

Corrosão por Pite em 0,6M NaCl do Aço UNS S31803 em Função do Tempo de Envelhecimento entre 300°C e 650°C

Projeto de pesquisa para obtenção do título de Mestre em
Engenharia pela candidata Evelin Barbosa, orientada pelo
Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

Candidata: **Evelin Barbosa**

evy.barbosa@gmail.com

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

rodrmagn@fei.edu.br

Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI

Departamento de Engenharia Mecânica

Centro Universitário da FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Saboia de Medeiros

RESUMO

Os aços inoxidáveis dúplex são freqüentemente utilizados em aplicações onde é necessária grande resistência mecânica combinada a resistência à corrosão. Entretanto, durante envelhecimento isotérmico, conformação a quente ou soldagem, pode ocorrer a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão, sendo que as transformações entre 700°C e 900°C (formação de fase sigma) e a 475°C (formação de fase alfa linha) são as mais discutidas na literatura. Contudo, não há conhecimento detalhado das transformações entre 300°C e 650°C, e da influência do envelhecimento nestas temperaturas sobre a corrosão por pite. Sendo a principal consequência destas transformações a ocorrência de diferentes frações de Cr e Mo na ferrita e/ou austenita restantes, e como há indícios neste aço da relação entre estas regiões e a nucleação e crescimento de pites (e portanto, entre microestruturas e resistência a corrosão por pite), o presente projeto tem por objetivo geral avaliar a resistência a corrosão por pite em 0,6M NaCl do aço UNS S31803 em função do tempo de envelhecimento entre 300°C e 650°C. Particularmente, pretende-se verificar a possibilidade de identificar qual o grau de empobrecimento em Cr e Mo da ferrita e austenita presentes nas amostras envelhecidas, e sua influência na nucleação e crescimento de pites.

Palavras-chave: corrosão por pite; aços inoxidáveis dúplex; transformação de fases.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA, COM SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL.

Os aços inoxidáveis dúplex são freqüentemente utilizados em aplicações onde é necessária grande resistência mecânica combinada a resistência à corrosão^[1-4]. O UNS S31803, apresentando composição química típica 22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N - 0,02% C^[2], tem limite de escoamento próximo de 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316^[2]) aliada a resistência à corrosão superior a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono. O elevado teor de nitrogênio, que em sua maioria se encontra em solução sólida intersticial na austenita, e de elementos substitucionais, como cromo, níquel e molibdênio, levam às propriedades citadas^[2,5,6]. A estrutura típica é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco^[6].

No entanto, durante envelhecimento isotérmico, determinadas seqüências de tratamento térmico, conformação a quente ou soldagem, pode ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a formação de fase sigma, por três mecanismos distintos: como produto da decomposição eutetóide da ferrita original (gerando também austenita secundária), através de nucleação e crescimento a partir da ferrita original, e a partir da austenita presente, após o total consumo da ferrita^[6,7].

Além da formação de fase sigma entre 700°C e 900°C, os aços inoxidáveis dúplex sofrem outra importante transformação de fases entre 300°C e 500°C, onde a ferrita presente pode se decompor em fase α rica em ferro e fase α' enriquecida em cromo^[8], através de decomposição espinodal ou de mecanismos de nucleação e crescimento da fase α' a partir da ferrita originalmente presente.

Assim, as transformações de fase que ocorrem no envelhecimento de aços inoxidáveis dúplex levam a formação de fases ricas em cromo, ocorrendo empobrecimento em cromo e molibdênio das fases inicialmente presentes, reduzindo sobremaneira a resistência a corrosão.

Segundo SOLOMON e DEVINE ^[8], a corrosão por pite é uma das formas de corrosão mais temidas nos aços inoxidáveis, pois nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual. Caracterizada por ataque corrosivo extremamente localizado, inicia-se pela quebra da película passiva em regiões onde esta apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces; segundo SEDRIKS ^[9], o pite pode ocorrer apenas pela presença de íons cloreto, que substituem moléculas de água da película passiva e levam a formação de íons metálicos complexos, removendo a película. A presença principalmente de íons cloreto inibe a passivação do local afetado, tendo este alta taxa de dissolução através de reação anódica; para compensar a presença dos cátions metálicos, os ânions cloreto migram para a região afetada, balanceando as cargas elétricas envolvidas. O aumento da concentração local de cloretos leva à hidrólise da água, resultando na formação de ácido clorídrico: diminuindo o pH

local, a taxa de corrosão aumenta, levando a aumento da concentração de cloretos localmente, fazendo da corrosão por pite um processo autocatalítico.

De modo geral, afirma-se ^[8] que a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é, sem dúvida, função da composição química; de fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para valores mais nobres) cresce com o aumento do “índice de pite”, dado normalmente por $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$ ^[9]. Quando da precipitação de fases ricas em cromo (como sigma e α'), a presença de regiões pobres neste elemento é fator preponderante na perda de resistência à formação de pites.

Em estudos ^[10-13] de determinação de potencial de pite em aços inoxidáveis dúplex com ou sem adição de nitrogênio, constatou-se que se o potencial de pite estiver acima de 800 mV_{ECS}[#], o mecanismo de nucleação de pite envolve tanto a ação de íons cloreto quanto a presença de bolhas de oxigênio. Os pites, quando da evolução de oxigênio, nucleariam na interface tripla metal-solução-gás. De fato, polarização cíclica em solução 3,5% (0,6 M) NaCl de aços inoxidáveis dúplex leva a valores de potencial de pite (E_{pite}) entre 1000 mV_{ECS} e 1200 mV_{ECS} ^[11-13]. Por vezes, os pites formados nestes aços apresentam morfologia “rendilhada”, explicada através de processo de passivação e corrosão interna ao pite, próxima da “boca” dos mesmos ^[12,13].

SRIRAM e TROMANS ^[14] afirmam que em aços dúplex solubilizados pode ocorrer pite tanto na austenita como na ferrita: se o aço contém nitrogênio, que se apresenta na austenita, a resistência à formação por pite será maior nesta fase;

[#] neste projeto de pesquisa, os potenciais relativos ao eletrodo de calomelano saturado são indicados pela sigla subscrita “ECS”.

em aços sem nitrogênio, a ferrita possui maior resistência à formação de pites por apresentar teores mais altos de cromo e molibdênio.

WALKER e GOOCH^[15], estudando aço UNS S31803 (SAF 2205) soldado mostram que a resistência à corrosão por pite na região da solda não é afetada diretamente pelo balanço de ferrita e austenita presentes (para frações de ferrita entre 25% e 70%); no entanto, a resistência à corrosão por pite é reduzida pelo reaquecimento da junta soldada durante operações multipasse, que levam a formação de austenita secundária. Os autores mostram ainda que aumentos no teor de níquel do metal de adição não são tão significativos no aumento da resistência à corrosão por pite se comparados a aumento dos teores de cromo e molibdênio.

POTGIETER^[11], mostra em seu trabalho que o aço SAF 2205 com frações volumétricas crescentes de sigma apresenta redução proporcional na resistência à corrosão por pite: a partir de 6% de sigma, em solução 3,5% NaCl, pites se formam facilmente, tanto na ferrita como na austenita. De fato, o autor afirma que o efeito negativo da presença de sigma sobre a resistência à corrosão por pite é muito mais danoso que a redução na resistência à corrosão generalizada encontrada.

NILSSON e outros^[16], trabalhando com aços dúplex soldados, concluíram que a austenita secundária formada nas diversas transformações de fase ocorridas na zona termicamente afetada (ZTA) é mais susceptível ao ataque por pite que as fases ferrita e austenita originais devido ao seu baixo teor de nitrogênio. Em trabalho subsequente ^[17] confirma-se esta teoria, através de determinação, com auxílio do *software* “*Thermo-Calc*”, não só do teor de nitrogênio como os de cromo

e molibdênio na austenita secundária, verificando que esta tem baixa concentração destes três elementos, explicando sua maior susceptibilidade à corrosão por pite.

SCHMIDT-RIEDER e *outros*^[18], trabalhando com aço Zeron 100 (25%Cr-6,5%Ni-3,7%Mo-0,25%N-0,7%Cu-0,7%W) solubilizado em soluções de cloreto de sódio notam a ocorrência de ataque preferencial da ferrita, mostrando maior estabilidade da austenita, seguido de ataque a contornos de grão nas duas fases e contornos de interfase, para então se iniciar a formação de pites na ferrita. Tais resultados são reforçados por GARFIAS-MESIAS e *outros*^[19], que trabalhando com aço 26%Cr-5,9%Ni-3,2%Mo-0,2%N solubilizado entre 1020°C e 1140°C testados em solução de cloreto férrico e cloreto de sódio sempre apresentaram pites preferencialmente na ferrita. Além disso, a temperatura crítica de formação de pites e o potencial de pite aumentam com o decréscimo da temperatura de solubilização, ou seja, do decréscimo da fração volumétrica de ferrita; segundo os autores, justifica-se tal comportamento pela diluição de elementos-chave na resistência à corrosão por pite na ferrita (cromo e molibdênio) com o aumento da fração volumétrica desta. Além disso, a austenita teria seu teor de nitrogênio aumentado com a diminuição de sua fração volumétrica, considerando a baixa solubilidade do nitrogênio na ferrita, o que contribuiria para a maior resistência à corrosão por pite da austenita assim constituída. Efeitos sinérgicos entre nitrogênio, cromo e molibdênio na austenita também deveriam ser computados, segundo os referidos autores ^[19].

ELSHAWESH e outros ^[20], trabalhando com aço 22%Cr-5%Ni-3,2%Mo-0,16%N envelhecido a 850°C por até 2 horas confirma a observação de que a presença de fase sigma, em frações volumétricas crescentes, aumenta a susceptibilidade à corrosão por pite do aço dúplex em questão em solução 0,6 M NaCl. Na maioria dos casos, os pites foram encontrados na ferrita. Não há referência, no trabalho em questão, da fração volumétrica de ferrita do material em estudo, nem mesmo da microestrutura anterior ao envelhecimento.

Estudos recentes mostram que durante a polarização cíclica em solução 3,5% NaCl de aço UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 850°C por tempos entre 10 minutos e 100 horas a presença de fase sigma reduziu o potencial de pite de 1050 mV_{ECS} na condição solubilizada para valores entre 100 e 300 mV_{ECS} nas amostras envelhecidas. Além disso, constatou-se que os pites observados ocorreram através de corrosão seletiva de fases ou regiões empobrecidas em cromo e molibdênio, como as interfaces entre fase sigma e matriz, que contém ferrita e austenita secundárias.^[13] Para tempos de envelhecimento de até 10 minutos a 850°C, constatou-se que a formação de fase sigma por nucleação e crescimento a partir da ferrita presente, que se torna empobrecida em Cr e Mo; no entanto, entre 30 minutos e 5 h a 850°C há indícios de decomposição eutetóide da ferrita, gerando nestes casos austenita secundária empobrecida em Cr e Mo. Essas regiões empobrecidas em Cr e Mo são relacionadas aos locais preferenciais de nucleação e posterior crescimento dos pites formados.

Os mecanismos de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 foram explorados em outro trabalho ^[7], onde se constata de forma geral

que em até 0,1 hora de envelhecimento entre 700°C e 900°C a fase sigma se forma em interfaces ferrita/ferrita ou ferrita/austenita, por meio da transformação da ferrita presente por decomposição eutetóide, gerando também austenita secundária. A partir de 0,1 hora de envelhecimento, as frações volumétricas de ferrita e de austenita decrescem, indicando que o crescimento da fração volumétrica da fase sigma se deu pelo consumo tanto da ferrita quanto da austenita presentes, aliadas à decomposição eutetóide da ferrita. O diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 foi obtido neste trabalho ^[7], indicando que a maior cinética de precipitação se dá a 850°C.

A decomposição espinodal de ferrita em α e α' influencia fortemente o comportamento de aços inoxidáveis dúplex, notadamente devido a endurecimento por partículas finamente dispersas de α' na ferrita original, e a redução de tenacidade por esta provocada. ^[8]

Trabalho recente^[21] destaca que a formação de fase α' em aços inoxidáveis dúplex semelhantes ao UNS S31803 se dá por decomposição espinodal da ferrita, considerando-se aços que originalmente apresentavam frações volumétricas semelhantes de α e γ , e que estes foram envelhecidos a 475°C por 1000 h, sendo o principal indicativo desta formação a ocorrência de fase α' coerente com a ferrita presente e finamente dispersa nesta fase original, sendo possível distinguir α e α' apenas por microscopia eletrônica de transmissão. Neste envelhecimento de 1000h, todavia, não se observou alteração na austenita presente no material. Este mesmo trabalho indica alta susceptibilidade a corrosão localizada de aços

semelhantes ao UNS S31803 envelhecido a 475°C por 1000h, devido as flutuações de teor de cromo no interior dos grãos de ferrita, causada pela decomposição espinodal desta em α e α' .

Outro trabalho ^[22] discute a formação de fase α' em aço UNS S31803 a 475°C, e apesar de não se ter evidências do exato mecanismo de formação de fase α' (decomposição espinodal ou nucleação e crescimento) esta transformação de fase é indiretamente indicada pelo aumento de dureza observado a partir de 2 h de envelhecimento a 475°C. De fato, a formação finamente dispersa de fase α' pode levar a aumento de dureza, atingindo-se o máximo de endurecimento em 96 h de envelhecimento, provavelmente quando a formação da fase se completa, pois a partir deste tempo há a diminuição de dureza, provavelmente relacionada ao coalescimento da fase α' inicialmente formada.

Em estudo sobre a influência da precipitação de fase α' na resistência à corrosão por pite de diversos aços dúplex, envelhecidos a 475°C por 100 horas, constatou-se que a presença desta fase diminui sensivelmente a resistência à corrosão por pite de todos os aços estudados (UR35N, UR45N, UR50, AV2205 e 3RE60)^[23].

Tratamentos térmicos de envelhecimento a 475°C a partir de 12 h provocam redução de potencial de pite quando comparados à amostra solubilizada; contudo, há sensível redução na capacidade de repassivação de pites formados já em amostras envelhecidas por 2 h, e estas duas ocorrências provavelmente provém da redução do teor de Cr da ferrita necessária à formação de fase alfa linha. A decomposição espinodal tem indícios também na não restituição da resistência à corrosão por pite com progresso do envelhecimento, já que grande parte do Cr

inicialmente presente na ferrita foi utilizado na formação de fase alfa linha, não estando disponível para ser redistribuído pela ferrita restante^[22].

Deste modo, diferentes microestruturas surgem no envelhecimento do aço UNS S31803, sendo de maior conhecimento as transformações entre 700°C e 900°C e a 475°C. A literatura, contudo, não trata em detalhes das transformações entre 300°C e 650°C, e da influência do envelhecimento nestas temperaturas sobre a corrosão por pite. Sendo a principal consequência destas transformações a ocorrência de diferentes frações de Cr e Mo na ferrita e/ou austenita restantes, e como há indícios neste aço da relação entre estas regiões e a nucleação e crescimento de pites, e portanto entre microestruturas e resistência a corrosão por pite, estudos devem ser realizados verificando a relação do tempo de envelhecimento entre 300°C e 650°C do aço UNS S31803 e a corrosão por pite deste aço, justificando o plano de trabalho aqui proposto.

2. OBJETIVOS.

O presente projeto tem por objetivo geral avaliar a resistência a corrosão por pite em 0,6M NaCl do aço UNS S31803 em função do tempo de envelhecimento entre 300°C e 650°C, onde não há detalhes das possíveis transformações de fase. Particularmente, pretende-se verificar a possibilidade de identificar qual o grau de empobrecimento em Cr e Mo da ferrita e austenita presentes nas amostras envelhecidas, e sua relação com a nucleação e crescimento de pites.

3. PLANO DE TRABALHO E CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO.

3.1 Plano de trabalho

Para se atingir os objetivos propostos neste projeto, pretende-se conduzir o trabalho segundo as atividades a seguir descritas.

A. Aquisição de créditos necessários à obtenção do título de mestre em engenharia mecânica no Centro Universitário da FEI: para tal, serão selecionadas disciplinas que complementem a formação da candidata em tópicos necessários ao desenvolvimento da dissertação proposta, como Diagramas de Equilíbrio e Transformação de Fases, Análise Microestrutural e outras.

B. Pesquisa bibliográfica: nesta fase pretende-se realizar revisão bibliográfica sobre o fenômeno de corrosão por pite em aços inoxidáveis dúplex e o efeito de transformações de fase nesta forma de corrosão. Pretende-se também avaliar o conhecimento existente sobre empobrecimento em Cr e Mo nas fases ferrita e austenita, para relação deste fenômeno com a corrosão por pite em aços inoxidáveis dúplex.

C. Tratamentos térmicos: realizar tratamento térmico de solubilização e tratamentos isotérmicos de envelhecimento entre 300°C e 650°C para obtenção de diferentes microestruturas contendo diferentes frações de ferrita, austenita e provavelmente fase sigma e/ou α' . Será utilizado forno tubular de atmosfera controlada do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – para tal tarefa.

D. Caracterização microestrutural: através de microscopia óptica, descrever a microestrutura das amostras para posterior comparação com a morfologia dos

pites formados e os parâmetros de caracterização de resistência à corrosão por pite (potenciais de pite e proteção, densidade de corrente no trecho passivo). Serão utilizados os sistemas de preparação semi-automática de amostras metalográficas e o sistema de análise de imagens do CDMatM-FEI. Através de simulações computacionais em *software Thermo-Calc* (disponível no Centro Universitário da FEI) se pretende verificar a possibilidade de identificar qual o grau de empobrecimento em Cr e Mo da ferrita e austenita presentes nas amostras envelhecidas, para posterior relação disto com a corrosão por pite de determinada amostra. As transformações de fase nas amostras serão também acompanhadas indiretamente pela medição de microdureza *Vickers* das amostras, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI.

E. Ensaio eletroquímico: Com o auxílio do potenciostato AUTOLAB20 do Centro de Laboratórios Químicos da FEI (CLQ-FEI), será realizada a polarização cíclica das amostras na solução 0,6 M NaCl, naturalmente aerada. Serão determinados os potenciais de pite e proteção, além da densidade de corrente no trecho passivo, para avaliação da resistência a corrosão por pite de cada uma das amostras. A morfologia de pites será avaliada por microscopia óptica, para relação entre a microestrutura e a iniciação e propagação de pites.

F. Preparação do exame de qualificação pela candidata.

G. Preparação do texto final da dissertação de mestrado pela candidata.

3.2 Cronograma

Na Tabela 3.1 encontra-se o cronograma das atividades anteriormente descritas.

Tabela 3.1. Cronograma de atividades do presente projeto.

Atividade	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	13-14	15-16	17-18	19-20	21-22	23-24
A	■	■	■	■	■	■						
B	■	■	■	■	■	■						
C		■		■	■	■	■					
D			■	■	■	■	■					
E					■	■	■	■	■	■	■	
G							■	■				
H											■	■

4. Material e Métodos.

4.1. Material em estudo

O material em estudo já é de propriedade do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – e foi adquirido como chapa de 3 mm de espessura laminada a 1100°C e resfriada por jato de ar e água forçado. A composição química do material pode ser constatada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química (% em massa) do aço 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

4.2. Tratamentos térmicos

A partir do material como recebido, tratamento térmico de solubilização a 1175°C por 30 minutos, seguido de resfriamento em água, será realizado para garantir estrutura homogênea de ferrita e austenita. A seguir, sete séries de amostras serão produzidas através de envelhecimento isotérmico entre 300°C e 650°C, por tempos variando de 20 minutos a 360 horas, seguido de resfriamento em água, com o objetivo de produzir diferentes microestruturas. Os tratamentos serão conduzidos em forno tubular (com variação máxima de temperatura de 2°C), sob corrente de nitrogênio puro (99,99% N₂) de 4 L/h para evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos, e impedir a perda de nitrogênio das amostras, como constatado em trabalhos anteriores ^[24].

4.3. Preparação dos corpos-de-prova

O material solubilizado e as sete séries de material envelhecido em cada temperatura de estudo terão todas as suas faces lixadas até a obtenção de superfície com o acabamento conferido por lixa de granulação 600 *mesh*. A seguir, as amostras serão embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos e para os ensaios eletroquímicos onde a superfície de observação corresponderá a seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação. A área exposta variará de 0,4 cm² a 0,6 cm².

4.4. Caracterização microestrutural

Os corpos-de-prova metalográficos sofrerão lixamento até 500 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de granulação 6 μm , 3 μm e finalmente 1 μm , sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico absoluto, em equipamento de polimento semi-automático do CDMatM-FEI. Para a revelação da microestrutura será 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, são adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido durante até dois minutos de imersão. O ataque é interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar quente. Para a identificação de fase sigma, possivelmente formada no extremo superior de temperaturas estudado, será utilizado 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 num microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI. As transformações de fase nas amostras serão também acompanhadas indiretamente pela medição de microdureza *Vickers* das amostras, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. Serão realizadas 30 medições por amostra, utilizando carga de 0,5 kgf.

A fração volumétrica de ferrita será obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com o auxílio de padrões,

tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições serão realizadas em cada uma das séries de amostras.

Utilizando o *software* Thermo-Calc e a premissa de equilíbrio local nas interfaces entre sigma e a matriz metálica pretende-se relacionar a fração volumétrica das fases medidas e suas composições químicas calculadas, verificando a possibilidade de identificar qual o grau de empobrecimento em Cr e Mo da ferrita e austenita presentes nas amostras envelhecidas, para posterior relação disto com a corrosão por pite de determinada amostra.

4.5. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios de polarização cíclica serão conduzidos em solução 0,6M (3,5% em massa) de cloreto de sódio (NaCl), preparada com reagente padrão analítico e água destilada e deionizada, e utilizada na condição naturalmente aerada. Após no máximo cinco ensaios a solução será descartada, para evitar contaminações.

Com o auxílio do potenciostato AUTOLAB20 do Centro de Laboratórios Químicos da FEI (CLQ-FEI), será realizada a polarização cíclica das amostras na solução 0,6 M NaCl, naturalmente aerada. Será utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e como contra-eletrodo uma barra de platina com área exposta de pelo menos 3 vezes à do eletrodo de trabalho, que será constituído pelas amostras polidas até a obtenção acabamento propiciado por diamante de granulometria 1 µm. Após o polimento, as amostras serão lavadas com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico absoluto e jato de ar quente; em seguida, serão imersas na solução 0,6 M NaCl, naturalmente

aerada, iniciando a polarização após 5 minutos de imersão, partindo do potencial de circuito aberto e realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, revertendo o sentido de varredura quando a densidade de corrente anódica atingir 10^{-3} A/cm²; o ensaio será encerrado quando se atingir o potencial de circuito aberto inicialmente medido. Ao final da polarização, os corpos-de-prova serão lavados com água destilada e deionizada, sendo então secos com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação por microscopia óptica. Os ensaios serão repetidos cinco vezes por amostra, e a temperatura de ensaio será mantida em (22 ± 2) °C.

5. FORMA DE ANÁLISE DOS RESULTADOS.

Inicialmente, o projeto deverá caracterizar as microestruturas formadas durante o envelhecimento isotérmico quanto a fração das fases presentes e sua distribuição nas microestruturas formadas, tentando também avaliar por simulação de equilíbrio termodinâmico local (com o *software Thermo-Calc*) o quanto empobrecida em Cr e Mo está a matriz metálica após os envelhecimentos realizados.

A seguir, tais dados serão comparados aos parâmetros de caracterização do fenômeno de corrosão por pite (potencias de pite e proteção, e densidade de corrente no trecho passivo), avaliando a influência das diferentes microestruturas nesta forma de corrosão. A observação por microscopia óptica das amostras após os ensaios de polarização cíclica permitirá a análise da influência da microestrutura no início e na propagação de pites. Para esta análise, podem ser

necessárias complementações de ensaios eletroquímicos, como ensaios de polarização cíclica com reversão do sentido de varredura quando a densidade de corrente anódica atingir entre 10^{-5} e 10^{-4} A/cm², possibilitando assim a análise do início da formação dos pites. Para avaliar o progresso da corrosão localizada (ou do crescimento dos pites), outros ensaios de polarização cíclica com reversão do sentido de varredura em 10^{-1} A/cm² podem ser necessários, permitindo, após os ensaios de polarização cíclica, o seccionamento das amostras transversal e perpendicularmente à superfície polarizada, permitindo a observação da seção transversal destes locais onde se deram as reações eletroquímicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. ERBING, M. L. GROTH, H. L. *Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore*. L'Acciaio Inossidabile n. 2 1993 p. 10-3.
2. ECKENROD J. J. PINNOW K. E. *Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel*, New Developments in Stainless Steel Technology, Detroit, 77-87, 1984.
3. NORDSTRÖM, J. RUNG, B. *Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi*. L'Acciaio Inossidabile v. 2 1995 p. 7-12.
4. LEFFLER, B. *Alloy 2205 for marine chemical tankers*. Materials Performance abr. 1990 p. 60-3.
5. AGARWAL, D. C. *Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries*. Key Eng. Mater. n. 2 v. 20-28 1988 p. 1677-92.
6. NILSSON, J. O. *Super duplex stainless steels*. Materials Science and Technology ago. 1992 v. 8 p. 685-700.
7. MAGNABOSCO, R. . *Formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700 C e 900 C*. In: 60° Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, BELO HORIZONTE. 60° Congresso Internacional Anual da ABM - anais. São Paulo : ABM, 2005.
8. 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.
9. SEDRIKS, A. J. *Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels*. Corrosion n. 7 v. 42 jul. 1986 p. 376-89.
10. ALONSO-FALLEIROS, N. HAKIM, A. WOLYNEC, S. *Comparison between potentiodynamic and potentiostatic tests for pitting potential measurement of duplex stainless steels*. Corrosion v. 55 n. 5 mai. 1999 p. 443-48.
11. POTGIETER, J. H. *Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels*. British corrosion journal v. 27 n. 3 1992 p. 219-23.

12. NEWMAN R. C. *Understanding the Corrosion of Stainless Steel*. Corrosion, v. 57, n. 12 dez. 2001 p.1030-1041.
13. MAGNABOSCO, R. ALONSO-FALLEIROS, N. *Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 61, n. 2, p. 130-136, 2005.
14. SRIRAM, R. TROMANS, D. *Pitting corrosion of duplex stainless steels* Corrosion v. 45 n. 10 out. 1989 p. 804-10.
15. WALKER, R. A. GOOCH, T. G. *Pitting resistance of weld metal for 22Cr-5Ni ferritic-austenitic stainless steels*. British corrosion journal n. 1 v. 26 1991 p. 51-9.
16. NILSSON, J. O. KARLSSON, L. ANDERSSON, J.-O. *Formazione ed effetto dell'austenite secondaria nei cordoni di saldatura di acciai inossidabili duplex e superduplex*. L'acciaio inossidabile v. 1 1994 p. 18-22
17. NILSSON, J. O. KARLSSON, L. ANDERSSON, J.-O. *Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal*. Materials Science and Technology mar. 1995 v. 11 1994 p. 276-83.
18. SCHMIDT-RIEDER, E. TONG, X. Q. FARR, J. P. G. AINDOW, M. *"In situ" eletrochemical scanning probe microscopy corrosion studies on duplex stainless steel in aqueous NaCl solutions*. British Corrosion Journal n. 2 v. 31 1996 p. 139-45.
19. GARFIAS-MESIAS, L. F. SYKES, J. M. TUCK, C. D. S. *The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions*. Corrosion Science n. 8 v. 38 1996 p. 1319-30.
20. ELSHAWESH, F. ELAHRESH, N. ELHOUD, A. *Effect of σ phase on pitting corrosion of 22-5 duplex stainless steel*. British Corrosion Journal 1998 n. 4 v. 33 p. 285-7.
- 21.** IACOVELLO, F. CASARI, F. GIALANELLA, S. *Effect of "475 °C embrittlement" on duplex stainless steels localized corrosion resistance*. Corrosion Science v. 47 2005 p. 909-22.
22. MAGNABOSCO, R. BRUNO, D. *Efeito do envelhecimento a 475°C na microestrutura e corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205)* 62º Congresso Internacional Anual da ABM - anais. Vitória : ABM, 2007.
23. URA, M. M. PADILHA, A. F. ALONSO, N. *Influência da fase alfa linha sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis dúplex*. 1º Congresso Internacional da ABM – anais. São Paulo : ABM, 1994 v. 8 p. 337-49.
24. MAGNABOSCO, R., 2001 *"Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)"*, Tese (doutorado em engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2001, 181 p.