alfa linha no potencial de pite de um aço inoxidável ferrítico 19%Cr-2%Mo em solução 1M NaCl a 25°C.

Tratamento Térmico	475°C / 240h	475°C / 2400h
Potencial de Pite (mV_{ECS})	278	153

Fonte: SEDRIKS, 1996.

Ura, Padilha e Alonso (1994) desenvolveram um trabalho onde foi avaliada a influência da presença da fase α' na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex UR35N, UR45N, UR50, AV2205 e 3RE60 após envelhecimento a 475°C por 100h. Constatou-se que a presença de fase α' reduziu a resistência à nucleação de pites em todos os aços estudados, sendo que houve uma redução mais significativa do potencial de pite (E_p) nos aços UR35N e 3RE60 provavelmente devido às diferenças composição química desses aços com relação aos demais (o aço UR35N praticamente não contém Mo, enquanto o 3RE60 apresenta menores teores de Cr e Ni).

Em um estudo de micro-polarização potenciodinâmica anódica em solução tampão de acetato, realizado por Park, Kwon e Lohrengel (2004) em um aço inoxidável dúplex Fe-25Cr-7Ni-1,5Mo-1,2Mn-0,62Si-0,26N, observou-se claramente a influência da formação da fase α' na resistência à corrosão do material. As curvas de polarização da ferrita e da austenita na condição solubilizada juntamente com a curva da região onde houve formação de fase α' para a amostra envelhecida a 475°C por 300h encontram-se na Figura 2.17; nesta, mostra-se a presença de um pico de corrente anódica para a região onde há a presença de fase α' além do fato deste pico estar num potencial inferior e numa densidade de corrente superior se comparado aos potenciais e às densidades de corrente dos picos das fases ferrita e austenita na condição solubilizada. Além disso, o fato de o potencial de corrosão da região onde a fase α' está presente ser inferior aos das fases ferrita e austenita confirma que esta é uma região eletroquimicamente ativa e, portanto, suscetível à dissolução (PARK; KWON; LOHRENGEL, 2004).

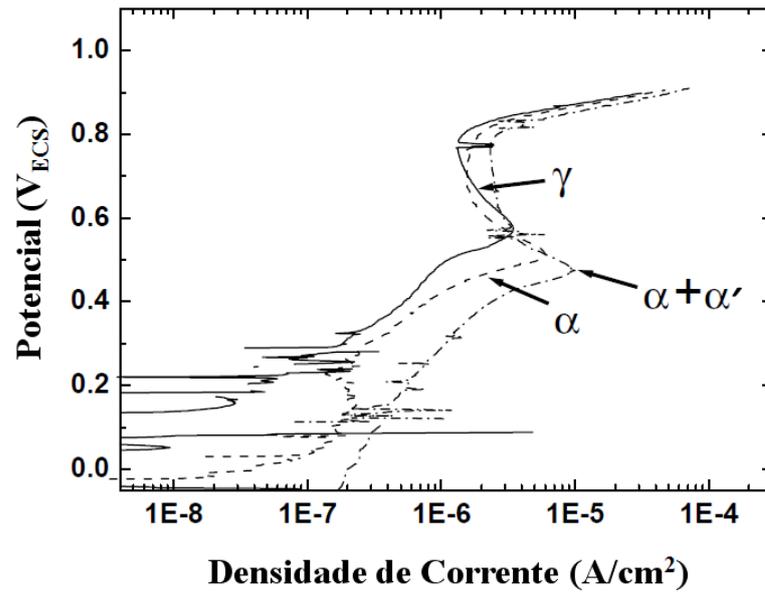


Figura 2.17. Curva de polarização em solução tampão de acetato para a região onde houve a formação de fase alfa linha numa amostra envelhecida a 475°C por 300h. Para efeito de comparação estão presentes também as curvas para as fases ferrita e austenita na condição solubilizada.

Fonte: Autor “adaptado de” Park, Kwon e Lohrengel, 2004, p. 183.

Algumas evidências da redução do teor de cromo presente em solução sólida na ferrita foram apresentadas por Magnabosco e Bruno (2007) em um estudo do aço inoxidável dúplex UNS S31803. Primeiramente, como pode ser observado na Figura 2.18, a curva de polarização potenciodinâmica em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 12h apresenta um aumento da densidade de corrente no trecho passivo que pode ser devido à redução do poder protetor da película passiva. Além disso, a incapacidade de repassivação dos pites formados durante a polarização também pode ser tomada como indício do empobrecimento de cromo sofrido pela matriz ferrítica.

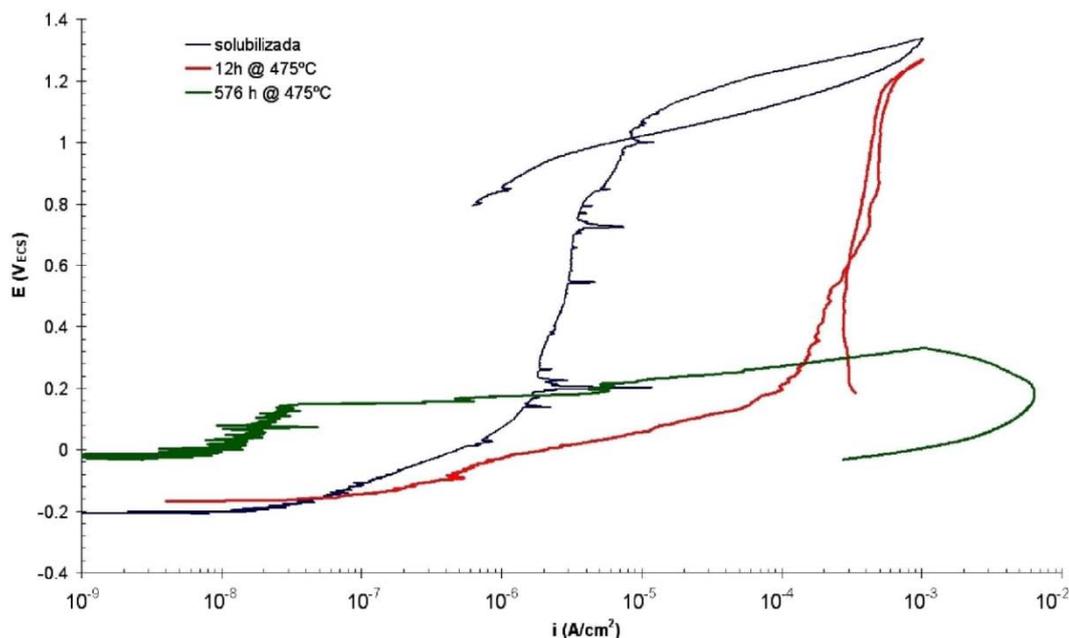


Figura 2.18. Curvas de polarização potenciodinâmica típicas em solução 0,6M de cloreto de sódio (NaCl) para as amostras solubilizada e envelhecidas por 12h e 576h a 475°C do aço inoxidável dúplex UNS S31803.

Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco e Bruno, 2007.

Ainda no trabalho de Magnabosco e Bruno (2007) verificou-se que a influência da precipitação da fase α' no potencial de pite do aço UNS S31803 envelhecido a 475°C passa a ser considerável somente a partir de 12h de envelhecimento, sendo que o potencial de pite é reduzido drasticamente até cerca de 96h de tratamento térmico e mantido praticamente constante até cerca de 1032h, como mostra a Figura 2.19. Isso pode ser um indício de que o máximo empobrecimento da ferrita em cromo é atingido após 96h de envelhecimento, fazendo com que a película passiva sobre a ferrita apresente o menor poder protetivo o que facilita a sua quebra, a nucleação de pites e posterior crescimento dos mesmos e dissolução da ferrita (MAGNABOSCO; BRUNO, 2007).

Magnabosco et al. (2004) em um trabalho com amostras solubilizadas do aço inoxidável dúplex UNS S31803 observou que após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl ficou evidente a corrosão por pite com formação de uma área catódica ao redor do pite formado, caracterizada pelo escurecimento desta região, como mostra a Figura 2.20(a). Além disso, o início da corrosão por pite ocorre nos contornos de grão da ferrita e prossegue como corrosão seletiva desta fase o que foi confirmado através de análise de energia dispersiva (EDS) da região destacada na Figura 2.20(b).

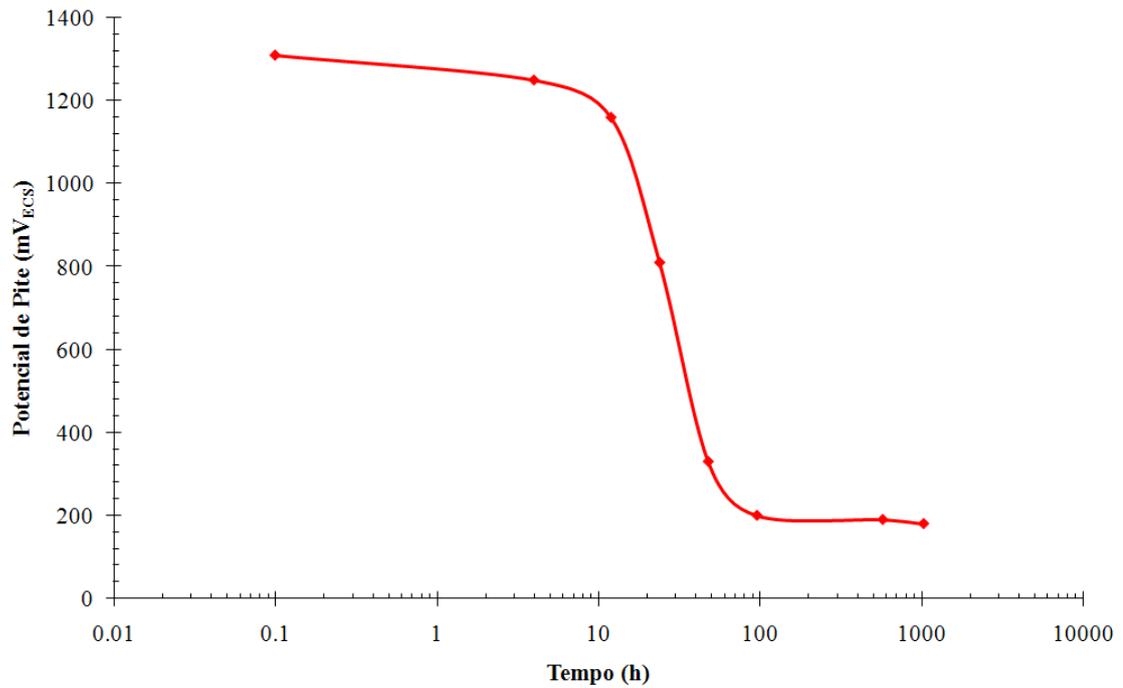


Figura 2.19. Potencial de pite em solução 0,6M de cloreto de sódio (NaCl) em função do tempo de envelhecimento a 475°C para o aço inoxidável dúplex UNS S31803. O tempo de 0,1h representa as amostras solubilizadas.

Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco e Bruno, 2007.

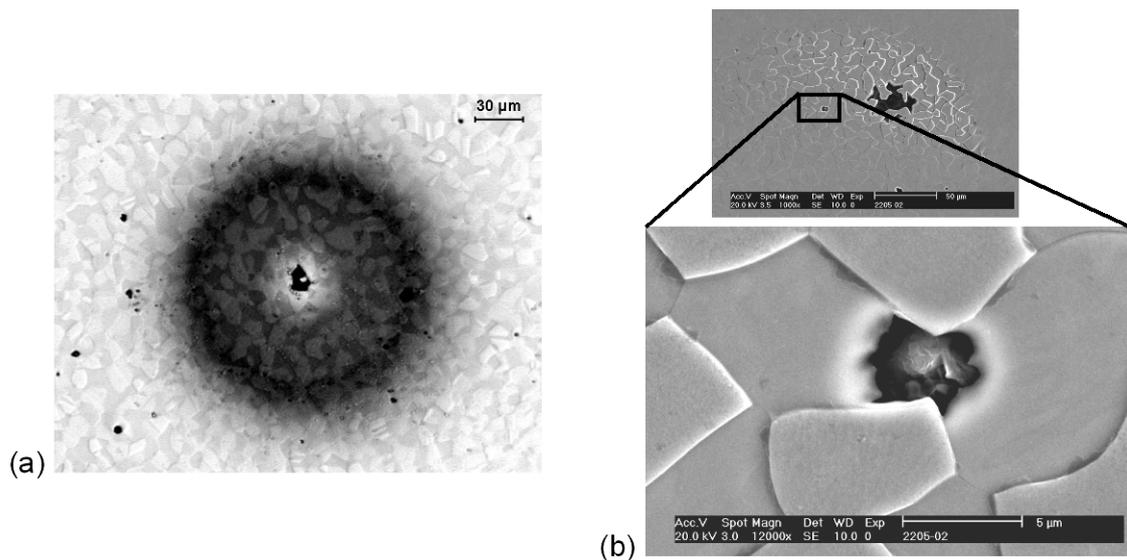


Figura 2.20. Superfície do aço UNS S31803 (SAF 2205) após polarização cíclica em solução naturalmente aerada 0,6 M NaCl, com reversão da polarização em 10^{-3} A/cm²: (a) microscopia óptica; (b) microscopia eletrônica de varredura. Por análise de EDS constata-se que a fase preferencialmente atacada é a ferrita.

Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco et al., 2004.

Já no estudo realizado por Park e Kwon (2002) observou-se que há diferenças nas morfologias de dissolução da ferrita para uma liga Fe-25Cr-7Ni-3,12Mo-0,25N imersa por 1h numa solução 1M HCl a 30°C. Considerando-se amostras envelhecidas a 475°C por 300h, as regiões correspondentes à ferrita corroeram de forma uniforme enquanto que para a mesma liga na condição solubilizada a maior parte da dissolução ocorreu nos contornos de grão ferrita/austenita.

Este fenômeno pode ser explicado através do comportamento galvânico das fases ferrita e austenita nos aços inoxidáveis dúplex. Geralmente considera-se a ferrita mais ativa do que a austenita nos aços inoxidáveis dúplex, atribuído à presença de nitrogênio na austenita, ocorrendo, assim, a dissolução preferencial da ferrita quando exposta a uma solução ácida juntamente com a proteção galvânica que a ferrita garante à austenita.

Assim, são formadas células galvânicas nos contornos de grão ferrita-austenita em amostras na condição solubilizada, como pode ser observado na Figura 2.21(a) (PARK; KWON, 2002). Já nas amostras envelhecidas, devido à formação da fase α' , são formadas micro-células galvânicas da ordem de alguns nanômetros entre a fase α' e a matriz ferrítica empobrecida de cromo, o que leva à corrosão uniforme da ferrita, como mostra a Figura 2.21(b) (PARK; KWON, 2002). Desta forma pode-se dizer que no caso da amostra solubilizada a ferrita é o ânodo com relação à austenita, o que já foi evidenciado no trabalho de Magnabosco et al. (2004), enquanto que nas amostras envelhecidas a região correspondente à ferrita continua se comportando como ânodo se comparada à austenita; porém, dentro do grão de ferrita a matriz ferrítica empobrecida de cromo deve se comportar como ânodo com relação à fase α' formada.

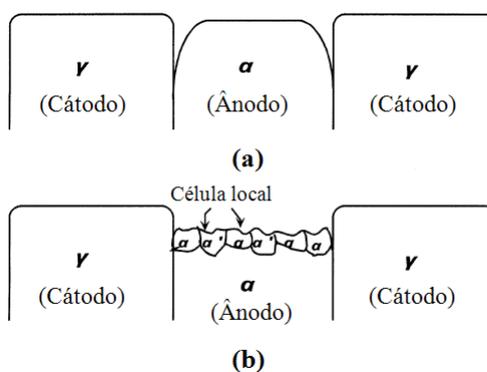


Figura 2.21. Comportamento esquemático de corrosão galvânica: (a) amostra solubilizada; (b) amostra envelhecida.

Fonte: Autor “adaptado de” Park e Kwon, 2002, p. 2828.

2.3.3 Influência da fase sigma na resistência à corrosão

A presença de fase sigma (rica em cromo e molibdênio se comparada à matriz da liga) promove a redução do potencial de pite, provavelmente devido ao ataque direto à matriz da liga imediatamente nas adjacências da fase sigma formada, já que nesta região é esperado que haja empobrecimento de cromo (SEDRIKS, 1986).

A formação de fase sigma através do mecanismo de decomposição eutetóide é acompanhada pela formação de austenita secundária (γ_2) que é uma fase empobrecida de cromo e molibdênio (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Assim, pode-se considerar a austenita secundária como o ponto menos resistente à corrosão de um material que tenha sofrido este tipo de precipitação (PERREN et al., 2001).

De modo a verificar as características eletroquímicas individuais da ferrita, da austenita e de fases secundárias em um aço inoxidável dúplex Fe-25Cr-7Ni-1,5Mo-1,2Mn-0,62Si-0,26N, Park, Kwon e Lohrengel (2004) desenvolveram um estudo de micro-polarização potenciostática anódica em solução tampão de acetato. A observação da curva de polarização para a amostra envelhecida a 850°C por 10h (Figura 2.22) mostra a existência de dois picos de corrente anódica que podem estar relacionados com a dissolução ativa de γ_2 e σ , respectivamente. Assim, como o pico de densidade de corrente anódica atribuído à fase γ_2 encontra-se num potencial inferior e numa densidade de corrente superior se comparado aos potenciais e às densidades de corrente dos picos das fases ferrita, austenita (ambas na condição solubilizada) e σ pode-se afirmar que esta região é eletroquimicamente ativa e portanto sensível a dissolução ativa.

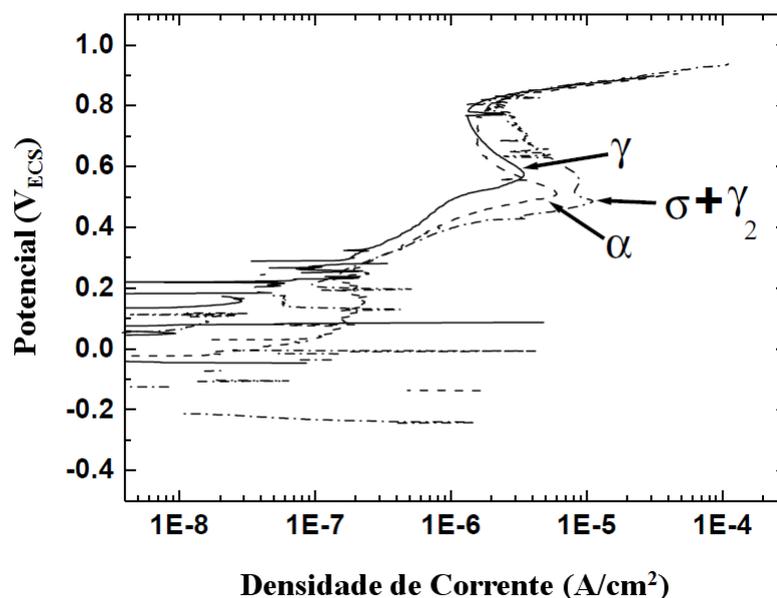


Figura 2.22. Curva de polarização em solução tampão de acetato para a região onde coexistem as fases σ e γ_2 em uma liga envelhecida a 850°C durante 10h. Para efeito de comparação estão presentes também as curvas para as fases ferrita e austenita na condição solubilizada.

Fonte: Autor “adaptado de” Park, Kwon e Lohrengel, 2004, p. 183.

Kobayashi e Wolyneec (1999), em um trabalho onde foi avaliada a influência da precipitação de fase σ na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex AV2205, UR45N, UR50 e 3RE60, observaram uma queda bastante pronunciada do potencial de pite dos materiais avaliados após a realização de envelhecimento a 850°C , como mostra a Figura 2.23. Além disso, ainda neste trabalho de Kobayashi e Wolyneec (1999), verificou-se que a morfologia da corrosão apresentada pelos materiais em estudo não é típica de corrosão por pite e sim representativa da corrosão seletiva de uma fase menos resistente à corrosão determinada pela composição química desta fase.

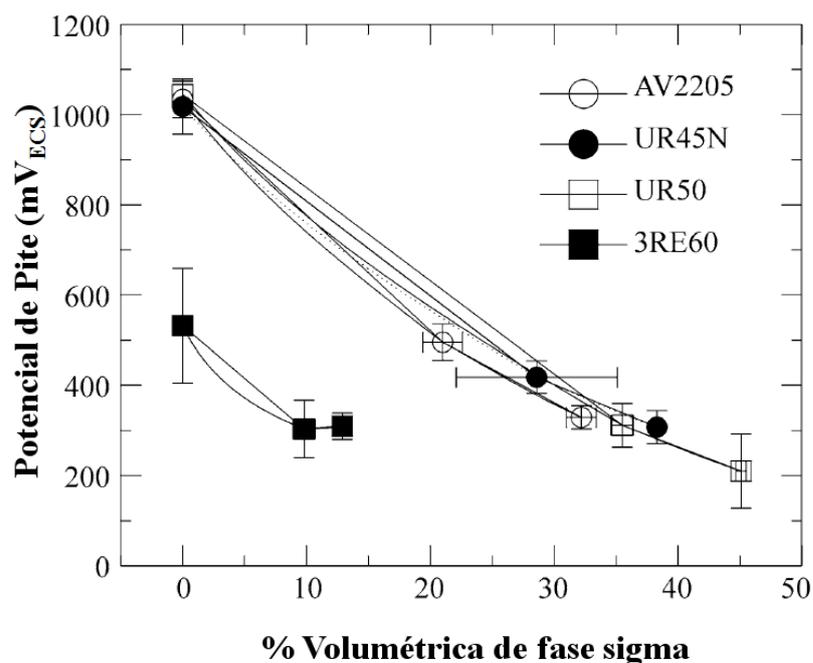


Figura 2.23. Variação do potencial de pite em função da porcentagem volumétrica de fase sigma.
Fonte: Autor “adaptado de” Kobayashi e Wolyneç, 1999, p. 244.

Já Magnabosco e Alonso-Falleiros (2002) em um trabalho com o aço inoxidável dúplex UNS S31803 verificaram que a presença de fase σ em amostras envelhecidas a 850°C reduz o potencial de pite deste material em solução 3,5% NaCl sendo que o potencial de corrosão (E^*) praticamente não é afetado, como mostra a Figura 2.24. Além disso, observou-se que a corrosão por pite aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido a 850°C ocorre como um processo de corrosão seletiva de fases ou regiões empobrecidas de cromo e molibdênio, sendo que a morfologia dos pites formados após ensaios de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl é bastante semelhante à da microestrutura do material, além dos pites serem formados preferencialmente nas interfaces entre a fase sigma e a matriz metálica, como pode ser verificado na Figura 2.25 (MAGNABOSCO; ALONSO-FALLEIROS, 2003), o que reafirma os resultados encontrados por Kobayashi e Wolyneç (1999).

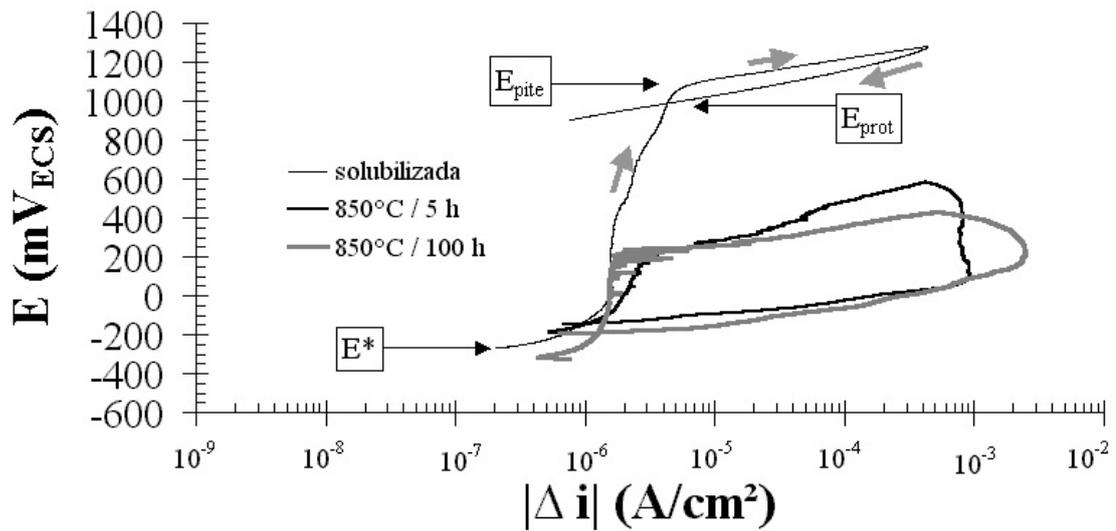


Figura 2.24. Curvas de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl para o aço inoxidável dúplex UNS S31803 em diferentes condições de tratamento térmico. Para a amostra solubilizada estão indicados os potenciais de corrosão (E^*), de pite (E_{pite}) e de proteção (E_{prot}), além do sentido de polarização.

Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco e Alonso-Falleiros, 2002.

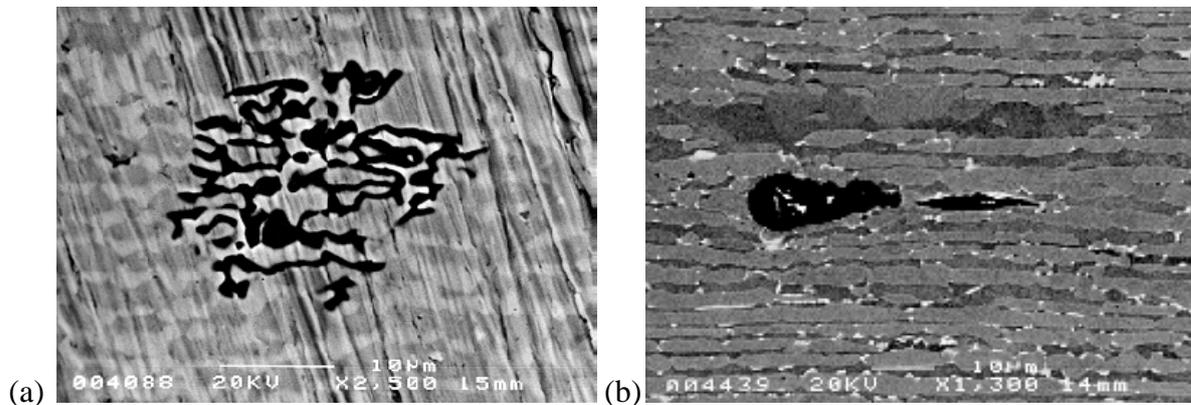


Figura 2.25. Superfície de amostras após ensaio de polarização cíclica de amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos: (a) sobre superfície lixada, indicando a presença de pites nas interfaces entre fase sigma (clara) e a matriz metálica, (b) sobre superfície polida, indicando a nucleação de pites nas interfaces entre fase sigma (clara) e a matriz metálica, composta por ferrita (escura) e austenita (cinza).

Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco e Alonso-Falleiros, 2003.

Além disso, em outro trabalho de Magnabosco e Alonso-Falleiros (2005a), onde foi avaliada a influência da microestrutura na morfologia de pites para o aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido a 850°C, verificou-se que as regiões empobrecidas em Cr e Mo (nas adjacências da fase sigma) para tempos de envelhecimento de até 10 minutos são preferencialmente formadas pela ferrita secundária enquanto que para tempos superiores a 30 minutos de envelhecimento essas regiões são compreendidas pela austenita secundária. Assim, o crescimento de pites no aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido a 850°C

ocorre como corrosão seletiva da matriz metálica adjacente à fase sigma (composta pela ferrita e austenita secundárias) devido à baixa resistência à corrosão dessa região.

Já em outro trabalho de Magnabosco e Alonso-Falleiros (2005b), onde foi avaliada a influência da presença de fase sigma na resistência à corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 em solução 0,5M H₂SO₄, os autores indicam que uma razão para a ocorrência de um aumento na densidade de corrente na região transpassiva durante o ensaio de polarização é a influência da reação de evolução de oxigênio, mostrada na Equação (2.7). Essa reação gera bolhas de oxigênio na superfície do material, facilitando a quebra da película passiva nesta região (MAGNABOSCO; ALONSO-FALLEIROS, 2005a), o que promoveria a nucleação de pites na interface tripla metal-solução-gás (MAGNABOSCO et al.,2004).



Desta forma, através da Equação (2.8) (MAGNABOSCO; ALONSO-FALLEIROS, 2005b), pode-se verificar que o potencial de equilíbrio para a reação de evolução de oxigênio numa solução 0,6M NaCl(solução utilizada no desenvolvimento desta dissertação), cujo pH é 6,5, é de 843mV_H (601 mV_{ECS}).

$$E_0 = 1228 - 59,1 \cdot \text{pH} \text{ (mV}_H\text{)} \quad (2.8)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material em estudo

O aço UNS S31803 em estudo foi adquirido sob a forma de chapa de 3mm de espessura, laminada a 1100°C e resfriada por jato de ar e água forçado. A composição química do material segue apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição química (% massa) do aço UNS S31803 em estudo.

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Co	P	S	Nb	Fe
% em massa	22,48	5,74	3,20	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	0,07	0,019	0,001	0,006	Balanço

3.2 Tratamentos térmicos

O material como recebido passou inicialmente por tratamento térmico de solubilização a 1175°C, seguido de resfriamento em água, de modo a garantir homogeneidade entre as fases ferrita e austenita presentes. Em seguida, foram preparadas sete séries de amostras através de tratamento térmico de envelhecimento isotérmico em temperaturas de 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 475°C, 500°C, 550°C, 600°C e 650°C, por tempos variando de 20 minutos a 360h, seguido de resfriamento em água. Os tratamentos foram realizados em forno tubular (com variação máxima de temperatura de 2°C), sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N₂) de modo a evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos.

3.3 Preparação dos corpos-de-prova

As amostras de material solubilizado e as sete séries de amostras envelhecidas tiveram acabamento conferido com lixa de granulometria 80 *mesh* para remoção total do óxido

formado, evitando a interferência de possíveis resíduos de óxido ferromagnético nas medidas magnéticas. Em seguida as amostras foram embutidas em resina fenólica de cura a quente, gerando corpos-de-prova metalográficos para a realização da caracterização microestrutural e dos ensaios eletroquímicos. A superfície de observação corresponde à direção longitudinal com relação ao sentido de laminação, sendo que a área exposta varia entre $0,4 \text{ cm}^2$ e $0,6 \text{ cm}^2$.

Para posterior realização da caracterização microestrutural e dos ensaios eletroquímicos, inicialmente os corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento até 600 *mesh* seguido de polimento utilizando-se pasta de diamante com granulometrias de $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$, além de álcool etílico como lubrificante em todas as etapas de polimento. Esta etapa foi realizada em equipamento de polimento semi-automático do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM-FEI).

3.4 Caracterização microestrutural

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 1 g de metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, foram adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque foi então conduzido durante até dois minutos de imersão. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar frio e comprimido. De forma a verificar a presença de fases ricas em cromo foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de ácido oxálico, a 6 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Além disso, com o intuito de identificar a possível presença de fase sigma no extremo superior de temperaturas estudado, utilizou-se ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Todas as amostras preparadas metalograficamente, e após os ensaios eletroquímicos que serão descritos a seguir, serão observadas no microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI.

Como não há a possibilidade de identificação direta da formação de fase α' por microscopia óptica, foi empregado como método de avaliação indireta das transformações de fase nas amostras a microdureza *Vickers*, sendo realizadas 20 medições por amostra utilizando-se carga de 0,5kgf, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI.

Já a avaliação da porcentagem de ferrita presente nas amostras foi realizada com auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com auxílio de padrões, com limite de detecção 0,1% de ferrita. Em cada amostra foram realizadas 20 medições.

3.5 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos de polarização cíclica foram realizados em solução 0,6M (3,5% em massa) de cloreto de sódio (NaCl), preparada a partir de reagente padrão analítico e água destilada e deionizada na condição naturalmente aerada, trocando-se a solução a cada cinco ensaios de modo a prevenir contaminações. A polarização cíclica das amostras foi conduzida com auxílio do potenciostato AUTOLAB20 do Centro de Laboratórios Químicos da FEI (CLQ-FEI), sendo que como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e como contra-eletrodo uma barra de platina com área exposta de pelo menos três vezes a área do eletrodo de trabalho. Como eletrodo de trabalho foram utilizadas as amostras polidas com pasta de diamante até a granulometria de 1 μ m, de modo a apresentarem acabamento adequado a observação posterior aos ensaios. Depois de polidas as amostras foram lavadas em água destilada e deionizada e secas com álcool etílico seguido de jato de ar quente. Em seguida, as amostras permaneceram em imersão na solução 0,6M NaCl, naturalmente aerada, durante 5 minutos para então ser iniciado o ensaio de polarização cíclica, que foi conduzido a partir do potencial de circuito aberto e com velocidade de varredura de 1mV/s. O sentido de varredura foi revertido quando a densidade de corrente anódica atingiu 10^{-3} A/cm², encerrando-se o ensaio quando foi atingido o potencial de circuito aberto inicialmente medido. Após a polarização os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secos com álcool etílico e jato de ar quente, de modo a serem posteriormente observados por microscopia óptica. Os ensaios foram repetidos 2 vezes para cada amostra sendo a temperatura mantida em 22(\pm 2)°C.

4 RESULTADOS PRELIMINARES

4.1 Caracterização Microestrutural

4.1.1 Microscopia óptica

Após a preparação dos corpos-de-prova metalográficos e ataque com reagente de Behara modificado foram observadas as microestruturas que estão representadas pela Figura 4.1. Na Figura 4.1(a) pode ser observada a microestrutura da amostra solubilizada, onde estão presentes somente as fases ferrita (escura) e austenita (cinza). Já na amostra envelhecida por 1h a 475°C, apresentada na Figura 4.1(b), também pode ser observada somente a distinção entre duas fases principais (ferrita e austenita) apesar da provável presença da fase α' . Entretanto, as amostras envelhecidas por 96h e 360h a 475°C apresentaram características distintas das amostras envelhecidas por menos tempo a 475°C quando atacadas com reagente de Behara modificado. Assim, pode ser verificado nas Figuras 4.1(c) e 4.1(d) que há a distinção entre a ferrita (escura) e a austenita (cinza), além de dentro do grão de ferrita e nos contornos de grão de ferrita haver regiões mais escuras que podem ser regiões com modificação microestrutural, podendo indicar a presença de fase α' que é rica em cromo.

De modo a comparar as características das amostras envelhecidas por 12h ou mais a 475°C com a amostra solubilizada foi realizado ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% a 6 Vcc de diferença de potencial durante um minuto, como mostra a Figura 4.2. Observando-se a Figura 4.2 percebe-se que há uma diferença nítida de comportamento das amostras envelhecidas para a amostra solubilizada frente ao ataque de ácido oxálico, já que para um mesmo tempo de ataque as amostras envelhecidas apresentaram regiões mais escuras onde houve uma maior remoção de material durante o ataque. Essas regiões, compostas por contornos de grão ferrita-ferrita e por regiões dispersas internamente no grão de ferrita, devem ser regiões mais ricas em cromo, já que o ataque eletrolítico de ácido oxálico ataca preferencialmente regiões com maiores teores de cromo.

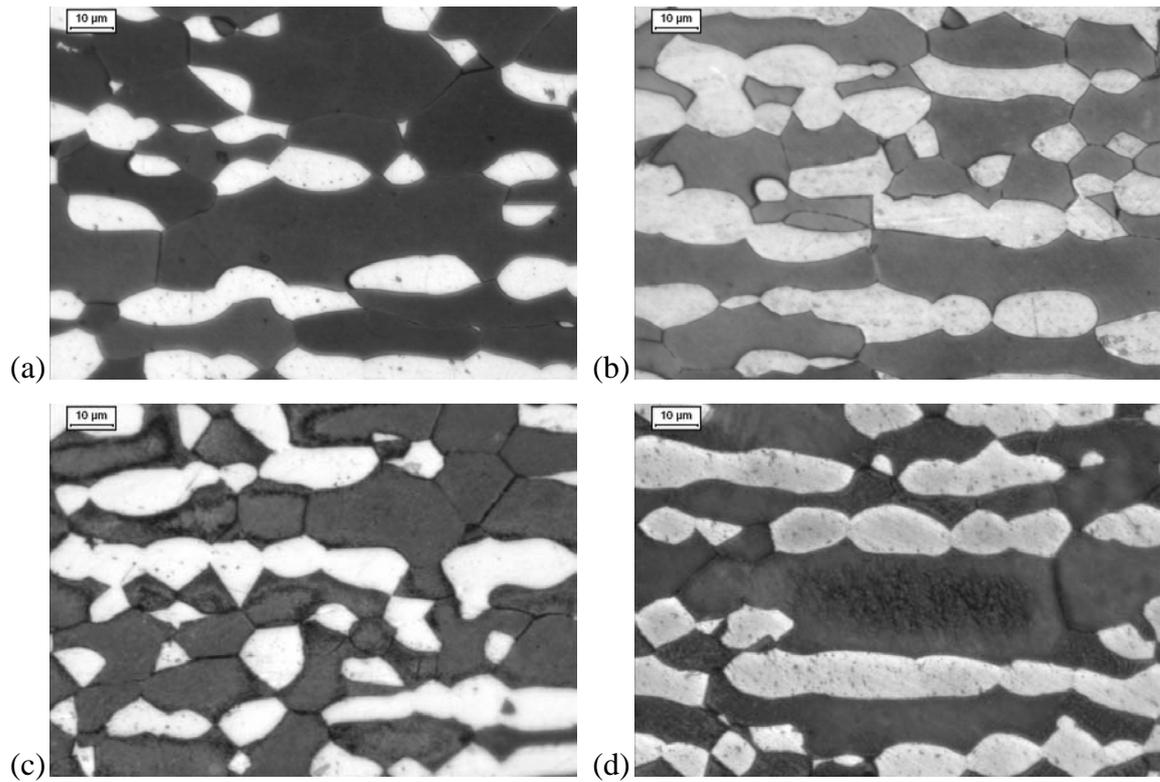


Figura 4.1. Microestrutura das amostras: (a) solubilizada; (b) envelhecida a 475°C por 1h; (c) envelhecida a 475°C por 96h; (d) envelhecida a 475°C por 360h. Ferrita (escura) e austenita (cinza). Ataque: Behara modificado.

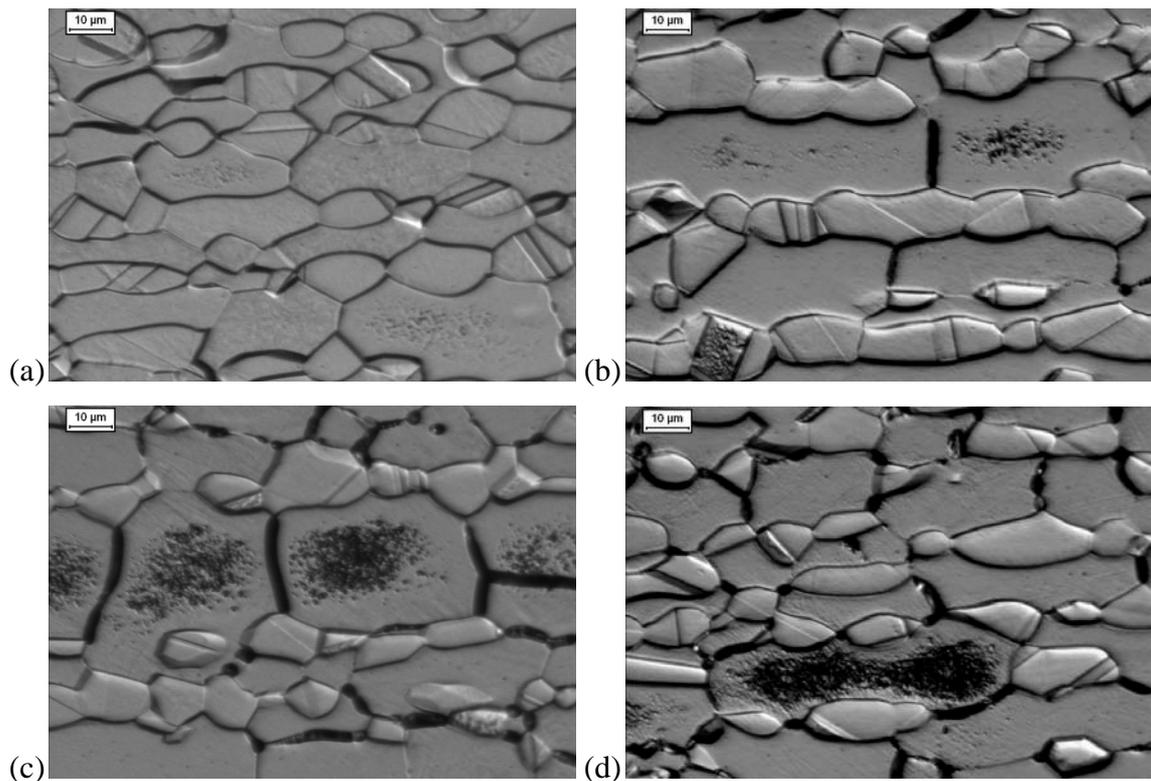


Figura 4.2. Amostra solubilizada (a) e amostras envelhecidas a 475°C por 36h (b), 96h (c) e 360h (d). Nas amostras envelhecidas as regiões mais escuras indicam as regiões ricas em cromo. Ataque: ácido oxálico.

De modo a verificar a possível presença de fase σ no extremo superior de temperaturas estudado, foi realizado ataque eletrolítico em solução 10% de hidróxido de potássio em todas as amostras envelhecidas por 360h. Para os envelhecimentos realizados em temperaturas inferiores a 500°C durante 360h não foi observada a presença de fase sigma, como pode ser verificado na Figura 4.3. Já na Figura 4.4 pode-se observar a presença de fase sigma nas amostras envelhecidas durante 360h a 500°C, 550°C, 600°C e 650°C, com diferentes morfologias dependendo da temperatura de envelhecimento. Desta forma, somente será investigada a presença de fase sigma nas amostras envelhecidas a 500°C, 550°C, 600°C e 650°C.

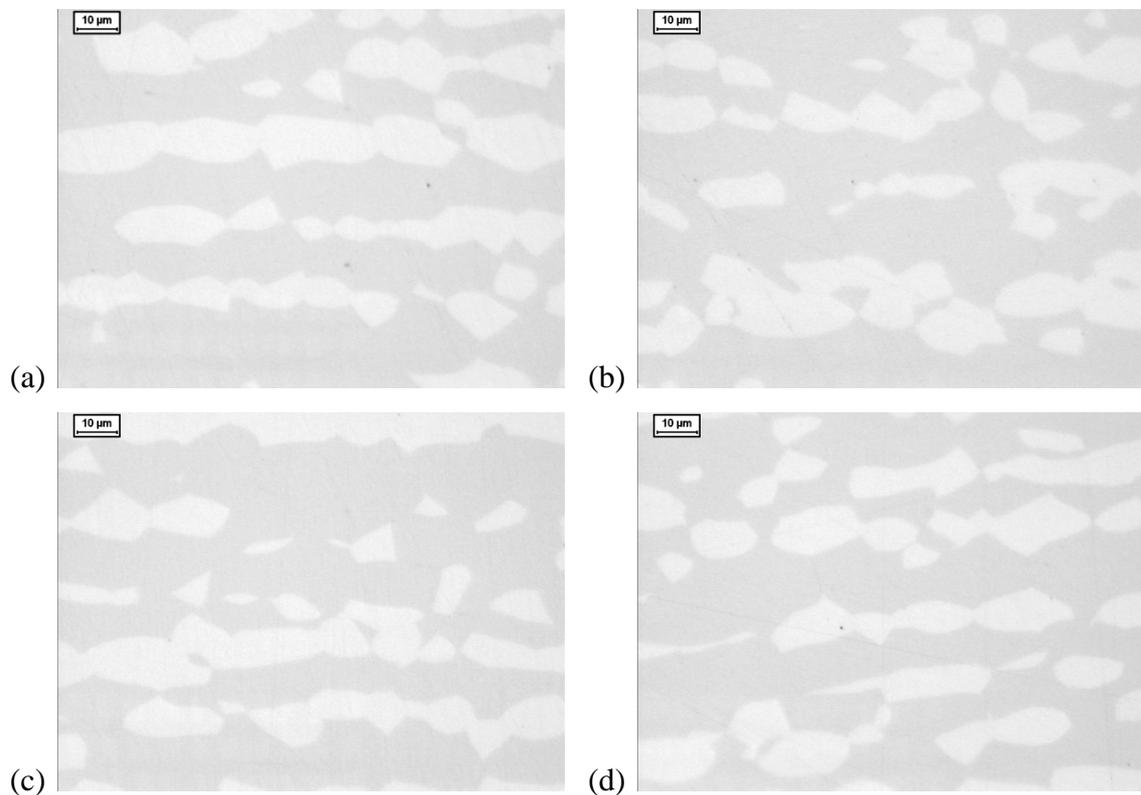


Figura 4.3. Amostras envelhecidas durante 360h; (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 475°C. Nota-se que não há a presença de fase sigma. Ataque: hidróxido de potássio.

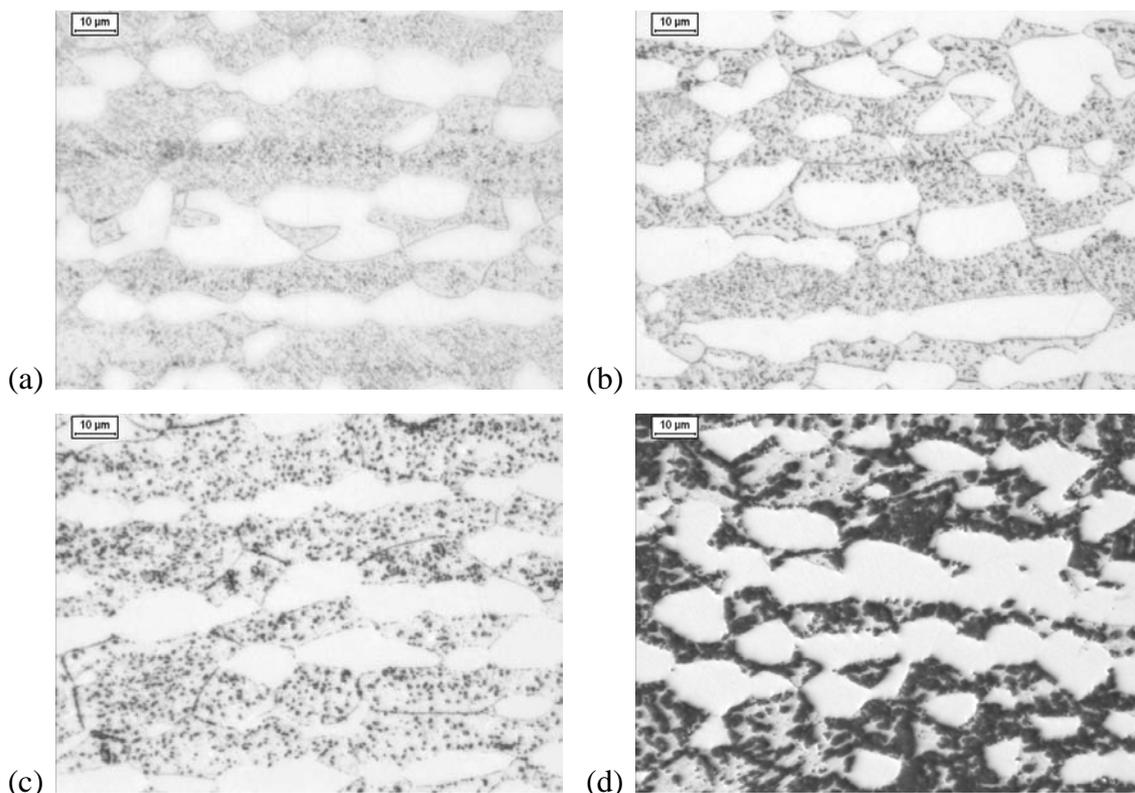


Figura 4.4. Amostras envelhecidas durante 360h; (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C. As regiões mais escuras indicam a fase sigma, enquanto o restante da matriz permanece sem ataque. Nota-se que há um aumento da fração volumétrica de fase sigma com o aumento da temperatura de envelhecimento. Ataque: hidróxido de potássio.

4.1.2 Caracterização quantitativa da microestrutura

De modo a realizar a caracterização quantitativa da microestrutura foram realizadas medições de microdureza Vickers (caracterização quantitativa indireta) além da determinação da porcentagem volumétrica de ferrita (caracterização quantitativa direta) através de medidas magnéticas, cujos resultados podem ser observados nas Figuras 4.5 e 4.6 respectivamente. Assim, observando-se a Figura 4.5 pode-se verificar que houve um aumento significativo na dureza do material com relação à amostra solubilizada já a partir de 20 minutos de tratamento térmico a 475°C, sendo que a dureza continua a aumentar até as 360h de envelhecimento, o que é um indicativo de que ainda há a formação de fase α' .

Já na Figura 4.6 pode ser verificado o comportamento da porcentagem volumétrica de ferrita com relação ao tempo de envelhecimento a 475°C. Neste caso observa-se que parece haver uma tendência de queda dos valores de porcentagem volumétrica de ferrita, embora a

queda seja mais evidente para a amostra envelhecida por 360h com relação à amostra solubilizada.

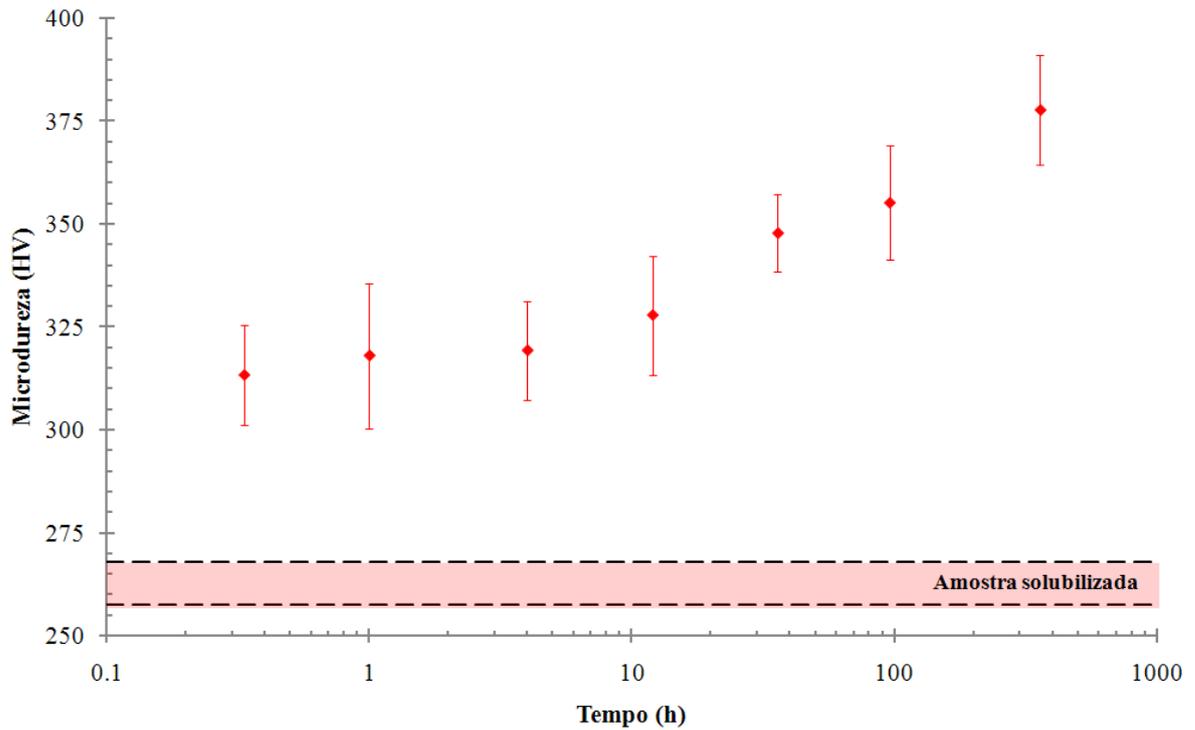


Figura 4.5. Microdureza Vickers em função do tempo de envelhecimento a 475°C.

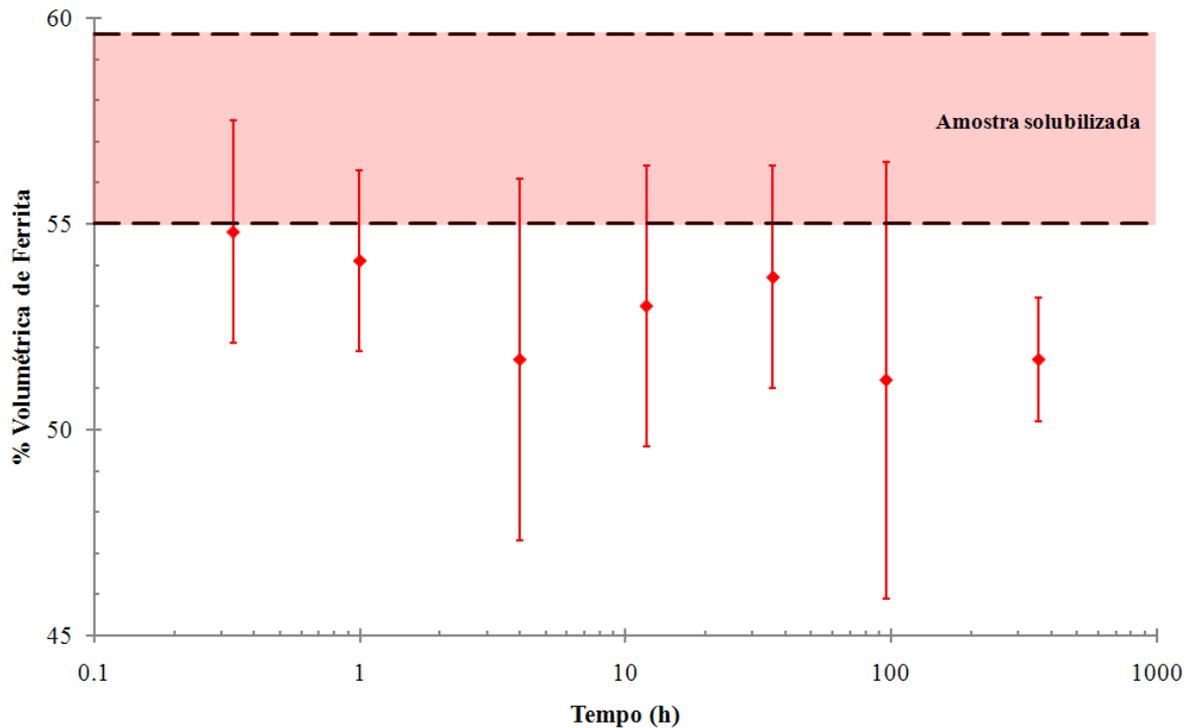


Figura 4.6. Percentagem volumétrica de ferrita em função do tempo de envelhecimento a 475°C.

Na Figura 4.7 pode ser verificada a variação da porcentagem volumétrica de fase sigma com relação às diferentes temperaturas de envelhecimento em estudo para tratamentos realizados durante 360h. Assim, observa-se na Figura 4.7 que para envelhecimentos realizados durante 360h em temperaturas de 300°C a 475°C não foi observada a presença de fase sigma. Entretanto, ainda com relação à Figura 4.7, observa-se que para envelhecimentos realizados durante 360h em temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C e 650°C há a presença de fase sigma, sendo que quanto maior a temperatura de envelhecimento maior a fração volumétrica desta fase.

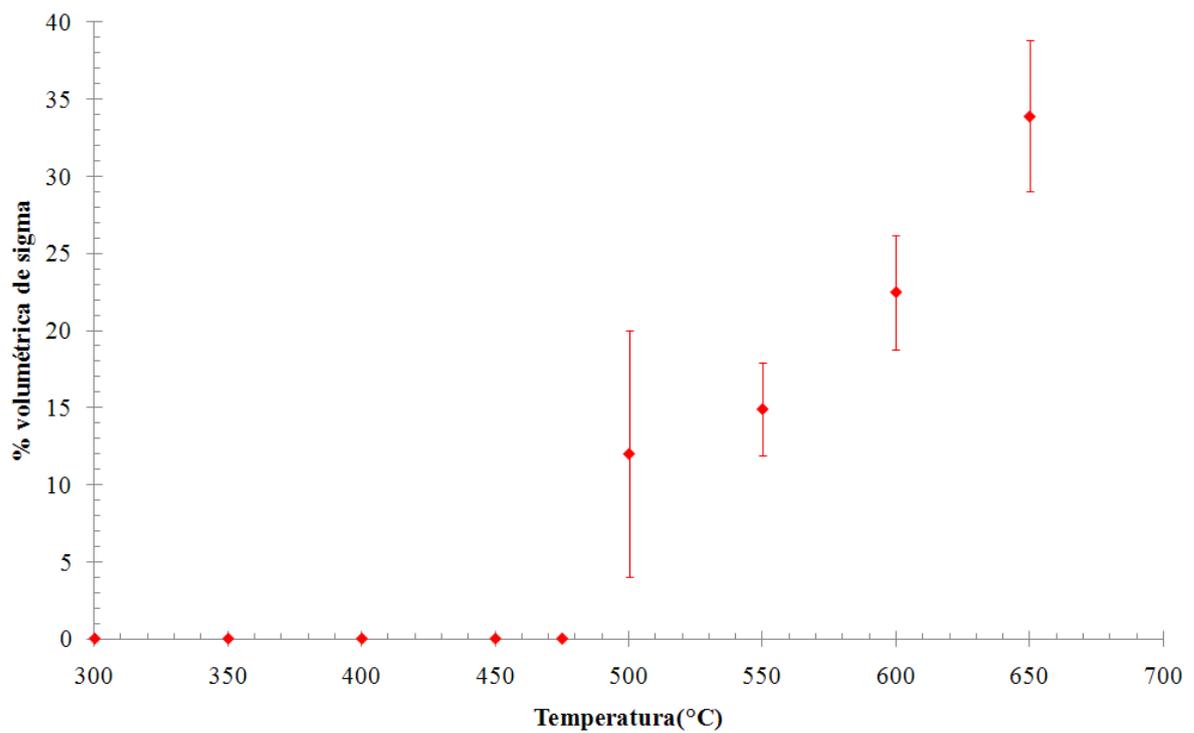
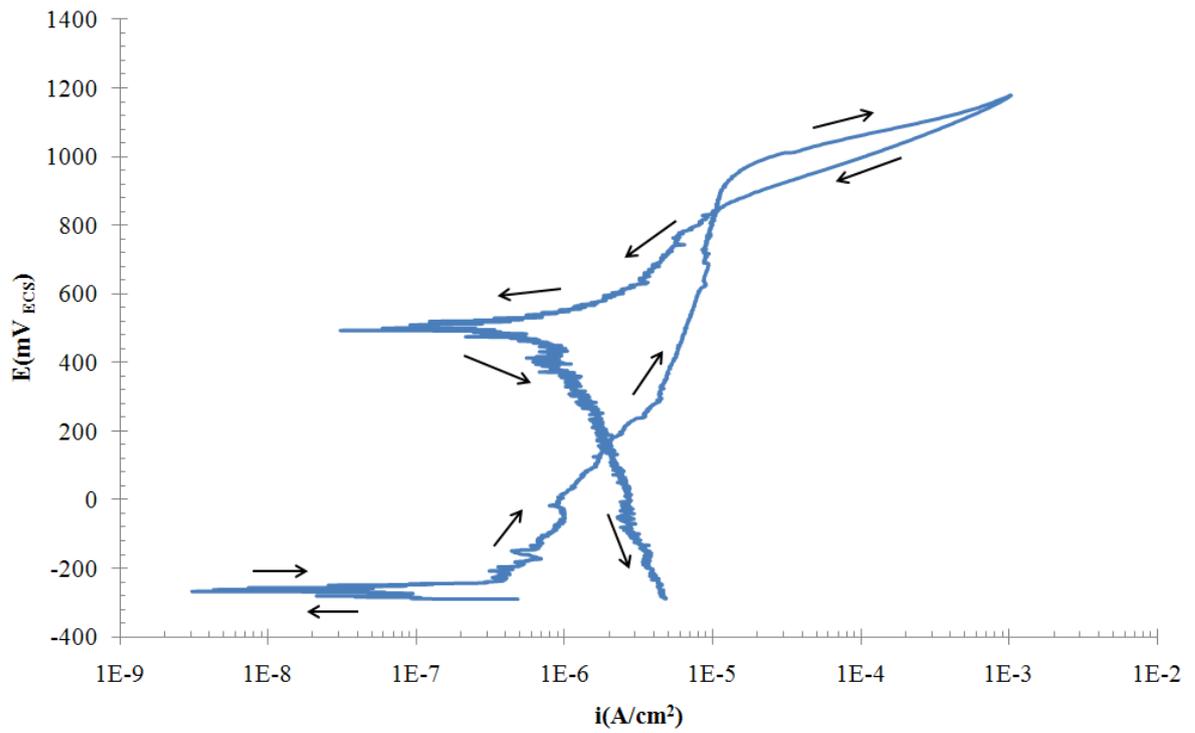


Figura 4.7. Porcentagem volumétrica de fase sigma em função da temperatura de envelhecimento durante 360h.

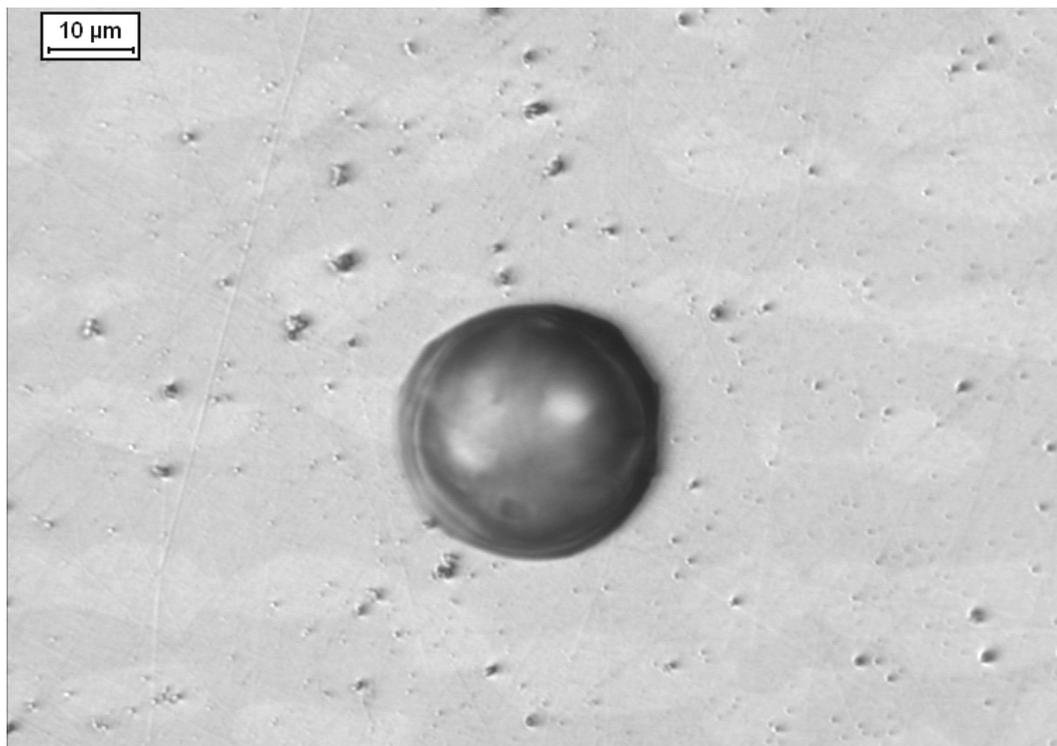
4.2 Ensaios de polarização em solução 0,6M de cloreto de sódio

A realização dos ensaios de polarização cíclica nas amostras envelhecidas a 475°C e na amostra solubilizada geraram as curvas de potencial em função da densidade de corrente e as micrografias representativas da superfície após os ensaios de polarização cíclica, que estão apresentadas nas Figuras 4.8 a 4.15. Observa-se pelas Figuras 4.8(b) a 4.11(b) que até 4h de envelhecimento são formados pequenos pites, sendo que a partir de 12h de envelhecimento (Figura 4.11(b)) os pites aumentam em tamanho. Já após 36h de envelhecimento (Figura 4.13(b)) os pites aumentam em número, e, a partir de 96h de envelhecimento (Figura 4.14(b)), os pites voltam a aumentar em tamanho, até que em 360h de envelhecimento são observadas regiões aleatoriamente dispostas no material como a apresentada pela Figura 4.15(b) com o crescimento de pites com características típicas de corrosão seletiva.

Nota-se, também, que o potencial de corrosão (E^*) praticamente não é alterado em função do tempo de envelhecimento a 475°C, como pode ser observado na Figura 4.16. Além disso, a Figura 4.17 mostra a variação do potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 475°C. Observa-se neste caso que o potencial de pite permanece praticamente constante até cerca de 4h de envelhecimento a 475°C, ocorrendo uma queda brusca dos valores entre 4h e 36h de envelhecimento. Entretanto, devido à grande oscilação dos valores do potencial de pite para a amostra envelhecida durante 96h foi realizada a tréplica do ensaio de modo a verificar a real tendência do potencial de pite para esta condição de envelhecimento. Assim, mesmo após a realização da tréplica do ensaio, observa-se que a amostra de 96h de envelhecimento continua a apresentar variação nos valores de potencial de pite. Já a amostra de 360h de envelhecimento segue a mesma tendência da amostra de 36h de envelhecimento.

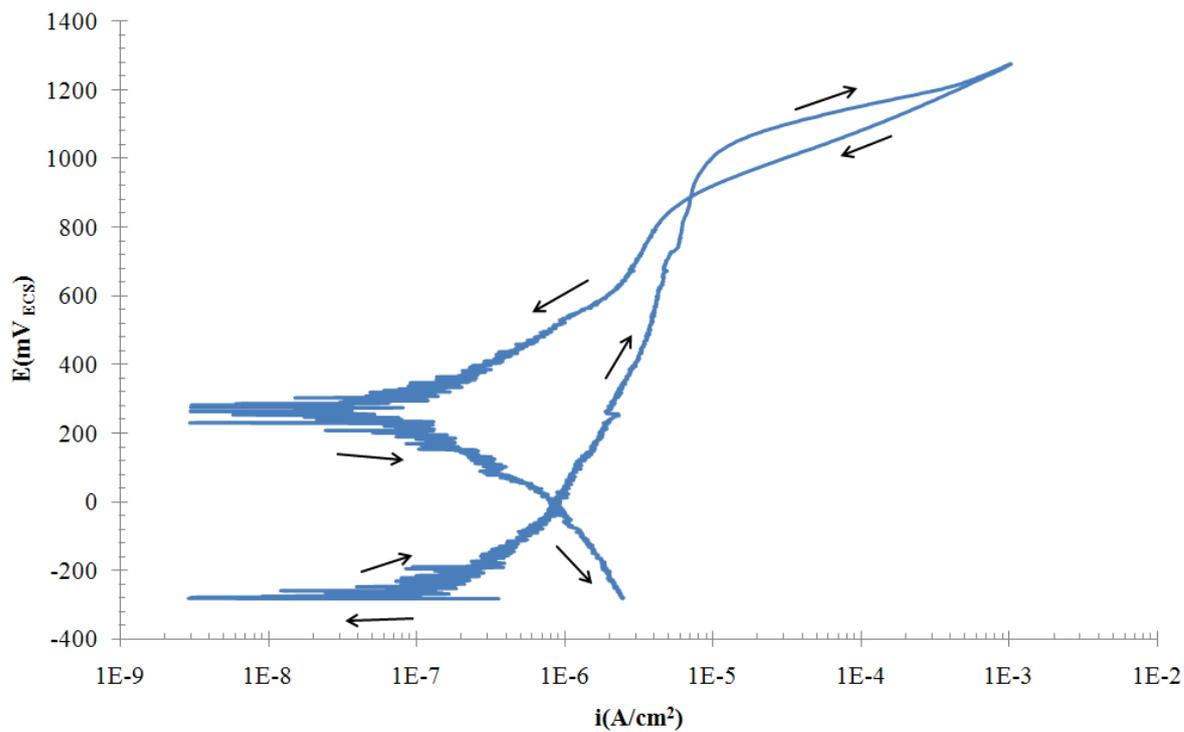


(a)

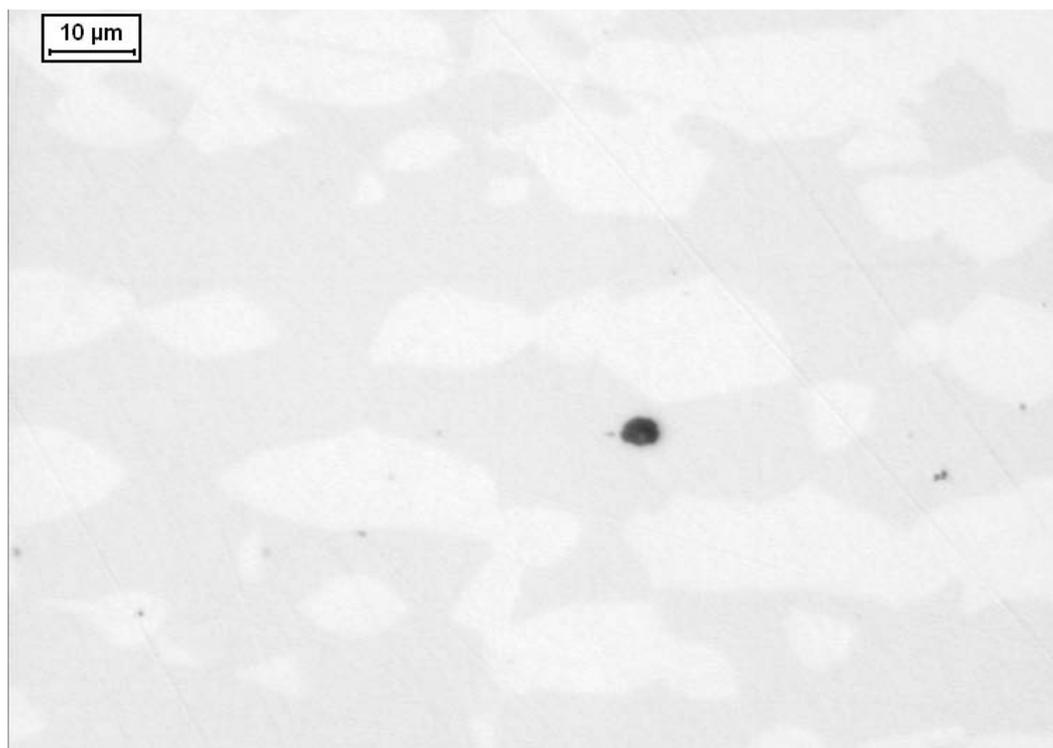


(b)

Figura 4.8. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra solubilizada (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica. As setas indicam o sentido de polarização.

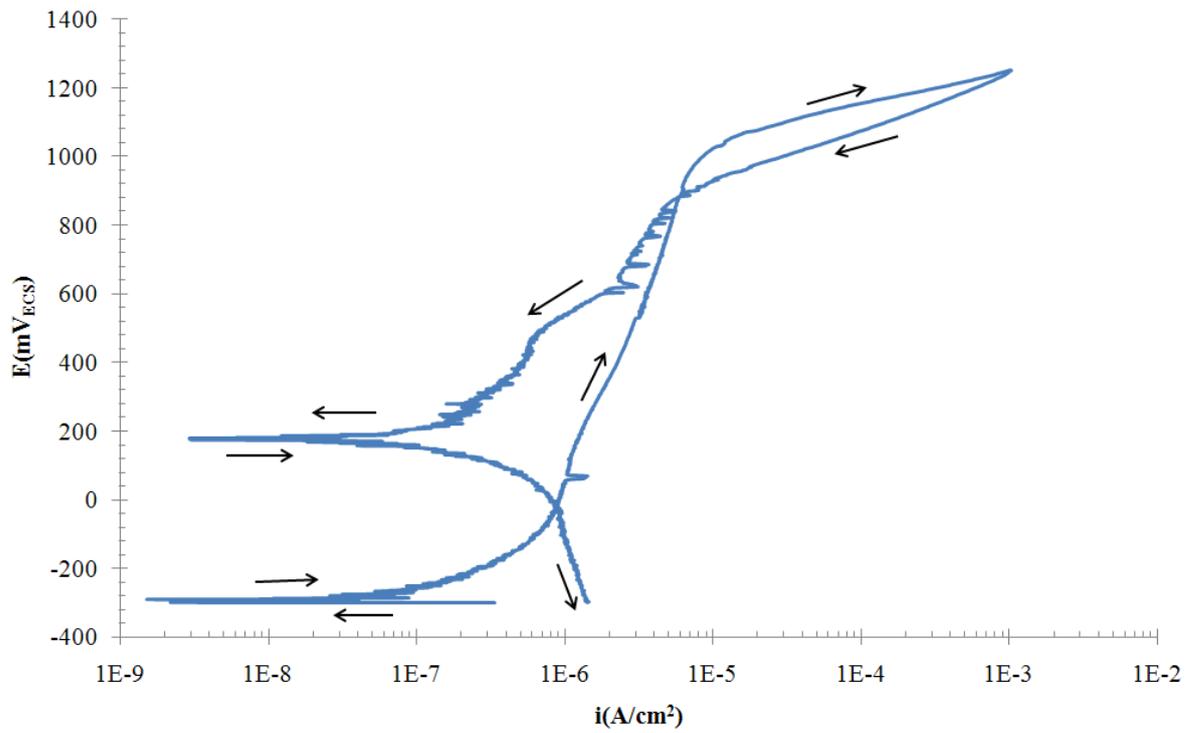


(a)

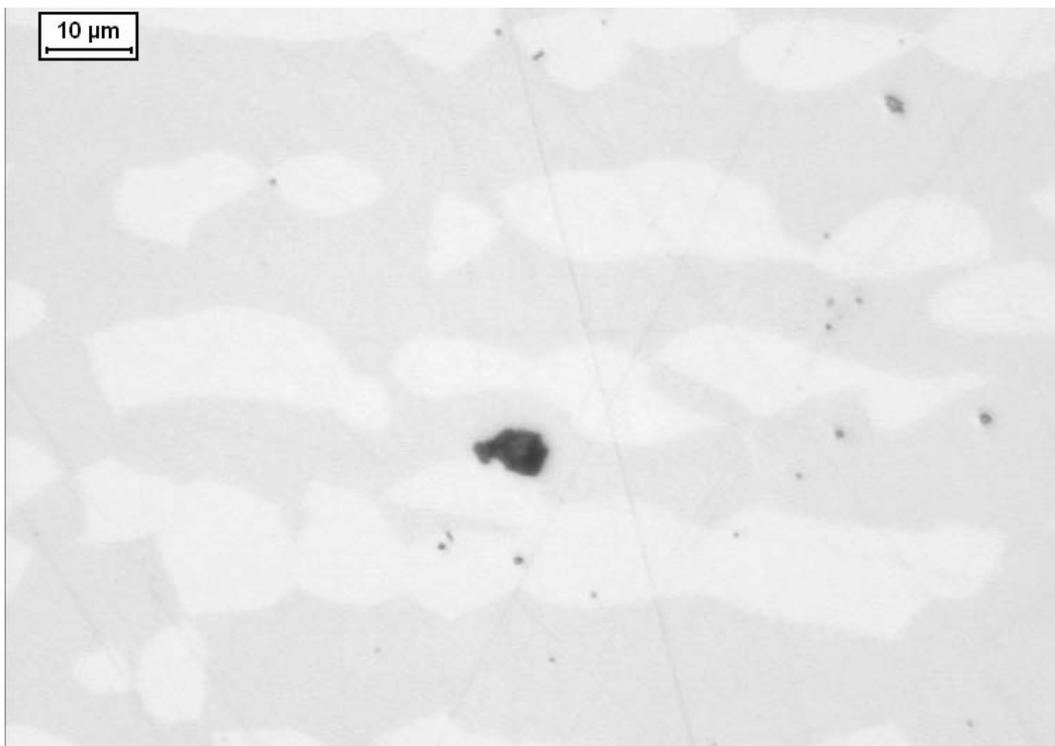


(b)

Figura 4.9. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 20 minutos (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.

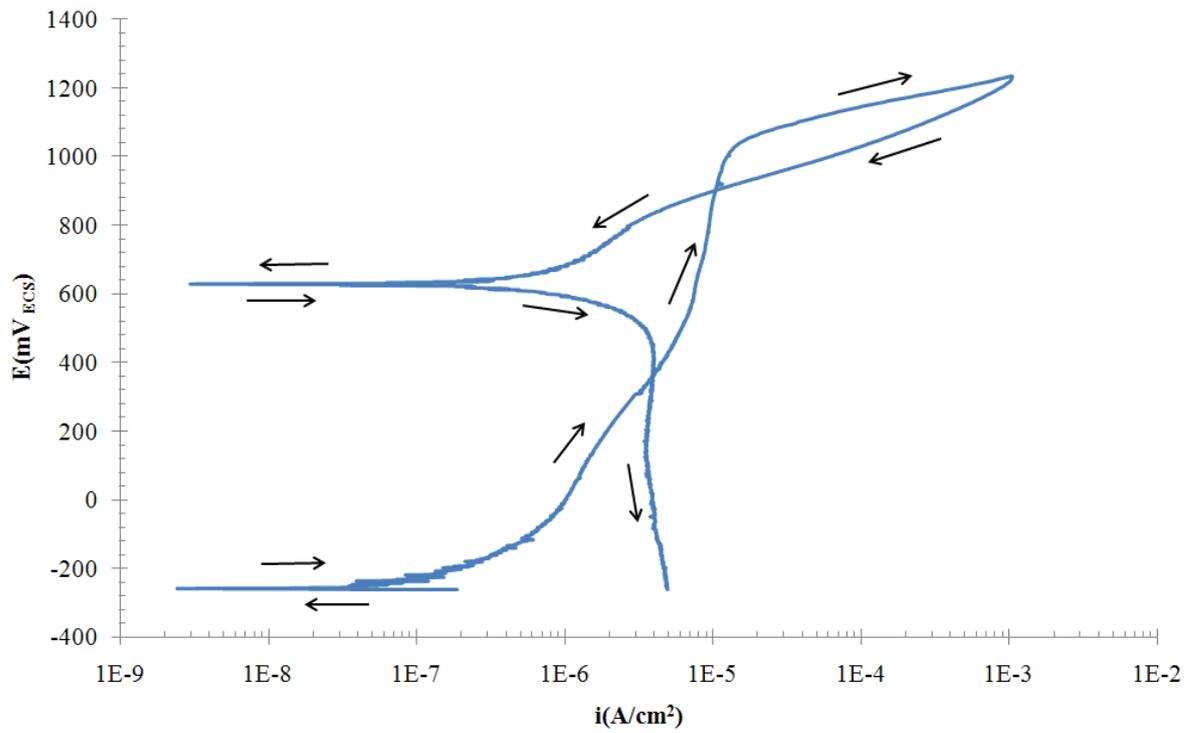


(a)

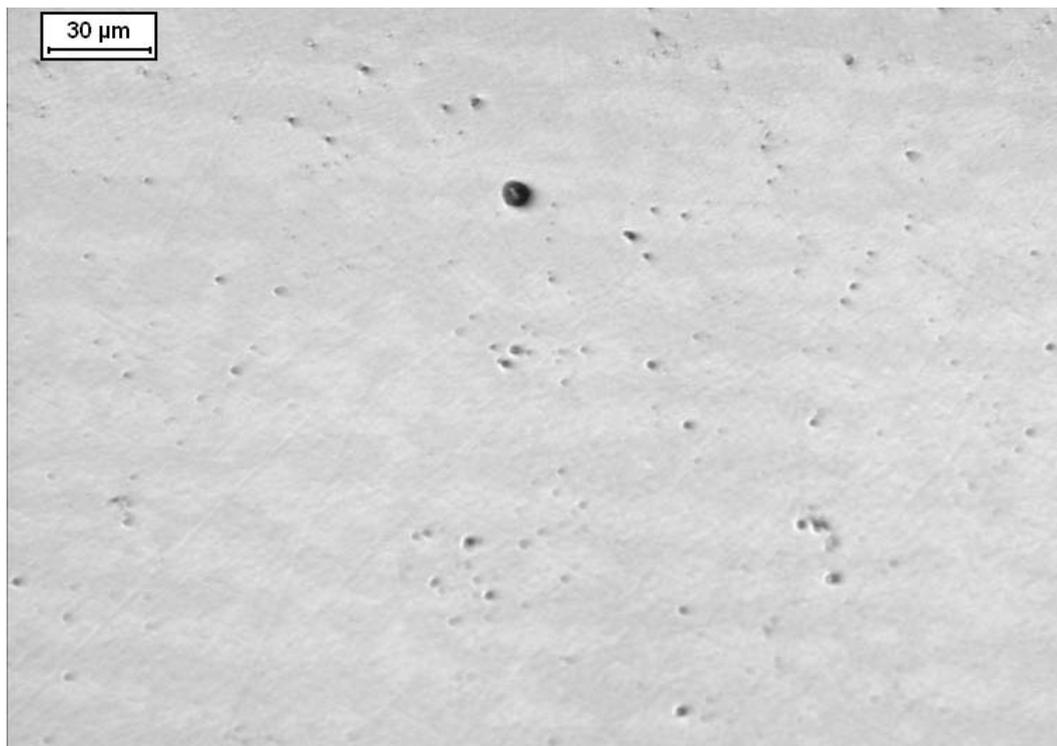


(b)

Figura 4.10. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 1h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.

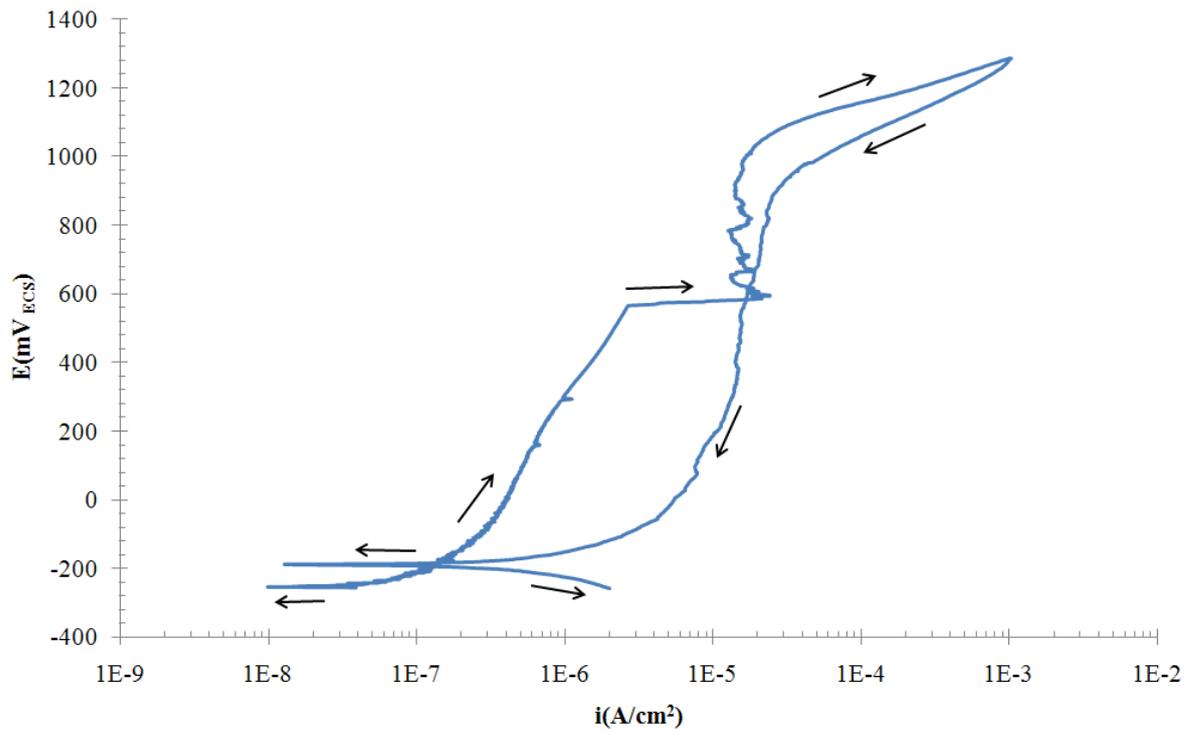


(a)

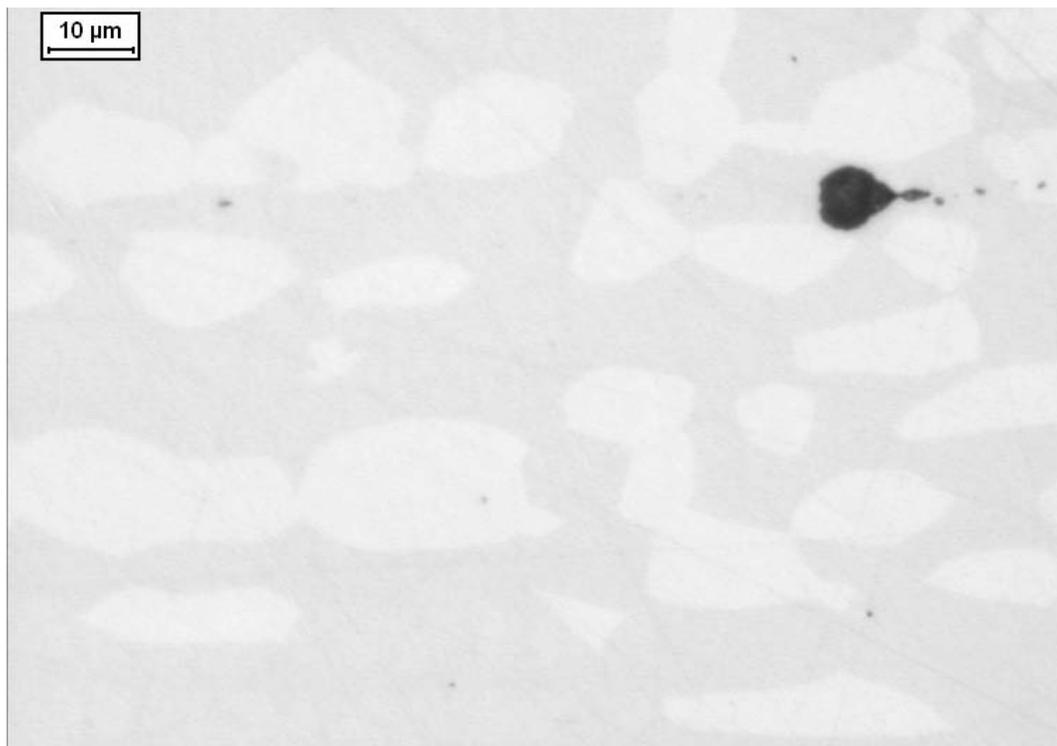


(b)

Figura 4.11. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 4h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.

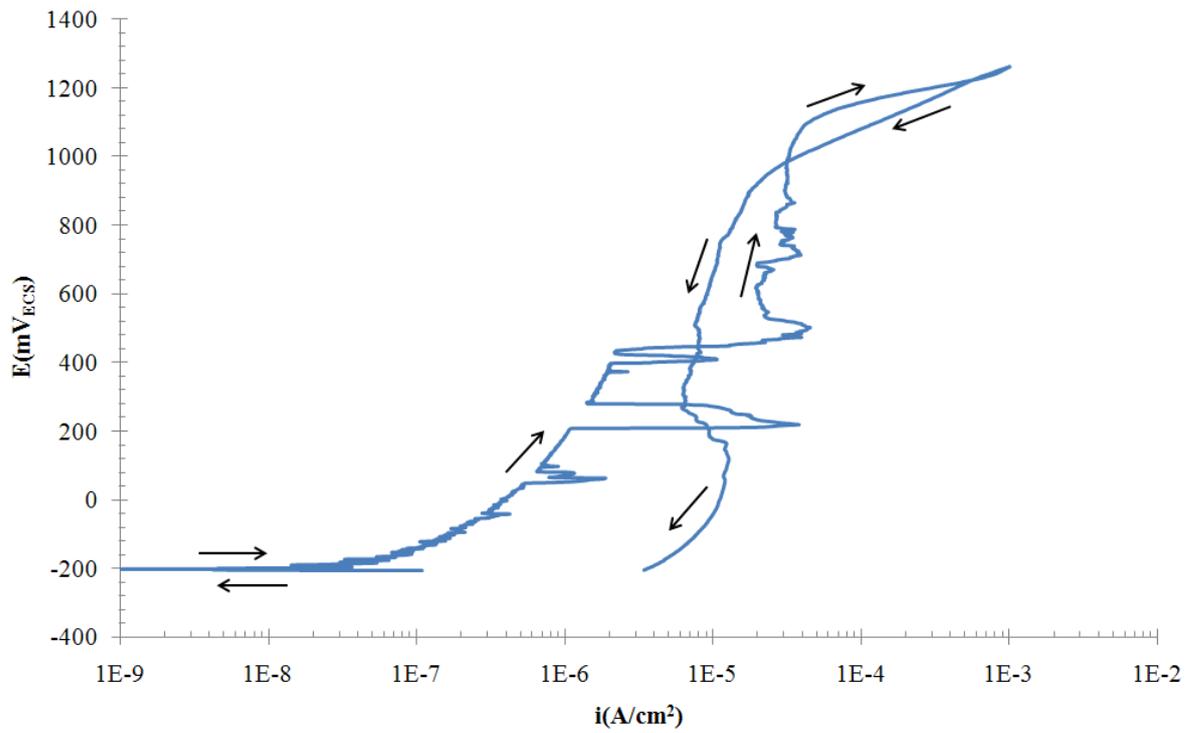


(a)



(b)

Figura 4.12. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 12h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.



(a)

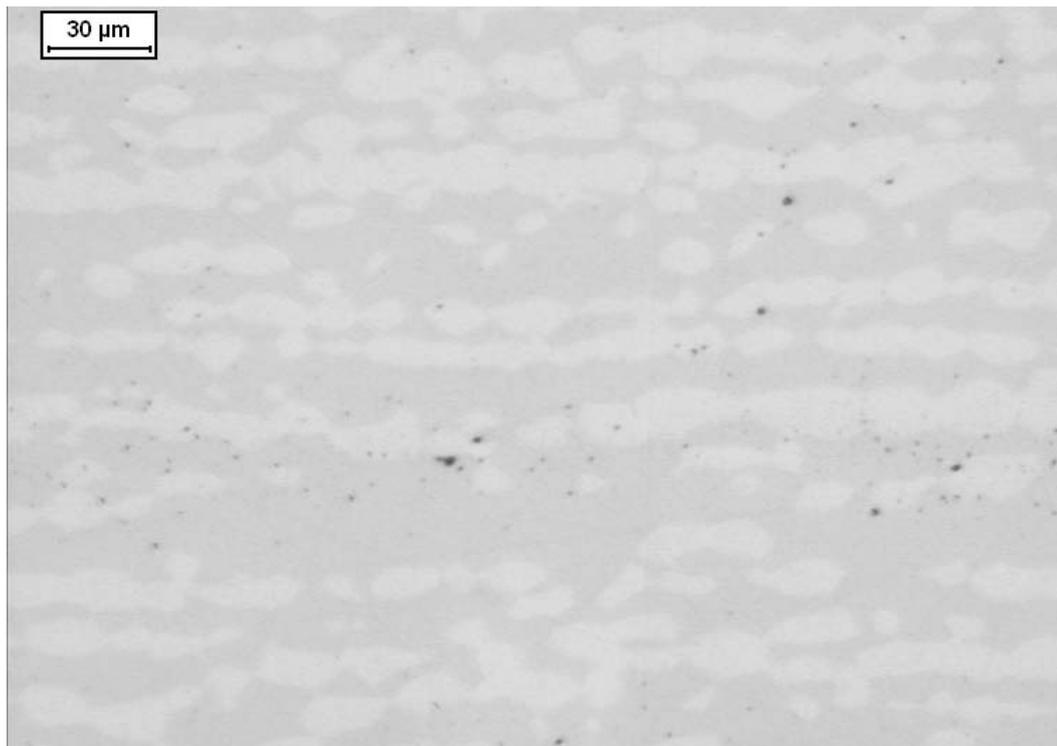
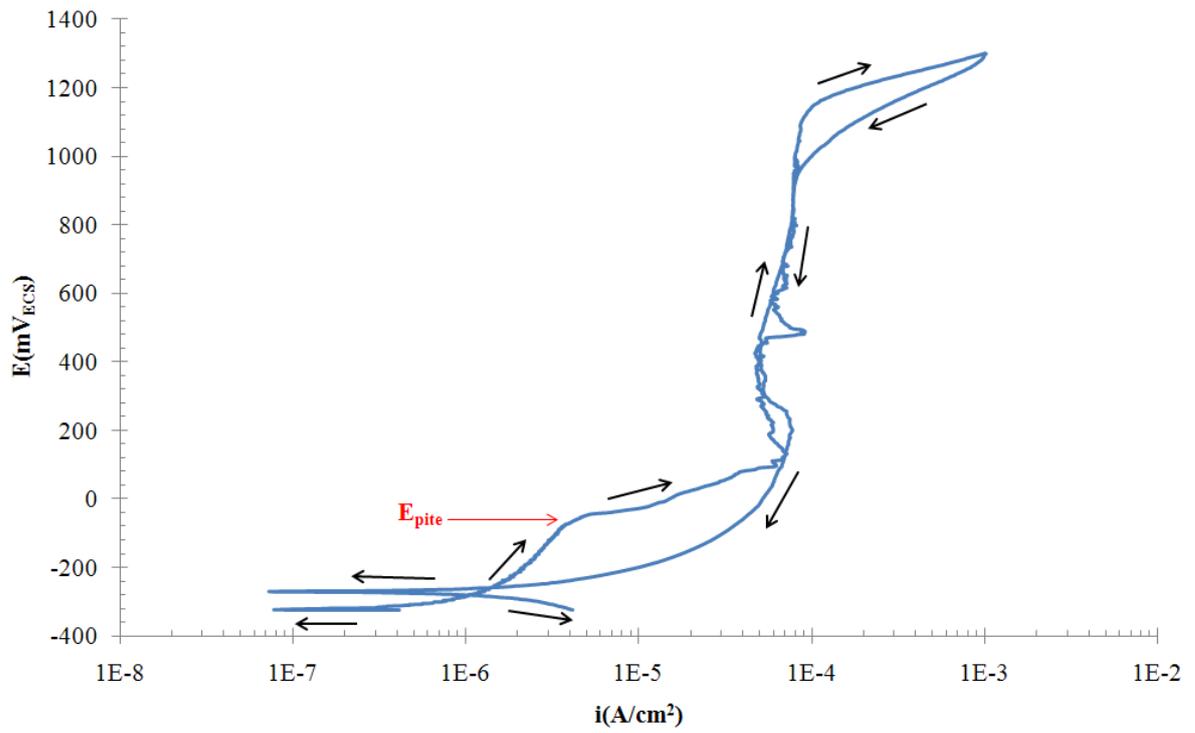
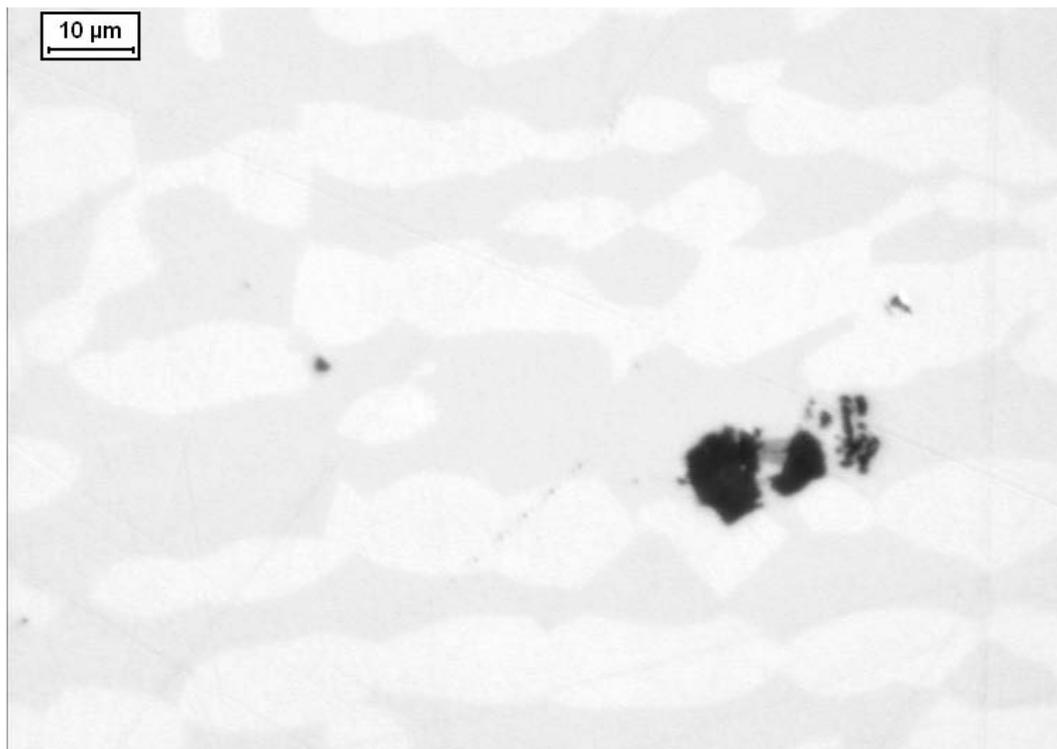


Figura 4.13. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 36h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.

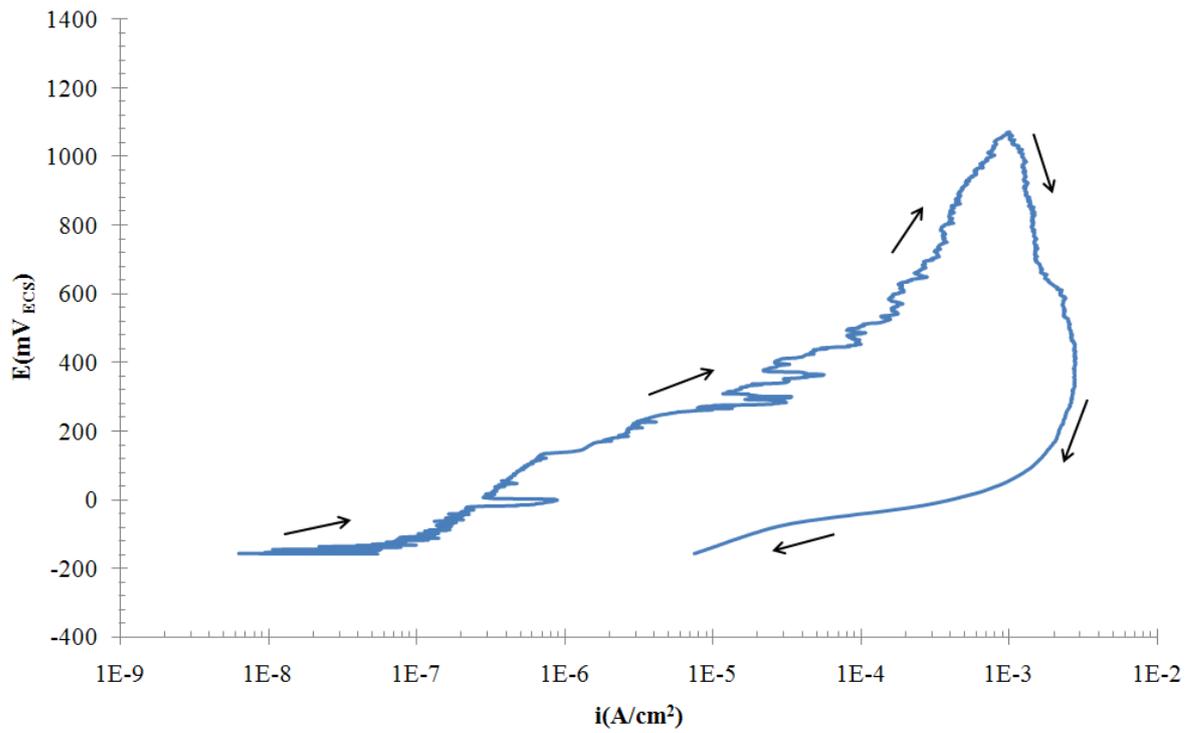


(a)



(b)

Figura 4.14. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 96h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.



(a)

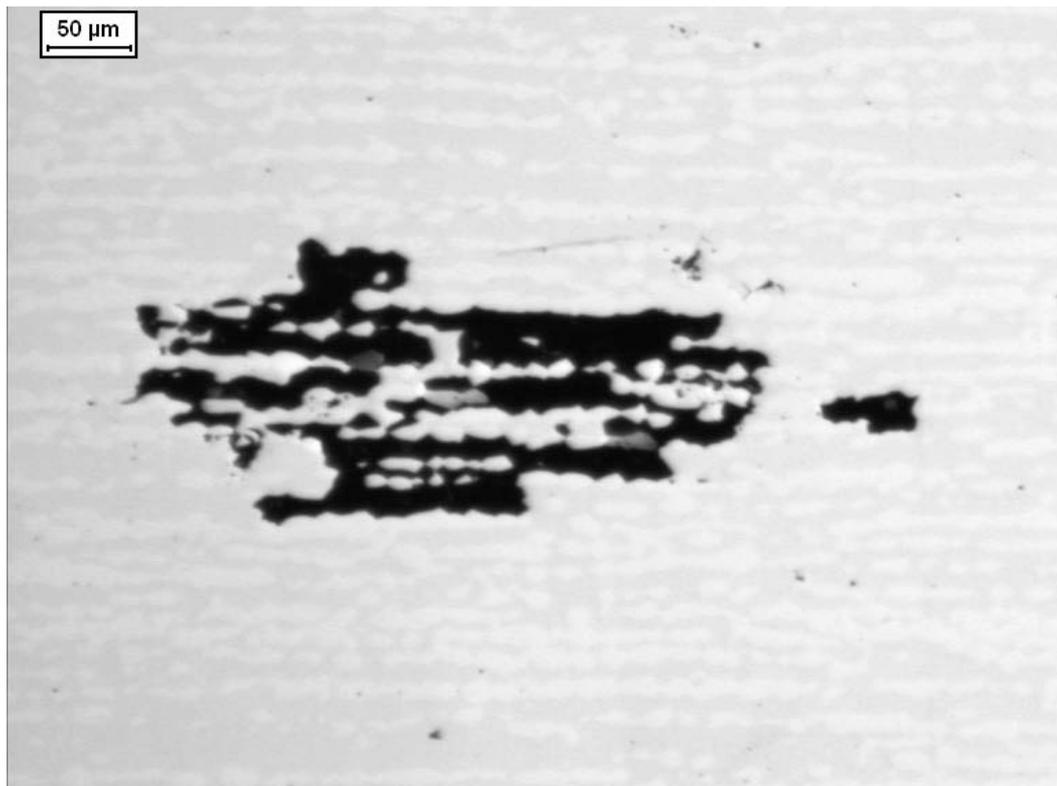


Figura 4.15. Curva de polarização em solução 0,6M NaCl para a amostra envelhecida a 475°C por 360h (a) e superfície da amostra após o ensaio de polarização cíclica (b). As setas indicam o sentido de polarização.

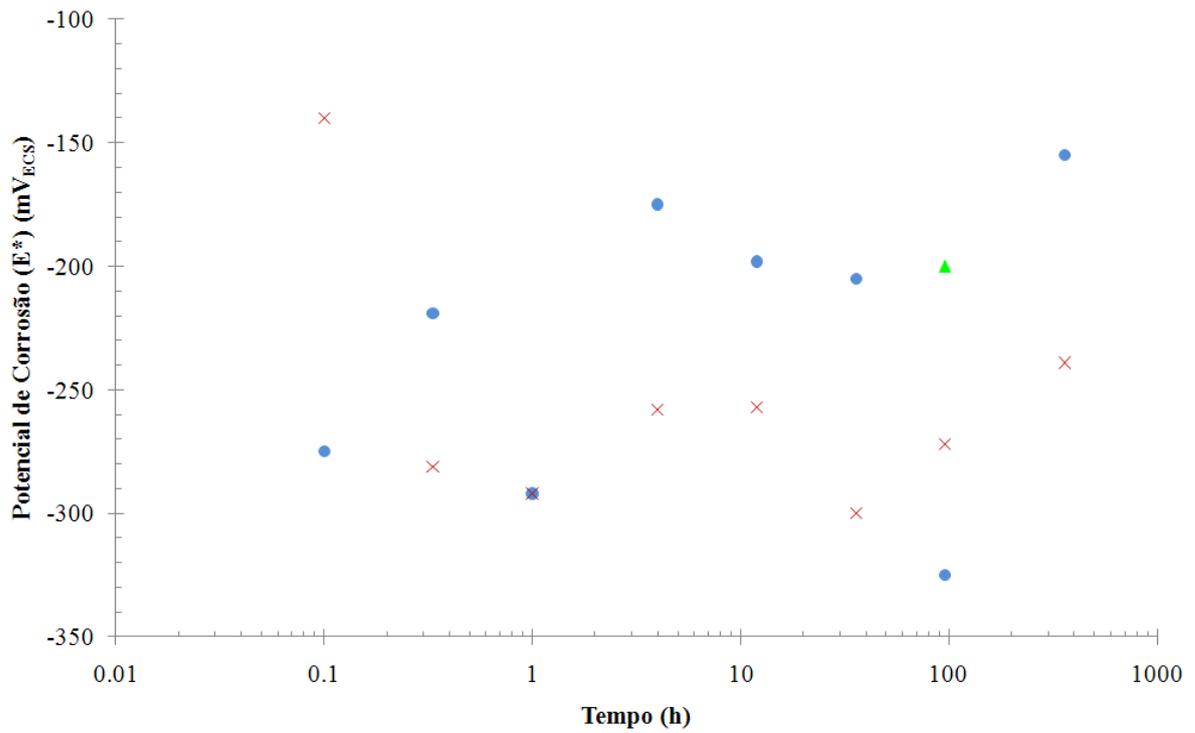


Figura 4.16. Potencial de corrosão (E^*) em solução 0,6M NaCl em função do tempo de envelhecimento a 475°C. O tempo de 0,1h representa as amostras solubilizadas.

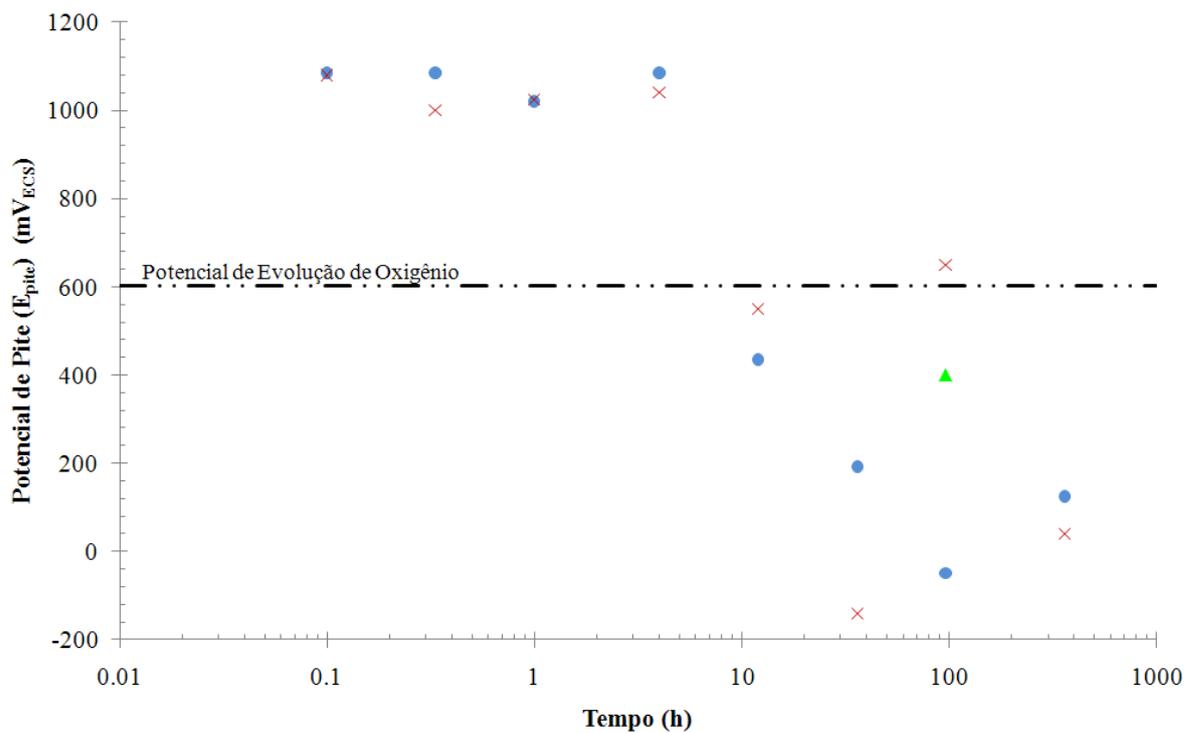


Figura 4.17. Potencial de pite (E_{pite}) em solução 0,6M NaCl em função do tempo de envelhecimento a 475°C. O tempo de 0,1h representa as amostras solubilizadas.

5 DISCUSSÃO PRELIMINAR DOS RESULTADOS

5.1 Alterações microestruturais

A caracterização microestrutural através de microscopia óptica (Figura 4.1) mostra que há uma diferença entre as microestruturas das amostras solubilizadas e envelhecidas, que ficou mais evidenciada nas amostras envelhecidas a 475°C por 96h e 360h, onde as regiões mais escuras destas amostras (atacadas com reagente de Behara modificado) podem ser um indício de regiões ricas em cromo. Além disso, a Figura 4.2 mostra que, após o ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% a 6 Vcc de diferença de potencial durante um minuto, as amostras envelhecidas durante 36h (Figura 4.2(b)), 96h (Figura 4.2(c)) e 360h (Figura 4.2 (d)) apresentaram regiões mais escuras onde houve uma maior remoção de material durante o ataque. Essas regiões, compostas principalmente por contornos de grão ferrita-ferrita e por regiões dispersas internamente no grão de ferrita, devem ser regiões mais ricas em cromo, já que o ataque eletrolítico de ácido oxálico ataca preferencialmente essas regiões.

Desta forma, considerando-se o fato de que o ataque eletrolítico de ácido oxálico ataca preferencialmente regiões ricas em cromo e que nas amostras envelhecidas (mostradas na Figura 4.2) o ataque ocorreu com maior intensidade nos contornos de grão, pode-se sugerir que estas regiões preferencialmente atacadas se tratam de regiões onde ocorreu a formação de fase α' . Além disso, pode-se sugerir ainda que a possível formação de fase α' em contornos de grão é um indício da ocorrência de um mecanismo de nucleação e crescimento de precipitados, mais especificamente nucleação heterogênea, podendo ser reforçado ainda pelo fato da característica da fase formada através de decomposição espinodal envolver exclusivamente a formação de partículas finamente dispersas no interior do grão.

Considerando-se a afirmação de Magnabosco e Bruno (2007) e Tavares et al. (2001) de que a formação de fase α' promove um severo endurecimento do material nas primeiras 100h de envelhecimento a 475°C pode-se considerar o aumento da dureza do material como um método de indireto de determinação da presença de fase α' . Assim, esta afirmação pode em parte ser confirmada pela Figura 4.5, onde se observa o aumento da microdureza Vickers em função do tempo de envelhecimento a 475°C. Além disso, no trabalho desenvolvido por Magnabosco e Bruno (2007) observou-se uma queda na microdureza do material a partir de 96h de envelhecimento a 475°C que foi atribuída à máxima formação de α' ter sido atingida

nesta condição de envelhecimento. Entretanto, como pode ser verificado na Figura 4.5, a microdureza do material em estudo nesta dissertação envelhecido a 475°C continuou a aumentar após 96h de envelhecimento o que pode, desta forma, indicar que a formação da fase α' não foi encerrada em 96h de envelhecimento a 475°C, além de não se poder afirmar também que a formação da fase α' foi finalizada após 360h de envelhecimento já que para tal faz-se necessária a análise da microdureza do material em estudo em tempos superiores a 360h de envelhecimento.

Já a variação da porcentagem volumétrica de ferrita em função do tempo de envelhecimento a 475°C, mostrada na Figura 4.6, apresentou uma tendência de queda, apesar dos resultados não serem conclusivos com relação à formação de fase α' , que levaria à redução da porcentagem de ferrita, devido aos elevados valores de desvio padrão apresentados.

Além disso, a caracterização microestrutural realizada para as amostras envelhecidas entre 300°C e 650°C durante 360h de modo a avaliar a presença de fase sigma através de ataque eletrolítico de KOH (Figuras 4.3 e 4.4) mostrou que somente as amostras envelhecidas a partir de 500°C apresentam a formação de fase sigma. Ainda com relação à formação de fase sigma, na Figura 4.4 observa-se que há diferenças de morfologia com relação à temperatura de formação desta fase. A fase sigma formada em envelhecimento de 360h a 500°C (Figura 4.4(a)) apresenta-se finamente dispersa no interior do grão de ferrita. Já em envelhecimentos realizados durante 360h a 550°C e 600°C além da fase sigma finamente dispersa no grão de ferrita verifica-se que há também a formação desta fase nos contornos de grão que ficou fortemente evidenciada nas amostras envelhecidas por 360h a 650°C.

Verificou-se ainda através dos ensaios de estereologia quantitativa das amostras envelhecidas a 500°C, 550°C, 600°C e 650°C durante 360h (Figura 4.7) que houve um aumento da porcentagem volumétrica de fase sigma formada com o aumento da temperatura de envelhecimento, o que era esperado e está de acordo com o diagrama TTP esquemático mostrado pela Figura 5.1. Assim, analisando-se os dados de estereologia quantitativa (Figura 4.7) juntamente com o diagrama TTP da Figura 5.1, pode-se dizer que para até 360h de envelhecimento não é esperada a formação de fase sigma para temperaturas de até 475°C, não sendo possível afirmar que em tempos de envelhecimento superiores a 360h não ocorra a formação de fase sigma nessas temperaturas.

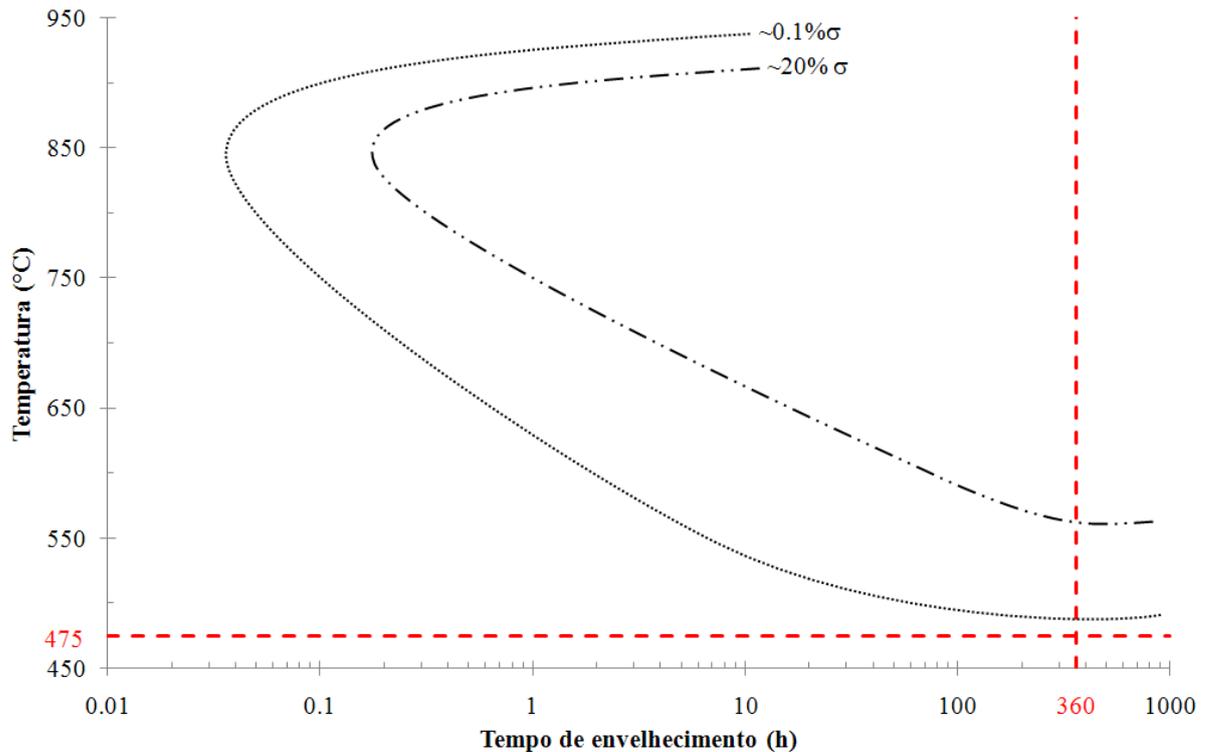


Figura 5.1. Diagrama TTP esquemático para a formação de fase sigma.

5.2 Influência da microestrutura na corrosão por pite

Com relação à variação do potencial de pite (E_{pite}) em função do tempo de envelhecimento a 475°C, mostrado na Figura 4.27, observou-se que até cerca de 4h de envelhecimento o potencial de pite se manteve praticamente constante, o que está de acordo com o que foi estabelecido por Sedriks (1996) de que não há uma mudança significativa no potencial de pite até 4h de envelhecimento a 475°C. Entretanto, a justificativa de que este comportamento do potencial de pite está relacionado ao tempo insuficiente para a formação de fase α' , proposta por Sedriks (1996), pode estar equivocada, já que através dos dados de microdureza da Figura 4.5 verifica-se que já a partir de 20 minutos de envelhecimento há indícios da formação de fase α' . Além disso, é importante ressaltar que os valores elevados para o potencial de pite para a amostra solubilizada e para as amostras envelhecidas até 4h podem ter sido influenciados pelo potencial de evolução de oxigênio, como pode ser observado na Figura 4.17.

Assim, esta pequena influência da presença de fase α' no potencial de pite do material envelhecido a 475°C por até 4h deve estar fortemente relacionada ao mecanismo de formação desta fase. Como pode ser observado nas Figuras 4.8(b) a 4.11(b), até cerca de 4h de envelhecimento a 475°C formam-se pequenos pites, indicando que provavelmente a fase α' formada até este momento não deve ter promovido grande empobrecimento em suas adjacências, o que justificaria a formação de pequenos pites. Desta forma, durante a formação dos pites, parece haver um rápido consumo da região empobrecida, fazendo com que estes atinjam uma região onde não ocorreu o empobrecimento; com isso, deve haver a repassivação desta região e, conseqüentemente, os pites param de crescer.

Inicialmente duas hipóteses podem ser propostas de modo a explicar o fenômeno observado: formação da fase α' através do mecanismo de decomposição espinodal ou formação da fase α' pelo mecanismo de nucleação e crescimento, já que ambos os mecanismos poderiam ser responsáveis pela formação de fase α' finamente dispersa no material. Entretanto, como o mecanismo de nucleação e crescimento apresenta um perfil de composições tal que desde os primeiros instantes formam-se regiões muito empobrecidas (Figura 2.6) diferentemente do processo de decomposição espinodal onde há um desenvolvimento gradual de regiões ricas em cromo (Figura 2.4); assim, o mecanismo mais provável de formação da fase α' parece ser o de nucleação e crescimento, com predominância de nucleação homogênea.

Desta forma, pode-se supor que o aumento de tamanho dos pites observado nas amostras envelhecidas por 12h a 475°C (Figura 4.12), juntamente com a queda do valor de potencial de pite (Figura 4.17), podem estar relacionados com o crescimento dos precipitados inicialmente nucleados, aumentando o volume da matriz ferrítica empobrecida em cromo. Além disso, a queda significativa nos valores de potencial de pite a partir de 12h de envelhecimento a 475°C contradiz a afirmação de Sedriks (1996) de que seriam necessárias centenas de horas para reduzir o potencial de pite de forma significativa em um aço inoxidável ferrítico 19%Cr-2%Mo, apesar de este fato poder ser explicado pelos menores teores de cromo e molibdênio do aço inoxidável ferrítico se comparado ao aço em estudo nesta dissertação.

Outra constatação importante pode ser feita na Figura 4.15, onde se verificou que após os ensaios de polarização cíclica nas amostras envelhecidas por 360h a 475°C estas apresentaram regiões onde houve a completa dissolução do grão de ferrita. Esta constatação é bastante consistente com o que foi verificado por Magnabosco et al. (2004) que propôs que a ferrita mesmo na condição solubilizada é anódica à austenita; além disso, tal fato mostra que

independentemente do mecanismo de formação a presença da fase α' mantém o caráter anódico da matriz ferrítica, que se torna eletroquimicamente ativa e, portanto susceptível à dissolução, já que se formam micro-células galvânicas entre a fase α' e a matriz ((PARK; KWON, 2002; PARK; KWON; LOHRENGEL, 2004). Como a matriz ferrítica é anódica se comparada com a fase α' a corrosão se inicia por este ponto e avança de modo a ocorrer a corrosão seletiva do grão de ferrita como pode ser observado na Figura 4.15(b).

Além disso, os resultados da variação do potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 475°C também foram muito consistentes se comparados aos resultados apresentados por Magnabosco e Bruno (2007) para as amostras envelhecidas até 36h como pode ser observado na Figura 5.2. Entretanto, os dados obtidos por Magnabosco e Bruno (2007) mostram que entre 96h e 360h os valores de potencial de pite permanecem praticamente constantes, o que não foi observado já que houve uma grande oscilação de valores de potencial de pite para as amostras envelhecidas por 96h.

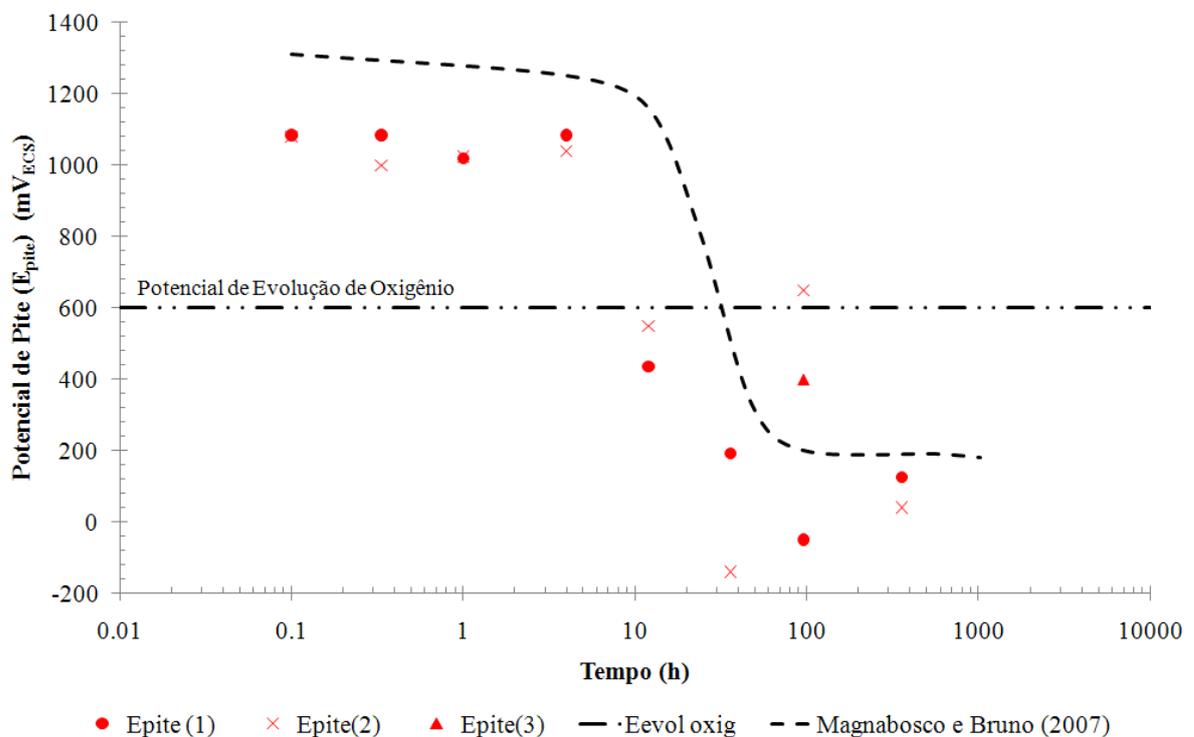


Figura 5.2. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 475°C em comparação aos dados obtidos por Magnabosco e Bruno (2007).

Com base na Figura 5.3 observa-se que as curvas de polarização para as amostras envelhecidas a 475°C durante 20 minutos, 1h e 4h apresentam características muito similares às da curva de polarização para a amostra solubilizada, o que pode indicar que até 4h de

envelhecimento não houve formação substancial da fase α' de modo a causar mudanças evidentes nas curvas de polarização. No entanto, na Figura 5.4 observa-se que a curva de polarização correspondente a 96h de envelhecimento a 475°C possui maior densidade de corrente no trecho passivo, quando comparada às demais curvas das amostras envelhecidas, sendo que este aumento na densidade de corrente no trecho passivo se inicia de forma sutil já nas amostras envelhecidas por 12h e 36h. O mesmo comportamento foi evidenciado por Magnabosco e Bruno (2007), podendo indicar a redução do poder protetor da película passiva que pode estar relacionado ao crescimento dos precipitados da fase α' e conseqüentemente ao aumento das regiões empobrecidas em cromo.

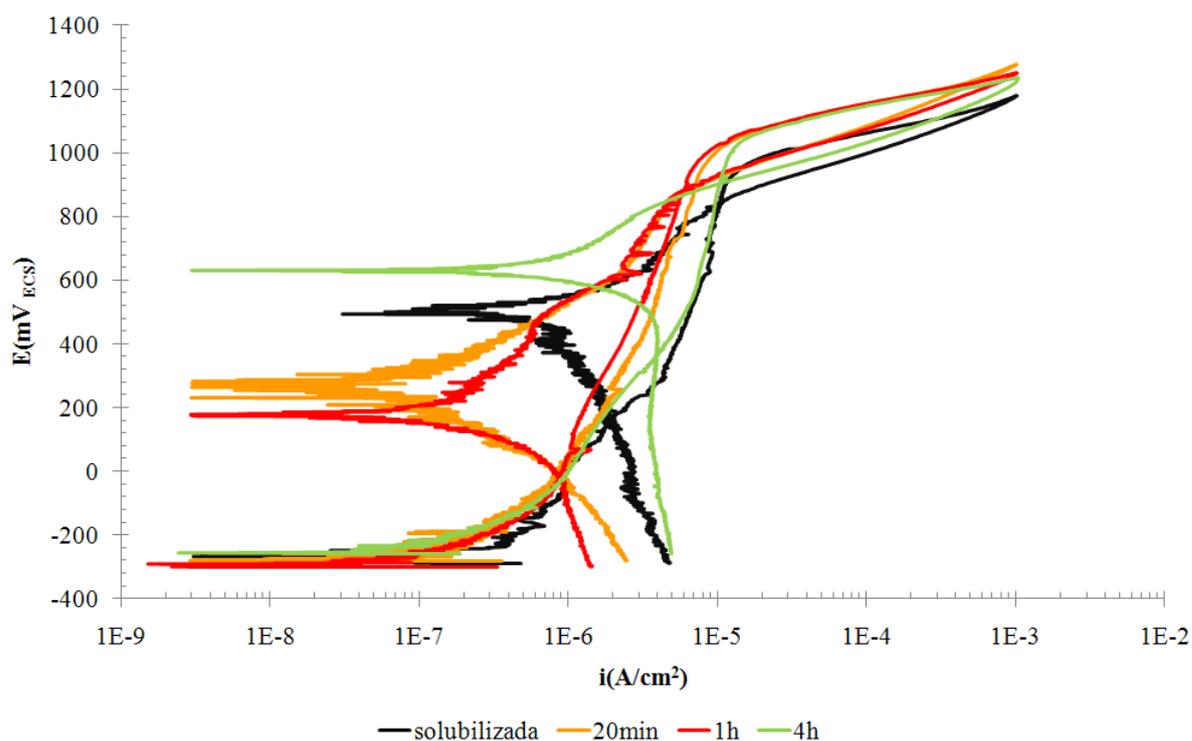


Figura 5.3. Comparação entre as curvas de polarização cíclica em solução 0,6 M NaCl da amostra solubilizada e das amostras envelhecidas durante 20 minutos, 1h e 4h.

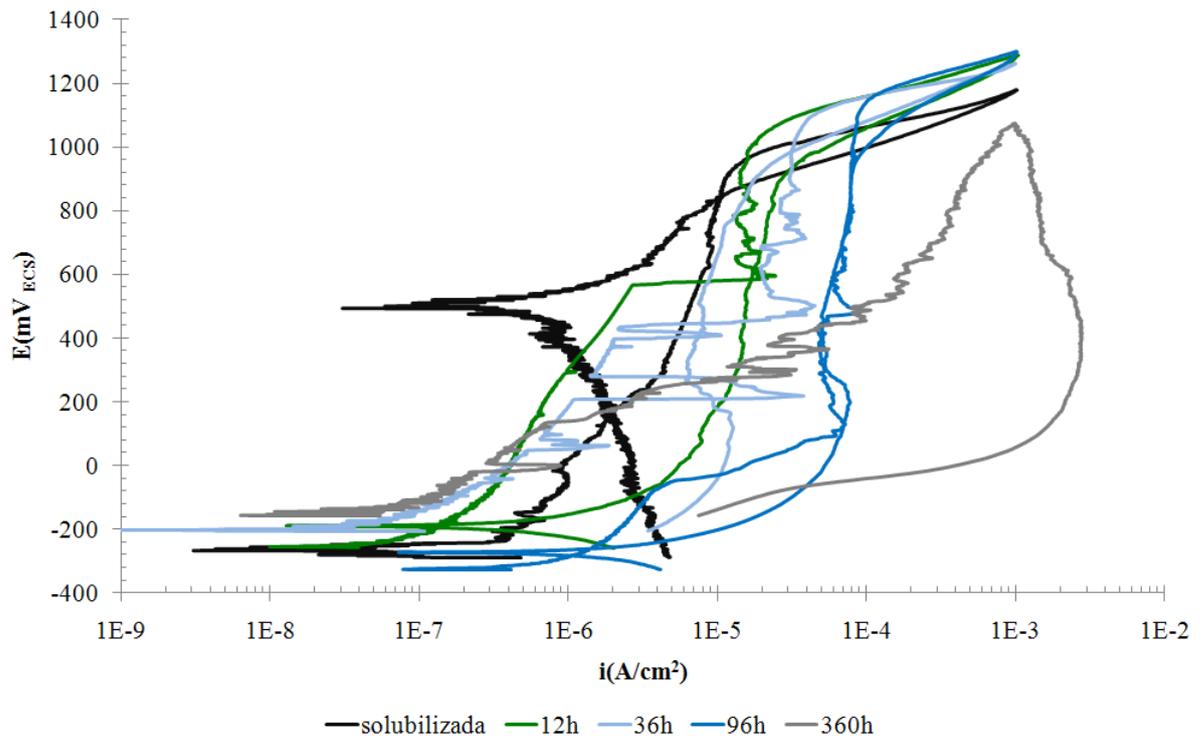


Figura 5.4. Comparação entre as curvas de polarização cíclica em solução 0,6 M NaCl da amostra solubilizada e das amostras envelhecidas durante 12h, 36h, 96h e 360h.

6 CONCLUSÕES PRELIMINARES

De acordo com o proposto nos objetivos do presente trabalho verificou-se a presença de fase sigma nas amostras envelhecidas durante 360h em temperaturas de 500°C a 650°C, o que implicará na investigação da influência da fase sigma na resistência à corrosão do material em estudo neste intervalo de temperaturas. Além disso, observou-se que há influência no comportamento eletroquímico do aço inoxidável dúplex UNS S31803 decorrente das alterações microestruturais sofridas durante o processo de envelhecimento a 475°C; de maneira mais detalhada pode-se destacar as seguintes conclusões:

1. O envelhecimento do aço em estudo na temperatura de 475°C leva a um aumento da microdureza do material em função do tempo de envelhecimento.
2. Até cerca de 4h de envelhecimento a 475°C formam-se pequenos pites, indicando que provavelmente houve a formação da fase α' , embora esta fase não deva ter promovido grande empobrecimento em suas adjacências. Desta forma, durante a formação dos pites, parece haver um rápido consumo da região empobrecida, fazendo com que estes atinjam uma região onde não ocorreu o empobrecimento; com isso, deve haver a repassivação desta região e, conseqüentemente, os pites devem param de crescer.
3. A partir de 12h de envelhecimento foi observada uma queda brusca dos valores de potencial de pite para amostras envelhecidas a 475°C. Esta queda do potencial de pite continuou até cerca de 36h de envelhecimento, sendo observada uma grande oscilação dos valores de potencial de pite para as amostras envelhecidas por 96h.
4. Há evidências de que a corrosão por pite do material em estudo está ligada à corrosão seletiva da ferrita, provavelmente devido ao fato da ferrita, mesmo na condição solubilizada, ser anódica em relação à austenita; além disso, a presença da fase α' acentua o caráter anódico da matriz ferrítica, tornando-a eletroquimicamente ativa e, portanto, susceptível à dissolução.

7 PRÓXIMAS ETAPAS

As próximas etapas a serem realizadas compreendem:

- Para as amostras envelhecidas a 300°C, 350°C, 400°C e 450°C, 500°C, 550°C, 600°C e 650°C:
 - Preparação dos corpos-de-prova metalográficos (25 dias);
 - caracterização microestrutural e análise de microdureza (25 dias);
 - realização de ensaios eletroquímicos (25 dias);

- Verificação da possibilidade de realização de estudo termodinâmico da transformação da fase alfa linha, através de análise de energia livre, de modo a caracterizar os limites de composição para ocorrência dos mecanismos de decomposição espinodal e nucleação e crescimento para o material em estudo nesta dissertação. Para tal será utilizado o software Thermo-Calc Classic[®].

REFERÊNCIAS

ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering 2008**, [S.l.], v. 1, n.1, p. 51-57, 2008.

BADJI, R. et al., Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of σ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering A**, n. 496, p.447–454, 2008.

BORBA, R. M.; MAGNABOSCO, R. Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205). In: INOX 2008, 9., 2008, São Paulo. **Anais...**

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

CAHN, J. W. On spinodal decomposition. **Acta Metallurgica**, [S.l.], v. 9, p. 795-801, 1961.

CAHN, J.W. Spinodal Decomposition. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, [S.l.], v. 242, p. 166-180, 1968.

CHARLES, J. Duplex stainless steels, a review after DSS'07 held in Grado. **La Revue de Métallurgie**, Paris, n. 3, p. 155-171, 2008.

CORTIE, M.B.; POLLAK, H. Embrittlement and aging at 475°C in a experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 199, p. 153-163, 1995.

GROBNER, P.J. The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels. **Metallurgical Transactions**, [S.l.], v. 4, p. 251-260, 1973.

HALL, E.O.; ALGIE, S.H. The sigma phase. **Metallurgical Reviews**, [S.l.], v. 11, p.61-88, 1966.

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. Effect of “475°C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, [S.l.], v.47, p. 909-922, 2005.

KOBAYASHI, D.Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. **Materials Research**, [S.l.], v. 2, n. 4, p. 239-247, 1999.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, [S.l.], v. 65, p. 39–104, 2009.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Efeito de longos tempos de aquecimento a 850°C sobre a resistência à corrosão do aço UNS S31803 em meio ácido e meio aquoso contendo cloreto. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6., 2002, Salvador. **Anais...**

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Efeito de rápido envelhecimento a 850°C na resistência à corrosão por pite do aço SAF 2205 (UNS S31803). In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 7., 2003, Florianópolis. **Anais...**

MAGNABOSCO, R. et al. Uso de solução aquosa (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) para caracterização da corrosão por pite de dois aços inoxidáveis dúplex. In: Congresso anual da ABM, 59., 2004, [S.l.]. **Anais...**

MAGNABOSCO, R., ALONSO-FALLEIROS, N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. **Corrosion (NACE)**, [S.l.], v. 61, n. 2, p. 130-136, 2005a.

MAGNABOSCO, R., ALONSO-FALLEIROS, N. Sigma Phase Formation and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid. **Corrosion (NACE)**, [S.l.], v. 61, n. 8, p. 807-814, 2005b.

MAGNABOSCO, R. Formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C. In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 60., 2005, Belo Horizonte. **Anais...**

MAGNABOSCO, R.; BRUNO, D. Efeito do envelhecimento a 475°C na microestrutura e corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205). In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 62., 2007, Vitória, **Anais...**

MATEO, A. et al. Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 32, n. 17, p. 4533-4540, 1997.

NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, [S.l.], v.8, p. 685-700, 1992.

PARK, C.; KWON, H. Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, [S.l.], v.44, p. 2817–2830, 2002.

PARK, C. J.; KWON, H. S.; LOHRENGEL, M.M. Micro-electrochemical polarization study on 25%Cr duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 372, p. 180-185, 2004.

PERREN, R.A. et al. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new electrochemical method. II Influence of precipitates. **Corrosion Science**, [S.l.], v.43, p. 727-745, 2001.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, [S.l.], v. 58, p. 65–71, 2007.

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2ed., USA: CRC Press, 1992, p. 12-13; 18-20; 309-311.

RAYNOR, G.V.; RIVLIN, V.G. Phase equilibria in iron ternary alloys. A critical assessment of the experimental literature. **The Institute of Metals**. p.316-332, 1988.

SAHU, J.K. et al. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 508, p.1-14 , 2009.

SEDRIKS, A.J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. **Corrosion (NACE)**, [S.l.], v. 42, n. 7, p. 376-389, 1986.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed., NY: John Wiley, 1996, p. 1-2; 41-42, 52, 132.

SOLOMON, H.D.; LEVINSON, L.M. Mössbauer effect study of 475°C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. **Acta Metallurgica**, [S.l.], v.26, p. 429-442, 1978.

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.

TAVARES, S.S.; SILVA, M.R.; NETO, J.M. Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 313, p. 168-173, 2000.

TAVARES, S.S.M. et al. 475 °C Embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Research**, [S.l.], v. 4, n. 4, p.237-240, 2001.

TOTTEN, G. E. **Steel heat treatment: metallurgy and technologies**. 2. ed., NY: Taylor & Francis Group, 2006, p. 695-735.

URA, M. M.; PADILHA, A. F.; ALONSO, N. Influência da fase alfa linha sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis dúplex. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 1., 1994, São Paulo, **Anais...** [S.l.:s.n.], p. 337-49.

WENG, K.L.; CHEN, H.R.; YANG, J.R. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 379, p. 119-132, 2004.