

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DEGRADAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
DUPLEX, DEVIDO AO ENVELHECIMENTO EM BAIXAS TEMPERATURAS
POR TEMPOS PROLONGADOS.**

João Roberto Sartori Moreno

São Carlos

2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DEGRADAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
DUPLEX , DEVIDO AO ENVELHECIMENTO EM BAIXAS TEMPERATURAS
POR TEMPOS PROLONGADOS.**

JOÃO ROBERTO SARTORI MORENO

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de **DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ORIENTADOR: PROF° DR. SEBASTIÃO ELIAS KURI

São Carlos

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M827dr

Moreno, João Roberto Sartori.

Degradação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex, devido ao envelhecimento em baixas temperaturas por tempos prolongados / João Roberto Sartori Moreno. -- São Carlos : UFSCar, 2004.
164 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Aço - corrosão. 2. Filmes passivos. 3. Aço inoxidável duplex. I. Título.

CDD: 620.1723 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

À memória de minha mãe *Lucia Sartori Moreno*,
que certamente me iluminou e abençoou nesta caminhada;

À minha esposa *Claudia Maria Mazetto Moreno*,
pela paciência e incentivo durante todo o tempo;
e a meu neto *Matheus* que passa a fazer parte de minha vida e conquistas.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (1998), Especialista em Metalurgia pela COPPE/UFRJ (1984), Engenheiro de Materiais pela UFSCar (1979).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

JOÃO ROBERTO SARTORI MORENO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE AGOSTO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri
Orientador DEMA/UFSCar

Prof. Dr. Thomaz Toshimi Ishikawa
Professor DEMA/UFSCar

Prof. Dr. Nelson Guedes de Alcântara
Professor DEMA/UFSCar

Prof. Dr. João Manuel D. A. Rollo
Professor Dept. Mat. Aeron EESC-USP

Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi
Professor DQ/UNESP-Araraquara

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Dr. Sebastião Elias Kuri pela forte contribuição, confiança, paciência e formação a mim dada durante a realização deste trabalho.

Ao amigo doutorando José Eduardo May pela grande contribuição técnica e científica, além da importante ajuda nas etapas do trabalho.

A todos os colegas do laboratório de corrosão, principalmente pela amizade e solidariedade nas difíceis horas.

Ao Prof^o Dr. Pedro Nascente do DEMA e CCDM pela colaboração nas realizações dos ensaios e medições pelo XPS.

A todas as pessoas do DEMA, que de sobremaneira me ajudaram nas decisões e realizações.

Ao estagiário técnico Patrick na oportunidade, alocado ao laboratório de corrosão, principalmente pela sua colaboração nos ensaios.

Aos professores Dr. Oscar Ballancin e Dr. Maurizio Ferrante do DEMA, que na qualificação me alertaram e contribuíram no sentido de melhor direcionar os trabalhos.

A Villares Metals (USINOR), que através do Eng^o Orsinni produziu e forneceu as chapas desses aços inoxidáveis duplex, para os trabalhos.

Aos professores Dr. Carlos M. Lepienski da UFPR e MSc. Paulo C. Soares da U.E. de Ponta Grossa pela realização dos ensaios de nanodurezas.

Ao PPG/CEM que através de seu padrão elevado me ensinou a valorizar e realizar um bom trabalho científico

RESUMO

Embora os aços inoxidáveis duplex apresentem boa performance em vários ambientes corrosivos, esta resistência à corrosão pode ser comprometida pela precipitação de fases ricas em cromo (Cr) durante os tratamentos de envelhecimento.

As alterações microestruturais e do comportamento à corrosão em duas ligas com alto teor de cromo e baixo teor de cromo foram estudadas.

Amostras de aços inoxidáveis duplex foram envelhecidas a baixas temperaturas (300°C e 400°C) por tempos de 3000, 5000 e 7000h.

As alterações na microestrutura foram observadas durante o tempo de tratamento usando microscopia óptica e com isso medindo-se as porcentagens de fases. Análises de nanodurezas foram utilizadas para identificar a fase responsável pelo aumento da dureza global da liga.

Testes de imersão em cloreto férrico (FeCl_3 10%), seguindo a norma ASTM G 38, à temperatura ambiente, e análise de superfície pelo XPS foram realizadas com o intuito de quantificar a queda da resistência à corrosão e identificar os óxidos presentes na superfície da camada oxidada.

A precipitação de fases G e α' devido a decomposição spinodal foi identificada pela microscopia eletrônica de transmissão, e que este fenômeno associado às mudanças microestruturais afetaram as propriedades globais, especialmente a dureza global e a resistência à corrosão. Os resultados do TEM mostraram que as precipitações ricas em Cr ocorrem principalmente na fase ferrítica.

A decomposição spinodal e a precipitação heterogênea de fase G foram as responsáveis pela degradação das propriedades de corrosão. Os resultados também mostram uma diferença entre as cinéticas de precipitações das amostras contendo alto teor de Cr e baixo teor de Cr.

Os fenômenos de precipitação e coalescência das fases ricas em cromo são relatados pelas tendências de aumentos e decréscimos da dureza, respectivamente e, inversamente, os decréscimos e aumentos da resistência à

corrosão localizada e taxas de corrosão, as quais foram determinadas por técnicas eletroquímicas (Extrapolação de Tafel e método de resistência à polarização) e foram comparados com as taxas determinadas por perda de massa.

DEGRADATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF DUPLEX STAINLESS STEEL DUE TO LONG AGING AT LOW TEMPERATURES

ABSTRACT

Although duplex stainless steels exhibit good performance in many severe corrosive environments, their corrosion resistance can be hampered by precipitation of chromium (Cr) rich phases during aging heat treatments. Microstructural changes and corrosion behavior in two alloys with high and low content of chromium were investigated. Duplex stainless steels samples were aged at low temperatures (300°C and 400°C) for 3000, 5000 and 7000 hours. The changes at the microstructure were followed during the annealing time using an optical microscopy and measurements of phase percentages. Nanohardness was used in order to identify the phase responsible for the increasing in the global hardness. Immersion tests in ferric chloride cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10%) and surface analysis by XPS were conducted intending to quantify the depletion in the corrosion resistance and identify the oxides presented in the surface oxide layer. G phase precipitation and α' phase due to spinodal decomposition was identified by transmission electron microscopy. It was detected that the micro-structural changes affect the global properties, remarkably the global hardness and the corrosion resistance. TEM results showed that the Cr rich precipitation occurs mainly in the ferritic phase. Spinodal decomposition and heterogeneous precipitation of G phase were found to be responsible for degradations of the corrosion properties. The results also showed a difference between the kinetics of precipitation of the lower Cr content sample and the higher Cr sample. The phenomena of precipitation and coalescence of Cr rich phases must be related with the increasing and decreasing tendencies of hardness, respectively and, inversely, the decreasing and increasing tendency of the resistance to localized corrosion and corrosion rates, which were determined by two electrochemical techniques (Tafel

extrapolation and polarization resistance methods) and were compared with the rates determined by weight-loss measurements.

PUBLICAÇÕES

- 1 MORENO, J.R.S.; MAY, J.E. KURI, S.E. **“Induced susceptibility to pitting corrosion in duplex stainless steel due to long aging at low temperatures”**; Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion. Alemanha; v. 52(10); p.785-788, 2001.

- 2 MORENO, J.R.S.; MAY, J.E. **“Avaliação das propriedades mecânicas e resistência à corrosão do aço SAF 2205 envelhecido à baixas temperaturas”**; Unimar Ciências. Brasil; v. VII; 1998.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	01
1.2 Objetivo	07
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	09
2.1 Metalurgia dos aços inoxidáveis duplex.....	09
2.1.1 Introdução.....	09
2.1.2 Principais Características da Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Duplex.....	11
2.1.3 Fases formadas no envelhecimento dos aços inoxidáveis duplex	18
2.1.3.1 Carbonetos.....	18
2.1.3.2 Nitretos.....	19
2.1.3.3 Fase sigma (σ).....	20
2.1.3.4 Fase Chi (χ).....	21
2.1.3.5 Austenita secundária (γ_2).....	22
2.1.3.6 Fase R.....	24
2.1.3.7 Martensita.....	25
2.1.3.8 Fase α'	25
2.1.3.9 Fase G.....	27
2.2 Corrosão dos aços inoxidáveis duplex	30
2.3 Passivação dos aços inoxidáveis duplex.....	35
2.3.1 Introdução.....	35
2.3.2 Cinética de crescimento dos filmes passivos em	

aços inoxidáveis duplex.....	39
2.3.3 Ruptura e dissolução do filme passivo.....	46
2.3.4 Corrosão localizada por pite dos aços inoxidáveis duplex.....	46
2.3.4.1 Introdução.....	46
2.3.4.2 Estágios de desenvolvimento de pites.....	48
2.3.4.3 Influência das fases e precipitados na corrosão localizada.....	50
2.3.5 Curva de polarização esquemática para as análises eletroquímicas envolvidas.....	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 – Materiais.....	55
3.1.1 - Composição dos aços.....	55
3.2 Métodos.....	56
3.2.1 Tratamentos térmicos.....	57
3.2.2 Microscopia ótica.....	58
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura(WDS-MEV).....	58
3.2.4 Ensaios de perda de massa por imersão.....	59
3.2.5 Análise Eletroquímica.....	60
3.2.5.1 Curvas de polarização anódica em meio ácido.....	60
3.2.5.2 Varredura anódica para determinação de potencial de pites.....	61
3.2.5.3 Avaliação do crescimento de filmes passivos em baixos potenciais.....	62
3.2.5.4 Avaliação do pico de corrente na região transpassiva em altos potenciais.....	62
3.2.5.5 Análise de decaimento I_{xt} nos potenciais de pico.....	63
3.2.6 Análise de nanodureza das fases e das ligas.....	63
3.2.7 Análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS).....	65
3.2.8 Análise por microscopia eletrônica de transmissão.....	65
4 RESULTADOS.....	67
4.1 Análise por microscopia ótica(MO).....	67

4.2	Análise química (AQ) e análise via microscopia eletrônica de varredura (WDS-MEV).....	80
4.3	Ensaio de perda de massa por imersão.....	85
4.4	Análise eletroquímica.....	88
4.4.1	Análise das curvas de polarização anódica em meio ácido.....	88
4.4.2	Varreduras anódicas para determinação de potencial de pites.....	94
4.4.3	Análise de taxa de corrosão por extrapolação de Tafel em meio ácido.....	99
4.4.4	Avaliação do crescimento de filmes passivos em baixos potenciais.....	101
4.4.5	Análise dos picos de corrente na região transpassiva em altos potenciais.....	109
4.5	Análise de nanodureza das fases e das ligas.....	117
4.6	Análise do filme passivo por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios- X (XPS).....	122
4.7	Análise de decaimento de corrente em função do tempo ($i \times t$).....	124
4.8	Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	129
5	DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	135
5.1	Análise microestrutural, MET e dureza.....	135
5.2	Análise do ponto de vista da corrosão generalizada e por pites.....	140
5.3	Análise das densidades de corrente crítica de transição ativo passivo e da formação de filmes passivos em baixos potenciais.....	143
5.4	Análise da formação de filmes passivos e das densidades de corrente de pico a altos potenciais.....	145
5.5	Análise dos dados de XPS	148
6	CONCLUSÕES	151

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	153
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1- Composição dos aços inoxidáveis duplex (ASTM A 240).....	04
Tabela 1.2 Algumas propriedades mecânicas dos principais aços inoxidáveis	06
Tabela 2.1 – Fração volumétrica de fase intermetálica ($\sigma + \chi$) Formada em um SAF 2205 após vários tempos de envelhecimento a 850°C, registrado por CORTIE & JACKSON [37].....	22
Tabela 2.2 – Composição química, via EDS, de algumas fases presentes em aços inoxidáveis duplex tratados isotermicamente em varias condições.	24
Tabela 2.3 – Evolução da Precipitação da Fase G em um Aço Inoxidável Duplex CF8M, conforme DANOIX & AUGER [46].....	29
Tabela 2.4 – Composição química analisada pelo EDS de uma amostra de aço inoxidável duplex antes do envelhecimento e após o envelhecimento a 475°C por 4000h.....	29
Tabela 2.5 – Potencial de corrosão e correspondentes perdas de massa de um aço inoxidável duplex SAF 2205 e ligas ferríticas e austeníticas.....	31
Tabela 2.6 - Comportamento a corrosão por pite, em diversas soluções com cloreto de lítio, de uma liga de aço inoxidável duplex, correlacionando o aparecimento de pite ao PREN da liga, ao PREN das fases isoladamente e às temperaturas de recozimento, conforme PERREN et. all. [79].....	52
Tabela 3.1- Composição química em porcentagem em peso dos aços estudados.....	55
Tabela 3.2- Tratamentos térmicos de cada amostra.....	57
Tabela 4.1 Porcentagens de fases calculadas para amostra	

com alto Cr.....	78
Tabela 4.2 - Porcentagens de fases para amostra com baixo Cr.....	78
Tabela 4.3 Análise química quantitativa da amostra solubilizada via plasma.....	81
Tabela 4.4 Teores de cada elemento nas fases ferrítica e austenítica, analisados via WDS-MEV.....	81
Tabela 4.5 Balanço de massa dos elementos na microestrutura.....	82
Tabela 4.6 Cr e Ni equivalentes calculados, para as ligas com alto e baixo cromo solubilizadas, a partir dos dados obtidos para AQ e WDS.....	83
Tabela 4.7 – Relação $Fe_{oxidado} / (Cr_{oxidado} + Fe_{oxidado})$ para as amostras com alto Cr.....	123
Tabela 4.8 - Relação $Cr_{oxidado} / (Cr_{oxidado} + Fe_{oxidado})$ para as amostras com alto Cr.....	123

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 -Quadro comparativo das composição e das propriedades de diversos aços inoxidáveis, conforme SEDRICKS.....	02
Figura 2.1 - Diagramas pseudo-binários para o sistema Fe-Cr-Ni apresentados por SOLOMON & DEVINE [22].....	12
Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio pseudo-binário Fe-Cr-Ni para 70% Fe e 60% Fe. Nos aços duplex a % de Fe esta normalmente entre os dois valores, cita NASSAU et al. [23].....	13
Figura 2.3 - Diagrama de SCHNEIDER [26] modificado para determinação das porcentagens de fases ferríticas e austeníticas.....	16
Figura 2.4 - Mudança de fração volumétrica das fases α , γ e σ após tratamentos de recozimento por 1,5h a diferentes temperaturas, mostra JIMENEZ et al. [28].....	17
Figura 2.5 - Efeito da %N na precipitação do $M_{23}C_6$ em ligas de aço inoxidáveis, segundo MELLO[31].....	19
Figura 2.6 -Uma esquemática característica microestrutural dos aços inoxidáveis, CORTIE & JACKSON [37].....	23
Figura 2.7 - Secção do diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni, para um aço inoxidável duplex 22Cr-3Mo-8Ni, conforme NILSSON et al. [42].....	26
Figura 2.8 -Diagrama de fase binário Fe-Cr, segundo DANOIX & AUGER [46].....	28
Figura 2.9 - Fluxo de elementos durante a formação de fase G e a decomposição "spinodal" da ferrita.....	30
Figura 2.10 - Relação entre as quantidades da fase σ e o potencial de pite (mVxSCE) para um aço inoxidável duplex em solução 0,6NaCl saturada com nitrogênio	

à 22°C e 80°C, segundo ELSHAWESH et. all.[53].....	33
Figura 2.11 -Esquema do processo de troca de lugares no metal/camada anódica/solução proposto por BOJINOV et all. [62].....	36
Figura 2.12 - Esquema de filme óxido de um aço rico em Cr, formado em solução 0,1M HCl + 0,4M NaCl medido em XPS, segundo OLSSON & LANDOLT [63].....	38
Figura 2.13 - Espessura da camada óxida em um aço inoxidável, em função do potencial para ligas Fe15Cr em 0,5M H ₂ SO ₄ , e para Fe10Cr e Fe20Cr em 1M NaOH, determinado em XPS, segundo OLSSON & LANDOLT [63].....	40
Figura 2.14 - Desenho esquemático sobre a transferência de massa durante o crescimento anódico do filme, segundo HAMM et all. [67].....	42
Figura 2.15 - Estimativa por XPS das espessuras de óxido, hidróxido e total, dos filmes passivos de diversas ligas Fe-Cr, segundo HAMM et all. [67].....	43
Figura 2.16 - Razões de Cr ³⁺ /Cr ⁰ em função da espessura do filme, para ligas Fe-Cr com potenciais de passivação respectivos, conforme BERA et. all. [69].....	44
Figura 2.17 - Razões de Cr/Fe em função da espessura do filme, para ligas Fe-Cr com potenciais de passivação respectivos, conforme BERA et. all. [69].....	45
Figura 2.18 - Curva esquemática de polarização potenciodinâmica mostrando as regiões de transição ativo-nobre.....	53
Figura 3.1 – Fluxograma de ensaios realizados.....	56
Figura 3.2 – Sistema / Suporte utilizados para ensaios de imersão.....	60

Figura 3.3 - Equipamento SOLARTRON 1287.....	61
Figura 4.1 - Estrutura duplex austenitica (fase clara) e ferrítica (fase escura)para amostras contendo alto Cr(22%Cr-5%Ni) laminadas a quente(chapas grossas) (a) e solubilizada à 1050°C por 1h(b). Ataque: Behara II.....	68
Figura 4.2 - Estrutura duplex austenitica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo alto Cr(22%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h (c) a 300°C. Ataque: Behara II.....	69
Figura 4.2-cont - Estrutura duplex austenitica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo alto Cr(22%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h (c) a 300°C. Ataque: Behara II.....	70
Figura 4.3 - Estrutura duplex austenitica (fase clara) e ferrítica (fase escura)para amostras contendo alto Cr(22%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h(c) a 400°C. Ataque: Behara II.....	71
Figura 4.3 –cont - Estrutura duplex austenitica (fase clara) e ferrítica (fase escura)para amostras contendo alto Cr(22%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h(c) a 400°C. Ataque: Behara II.....	72
Figura 4.4 - Estrutura duplex austenitica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr(17%Cr-5%Ni) laminadas a quente (chapas grossas)(a) e solubilizada à 1300°C por 1h(b). Ataque: Behara II.....	73
Figura 4.4 –cont - Estrutura duplex austenitica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr(17%Cr-5%Ni) laminadas a quente (chapas grossas)(a) e solubilizada à 1300°C por 1h(b) Ataque:Beharall.....	74
Figura 4.5 - Estrutura duplex austenitica (fase clara) e	

<p>ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr(17%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h (c) à 300°C. Ataque: Behara II.....</p>	74
<p>Figura 4.5-cont. Estrutura duplex austenitica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr(17%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h (c) à 300°C. Ataque: Behara II.....</p>	75
<p>Figura 4.6 - Estrutura duplex austenitica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr (17%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h (a), 5000h (b) e 7000h (c) à 400°C. Ataque: Behara II</p>	76
<p>Figura 4.6-cont- Estrutura duplex austenitica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr (17%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h (a), 5000h (b) e 7000h (c) à 400°C. Ataque: Behara II</p>	77
<p>Figura 4.7-Porcentagem de fases para as amostras de alto cromo (a) e baixo cromo (b) em função do tempo e temperatura de envelhecimento.....</p>	79
<p>Figura 4.8- Indicação de Cr e Ni equivalentes no diagrama de SHAEFFLER, para amostras com alto Cr e baixo Cr.....</p>	84
<p>Figura 4.9 - Perda de massa em função do tempo de imersão, para as amostras com alto Cr, nas diversas condições de tratamentos. Solução: FeCl₃ 10%, T=25°C.....</p>	85
<p>Figura 4.10 - Perda de massa em função do tempo de imersão, para as amostras com baixo Cr, nas diversas condições de tratamentos. Solução: FeCl₃ 10%, T=25°C.....</p>	86
<p>Figura 4.11- Perda de massa em função do tempo de tratamento térmico para amostra com alto Cr. Solução: FeCl₃ 10%, T=25°C.....</p>	86

Figura 4.12 - Perda de massa em função do tempo de tratamento térmico para amostra com baixo Cr. Solução: FeCl ₃ 10%, T=25°C.....	87
Figura 4.13 - Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para amostras com alto Cr. Solução: H ₂ SO ₄ 0.1M, v=10mV/s, CE=platina, ER=SCE.....	88
Figura 4.14 - Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para amostras com baixo Cr. Solução: H ₂ SO ₄ 0.1M, v=10mV/s, CE=platina, ER=SCE.....	89
Figura 4.15 -Densidade de corrente critica de pico em função do tratamento térmico para a amostra com alto Cr: (a) pico de transição ativo-passivo; (b) pico de passivação secundária.....	91
Figura 4.16 - Densidade de corrente critica de pico em função do tratamento térmico para a amostra com baixo Cr: (a) pico de transição ativo-passivo; (b) pico de passivação secundária.....	92
Figura 4.17 - Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas para amostras com alto Cr determinação do potencial de pites. Solução: NaCl 0.5M; v=1mV/s; CE=platina; ER=SCE.....	94
Figura 4.18 - Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas para amostras com baixo Cr para determinação do potencial de pites. Solução: NaCl 0.5M; v=1mV/s; CE=platina; ER=SCE.....	95
Figura 4.19 - Potencial de pites para amostra com alto Cr.....	96
Figura 4.20 - Potencial de pites para amostra com baixo Cr.....	96
Figura 4.21 - Pites nucleados (pontos pretos) durante ensaio	

para determinação do potencial de pites na fase ferrítica (fase mais escura) e/ou na interface austenita/ ferrita em amostras contendo baixo teor de Cr. (a) solubilizada; b) tratada termicamente a 300°C por 5000h.....	98
Figura 4.22 - Pites nucleados (pontos pretos) durante ensaio para determinação do potencial de pites na fase ferrítica (fase mais escura) e/ou na interface austenita/ ferrita em amostras contendo alto teor de Cr. (a) solubilizada; b) tratada termicamente a 300°C por 5000h.....	98
Figura 4.23 - Taxa de corrosão obtida por extrapolação de Tafel para amostras contendo alto Cr: solução: H ₂ SO ₄ 0.1M; v=10mV/s; CE=platina; ER=SCE.....	99
Figura 4.24 - Taxa de corrosão obtida por extrapolação de Tafel para amostras contendo baixo Cr: solução: H ₂ SO ₄ 0.1M; v=10mV/s; CE=platina; ER=SCE.....	100
Figura 4.25 -Seqüências de curvas de polarização anódica para amostra com alto teor de Cr em diferentes velocidades: solução: H ₂ SO ₄ 0.1M; CE=platina; ER= Ag/AgCl _{saturado}	104
Figura 4.26 - Seqüências de curvas de polarização anódica para amostra com baixo teor de Cr em diferentes velocidades: solução: H ₂ SO ₄ 0.1M; CE=platina; ER= Ag/AgCl _{saturado}	107
Figura 4.27 - Densidade de corrente crítica de pico em função da velocidade de varredura para baixos potenciais: (a) liga com alto Cr; (b) liga com baixo Cr.....	108
Figura 4.28 - Seqüências das curvas de polarização anódica para amostra com alto teor de Cr em diferentes	

<p>velocidades na região de passivação secundária; solução: H₂SO₄ 0.1M; CE=platina; ER=SCE.....</p>	112
<p>Figura 4.29 - Seqüências das curvas de polarização anódica para amostra com alto teor de Cr em diferentes velocidades na região de passivação secundária; solução: H₂SO₄ 0.1M; CE=platina; ER=SCE.....</p>	115
<p>Figura 4.30 - Densidade de corrente critica de pico em função da velocidade de varredura para altos potenciais: (a) liga com alto Cr; (b) liga com baixo Cr.....</p>	116
<p>Figura 4.31- Dureza Global para amostras com: (a) alto Cr e (b) baixo Cr.....</p>	118
<p>Figura 4.32 - Dureza Global e as contribuições da austenita e da ferrita para amostras com alto Cr: (a) tratada a 300°C; (b) tratada a 400°C.....</p>	120
<p>Figura 4.33- Dureza Global e as contribuições da austenita e da ferrita para amostras com baixo Cr: (a) tratada a 300°C; (b) tratada a 400°C.....</p>	121
<p>Figura 4.34 - Relação de porcentagem de massa de $\text{Cr}_{\text{oxidado}} / (\text{Cr}_{\text{oxidado}} + \text{Fe}_{\text{oxidado}})$ e $\text{Fe}_{\text{oxidado}} / (\text{Cr}_{\text{oxidado}} + \text{Fe}_{\text{oxidado}})$ do filme óxido da amostra com alto Cr, na condição de solubilizada, envelhecida a 300°C por 5000 h e 7000h.....</p>	124
<p>Figura 4.35- I_{xt} para amostras com alto Cr e baixo Cr no pico de transição ativo passivo. Solução: H₂SO₄ 0.1M; CE=platina; ER=SCE.....</p>	125
<p>Figura 4.36 - I_{xt} para amostras com alto Cr e baixo Cr no meio da região de passivação (~450mV). Solução: H₂SO₄ 0.1M; CE=platina; ER=SCE.....</p>	125
<p>Figura 4.37 - I_{xt} para amostras com alto Cr e baixo Cr no pico de passivação secundária. Solução: H₂SO₄ 0.1M; CE=platina; ER=SCE.....</p>	126

Figura 4.38 - Ixt para amostras com alto Cr e baixo Cr na região de passivação secundária. Solução: H ₂ SO ₄ 0.1M; CE=platina; ER=SCE.....	126
Figura 4.39 - Densidade de corrente crítica de transição ativo-passivo após decaimento de corrente em função do tempo e temperatura de tratamento isotérmico para amostras com alto Cr e baixo Cr. Solução: H ₂ SO ₄ 0.1M; CE=platina; ER=SCE.....	128
Figura 4.40 - Densidade de corrente de passivação primária após decaimento de corrente em função do tempo e temperatura de tratamento isotérmico para amostras com alto Cr e baixo Cr. Solução: H ₂ SO ₄ 0.1M; CE=platina; ER=SCE.....	128
Figura 4.41 - Micrografias via TEM para amostra contendo baixo cromo, tratada durante 3000h a 400°C, campo claro.....	129
Figura 4.42 - Micrografias via TEM para amostra contendo baixo cromo, tratada durante 3000h a 400°C, campo escuro.....	130
Figura 4.43 - Micrografias via TEM para amostra contendo baixo cromo, tratada durante 7000h a 400°C, campo claro.....	130
Figura 4.44 - Micrografias via TEM para amostra contendo baixo cromo, tratada durante 7000h a 400°C, campo escuro.....	131
Figura 4.45 - Micrografias via TEM para amostra contendo alto cromo, tratada durante 3000h a 400°C, campo claro.....	131
Figura 4.46 - Micrografias via TEM para amostra contendo alto cromo, tratada durante 3000h a 400°C, campo escuro.....	132
Figura 4.47 - Micrografias via TEM para amostra contendo	

alto cromo, tratada durante 7000h a 400°C,
campo claro.....132

Figura 4.48 - Micrografias via TEM para amostra contendo

alto cromo, tratada durante 7000h a 400°C,
campo escuro.....133

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis foram desenvolvidos inicialmente na Inglaterra e na Alemanha no ano de 1910, mas a produção comercial e a sua utilização aconteceram nos Estados Unidos a partir do ano de 1920. Estes aços têm larga aplicação, devido suas características de resistência à corrosão e propriedades mecânicas associadas as faixas de temperaturas e condições a que são utilizados. Os aços inoxidáveis em geral podem ser divididos em cinco importantes classes: a dos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex.

Segundo SEDRIKS [1], tal classificação é função da microestrutura que depende das adições composicionais para conferir características e propriedades específicas. Na figura 1.1 temos o quadro de derivações dos aços inoxidáveis em geral, segundo a classificação acima mencionada.

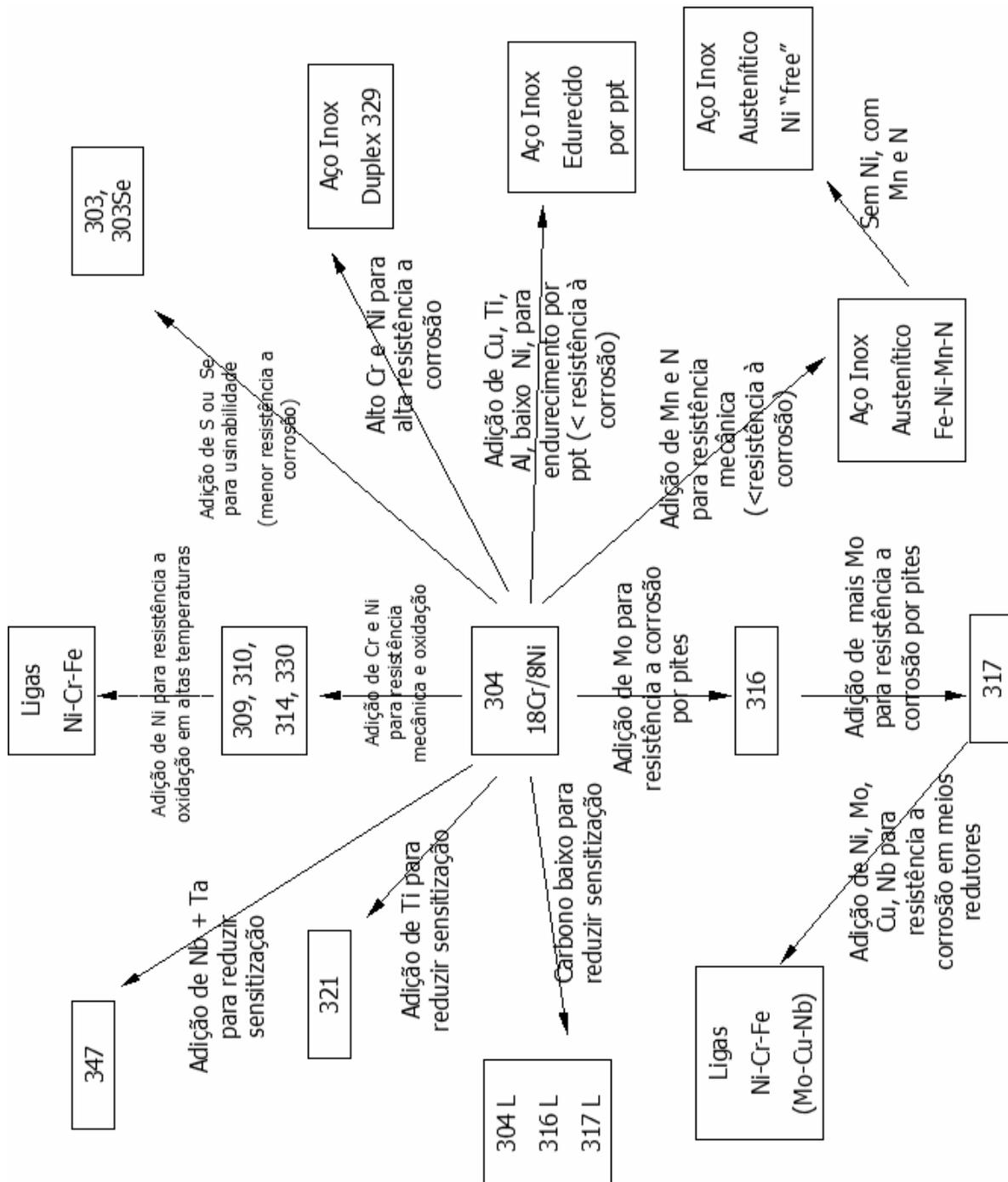


Figura 1.1 - Quadro comparativo das composições e das propriedades de diversos aços inoxidáveis, conforme SEDRICKS

Em particular, a utilização dos aços inoxidável duplex tem se destacado em relação aos outros tipos de aços inoxidáveis, principalmente nas indústrias química, de óleo, gás, petroquímica, naval, celulose, equipamentos de controle de poluição, transportes, dentre outras, sempre com a atenção voltada para o seu bom comportamento mecânico e resistência à corrosão. Neste sentido, existe um especial interesse no estudo dessas combinações de propriedades e resistência à corrosão desses aços.

A combinação da alta resistência à corrosão e as excelentes propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex podem ser caracterizadas segundo a Stainless Steel World [2] pela sua composição química e pela balanceada microestrutura duplex com frações volumétricas aproximadamente equivalentes de ferrita e austenita.

Primeiramente, a composição química baseada nos altos teores de Cr e Mo, impõe a resistência à corrosão intergranular e por pite respectivamente. Além disso, a adição de N pode promover o endurecimento estrutural pelo mecanismo de soluções sólidas intersticiais, que eleva os valores do limite de resistência e de ruptura sem prejudicar a tenacidade. Em segundo lugar, a microestrutura bifásica, garante a alta resistência à corrosão por pite e por tensão fraturante, em comparação aos aços inoxidáveis tradicionais. Os aços inoxidáveis duplex compreendem uma família de modernos aços que podem ser generalizadamente classificados em quatro grupos relacionados com o conteúdo da liga:

"Lean" duplex, tais como 2304 (S32304), que contém baixo ou nenhum teor de Mo;

2205(S32205), 22 Cr, uma das especificações mais empregadas (80%);

25Cr duplex, tais como 255 (S32550) e (S31260);

Superduplex, com 25-26 Cr e aumentos no teor de Mo e N, tais como 2507 (S32750).

A classificação mostrada na tabela 1.1, para estes aços inoxidáveis duplex obedecem à designação UNS da norma ASTM A 240 [3], e são aços especificados mundialmente para fabricação de chapas finas/grossas e barras.

Tabela 1.1- Composição dos aços inoxidáveis duplex (ASTM A 240)

Número Duplex(UNS)	TIPO	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu	OUTROS
S31200	...	0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	24.0-26.0	5.5-6.5	1.20-2.00	0.14-0.20
S31260	...	0.03	1.00	0.030	0.030	0.75	24.0-26.0	5.5-7.5	2.5-3.5	0.10-0.20	0.20-0.80	W 0.10-0.20
S31803	...	0.030	2.00	0.030	0.020	1.00	21.0-23.0	4.5-6.5	2.5-3.5	0.08-0.20
S32001	...	0.030	4.0-6.0	0.040	0.030	1.00	19.5-21.5	1.00-3.00	0.60	0.05-0.17	1.00	...
S32205	2205	0.030	2.00	0.030	0.020	1.00	22.0-23.0	4.5-6.5	3.0-3.5	0.14-0.20
S32304	2304	0.030	2.50	0.040	0.030	1.00	21.5-24.5	3.0-5.5	0.05-0.60	0.05-0.20	0.05-0.60	...
S32520	...	0.030	1.50	0.035	0.020	0.80	24.0-26.0	5.5-8.0	3.0-4.0	0.20-0.35	0.50-2.00	...
S32550	255	0.04	1.50	0.040	0.030	1.00	24.0-27.0	4.5-6.5	2.9-3.9	0.10-0.25	1.5-2.5	...
S32750	2507	0.030	1.20	0.035	0.020	0.80	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-5.0	0.24-0.32	0.50	...
S32760	...	0.030	1.00	0.030	0.010	1.00	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-4.0	0.20-0.30	0.50-1.00	°
S32900	329	0.06	1.00	0.040	0.030	0.75	23.0-28.0	2.5-5.0	1.0-2.0	AISI
S32950	...	0.03	2.00	0.035

Os primeiros aços inoxidáveis duplex datam da década de 30, ao passo que o desenvolvimento dos aços superduplex aconteceu em meados dos anos 80. Comparando-se esses aços com os austeníticos, WIDMARK [4] observa que além das vantagens de melhor resistência mecânica e resistência à corrosão, apresentam menor preço devido à baixa porcentagem de níquel e um menor coeficiente de expansão térmica. A maior resistência pode ser aplicada para a redução das espessuras de produtos manufaturados, como tubos, por exemplo, e o menor coeficiente de expansão térmica é uma vantagem que se associa à utilização conjunta dos aços inoxidáveis duplex com os aços ao carbono conforme relata NILSSON [5].

Em função das diversas aplicações a que estes aços são solicitados, OLSSON & LILJAS [6] enfatizam que o uso destes aços duplex é mais observado em que a resistência mecânica e a resistência à corrosão, associadas à temperatura de serviço, são de fundamentais importâncias; como por exemplo, em tubulações de trocadores de calor, vasos de pressão e válvulas. Na Tabela 1.2 a seguir, relacionam-se algumas propriedades mecânicas comparativas dos principais aços inoxidáveis.

Como se pode observar, os aços inoxidáveis duplex, apresentam um limite de escoamento no estado recozido de até duas vezes superiores aos dos

tipos austeníticos de custo similar, sem grande perda na tenacidade, devido na maioria dos casos ao refino da estrutura duplex.

Esta atrativa combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas na faixa de - 50° C até 250°C, por exemplo, os aços inoxidáveis duplex apresentam resistências à corrosão sob tensão e à corrosão por pite excelentes, em muitos casos superiores a dos austeníticos.

Contudo, segundo ERAUZKIN & IRISARRI [7], os aços inoxidáveis duplex são menos apropriados que os austeníticos para aplicações acima de 250°C (523 K) e abaixo de - 50°C (223 K), em consequência do comportamento frágil ligado à fase ferrítica nessas temperaturas. Isto se deve ao fato de, em baixas temperaturas, abaixo de - 50°C (223 K), a ferrita absorver pouca energia na fratura, e em temperaturas superiores à 250°C, ocorrer precipitações e nucleação de fases que fragilizam a ferrita. Com relação à precipitação de fases nos aços inoxidáveis duplex, observa-se que uma grande variedade dessas fases não desejáveis, podem se formar em temperaturas na faixa de 300°C (573 K) a 1000°C (1273 K), durante recozimento isotérmico ou ação dessas temperaturas na utilização em trabalho desses aços (envelhecimento). Isto é uma consequência da instabilidade da ferrita, sendo que as seguintes fases são observadas: σ , χ , G, $M_{23}C_6$, γ secundária, R, Cr_2N , CrN e M_7C_3 .

Tabela 1.2 – Algumas propriedades mecânicas dos principais aços inoxidáveis.

Aços Propriedades	Austeníticos						Ferríticos		Martensíticos		Endurecido por Precipitação			Duplex											
	304	304L	316	316L	317	317L	429	430	439	*	403	*	420	431	4PH	4PH	5PH	7PH	S32900	S32304	S32205	S32550	S32750		
Limite de Resistência (MPa)	579	558	579	517	620	593	486	517	582	517	655	862	1034	896	862	724	600	760	800	869	551	400	520	676	550
Limite de Escoamento (MPa)	290	269	290	220	276	262	293	310	280	276	345	655	758	586	276	551	400	520	551	400	520	676	550	550	
Alongamento (%)	55	55	50	50	45	55	30	30	30	30	25	20	10	10	35	25	25	27	25	25	27	30	25	25	
Dureza Rockwell (B-C)	B80	B79	B79	B79	B85	B85	B76	B82	B80	B82	B92	C24	C33	C27	B85	B98	B97	---	B100	B100	---	B100	C28	C28	

Entretanto, na faixa de 300°C a 500°C podem ocorrer precipitações e decomposição "spinodal" da ferrita, dando origem a fases também indesejáveis como: α' , G, π e ε . REICK et al. [8] observa que devido a estas precipitações, os tratamentos térmicos, as temperaturas de utilização e os processos de soldagem dos aços duplex, exigem cuidados especiais e conhecimento dessas possíveis precipitações, posto que elas causam diminuição em determinadas propriedades mecânicas bem como na resistência à corrosão, o que pode resultar em problemas durante a utilização de certos componentes em temperaturas nestas faixas acima citadas. Segundo KARLSSON et al. [9] os aços inoxidáveis duplex mais recentes, possuem boa soldabilidade, similar a certos aços inoxidáveis austeníticos comuns, sendo que, a perda da resistência à corrosão e a fragilização, podem acontecer caso não siga os procedimentos de soldagem recomendados.

Os aços inoxidáveis duplex são, portanto, uma importante alternativa ao uso de outros aços inoxidáveis, pois CHARLES [10] comprovou que o baixo custo em função da quantidade de níquel, o alto limite de escoamento (que possibilita a redução de espessuras e conseqüentemente peso), o baixo coeficiente de expansão térmica (vantagem de projeto) e a alta resistência à corrosão (devido aos teores de Cr, Mo e N) são vantagens para a aplicação extensiva desses aços em relação aos versáteis austeníticos.

1.2 Objetivo

Este trabalho tem por objetivo analisar e avaliar os efeitos do envelhecimento a 300°C e 400°C por tempos prolongados de 3000 h, 5000 h e 7000 h, na composição e estabilidade de filmes passivos, bem como principalmente na resultante degradação da resistência à corrosão, de duas ligas de aços duplex com teores de cromo diferenciados, 17% Cr e 22% Cr, devido a mudanças microestruturais associadas às alterações da relação de fases ferrita/austenita.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metalurgia dos aços inoxidáveis duplex

2.1.1 Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (DSS) são definidos como ligas à base de Fe que possuem microestrutura composta das fases ferrítica e austenítica, ambas inoxidáveis, ou seja, com %Cr maiores que 13%, que segundo JOSEFSSON, et. al. [11], apresentam ferrita e austenita em aproximadamente iguais quantidades .

As fases inoxidáveis comuns desses aços, a ferrita (α) com estrutura CCC e a austenita (γ) com estrutura CFC, se apresentam ambas em frações que é função da composição e transformações térmicas a que se submeteram na fabricação, sendo que uma pequena parcela desses aços possuem mais de 30% Cr (menos de 50% Fe); sua característica inoxidável se deve à formação de um fino filme, aderente e transparente, de óxido monocristalino, rico em cromo (Cr_2O_3).

Outros elementos são adicionados aos aços inoxidáveis, no sentido de melhorar certas características e favorecer a aplicações específicas, tais como níquel, molibdênio, cobre, silício, alumínio, nitrogênio e o próprio carbono que aparece em porcentagens muitas vezes abaixo de 0,03, mas em certos casos em valores acima de 1,0% segundo WASHKO & AGGEN [12].

A concentração dos elementos de liga é ajustada por diagramas de equilíbrio pseudobinários ou ternários Fe-Ni-Cr, que conforme KU et al. [13] mostram uma microestrutura ferrítica-austenítica à temperatura ambiente.

BAIN e GRIFFITHS [14] também levam em consideração a temperatura de transformação na formação da microestrutura duplex, pois em temperaturas entre 850°C e 1.400°C ocorrem importantes variações nas características das duas fases e evolução da textura.

Entretanto, combinações diferentes da estrutura duplex austenita/ferrita, como ferrita e martensita ou austenita e martensita podem às vezes ser

encontradas. O teor de cada fase é dependente da composição química e do tratamento térmico ou mecânico, sendo que à grande maioria dos aços inoxidáveis duplex apresentam frações volumétricas semelhantes para cada fase (1:1) e em função principalmente de elementos estabilizadores da austenita (carbono, nitrogênio, níquel, cobre e manganês) e da ferrita (cromo, molibdênio e silício).

A baixa porcentagem de carbono desses aços provém do fato de que, na maior parte das vezes, se procura minimizar a precipitação de carbonetos em contornos de grãos. Devido à orientação preferencial das microestruturas exigidas pelas ligas duplex principalmente na condição de trabalhada, verifica-se uma enorme anisotropia das propriedades mecânicas.

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis duplex tem sido fortemente ligado com o aumento da solicitação das indústrias químicas, de materiais altamente resistentes aos meios agressivos e temperatura de operação determinantes. Neste sentido, os aços inoxidáveis duplex são abundantemente usados em meios marinhos, pois eles apresentam boa resistência à corrosão por pite e sob tensão de um modo geral.

Os aços inoxidáveis duplex são também susceptíveis à formação de fases adicionais, que podem influenciar em suas propriedades mecânicas e de corrosão, estas fases, segundo IZA-MENDIA et al. [15], estabelecem-se as vezes na matriz austenita/ferrita e contornos, originários na solidificação, no recozimento, na deformação plástica ou durante o envelhecimento em utilização de serviço.

Em princípio, WILMS et al. [16] atribuíram que certas alterações microestruturais como precipitados são provocadas por tratamentos ou operações a temperaturas mais altas, onde no caso a fase sigma é que se manifesta. Entretanto, a baixas temperaturas, 300°C à 400°C, as fases precipitadas, se devem muitas vezes à ocorrência de uma reação "spinodal" na fase ferrita, com decomposição em uma fase rica em ferro (α) e uma rica em cromo (α') conforme comprovado por PUMPHREY et al. [17]; sendo observado que outras fases precipitadas, como, por exemplo, a fase G, que é um complexo siliceto de níquel, também foi relatado por MILLER et al. [18].

Portanto, com relação à precipitação de fases nos duplex, uma grande variedade delas e de intermetálicos não desejáveis que fragilizam a ferrita, podem se formar em temperaturas na faixa de 300° a 1000°C durante o recozimento isotérmico, tratamento térmico inadequado ou temperaturas de serviço e operação.

Foi comprovado que, a instabilidade da fase ferrítica se acentua quando estes aços duplex são expostos especialmente à temperaturas entre 300°C e 550°C, pois levam, conforme BOURGOIN et al. [19], à decomposição de α em $\alpha' + \alpha$.

Esta separação de fase e o aparecimento da fase α' provavelmente se dá por nucleação e crescimento conforme PADILHA et al. [20], mas algumas pesquisas revelam que à temperaturas por volta de 300°C, somente o aparecimento de fase devido a decomposição "spinodal" pode dar lugar, sendo que acima de 300°C pode surgir a precipitação de fase α' rica em Cr que causam muita susceptibilidade à corrosão dos aços duplex. Esta susceptibilidade se relaciona, segundo GATTRELL et al. [21], à baixa mobilidade de discordâncias e a criação de vazios próximos a estas fases, na matriz ferrítica, pois uma diminuição do conteúdo de cromo ocorre ao redor da mesma.

2.1.2 Principais Características da Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Duplex

A descoberta de uma estrutura duplex foi em 1927 descritas por Bain e Griffiths, conforme relata NILSSON [5] e SOLOMON & DEVINE [22]; estes observaram que há uma microestrutura $\alpha + \gamma$ dentro do sistema Fe-Cr-Ni, com campos de presença de martensita + γ e martensita + α , bem como o aparecimento da fase δ . Estes diagramas ternários em temperaturas diversas foram então substituídos pelos diagramas pseudo-binários que representavam uma série mais fácil de composições no campo $\alpha + \gamma$ e % Fe, que para os duplex em geral era de aproximadamente entre 60 e 70% conforme relata

SOLOMON & DEVINE [22]. A Figura 2.1 mostra esta série desses diagramas pseudo-binários para variações em Cr e Ni e porcentagens fixas de Fe.

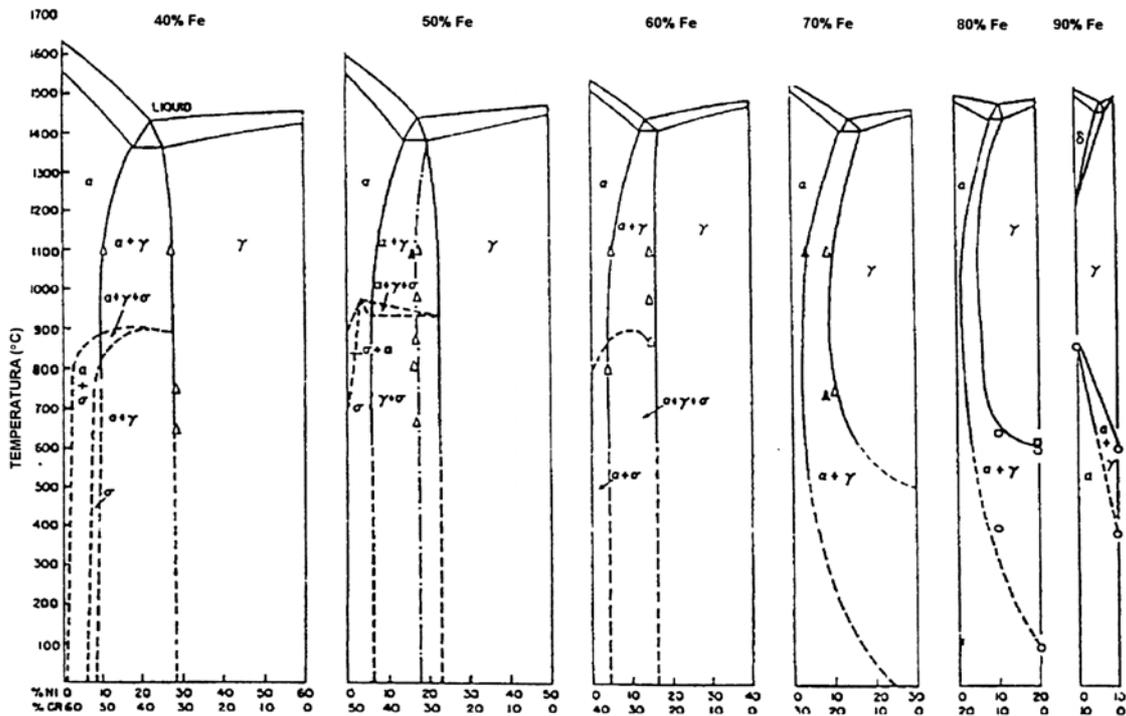


Figura 2.1 - Diagramas pseudo-binários para o sistema Fe-Cr-Ni apresentados por SOLOMON & DEVINE [22].

Os aços inoxidáveis duplex possuem uma relação Cr/Ni bem definida de tal modo que resultem numa estrutura ferrita e austenita em partes iguais ou bem próximas. Ora, se analisarmos uma secção vertical do diagrama Fe-Cr-Ni há uma faixa de composições em que a solidificação ocorre como austenita e ferrita α . A primeira a se solidificar depende da relação Cr/Ni conforme se observa na Figura 2.2.

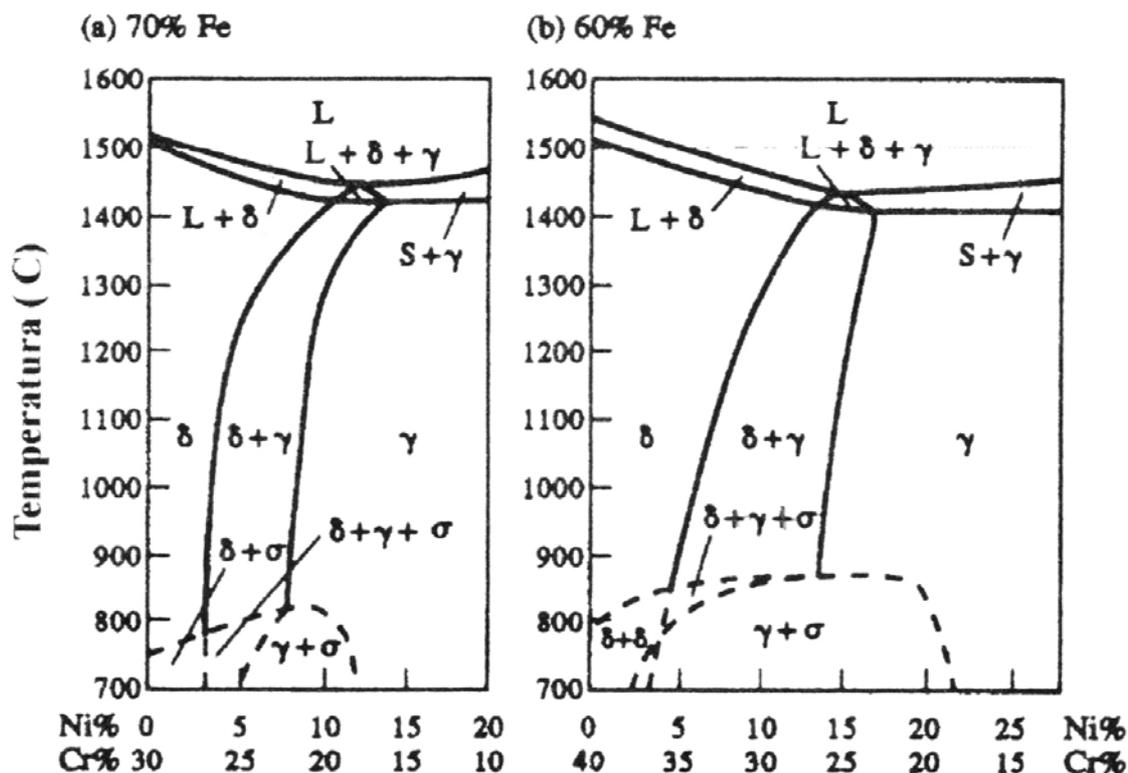


Figura 2.2 – Diagrama de equilíbrio pseudo-binário Fe-Cr-Ni para 70% Fe e 60% Fe. Nos aços duplex a % de Fe esta normalmente entre os dois valores, cita NASSAU et al. [23].

No diagrama de equilíbrio da Figura 2.2 há possibilidade de observar a existência da ferrita δ (delta) em vez de ferrita α (alfa), pois como a ferrita δ (delta) é formada a partir da fase líquida e a ferrita α (alfa) formada a partir da fase sólida, a fase ferrítica é assim representada pela fase δ .

Entretanto, no diagrama pseudo-binário da Figura 2.1, para o caso de 90% de Fe, fica bem claro esta distinção da ferrita δ que surge a altas temperaturas, e ferrita α que aparece às temperaturas mais baixas.

Analisando o diagrama para outras % Fe, notamos que a ferrita α é predominante, existindo controvérsia entre pesquisadores que trabalham com soldagem e fundição, pois δ advém do metal líquido e α do sólido controlado por difusão conforme SOLOMON & DEVINE [22] definem para os aços inoxidáveis duplex.

Tais pesquisadores também constataram a necessidade de qualificar a fase α como uma fase formada a partir de um processo controlado pela difusão, pois ela poderá se formar somente por cisalhamento sem que haja difusão, sendo no caso então denominada de martensita.

A austenita por ter seu comportamento instável, metaestável a baixas temperaturas, pode dar origem a uma transformação martensítica, formando martensita que muitas vezes está relacionada aos teores de carbono dos aços duplex, e que pode atribuir características de baixa dureza e razoável ductilidade às vezes.

Contudo, as estruturas duplex se solidificarão caso a composição da liga no diagrama pseudo-binário, estiver no campo $\alpha + \gamma$, visto que grande parte das ligas duplex fundidas e das zonas fundidas de soldas apresentam composição fora do campo, o que sugere o caráter de instabilidade na solidificação.

Conforme a composição da liga, ou a ferrita ou a austenita, podem se formar primeiramente a partir do metal líquido. POHL [24] observou que nos aços inoxidáveis duplex convencionais com baixos teores de carbono, a ferrita é quem primeiramente se solidifica, sendo na seqüência do resfriamento formada a austenita.

Conforme reforça DUPOIRON & AUDOUARD [25], esta transformação é reversível e pode ocorrer durante tratamentos térmicos ou ciclos de soldagem, pois as temperaturas de transformação e sua cinética dependem da composição química do material.

POHL [24] considera que existe uma relação entre a primeira solidificação com a composição química, que pode ser determinada pela correspondente função ϕ onde:

$$\phi = Ni_{eq} - 0,75Cr_{eq} + 0,257 \text{ e os } Cr_{eq} = (\%Cr) + 1,37 (\%Mo) + 1,5 (\%Si) + 2,0 (\%Nb) + 3,0 (\%Ti) \text{ e } Ni_{eq} = (\%Ni) + 0,31 (\%Mn) + 22 (\%C) + 14,2 (\%N) + (\%Cu).$$

Se $\phi < 0$, a ferrita solidifica primeiramente, $\phi = 0$ austenita e ferrita solidificam primeiramente juntas e $\phi > 0$ se a austenita solidificar primeiramente.

A utilização desses diagramas pseudo-binários, como se pode observar, passam a ser limitada pois eles não consideram a presença de outros elementos químicos (alfagênicos e gamagênicos) que se fazem presente nos aços inoxidáveis duplex, como o nitrogênio que possui em caráter fortemente estabilizador da austenita.

Além disso, devemos notar que o sistema Fe-Cr-Ni pseudo-binário não prevê com distinção as fases presentes.

Um diagrama empregado originalmente, para tanto, era o de Schaeffler (1949), que por sua vez foi desenvolvido para metal de solda, sendo aos poucos aplicável para ligas resfriadas e fundidas rapidamente, tais como as obtidas em soldagens e fundidos em coquilha.

Este diagrama foi então modificado por outros pesquisadores como, por exemplo, DeLong (1960) que no caso incorporou a importante influência de outros elementos como o nitrogênio, na estabilização da austenita.

Entretanto, esses diagramas acabam não sendo utilizados para prever a porcentagem de ferrita em aços duplex trabalhados o que levou SCHNEIDER [26] a modificar então o diagrama de Schaeffler conforme Figura 2.3 e considerando a influência de outros elementos, melhor diagnosticar as aproximadas % de ferrita e austenita em função do cromo e níquel equivalentes segundo as expressões:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2\%Si + 1,5\%Mo + 5\%V + 5\%Al + 1,75\%Nb + 1,5\%Ti + 0,75\%W.$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 0,5\%Mn + 0,3\%Cu + 30\%C + 25\%N.$$

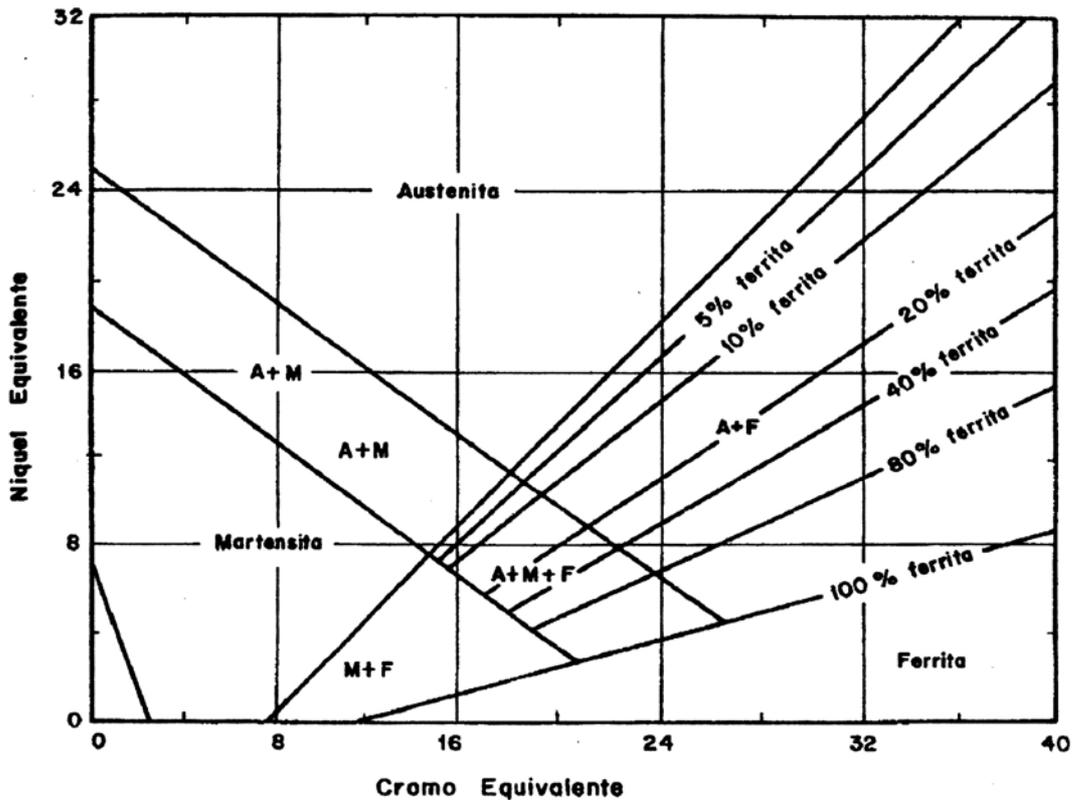


Figura 2.3 – Diagrama de SCHNEIDER [26] modificado para determinação das porcentagens de fases ferríticas e austeníticas.

Segundo SOLOMON & DEVINE [22], outros diagramas foram desenvolvidos para aços trabalhados, como, por exemplo, o de Pryce e Andreus (1960), que são para aços trabalhados a quente na temperatura de 1150°C.

Os aços inoxidáveis duplex são trabalhados a quente tipicamente entre 1000°C e 1200°C, ou seja, numa região de fases $\alpha + \gamma$, sendo que temperaturas acima dessa faixa podem causar problemas de oxidação e abaixo dela precipitações associadas a fragilização.

O subsequente tratamento de solubilização, normalmente entre 1050°C e 1100°C e com resfriamento posterior rápido, assegura que o aço permaneça inteiramente duplex e sem fases secundárias precipitadas, que podem ser algumas vezes formadas no estágio de trabalho a quente.

A deformação plástica imposta pelo trabalho mecânico resulta em uma estrutura alongada de grão no sentido da laminação e um desenvolvimento

específico da textura. De acordo com a ASTM A 790 [27], a temperatura de solubilização do aço UNS S31803 (SAF 2205) está na faixa de 1020°C e 1100°C.

Segundo DUPOIRON e AUDOUARD [25], uma acertada relação entre ferrita e austenita (45% - 55% de ferrita) e a conservação de sua estabilidade se apresentam como pontos chave para os atuais aços inoxidáveis duplex, sendo que o nitrogênio desempenha um importante papel nesta modernização.

Segundo JIMENEZ et al. [28], um recozimento por uma hora e meia a diferentes temperaturas impõe a fração volumétrica das fases ferríticas, austeníticas e até precipitados de outras fases σ como mostrada na Figura 2.4, observando-se que a partir de 950°C a fase σ não mais está presente.

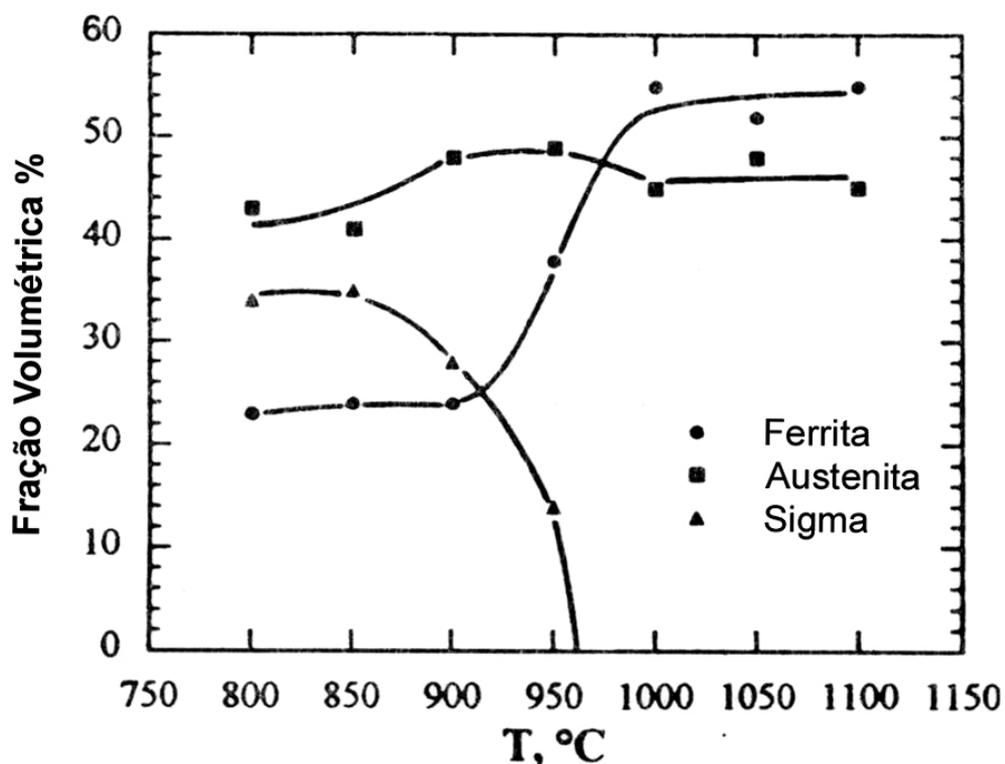


Figura 2.4 – Mudança de fração volumétrica das fases α , γ e σ após tratamentos de recozimento por 1,5h a diferentes temperaturas, mostra JIMENEZ et al. [28].

2.1.3 - Fases formadas no envelhecimento dos aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex, em certas condições de temperatura e tempo de operação, microestruturalmente apresentam precipitados e compostos intermetálicos que influenciam muito nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão. Com exceção da martensita, todas as fases se precipitam na matriz ferrítica ou em contornos de grãos principalmente α/γ .

Conforme DUPOIRON & AUDOUARD [25], devido à maior taxa de difusão da estrutura CCC e à alta concentração de elementos como Cr e Mo, as transformações de fase ocorrem preferencialmente na ferrita do que na austenita.

Tais fases secundárias podem se formar na faixa de temperatura de 300°C a 900°C, observando que quanto mais baixa a temperatura, tempos maiores são exigidos para precipitação.

A seguir serão apresentadas as principais alterações estruturais ou precipitações que podem comumente ocorrer nos aços inoxidáveis duplex.

2.1.3.1 Carbonetos

Os carbonetos M_7C_3 com estrutura hexagonal (Cr_7C_3) precipitam em contornos de grão $\alpha-\gamma$ em elevadas temperaturas (950°C a 1050°C) segundo KUZUCU et al. [29].

Tais carbonetos poderão ser evitados de precipitar se um rápido resfriamento (menor de dez minutos) for efetuado nesta faixa.

Abaixo de 950°C quem precipita é o $M_{23}C_6$ que tem estrutura CFC [(Fe, Cr) $23 C_6$] e seu aparecimento pode ocorrer de 600°C a 950°C e algumas vezes na faixa de 500°C a 950°C. Normalmente os carbonetos, precipitam em contornos α/α e γ/γ e em menor escala em α/γ . Os carbonetos têm um papel menos importantes nos superduplex do que nos duplex, devido ao baixo teor de carbono dos superduplex.

Com isso, BAESLACK et al. [30] ressaltam que assim como o carbono atua como acelerador da precipitação, ou seja, quanto menor o teor de carbono mais baixo é o tempo para precipitar, a presença de nitrogênio, conforme Figura 2.5, também influencia, de forma que quanto maior é o teor de N mais demorada se dá a precipitação, favorecendo a preferencial precipitação de CrN.

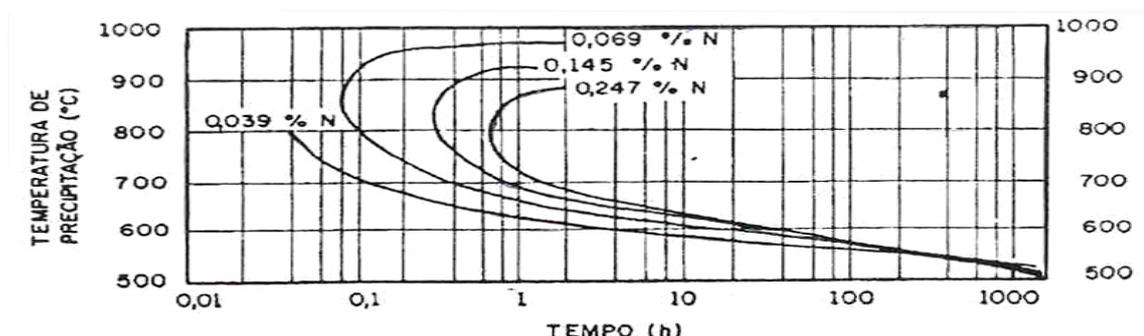


Figura 2.5 – Efeito da %N na precipitação do $M_{23}C_6$ em ligas de aço inoxidáveis, segundo MELLO [31].

Com isso, à corrosão intergranular comum nos aços austeníticos devido à precipitação do carboneto e empobrecimento de Cr no contorno, passa a ser difícil de ocorrer nos duplex segundo NILSSON [5].

2.1.3.2 Nitretos

Com a importante aplicação do nitrogênio como elemento de liga dos aços inoxidáveis duplex, e especialmente em superduplex, a precipitação de Cr_2N ou CrN na faixa de 700°C a 900°C tem sido estudada.

A formação de Cr_2N pode ocorrer devido ao resfriamento rápido a partir de uma alta temperatura de solubilização devido à supersaturação do N na ferrita, pois partículas alongadas de Cr_2N precipitam nos contornos de grãos α/α e γ/γ .

O Cr_2N pode precipitar simultaneamente com a austenita secundária (γ_2), sendo que o Cr_2N nessas condições influencia na corrosão por pite conforme NILSSON [5].

Ainda de acordo com NILSSON [5], o Cr_2N possui estrutura hexagonal e o CrN cúbica principalmente na ZTA de um aço inoxidável duplex SAF 2205 .

Com conteúdos de aproximadamente 0,151% de nitrogênio, e envelhecimentos por volta de 30.000h os aços inoxidáveis duplex dão origem a precipitação de Cr_2N .

O efeito do nitreto de Cromo nas diversas propriedades e na corrosão é difícil de ser separado do da fase δ (estudado a seguir), visto que δ e Cr_2N freqüentemente coexistem, conforme JOSEFSSON et al. [11].

2.1.3.3 Fase sigma (σ)

Em ligas binárias Fe-Cr a fase sigma esta presente a temperaturas abaixo de 820°C, formando-se gradualmente em poucas horas. Nos aços inoxidáveis duplex, na maior parte dos casos, isto não ocorre devido à presença de Mo que é um estabilizador da fase σ fazendo com que ela se forme em mais altas temperaturas (950°C).

SATO et al. [32], observou que a precipitação da fase intermetálica σ freqüentemente acontece na interface ferrita/austenita (α/γ), através de um processo de nucleação.

A nucleação heterogênea da fase sigma em uma interface α/γ depende da força motriz química e de uma energia interfacial; esta nucleação é acelerada por Cr, Mo e Ni e pelo tamanho do grão ferrítico que tendem a aumentar os sítios de nucleação, dando origem ao enriquecimento da ferrita por elementos estimuladores da fase σ , pois esta fase também poderá precipitar em junções triplas.

CHEN & YANG [33] sugerem que durante o resfriamento do tratamento de solubilização, a nucleação pode ocorrer tanto na interface α/γ , bem como em partículas M_{23}C_6 pré-formadas nas interfaces ou na matriz ferrítica.

Segundo ROSSITI & ROLLO [34] a precipitação da fase σ em aços inoxidáveis duplex ocorre por meio da decomposição eutetóide da ferrita em fase $\sigma + \gamma_2$ (austenita secundária).

Esta fase σ é rica em Cr, Mo e Si e o Cr e Mo aumentam a taxa de precipitação e a fração volumétrica dessa fase. Apesar do efeito prejudicial do Mo favorecendo a precipitação de fase sigma, os aços inoxidáveis duplex comerciais contêm de 2% a 4% (em peso) de Mo para melhorar em contrapartida a resistência à corrosão. O níquel acelera a cinética de precipitação de sigma, fato este relatado por KIM et al. [35] que atribui à redução da fração de ferrita e conseqüente aumento da concentração de elementos formadores de σ na ferrita (Cr, Mo).

Os pesquisadores KIM et al. [35], ao estudarem a substituição de Mo por W em aços duplex do tipo 2205, solubilizados a 1050°C e envelhecido a 850°C, verificaram que o W tem um efeito retardador da fragilização, fato que ocorre devido ao aumento na fração das fases intermetálicas com o tempo de envelhecimento, se comparado ao aço com Mo. O comportamento de precipitação da fase σ é bastante influenciado pela diferenciação dos tratamentos térmicos, pois PINTO [36] constatou o aparecimento dela à 850°C no tempo de 30 a 125 minutos.

2.1.3.4 Fase Chi (χ)

Envelhecimentos entre 600°C e 700°C por mais de 6 a 10 horas podem levar a formação de um composto intermetálico de caráter frágil que pode coexistir e confundir com a fase σ . Ela tem uma estrutura cúbica ordenada com uma composição de $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ segundo SOLOMOM & DEVINE [22]. Embora ela apareça entre 700°C e 900°C nos aços inoxidáveis duplex, normalmente esta presente em quantidades menores que a fase σ . A Figura 2.6 mostra esquematicamente algumas dessas fases e regiões de alterações metalúrgicas. Ela é identificada usando difração de elétrons em MET, mas às vezes identificada em amostras planas por MEV usando elétrons

retroespalhados. A Tabela 2.1 apresenta dados coletados por CORTIE & JACKSON [37], para porcentagens de fases ($\sigma + \chi$) formadas em um duplex SAF 2205, envelhecido por vários tempos à 850°C.

Por causa de sua afeição pelo Mo, a fase χ pode reduzir a resistência à corrosão pela diminuição desse elemento na matriz, apesar disso ainda não ter sido claramente comprovado.

Tabela 2.1 – Fração volumétrica de fase intermetálica ($\sigma + \chi$) formada em um SAF 2205 após vários tempos de envelhecimento a 850°C, registrado por CORTIE & JACKSON [37].

Tempo (min)	10	15	30	40	60	120	360	1440
Fases Intermetálicas (%)	<0,01	2	5	8	14	20	25	28

2.1.3.5 Austenita secundária (γ_2)

A quantidade de ferrita presente na temperatura em que a estrutura duplex é estabilizada (temperatura de solubilização), geralmente excede a porcentagem de equilíbrio em torno de 600°C e 800°C, sendo que um envelhecimento nessa faixa pode levar a uma diminuição da fase ferrítica, e aparecimento de austenita secundária, pela transformação de $\alpha \rightarrow \gamma_2$.

A fase γ_2 pode estar presentes juntamente com as fases ricas em Cr (σ e Cr_{23}C_6), segundo LEE et al. [38], pois o crescimento da austenita secundária é principalmente induzido pelo empobrecimento do cromo ao redor de carbonetos e fase sigma.

A decomposição de ferrita em austenita pode ocorrer a faixas de temperaturas mais altas, onde a fração de ferrita δ é responsável por tal transformação. A precipitação de austenita secundária em ferrita δ se dá por três mecanismos: pela reação eutetóide $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$, como precipitados de Widmanstätten e via um processo de cisalhamento martensítico.

A temperaturas abaixo de 650°C a difusão ao longo dos contornos e matriz ferrítica δ é rápida, mas acima a reação passa a ser mais lenta.

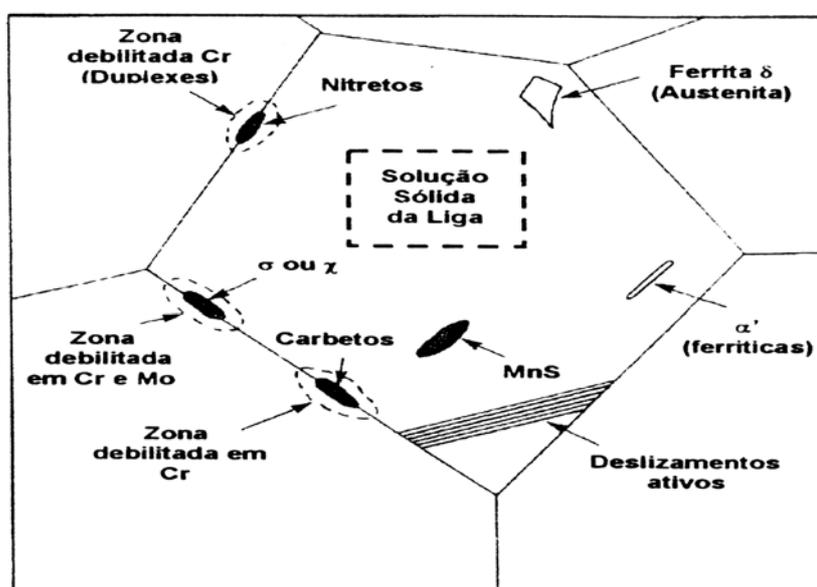


Figura 2.6 – Uma esquemática característica microestrutural dos aços inoxidáveis, CORTIE & JACKSON [37].

2.1.3.6 Fase R

Segundo SHIMOIDE et al. [39], a fase R (Fe_2Mo), rica em molibdênio, foi identificada em um aço inoxidável duplex em um curto período de envelhecimento, 60 segundos e 600°C de temperatura. A Tabela 2.2 mostra a composição química (EDS) das fases precipitadas (σ , R, χ e Cr_2N), em alguns aços inoxidáveis duplex tratados termicamente em diferentes condições.

Tabela 2.2 – Composição química, via EDS, de algumas fases presentes em aços inoxidáveis duplex tratados isotermicamente em varias condições.

Material	Tratamento	Fase	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Ref.
22%Cr	Soldagem	σ	55	34	4	6	1	-	[40]
		χ	49	28	3	18	1-2	-	
		R	33-38	16-30	3-5	27-39	3-4	-	
SAF 2507	850°Cpor10'	σ	54,5	31	3,8	9,7	-	1,0	[5]
		χ	47,8	26	2,9	23,1	-	-	
		Cr ₂ N	21,4	71	1,1	6,0	-	-	
SAF 2205	800°Cpor2 horas	σ	bal	28,90	3,25	7,30	0,80	1,0	[44]
		χ	bal	25,31	3,03	13,98	0,78	1,34	
		σ	bal	24,45	3,46	3,89	0,62	1,27	
		γ	bal	21,33	6,59	2,21	0,05	1,17	
SAF 2205	850°Cpor2 horas	σ	60,0	29,5	2,2	8,7	-	-	[35]
22,5%Cr – 6,0%Ni – 3,0%Mo	950°Cpor1,5 hora	σ	56	30	3,3	8,2	1,1	1,5	[28]

Em recente investigação de um aço 22Cr-8Ni-3Mo, a fase R foi encontrada entre temperaturas de tratamentos de 550°C e 650°C, com uma composição de 31%Fe, 25%Cr, 6%Ni, 34%Mo e 4%Si, e distribuída intergranularmente e intragranularmente.

2.1.3.7 Martensita

Com a austenita sendo metaestável a baixas temperaturas, transformação de γ em α ocorre martensiticamente, ou seja, por meio de uma

transformação por cisalhamento sem difusão como já citado anteriormente. HE et al. [40], relataram a ocorrência de transformação martensíticas em temperaturas bem baixas (-53°C).

Vários pesquisadores utilizam a característica magnética da martensita α' (CCC na forma de ripas), que não deve ser confundida com a fase α' rica em cromo, pois segundo MACHADO et al. [41], a ocorrência da martensita α' pode ser detectada pelo ferritoscópio, por ser magnética, ao contrário da ε que é uma martensita não magnética e sua constatação é através da difração de raios X.

2.1.3.8 Fase α'

As partículas de α' são ricas em Cr e têm grande resistência ao coalescimento, mesmo para longos tempos de exposição na faixa de 300°C e 550°C. Possui tamanho reduzido e distribuição finamente dispersa ao longo dos planos {001} a ferrita.

Esta fase α' pode dar origem a chamada fragilização à 475°C, causando perda de tenacidade, nos aços inoxidáveis ferríticos e duplex por possuírem o teor de cromo mais elevado na ferrita. Os precipitados de fase α' têm estrutura CCC tal como a ferrita, e a sua formação é controvertida, pois alguns autores afirmam que o seu aparecimento se dá por nucleação e crescimento e outros por decomposição "spinodal", que segundo PADILHA [20] é o enriquecimento localizado de soluto sem perder a coerência com a matriz. Normalmente, tais fases precipitantes são função da quantidade de Cr na liga e a temperatura à que se submetem, como mostra a Figura 2.7.

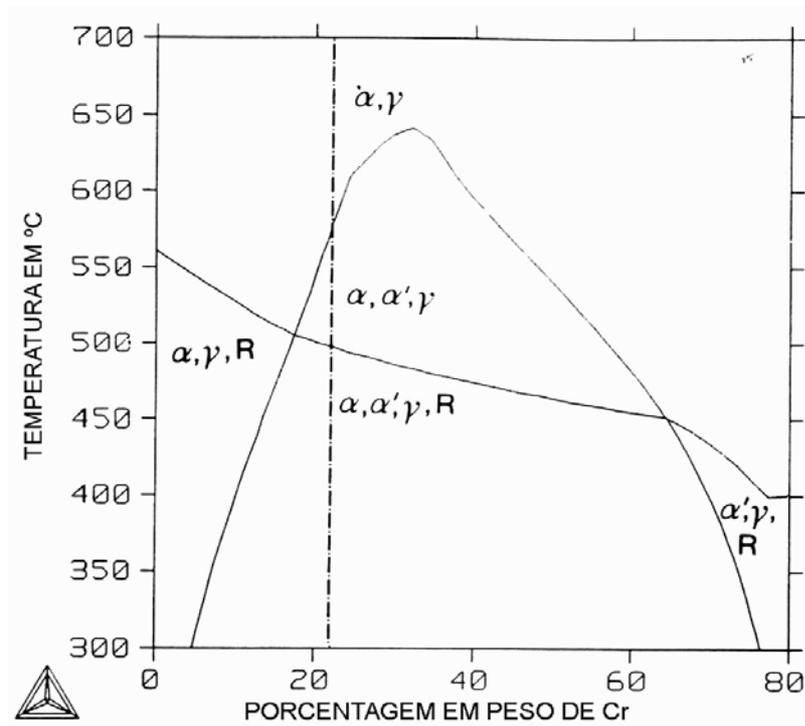


Figura 2.7 – Secção do diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni, para um aço inoxidável duplex 22Cr-3Mo-8Ni, conforme NILSSON et al. [42].

Assim, na Figura 2.7, temos o "gap" de miscibilidade à temperaturas abaixo de 650°C e que para este aço especificamente, a miscibilidade pode ocorrer abaixo de 550°C como mostra a linha tracejada à partir de 22% Cr.

Abaixo desta temperatura, de 550°C, a decomposição "spinodal" da ferrita favorecerá o aparecimento da fase α' . Acima de 550°C ocorrerá a precipitação de fases R e π que são fases ricas em Mo.

Alguns autores defendem a teoria de que o mecanismo de formação de α' está relacionado ao conteúdo de cromo na ferrita, ou seja, SOLOMOM et al.[43] relata que em ferritas mais ricas de Cr a formação se dá pela decomposição "spinodal", enquanto que em ferritas mais pobres em cromo o processo se dá por nucleação e crescimento.

A decomposição "spinodal" α - α' da solução sólida Fe-Cr resulta em concentrações flutuantes de Cr que levam a formação de uma homofase α' rica

em cromo e não magnética e uma fase α rica em ferro e magnética, segundo LEMOINE et al. [44].

A espectroscopia Mössbauer é freqüentemente usada para analisar a decomposição da ferrita por volta de 475°C pela facilidade em detectar separadamente α' (não magnética) e α (magnética). Entretanto, em aços inoxidáveis dupla fase, a fase γ paramagnética (austenita) limita a detecção de α' , conforme LEMOINE et al [44], pois o estudo da decomposição α - α' deve ser analisada pelo método de extração da austenita por este autor desenvolvido.

2.1.3.9 Fase G

A fase G, com dimensões da ordem de 2 a 10 nm de diâmetro, se apresenta finamente dispersa em concentrações de mais de 10^{21} partículas/m³, é definida como um siliceto complexo que apenas se identifica via difração de raios X.

Estes precipitados intermetálicos não são observados na austenita, mas na matriz ferrítica se distribuem de modo bimodal e randomicamente, associados com discordâncias nos aços inoxidáveis duplex envelhecidos segundo MILLER et al [18].

A decomposição da ferrita em fases rica em cromo (α') e rica em ferro (α), segundo HERTZMAN et al. [45], em longos tempos de envelhecimento no "gap" de miscibilidade apresenta uma cinética lenta, acompanhada de variações composicionais devido a uma decomposição "spinodal" que favorece a precipitação de fase G pela presença de discordâncias que são pólos de nucleação e precipitação.

Dentro deste "gap" de miscibilidade, dois domínios existem, refletindo em diferentes caminhos possíveis para alcançar o estado de equilíbrio: a nucleação e crescimento e a decomposição "spinodal", da solução sólida α em direção a estas fases, ricas em ferro (α) e rica em cromo (α') conforme mostra a Figura 2.8 abaixo.

O processo de precipitação da fase G é controlado pela concomitante reação de $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$, por isso definido como um processo secundário.

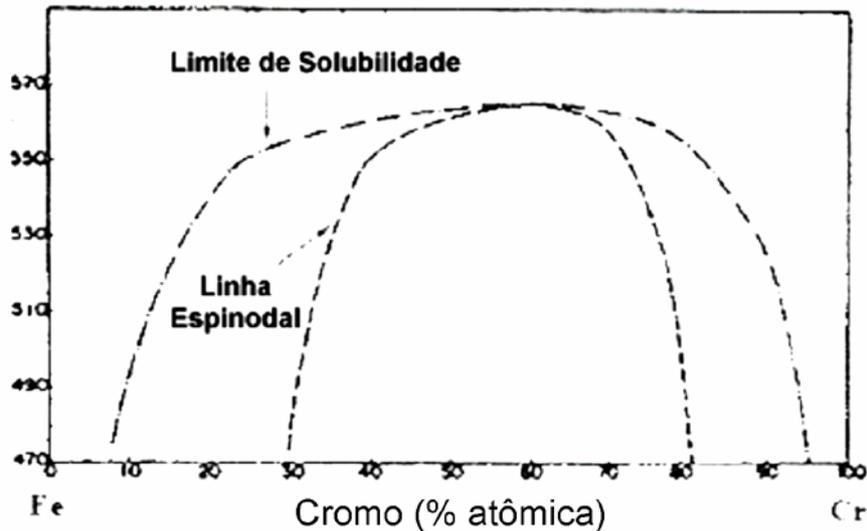


Figura 2.8 – Diagrama de fase binário Fe-Cr, segundo DANOIX & AUGER [46].

A Tabela 2.3 mostra a evolução da precipitação da fase G com as condições de envelhecimento, observando que os conteúdos dos elementos formadores de G (Ni, Si, Mo, Mn, Al, C e P) e a fração volumétrica dessa fase precipitada, aumentam com os aumentos das temperaturas de envelhecimento.

A reação de fragilização devido à decomposição "spinodal" e precipitação de fase G na ferrita, prejudica a tenacidade e eleva a dureza, conforme HILDERS et al. [47], decrescendo ductilidade e alterando a resistência.

A fase G apresenta uma percentagem em peso de Fe inferior a da ferrita antes do envelhecimento, e um nível de Cr mais alto que a da ferrita sem tratamento e menor que da fase α' , segundo MATEO et al. [48].

Tabela 2.3 – Evolução da Precipitação da Fase G em um Aço Inoxidável Duplex CF8M, conforme DANOIX & AUGER [46].

Condições de Envelhecimento	Diâmetro das Partículas (nm)	Fração Volumétrica (%)	Conteúdo dos Elementos Formadores de G
300 °C – 30000 h	4	4	37
350 °C – 1000 h	4	1,5	40
350 °C – 2500 h	5	4	49
350 °C – 30000 h	6	5,5	60
400 °C – 30000 h	10	12	80

Elementos formadores de G → Ni + Si + Mo + Mn + Al + C + P .

Comparada com a composição com a composição obtida na matriz adjacente, a fase G é altamente rica em Ni, Mo, Mn e Si (tabela 2.4).

Tabela 2.4 – Composição química analisada pelo EDS de uma amostra de aço inoxidável duplex antes do envelhecimento e após o envelhecimento a 475°C por 4000h.

(% peso)	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
Fase G	42,18	29,24	12,43	6,45	4,39	5,31
Matriz ferrítica antes do envelhecimento	66,45	25,46	4,07	1,66	1,67	0,69
Decomposição "spinodal" da ferrita (α')	56,94	36,09	2,48	2,16	1,11	1,21

A formação da fase G parece ser muito sensível a presença de átomos de Si, o que reforça a teoria, de que um certo tempo de incubação para sua formação, esta associada à difusão do silício na matriz ferrítica, conforme DANOIX & AUGER [46].

A fase G pode se formar devido a duas prováveis etapas:

- (i) com o enriquecimento de α em Fe e α' em Cr via um processo de difusão, e um fluxo contrário de Si em α e Ni em α' devido a um processo de

decomposição "spinodal", a fase G se forma em função da instabilidade termodinâmica da ferrita e auxiliada pelas discordâncias da matriz conforme Figura esquemática 2.9;

- (ii) com a agregação dos elementos Ni, Si, Mo, Mn no interdomínio α/α' , uma composição química crítica é gerada, a qual a precipitação de G acontece isoestruturalmente nas posições atômicas com distância inferiores às distâncias atômicas dos átomos da rede, MATEO et al. [48].

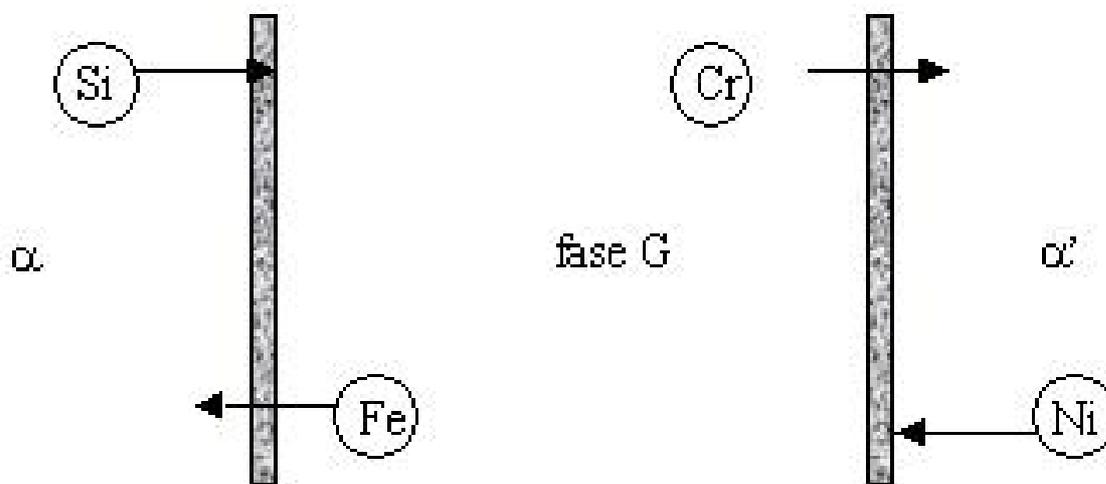


Figura 2.9 – Fluxo de elementos durante a formação de fase G e a decomposição "spinodal" da ferrita.

2.2 Corrosão dos aços inoxidáveis duplex

A corrosão generalizada dos aços inoxidáveis duplex, por se assemelhar bastante à dos aços austeníticos e ferríticos, é pouco discutida.

O que às vezes se considera é o efeito galvânico que surge devido ao contato elétrico entre as fases alfa e gama de composição química diferentes.

Porém, observa-se que a preferencial dissolução da fase ferrítica ou austenítica depende do potencial eletroquímico e da concentração da solução em que o aço está exposto. A preferencial dissolução da ferrita ocorre em meios ácidos redutores nas proximidades do potencial de corrosão e a

dissolução da austenita se observa a altos potenciais eletroquímicos ou em meios mais oxidantes.

ALDYKIEWICZ & ISAACS [49], por exemplo, estudando um aço duplex em $H_2SO_4/2M$ com $HCl/2M$, e comparando com ligas austeníticas e ferríticas com composições iguais às das fases do duplex, observou realmente a influência dos potenciais e assim constatou que as ligas com predominância de fase ferrítica apresentam menos perda de massa que as duplex que por sua vez apresentam menos que as austeníticas em potenciais de corrosão bastante próximos, conforme apresenta a Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Potencial de corrosão e correspondentes perda de massa em $H_2SO_4/2M$ com $HCl/2M$ de um aço inoxidável duplex SAF 2205 e ligas ferríticas e austeníticas, segundo ALDYKIEWICZ & ISAACS [49].

	E_{corr} (mV _{ECS})	Perda massa (mg/cm ² .h)
Liga Ferrítica	- 380	0,35
Liga Austenítica	- 345	1,16
Liga Duplex	- 362	0,48

Com isso, a microestrutura duplex é, por si, um fator que contribui para o aumento da taxa de corrosão independentemente de outros fenômenos, pois as diferenças de composição química entre as fases austenítica e ferrítica resultam em diferentes comportamentos eletroquímicos.

Isto leva a ataque preferencial ou seletivo, que se agrava devido os aspectos microestruturais como área de interfaces α/γ , largura das bandas de ferrita e austenita e diferenças de orientação cristalográfica, conforme MAGNABOSCO & FALLEIROS [50].

Já a corrosão localizada por pite, que é uma das formas de corrosão atuante nos aços inoxidáveis duplex é caracterizada como uma dissolução localizada acelerada do metal, que ocorre como resultado da ruptura de uma camada protetiva passiva da superfície do aço.

A resistência à corrosão por pite nos aços duplex solubilizados é uma função da composição química, pois segundo KIM & KWON.[51], um “índice de pite” o PREN (“Pitting Resistance Equivalent Number”) é que dimensiona a resistência à corrosão por pite. Apesar de relacionar apenas três elementos de liga ao PREN, e mesmo tendo algumas limitações, é o modo mais prático e útil de avaliar a resistência à corrosão por pite, do ponto de vista da seleção de materiais.

Este índice, definido por $PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 1/2\%W + k \%N$, têm a variável k entre os valores 10 e 30, com maior frequência para o valor 16 na maioria dos aços inoxidáveis duplex, e 30 para os aços austeníticos.

Assim, um aumento no cromo e no molibdênio em fase ferrítica, conduz a um alto valor do PREN da ferrita.

Entretanto, o Cr e o Mo devem estar em solução sólida e não sob a forma de fases intermetálicas, que prejudicam o PREN da ferrita.

Por outro lado, uma grande fração volumétrica de austenita, leva a uma baixa concentração de nitrogênio, ocasionando uma redução no PREN da austenita.

Portanto, segundo BATISTA [52], para materiais multifásicos, como o caso dos aços inoxidáveis duplex, é importante determinar também o PREN de cada fase isoladamente, pois a corrosão seletiva de uma das fases pode se dar em função das diferenças dos PREN dessas fases.

Todavia, a precipitação de compostos intermetálicos ou outras fases, como as fases σ , G, α' , χ , durante envelhecimento de ligas duplex, contribuem para degradação da corrosão localizada, aumentando muito à susceptibilidade à corrosão por pites.

Os mais baixos potenciais de pite segundo ELSHAWESH et. all. [53], são observados quando normalmente a porcentagem, em particular, da fase σ estiver em torno de 15 a 18%, conforme mostra a Figura 2.10. A

Nesta investigação podemos notar que esse potencial de pite apresenta queda para teores menores de 5% de fase σ , e que os pites que surgem nestas condições começam a ocorrer na interface austenita/ferrita nucleando na fase ferrítica.

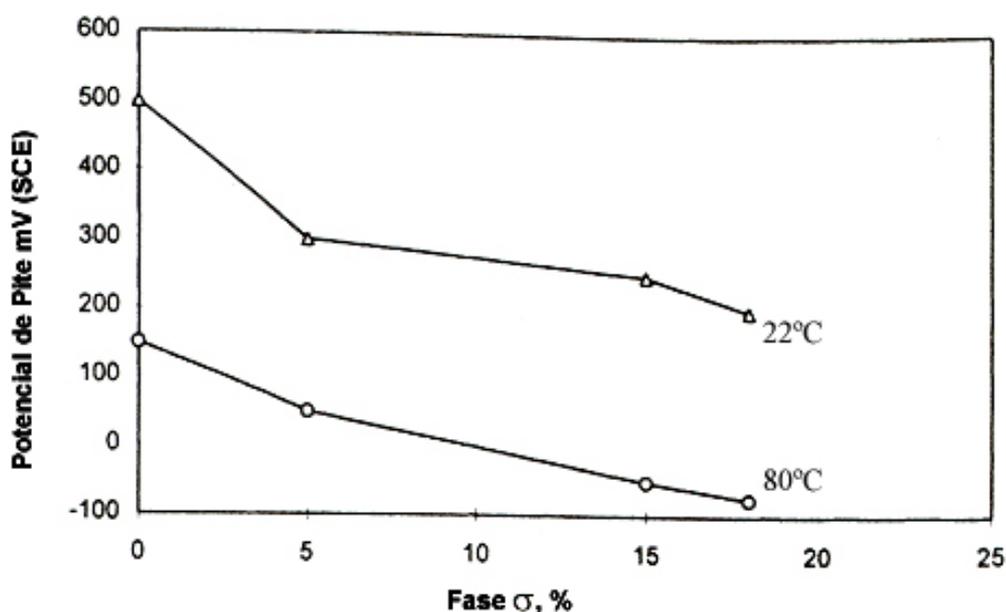


Figura 2.10 – Relação entre as quantidades da fase σ e o potencial de pite (mVxSCE) para um aço inoxidável duplex em solução 0,6NaCl saturada com nitrogênio à 22°C e 80°C, segundo ELSHAWESH et. all.[53].

Entretanto, como os pites geralmente nucleiam na ferrita, quando os aços inoxidáveis duplex são envelhecidos às baixas temperaturas, onde há a precipitação de fase α' (475°C) rica em Cr, leva a um empobrecimento do cromo na matriz ferrítica, originando sítios favoráveis à nucleação e crescimento de pites, conforme observou PADILHA et all. [20].

Ainda, em trabalhos na mesma linha, TSAI & CHEN [54] atestaram que além do potencial de pite de um aço SAF2205 em solução 26% NaCl à 90°C ter sido muito baixo, por volta de $-160 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, os pites eram resultado da

corrosão seletiva da ferrita, que propiciava o ataque localizado nesta fase, com a austenita sendo pouco atacada.

Por outro lado, ALONSO-FALLEIROS et all. [55] no estudo de determinação de potencial de pite em dois aços inoxidáveis duplex (UNS S31500 e UNS S32404, ambos sem nitrogênio) envelhecidos à 850°C, constataram que, se o potencial de pite estiver acima de 800 mV_{ECS}, o mecanismo de nucleação de pite envolve tanto a ação de íons cloretos como a evolução de oxigênio, pois em trabalho posterior, ALONSO-FALLEIROS & MAGNABOSCO [56], observaram, em um aço inoxidável duplex (UNS S 31803) também envelhecidos à 850°C, que a ocorrência desses pites se davam por nucleação nas interfaces entre a fase sigma e a matriz metálica ferrítica, devido ao empobrecimento em cromo destas regiões.

AMADOU et. all. [57], em trabalho com um aço 24%Cr-6,7%Ni-2,55Mo-2,3%Cu-0,14%N-0,068%C, constataram que com o envelhecimento da liga, precipitados ricos em cromo, notadamente sigma e carbonetos, davam origem a regiões empobrecidas de cromo susceptíveis ao ataque localizado, quando este aço era submetido à soluções como água do mar sintética.

Por outro lado, CHAN-JIN & HYUK-SANG [58] constataram que a degradação da resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex envelhecido à 475°C é confirmada, pelo aumento da densidade de corrente crítica e pelo aumento da densidade de corrente de passivação na curva de polarização anódica deste aço em HCl 1M, devido a queda do teor de Cr pela precipitação de fase α' , rica em Cr.

Com isso, da mesma maneira que a composição química destas ligas e a concentração da solução de trabalho se mostram como fatores importantes nesta forma de corrosão, a temperatura da solução também é de grande importância.

Aços inoxidáveis duplex do tipo SAF 2205 e SAF 2507, quando tratados à 875° C por curtos tempos, apresentam pites em solução aerada 1 M NaCl, em faixas de temperatura crítica de pites (CPT) diferentes: de 50 a 55° C para o SAF 2205 e de 80 a 90° C para o SAF 2507, conforme JARGELIUS [59]. Isto

demonstra que a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} tende a influenciar na resistência a corrosão por pites em ligas Cr-Fe-Ni, paralelamente à temperatura de trabalho.

2.3 Passivação dos aços inoxidáveis duplex

2.3.1 Introdução

A corrosão pode se apresentar de diversas formas, isto é, ataque uniforme em meios aquosos ou a altas temperaturas, corrosão localizada, dentre outras. O desempenho dos metais é freqüentemente controlado pela qualidade, natureza e composição dos óxidos superficiais que se formam sobre sua superfície.

Estes óxidos superficiais, aderentes e de propriedades protetoras, são responsáveis normalmente pela redução da velocidade de corrosão na grande maioria dos metais resistentes à corrosão.

No caso de ligas Fe-Cr-Ni, especialmente os aços inoxidáveis duplex, é desenvolvido um caráter protetivo através de filmes de óxidos passivos, que se formam naturalmente em curtos tempos, favorecidos pela espontânea transferência de cargas na interface metal/filme ou filme/ambiente e pela reatividade do cromo com o oxigênio do ar.

Nos aços inoxidáveis duplex, segundo FUJIMOTO et al. [60], a formação de filmes passivos tem caráter protetor, e os filmes formados em ambientes aquosos são usualmente mais finos (da ordem de 100 Å), compactos e altamente enriquecidos em cromo.

Assim, SCHULTZE & LOHRENGEL [61], definem os filmes passivos como sendo, em sua maioria, o tipo barreira, pois possuem baixa condutividade iônica e eletrônica a baixos e médios potenciais e seu estado de oxidação aumenta com o aumento do potencial aplicado.

BOJINOV et. al. [62], propôs um modelo físico do sistema metal/filme/eletrólito para explicar a formação desses filmes em aços inoxidáveis duplex. Baseado no mecanismo de troca de posições do metal, do filme e do eletrólito, a formação de tais filmes contínuos, se caracterizam

devido ao transporte de defeitos e íons na interface metal/filme e filme/solução, conforme esquematizado na Figura 2.11.

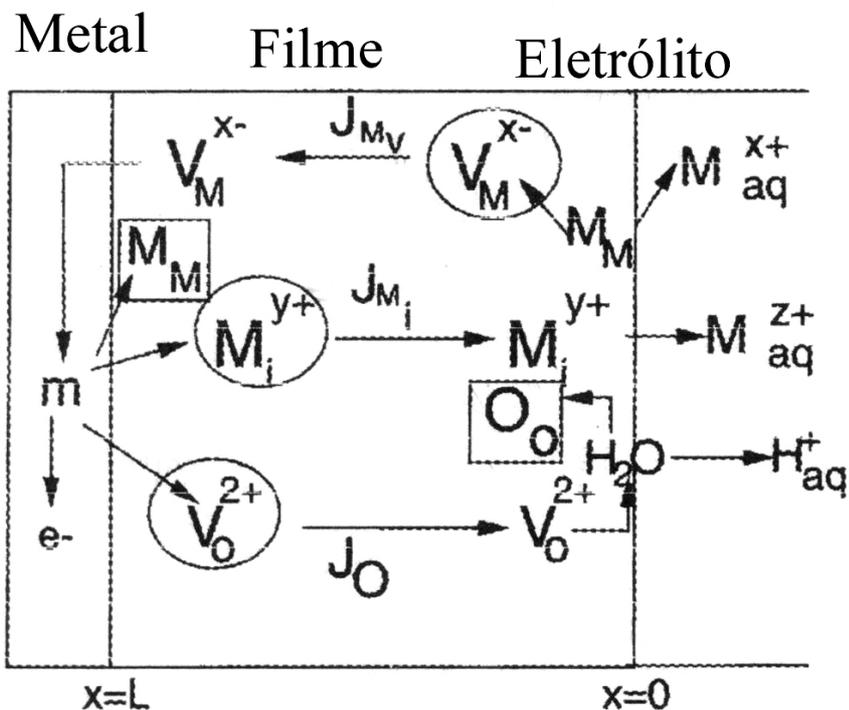


Figura 2.11 - Esquema do processo de troca de lugares no metal/camada anódica/solução proposto por BOJINOV et all. [62].

Conforme se observa na figura acima, na interface metal/filme, dão lugares: a formação de posições metálicas M_M , a aniquilação de vacâncias metálicas V_M^{x-} , injeção de intersticiais metálicos M_i^{y+} e vacâncias de oxigênio V_o^{2+} . No interior do filme, há a migração de defeitos devido a um alto campo instalado, gerando o transporte e fluxo de defeitos.

Na interface filme/solução, as vacâncias metálicas são geradas pelas posições metálicas no óxido, e as vacâncias de oxigênio reagem com a água adsorvida, provocando assim o crescimento do filme.

Considerando:

L = espessura do filme;

m = metal base;

J_0 = fluxo oxigênio da vacância no filme;

$J_M(i)$ = fluxo de cátions intersticiais no filme;

$J_M(v)$ = fluxo de cátions das vacâncias no filme;

V_m^{x-} = vacância metálica no filme anódico;

M_M = metal em posição metálica no filme;

V_0^{2+} = vacância do oxigênio no filme anódico;

O_0 = posição do oxigênio no filme anódico;

M_{aq}^{x+} = íon metálico no eletrólito;

M_{aq} = metal dissolvido no eletrólito;

M_i = metal intersticial no filme anódico.

BOJINOV com isso propõe que a associação entre a estrutura de defeitos iônicos e a condução eletrônica no sistema metal/filme/eletrólito, desempenha importante papel na cinética de filmes passivos em ligas Fe-Cr.

Os filmes passivos dos aços inoxidáveis duplex em solução aquosa são enriquecidos em cromo, pois possuem uma estrutura duplex também, de óxido complexo de cromo e hidróxido de cromo.

Entretanto, em soluções ácidas, os aços inoxidáveis duplex, por exemplo, apresentam uma fração do cátion cromo no filme por volta de 50-70%, com o ferro e o níquel diminuindo em relação à composição do metal base, conforme mostra a Figura 2.12 de OLSSON & LANDOLT [63].

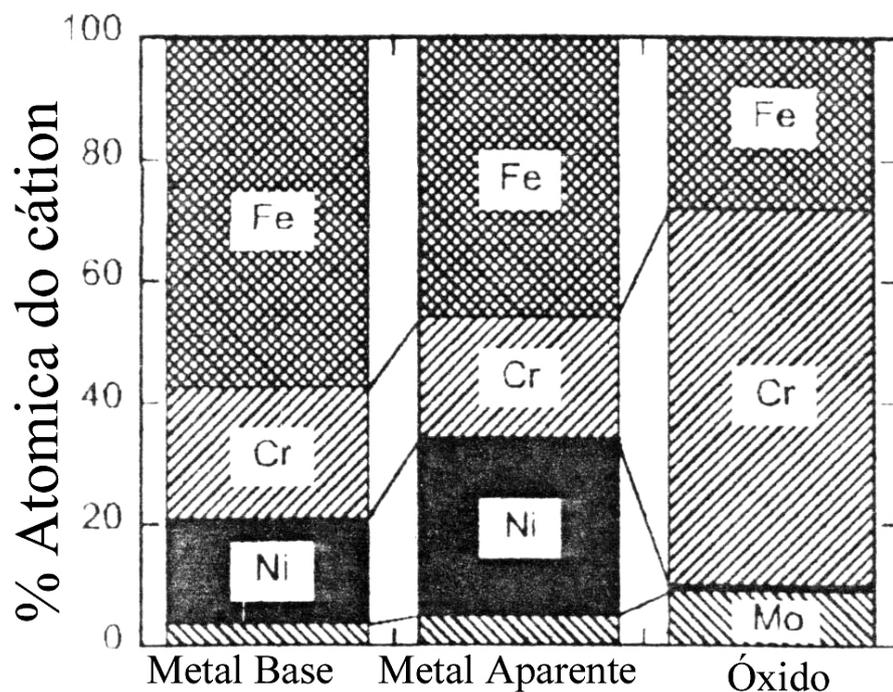


Figura 2.12 - Esquema de filme óxido de um aço rico em Cr, formado em solução 0,1M HCl + 0,4M NaCl medido em XPS, segundo OLSSON & LANDOLT [63].

Contudo, estas alterações composicionais são favorecidas também por parâmetros críticos como tempo necessário para o filme responder as alterações do meio e do potencial, bem como a baixa cinética de ordenamento estrutural desses filmes.

OLSSON & LANDOLT [63] com isso, definem que a transferência de cargas na interface metal/filme ou filme/solução é que regulam tais mudanças de composição, que por sua vez interfere na formação e taxa de crescimento desses filmes.

Portanto, como se observa, a formação de filmes passivos nos aços inoxidáveis duplex é complexa, pois segundo GOJIC et al.[64], há os efeitos dos elementos de liga da matriz e das outras fases intermetálicas precipitadas, na formação desses filmes.

Entretanto, KURI et al. [65], observaram que o efeito de partículas ricas em cromo, em particular a fase G e a fase α' que precipitam na matriz ferrítica, exercem certa influência na característica do filme passivante.

Além disso, é importante ressaltar que vários autores têm considerado que as características estruturais de filmes de óxidos em ligas inoxidáveis dependem da composição do material, da presença de vacâncias e vazios, inclusões e partículas de segunda fase, da estrutura cristalina e nanocristalinidade do óxido.

Por outro lado, MAY et all. [66], observou que a passivação dos aços inoxidáveis duplex é afetada pelo envelhecimento a baixas temperaturas, especialmente à 400°C, temperatura característica de precipitação de intermetálicos importantes como a fase G.

2.3.2 Cinética de crescimento dos filmes passivos em aços inoxidáveis duplex

Os filmes passivos são constantemente alterados e adaptados ao meio. Assim, compreender o crescimento e a dissolução é essencial para entender a estabilidade dos filmes passivos em diferentes meios.

OLSSON & LANDOLT [63] observaram que as espessuras dos filmes passivos em aços inoxidáveis crescem linearmente com o potencial aplicado e o caráter ácido ou básico do meio, conforme ilustra a Figura 2.13.

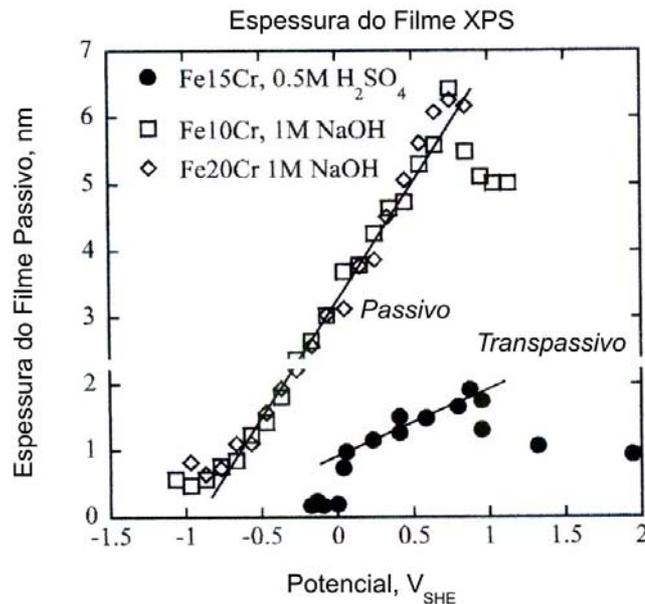


Figura 2.13 - Espessura da camada óxida em um aço inoxidável, em função do potencial para ligas Fe15Cr em 0,5M H_2SO_4 , e para Fe10Cr e Fe20Cr em 1M NaOH, determinado em XPS, segundo OLSSON & LANDOLT [63].

Em soluções básicas, observa-se que existe um aumento pronunciado da espessura do filme, devido a uma dissolução mais acentuada com o potencial. Já em soluções acidificadas, observa-se que o aumento da espessura do filme é menos pronunciado com o potencial, pois o hidróxido do filme pouco cresce, ou seja, independe do potencial.

A composição e o transporte de massa dos filmes passivos também variam com o potencial, pois para ligas Fe-Cr, o enriquecimento de Cr no filme ocorre na região passiva de baixos potenciais, já que para maiores potenciais o teor de cromo decresce devido à dissolução transpassiva.

Além disso, os filmes de óxidos por possuírem baixa condutividade eletrônica, crescem pela migração iônica e difusão pela troca de posições, já que dependem do meio e condições para formação desse filme, ou seja, do potencial aplicado em meio específico.

HAMM et.al. [67], em contribuição, concluíram que o crescimento de filmes passivos em ligas Fe-Cr com teor de cromo variando entre 15-54% é altamente dependente desse teor e da taxa de varredura de aplicação do potencial. Estes autores constataram que com o aumento de potencial na região passiva, uma perda de massa durante o crescimento do filme ocorre, devido à dissolução do ferro, enquanto que a fração de cromo dissolvida foi baixa, em torno de 10%.

A Figura 2.14 mostra esquematicamente essa transferência de massa durante o crescimento anódico do filme, onde a dissolução do metal (Fe^{3+} e Cr^{3+}) representa a perda de massa e a incorporação do oxigênio (O^{2-} e OH^-) na interface filme-eletrólito um ganho de massa.

Entretanto, nesta transferência de massa, os íons metálicos Fe^{3+} e Cr^{3+} são incorporados pelo filme e dissolvidos em solução, mudando assim a fração molar desses elementos no filme. Já o oxigênio e o íon hidroxila, oriundo da solução aquosa, incorporam-se no filme para formar óxido e hidróxido.

A difusão do oxigênio é muito importante no estudo do crescimento de filmes passivantes, pois segundo GRAHAM [68], em ligas Fe-Cr, acontecem dois processos independentes: o primeiro onde o oxigênio se auto-difunde isotropicamente na interface entre as camadas de óxidos, não gerando transporte de massa, portanto não contribuindo para o crescimento do filme; o segundo uma difusão anisotrópica que ocorre nos contornos de grãos do óxido, e favorece a oxidação predominante do cromo, contribuindo assim em pequena escala para o crescimento do filme em função do óxido.

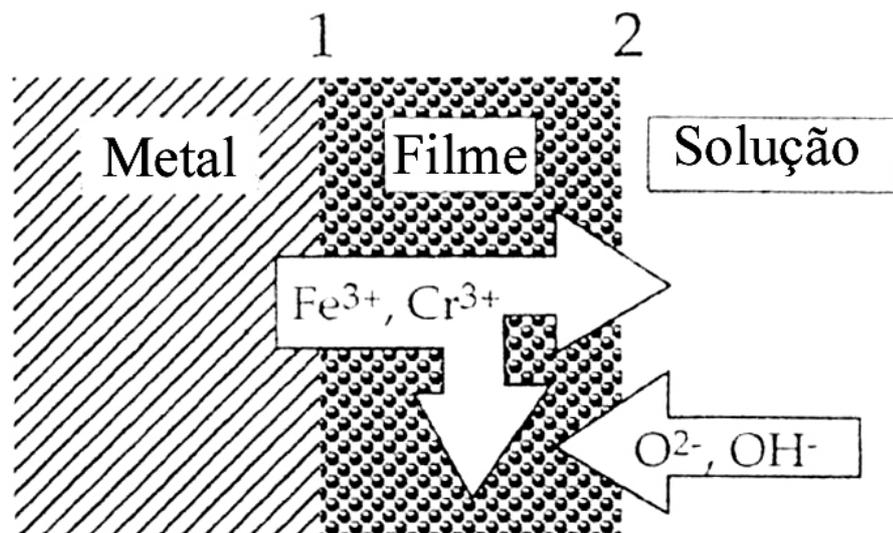


Figura 2.14 – Desenho esquemático sobre a transferência de massa durante o crescimento anódico do filme, segundo HAMM et al. [67].

A espessura total do filme passivo e a presença de óxido e hidróxido, foram bem estimadas por HAMM et al. [67] em suas pesquisas para diversas ligas, e ilustrada na Figura 2.15.

Segundo HAMM et al. [67], a espessura total e as frações de óxidos e hidróxidos formadas durante o crescimento e dissolução do filme são dependentes do teor de Cr da liga e da taxa de varredura do potencial aplicado.

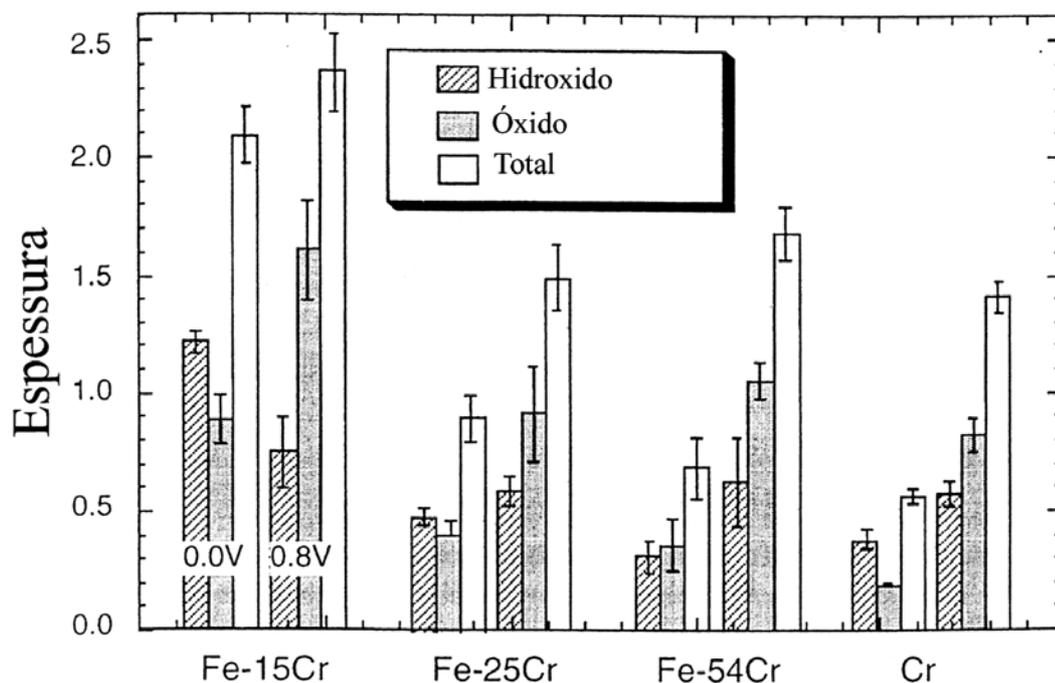


Figura 2.15 - Estimativa por XPS das espessuras de óxido, hidróxido e total, dos filmes passivos de diversas ligas Fe-Cr, segundo HAMM et al. [67].

Todavia, BERA et al. [69] observaram que o enriquecimento de cromo em filmes passivos de ligas Fe-Cr é observado durante o estágio inicial da passivação e o Cr^{3+} no estado oxidado tem o caráter dominante no processo de oxidação.

O oxigênio contido na solução reage inicialmente o cromo da liga formando hidróxido na interface filme/solução e sucessivamente oxidando o cromo metálico pelo mecanismo de troca de lugares. Desta forma, a etapa posterior ao crescimento, que é a nucleação do filme óxido, ocorre pela segregação de Cr^{3+} , Fe não oxidado e Ni das adjacências do Cr_2O_3 .

Com isso, as razões Cr/Fe e $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$ diminuem com o aumento da espessura do filme crescido (nucleado) em aços inoxidáveis e outras ligas conforme mostram as Figuras 2.16 e 2.17.

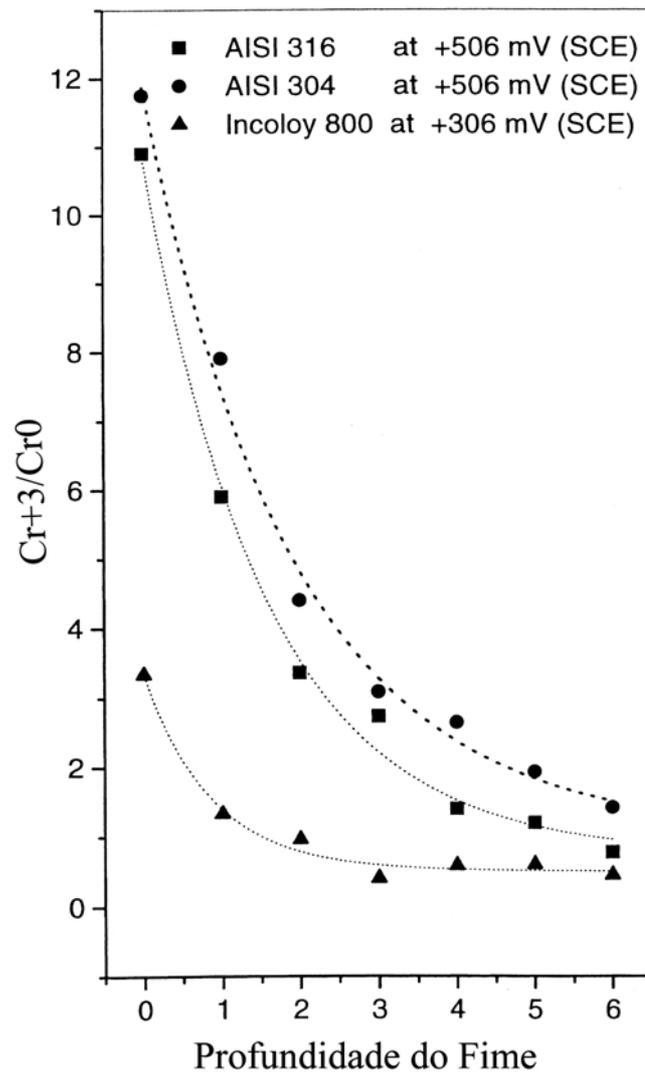


Figura 2.16 - Razões de $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$ em função da espessura do filme, para ligas Fe-Cr com potenciais de passivação respectivos, conforme BERA et. all. [69].

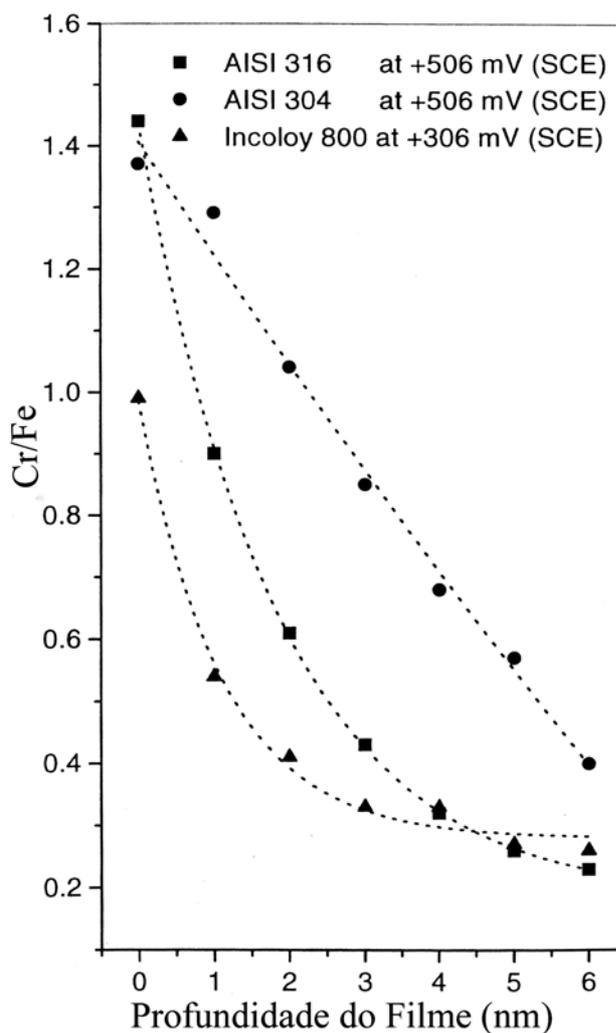


Figura 2.17 - Razões de Cr/Fe em função da espessura do filme, para ligas Fe-Cr com potenciais de passivação respectivos, conforme BERA et. all. [69].

Assim, à medida que o filme se torna mais espesso, tanto a relação $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$, como a relação Cr/Fe, decresce nas três ligas avaliadas possibilitando concluir que passamos a ter óxidos de ferro com $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e óxido de cromo no estado Cr^{6+} .

2.3.3 Ruptura e dissolução do filme passivo

Freqüentemente os filmes passivos formam uma barreira que sob condições especiais se suscetibilizam devido a um imediato aumento da condutividade localizada de sítios do filme, com subsequente destruição da passividade.

Porém, este aumento da condutividade e a ruptura da passividade são favorecidos por íons agressivos, como cloreto, que tendem em penetrar para o interior do filme. Também, os íons agressivos tendem em penetrar devido uma degradação dielétrica, isto é, um aumento localizado da condutividade em função da estrutura do óxido e pelo enfraquecimento localizado do filme passivo.

Estes fatores juntamente com temperatura, PH e concentração colaboram ainda mais para o favorecimento da degradação do filme.

Contudo, YANG & LUO [70] observaram que o hidrogênio, por exemplo, pode afetar na ruptura de filmes passivos de aços inoxidáveis, pois a sua presença, oriundo de ambientes aquosos, decresce o potencial de proteção e de ruptura, indicando um aumento da susceptibilidade ao ataque localizado.

2.3.4 Corrosão localizada por pite dos aços inoxidáveis duplex

2.3.4.1 Introdução

Os filmes passivos formados em ligas de aços inoxidáveis duplex em contato com ambientes aquosos, consistem de duas camadas: a camada interna ou camada "barreira" que se forma pelo movimento de cargas e defeitos na interface metal/filme, principalmente no metal, onde o oxigênio se movimenta para dentro do metal e a vacância de oxigênio para fora; e a camada externa que se forma pela hidrólise de cátions ejetados da camada "barreira" através da interface metal/filme.

Segundo MACDONALD [71], a camada "barreira", que se forma por uma reação no estado sólido, consiste de um óxido formado por vacâncias aniônicas (oxigênio) e vacâncias catiônicas (metal), com concentrações que dependem da termodinâmica de formação de vacâncias, da cinética de geração das mesmas e reações de aniquilação. Por outro lado, a camada externa, composta de óxido, óxi-hidróxido e hidróxido, se forma devido a incorporação de íons advindos do meio ambiente (solução).

Contudo, se os íons agressivos interagirem fisicamente com a camada "barreira", conduzido pela camada externa, temos então a ruptura do filme e como consequência à nucleação de pites. Entretanto, esta ruptura do filme passivo e o pite, não são as mesmas coisas, pois a ruptura do filme leva a iniciação de sítios que se transformam em pites e outras formas de corrosão localizada.

A ruptura da passividade pode assim ocorrer por uma série de reações tais como: a tensão no substrato metálico, a presença de tensões devido à diferença de expansão térmica, a agitação do meio, a polarização transpassiva. Em geral, o ataque localizado por pite, normalmente ocorre em meios contendo íons halogenetos (F^- , Cl^- , I^- , Br^-), sendo que os mais conhecidos e estudados agentes causadores são os íons cloretos que possuem importante influência no ataque por pite de muitos metais e ligas. Além disso, os íons cloretos são relativamente pequenos, apresentam menor adsorção que outros (I^- , Br^-) e possuem alta difusividade.

NEWMAN [72] observou que outros ânions como o tiosulfato ou outros ânions sulfurados, podem também romper os filmes passivos, mas de forma mais lenta, pois o tiosulfato é um ânion que se decompõe em solução ácida, enfraquecendo sua força.

Os filmes de óxidos podem ser destruídos por íons agressivos segundo diferentes mecanismos: o mecanismo da penetração e dissolução onde o íon Cl^- migra ou difunde para dentro do óxido, desestabilizando-o e finalmente causando dissolução ativa; o mecanismo de quebra e adsorção onde há

primeiro a ruptura do filme óxido devido a tensão mecânica, com posterior adsorção do íon Cl^- no metal descoberto, iniciando a ativa dissolução e o pite.

Entretanto, uma vez os filmes de óxidos rompidos e o ataque localizado caracterizado, o pite se forma desenvolvendo-se de diferentes maneiras, que segundo SZKLARSKA - SMIALOWSKA [73] são: - quando o íon Cl^- penetra no filme sem ruptura do mesmo, ocorrendo a dissolução do metal pela reação do íon Cl^- com o metal; - quando a quebra mecânica do filme passivo que precede a dissolução local do metal iniciando o pite e, finalmente, a maneira em que se admite uma queda de espessura do filme até o metal, provocando o ataque.

Desta forma, podemos definir que a corrosão por pite é a dissolução localizada acelerada do metal que ocorre como resultado de estágios que incluem a ruptura do filme passivo, a metaestabilidade do pite e o crescimento, onde fatores como a composição da liga, a qualidade do meio, o potencial aplicado e a temperatura, diferenciam as características da agressividade.

2.3.4.2 Estágios de desenvolvimento de pites

A iniciação do pite se fundamenta dentro de três importantes mecanismos: a penetração de Cl no filme, a ruptura e a adsorção.

O mecanismo de penetração para iniciação do pite, envolve o transporte de ânions agressivos através do filme passivo para a interface metal/óxido, promovendo a dissolução.

Esta migração de ânions é devido a um alto campo elétrico (da ordem de $10^6 - 10^7$ V/cm) que se forma no filme. Este campo é responsável pela passagem de uma densidade de corrente passiva gerada ou pela contínua reação do metal levando ao espessamento do filme, ou pela dissolução dentro do meio, ou pela combinação de ambas.

Um modelo importante que se aplica na ruptura e penetração no filme é o modelo de desenvolvimento de defeitos pontuais, onde o transporte de vacâncias metálicas e óxidas desempenha papel fundamental na adsorção e incorporação de íons agressivos como o cloreto (Cl^-) na camada barreira.

Tal incorporação resulta na formação de vacâncias catiônicas, que difundem para a superfície metal/óxido, devido a um fluxo de corrente e potencial resultante da reação interfacial.

Com isso, a adsorção de íons agressivos com conjunta adsorção do oxigênio, passa a ser uma etapa importante na geração do pite.

Portanto, o crescimento e a estabilidade dos pites em ligas Fe-Cr, dependem sequencialmente de importantes fatores como: caráter da solução (ácida ou básica), concentração da solução, temperatura, tipo de íons presentes na solução, geometria do pite, nível do potencial aplicado, microestrutura do material, porcentagens de fases presentes, complexos intermetálicos.

Conforme NEWMAN [72], a estabilidade de pites em aços inoxidáveis duplex, depende da dimensão do pite (superfície do pite e profundidade) e da duração de aplicação do potencial na polarização.

Entretanto, ainda segundo SZKLARSKA - SMIALOWSKA [73], o potencial de pite que se desenvolve e nucleia é devido à ruptura do filme passivo, depende da magnitude da fenda no filme; isto implica que a primeira etapa do pite acontece pela ruptura elétrica do filme, ou seja, a queda de resistividade devido uma degradação dielétrica estabelecida.

Com isso, a estabilidade e a metaestabilidade de pites, dependem dessa ruptura elétrica, pois a adsorção e dessorção de íons cloretos quando do crescimento de filmes passivos, aumentam a injeção de elétrons para o filme, diminuindo a tendência de ruptura elétrica a baixos potenciais.

GARFIAS-MESIAS & SYKES [74], observaram que os pites metaestáveis em aços inoxidáveis duplex com 25% Cr em soluções neutras de NaCl, são aqueles caracterizados por um transiente de corrente que acontece antes do potencial de pite.

Isto mostrou que os pites metaestáveis (repassiváveis) ocorrem a potenciais abaixo do potencial crítico de pite, apesar de também poderem aparecer a potenciais ligeiramente acima do potencial crítico de pite.

Também, um outro importante fator que determina a diferença entre estabilidade e metaestabilidade de um pite, é a temperatura crítica de pite (CPT), definida como a temperatura ou faixa de temperatura, em que há passagem da corrosão transpassiva (à baixas temperaturas) para a corrosão por pite (à altas temperaturas).

Ainda segundo GARFIAS-MESIAS & SYKES [74], estudos em aços inoxidáveis duplex 25% Cr em soluções neutras ou ácidas de NaCl, mostraram que em temperaturas abaixo da CPT, grandes correntes de pico referente a pites metaestáveis, são observadas em escala de baixos potenciais; já em temperaturas acima de CPT, podem iniciar pites metaestáveis na mesma região de potencial, mas prevalecendo o desenvolvimento de pites estáveis.

A altos potenciais há a propensão para a repassivação ou transpassivação, que pode ser definida em ligas como o fenômeno onde há a formação de espécies químicas em um mais alto estado de valência que no filme da passivação primária.

Em muitos casos, estas espécies têm grande solubilidade sendo diluídas na solução, resultando assim em uma dissolução transpassiva da liga.

Segundo BETOVA et al. [75], em geral a transpassivação de aços inoxidáveis com alta liga é um complexo processo que se dá devido a estágios que envolve transporte de massa, desaparecimento de defeitos iônicos pontuais, alteração na estequiometria do filme passivo

2.3.4.3 Influência das fases e precipitados na corrosão localizada

A resistência á corrosão por pite em aços inoxidáveis alta liga em soluções cloretadas, sempre apresentou diminuição devido a segregações e difusão de elementos de liga, especialmente do Cr, Mo e N.

Estas alterações estruturais são efeitos provenientes devido à ação de temperaturas relacionadas às condições de operação ou de tratamentos térmicos induzidos.

DA SILVA et.al.[77] observaram que o envelhecimento a temperaturas na faixa de 300°C e 550°C e tempos superiores a 500h provocam precipitações de partículas ricas em Cr (α') pelo mecanismo de decomposição spinodal da fase ferrítica e por sua vez o efeito de fragilização à 475°C, que contribui muito para a queda da resistência à corrosão de aços duplex tipo UNS S31803.

TSAI & CHEN [54], ainda ao avaliarem a corrosão sob tensão de um aço inoxidável duplex 2205 em solução de NaCl, concluíram que o potencial de pite coincidia com o potencial crítico para a ocorrência de “stress corrosion cracking”, apesar de considerarem que o pite é quem, na fase ferrítica, predispunha à fratura.

Por outro lado, NILSSON & WILSON [78] baseados em estudos de aços inoxidáveis duplex envelhecidos por baixos tempos, menores que 72h, e temperaturas entre 700°C e 1030°C, observaram que o ataque localizado por pite se associava a austenita secundária dos contornos das fases ferrita/austenita e na fase σ .

ADHE et al. [79], concluíram que os aços inoxidáveis duplex tratados entre 450°C e 950°C, de 30min à 10h, apresentaram em solução 1N de NaCl, ataque por pite na região adjacente a fase σ , onde o cromo e o molibdênio diminuíram.

Todavia, segundo PERREN et all. [80], a resistência a corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex em meios cloretados (solução de LiCl neutra) é influenciada pelas partições dos elementos Cr e Mo nas fases, bem como as frações volumétricas de ferrita e austenita. Tais autores assumem que a temperatura de recozimento submetida pela liga e os PREN (número equivalente de resistência ao pite) das fases individuais conforme mostra a Tabela 2.6, também são fatores importantes.

Tabela 2.6 - Comportamento a corrosão por pite, em diversas soluções com cloreto de lítio, de uma liga de aço inoxidável duplex, correlacionando o aparecimento de pite ao PREN da liga, ao PREN das fases isoladamente e às temperaturas de recozimento, conforme PERREN et. all. [80].

Liga/ Temp(°C)	PREN _{liga}	PREN _γ	PREN _α	LiCl 9M	LiCl 10M	LiCl 11M
25,1Cr/ 1100°C	45,5	45,1	44,2	*SP	**CP	**CP
24,8Cr/ 1150°C	41,6	38,0	44,6	*SP	**CP	**CP
25,2Cr/ 1050°C	48,4	49,9	44,6	*SP	**SP	**CP

Legenda: *SP: sem pite ** CP: com pite

Também, conforme outro estudo de PERREN et all. [81], a formação de fase σ em aços duplex esta associada ao aparecimento de austenita secundária eutetóide e uma zona enfraquecida de austenita primária, ambas pobres em Cr e Mo e que levam a um decréscimo na resistência à corrosão localizada.

Porém, os precipitados como nitretos de cromo e outras fases intermetálicas menores, tem menos influência que a fase sigma na corrosão por pite, afetando por vezes o comportamento de passivação desses aços.

MAGNABOSCO & FALHEIROS [82] observaram que os potenciais de pite e de proteção, para um aço inoxidável duplex UNS S31803(SAF2205) envelhecido à 850°C e ensaiado em solução 3,5% NaCl, apresentavam significativa queda em relação as amostras apenas solubilizadas, evidenciando a influência da fase σ nas propriedades de corrosão.

2.3.5 Curva de polarização esquemática para as análises eletroquímicas envolvidas

No estudo da corrosão dos aços inoxidáveis duplex, técnicas potenciodinâmicas de polarização anódicas em soluções aquosas são muito empregadas.

Esta técnica consiste em efetuar uma varredura dos potenciais, com uma velocidade de varredura constante e conhecida, observando a variação da densidade de corrente parcial anódica.

Assim, ao longo da curva podemos observar regiões que se definem desde um potencial mais ativo até um potencial mais nobre(anódico), passando pelos estágios ativo, passivo e transpassivo, caracterizando alguns parâmetros que esquematicamente a Figura 2.18 mostra.

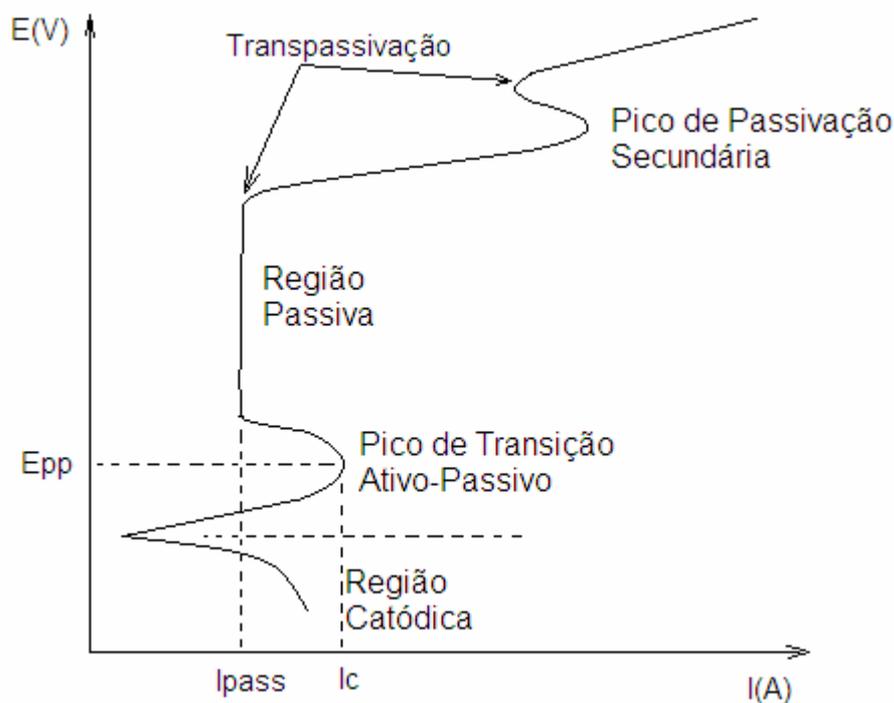


Figura 2.18 – Curva esquemática de polarização potenciodinâmica mostrando as regiões de varredura para a transição ativo-nobre.

Onde, na figura definimos:

I_{pass} = densidade de corrente de passivação;

I_c = densidade de corrente crítica do 1º pico;

E_{pp} = potencial de passivação primária.

Estes parâmetros e denominações serão empregados ao longo de todo trabalho, principalmente referente ao estudo eletroquímico que serão realizados na investigação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Composição dos aços

Foram analisados dois aços inoxidáveis duplex austeno ferríticos (DSS), com teores de cromo diferentes. A Tabela 3.1 mostra a composição química real de cada um dos aços utilizados, analisados através de espectroscopia de emissão por plasma no DEMA, seguindo a norma ASTM E - 562/97.

Tabela 3.1- Composição química em porcentagem em peso dos aços estudados.

Elementos	Alto Cr (%)	Baixo Cr (%)
c	0,024	0,018
Si	0,35	0,37
Mn	1,57	1,6
Cr	22,6	17,2
Ni	5,38	5,37
Mo	2,58	2,54
W	0,01	0,01
V	0,06	0,04
Ti	0,005	0,005
Nb	0,01	0,01
Co	0,03	0,02
Cu	0,07	0,1
Al	0,005	0,005
P	0,013	0,011
S	0,008	0,006
N	0,13	0,11
O	0,014	0,007
Fe	67,141	72,578

Observa-se que o diferencial entre os dois aços encontra-se nos teores de Cr e Fe. Para efeito de estudo serão referidos como alto Cr o aço contendo 22,6% de Cr e como baixo Cr o aço contendo 17,2% de Cr, com níquel, molibdênio, nitrogênio e carbono em teores característicos dos aços

inoxidáveis duplex, fundidos e laminados pela fornecedora Villares Metals (USINOR).

3.2 Métodos

A Figura 3.1 mostra o fluxograma de análises e metodologias empregadas nas amostras investigadas.

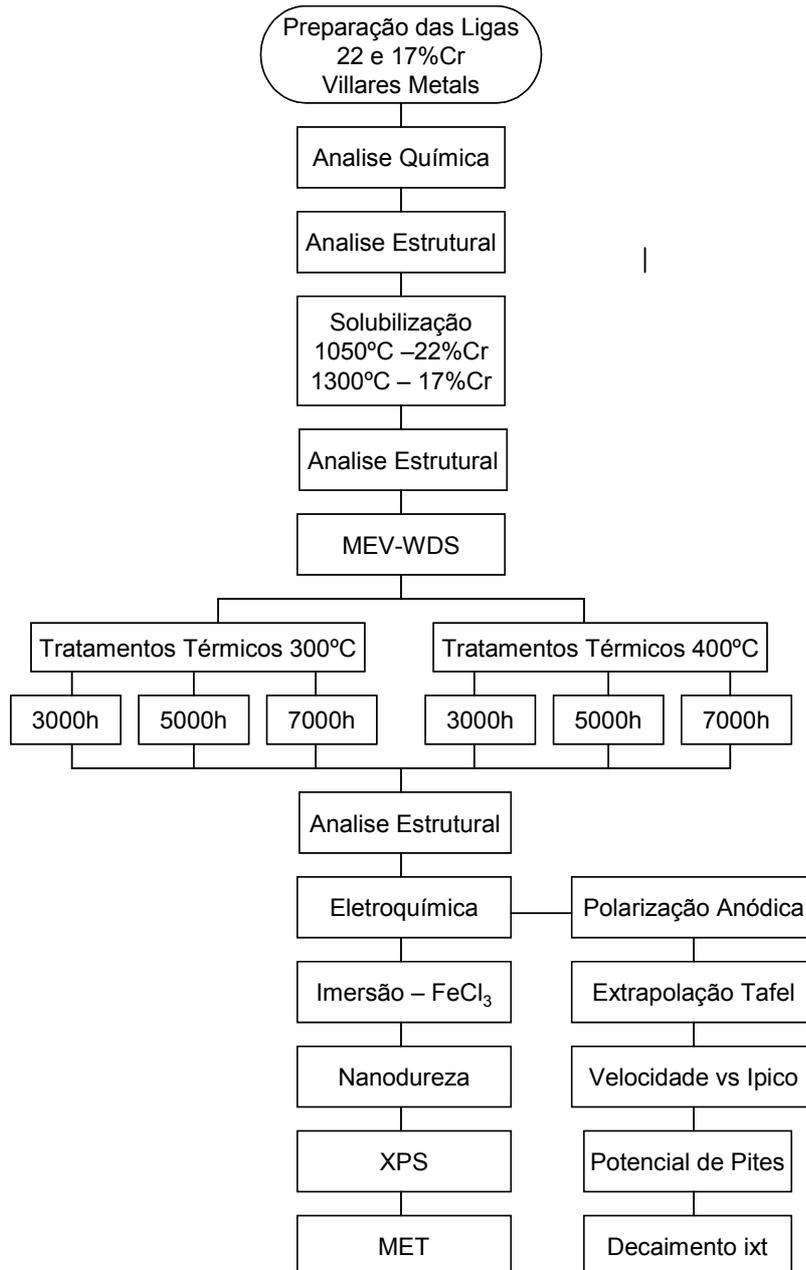


Figura 3.1- Fluxograma de ensaios realizados.

3.2.1 Tratamentos térmicos

As amostras, com alto Cr e baixo Cr, foram recebidas em forma de chapas grossas laminadas a quente; utilizou-se temperaturas de solubilização diferentes para os dois aços na tentativa de produzir estruturas com aproximadamente 50:50 em % de fases austenita e ferrita, pois a relação em igual proporção de α e γ é a mais indicada para se conseguir melhores propriedades mecânicas e de corrosão para estes materiais.

Para tanto as amostras de chapas grossas, de ambos os aços, foram usinadas em formatos de tarugos e em seguida solubilizadas. A amostra contendo alto teor de Cr foi solubilizada a uma temperatura de 1050°C por 1h, enquanto que a amostra contendo baixo teor de Cr foi solubilizada a temperatura de 1300°C por 1h. Esta temperatura mais elevada para o aço duplex baixo cromo se deve ao fato de que esta amostra possui campo austenítico bem maior, necessitando de aquecimento à temperaturas maiores, visando obter uma relação aproximada 50:50 de fases. Em seguida as amostras com alto Cr e baixo Cr, já solubilizadas, foram tratadas termicamente por tempos prolongados (3000h, 5000h e 7000h) às baixas temperaturas (300°C e 400°C). Esses tratamentos foram realizados num forno elétrico tubular e as amostras ficaram expostas ao ar durante todo o tempo de tratamento. A Tabela 3.2 resume os diferentes tratamentos térmicos empregados.

Tabela 3.2- Tratamentos térmicos para cada amostra.

22%Cr-5%Ni – Alto Cr	17%Cr-5%Ni - Baixo Cr
Solubilizada 1050°C 1h	Solubilizada 1300°C 1h
3000h 300°C	3000h 300°C
5000h 300°C	5000h 300°C
7000h 300°C	7000h 300°C
3000h 400°C	3000h 400°C
5000h 400°C	5000h 400°C
7000h 400°C	7000h 400°C

3.2.2 Microscopia ótica

As microestruturas das amostras solubilizadas e tratadas termicamente foram analisadas quanto às porcentagens de fases presentes, notadamente de austenita e de ferrita. As demais fases que precipitaram nessa faixa de temperaturas, como α' , χ e G, são de difícil identificação com essa técnica, por se tratarem de precipitados muito finos o que dificultam a sua caracterização.

As amostras, preparadas seguindo a norma ASTM E-3/97, foram embutidas em baquelite, lixadas até lixa grana 1200, polidas em alumina 0,3 μ m e atacadas com Behara II (65mL água destilada, 35mL ácido clorídrico fumegante e 0,4g metabissulfito de potássio) no intuito de revelar as fases presentes, pois é o mais adequado para aços inoxidáveis duplex porque possibilita revelar com excelente contraste as duas fases presentes na microestrutura.

Para os cálculos da quantidade relativa de fases, empregou-se um analisador de imagens composto de câmera de vídeo SONY, modelo CCD-IRIS/RGB e placa digitalizadora MATRIXVISION, modelo MVCL, para capturar 50 fotos, de campos diferentes, de cada amostra. As imagens capturadas foram tratadas eletronicamente utilizando-se um *software* "Image-Pro Plus" versão 1.3 e "Materials Pro" versão 1.1, conforme a norma ASTM E -1382/97, e processadas pelo programa Adobe-Photoshop, visando acentuar o contraste de coloração entre as fases presentes, e facilitando a contagem da proporção de fases através do analisador óptico. As porcentagens de fases foram obtidas para cada campo através de um analisador de imagens LEICA e registradas, para posterior cálculo de médias e desvios padrão para cada fase respectiva das amostras.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (WDS-MEV)

Visando confirmar os dados obtidos para a composição química obtida por espectroscopia plasma, onde a composição base é fornecida, procedeu-se uma análise semi-quantitativa dos teores de cada elemento em cada fase via

técnica de espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS). Para tanto, as amostra solubilizadas foram tratadas e embutidas em baquelite, lixadas até lixa grana 1200, polidas em alumina $0,3\mu\text{m}$, atacadas com Behara II e recobertas com Au para viabilizar a visualização das fases presentes no MEV-Microscópio Eletrônico da CARL ZEISS, modelo DSM 940 A.

3.2.4 Ensaio de perda de massa por imersão

Com o objetivo de caracterizar a resistência à corrosão generalizada das diferentes amostras produzidas através de tratamentos térmicos, foram realizados ensaios de perda de massa por imersão em meio contendo cloreto férrico (FeCl_3 10%), seguindo a norma ASTM G 38, à temperatura ambiente. As amostras foram especialmente preparadas para este teste: cortadas em perfis quadrados ($10 \times 10 \times 50\text{mm}$) e lixadas até lixa grana 1200, medidas com paquímetro com precisão de $\pm 0,01\text{mm}$ e pesadas em balança analítica METTLER, com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$. Estes perfis foram apoiados em suportes de vidro, com o intuito de simplesmente expor toda superfície externa para a solução, e posteriormente imersos na solução referida. Foi utilizada a relação de 100ml de solução com cloreto férrico (FeCl_3 10%), para cada 1cm^2 de área exposta. Periodicamente, os corpos de prova foram sendo retirados da solução, imersos em acetona (P.A.), secos e pesados. Os valores registrados de perda de massa em função do tempo de imersão forneceram dados sobre a resistência à corrosão em meios contendo cloretos. A Figura 3.2 mostra o sistema de imersão utilizado.

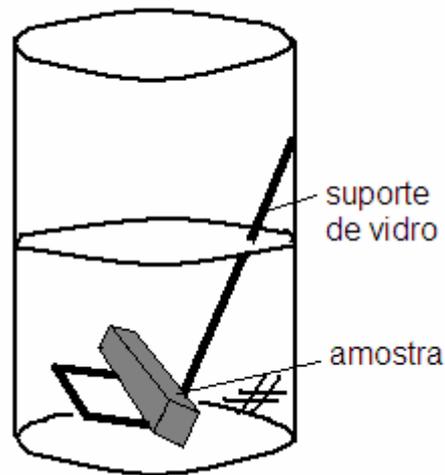


Figura 3.2 Sistema / Suporte utilizados para ensaios de imersão.

3.2.5 Análise Eletroquímica

3.2.5.1 Curvas de polarização anódica em meio ácido

Foram analisadas todas as amostras com e sem tratamento, quanto ao seu comportamento anódico em meio de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,1M). As amostras foram embutidas em resina acrílica com quantidade reduzida de catalisador, visando diminuir a retração de cura eliminando problemas de frestas na interface metal-resina. Foi utilizada taxa de varredura de 10mV/s e tempo de imersão em circuito aberto de 10 segundos antes de iniciar a varredura. As amostras foram inicialmente lixadas até lixa grana 1200, e depois, lavadas com água destilada, secadas e imersas imediatamente na solução ácida. Todas as varreduras anódicas foram iniciadas a partir do potencial de corrosão nesta solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,1M), estabelecido após 10s iniciais de imersão (-350 mV x SCE) e foram finalizadas quando atingiram $1 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ de corrente, a cerca de 1500 mV x SCE. Foi utilizada uma cela eletroquímica conforme mostra a Figura 3.3, onde um contra eletrodo de platina e um eletrodo de calomelano saturado com o eletrodo de referência (SCE) compõe o sistema, juntamente com uma interface eletroquímica SOLARTRON 1287 utilizada para a realização das varreduras na polarização anódica.



Figura 3.3- Equipamento SOLARTRON 1287.

3.2.5.2 Varredura anódica para determinação de potencial de pites

Para se obter o potencial de pites das amostras, como recebida e tratadas termicamente, foram feitas varreduras anódicas em meio contendo cloreto de sódio (NaCl 0,5M), com uma taxa de varredura de 1mV/s e tempo de imersão em circuito aberto de 10 minutos antes de iniciar a varredura. Todas as varreduras foram iniciadas a partir do potencial de corrosão em NaCl(-200mV) estabelecido após os 10 minutos e foram finalizadas ao atingir $1 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ de corrente. Utilizou-se uma cela eletroquímica conforme mostra a Figura 3.2, com um contra eletrodo de platina e um eletrodo de calomelano saturado como referência (SCE), que conjuntamente com uma interface eletroquímica programada SOLARTRON 1287, possibilitou a realização das curvas de polarização anódica e determinação do potencial de pites.

3.2.5.3 Avaliação do crescimento de filmes passivos em baixos potenciais

Em geral, relações obtidas a partir de curvas de polarização voltamétricas, como intensidade de corrente de pico e potencial de pico em função da velocidade de varredura, permitem inferir a respeito do modelo de crescimento do filme passivo. Com o propósito de avaliar os modelos de crescimento de filmes, obteve-se as curvas voltamétricas das amostras em ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,1M) a baixos potenciais, mais especificamente na região do primeiro pico de transição ativo-passivo (-300mV), sendo que as amostras foram preparadas igualmente ao já anteriormente mencionado. Foram utilizadas taxas de varredura de 10, 20, 30, 40 e 50mV/s, e com isso aplicou-se um potencial catódico de aproximadamente +200mV, em relação ao potencial de corrosão de - 350mV, a circuito aberto por cerca de 5 segundos antes de iniciar as varreduras que se finalizaram quando se completou o primeiro pico de passivação, a aproximadamente -300mV. O dispositivo experimental utilizado foi idêntico a aquele mostrado na Figura 3.2, com um contra eletrodo de platina, um eletrodo de prata e cloreto de prata como referência (Ag/AgCl saturado), devido a disponibilidade, e uma interface eletroquímica SOLARTRON 1287 para a realização das curvas de polarização anódica em baixos potenciais.

3.2.5.4 Avaliação dos picos de corrente na região transpassiva em altos potenciais

Da mesma forma que se sucedeu para baixos potenciais, todas as amostras foram igualmente preparadas, no sentido de se avaliar o comportamento do pico de corrente em meio de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,1M) agora a altos potenciais, mais especificamente na região de passivação secundária, que para ambas as ligas iniciou-se em aproximadamente +900mV/1000mV. As taxas de varredura aplicadas no estudo também foram de 10, 20, 30, 40 e 50mV/s. Inicialmente foi aplicado um potencial catódico de

aproximadamente +200mV a circuito aberto, por cerca de 5s e então inicializada a varredura, que foram finalizadas, após atingirem o potencial de passivação secundária, de aproximadamente +1500mV. A cela eletroquímica utilizada para as avaliações esta exposta na Figura 3.2, conforme já citado em nas avaliações a baixos potenciais.

3.2.5.5 Análise de decaimento I_{ct} nos potenciais de pico

Utilizando-se o mesmo procedimento de preparação das amostras para ensaios do crescimento dos filmes a baixos e altos potenciais, e o mesmo dispositivo ilustrado na Figura 3.2, foram então realizadas as análises de decaimento de corrente em função do potencial aplicado para todas as amostras, também em ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0,1M).

Foram utilizadas taxas de varreduras específica de 10mV/s e tempo de imersão em circuito aberto de 10 segundos antes da inicialização da varredura, salientando-se que para a imersão em solução ácida, as amostras foram antes lixadas até lixa grana 1200 e lavadas com água destilada.

As varreduras foram iniciadas a partir do potencial de corrosão estabelecido durante os 10s iniciais de imersão, e interrompida nos potenciais de pico de transição ativo-passivo, na região de passivação primária, no potencial de pico de passivação secundária e na região de passivação secundária. Ao atingir estes potenciais estacionários de picos e potenciais estacionários nas regiões, observou-se o comportamento de decaimento da corrente em função do tempo, potenciostaticamente.

3.2.6 Análise de nanodureza das fases das ligas

O principal objetivo dessa avaliação de dureza é identificar se ocorre variação de dureza nas fases ferrítica e austenítica com os tratamentos isotérmicos às baixas temperaturas. Esta variação pode estar associada a

precipitados finos que endurecem devido à precipitação; por isso é importante medir a nanodureza, pois os precipitados são nanométricos em sua dimensão.

A nanoindentação é empregada quando baixas cargas são necessárias de serem utilizadas, no sentido de avaliar as propriedades mecânicas especialmente em regiões próximas da superfície.

Diferentemente das durezas Vickers e Brinell, a nanoindentação é um método que registra os dados em escalas nanométricas obtidos em regiões de transição elástico/plástico da deformação.

Todas as amostras foram preparadas então para análises de nanodureza das respectivas fases austenita e ferrita, com o auxílio de um nanodurômetro XP com ponta de diamante Berkovich (MTS System Corporation – USA).

As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas até lixa grana 1200, polidas em alumina $0,3\mu\text{m}$ e atacadas com Behara II, com o intuito de facilitar a revelação das fases presentes, e assim proceder as indentações. Um indentador na forma de pirâmide, exigido por norma, foi utilizado para as medidas de dureza, onde foram realizadas 25 medidas de dureza, com diferentes penetrações, até que a carga fosse suficiente para eliminar todos os efeitos secundários como rugosidade superficial e deformação.

O equipamento foi programado para realizar 25 indentações por profundidade de penetração, onde para cada uma dessas indentações realizadas, foi necessária a verificação da fase em que cada penetração atingiu, pois os dados referentes às durezas apenas foram levantados para as fases austenítica e ferrítica.

Assim, uma curva de profundidade de penetração em função da dureza de cada fase foi traçada. No patamar de dureza constante foi adotado o valor de penetração de aproximadamente 1600 nm para obter-se a dureza real da fase.

3.2.7 Análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)

Foram realizadas análises por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS), dos filmes crescidos nos potenciais de pico de transição ativo-passivo. Foi utilizado um sistema fixador de amostras, conforme a Figura 3.3, para realização do crescimento dos filmes em meio ácido.

As amostras foram lixadas até lixa grana 1200 e lavadas com água destilada, e depois presas ao sistema fixador e imersas em solução ácida. A partir do potencial de corrosão registrado após 10s de imersão foi iniciada a varredura anódica até os potenciais de pico, onde a taxa de 10mV/s é que melhor explicitou os pites nas varreduras.

Uma vez atingido o potencial de passivação de -250mV , as amostras permaneceram polarizadas neste potencial por 15 minutos, visando o crescimento do filme. Finalizados os 15 min, as amostras foram lavadas com água destilada, e depois secas com ar quente.

As amostras assim produzidas foram analisadas com o auxílio de um espectroscópio de fotoelétrons excitados por raios-X da KRATOS ANALYTICAL, modelo XSAM HS, sob ultravácuo (na faixa de 5×10^{-7} Pa). Como fonte excitadora foi usada a radiação $K\alpha$ do Mg ($h\nu = 1253,6$ eV) com potência de 130W (emissão de 10 mA e voltagem de 13 kV).

Os espectros de exploração da amostra foram obtidos com energia de passagem do analisador de 80 eV e os espectros de alta resolução, com energia de passagem do analisador de 20 eV. Os espectros foram ajustados para o componente do pico referente a C-C e C-H C 1s a 284,8 eV, correspondente a carbono adventício.

O ajuste dos picos foi feito usando “*software*” disponível no equipamento. Não foi promovida limpeza por bombardeamento de íons para preservar o filme crescido potenciostaticamente.

3.2.8 Análise por microscopia eletrônica de transmissão

Foram realizadas algumas análises via microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras envelhecidas por 3000h e 7000h, no sentido de verificar as fases intermetálicas que precipitam na ferrita e austenita.

As amostras foram usinadas em diâmetro de 3mm, com refrigeração constante para não esquentar as amostras, cortadas com disco de diamante de espessura 200 μm e devidamente refrigerado com água.

Foram acondicionadas em um suporte com cera natural e lixadas até 70 μm . Após esta preparação prévia, foram desbastadas com discos rotativos (“dimpler”) para produzir uma pequena concavidade no centro da amostra com 20 μm de espessura.

Finalmente passaram pelo “íon beam” por cerca de 20h cada amostra, com ângulos de incidência de 20° e a temperatura de 5°C, visando a perfuração da amostra e produção de área fina, necessária para a análise no MET Philips modelo CM120.

As observações foram efetuadas tanto via campo claro como campo escuro, auxiliado pela difração em pontos específicos de interesse, principalmente devido às dimensões maiores ou menores das partículas precipitadas.

4 RESULTADOS

4.1 Análise por microscopia ótica (MO)

As Figuras 4.1 a 4.6 mostram as estruturas observadas para as amostras de aço inoxidável duplex contendo alto e baixo teores de Cr, nas condições de laminadas a quente, solubilizadas e envelhecidas nas temperaturas de 300° e 400°C e por tempos de 3000, 5000 e 7000h.

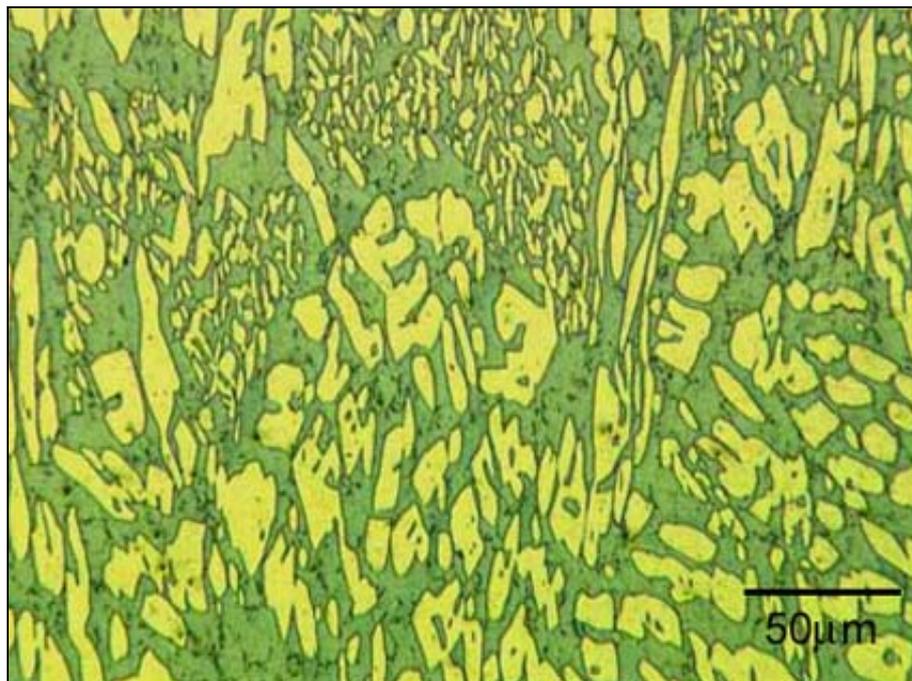
Observa-se que ambas as amostras (com alto e baixo teor de Cr) apresentam uma estrutura duplex austeno-ferrítica (α - γ), cujas proporções se modificam de acordo com o tempo e a temperatura de envelhecimento.

As Figuras 4.1(a) e (b), para a amostra contendo alto cromo, mostram uma estrutura duplex com regiões da fase ferrita (α -regiões escuras) e regiões da fase austenita (γ -regiões claras).

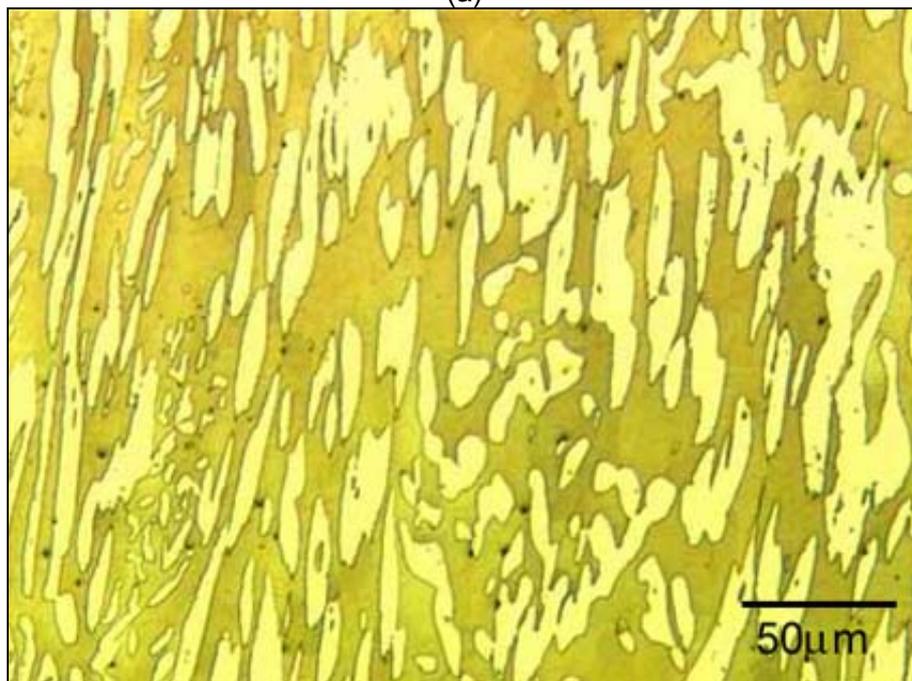
Observa-se que a proporção entre a fase ferrítica e austenítica é de 50:50%, aproximadamente, tanto na condição de laminado a quente na forma de chapas grossas quanto na de solubilizado.

As Figuras 4.2(a), (b) e (c) e 4.3(a), (b) e (c) referem-se as amostras de aço inoxidável duplex contendo alto teor de Cr envelhecidas nas temperaturas de 300° e 400°C durante 3000, 5000 e 7000h.

Nestas figuras observa-se que, à medida que aumenta a temperatura e o tempo de tratamento de envelhecimento, ocorre uma diminuição da porcentagem de fase austenítica (regiões claras) e um aumento da porcentagem de fase ferrítica (regiões escuras).

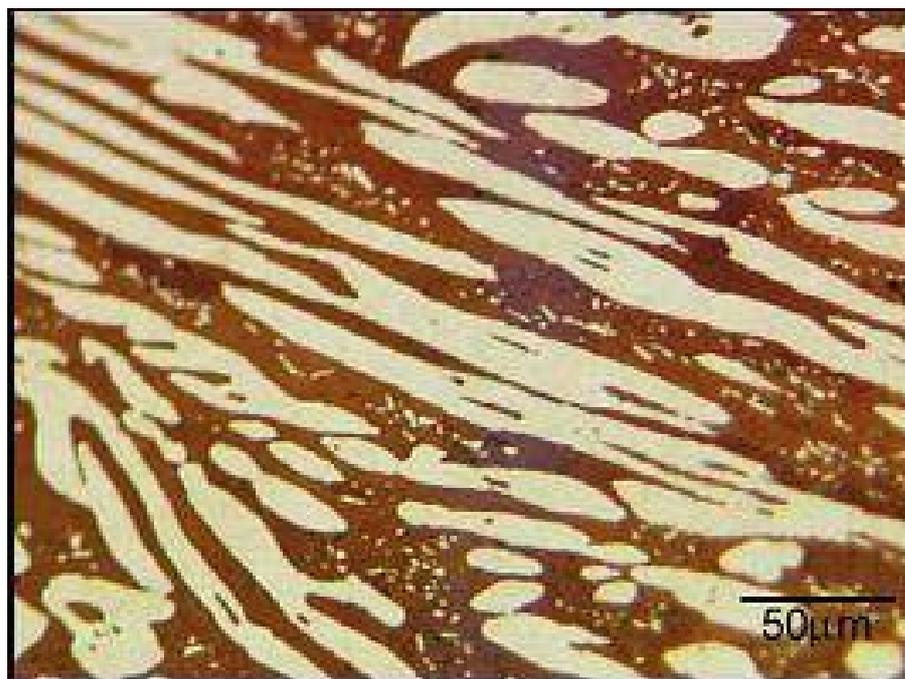


(a)

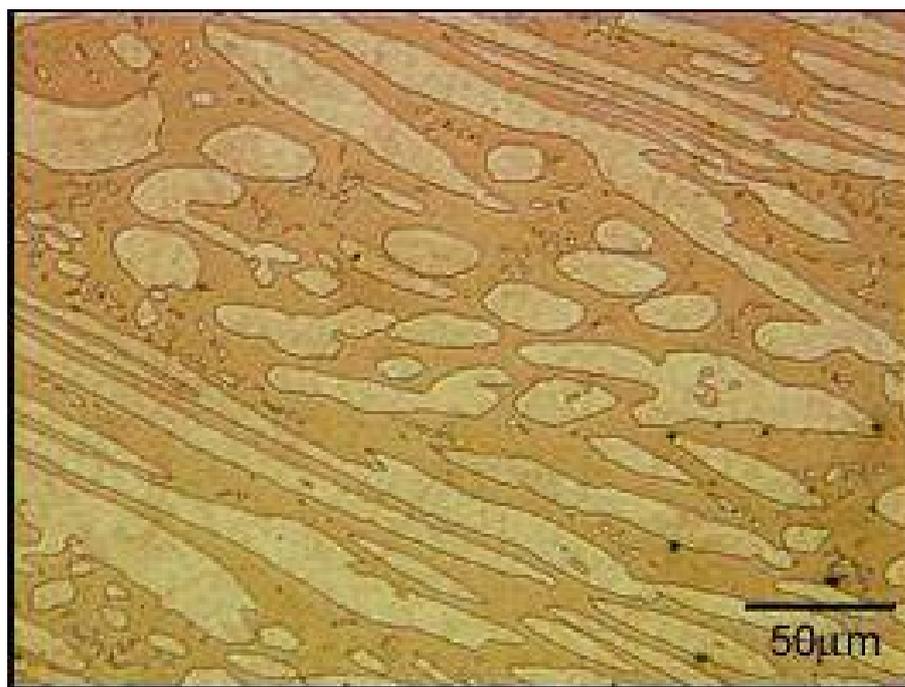


(b)

Figura 4.1 – Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo alto Cr (22%Cr-5%Ni) laminadas a quente (chapas grossas) (a) e solubilizada à 1050°C por 1h (b). Ataque: Behara II

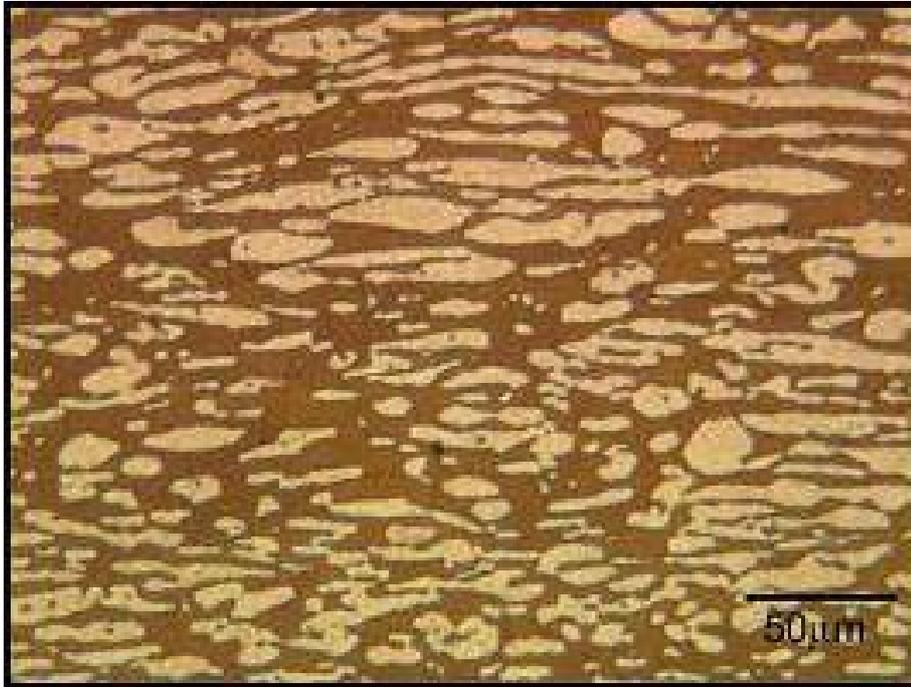


(a)



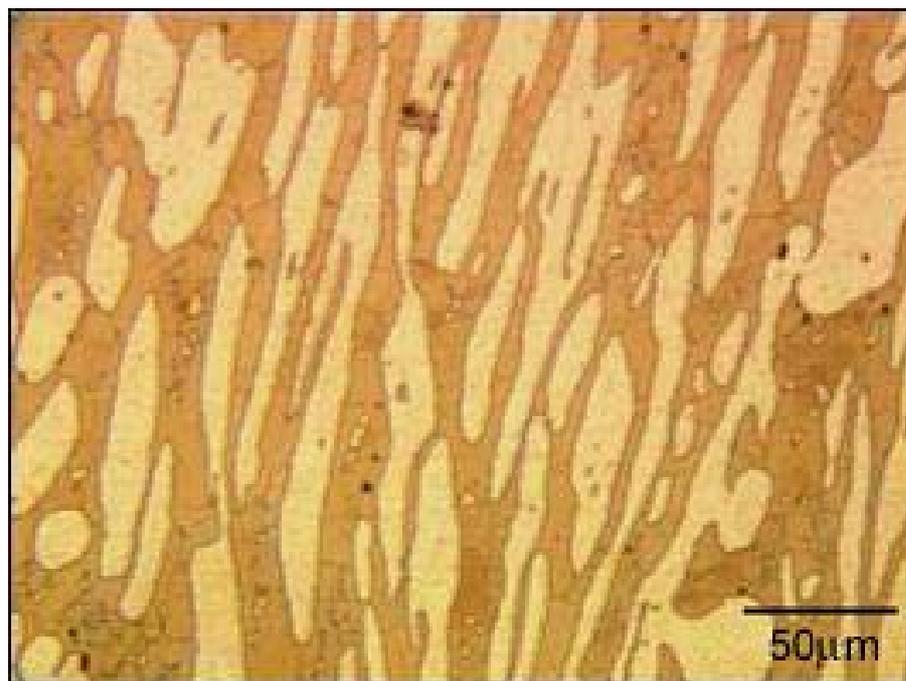
(b)

Figura 4.2 - Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo alto Cr(22%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h (c) a 300°C. Ataque: Behara II.

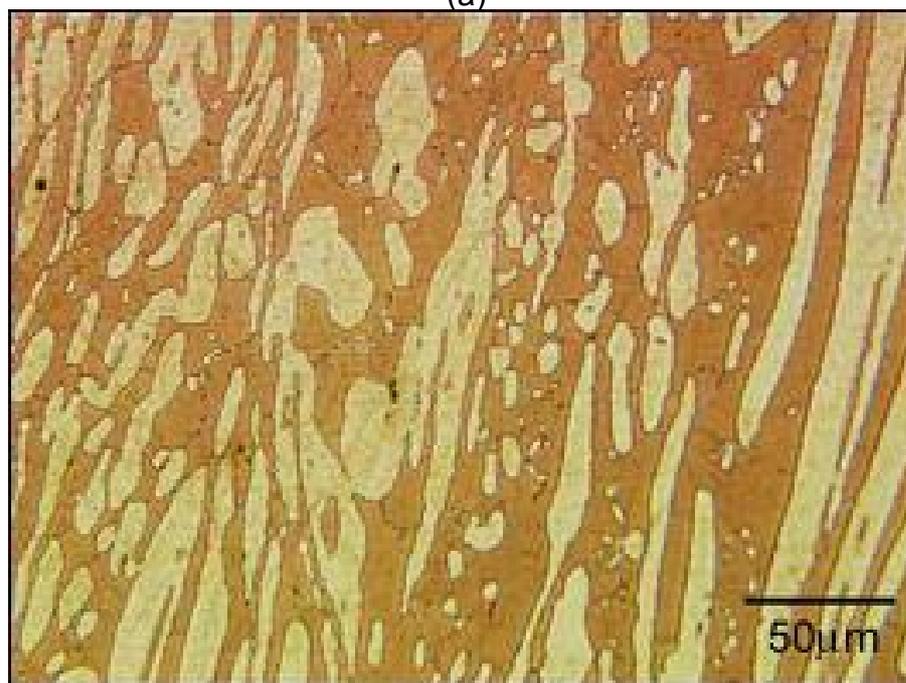


(c)

Figura 4.2cont.- Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo alto Cr(22%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h (c) a 300°C. Ataque: Behara II.

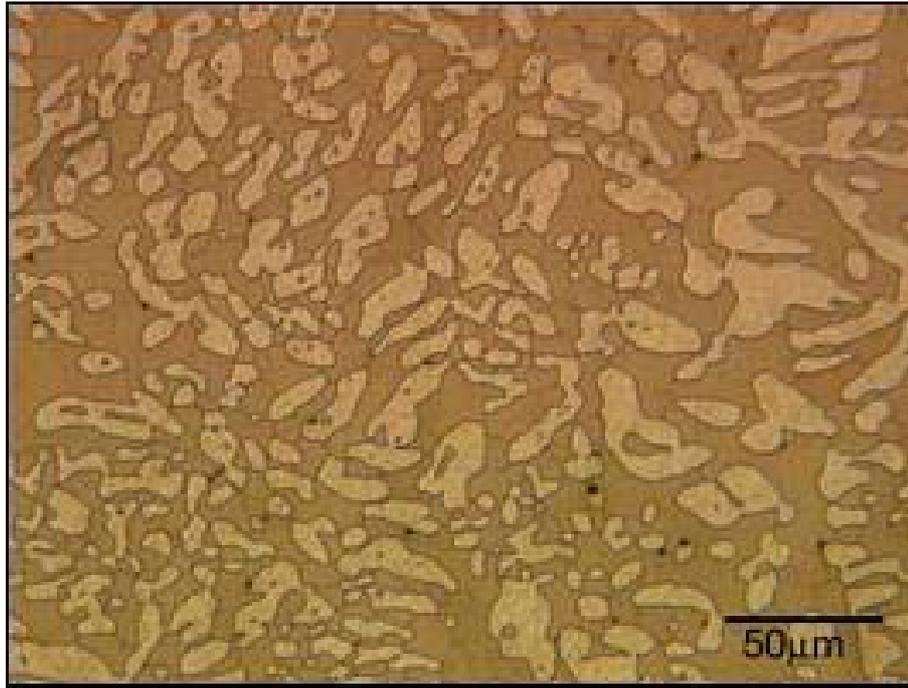


(a)



(b)

Figura 4.3 - Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo alto Cr (22%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h(c) a 400°C. Ataque: Behara II.



(c)

Figura 4.3 cont - Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo alto Cr(22%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h(c) a 400°C. Ataque: Behara II.

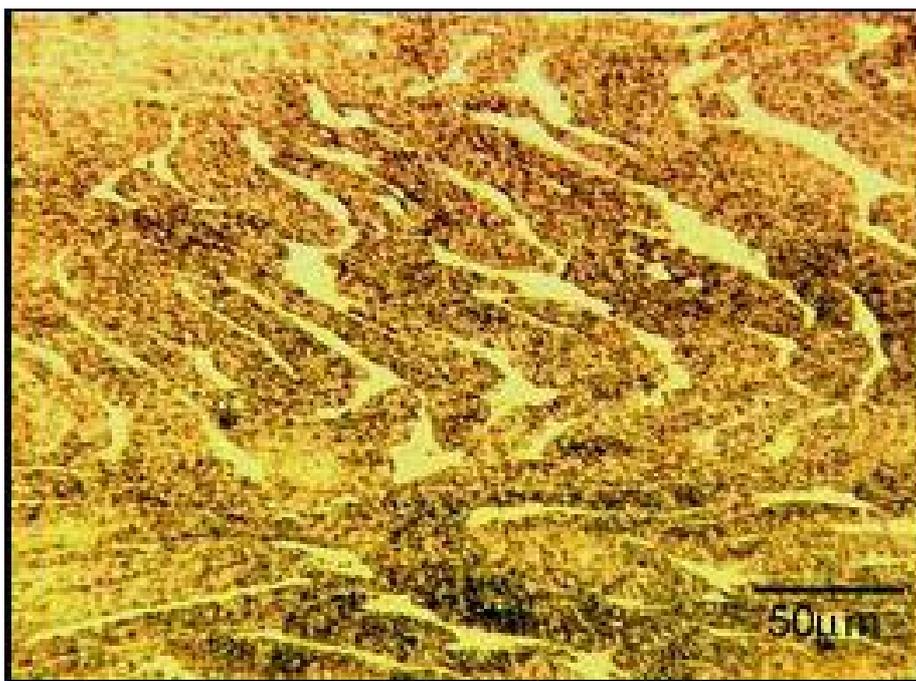
Na Figura 4.4, referente à amostra de aço inoxidável duplex contendo baixo cromo, observa-se que na condição de laminada a quente (a), a fração de fase ferrítica é bem inferior que a fração de fase austenítica, numa proporção de 18:82 em %. Na condição de solubilizada (b), as proporções de fases aumentam consideravelmente devido ao tratamento de solubilização a 1300°C por 1h, levando a uma proporção de 57:43 em % respectivamente para as fases ferríticas e austeníticas.

As Figuras 4.1 e 4.4 mostram a dependência da estrutura com o teor de Cr do aço. Para se obter uma relação próxima a 50:50 em % entre as fases α e γ em um aço com baixo teor de Cr (17%) é necessária uma temperatura de solubilização mais elevada quando comparada à amostra contendo alto Cr (22%). Não foi possível estabelecer uma correlação entre as temperaturas de solubilização que efetivamente mais se aproximaram de um teor de 50:50 em % das fases austeníticas e ferríticas, com o teor dos elementos Cr e Ni das

ligas com alto e baixo Cr, e os diagramas pseudo-binários expostos na Figura 2.1.

Na Figura 4.5 (a) e (b) observa-se que a estrutura duplex apresenta uma proporção de regiões ferríticas e austenítica próximas a 50:50 em %, entretanto, quando tratada a 7000h [Figura 4.5 (c)], o teor de fase ferrítica diminui e o teor de fase austenítica aumenta.

Na Figura 4.6, referentes ao tratamento térmico de amostras com baixo Cr a 400°C por 3000h(a) e 5000h(b), o teor de fase austenítica em relação ao teor fase ferrítica altera-se para uma relação próxima a 55:45 em %. A 400°C por 7000h (c) esta relação altera-se significativamente, chegando a uma grande fração de fase austenítica e pequena fração de fase ferrítica, numa proporção de 70:30 em % respectivamente.



(a)

Figura 4.4 - Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr(17%Cr-5%Ni) laminadas a quente(chapas grossas)(a) e solubilizada à 1300°C por 1h(b). Ataque: Behara II.

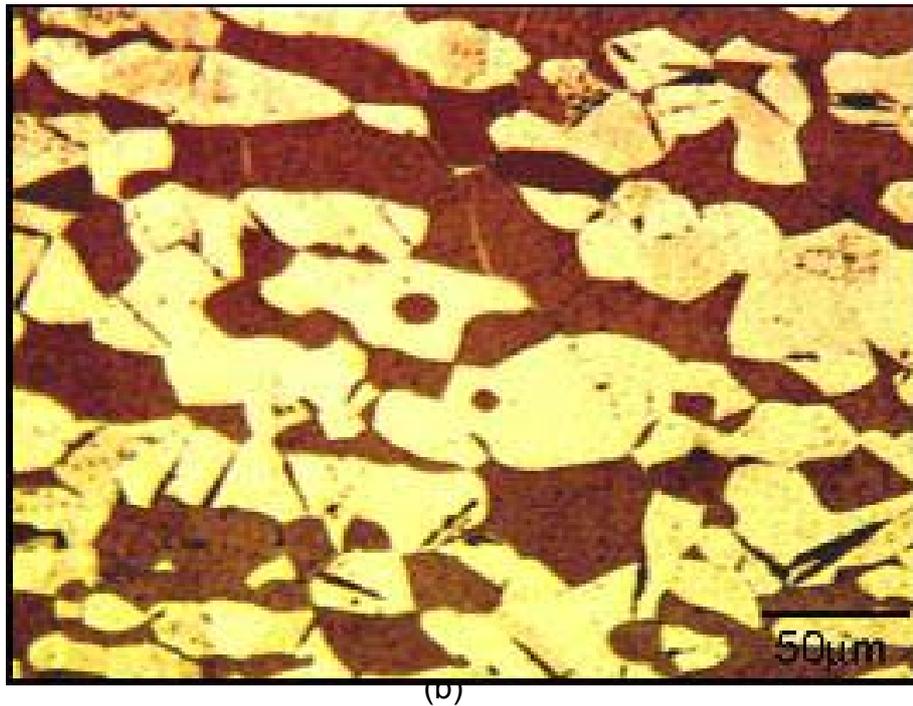


Figura 4.4cont. - Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr(17%Cr-5%Ni) laminadas a quente(chapas grossas)(a) e solubilizada à 1300°C por 1h(b). Ataque: Behara II.

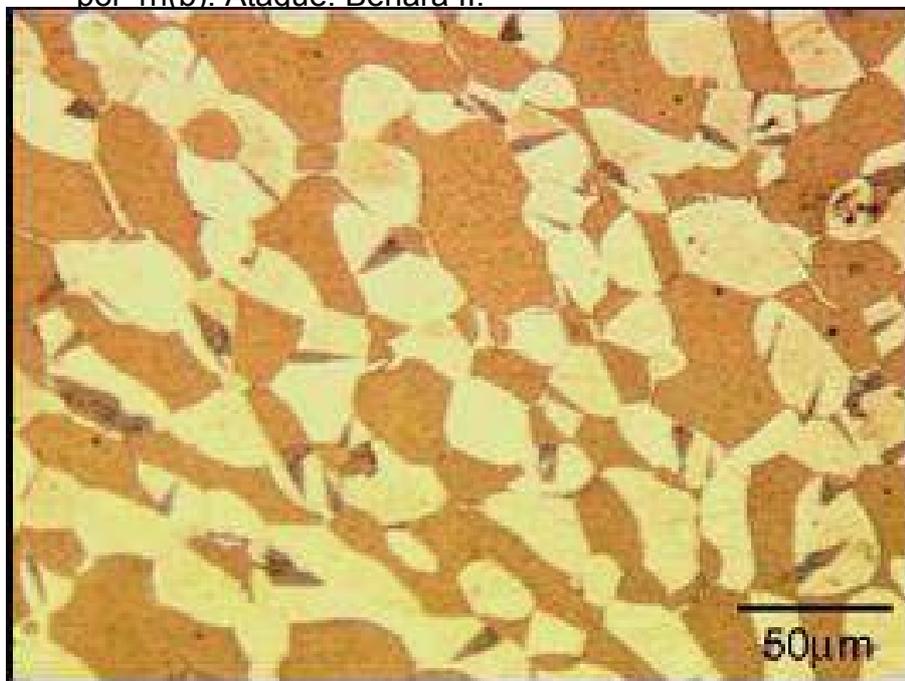
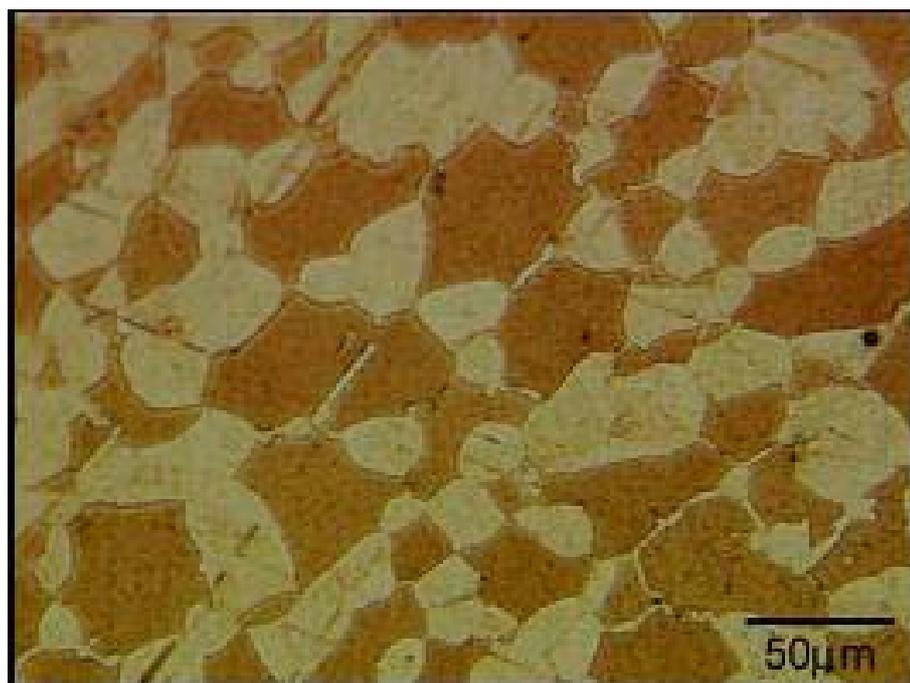
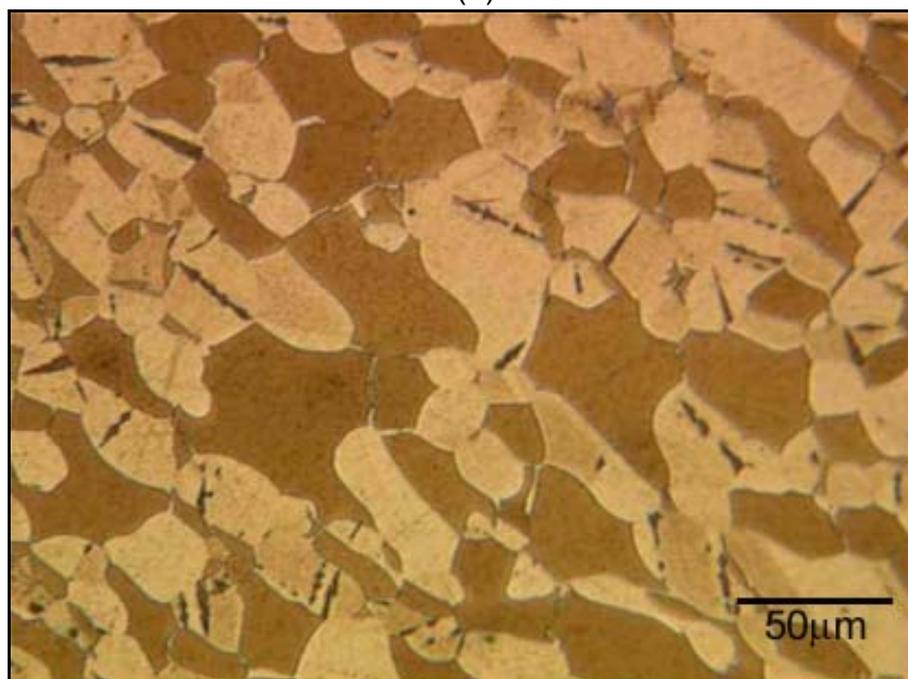


Figura 4.5 - Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr(17%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h (c) à 300°C. Ataque: Behara II.



(b)

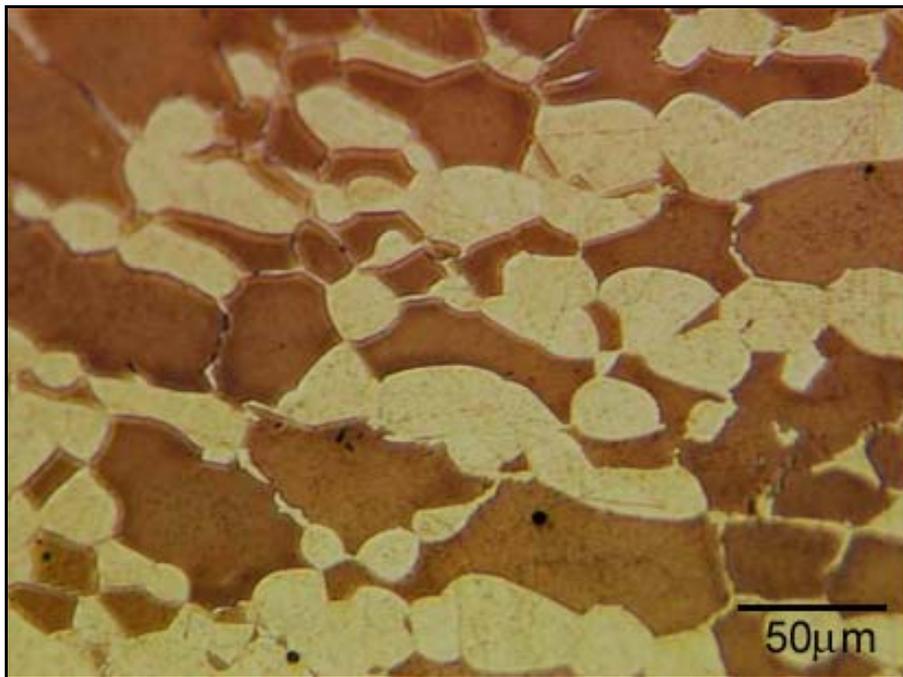


(c)

Figura 4.5cont. - Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr(17%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h(a), 5000h(b) e 7000h (c) à 300°C. Ataque: Behara II

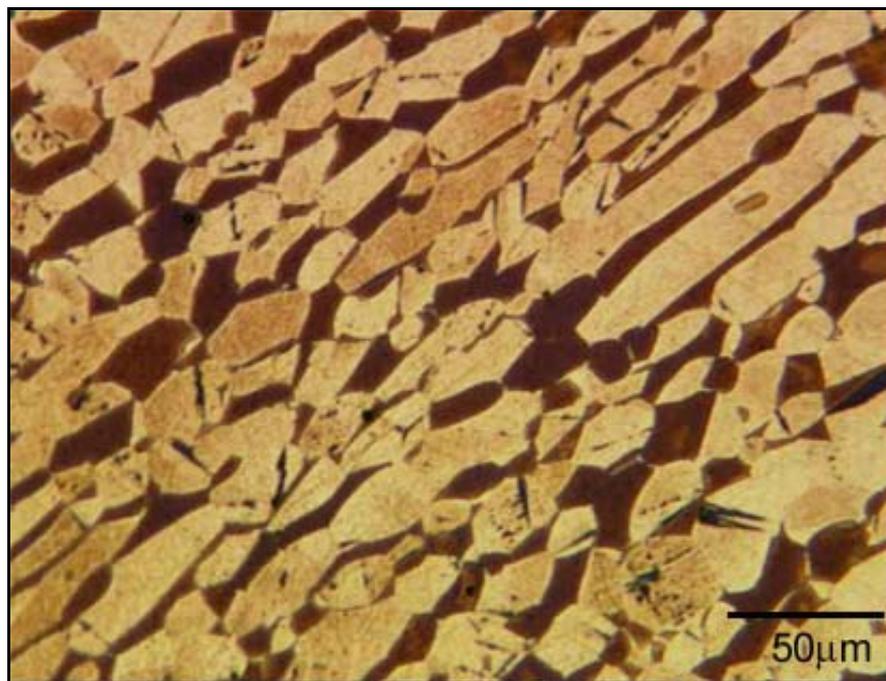


(a)



(b)

Figura 4.6 - Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr (17%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h (a), 5000h (b) e 7000h (c) à 400°C. Ataque: Behara II



(c)

Figura 4.6 –cont. Estrutura duplex austenítica (fase clara) e ferrítica (fase escura) para amostras contendo baixo Cr (17%Cr-5%Ni) envelhecidas a 3000h (a), 5000h (b) e 7000h (c) à 400°C. Ataque: Behara II.

As Tabelas 4.1 e 4.2 mostram os valores obtidos para as porcentagens de fases expostas na Figura 4.7, comparando-os com os valores obtidos para as porcentagens das fases iniciais do aço na condição de fornecimento, ou seja, laminados à quente na forma de chapas grossas.

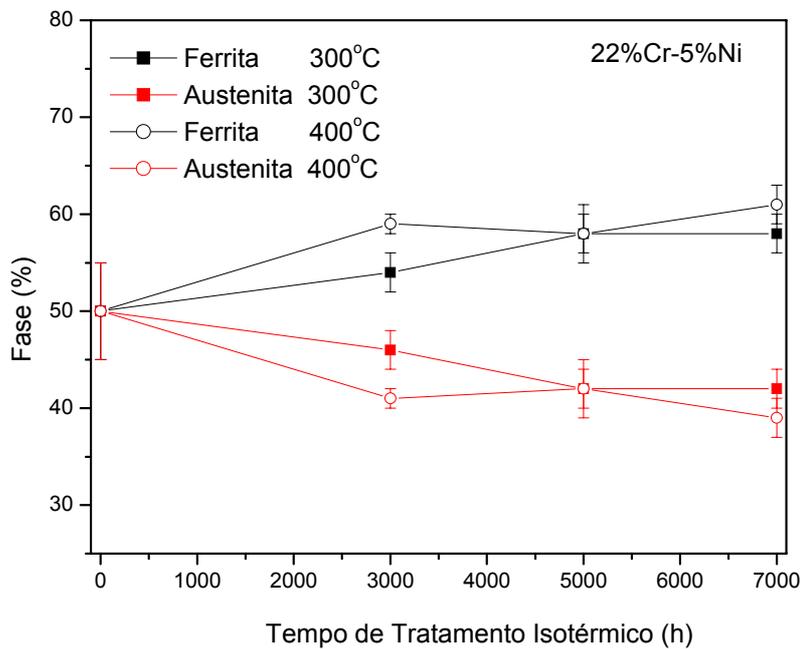
Tabela 4.1 - Porcentagens de fases calculadas para amostra com alto Cr.

Amostra Alto Cromo	Fração de Fases (%)
Laminado a quente	55% ferrita + 45% austenita ($\pm 6\%$)
Solubilizado 1050°C 1h	50% ferrita + 50% austenita ($\pm 5\%$)
Solubilizado + TT 3000h 300°C	54% ferrita + 46% austenita ($\pm 2\%$)
Solubilizado + TT 3000h 400°C	59% ferrita + 41% austenita ($\pm 1\%$)
Solubilizado + TT 5000h 300°C	58% ferrita + 42% austenita ($\pm 3\%$)
Solubilizado + TT 5000h 400°C	58% ferrita + 42% austenita ($\pm 2\%$)
Solubilizado + TT 7000h 300°C	58% ferrita + 42% austenita ($\pm 2\%$)
Solubilizado + TT 7000h 400°C	61% ferrita + 39% austenita ($\pm 2\%$)

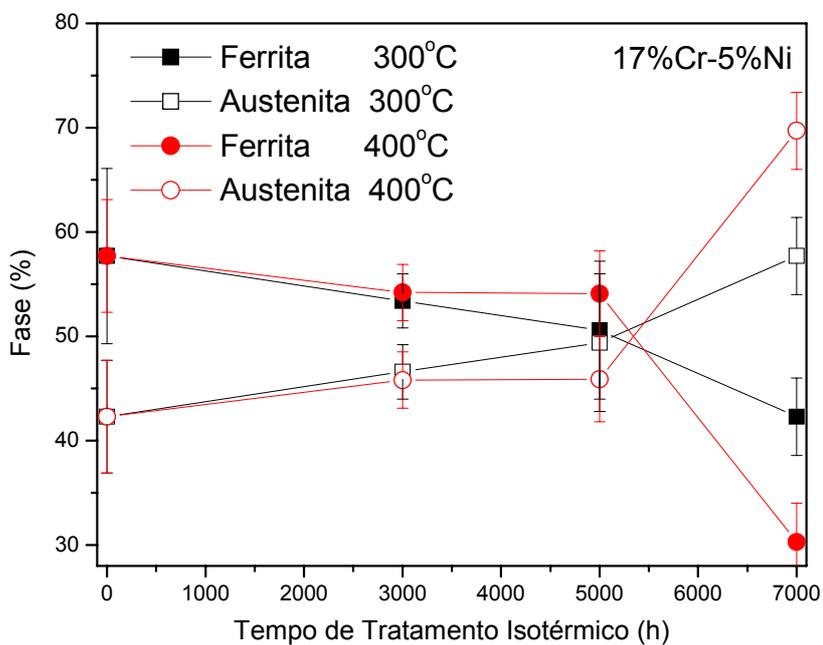
Tabela 4.2 Porcentagens de fases para amostra com baixo Cr.

Amostra Baixo Cromo	Fração de Fases (%)
Laminado a quente	18,0% ferrita + 82,0% austenita ($\pm 7,0\%$)
Solubilizado 1300°C 1h	57,0% ferrita + 43,0% austenita ($\pm 8,4\%$)
Solubilizado + TT 3000h 300°C	55,0% ferrita + 45,0% austenita ($\pm 2,6\%$)
Solubilizado + TT 3000h 400°C	55,0% ferrita + 45,0% austenita ($\pm 2,7\%$)
Solubilizado + TT 5000h 300°C	50,2% ferrita + 49,8% austenita ($\pm 6,6\%$)
Solubilizado + TT 5000h 400°C	54,1% ferrita + 45,9% austenita ($\pm 4,1\%$)
Solubilizado + TT 7000h 300°C	42,3% ferrita + 57,7% austenita ($\pm 3,7\%$)
Solubilizado + TT 7000h 400°C	30,3% ferrita + 69,7% austenita ($\pm 3,4\%$)

A Figura 4.7 mostra as alterações nas porcentagens das fases, para as amostra contendo alto cromo (25%) e baixo cromo (17%), em função dos tratamentos de envelhecimento à 300°C e 400°C nos tempos de 3000h, 5000h e 7000h.



(a)



(b)

Figura 4.7 - Porcentagem de fases para as amostras de alto cromo (a) e baixo cromo (b) em função do tempo e temperatura de envelhecimento.

Observa-se que a porcentagem da fase ferrítica, para a amostra de baixo cromo tratada a 300°C altera-se de 57% para 30% aproximadamente; com a fase austenítica aumentando conseqüentemente de 43% para 60%.

Para a amostra com alto Cr, para esta mesma temperatura de 300°C, a porcentagem de fase ferrítica aumenta de 50% para 60% aproximadamente, enquanto que a porcentagem de fase austenítica, diminui de 50% para 40%. O mesmo fenômeno ocorre para a temperatura de 400°C, entretanto de forma mais pronunciada, ou seja, as proporções se alteram mais intensamente. Esta alteração (aumento e diminuição das porcentagens de fases), tende a levar a estrutura da amostra solubilizada à proporção de fases presentes na estrutura da amostra como fornecida, ou seja, na condição de laminada a quente na forma de chapas grossas.

4.2 Análise química (AQ) e análise via microscopia eletrônica de varredura (WDS-MEV)

Com o intuito de comparar resultados obtidos com a análise química realizada por espectroscopia de absorção por plasma e de identificar os balanços de massa de cada elemento na microestrutura, foram realizadas análises quantitativas através do microscópio eletrônico de varredura (WDS-MEV).

Uma vez que as propriedades mecânicas são dependentes da estrutura do material, e estas por sua vez, são reflexos da composição química de cada fase, a técnica de WDS-MEV também auxiliou no entendimento da contribuição de cada fase em propriedades macroscópicas, como dureza, por exemplo.

A Tabela 4.3 mostra o resultado de análise química na amostra como recebida na forma de chapas grossas, via plasma.

Tabela 4.3 - Análise química quantitativa da amostra solubilizada via plasma.

Elementos	Alto Cr (%)	Baixo Cr (%)
C	0,024	0,018
Si	0,35	0,37
Mn	1,57	1,6
Cr	22,6	17,2
Ni	5,38	5,37
Mo	2,58	2,54
W	0,01	0,01
V	0,06	0,04
Ti	0,005	0,005
Nb	0,01	0,01
Co	0,03	0,02
Cu	0,07	0,1
Al	0,005	0,005
P	0,013	0,011
S	0,008	0,006
N	0,13	0,11
O	0,014	0,007
Fe	67,141	72,578

A Tabela 4.4 mostra os teores dos elementos nas fases ferríticas e austeníticas determinados via WDS-MEV, em amostras solubilizadas.

Tabela 4.4 - Teores de cada elemento nas fases ferrítica e austenítica, analisados via WDS-MEV.

Elemento	Composição (% massa)			
	Amostra Alto Cr		Amostra Baixo Cr	
	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita
Al	0,2322	0,3081	0,0453	0,0552
Si	0,3352	0,3771	0,3257	0,3678
Nb	0,0157	0,0174	0,0292	0,0136
Mo	1,9538	3,0629	2,2133	3,0047
Cr	21,2690	24,8970	16,9732	18,4332
Mn	1,7627	1,5137	1,7435	1,5515
Fe	67,8241	65,6945	72,7838	72,3212
Ni	6,6073	4,1293	5,8859	4,2528

Nota-se que o teor de Cr presente na ferrita é maior que o presente na austenita para ambas as amostras com alto ou baixo Cr. O inverso acontece com o teor de Ni presente na ferrita, isto é, o teor de Ni presente na ferrita é

menor que o teor de Ni presente na austenita. De fato o Cr é um elemento ferritizante e o Ni um elemento austenitizante.

Os valores médios obtidos para os teores de cada elemento, conforme a Equação 1, referem-se a uma somatória ponderada dos valores individuais de cada elemento na fase obtidos através de WDS-MEV (Tabela 4.4), multiplicada pela porcentagem de fase obtida pela análise via microscopia óptica (Tabelas 4.1 e 4.2).

$$\% \text{Elemento na liga} = \sum (\% \text{Elemento na fase}) * (\% \text{fase}) \quad \text{eq.1}$$

Com isso, pode-se então calcular as quantidades de cada um dos elementos na microestrutura da amostra solubilizada, conforme mostra a Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Balanço de massa dos elementos na microestrutura

Elementos	% amostra alto	% amostra baixo
	cromo	cromo
Cr	23,08	17,80
Ni	5,37	4,96
Mo	2,51	2,66
Fe	66,76	72,52
Si	0,36	0,35
Mn	1,63	1,63
Nb	0,02	0,01
Al	0,27	0,03

De posse destes dados, podemos assim calcular os valores de cromo e níquel equivalentes, que estão apresentados na Tabela 4.6 para as duas ligas solubilizadas. Como os elementos carbono e nitrogênio que tem influencia significativa nos valores de Cr e Ni equivalentes foram considerados os valores obtidos através do analisador de gases. Os demais elementos presentes na

liga não são significativos do ponto de vista de contribuição para o cálculo de Cr e Ni equivalentes.

Tabela 4.6 - Cr e Ni equivalentes calculados, para as ligas com alto e baixo cromo solubilizadas, a partir dos dados obtidos para AQ e WDS.

	Amostra Alto Cr		Amostra Baixo Cr	
	AQ	WDS	AQ	WDS
Cr _{equivalente}	27.5	29.3	22.0	23.0
Ni _{equivalente}	10.2	10.1	9.51	9.1

O Diagrama de SHAEFFLER exposto na Figura 4.8 mostra os valores obtidos quando dos cálculos do Cr e Ni equivalentes. As Equações 2 e 3 mostram os elementos e as ponderações envolvidas nestes cálculos.

$$Cr_{eq} = [Cr] + 2[Si] + 1.5[Mo] + 5[V] + 5.5[Al] + 1.75[Nb] + 1.5[Ti] + 0.75[W] \quad \text{eq. 2}$$

$$Ni_{eq} = [Ni] + [Co] + 0.5[Mn] + 0.3[Cu] + 30[C] + 25 [N] \quad \text{eq. 3}$$

A Tabela 4.6 mostra os valores calculados a partir das Equações 2 e 3 para os teores obtidos por análise química e por WDS-MEV. Nota-se que os valores calculados para ambas as técnicas são muito semelhantes. Parte desta pequena variação, como mencionado anteriormente, pode ser atribuída a não determinação de elementos que não contribuem significativamente com o cálculo do Cr e Ni equivalentes, notadamente Nb, Al, W, Mo, Cu. Assim, pode se dizer que também são co-responsáveis pelo aumento do erro entre as duas técnicas empregadas. Entretanto, não pode ser atribuído a esses elementos, a maior contribuição no erro, uma vez que a porcentagem desses elementos na liga é muito pequena.

A maior fonte de erros está no cálculo das porcentagens de fase via microscopia óptica, pois apesar do grande número de campos analisados para a obtenção de uma média, o desvio padrão permaneceu alto em função de uma certa heterogeneidade da liga. Para ligas no estado laminado e em seguida recristalizado a quente, que não é o caso de nossas ligas, a homogeneidade da estrutura favoreceria valores de desvio padrão menores e

conseqüentemente a uma maior aproximação dos valores obtidos por MO e WDS-MEV.

Quando indicados Cr e Ni equivalentes no diagrama de SHAEFFLER, conforme Figura 4.8, pode-se verificar uma certa compatibilidade entre as técnicas, independentemente dos erros e desvios decorrentes dos cálculos, o que valida os valores obtidos por WDS-MEV para os teores dos elementos avaliados.

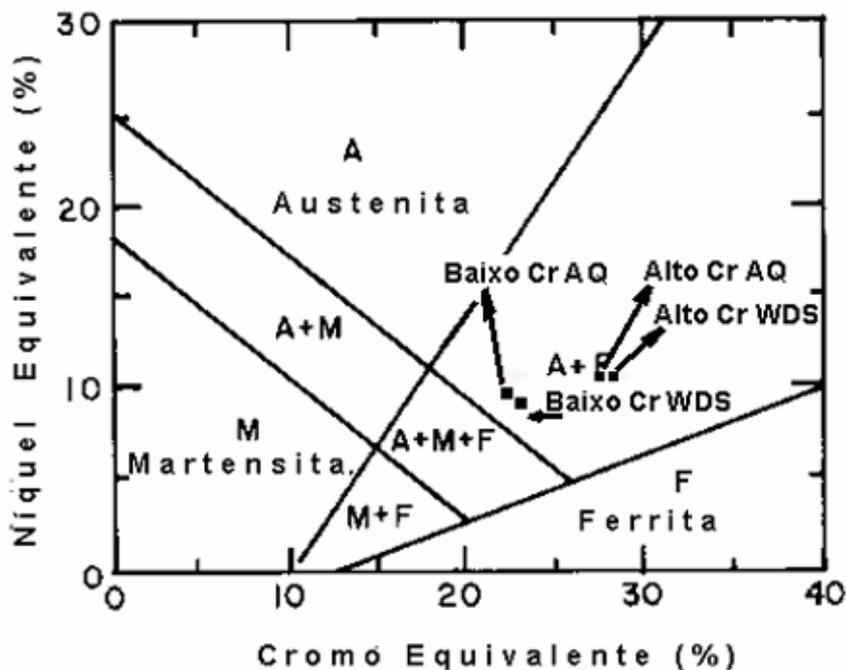


Figura 4.8 – Indicação de Cr e Ni equivalentes no diagrama de SHAEFFLER, para amostras com alto Cr e baixo Cr.

Observa-se que ambos os pontos (AQ e WDS) para baixo Cr e alto Cr encontram-se próximos no diagrama de SHAEFFLER, o que mostra uma importante confirmação de uma técnica e da outra.

4.3 Ensaio de perda de massa por imersão

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram os valores obtidos para os ensaios de perda de massa em função do tempo de imersão, da temperatura e do tempo de tratamento térmico para as amostras de aço inox duplex contendo alto e baixo cromo.

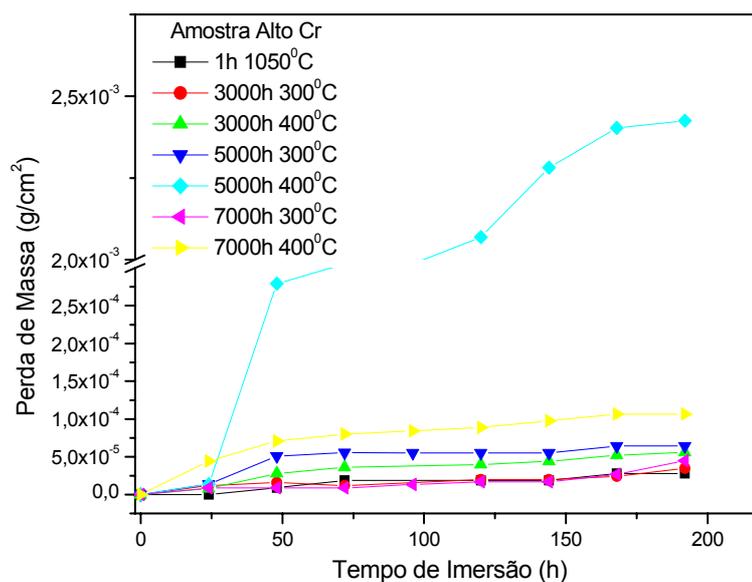


Figura 4.9 - Perda de massa em função do tempo de imersão, para as amostras com alto Cr, nas diversas condições de tratamentos. Solução: FeCl₃ 10%, T=25°C.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram os valores de perda de massa total após aproximadamente 200h de imersão em cloreto férrico para as amostras com alto e baixo Cr. Os dados estão separados das curvas das figuras anteriores por temperaturas e tempos de envelhecimentos.

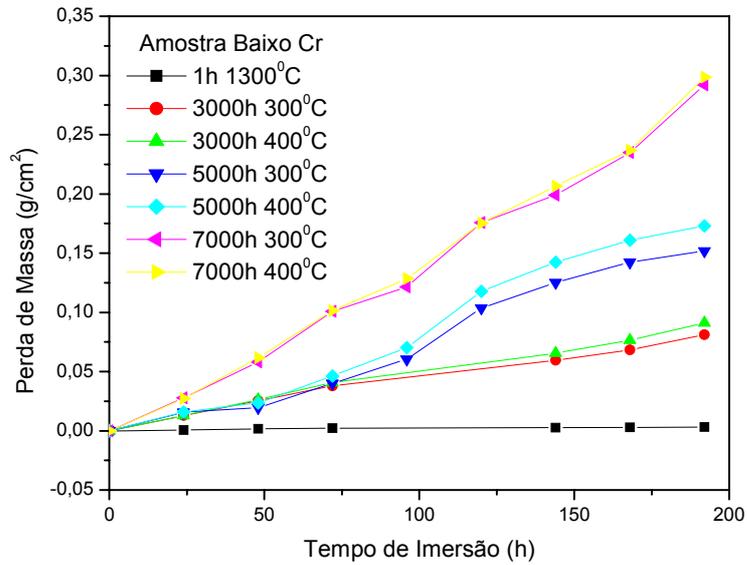


Figura 4.10 - Perda de massa em função do tempo de imersão, para as amostras com baixo Cr, nas diversas condições de tratamentos. Solução: FeCl_3 10%, $T=25^\circ\text{C}$.

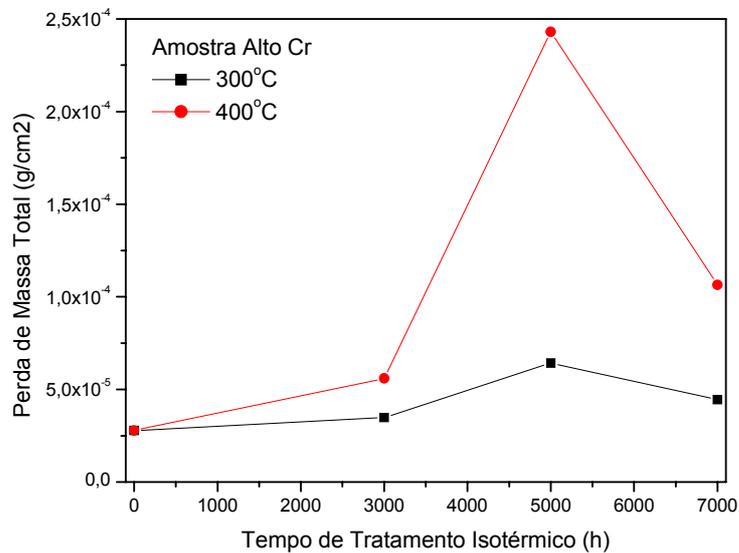


Figura 4.11 - Perda de massa em função do tempo de tratamento isotérmico para amostra com alto Cr. Solução: FeCl_3 10%, $T=25^\circ\text{C}$.

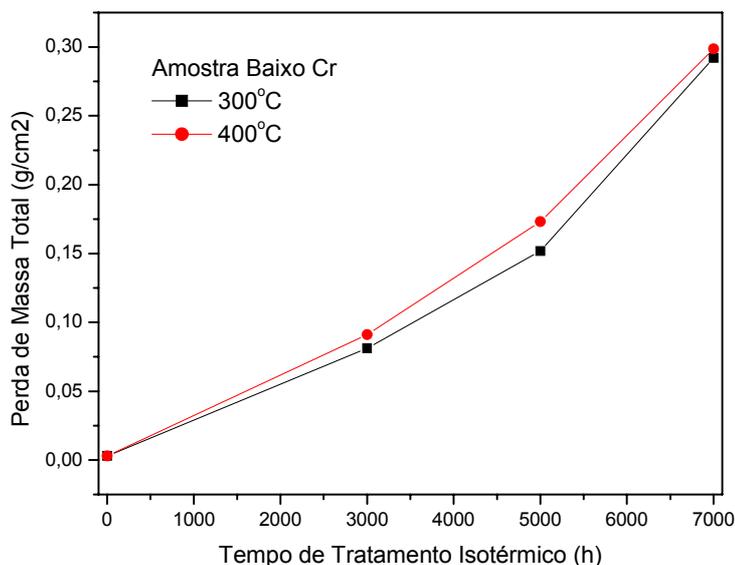


Figura 4.12 - Perda de massa em função do tempo de tratamento isotérmico para amostra com baixo Cr. Solução: FeCl₃ 10%, T=25°C.

Nota-se que a resistência à corrosão depende do tempo e da temperatura de tratamento térmico, bem como do teor de Cr da liga. Observa-se para a amostra com baixo Cr que a perda de massa cresce continuamente com o aumento do tempo de tratamento térmico, enquanto que para a amostra com alto Cr há um aumento contínuo até cerca de 5000h, seguido de uma queda nos valores de perda de massa para as amostras tratadas termicamente a 7000h.

Observa-se também, que as amostras tratadas a 400°C, apresentam perda de massa ligeiramente maior que as amostras tratadas a 300°C, a exceção da amostra com alto Cr tratada a 400°C 5000h, a qual apresentou perda de massa bem superior se comparada com a amostra tratada a 300°C por 5000h.

Deve-se atentar também para os valores de perda de massa identificados para a amostra com alto teor de Cr em comparação à amostra com baixo teor de Cr. A diferença entre os valores, chega a ser de três ordens de grandeza (10^3) maior para o aço com baixo cromo (~17% de Cr) do que para o aço com alto Cr (~22% de Cr)

4.4 Análise eletroquímica

4.4.1 Análise das curvas de polarização anódica em meio ácido

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram as curvas de polarização anódica potenciodinâmicas em meio ácido, obtidas para as amostras com alto e baixo Cr, respectivamente.

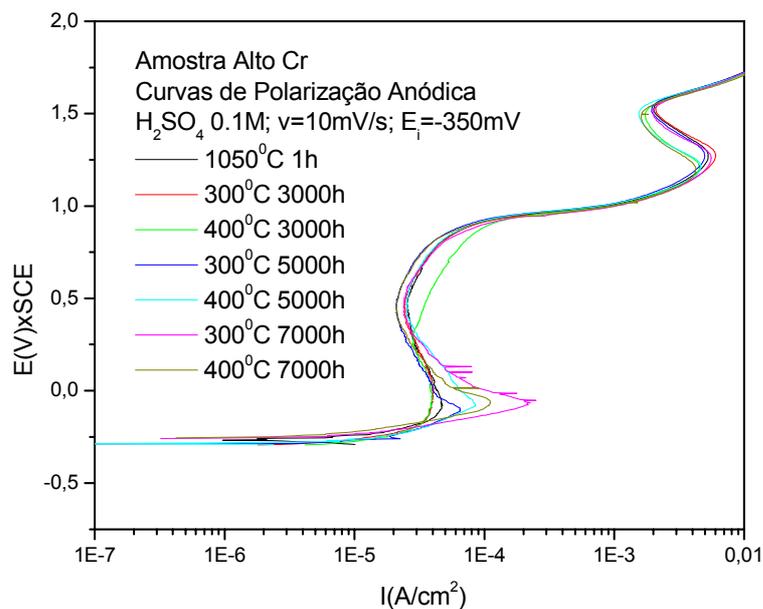


Figura 4.13 – Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para amostras com alto Cr. Solução: H_2SO_4 0.1M, $v=10\text{mV/s}$, CE=platina, ER=SCE.

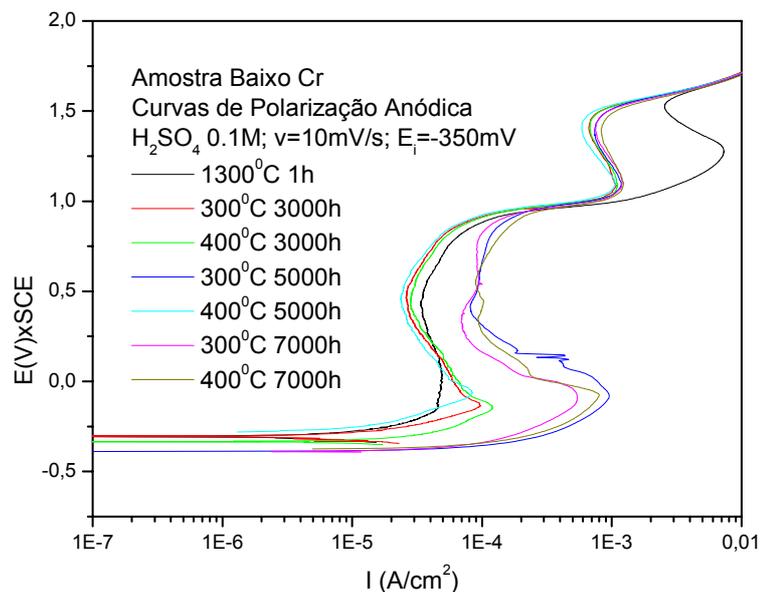


Figura 4.14 - Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para amostras com baixo Cr. Solução: H_2SO_4 0.1M, $v=10\text{mV/s}$, CE=platina, ER=SCE.

Observa-se que todas as amostras apresentam curvas de polarização anódicas típicas para aços inoxidáveis duplex em ambientes ácidos sem cloretos. O potencial de corrosão é da ordem de -250mV para as amostras contendo alto Cr e -350mV para as amostras contendo baixo Cr. Aparentemente não existe correlação entre o potencial de corrosão e os tratamentos térmicos efetuados.

Para as amostras com alto Cr as curvas de polarização anódica são semelhantes, apresentando um pico de corrente, correspondente à transição ativo-passivo, em potenciais da ordem de -100mV . Após este pico de corrente crítica de transição ativo passivo, segue-se uma região de passivação extensa de aproximadamente 100 a 900mV .

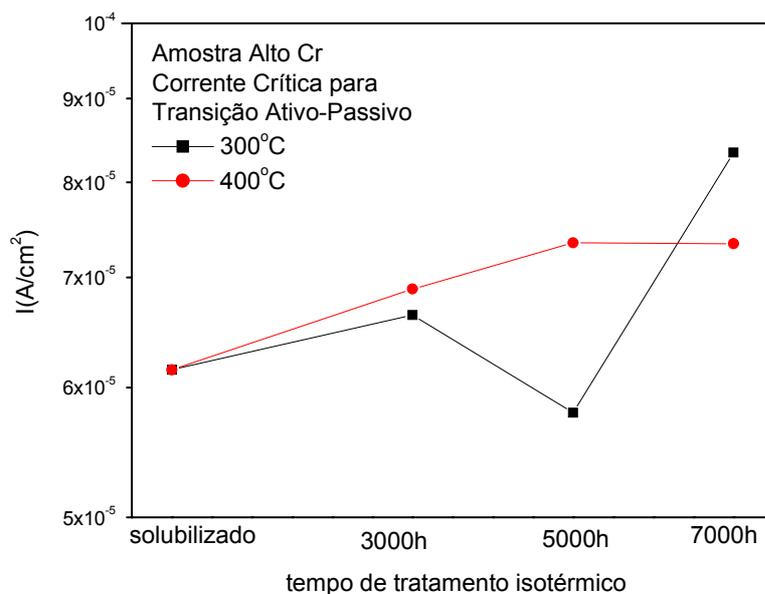
Observa-se em potenciais próximos a 1000mV uma região de transpassivação, caracterizada por um aumento de corrente com o aumento do potencial. Após 1250mV uma nova redução da corrente ocorre. Este fenômeno é atribuído a uma passivação secundária, que será abordada neste trabalho. A

intensidade de corrente de transição ativo passivo, corrente crítica para transição ativo-passivo, é mais influenciada pelos tratamentos de envelhecimento que a corrente de passivação secundária.

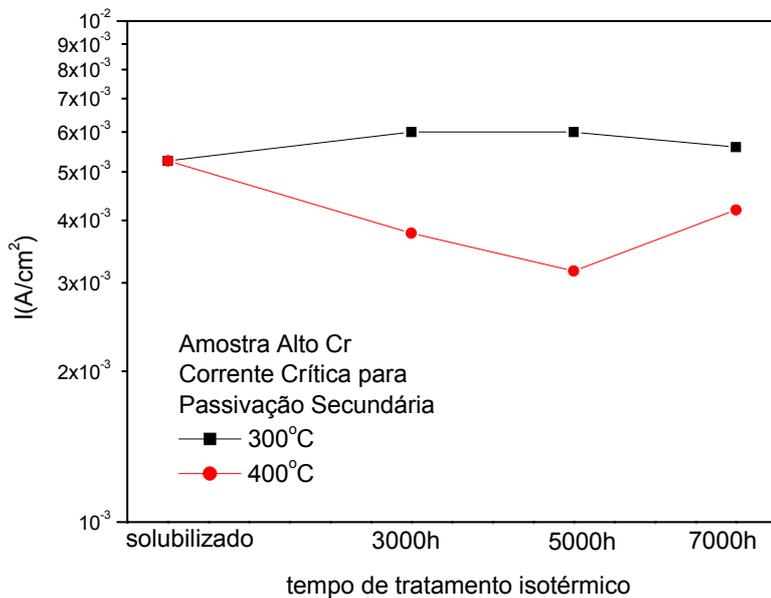
Nas amostras contendo baixo Cr o comportamento quanto as curvas de polarização anódica é similar ao aço com alto Cr, entretanto os potenciais em que se observam transição ativo passivo, região de passivação e passivação secundária são ligeiramente diferentes. O pico de corrente crítica ativo-passivo ocorre para este material ao redor de -200mV . A região de passivação ocorre entre 100 e 900mV , a transpassivação a partir de 1000mV , enquanto que o pico de passivação secundária ocorre a 1100mV .

Não há uma tendência clara de correlação entre as correntes de pico de transpassivação secundária e o tratamento térmico que a amostra sofreu. Contudo, a corrente de passivação secundária das amostras tratadas termicamente mostra-se drasticamente menor quando comparada com a amostra solubilizada. Existe uma correlação entre corrente crítica de transição ativo passivo e os tratamentos térmicos efetuado.

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram as densidades de corrente críticas, de ambos os picos em função do tempo de tratamento térmico.

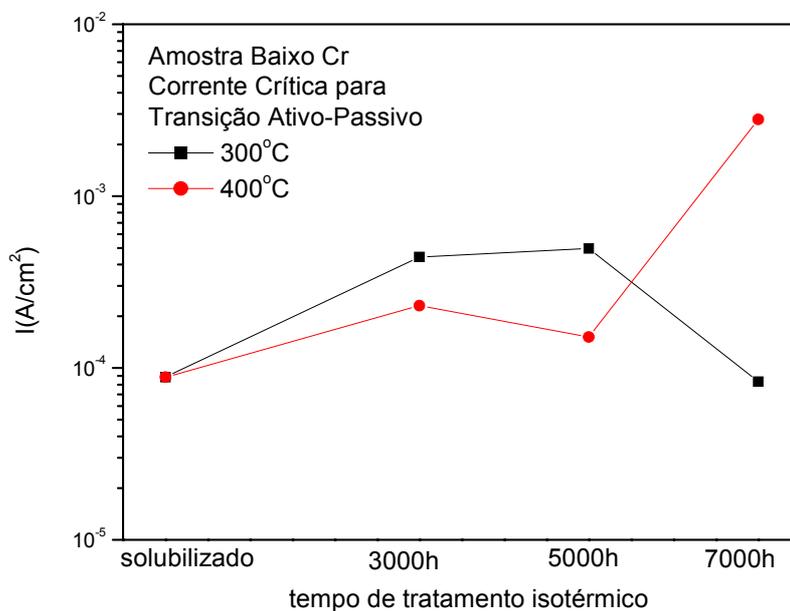


(a)

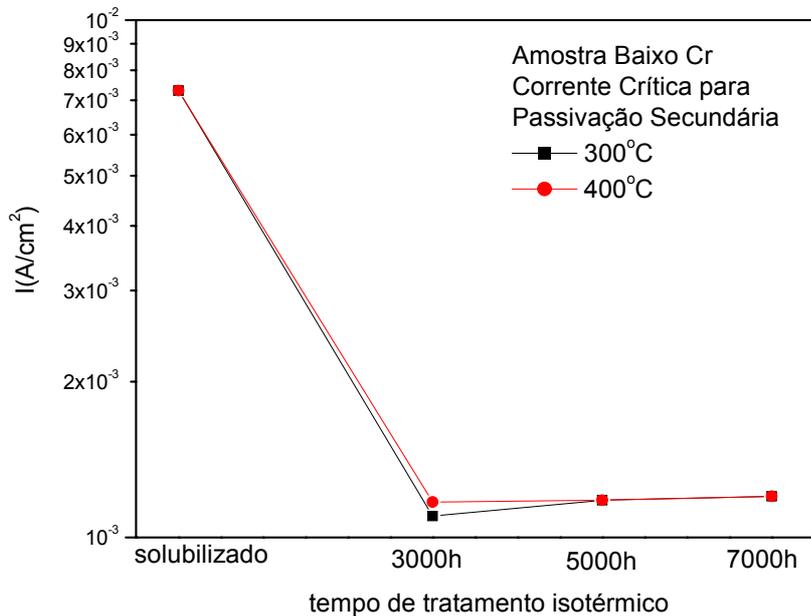


(b)

Figura 4.15 - Densidade de corrente crítica de pico em função do tratamento térmico para a amostra com alto Cr: (a) pico de transição ativo-passivo; (b) pico de passivação secundária.



(a)



(b)

Figura 4.16 – Densidade de corrente crítica de pico em função do tratamento térmico para a amostra com baixo Cr: (a) pico de transição ativo-passivo; (b) pico de passivação secundária.

Com base nas Figuras 4.15 e 4.16, observa-se que a densidade de corrente do 1º pico para amostra de baixo cromo é uma ordem de grandeza maior que da amostra de alto cromo. Este fato pode ser relacionado a maior dificuldade da amostra com baixo Cr em se passivar quando comparada a amostra com alto Cr.

Observa-se que para a amostra contendo alto Cr, na região do pico de transição ativo-passivo a baixos potenciais, Figura 4.15(a), a densidade de corrente crítica da amostra tratada a 300°C aumenta menos acentuadamente até 3000h, diminuindo a partir deste tempo até 5000h e voltando a aumentar com mais acentuadamente até 7000h. Para a amostra com baixo Cr (Figura 4.16a), o comportamento é de um leve aumento a 300°C para tratamentos até 5000h, entretanto apresenta uma queda mais acentuada na densidade de corrente de 5000h para 7000h.

Para a amostra com alto Cr como mostra a Figura 4.15(a), tratada a 400°C, um aumento crescente da densidade de corrente se dá até 5000h e um ligeiro decréscimo de corrente de 5000h até 7000h. Na amostra com baixo Cr, conforme mostra a Figura 4.16(a), tratada a 400°C observa-se um aumento da densidade de corrente até 3000h, um ligeiro decréscimo até 5000h e um novo aumento a 7000h.

Estes aumentos e decréscimos na densidade de corrente podem ser entendidos como um reflexo de fenômenos termicamente ativados que ocorrem nas fases que compõe os aços, ou seja, das transformações metalúrgicas que ocorrem durante os envelhecimentos. Sabe-se que aumento da temperatura e o teor de Cr alteram a cinética de precipitações de fases, como α' e G.

De acordo com MAY et.al.[66], os fenômenos de decomposição spinodal seguida de cristalização, coalescimento e crescimento de fases ricas em Cr como α' e G, alteram a resistência à corrosão, o crescimento de filmes finos em ambientes ácidos e a resistência mecânica.

Nota-se que a tendência de todas as amostras é apresentar um aumento da densidade de corrente crítica de pico, seguido de um decréscimo desta e um novo aumento. Contudo há uma defasagem neste comportamento em função do teor de Cr e da temperatura de tratamento. As ligas tratadas a 400°C, nas quais as cinéticas de precipitação são facilitadas em comparação às ligas tratadas a 300°C, observam-se crescimentos contínuos da densidade de corrente, seguidos de decréscimos desta. A cinética de precipitação de fases indica que a liga com mais baixo Cr tem processos mais rápidos quando comparada a liga com alto Cr.

Esta variação da densidade de corrente reflete diretamente na facilidade de formação de um filme passivo, uma vez que o pico de transição ativo passivo indica a corrente necessária para que ocorra a passivação. Assim, a tendência é que amostras que tenham valores menores de densidades de corrente crítica de transição ativo-passivo, tenham maior facilidade em se passivar, e conseqüentemente melhor resistência à corrosão.

4.4.2 Varreduras anódicas para determinação de potencial de pites

As Figuras 4.17 e 4.18 mostram as curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas em meio contendo cloretos para determinação do potencial de pites.

As curvas para o aço com alto Cr, Figura 4.17, mostraram um potencial de pite definido nas diversas condições de temperatura e tempo de tratamento.

Porém, para o aço com baixo Cr, Figura 4.18, para as condições de envelhecimento a maiores tempos, 5000h e 7000h, mostraram-se em um estágio ativo (de dissolução) em toda varredura.

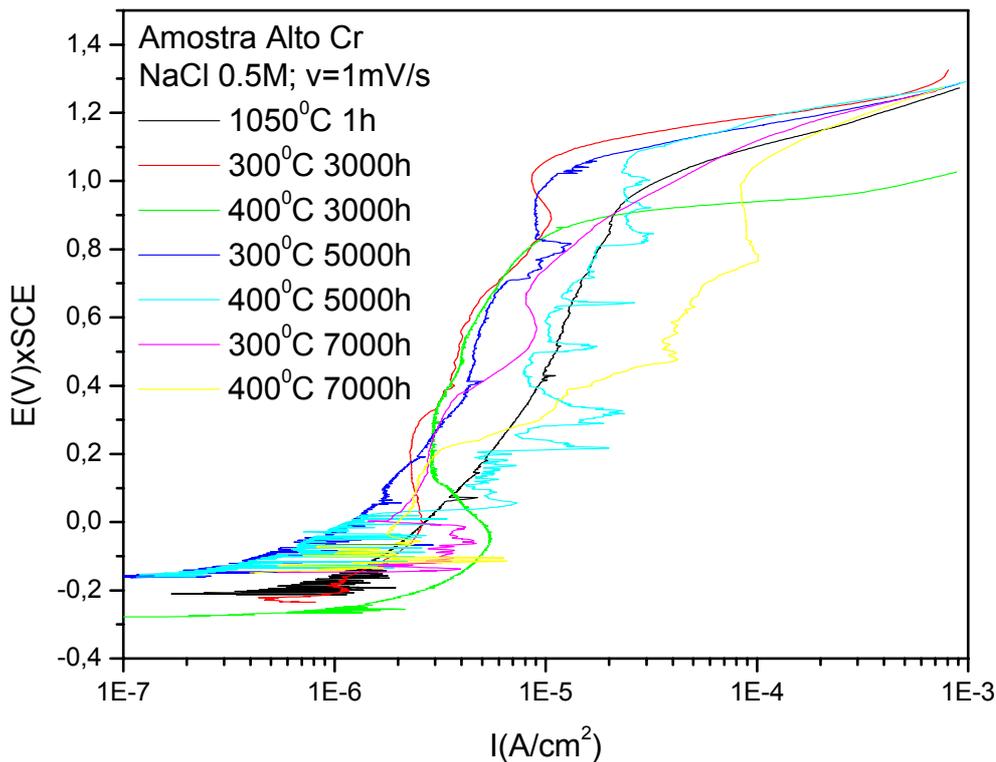


Figura 4.17 - Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas para amostras com alto Cr determinação do potencial de pites. Solução: NaCl 0.5M; $v=1\text{mV/s}$; CE=platina; ER=SCE.

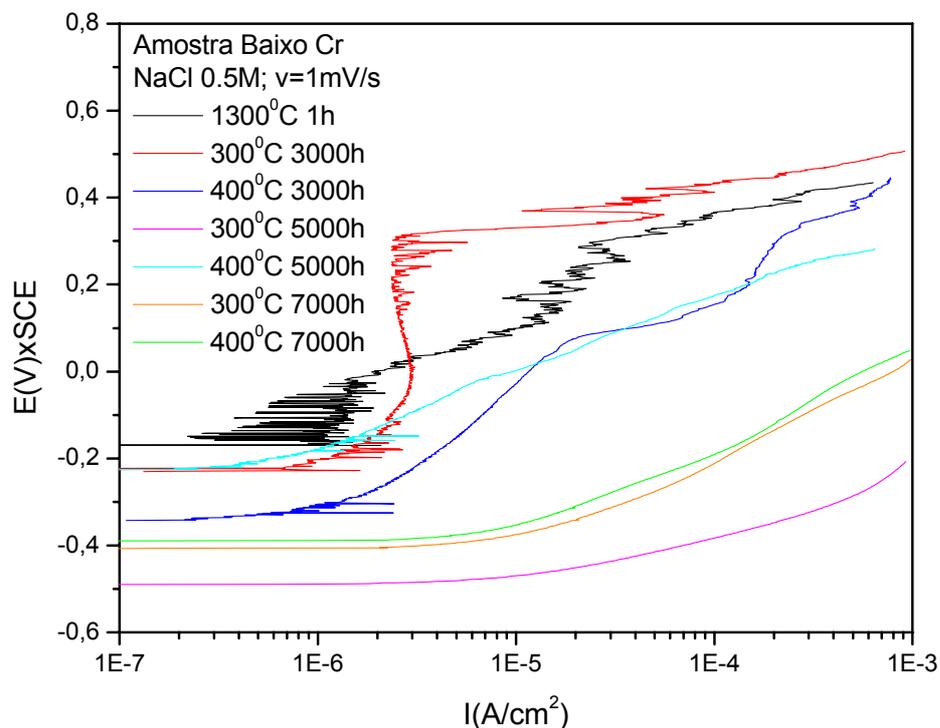


Figura 4.18 – Curvas de polarização anódicas poteciodinâmicas para amostras com baixo Cr para determinação do potencial de pites. Solução: NaCl 0.5M; $v=1\text{mV/s}$; CE=platina; ER=SCE.

Observa-se que o potencial de pites é extremamente dependente do tempo e da temperatura de tratamento térmico. As Figuras 4.19 e 4.20 mostram os potenciais de pite obtidos para ambas as amostras, nas diversas condições de temperatura e tempo de envelhecimento. Os dados obtidos para as amostras com baixo Cr tratadas termicamente, e que aparecem de forma tracejada no gráfico, são referentes aos potenciais de corrosão observados para estas amostras, uma vez que, em função destes tratamentos reduzirem drasticamente suas resistências ao pite, não foi possível obter-se um potencial de pite característico bem definido. Assim os valores expostos no gráfico servem somente para mostrar uma tendência, supondo a possibilidade de ocorrência de pites no potencial de corrosão.

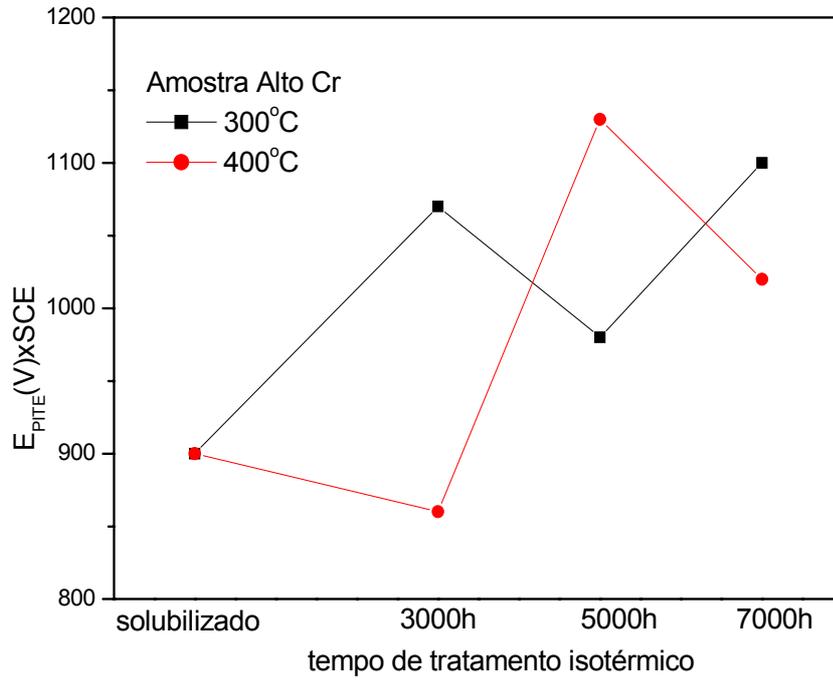


Figura 4.19 - Potenciais de pites para amostra com alto Cr.

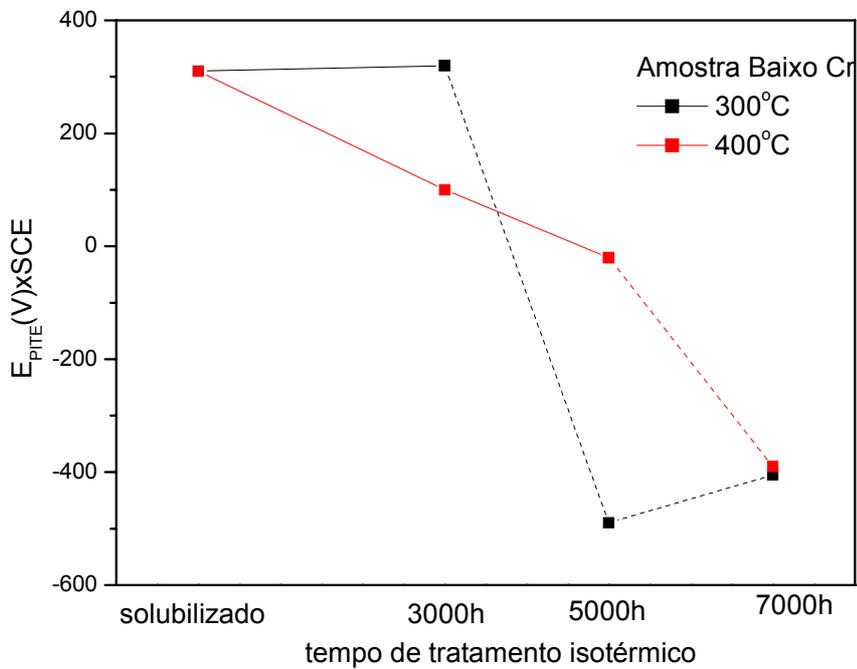


Figura 4.20 - Potenciais de pites para amostra com baixo Cr.

Verifica-se, conforme Figura 4.20, que o potencial de pites da amostra contendo baixo teor de Cr cai continuamente com o tempo e a temperatura de tratamento térmico. Isto indica que tanto a corrosão localizada como a generalizada referente aos dados obtidos pelos ensaios de imersão em meio contendo cloreto férrico, para esta amostra, diminuem com o tempo e temperatura de tratamento isotérmico.

A amostra com alto teor de Cr, conforme Figura 4.19, apresenta um comportamento diferenciado, com aumentos e diminuições do potencial de pites obtidos. Observa-se que a amostra tratada a 300°C tem um aumento do potencial de pites, em relação à amostra solubilizada, quando tratada termicamente por 3000h; na seqüência apresenta uma queda no potencial de pites a 5000h e novo aumento a 7000h. Novamente, quando comparamos amostra tratada a 300°C com a amostra tratada a 400°C observa-se uma defasagem da amostra tratada a 300°C com relação a tratada a 400°C. O decréscimo no potencial de pites já é observado na amostra tratada a 400°C por 3000h, seguido de um novo aumento a 5000h que só é observado a 7000h para a amostra tratada a 300°C. Essa amostra com alto Cr tratada a 400°C apresenta uma nova queda no potencial de pites quando tratada a 7000h. Pode-se inferir que uma amostra tratada a 300°C por 9000h tenda a ter o potencial de pites diminuído também.

Estas observações também se relacionam com os dados obtidos para os ensaios de imersão em meio contendo cloreto férrico, que por sua vez também apresentou pites, no qual tanto a amostra tratada a 300°C quando a tratada a 400°C, apresentaram um aumento da taxa de corrosão observada para tempos em torno de 3000 a 5000h, seguida de uma diminuição nesta taxa de corrosão para tempos de 7000h.

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram as superfícies das amostras, solubilizadas e tratadas termicamente a 300°C por 5000h, contendo baixo e alto teor de cromo após ensaios para determinação do potencial de pites. Observa-se que os pites nucleados encontram-se predominantemente na fase ferrítica ou na interface ferrita/austenita.

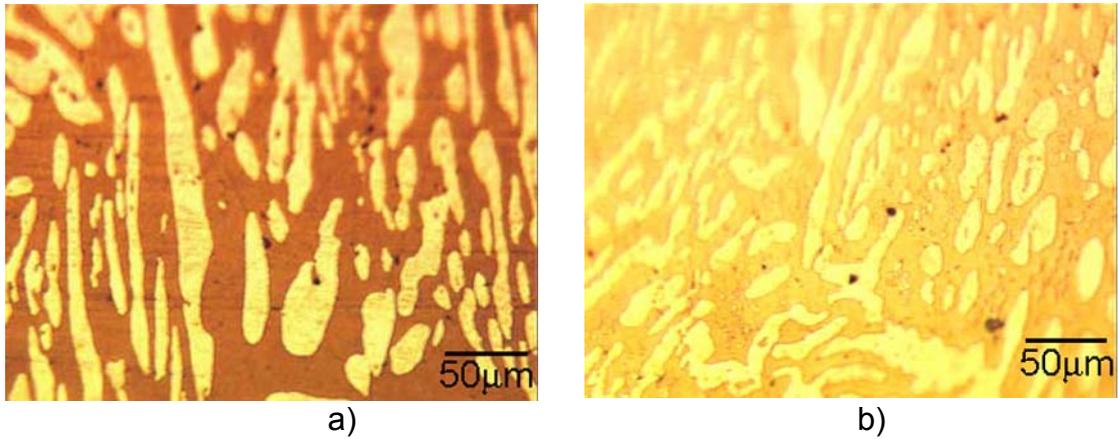


Figura 4.21- Pites nucleados (pontos pretos) durante ensaio para determinação do potencial de pites na fase ferrítica (fase mais escura) e/ou na interface austenita/ ferrita em amostras contendo baixo teor de Cr. (a) solubilizada; (b) tratada térmicamente a 300°C por 5000h.

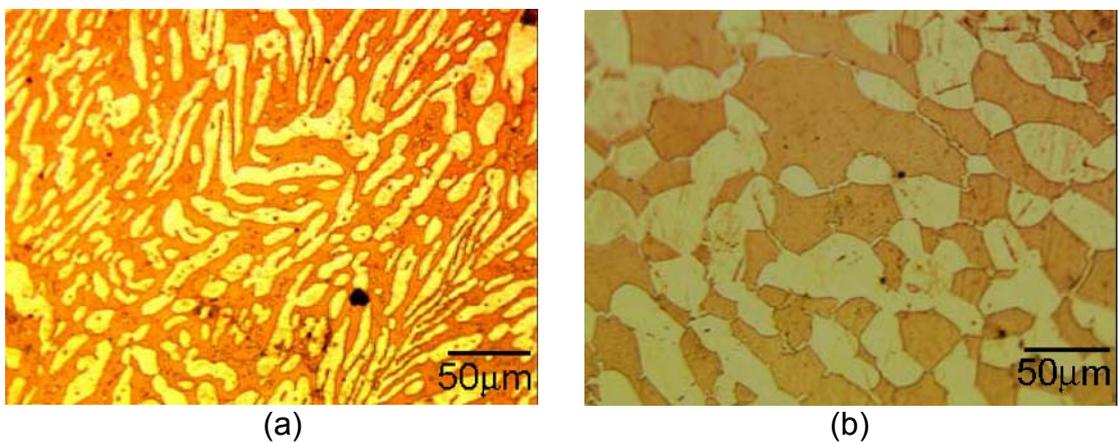


Figura 4.22- Pites nucleados durante ensaio para determinação do potencial de pite na fase ferrítica (fase mais escura) e/ou na interface austenita/ ferrita em amostras contendo alto teor de Cr. a) solubilizada; b) tratada térmicamente a 300°C por 5000h.

4.4.3 Análise de taxa de corrosão por extrapolação de Tafel em meio ácido

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram os dados de taxa de corrosão em função do tempo e das temperaturas de tratamentos isotérmicos, obtidos por extrapolação de Tafel de amostras analisadas em meio ácido, H_2SO_4 0,1M e com velocidade de varredura de 10mV/s, no potencial de corrosão.

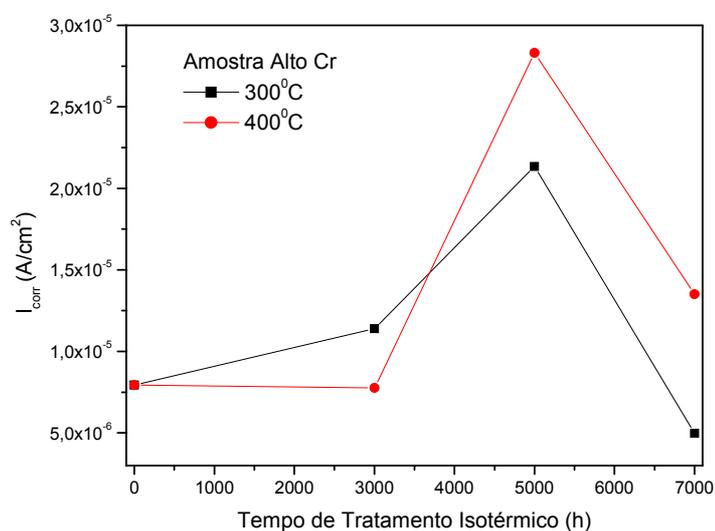


Figura 4.23 - Taxa de corrosão obtida por extrapolação de Tafel para amostras contendo alto Cr: solução: H_2SO_4 0.1M; $v=10\text{mV/s}$; CE=platina; ER=SCE.

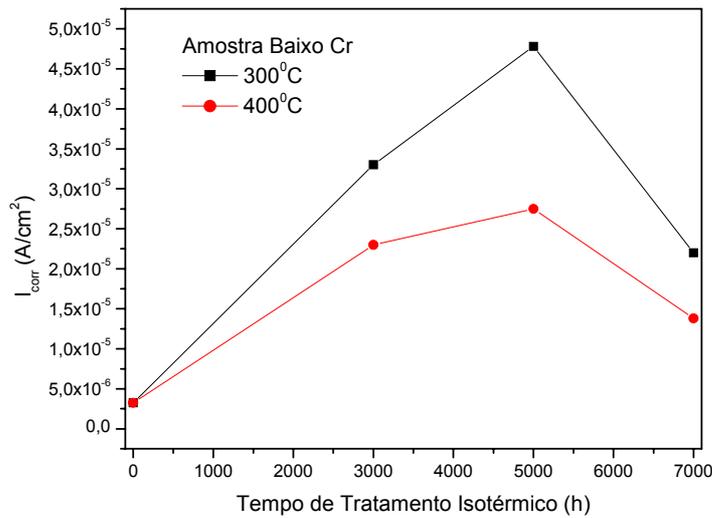


Figura 4.24 - Taxa de corrosão obtida por extrapolação de Tafel para amostras contendo baixo Cr: solução: H₂SO₄ 0.1M; v=10mV/s; CE=platina; ER=SCE.

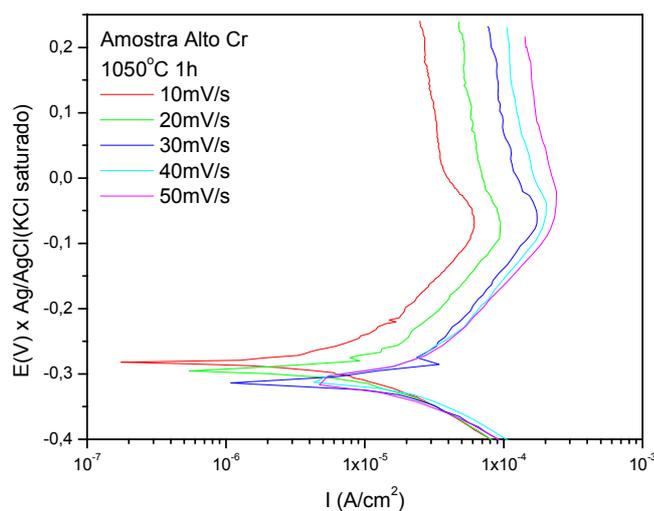
Observa-se que para a amostra contendo baixo Cr o i_{corr} (taxa de corrosão) cresce continuamente até cerca de 5000h e em seguida a taxa decresce.

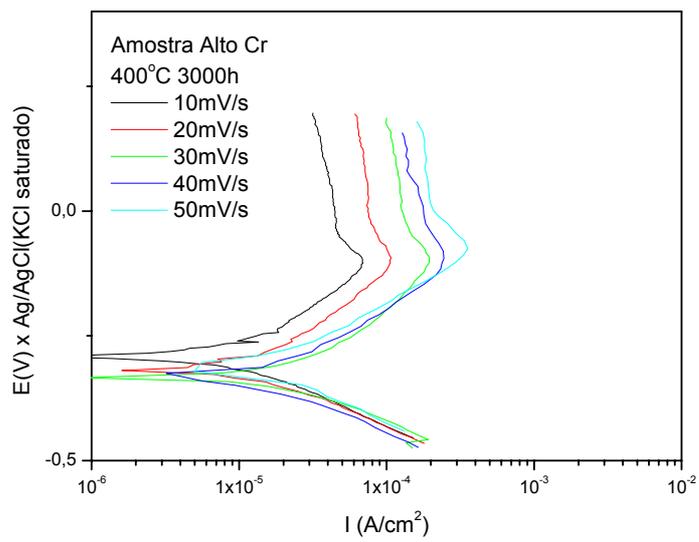
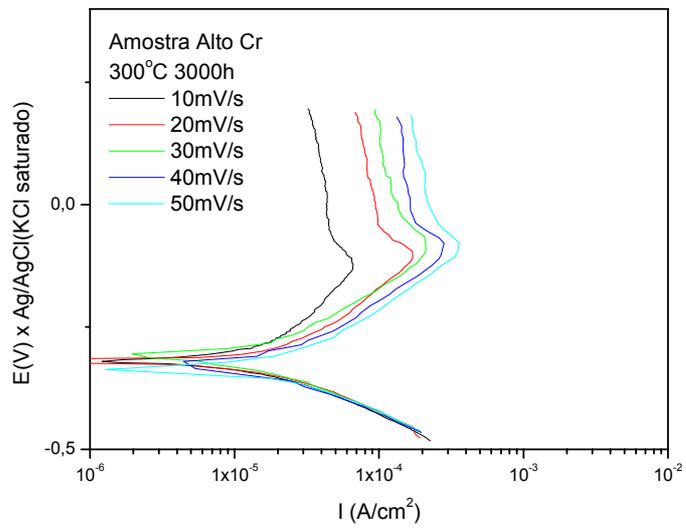
Observa-se que a taxa de corrosão obtida para a amostra tratada a 400°C é menor que a taxa de corrosão obtida para a tratada a 300°C. Estes dados se adequam aos dados observados para a densidade de corrente crítica de transição ativo-passivo, realizados no mesmo meio. Observa-se que a densidade de corrente é menor para a amostra tratada a 300°C a partir de 5000h, o que implica em uma maior resistência à corrosão, o que de fato ocorre. Raciocínio análogo pode ser feito para a amostra tratada a 400°C na qual a densidade de corrente crítica é maior e a taxa de corrosão também é maior, ou seja, a resistência à corrosão é diminuída.

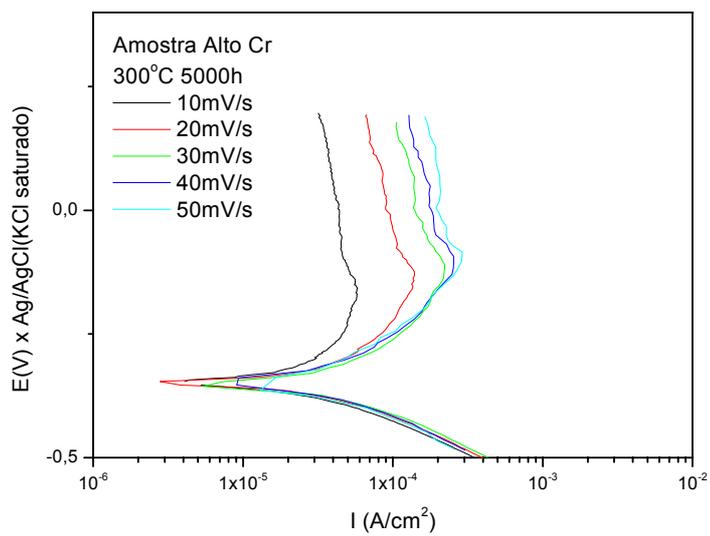
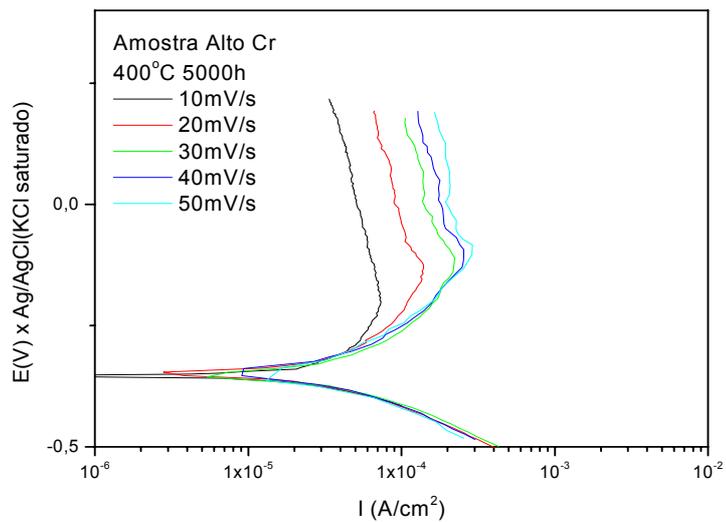
O mesmo comportamento é observado para a amostra com alto Cr, na qual até 5000h a taxa de corrosão cresce, e a partir de 5000h decresce.

4.4.4 Avaliação do crescimento de filmes passivos em baixos potenciais

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram as seqüências de curvas de polarização anódicas obtidas para as amostras com alto e baixo teor de Cr em diferentes velocidades de varredura, com o propósito de observar o comportamento de crescimento dos filmes passivos. Nota-se que o pico de transição ativo passivo (potencial de passivação primária) aparece a aproximadamente -100mV para quase todas as amostras contendo alto e baixo Cr, nas diversas condições de tratamento isotérmico.







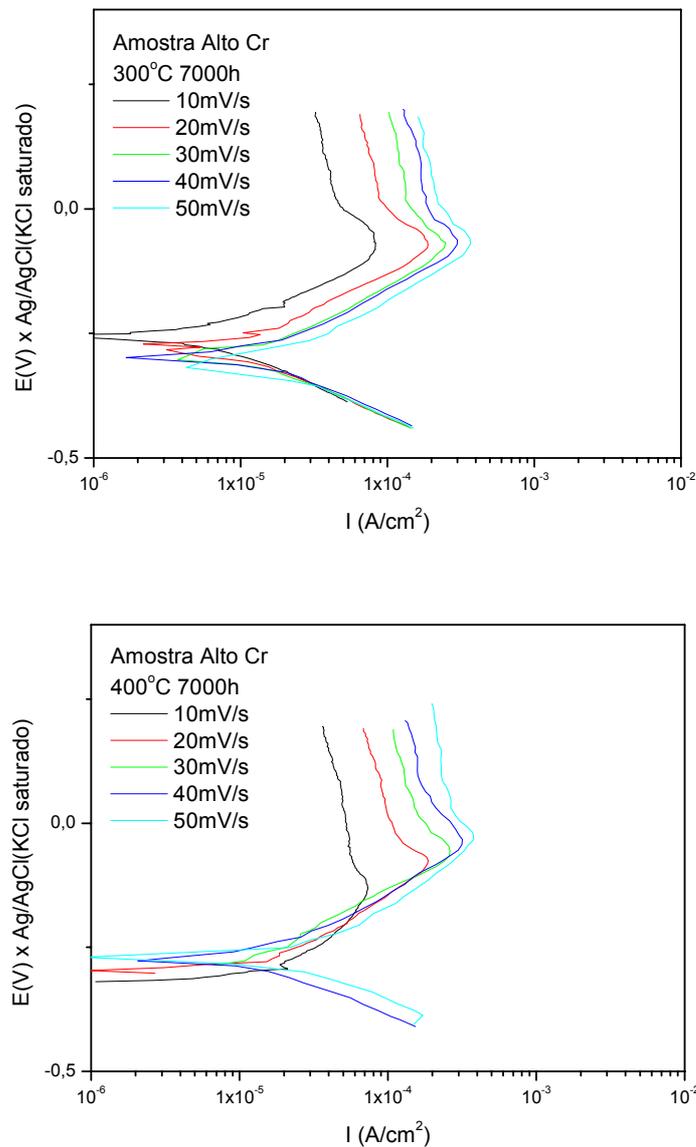
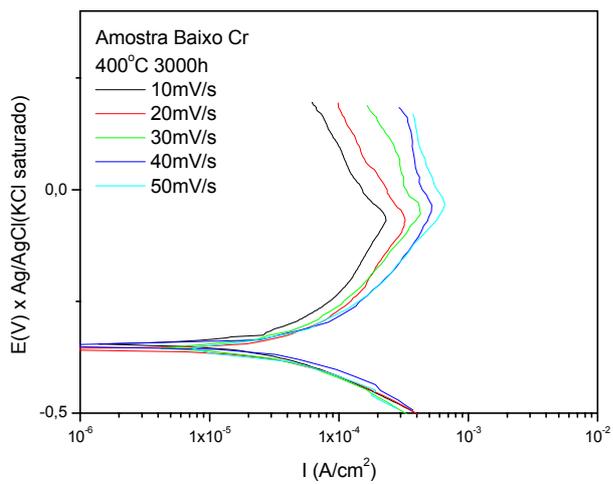
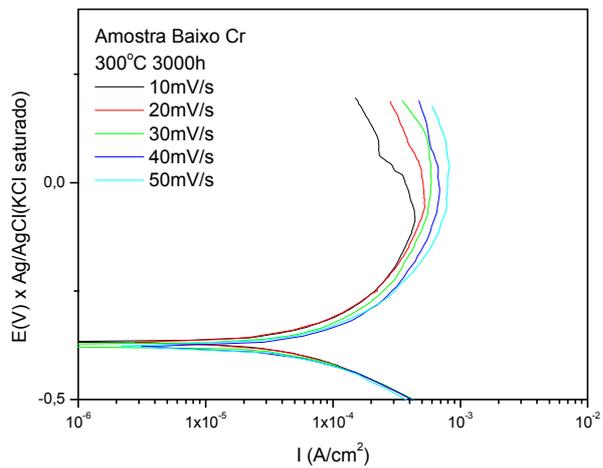
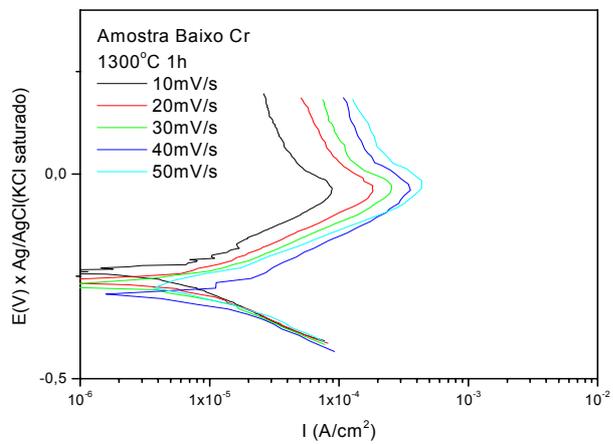
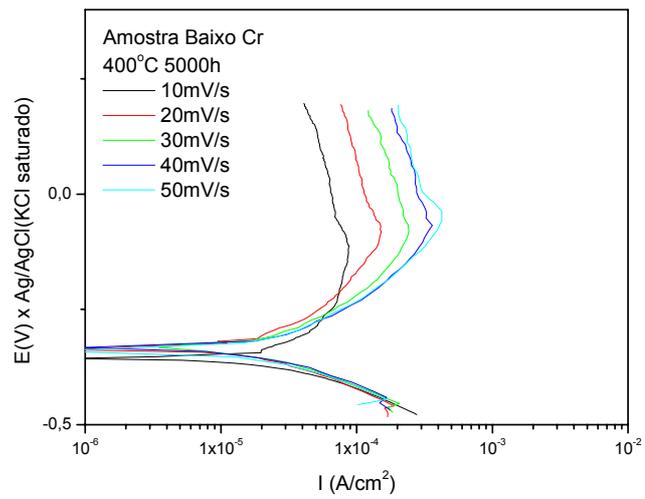
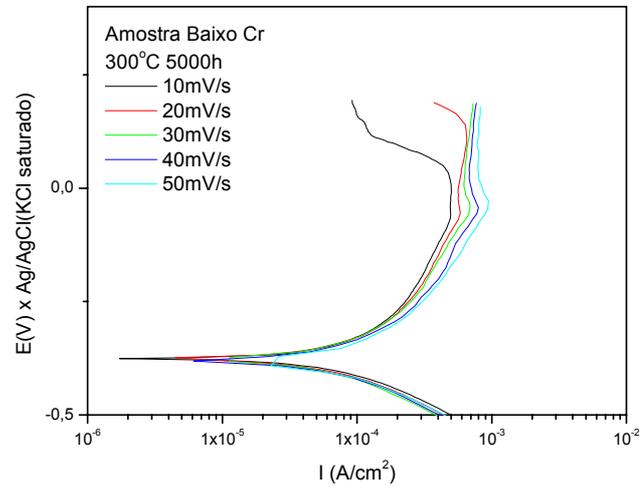


Figura 4.25 - Seqüências de curvas de polarização anódica para amostra com alto teor de Cr em diferentes velocidades de varreduras; solução: H₂SO₄ 0.1M; CE=platina; ER= Ag/AgCl_{saturado}.

Observa-se nesta seqüência de curvas para a amostra com alto cromo, conforme mostra a Figura 4.25, que o filme passivo passa a se formar a partir de uma densidade de corrente crítica em torno de 10^{-4} A/cm² para taxa de varredura de 10 mV/s, e densidades maiores para taxas também maiores.





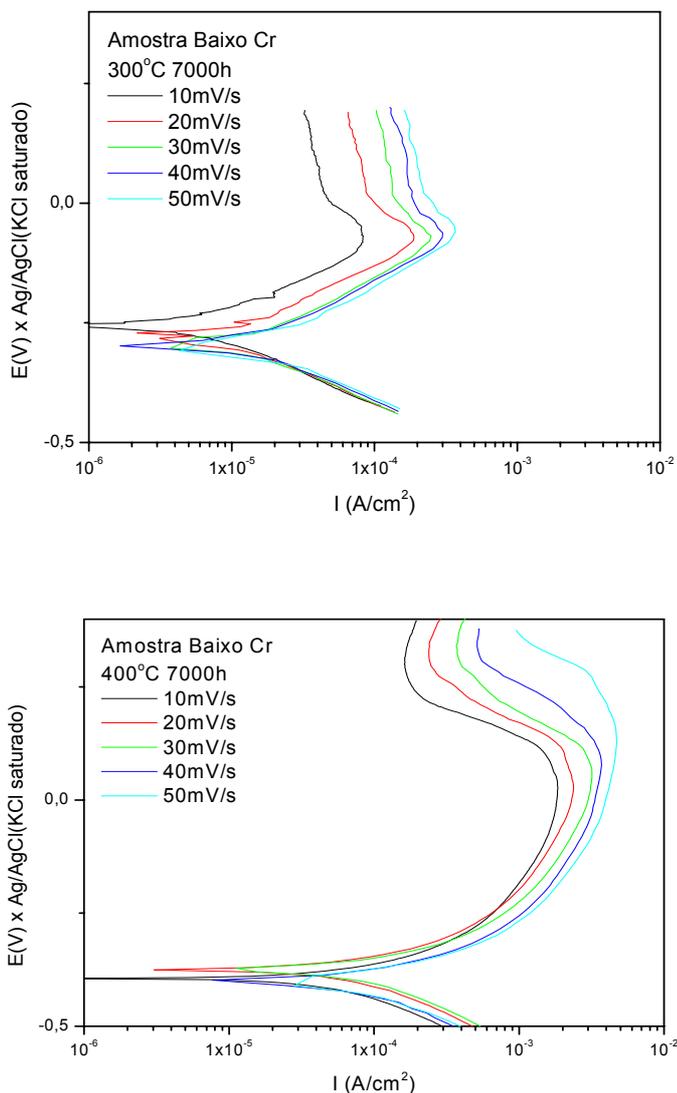
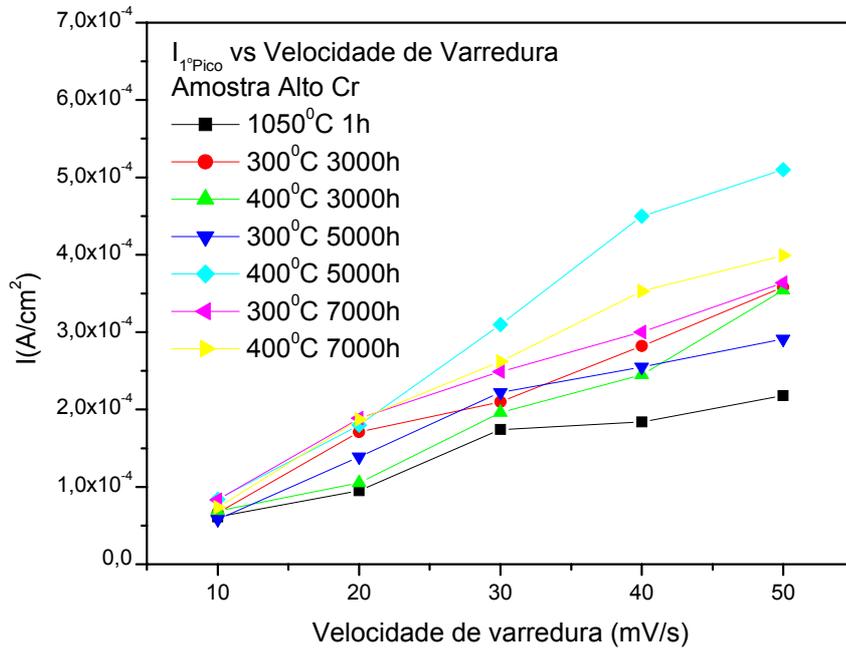
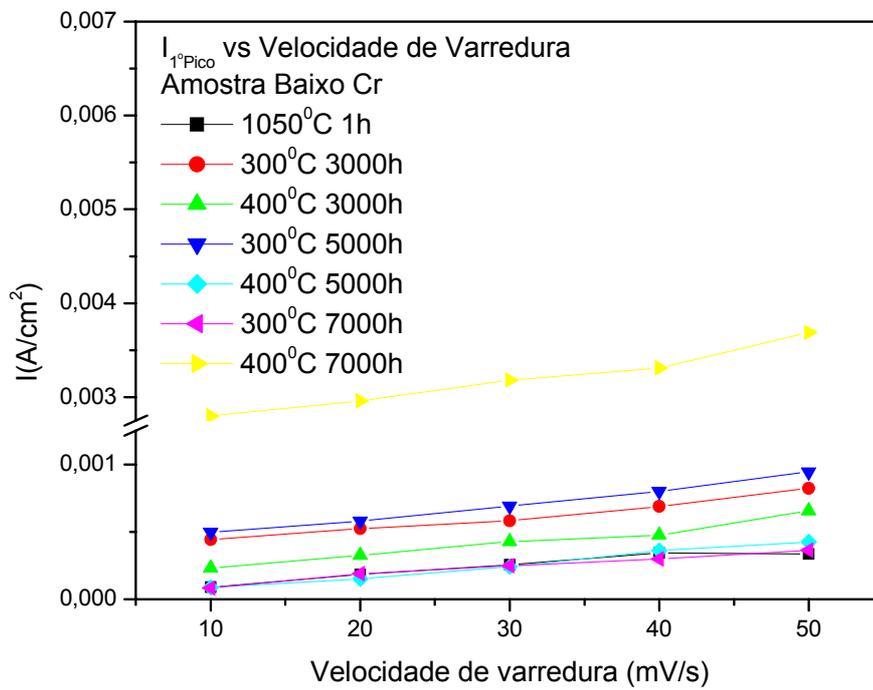


Figura 4.26 – Seqüências de curvas de polarização anódica para amostra com baixo teor de Cr em diferentes velocidades de varreduras; solução: H₂SO₄ 0.1M; CE=platina; ER=Ag/AgCl_{saturado}.

As Figuras 4.27(a) e (b) mostram as densidades de corrente de pico de corrente de transição ativo passivo em função da velocidade de varredura para amostras com alto e baixo teor de Cr.



(a)



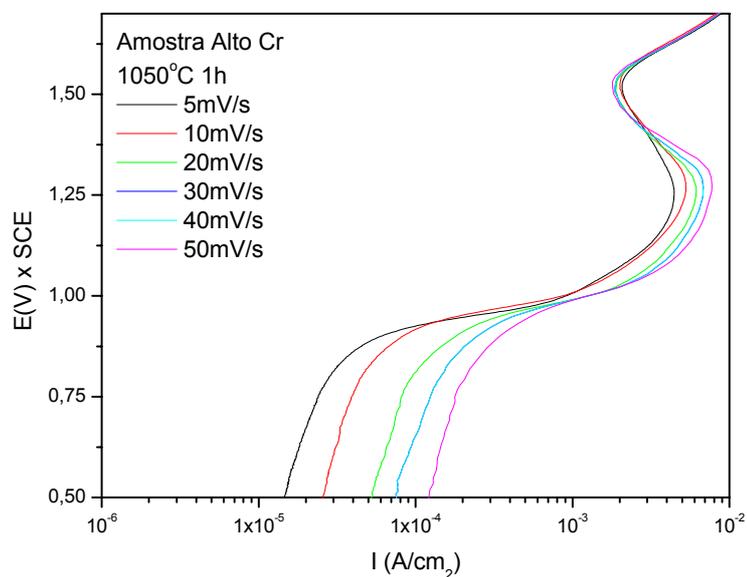
(b)

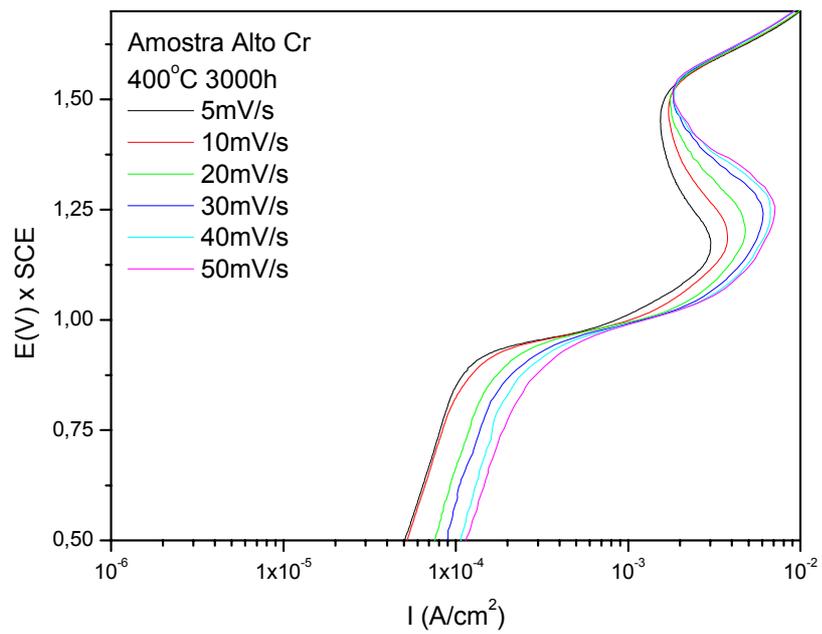
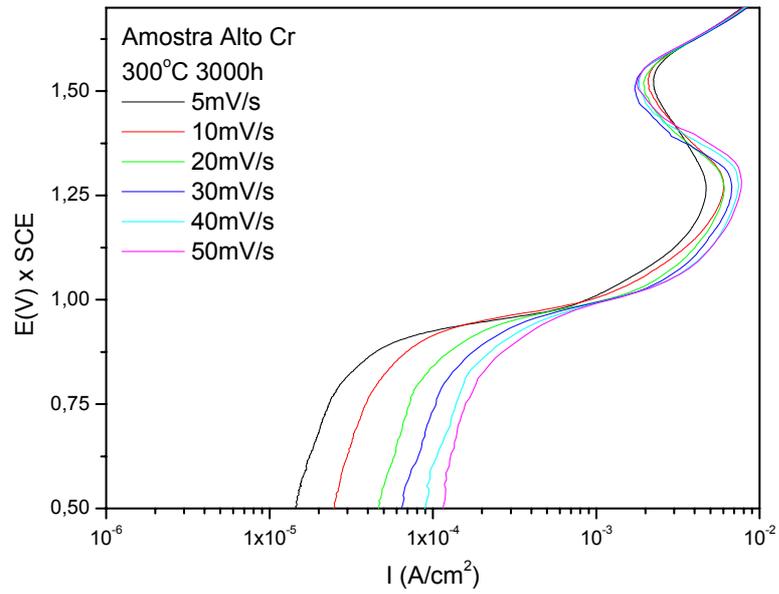
Figura 4.27 - Densidade de corrente crítica de pico em função da velocidade de varredura : (a) liga com alto Cr; (b) liga com baixo Cr.

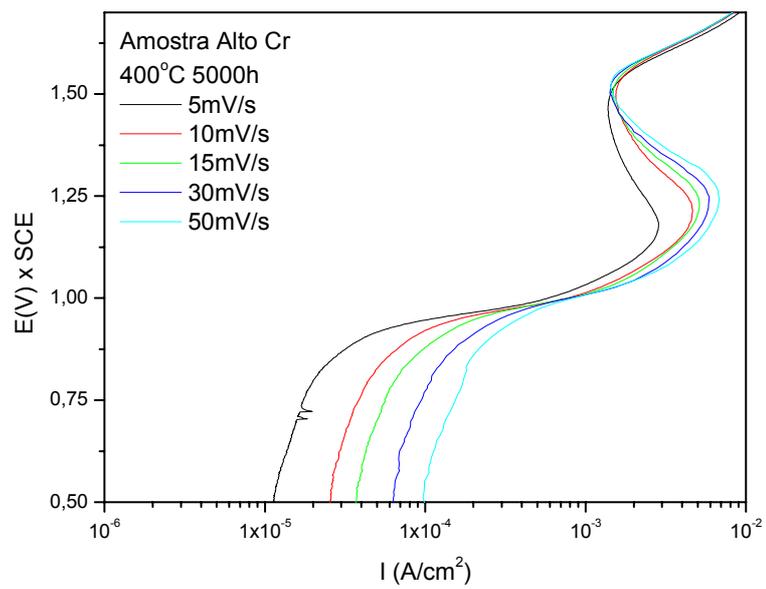
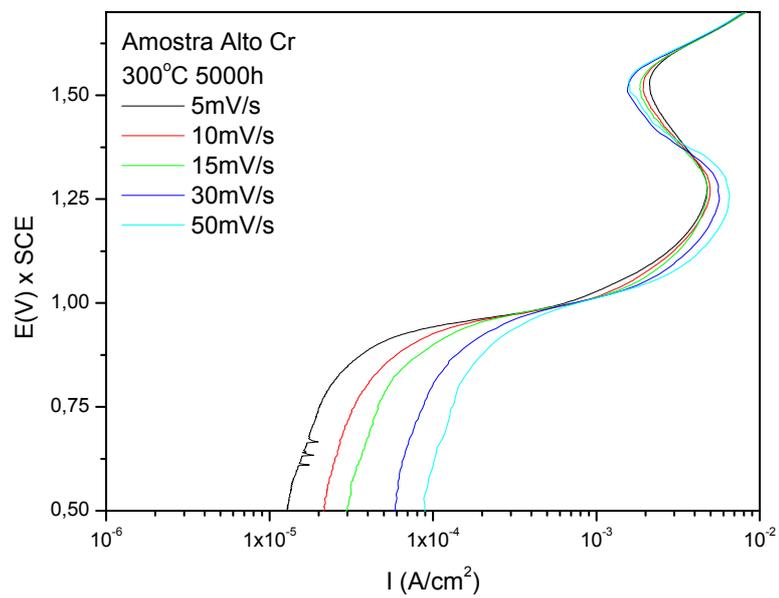
Observa-se que para todas as amostras, tanto alto Cr como baixo Cr, a densidade de corrente crítica de pico de transição ativo-passivo cresce linearmente com o aumento da taxa de varredura, sugerindo-se que a liga com alto teor de Cr tende a se passivar mais rapidamente que a de baixo teor de Cr.

4.4.5 Análise dos picos de corrente na região transpassiva em altos potenciais

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram as seqüências das curvas de polarização anódica obtidas para as amostras com alto e baixo teor de Cr na região do pico de passivação secundária em diferentes velocidades de varredura.







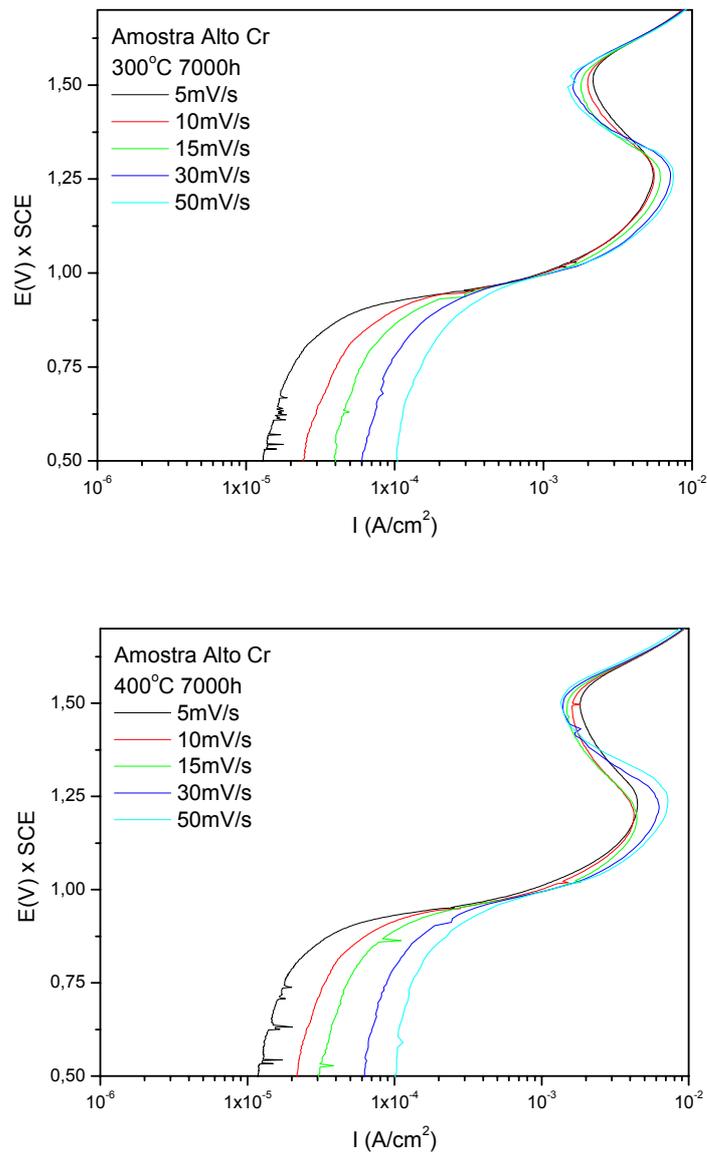
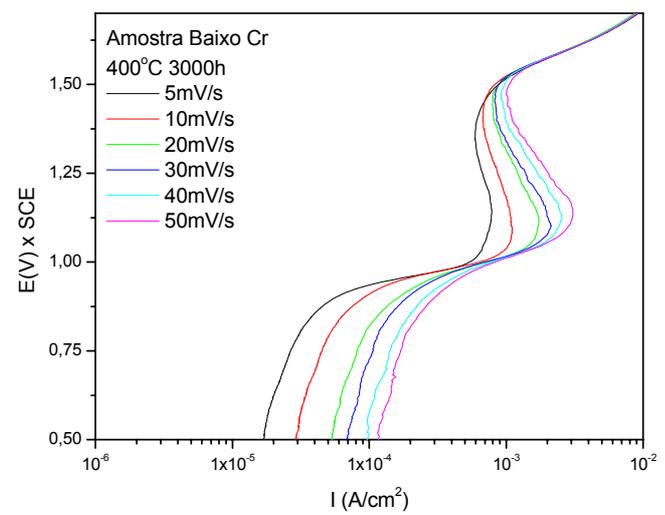
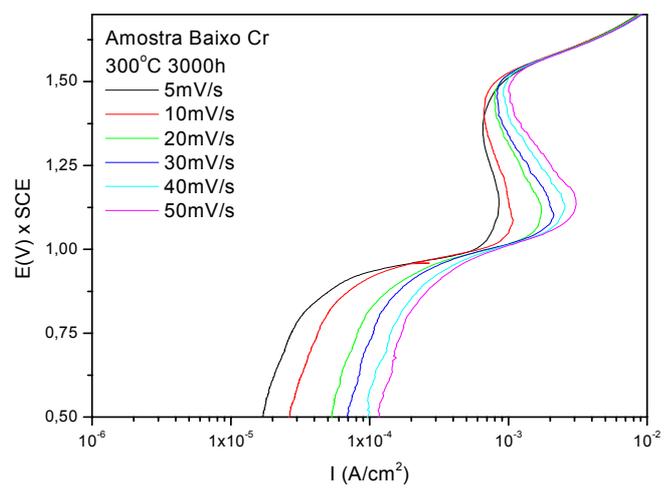
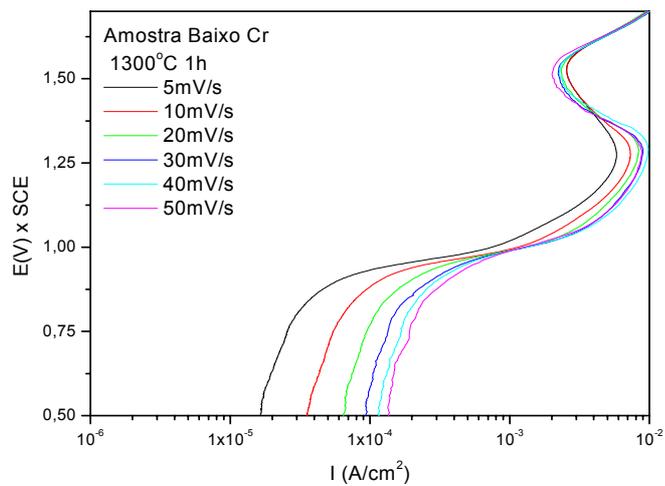
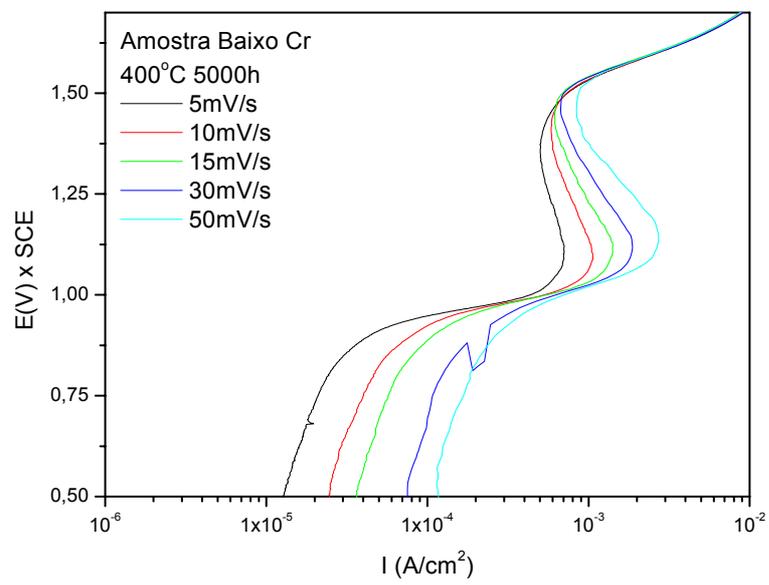
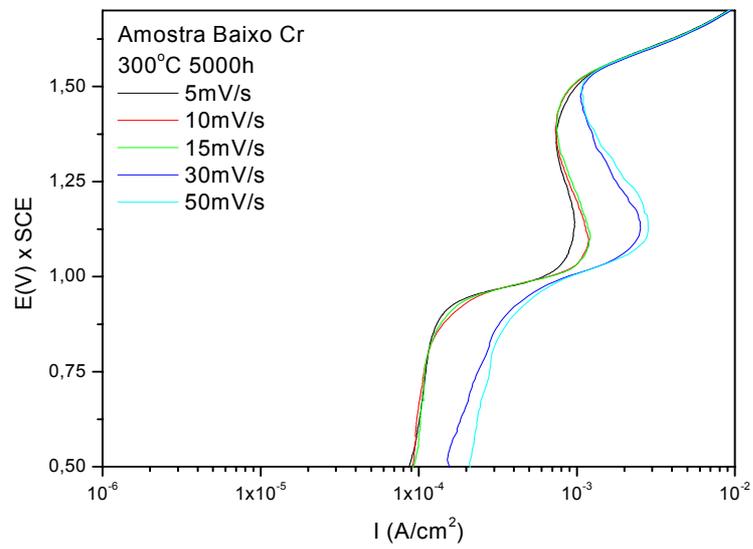


Figura 4.28 – Seqüências das curvas de polarização anódica para amostra com alto teor de Cr em diferentes velocidades de varreduras na região de passivação secundária; solução: H_2SO_4 0.1M; CE=platina; ER=SC





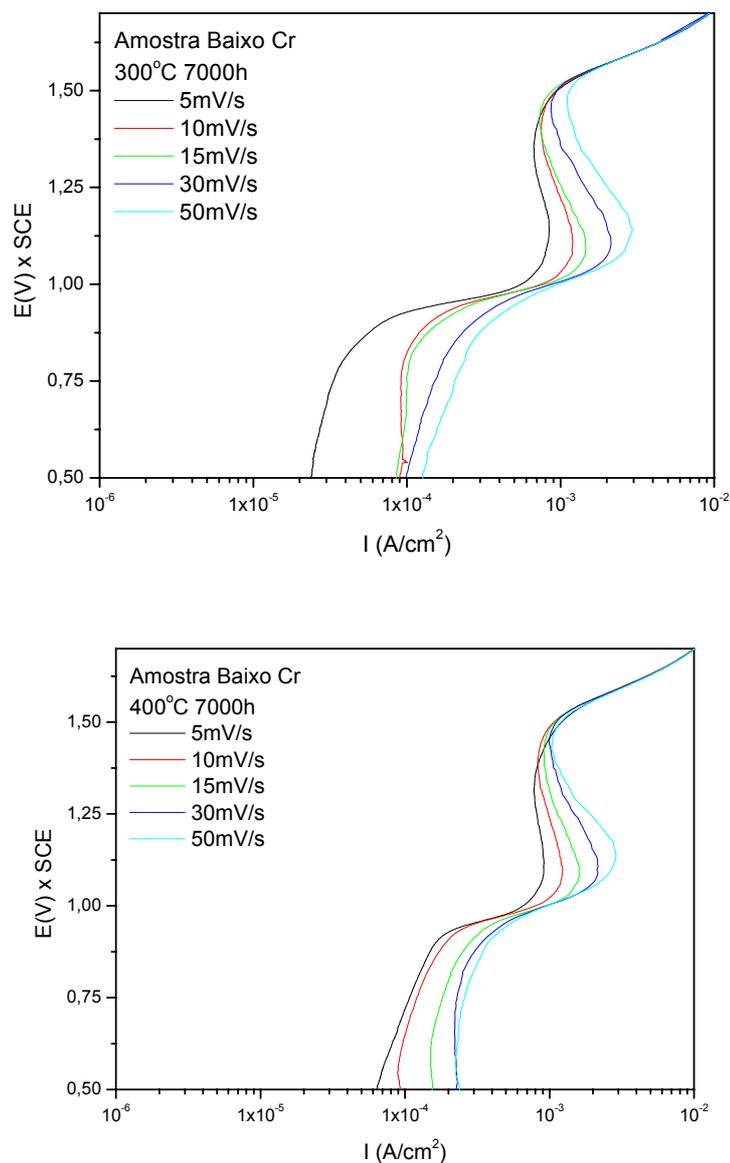
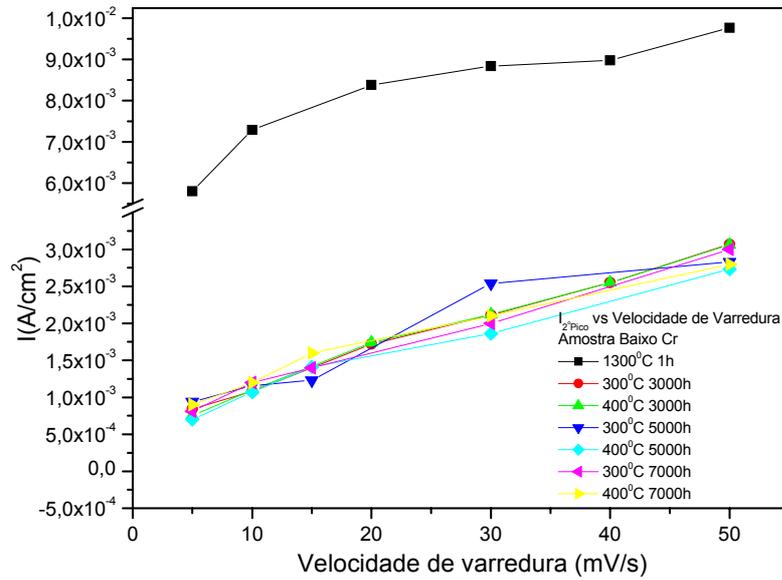
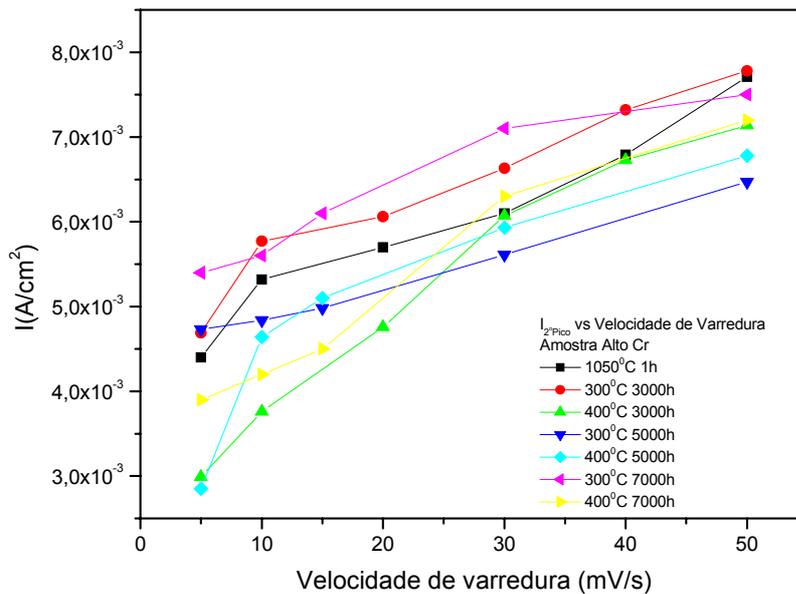


Figura 4.29 – Seqüências das curvas de polarização anódica para amostra com baixo teor de Cr em diferentes velocidades na região de passivação secundária: solução: H₂SO₄ 0.1M; CE=platina; ER=SCE.

As Figuras 30 (a) e (b) mostram as densidades de corrente de pico em função da velocidade de varredura para ambas as amostras.



(a)



(b)

Figura 4.30 - Densidade de corrente crítica de pico em função da velocidade de varredura para altos potenciais: (a) liga com baixo Cr; (b) liga com alto Cr.

Observa-se uma tendência não linear para ambas as amostras, diferentemente das curvas a baixos potenciais, que se caracterizou pela

linearidade, o que leva a crer que há um comportamento diferenciado em relação ao comportamento de formação do filme a potenciais na região ativo passivo.

4.5 Análise de nanodureza das fases e das ligas.

Como exposto anteriormente, o intuito de realizar ensaios de nanodureza foi o de identificar indiretamente em que fase da microestrutura (austenita ou ferrita) ocorre às precipitações que provocam o endurecimento, e o aumento da dureza global das ligas.

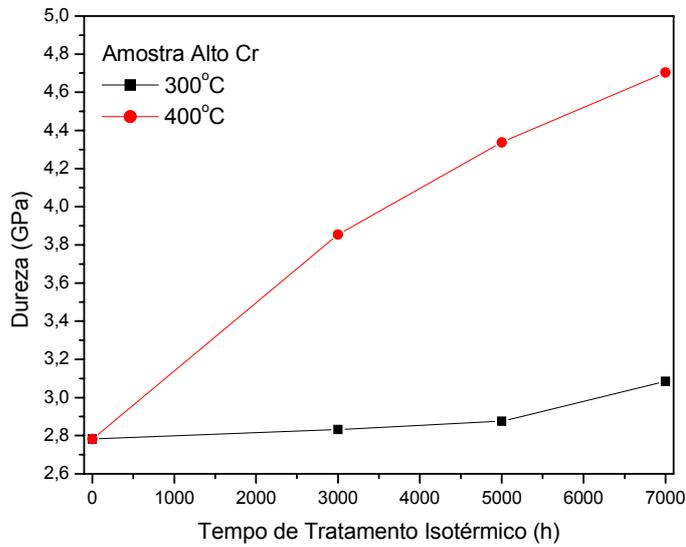
Diz-se dureza global uma vez que o resultado obtido é uma média dos resultados de dureza obtidos para a ferrita e para a austenita. A dureza global, no entanto, reflete a dureza do material como as durezas obtidas convencionalmente com indentadores Vickers ou Rockwell C.

A Figura 4.31 mostra a variação de dureza global da liga em função da temperatura e do tempo de tratamento isotérmico de envelhecimento, observando que para a amostra com alto teor de Cr, Figura 4.31 (a), tanto a 300°C como a 400°C esta propriedade de dureza cresce continuamente.

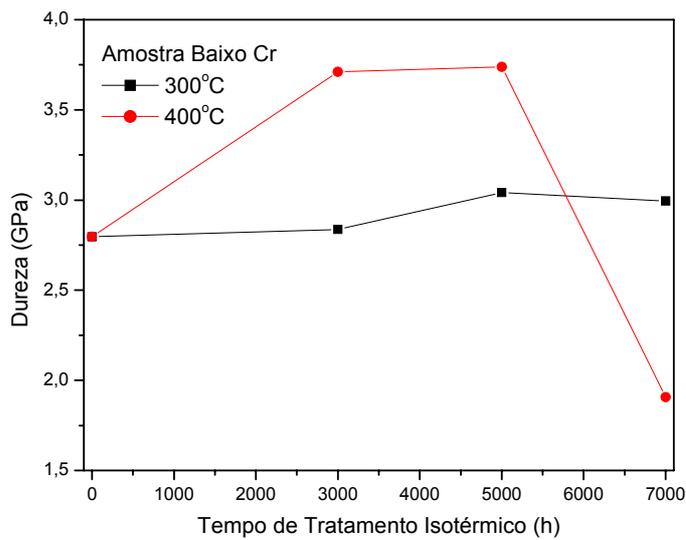
Observa-se que em todas as condições analisadas, a dureza para as amostras envelhecidas a 300°C é menor que das amostras envelhecidas a 400°C.

No caso da amostra com baixo teor de Cr, Figura 4.31 (b), tanto a 300°C como a 400°C esta propriedade cresce continuamente e com menos acentuação até o tempo de 5000h, também se mostrando maiores para as amostras envelhecidas a 400°C, do que a 300°C. Verifica-se que após 5000h, há uma queda mais intensa para a condição de tratamento a 400°C.

Nota-se que a dureza da amostra com alto Cr cresce continuamente com o tempo de tratamento e que a dureza da amostra tratada a 300°C é menor que a dureza da amostra tratada a 400°C, mostrando que existe uma cinética de precipitação maior a 400°C do que a 300°C.



(a)



(b)

Figura 4.31 - Dureza Global para amostras com: (a) alto Cr e (b) baixo Cr.

Isto sugere que a precipitação de fases, que é um processo termicamente ativado, depende do tempo e da temperatura.

Com isso, os processos que acontecem para as amostras com baixo Cr apresentam comportamento diferenciado com relação às amostras com alto Cr.

Verifica-se que as durezas das amostras tratadas a 300°C, crescem continuamente a quaisquer dos tempos analisados, entretanto, na amostra

tratada a 400°C observa-se um crescimento da dureza até tempos de cerca de 5000h e decréscimo na dureza global a partir deste tempo até 7000h. Isto sugere que as transformações metalúrgicas nesta amostra estejam se processando de maneira mais rápida que em outras amostras.

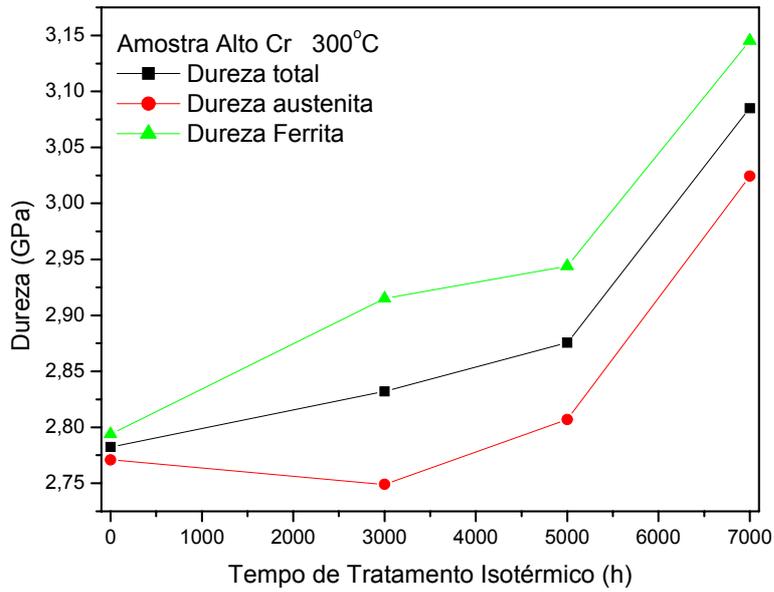
Aparentemente a amostra com baixo Cr tratada a 400°C tem cinética de precipitação mais acelerada, seguida da amostra com alto Cr tratada a 400°C, pela amostra com baixo Cr tratada a 300°C e por fim a pela amostra com alto Cr tratada a 300°C.

As transformações metalúrgicas que foram mencionadas estão relacionadas a fases ricas em Cr que precipitam em temperaturas ao redor de 300°C e 400°C. Estas fases, ricas em Cr, são tanto a α' proveniente de decomposição spinodal, como a fase G. Após a precipitação destas fases pode ocorrer coalescimento e recuperação dos teores de Cr em regiões adjacentes a precipitados e crescimento destes precipitados. Estas transformações metalúrgicas serão abordadas novamente no tópico de discussão de resultados.

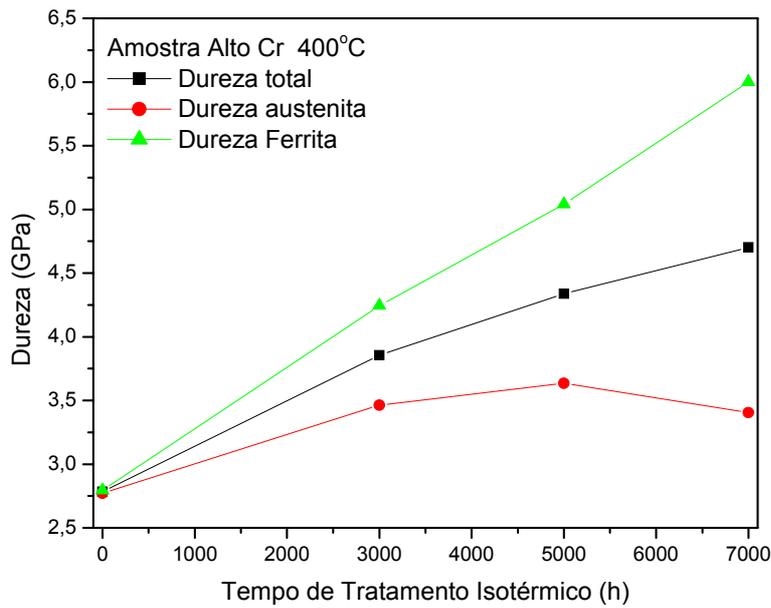
Estas variações na dureza podem ser explicadas em função da baixa difusividade que um elemento grande como o Cr apresenta. Quanto mais Cr, mais facilitada deve ser a decomposição spinodal e cristalização. Entretanto, os processos de coalescimento e crescimento, envolvidos na cinética dessas fases, devem ser mais lentos, uma vez que mais Cr deve se difundir conjuntamente com a precipitação. Já nos aços com baixo Cr, apesar de terem a decomposição e cristalização um pouco menos favorecida, estes fenômenos devem ser processar quase na mesma velocidade que os ocorridos nos aços com alto Cr, devido à natureza da transformação.

Contudo os processos de coalescimento e crescimento devem terminar antes, visto que a quantidade de Cr disponível é menor.

Nas Figuras 4.32 e 4.33 são registradas as durezas relativas de cada fase, austenítica e ferrítica para os aços com alto Cr e baixo Cr, e as respectivas durezas globais da liga separadamente.

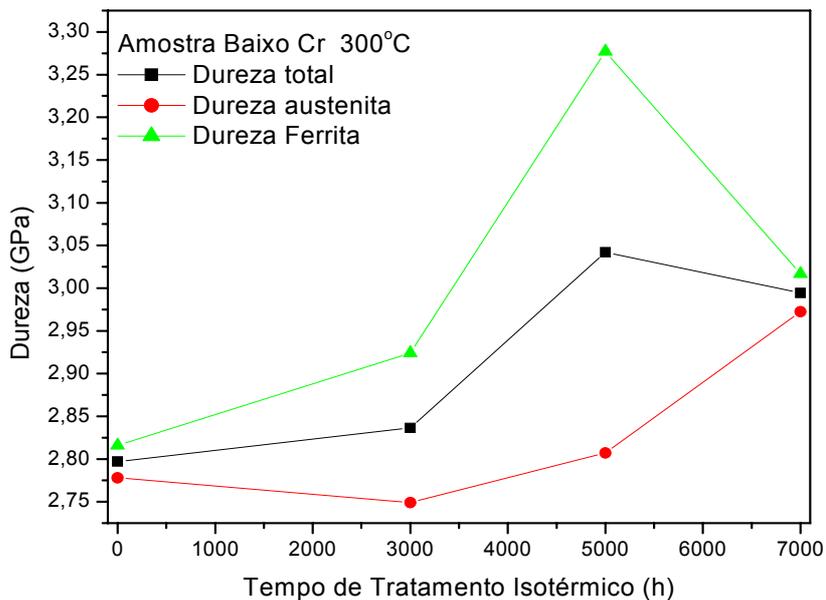


(a)

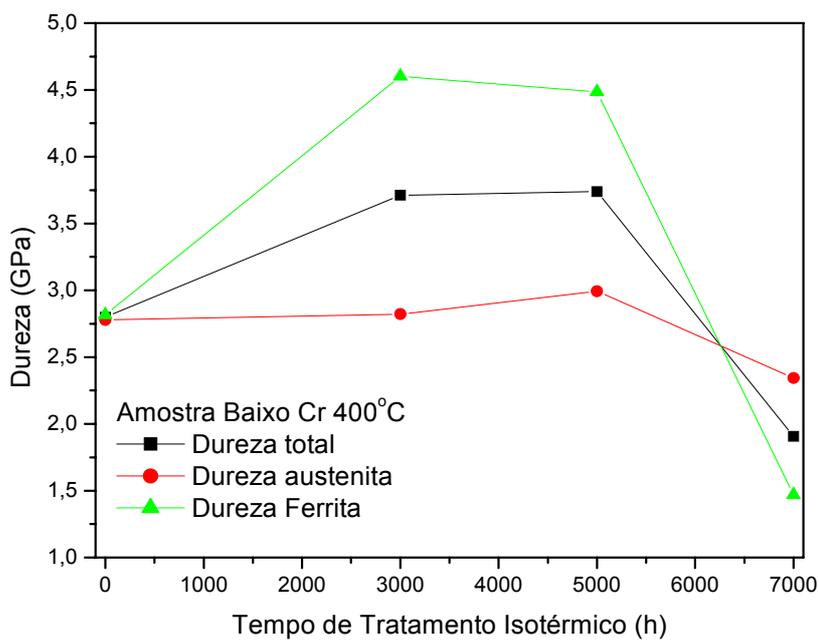


(b)

Figura 4.32 - Dureza Global e as contribuições da austenita e da ferrita para amostras com alto Cr: (a) tratada a 300°C; (b) tratada a 400°C.



(a)



(b)

Figura 4.33 - Dureza Global e as contribuições da austenita e da ferrita para amostras com baixo Cr: (a) tratada a 300°C; (b) tratada a 400°C.

Observa-se que a ferrita é a responsável principal pelo aumento da dureza global de todas as amostras analisadas, uma vez que, a exceção das amostras com baixo Cr tratadas a 300°C por 7000h, como mostra a Figura 4.33(a) que tem dureza global diminuída, até pela própria diminuição da dureza da fase ferrítica. Esta dureza da ferrita diminui devido ao coalescimento dos precipitados.

Pode-se dividir os fenômenos de precipitação e nucleação observados em quatro etapas: decomposição spinodal; cristalização; coalescimento e crescimento. Na primeira etapa não é esperada alteração nas propriedades de resistência mecânica do material, uma vez que a decomposição implica num rearranjo atômico que apenas enriquece localmente em Cr a matriz, sem perder coerência com a mesma. Assim, as linhas de discordância, que em última análise serão as principais afetadas pelos fenômenos descritos, durante suas movimentações não terão seus processos alterados. Quando houver cristalização nas regiões onde houver decomposição spinodal deverá se ter um aumento da dureza em função principalmente da diminuição do livre caminho médio para movimentação das linhas de discordância, em função da presença de precipitados pequenos como as fases α' e G. O passo seguinte, o coalescimento das partículas deve resultar em uma diminuição da dureza, uma vez que aumentou o livre caminho médio para movimentação das discordâncias. O crescimento destas partículas, e a concorrência de outros fenômenos de precipitação de outras fases ricas em Cr podem resultar em novo aumento de dureza. Todos estes processos são termicamente ativados e dependem também da composição geral da liga.

4.6 Análise do filme passivo por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)

A Tabela 4.7 mostra os valores relativos obtidos para o teor de Fe sob a forma de óxido ($\text{Fe}_{\text{oxidado}}$), encontrados no filme formado nas amostras com alto teor de Cr, nas três condições específicas: solubilizada, tratada por 5000h a 300°C e tratada por 7000h a 300°C.

Tabela 4.7 – Relação da porcentagem de massa de $Fe_{oxidado} / (Cr_{oxidado} + Fe_{oxidado})$ para amostras com alto Cr

Amostra alto Cr	Relação $Fe_{oxidado} / (Cr_{oxidado} + Fe_{oxidado})$
Solubilizada (1050°C 1h)	0,51
T.T. a 300°C por 5000h	0,62
T.T. a 300°C por 7000h	0,46

Na Tabela 4.8, mostra os valores relativos obtidos para o teor de Cr sob a forma de óxido ($Cr_{oxidado}$), encontrados no filme das amostras com alto teor de Cr, também em três situações específicas: solubilizada, tratada por 5000h a 300°C e tratada por 7000h a 300°C. Nota-se que os únicos óxidos encontrados e definidos pelo espectro foram os óxidos de Cr e Fe.

Tabela 4.8 - Relação da porcentagem de massa de $Cr_{oxidado} / (Cr_{oxidado} + Fe_{oxidado})$ para amostras com alto Cr

Amostra alto Cr	Relação $Cr_{oxidado} / (Cr_{oxidado} + Fe_{oxidado})$
Solubilizada (1050°C 1h)	0,48
T.T. a 300°C por 5000h	0,37
T.T. a 300°C por 7000h	0,56

Baseado nos dados das tabelas 4.7 e 4.8, elaborou-se o gráfico da Figura 4.34, que mostra a porcentagem de massa de cromo e ferro oxidados, presentes no filme óxido, em função do tratamento de solubilização e envelhecimentos a 300°C por 5000h e 7000h respectivamente.

Sabemos que durante o crescimento anódico do filme, há a dissolução do metal em íons Fe^{3+} e Cr^{3+} que representam uma transferência de massa, com subsequente perda de massa.

Entretanto, nesta transferência de massa, os íons metálicos sob a forma de Fe^{3+} e Cr^{3+} são incorporados pelo filme e dissolvidos em solução, mudando assim a fração molar desses elementos no filme, onde o ferro oxidado cresce e o cromo oxidado decresce.

O que realmente se observa na Figura 4.34 é exatamente isso, ou seja, enquanto o ferro oxidado (Fe^{3+}) cresce no filme, o cromo oxidado (Cr^{3+}) decresce, relação esta que acontece até o tempo de 5000h; a partir desse tempo e até 7000h, o ferro oxidado passa a decrescer e o cromo oxidado crescer, devido aos precipitados nucleados na ferrita.

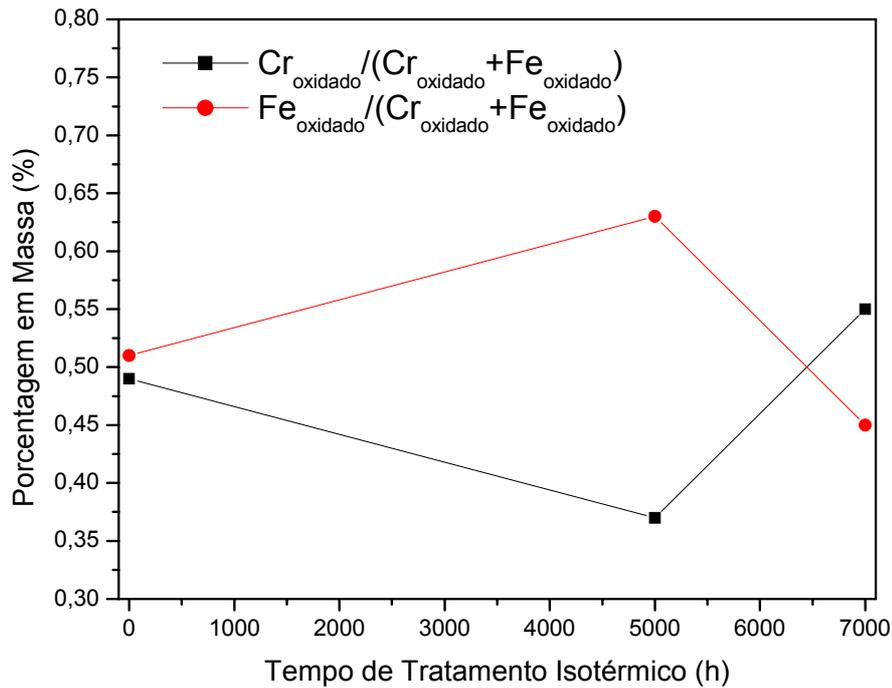


Figura 4.34 - Relação de porcentagem de massa de $\text{Cr}_{\text{oxidado}} / (\text{Cr}_{\text{oxidado}} + \text{Fe}_{\text{oxidado}})$ e $\text{Fe}_{\text{oxidado}} / (\text{Cr}_{\text{oxidado}} + \text{Fe}_{\text{oxidado}})$ do filme óxido da amostra com alto Cr, na condição de solubilizada, envelhecida a 300°C por 5000 h e 7000h.

4.7 Análise de decaimento de corrente em função do tempo ($i \times t$)

As Figuras 4.35 a 4.38 mostram as curvas de decaimento de corrente por tempo para as amostras com alto Cr e baixo Cr, nos potenciais de pico de corrente ativo-passivo, potencial de passivação, potencial de pico de passivação secundária e potencial de passivação secundária.

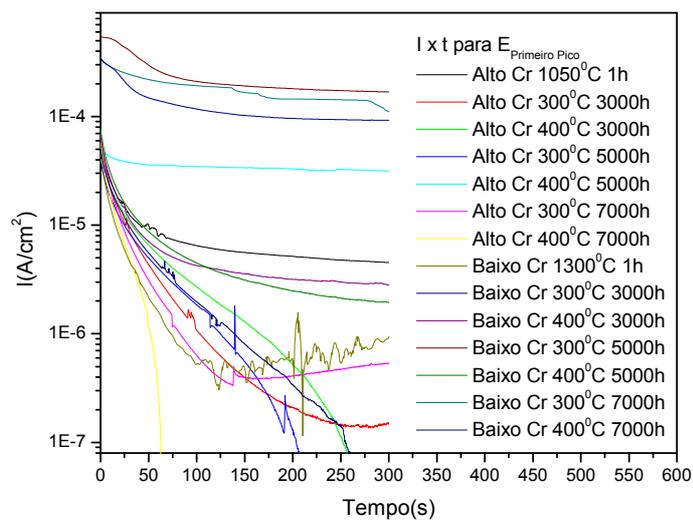


Figura 4.35- Ixt para amostras com alto Cr e baixo Cr no pico de transição ativo passivo. Solução: H_2SO_4 0.1M; CE=platina; ER=SCE.

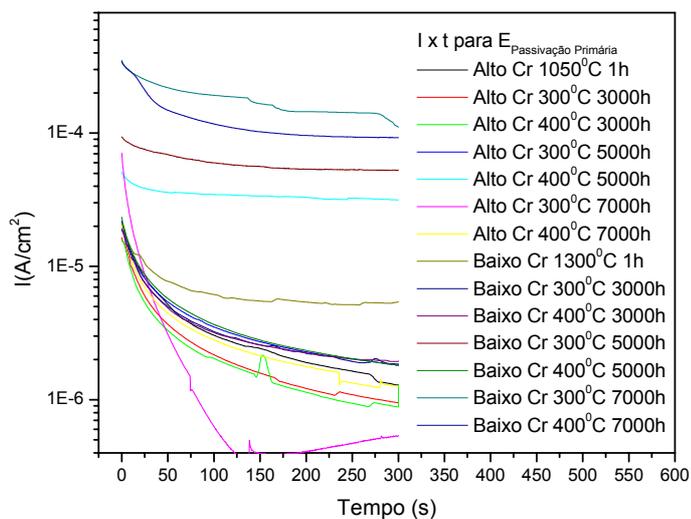


Figura 4.36 - Ixt para amostras com alto Cr e baixo Cr no meio da região de passivação ($\sim 450\text{mV}$). Solução: H_2SO_4 0.1M; CE=platina; ER=SCE.

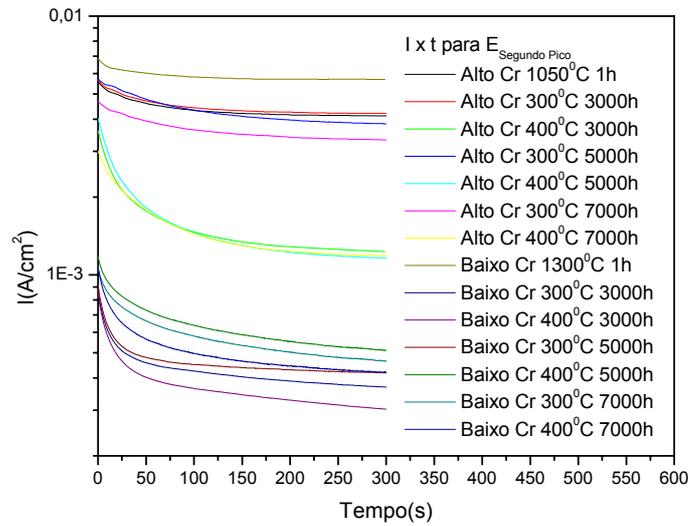


Figura 4.37 - $I \times t$ para amostras com alto Cr e baixo Cr no pico de passivação secundária. Solução: H_2SO_4 0.1M; CE=platina; ER=SCE.

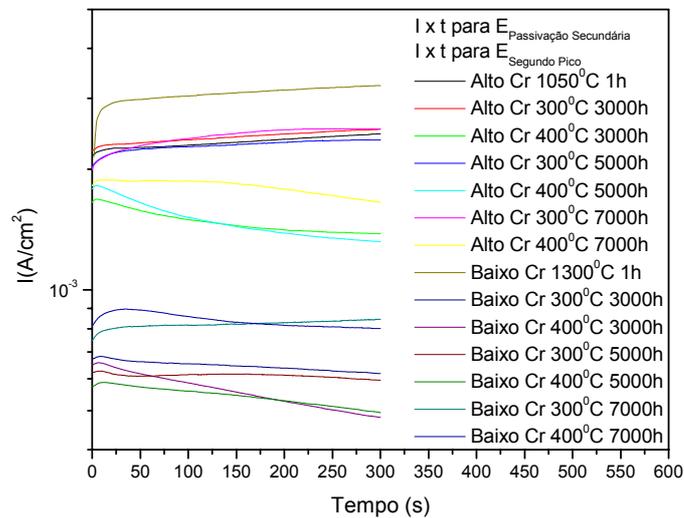


Figura 4.38 - $I \times t$ para amostras com alto Cr e baixo Cr na região de passivação secundária. Solução: H_2SO_4 0.1M; CE=platina; ER=SCE.

Observa-se que para os potenciais de pico de transição ativo passivo, o de passivação e o de pico de passivação secundária a corrente decai com o

tempo de envelhecimento nos potenciais. Isto é indício da formação de um filme. No caso de aços inoxidáveis a presença de um filme passivo resulta na redução da corrente de passivação a níveis da ordem de 10^{-5}A/cm^2 .

No potencial de passivação secundária, algumas das amostras apresentam queda na corrente de passivação com o tempo, outras apresentam um certo aumento.

Como neste potencial há uma concorrência entre os fenômenos de passivação, transpassivação e evolução de oxigênio, uma análise isolada mais aprofundada e criteriosa deva ser efetuada.

Entretanto, na região de primeiro pico e na região de passivação primária, as curvas de decaimento de corrente em função do tempo em patamar potencioestático melhor explicam o comportamento do filme passivo.

As Figuras 4.39 e 4.40, mostram as densidades de corrente estacionárias obtidas após cerca de 250 segundos de aplicação potencioestática dos potenciais para transição ativo passivo e de um potencial dentro da região de passivação (450mV), respectivamente.

Observa-se nas Figuras 4.39 e 4.40, similarmente ao dados apresentados pelas Figuras 4.15 e 4.16, que as densidades de corrente de pico de transição ativo passivo da amostra contendo alto Cr e baixo Cr diferem pelo menos em uma ordem de grandeza, ou seja, a amostra contendo alto Cr passiva-se mais facilmente em comparação à amostra contendo baixo Cr.

Nota-se também que a amostra contendo alto Cr apresenta variações mais sutis na densidade de corrente de transição ativo passivo quando comparada à amostra contendo baixo Cr.

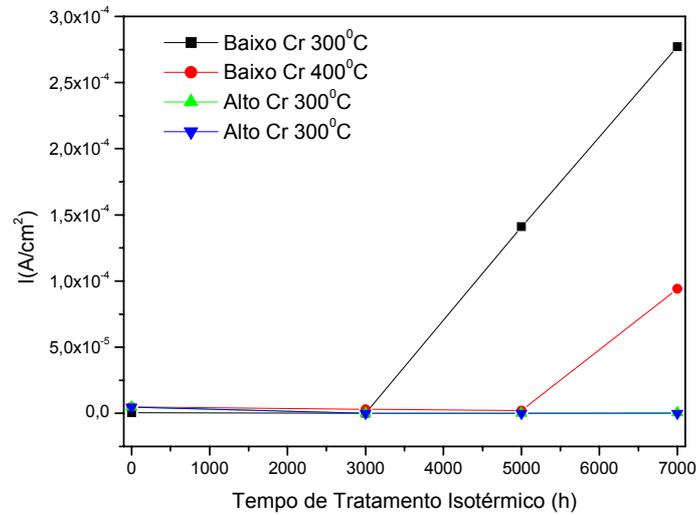


Figura 4.39 – Densidade de corrente crítica de transição ativo-passivo após decaimento de corrente em função do tempo e temperatura de tratamento isotérmico para amostras com alto Cr e baixo Cr. Solução: H_2SO_4 0.1M; CE=platina; ER=SCE.

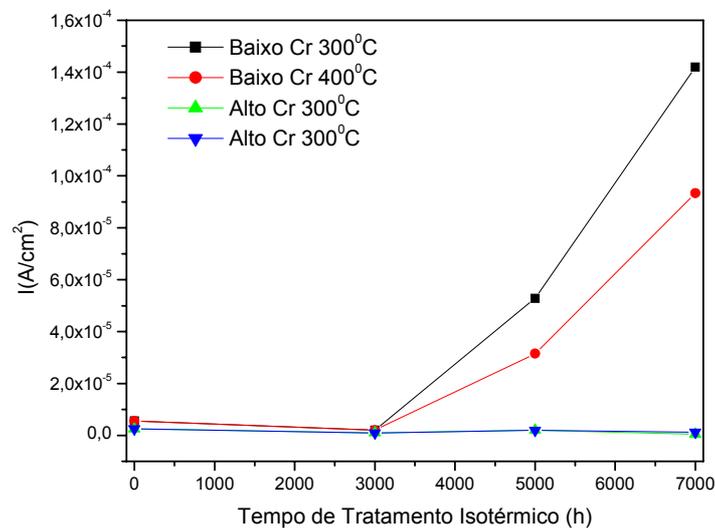


Figura 4.40 – Densidade de corrente de passivação primária após decaimento de corrente em função do tempo e temperatura de tratamento isotérmico para amostras com alto Cr e baixo Cr. Solução: H_2SO_4 0.1M; CE=platina; ER=SCE.

4.8 Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As Figuras de 4.41 a 4.48 mostram as estruturas obtidas via microscopia eletrônica de transmissão (TEM), para as amostras envelhecidas a 300°C e 400°C por 3000h e 7000h. Deve-se atentar que as análises se restringiram as amostras tratadas aos tempos de envelhecimentos de 3000 e 7000h na temperatura de 400°C, no sentido de detectar as alterações metalúrgicas, ou seja, que fases precipitam em função destes envelhecimentos.

Observa-se para a amostra contendo baixo cromo que somente um tipo de precipitado rico em Cr pode ser observado, enquanto que para a amostra contendo alto teor de cromo dois tipos de precipitados ricos em Cr foram observados.

Sabe-se da literatura que as transformações metalúrgicas passíveis de ocorrer nesta temperatura (400°C) são decomposição spinodal, seguida de cristalização da fase α' e precipitação de fase G. A quantidade e os tamanhos dos precipitados formados na amostra contendo baixo teor em Cr mostra que predominantemente a fase maior G precipitou. Na amostra com alto teor de Cr, além de G a fase α' também precipitou, sendo possível identificar ambas facilmente em campo escuro.

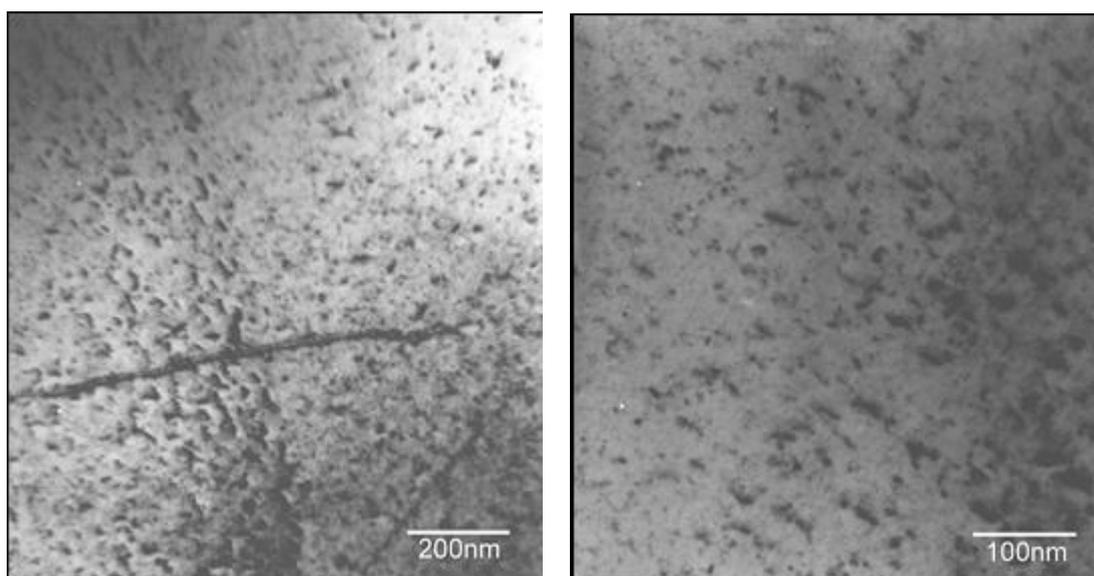


Figura 4.41 - Micrografias via TEM para a amostra contendo baixo cromo, tratada durante 3000h a 400°C, campo claro.

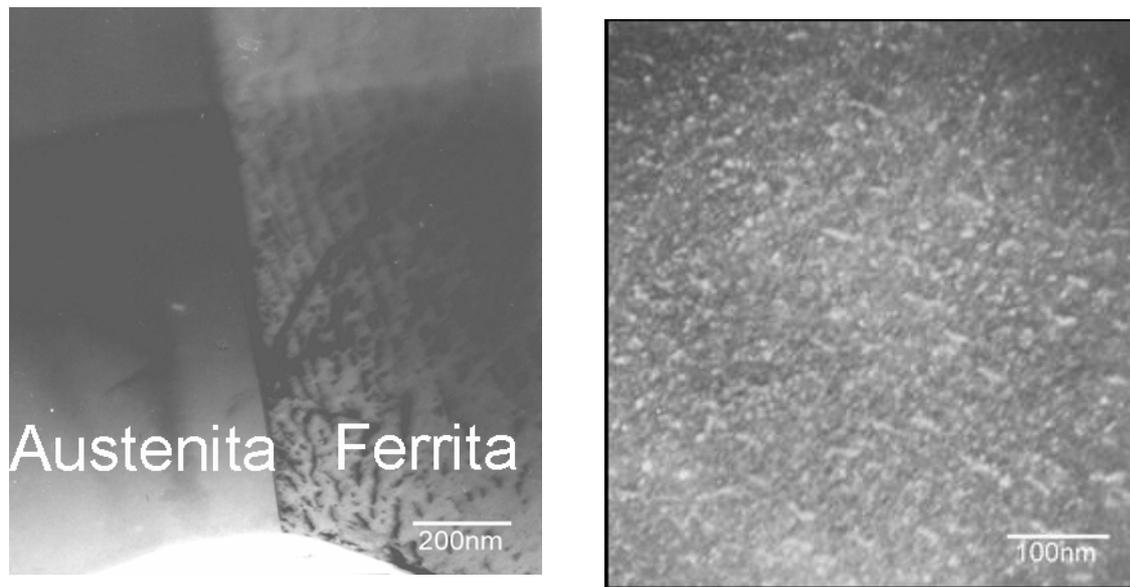


Figura 4.42 - Micrografias via TEM para a amostra contendo baixo cromo, tratada durante 3000h a 400°C, campo claro (esquerda) e campo escuro (direita).

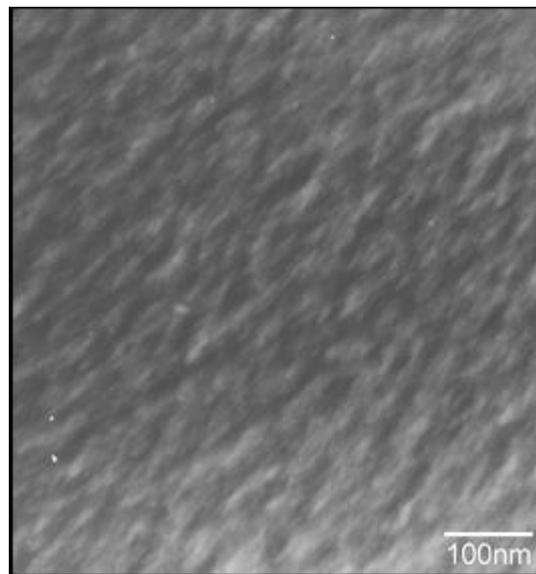


Figura 4.43 - Micrografias via TEM para a amostra contendo baixo cromo, tratada durante 7000h a 400°C, campo claro.

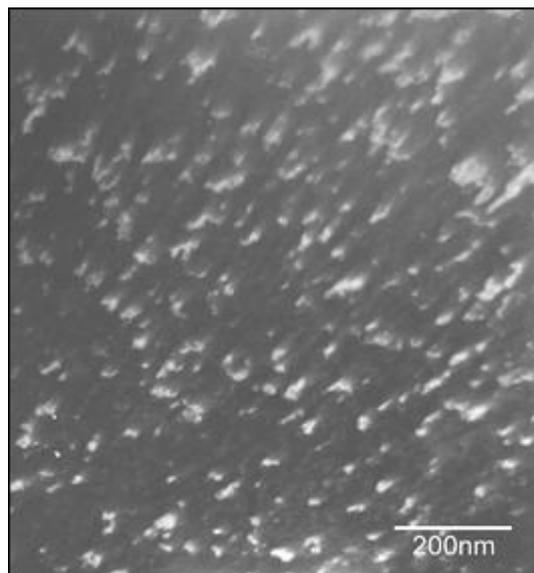


Figura 4.44 - Micrografias via TEM para a amostra contendo baixo cromo, tratada durante 7000h a 400°C, campo escuro.

Também visualizou-se que os precipitados, de apenas um tipo, expostos em campo escuro conforme Figura 4.44, para a amostra de baixo Cr, mostram uma certa coalescência em comparação com os precipitados da Figura 4.41.

Na Figura 4.42(esquerda), pode-se verificar que as precipitações ocorrem principalmente na fase ferrítica.

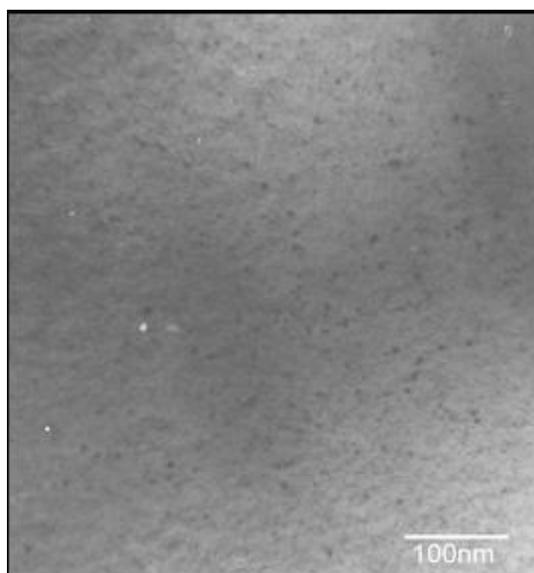


Figura 4.45 - Micrografias via TEM para amostra contendo alto cromo, tratada durante 3000h a 400°C, campo claro.

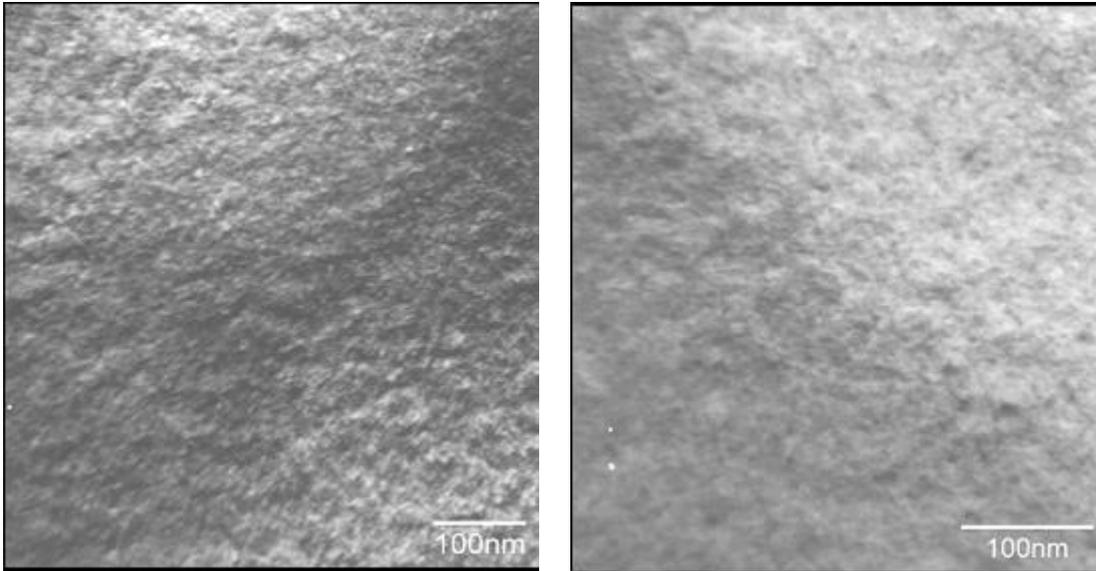


Figura 4.46 - Micrografias via TEM para amostra contendo alto cromo, tratada durante 3000h a 400°C, campo escuro.

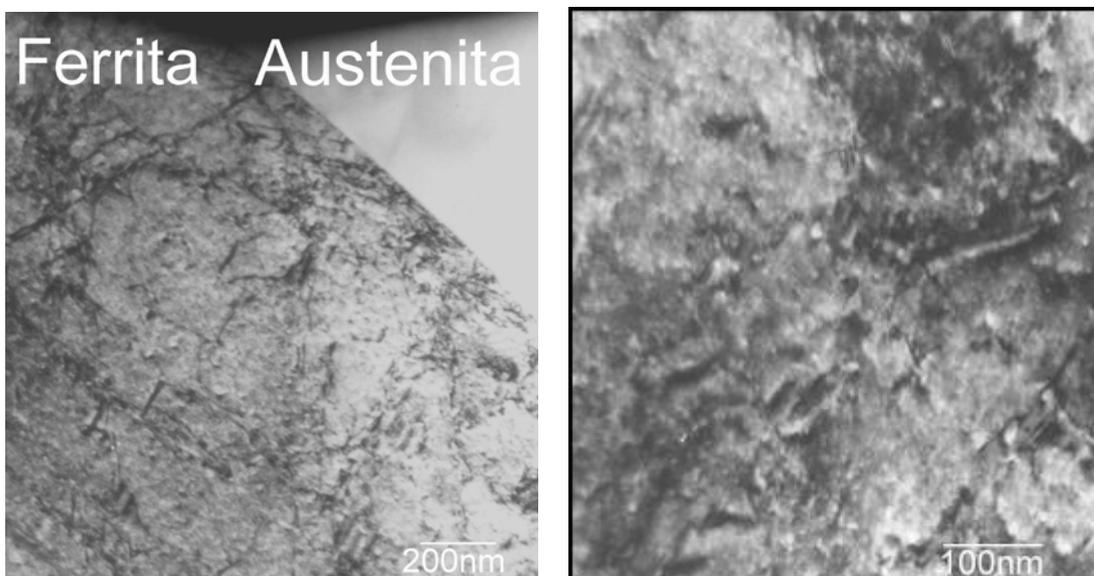


Figura 4.47- Micrografias via TEM para amostra contendo alto cromo, tratada durante 7000h a 400°C, campo claro.

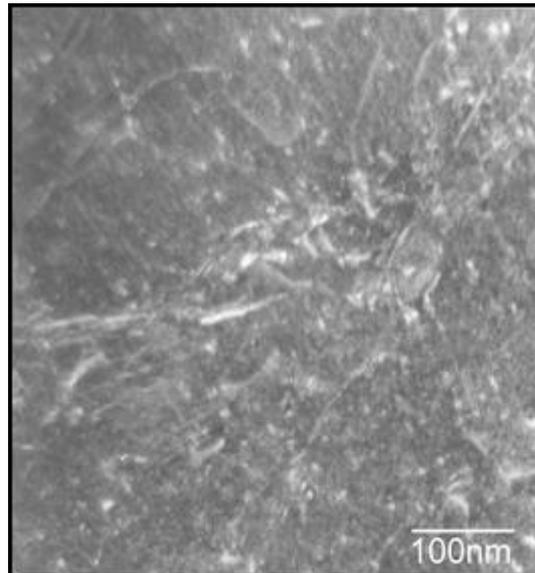


Figura 4.48 - Micrografias via TEM para amostra contendo alto cromo, tratada durante 7000h a 400°C, campo escuro.

Nas Figuras de 4.45 a 4.48 observa-se o aparecimento de dois tipos de fases ricas em cromo, que precipitam preferencialmente na ferrita.

Esta identificação foi possível devido a difração em pontos específicos em campo claro, de um anel para a amostra com baixo Cr e dois anéis para a amostra de alto Cr. Observa-se que após 3000h de tratamento de envelhecimento as fases já podem ser facilmente visualizadas e a 7000h observa-se um coalescimento das mesmas.

Observa-se também que a distribuição dos pequenos precipitados (mais finos) na matriz ferrítica acontece randomicamente, enquanto que os precipitados maiores se associam a discordâncias.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Análise microestrutural, MET e dureza

A variação das propriedades mecânicas e da estrutura, em aços inoxidáveis duplex, envelhecidos a baixas temperaturas por longos tempos, é um tema de grande importância e, por isso, recebe grande atenção por parte dos pesquisadores. Não é o que ocorre, entretanto, com a variação da resistência à corrosão provocada pelo envelhecimento.

A literatura é muito farta em apreciar as razões pelas quais existe uma variabilidade na resposta ao envelhecimento para diferentes tipos de aços inoxidáveis. É certo que a concentração de alguns elementos pode não só afetar a taxa da reação spinodal, como pode levar a ocorrência de outros processos de precipitação.

Existem evidências que pode haver um efeito de sinergismo entre essas reações. Altas concentrações de carbono e molibdênio induzem, nos aços, uma maior susceptibilidade à formação de fases adicionais que podem afetar as propriedades mecânicas diretamente ou afetar a reação spinodal devido a mudanças na composição da matriz.

Em aços fundidos e envelhecidos a 300°C, PUMPHREY & AKHURST [17] sugerem que a única variação possível é a reação spinodal para formar α e α' e, possivelmente, uma certa quantidade de fase G precipitada nas discordâncias.

Desde que G é uma fase muito fina e encontra-se distribuída heterogeneamente na microestrutura, não influencia a reação spinodal e existem dúvidas se possui qualquer efeito independente de fragilização.

Parece haver uma certa concordância em considerar que os processos que ocorrem são os seguintes: formação de fase G homogênea na ferrita; precipitação de carbeto e crescimento α e α' .

Verifica-se, então, tratar-se de um fenômeno complexo que ainda é assunto de maiores investigações.

Neste trabalho, utilizou-se de amostras identificadas como alto e baixo cromo, como relatado anteriormente, que por sua vez foram solubilizadas nas temperaturas de 1050°C e 1300°C respectivamente.

O intuito de utilizar essas temperaturas distintas era obter microestruturas com a mesma relação α/γ para ambos os aços, uma vez que essa relação depende da composição química e da temperatura de solubilização.

As Figuras 4.1(a) e 4.4(a) mostram que após a laminação a quente as microestruturas dos aços são bem distintas e dependentes da composição química.

A microestrutura é alterada com a solubilização de acordo como está indicado nas Figuras 4.1(b) e 4.4(b); observa-se uma estrutura duplex típica exibindo uma fina e alongada fase ferrítica e grãos de austenita, com uma relação α/γ aproximadamente igual a 50:50 em % para o aço alto cromo e de 57:43 em % para o aço baixo cromo, que são microestruturas estáveis na temperatura de solubilização.

Durante os tratamentos térmicos de envelhecimento em baixas temperaturas (300°C e 400°C) e longos tempos (3000h, 5000h e 7000h), a microestrutura deve evoluir para a microestrutura de equilíbrio na temperatura correspondente.

Nessas temperaturas a mobilidade térmica é suficiente para promover, tanto a decomposição spinodal como a precipitação de várias fases complexas de intermetálicos (G, χ , R, π) nos contornos de grão e deslocamentos ou mesmo no interior da fase ferrítica.

Estes fenômenos ocorrem com maior frequência na ferrita, de tal forma que a fase austenítica pode ser considerável estável, a menos da variação volumétrica de α e γ .

Entretanto, não se descarta a possibilidade de alguma precipitação ocorra na fase austenítica.

A Figura 4.2(a), (b) e (c) indicam as microestruturas das amostras com alto cromo depois de envelhecidas por diferentes tempos a 300°C. Verifica-se que o envelhecimento não altera de forma significativa a microestrutura,

apenas na Figura 4.2(c) (amostra envelhecida a 300°C por 7000h) que apresenta uma morfologia menos alongada da austenita.

A Tabela 4.1 resume de que forma a relação α/γ evolui com o tratamento isotérmico e a Figura 4.7 (a) mostra o efeito do tempo de tratamento isotérmico nesta relação. Como se observa, os tratamentos isotérmicos modificam a relação a ferrita/austenita (α/γ) com um aumento da quantidade relativa de fase ferrítica e uma diminuição da quantidade relativa de fase austenítica.

Assim, após 7000h a microestrutura de equilíbrio corresponde a 58% de ferrita e 42% de austenita. A microestrutura da amostra com alto Cr envelhecida a 400°C evolui de forma semelhante e apresenta, após 7000h de envelhecimento uma microestrutura de 61% de ferrita e 39% de austenita.

Portanto, dentro dos limites de erro do cálculo das porcentagens de fase, considera-se que as microestruturas adquirem uma estabilidade após 7000h de envelhecimento a 300°C ou 400°C, com uma relação α/γ da ordem de 60:40 em %.

A Figura 4.4 indica uma alteração considerável na relação α/γ da amostra de baixo Cr solubilizada, para a amostra laminada à quente, com um grande aumento da porcentagem relativa de ferrita.

A Tabela 4.2 resume de que forma a relação α/γ evolui com o tratamento isotérmico e a Figura 4.7 (b) mostra o efeito do tempo de tratamento isotérmico nesta relação. Para ambas as temperaturas, existem uma tendência de diminuição da quantidade relativa de fase ferrítica que é muito mais acentuada para o envelhecimento a 400°C.

De qualquer forma, para o aço baixo Cr, os dados sugerem que um envelhecimento durante 7000h, a 300°C ou 400°C, não é suficiente para obter uma microestrutura estável proveniente da microestrutura da amostra solubilizada a 1300°C.

De acordo com as Figuras 4.39 a 4.42, observa-se pela microscopia de transmissão que para a amostra contendo baixo Cr uma única fase precipitada foi identificada. Constatou-se também que esta fase precipitou preferencialmente na ferrita, e que a austenita permaneceu isenta de precipitações.

Morfologicamente é possível atribuir estas precipitações à fase G, que são precipitados relativamente grandes e distribuídos ao longo de contornos de grão e discordâncias, pois segundo HERTZMAN et.al. [45] a longos tempos de envelhecimento a cinética de precipitação é lenta e tem como pólos de nucleação e crescimento dessas fases as linhas de discordâncias.

No caso da amostra contendo alto Cr, Figuras de 4.43 a 4.46, o MET constatou-se que duas fases precipitaram: a fase G, de tamanho similar à fase encontrada para a amostra com baixo Cr; e uma fase mais refinada distribuída homoganeamente pela matriz.

Esta fase pode ser relacionada morfologicamente à fase α' , proveniente da cristalização após decomposição spinodal.

Ambas as fases identificadas são extremamente finas se comparadas a precipitados convencionais de aços ferramenta, por exemplo. Justamente por serem finos, exercem influência determinante nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex.

Mais do que isto, por serem precipitados ricos em Cr, a fase G e a α' , pode se inferir que as regiões adjacentes a estes precipitados fiquem empobrecidas em Cr durante os estágios iniciais de precipitação.

Como observado nas Figuras 4.40 e 4.42 e Figuras 4.43 e 4.46, para as amostras com baixo Cr e alto Cr tratadas a 3000h e 7000h respectivamente, existe um coalescimento dos precipitados formados de 3000h a 7000h.

Isto sugere que nos estágios iniciais de precipitação destas fases ricas em Cr ocorra um empobrecimento no teor deste elemento das regiões circunvizinhas às fases. Para tempos maiores, além do coalescimento destas fases, um rearranjo químico no sentido de equalizar o teor de Cr das regiões adjacentes às fases também deve se processar.

Este empobrecimento seguido de uma recuperação em Cr das regiões adjacentes a precipitados implica em uma alteração na resistência à corrosão generalizada e à corrosão localizada.

Como foi observado que as precipitações ocorrem preferencialmente na ferrita, e em função do tamanho das partículas, alguma alteração de resistência

mecânica deve ser observada nesta fase e que não deve se manifestar na fase austenítica.

A precipitação de fases finas homoganeamente distribuídas pela matriz reduz o livre caminho médio para movimentação das discordâncias. Como as análises de dureza são realizadas já no regime plástico, o que envolve movimentação das linhas de discordância, qualquer alteração no livre caminho médio deve em principio ser refletida nos valores de dureza.

O que constatou (Figura 4.32) é que para a amostra com alto Cr a dureza global aumenta continuamente com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Entretanto, para a amostra contendo baixo Cr ocorre um aumento da dureza global até tempos da ordem de 5000h e redução da dureza para tempos entre 5000h e 7000h.

Para as amostras contendo baixo Cr, o aumento e a redução de dureza podem ser explicadas em função da diminuição do livre caminho médio para movimentação de linhas de discordância, devido a precipitações finas homoganeamente distribuídas pela matriz, e pelo coalescimento destas precipitações finas em tempos maiores, o que implica no aumento do livre caminho médio.

Para os aços com maior teor de Cr verifica-se um decréscimo na taxa de aumento da dureza para tempos superiores a 3000h, mas não uma redução característica na dureza.

Três fatores podem explicar este comportamento: ou os fenômenos de precipitação e coalescimento ainda não se processaram completamente, pela cinética mais lenta; e/ou a taxa de nucleação de fases ricas em Cr é tão mais alta (comparativamente ao aço com baixo Cr) que o coalescimento não implica em aumento considerável do livre caminho médio e a conseqüente redução da dureza; e/ou fenômenos de precipitação concorrentes (como fases χ , π) estejam se processando com o passar do tempo de tratamento.

O que se observa para ambas às amostras é que o aumento da dureza global das amostras tanto com alto Cr como com baixo Cr se deve a um aumento no valor de dureza da ferrita, uma vez que a dureza da austenita não

se altera significativamente, a exceção de tempos maiores (7000h) e para a temperatura de 300°C. Isto vem ao encontro dos fenômenos observados por MET, ou seja, a constatação de que as precipitações ocorrem preferencialmente na ferrita.

5.2 Análise do ponto de vista da corrosão generalizada e por pites.

Observa-se pelos dados apresentados que os tratamentos térmicos prolongados (3000h, 5000h e 7000h) em baixas temperaturas (300°C e 400°C) provocam precipitações, ou fenômenos termicamente ativados, e estes influenciam sobremaneira as propriedades de resistência à corrosão em meios ácidos e/ou cloretados, o crescimento de filmes passivos, e a resistência mecânica de aços inoxidáveis duplex (austeno-ferríticos) contendo diferentes teores de Cr.

Esta influência manifesta-se de forma diferenciada nos dois aços analisados (maior teor de Cr-22,5% e menor teor de Cr-17%). Isto se deve em função de os fenômenos presentes nestes aços durante os tratamentos térmicos serem cinéticos, ou seja, serem dependentes do tempo e da temperatura simultaneamente.

Sabe-se segundo DANOIX & AUGER [46], que o binário Fe-Cr apresenta decomposição spinodal no equilíbrio a partir de 400°C. Assim, fora do equilíbrio, em aços resfriados ao ar, ou em ambientes cuja taxa de resfriamento seja maior, esta decomposição é inibida e passa a ter um caráter cinético, ou seja, passa a depender não somente da temperatura como também do tempo.

Esta decomposição spinodal deve ser entendida como um enriquecimento local de soluto sem perder a coerência com a matriz. O fenômeno seguinte é a cristalização a partir dos núcleos formados pela decomposição spinodal. Estes núcleos cristalinos, e agora incoerentes com a matriz, podem coalescer, isto é, se agrupar, uma vez que esta é uma maneira de abaixar a energia do sistema. Uma vez coalescidos estes tendem a crescer.

As principais precipitações previstas para estes aços nas temperaturas avaliadas são α' e G, homofases ricas em Cr, como exposto anteriormente.

Contudo, é possível ainda que se processem fenômenos concorrentes de decomposição, cristalização, coalescimento e crescimento para estas duas fases. Outras fases como χ , ε , R e π também poderiam precipitar e complicar ainda mais a análise dos dados observados.

Mas como identificado morfológicamente pelas análises por MET, somente duas fases estão presentes, α' e G.

Algumas hipóteses podem ser levantadas com base no que se sabe da literatura e dos fenômenos observados neste trabalho. Primeiramente, os fenômenos de precipitação induzidos termicamente levam a um enriquecimento em soluto de áreas específicas.

Como as principais precipitações (α' e G) são ricas em Cr, espera-se que localmente as regiões adjacentes às precipitações sejam empobrecidas em Cr. Isto em primeira análise levaria a uma redução da resistência ao pite, por se tratar de um fenômeno localizado.

De fato as amostras tratadas termicamente tiveram em maior ou menor grau uma redução no potencial de pites observados a partir de ensaios potenciodinâmicos (Figuras 4.19 e 4.20), bem como aumento da perda de massa em meio contendo cloretos (Figuras 4.11 e 4.12).

Como, segundo a literatura as precipitações ocorrem principalmente na ferrita é de se esperar que os pites ocorram predominantemente nesta fase, sem excluir possibilidade de nucleação de pites na fase austenítica.

Foram apresentadas estruturas observadas ao microscópio óptico que mostram que os pites nucleiam-se preferencialmente na ferrita (Figuras 4.21 e 4.22). Como os fenômenos de precipitação citados incluem além do empobrecimento local em Cr, também o coalescimento das fases e a recuperação em Cr das regiões adjacentes a estas fases, seria provável uma recuperação da resistência à corrosão localizada em algum momento durante os tratamentos térmicos de envelhecimento.

De fato o que ocorre, tanto para os potenciais de pites como para a taxa de corrosão em meio contendo cloretos, é um aumento na resistência à corrosão localizada em tempos ao redor de 3000 e 5000h.

Como a decomposição spinodal é um fenômeno que se repete senoidalmente ao longo da matriz, uma vez que depende exclusivamente da composição da matriz e de energia térmica para se processar, também se espera que tal fenômeno ocorra por toda a ferrita de forma homogênea, e que, portanto, haja precipitação de fases ricas em Cr por toda a ferrita, sem excluir novamente as possíveis precipitações na fase austenítica.

A maior implicação disto do ponto de vista da corrosão generalizada é que a taxa de corrosão em meios que não contém cloretos deve crescer continuamente em função do empobrecimento em Cr da matriz como um todo.

Portanto, o que se observou pelos cálculos da taxa de corrosão (i_{corr}) pela extrapolação de Tafel foi justamente um aumento de um modo geral da taxa de corrosão generalizada em meio ácido, com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico para ambas as amostras (Figuras 4.23 e 4.24).

O fenômeno subsequente à cristalização a partir da decomposição espinodal é o de coalescimento. Durante este processo além das partículas de fases ricas em Cr se agruparem pode haver reordenamento de soluto, ou seja, re-homogenização da matriz com soluto, no caso principalmente Cr.

Do ponto de vista da corrosão, esta homogenização deve promover novo aumento da resistência à corrosão localizada e generalizada. E de fato é o que ocorre para amostras com alto teor de Cr, a partir de 5000h as taxas de corrosão em meio ácido e em meio contendo cloreto diminuem e os potenciais de pite aumentam.

Contudo, os potenciais de pite e a perda de massa em meio contendo cloreto aumentam em tempos diferenciados para diferentes temperaturas. O potencial de pite da amostra com alto Cr tratada a 400°C aumenta a partir de 3000h, enquanto que o mesmo só aumenta a partir de 5000h para 300°C, o que sugere cinéticas de precipitação diferenciadas.

No caso das amostras com baixo Cr, a homogenização do Cr provocada pelo coalescimento das partículas também se processa e resulta em uma redução da taxa de corrosão em meio ácido a partir de 5000h.

Entretanto, a redistribuição de Cr não é suficiente para equalizar o Cr a níveis em que a resistência à corrosão por pites seja restabelecida. Assim o potencial de pites diminui continuamente, bem como a perda de massa em meio cloretado aumenta continuamente. Isto se deve provavelmente ao menor teor de Cr disponível na liga.

5.3 Análise das densidades de corrente crítica de transição ativo-passivo e da formação de filmes passivos em baixos potenciais

Observou-se que a densidade de corrente crítica de pico, para transição ativo-passivo, conforme Figuras 4.15(a) e 4.16(a), sofre influência das precipitações de fases ricas em Cr que ocorrem durante os tratamentos térmicos em baixas temperaturas.

Analogamente em relação ao exposto no tópico anterior, a cristalização a partir da decomposição spinodal e o coalescimento devem produzir efeitos de: aumento da densidade de corrente de transição de pico ativo-passivo, uma vez que isto implica em maior dificuldade de formação de filme passivo e, portanto na redução da resistência à corrosão; e redução da densidade de corrente de transição de pico ativo-passivo, em função da redistribuição de soluto, respectivamente.

Portanto, há uma tendência de aumento na densidade de corrente de transição ativo passivo até tempos da ordem de 3000 a 5000h, seguido de uma tendência de queda desta densidade de corrente para tempos da ordem de 5000 a 7000h e novo aumento da densidade de corrente para tempos da ordem de 7000h. Estes aumentos e/ou diminuições no valor da densidade de corrente de transição ativo passivo pode ser entendido como uma dificuldade que o sistema impõe, em função de diferenças estruturais entre as amostras, para que a passivação ocorra.

Assim, quanto maior a densidade de corrente, maior a dificuldade do material em se passivar; ou seja, quanto menor a densidade de corrente mais fácil ocorre a passivação.

De fato o que ocorre com a densidade de corrente crítica de transição de ativo-passivo para as amostras dos aços com alto e baixo teor de Cr é um aumento, seguido de uma redução desta. Entretanto, os fenômenos se processam com cinéticas diferenciadas em função da temperatura e do teor de Cr das amostras.

A amostra tratada a 400°C com baixo Cr apresenta aparentemente uma cinética de cristalização/coalescimento mais acelerada em comparação a amostra contendo alto Cr, uma vez que se observa um decréscimo acentuado da densidade de corrente de transição ativo-passivo para a amostra com baixo Cr a 5000h e a amostra com alto Cr apresenta uma leve redução da densidade de corrente a partir deste tempo.

Deve-se lembrar que processos concorrentes podem estar atuando e apesar da redistribuição de soluto devido ao coalescimento se processar, outras precipitações podem estar retirando Cr da matriz.

As amostras tratadas a 300°C tiveram cinética mais lenta de cristalização/coalescimento, dados que as reduções se processam em tempos maiores.

Também, podemos observar que nas curvas de polarização anódica a uma varredura específica de 10mV/s, conforme Figuras 4.13 e 4.14, as densidades de correntes crítica e passiva aumentam com o envelhecimento.

Contudo, ao se avaliar o comportamento do filme a baixos potenciais, observando as variações das correntes críticas e de passivação através de varreduras a diferentes taxas, conforme Figuras 4.26 e 4.27, verificamos que para as duas amostras, alto Cr e baixo Cr, as variações também aumentaram, inclusive linearmente com a taxa de varredura, atribuindo este aumento às precipitações de fases.

Por outro lado, de acordo com a Figura 4.39, observa-se que para as amostras contendo alto Cr a densidade de corrente, quando analisada potencioestaticamente no potencial de transição ativo passivo, decai para valores muito similares independentemente do tratamento térmico, isto é, como

a densidade de corrente estacionária de decaimento não varia é possível supor que as características protetoras do filme passivo formado também não variam significativamente.

O mesmo não acontece com as amostras contendo baixo Cr, nas quais observa-se um aumento na densidade de corrente de decaimento em função do aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico. Isto implica em que as características de proteção do filme passivo formado, está se alterando com os tratamentos térmicos efetuados no sentido de deteriorar as características protetoras destes filmes.

Os mesmos comportamentos podem ser observados na Figura 4.40, na qual as densidades de corrente estacionárias de decaimento em um potencial dentro da região de passivação. Para as amostras contendo alto Cr a corrente estacionária praticamente não varia em função do tratamento térmico, enquanto que para as amostras contendo baixo Cr aumenta continuamente com o tempo e a temperatura de tratamento térmico.

Contudo, uma análise mais completa é dificultada uma vez que a densidade de corrente que passa por um filme passivo é função não somente das fases duplex da estrutura e dos precipitados, como também da espessura do óxido formado e dos defeitos estruturais, que dependem por sua vez da influência dos tratamentos térmicos na superfície exposta ao meio.

5.4 Análise do comportamento dos filmes passivos e das densidades de corrente de pico a altos potenciais

São poucos os artigos que tratam da corrosão de aços inoxidáveis na região transpassiva. A utilização de aços em ambientes fortemente oxidantes, como processos de clareamento de polpa, em eletrólitos em altas temperaturas sujeitos à radiação, aumentam o risco de uma corrosão generalizada pela dissolução do cromo, do molibdênio e, em menor grau, do níquel da liga.

Por essa razão, o estudo da corrosão generalizada de aços inoxidáveis duplex em soluções altamente oxidantes, isto é, na dissolução transpassiva, é de grande importância.

A dissolução transpassiva é a formação de espécies químicas em um estado maior de valência do que aquele formado no filme passivo primário.

Em geral, o processo de oxidação transpassiva é complexo e inclui diversas etapas de reações como: formação e crescimento do filme passivo através da geração, transporte e aniquilação de defeitos iônicos pontuais, alteração contínua na estequiometria do filme, especialmente nas primeiras camadas atômicas adjacentes ao eletrólito, reações de transferência de carga na interface filme/eletrólito e transporte de produtos de reação na solução.

Por isso, o estudo mecanístico da dissolução transpassiva requer a combinação de técnicas adequadas para o estudo do estado sólido e das reações eletroquímicas no estado líquido e interfacial do sistema.

O filme transpassivo sobre aços inoxidáveis cresce um pouco mais rápido do que o filme passivo primário devido, provavelmente, à presença de maior quantidade de defeitos no filme transpassivo do que no filme passivo.

Variações composicionais devido à dissolução transpassiva, como a diminuição de cromo com relação ao filme passivo, é restrita às camadas mais externas em contato com o eletrólito. Este fato sugere que as reações de superfície são controladoras da velocidade de dissolução do cromo do filme de óxido.

Além disso, valores menores do conteúdo de hidróxido no filme transpassivo, comparados com as camadas passivas primárias nos aços inoxidáveis, pode estar correlacionado com a diminuição do conteúdo de cromo nas camadas externas de hidróxido durante a dissolução transpassiva.

BETOVA et.al.[75] propõem que o ferro pode atuar como um agente de passivação secundária durante a dissolução transpassiva do cromo, razão pela qual a passivação secundária é menos evidente nas ligas Ni-Cr.

Estes estudos mostram que a resistência da fase austenítica em um aço inoxidável duplex à oxidação transpassiva pode ser devido ao teor significativamente maior de nitrogênio nessa fase quando comparado com a ferrita.

As Figuras 4.28 apresentam as seqüências de curvas de polarização na região de altos potenciais para os aços de alto cromo e a Figura 4.29 para os

aços de baixo cromo. Pode-se observar, em ambos os casos, as regiões de passividade, a dissolução transpassiva, a passivação secundária e a evolução de oxigênio.

O início do pico em altos potenciais é associado, primeiramente, pela formação de cromo de alta valência no filme, seguido da dissolução transpassiva propriamente dita.

Como se observa pelos gráficos, o envelhecimento não modifica sensivelmente as relações entre corrente e potencial no início do pico. Por isso, pode-se supor que a formação de cromo de alta valência, e a dissolução transpassiva são independentes do envelhecimento dentro dos limites da técnica utilizada.

A passivação secundária, que ocorre em potenciais acima de $1,00V_{xSCE}$ e que pode ser observada pela diminuição da inclinação de Tafel (queda do aumento da corrente com aumento do potencial), pode ter o ferro como agente de passivação, devido à formação de um filme com base no Fe^{+3} , como mencionado anteriormente.

Os gráficos indicam (para a curva com $v=10\text{mv/s}$) que os efeitos da passivação secundária são observados a partir de $1,00V_{xSCE}$ atingindo um pico de corrente da ordem de $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ para o aço de alto cromo. Esses valores parecem ser independentes das condições de envelhecimento, mas dependem muito do teor de cromo.

Como se observa, para aços de baixo cromo, a passivação secundária é observada também a partir de $1,00V_{xSCE}$ mas a intensidade de pico máxima alcançada é da ordem 10^{-3} A/cm^2 , portanto cinco vezes menor.

Esse fato é atribuído à diferença na concentração de cromo. Se por um lado, o aumento da concentração de cromo estabiliza significativamente o estado passivo da liga, na região de transpassivação tem um efeito contrário promovendo uma acentuada dissolução em altos potenciais.

Se o conteúdo de cromo tem grande influência na região de transpassivação, o mesmo não acontece em termos dos tratamentos de envelhecimento que, aparentemente, não interferem nas relações entre potencial corrente na região de altos potenciais.

A intensidade de corrente de pico na curva de polarização na região de altos potenciais é dependente da velocidade de varredura, como pode ser observado nas Figuras 4.30(a) e 4.30(b).

Assim como o pico em baixos potenciais constatou-se a potenciais mais altos uma relação não definitivamente linear, entre velocidade de varredura e intensidade de pico. Como nesta faixa de potenciais acontecem uma repassivação seguida de evolução de oxigênio e mudanças estequiométricas contínuas no filme, uma investigação mais detalhada e minuciosa deve ser feita em trabalhos futuros.

Entretanto, como mencionado, as reações que ocorrem em altos potenciais são complexas e diversificadas de forma que, com os dados existentes, não há como propor qualquer mecanismo nessa região de potenciais. Fica claro, porém, que não foi possível identificar qualquer efeito do envelhecimento no comportamento dos aços nesses potenciais.

Porém, segundo BETOVA et.al.[75] os aços inoxidáveis na região transpassiva são cobertos por um filme misto de óxido de ferro e cromo, com a composição e estrutura do filme análogo formado na região passiva. O filme é baseado no óxido de Cr^{+3} com uma certa quantidade de Cr^{+4} , Fe^{+3} e algum Mo.

Admitindo a hipótese de BETOVA, pode-se presumir que a quantidade de cromo que se precipita para formar as fases G e α' durante o envelhecimento não é suficiente para interferir nos mecanismos que atuam na região de altos potenciais.

A região de evolução de oxigênio é nítida a partir de potenciais acima de 1500 mVxSCE para todas as condições analisadas.

5.5 Análise dos dados de XPS

De acordo o observado na Figura 4.34, observa-se que o teor de Cr oxidado na amostra com alto Cr solubilizada é de cerca de 48% no óxido superficial crescido na região de passivação.

Para o tempo de 5000h de tratamento térmico verificou-se que o teor de Cr oxidado passa a ser de 37% no filme passivo superficial, o que implica em um

aumento do teor de Fe oxidado. Para o tempo de 7000h observou-se que o teor de Cr no oxido passivo volta a crescer, cerca de 56%.

Esta diminuição e posterior aumento do teor de Cr no filme superficial pode ser explicada em função do potencial químico do Cr nas fases presentes da estrutura. De uma maneira genérica todos os sistemas tendem ao equilíbrio desde que haja condições termodinâmicas e/ou cineticamente favoráveis para que isto ocorra.

No caso das amostras estudadas, elevou-se as temperaturas de solubilização, em função da necessidade de se produzir uma estrutura contendo aproximadamente 50% de cada fase, austenita e ferrita, Este aumento da temperatura de solubilização resultou não só na produção de uma estrutura contendo 50:50 em % de cada fase mas também em uma estrutura fora do equilíbrio.

Admitindo que a estrutura da amostra solubilizada (inicialmente fora do equilíbrio) reunia condições composicionais para que ocorressem precipitações de fases ricas em Cr (α' e G) pode se admitir também que o teor de Cr disponível para a formação do filme passivo também se reduziu, uma vez que parte do Cr está agora aprisionada na forma de precipitados.

Isto explica a redução do teor de Cr no filme passivo para tempos da ordem de 5000h comparado ao teor de Cr no filme passivo presente na amostra solubilizada.

Entretanto, para tempos da ordem de 7000h de envelhecimento observa-se um aumento no teor de Cr no filme passivo superficial. As hipóteses de simples coalescimento das fases ricas em Cr não implicam em maior disponibilidade deste Cr para formação do filme passivo.

Porém, considerando o equilíbrio das três fases formadas (ferrita, austenita e precipitados ricos em Cr) durante os tratamentos térmicos em baixas temperaturas pode-se admitir que as energias livres são iguais. Assim, no equilíbrio:

$\Delta G^\alpha = \Delta G^\gamma = \Delta G^P$, na qual : ΔG^α : energia livre da fase alfa, ferrita

ΔG^γ : energia livre da fase gama, austenita

ΔG^P : energia livre dos precipitados, α' e G.

Como a energia livre nas respectivas fases ferrita, austenita e precipitados podem ser expressos em função potencial químico e do teor de Cr em cada uma das fases:

$$\mu_{Cr}^{\alpha} = \Delta G^{\alpha} / \delta\eta_{Cr}^{\alpha} \quad e \quad \mu_{Cr}^{\gamma} = \Delta G^{\gamma} / \delta\eta_{Cr}^{\gamma} \quad e \quad \mu_{Cr}^P = \Delta G^P / \delta\eta_{Cr}^P$$

onde : μ_{Cr}^{α} : potencial químico do Cr na fase alfa, ferrita

μ_{Cr}^{γ} : potencial químico do Cr na fase gama, austenita

μ_{Cr}^P : potencial químico do Cr nas fases precipitadas, α' e G

$\delta\eta_{Cr}^{\alpha}$: percentagem de fase alfa, ferrita

$\delta\eta_{Cr}^{\gamma}$: percentagem de fase gama, austenita

$\delta\eta_{Cr}^P$: percentagem de fases precipitadas, α' e G

Assim temos então:
$$\mu_{Cr}^{\alpha} * \delta\eta_{Cr}^{\alpha} = \mu_{Cr}^{\gamma} * \delta\eta_{Cr}^{\gamma} = \mu_{Cr}^P * \delta\eta_{Cr}^P$$

Conforme observado, na Figura 4.7, a percentagem de ferrita na amostra contendo alto Cr cresce com o aumento do tempo de tratamento isotérmico. Assim, como ocorre esta alteração das percentagens de fases ferrita e austenita durante o envelhecimento prolongado (ou seja, alteram-se $\delta\eta_{Cr}^{\alpha}$ e $\delta\eta_{Cr}^{\gamma}$) os potenciais químicos do Cr nestas respectivas fases, e também nos precipitados, devem se alterar.

Portanto, modifica-se a disponibilidade do Cr para formação do filme passivo. Associado a alteração dos potenciais químicos, e, portanto, a disponibilidade de Cr para formação do filme passivo, há o aumento da percentagem de fase ferrítica, a qual tem maior solubilidade em Cr.

Isto explica o porque do aumento do teor de Cr no filme passivo para tempos da ordem de 7000h de envelhecimento em baixas temperatura.

6 CONCLUSÕES

De acordo com o discutido anteriormente pode-se concluir que:

1. Os tratamentos térmicos prolongados por tempos de 3000h, 5000h e 7000h de envelhecimento em baixas temperaturas de 300°C e 400°C alteram diminuindo a resistência à corrosão generalizada e por pites dos aços duplex estudados (17%Cr e 22%Cr);

2. O teor de Cr no filme passivo do aço inoxidável duplex com 22% Cr depende do tempo e da temperatura de envelhecimento à medida que a relação ferrita/austenita (α/γ) altera-se;

3. A densidade de corrente crítica de transição ativo-passivo e a densidade de corrente de passivação após decaimento de corrente em função do tempo e temperatura de tratamento isotérmico para amostras contendo baixo Cr variam sensivelmente, indicando uma maior dificuldade de passivação das mesmas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como complementação deste trabalho:

1. Analisar através de XPS a composição de filmes passivos crescidos a baixos potenciais em aços inoxidáveis duplex quando ocorre uma simultânea variação da relação ferrita/austenita (α/γ) devido aos tratamentos de envelhecimento a baixas temperaturas por tempos prolongados;
2. Estudar os mecanismos de dissolução transpassiva a altos potenciais em aços inoxidáveis duplex envelhecidos a baixas temperaturas e tempos prolongados;
3. Estudar com profundidade a influencia dos tratamentos de envelhecimentos a baixas temperaturas e tempos prolongados no modelo de crescimento de filmes em baixos potenciais(região ativo-passivo);
4. Estudar o efeito do Cu e do W, usados na composição dos aços inoxidáveis duplex, no comportamento à corrosão dos mesmos devido às cinéticas de precipitações que ocorrem durante o envelhecimento a baixas temperaturas e longos tempos;
5. Avaliar via microscopia de força atômica a influência dos tratamentos isotérmicos de envelhecimento na corrosão e na formação de filmes passivos em aços duplex.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SEDRIKS, A.J. "**Corrosion of stainless steels**"; 2ª ed. A. Wiley Interscience Publication, 1996.
- [2] STAINLESS STEEL WORLD; "**Grade of the stainless Steels**"; <http://www.stainlessworld.com>. 2003.
- [3] ASTM A. 240. "**Metals Handbook**"; American Society for Testing and Materials; Edition of 1995, Vol.7.
- [4] WIDMARK, H. "**Thirty years of stainless steel development.**"; Scandinavian Journal of Metallurgy, 22, p. 156 – 164, 1993.
- [5] NILSSON, J.O. Overview – "**Super duplex stainless steels.**"; Materials Science and Technology, v. 8, p. 685 – 700, august, 1992.
- [6] OLSSON, J. & LILJAS, M. **60 years of Duplex Stainless Steels - Applications**. ANCON; nº 2; p. 17-23, 1996.
- [7] ERAUZKIN, e. and IRISARRI, A. M.; **Effect of the testing temperature on the fracture toughness of a duplex stainless steel**. Scripta Metallurgica et Materialia; v. 25- p.1731-1736; 1991.
- [8] REICK, W.; POHL, M.E PADILHA, A.F. **O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex**. Metalurgia & Materiais; v.48(409); p.551 – 563, setembro, 1992.
- [9] KARLSSON, L.; RYEN, L. and PAK, S. **Precipitation of intermetallic phase in 22%Cr duplex stainless weld metals**. Welding of Journal; p.285 – 405, january, 1995.
- [10] CHARLES, J. **Duplex stainless steel from theory to the practice**. La Metallurgia Italiana, v.87-nº 2; p.83-91; 1995a.
- [11] JOSEFSSON, B.; NILSSON, J.O. and WILSON, A. "**Duplex stainless steels: Applications**" 91 (Beaune, France: Les Éditions de Physique, 1991), p. 67.
- [12] WASHKO, S. D. & AGGEN, G.; Wrought Stainless Steels. In: Metals Handbook. 10ª ed. Ohio: American Society for Metals." **Properties and selection, of irons, steels and high performance alloys**"; v.1 p. 841–907. 1990.

- [13] KU, J.S.; HO, N.J. and TJONG, S.C. **“Properties of electron beam welded SAF 2205 duplex stainless steel”**. Journal of Materials Processing Technology,; v. 63, p. 770 – 775, 1997.
- [14] BAIN, E. C. and GRIFFITHS, W. E. **“Duplex stainless steels”** Transactions, AIME; v.75 p.166 –223; 1927.
- [15] IZA-MENDIA, A.; PIÑOL-JUEZ, A.; URCOLA, J.J. and GUTIÉRREZ, I. **“Microstructural and mechanical behavior of a duplex stainless steel under hot working condition”**. - Metallurgical and Materials Transactions A. v. 29A, p. 2975 – 2985, December, 1998.
- [16] WILMS, M.E.; GADGIL, V.J.; KROUGMAN, J.M. and IJSSELING, F.P. **“The effect of σ phase at 800°C on the corrosion resistance in sea water of a high alloyed duplex stainless steel”**; Corrosion Science. v. 36, p. 871-881, 1994.
- [17] PUMPHREY, P.H. and AKHURST, K.N. **Aging kinetics of CF3 cast stainless steel in temperature range 300°C and 400°C**; Materials Science and Technology. v. 6, p. 211-219, 1990.
- [18] MILLER, M. K. and BENTLEY, J. **APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels**; Materials Science and Technology. v. 6, p. 285- 292, 1990.
- [19] BOURGOIN, J. and GUTTMANN, M. **Atom probe and transmission microscopy study of aging of cast duplex stainless steels.** ; Materials Science and Technology. v. 6, p. 301- 310, 1990.
- [20] PADILHA, A.F.; URA, M.M. & ALONSO, N. 49º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais: **“Influência da fase alta linha (α') sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex”**.; São Paulo, out., 1994.
- [21] GATTRELL, M. and KIRK, D. W. Journal Electrochemistry Society. v. 140, p. 903, 1993.
- [22] SOLOMON, H. & DEVINE JR, T. Duplex Stainless Steel – **A tale of two phases**. In: Proc. Conf. Duplex Stainless Steel, 25-28 out. 1982. St. Louis, USA, ASM (1983) p. 693 – 756.

- [23] NASSAU, L.; MEELKER, H. and HILKES, J. *Welding in the world.* v. 31 (5), p. 323 – 343, 1993.
- [24] POHL, M. Z **The ferrite/austenite ratio of duplex stainless steels**; *Metallkd.* v. 86, n. 2, p. 97 – 102, 1995.
- [25] DUPOIRON, F. & AUDOUARD, J. P. **"Duplex stainless steel: a high mechanical properties stainless steels family"**; *Scandinavian Journal of Metallurgy.* v. 25, p. 95 – 102, 1992.
- [26] SCHNEIDER, H. **"Investment casting of high-hot strength 12 per-cent chrome steel"**; *Foundry Trade Journal.* v. 108, p. 562, 1960.
- [27] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia 790A -790M **"Standard specification for seamless and welded ferritic/austenitic stainless steel pipe"**; Philadelphia, 1995, 4 p.
- [28] JIMENEZ, J.A.; CARSI, M. and RUANO, O.A. [PEÑALBA, F.]. **"Characterization of a δ/γ duplex stainless steel"**; *Journal of Materials Science.* v. 35, p. 907 – 915, 2000.
- [29] KUZUCU, V.; CEYLAN, M.; AKSOY, M.; AKSOY, J. and KAPLAN, M. **"Investigation of the microstructures of iron based wrought Cr-Ni-Mo duplex alloy"**; *Journal of Materials Processing Technology.* v. 69, p. 247 – 256, 1997.
- [30] BAESLACK III, W.A. and LIPPOLD, J.C. **"Characterization of the weld structure in a duplex stainless steel using color metallography"**; *Metals Construction.*; v.20(1), p. 26R – 31R, 1998.
- [31] MELLO, M.; "Projeto de Doutorado – **"Envelhecimento de aços inoxidáveis duplex em temperaturas moderadas: microestrutura, energia de impacto e corrosão"**"; UFSCar -1998.
- [32] SATO, Y.S. and KOKAWA, H. **"Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal."** *Scripta Materialia*, v. 40, n. 6, p. 659 – 663, 1999.
- [33] CHEN, T.H. & YANG, J.R. **"Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a SAF 2205 duplex stainless steel"**; *Materials Science and Engineering A.* v. 311A, p. 28 – 41, 2001.

- [34] ROSSITI, S. M. & ROLLO, J.M.D.A.; **"Precipitação de fases em aços inoxidáveis duplex fundido, contendo Nb."** Metalurgia & Materiais ABM, p. 293 – 302, December, 1998.
- [35] KIM, S. B.; PAIK, K.W. and KIN, Y.G. **"Effect of Mo substitution by W on high temperature embrittlement characteristics in duplex stainless steels"**; Materials Science and Engineering A. v. 247, p. 67 – 74, 1998.
- [36] PINTO, T.B. **"Comportamento mecânico de um aço inoxidável duplex do tipo SAF 2205 sob influência da temperatura e da precipitação de fases frágeis"**; Tese de Doutorado; 182p., UNICAMP-Campinas, 2001.
- [37] CORTIE, M.B. & JACKSON, E.M.L.E.M. **"Simulation of the precipitation of sigma phase in duplex stainless steel"**. Metallurgical and Materials Transactions A.; v. 28A, p. 2477 – 2484, december, 1997.
- [38] LEE, K.M.; CHO, H.S.; CHOI, D.C. **'Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite.'**; Journal of Alloys and Compounds. v. 285, p. 156 – 161, 1999.
- [39] SHIMOIDE, Y.; CUI, J.; KANG, C.Y. and MIYAHARA, K. **"Effect of R phase formation on the impact toughness of a 25%Cr – 7%Ni – 3% Mo duplex stainless steels"**. ISIJ International. ; v. 39(2), p. 191 – 194, 1999.
- [40] HE, J.; HAN, G.; FUKUYAMA, S. and YOKOGAWA, K. **Tensile behaviour of duplex stainless steel at low temperature.** Materials Science and Technology.;v. 15, p. 909 – 920, august, 1999.
- [41] MACHADO, I. F.; LOW, M.; MARTINEZ, L.; G. E PADILHA, A. L.; **Efeito do nitrogênio na formação de martensitas induzidas por deformação em aços inoxidáveis duplex do tipo 25Cr-5Ni.** In: 13º CBECIMAT - VI SEMEL; 1998.
- [42] NILSSON, J.O. and LIU, P. **Aging at 400-600°C 22cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure.** Materials Science Technology.; v. 7, p. 853- 862, 1991.

- [43] SOLOMOM, H. D. and LEVINSON, L. M. **Mossbauer effect study of 475°C embrittlement of duplex and ferritics stainless steels** ;Acta Metallurgica. v. 26, p. 429, 1978.
- [44] LEMOINE, C.; FNIDIKI, A.; TEILLET, J.; HÉDIN, M. and DANOIX, F. **“Mössbauer Study of the ferrite decomposition in unaged duplex stainless steels”**. Scripta Materialia. v. 39 (1), p. 61 – 66, 1998.
- [45] HERTZMAN, S. **"Ageing phenomena of a 22 Cr - duplex stainless steel weld metal at 325°C"**. Swedish Institute for Metals Research. Drotting Kristinas Vag 48 - S 11428. Stockholm, Sweden, 1999.
- [46] DANOIX, F. and AUGER, P. **“Atom probe studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature (Review)”**. ; Materials Characterization. v. 44, p. 177 – 201, 2000.
- [47] HILDERS, O. A.; SAÉNS, L.; RAMOS, M. and PEÑA, N. D. **"Effect of 475°C embrittlement on fractal behavior and tensile properties of a duplex stainless steel"**. ; Journal of Materials Engineering and Performance. v. 8 (1), p. 87 – 90, February, 1999.
- [48] MATEO, A.; LLANES, L.; ANGLADA, M.; REDJAIMIA, A. and METAUER, G. **"Characterization of the intermetallic G-phase in AISI 329 duplex stainless steel"**. ; Journal of Materials Science. v. 32, p. 4533 – 4540, 1997.
- [49] ALDYKIEWICZ, A.J.; ISAACS, H.S. et al. **“Dissolution characteristics of duplex stainless steels in acidic environments”**. ; Corrosion Science. ; v.40 (10); p.1627 – 1646, 1998.
- [50] MAGNABOSCO, R. e FALLEIROS, N. **“Relação entre a microestrutura e resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex SAF 2205”**; Pesquisa & Tecnologia nº24- Julho 2002.
- [51] KIM, S. J. & KWON, S. W. **"Effect of tungsten on corrosion and kinetics of sigma phase formation of 25% chromium duplex stainless steels"** ; Corrosion ,v. 55(5) p. 512-521; May 1999.
- [52] BATISTA, S.R.D.F.; **Resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex fundidos em ambientes contendo íons cloreto e CO₂** . Tese de Doutorado; UFSCar, 92 p. 2002.

- [53] ELSHAWESH, F.; ELAHRESH, N. and ELHOUD, A. "**Effect of σ phase on pitting corrosion of 22-5 duplex stainless steel**"; British Corrosion Journal. v. 33 (4), p. 285 – 287, 1998.
- [54] TSAI, W.T. & CHEN, M.S. ; "**Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution**" ; Corrosion Science; v. 42 ; p.545-559. 2000.
- [55] ALONSO-FALLEIROS, N.; HAKIM, A. and WOLYNEC, S.; "**Comparison between potentiodynamic and potentiostatic tests for pitting potential measurement of duplex stainless steels**"; Corrosion v.55(5); p. 443-448; mai. 1999.
- [56] ALONSO-FALLEIROS, N. e MAGNABOSCO, R. "**Efeito de rápido envelhecimento a 850°C na resistência à corrosão por pite do aço SAF2205(UNS S31803)**" ; 7ª COTEC ; Florianópolis, SC ; set- 2003.
- [57] AMADOU, T.; RHOUMA, A.; SIDHOM, H.; BRAHAM, C. and LEDION, J.; "**Influence of thermal aging on the reactivity of duplex stainless steel surface.**" Metallurgical and materials transactions A . v. 31 A. p. 2015-2024; ago. 2000.
- [58] CHAN-JIN, P. and HYUK-SANG, K. ;**Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels -** ;Corrosion Science, v. 44 ; p. 2817-2830; 2002.
- [59] JARGELIUS – PETTERSSON, R.F.A., DUARTE, B.P. and DUCHAMP, G. "**Pitting corrosion in austenitic and duplex stainless steels**". ; Swedish Institute for Metals Research – S11428 – Stockholm Sweden. p.1029 – 1039; 1998.
- [60] FUJIMOTO, S. TSUJINO, K. AND SHIBATA, T. - **Growth and properties of Cr- rich thick and porous oxide films on type 304 stainless steel formed by Square wave potential pulse polarization.**- Electrochimica Acta, v. 47, p. 543-551; August 2001.
- [61] SCHULTZE, J.W. & LOHRENGEL, M. M. - "**Stability, reactivity and breakdown of passive films**" **Problems of recent and future research-** Electrochimica Acta , v. 45, p. 2499-2513; 2000

- [62] BOJINOV, M.; FABRICIUS,G.; LAITINEN,T.; MÄKELÄ,K. SAARIO,T.; and SUNDHOLM,G. - **"Coupling between ionic defect structure electronic conduction in passive films on iron, chromium and iron-chromium alloys"** - *Electrochimica Acta*; v.45 - p.2029-2048; 2000.
- [63] OLSSON, C.O.A. & LANDLOT, D. - **"Passive films on stainless steels. - Chemistry, structure and growth "**; *Electrochimica Acta* ; v.48- p. 1093-1104; 2003.
- [64] GOJIC, M.; MARIJAN, D. and KOSEC, L.; **"Electrochemical behavior of duplex stainless steel in borate buffer solution"** *Corrosion*; v.56 (8)- p. 839 ; 2000.
- [65] KURI, S.E.; MAY, J.E. and MORENO, J.R.S.; **"Induced susceptibility to pitting corrosion in duplex stainless steel due to long aging at low temperatures"** ; *Materials and Corrosion* ; v.52- p. 785 - 788; 2001.
- [66] MAY,J.E.; KURI,S.E.; and SOUZA, C.A.C; **"Aspects of anodic behavior of duplex stainless steels aged for long periods at low temperatures"** - *Corrosion Science* ; v.45- p. 1395 - 1403 ; 2003.
- [67] HAMM, D. OLSSON, C. and LANDLOT, D. **" Effect of chromium content and sweep rate on passive films growth on iron - chromium alloys studied by EQCM and XPS"** - *Corrosion Science*; v.44- p. 1009-1025; 2002.
- [68] GRAHAM, M.J. - WR Whitney Award Lecture: **"Application of surface techniques in understanding corrosion phenomena and oxide growth mechanisms"** - *Corrosion*; v.59 (6)- p. 475 - 488; June 2003.
- [69] BERA, S.; RANGARAJAN, S. and NARASIMHAN, S.V. ; **"Electrochemical passivation of iron alloys and film characterization by XPS"** - *Corrosion Science*; v.42- p. 1709-1714; 2000.
- [70] YANG,Q. & LUO,J.L. - **"The effect of hydrogen on the breakdown of passive films formed on Type 304 stainless steel"** - *Thin Solid Films*; 371- p.132-139; 2000.
- [71] MACDONALD, D.D. - **"Passive and passive breakdown"**; <http://ce.isf.edu/reserc.labs/corrosion/pg73/html>. (*Journal Electrochemistry Society*); 2003.

- [72] NEWMAN, R.C. "**Understanding the Corrosion of Stainless Steel**" Corrosion, v. 57(12); p.1030-1041; December2001.
- [73] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - "**Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film**" Corrosion Science; v.44- p.1143-1149; 2002.
- [74] GARFIAS-MESIAS, L.F. and SYKES, J.M. "**Metastable pitting in 25%Cr duplex stainless steel**"; Corrosion Science; v.41 - p.959-987; 1999.
- [75] BETOVA, I. ; BOJINOV,M.; LAITINEN,T. ; MÄKELÄ,K ; POHJANNE,P. and SAARIO,T. - "**The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels - I. Experimental results and modelling procedure**" - Corrosion Science; v.44- p.2675-2697; 2002.
- [76] BETOVA, I. ; BOJINOV,M.; LAITINEN,T. ; MÄKELÄ,K ; POHJANNE,P. and SAARIO,T. - "**The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels - II- Effect of pH and solution anion on the kinetics**"; Corrosion Science; v.44- p.2699-2723; 2002.
- [77] DA SILVA, M.R.; TAVARES, S.S.M.; FRUCHART, D.; MIRAGLIA, S. & NETO, J. M. ; "**The use of thermomagnetic analysis for detection and quantification of 475°C embrittlement of duplex stainless steels**"; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; 226-230 - p.1103-1105; 2001.
- [78] NILSSON, J.O. and WILSON, A. - "**Influence of isothermal phase transformation on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507**" - Materials Science and Technology ; v.9 - p.545-554; 1993.
- [79] ADHE, K.N.; KAIN, V.; MADANGOPAL, K.; GADIYAR,H.S.; - "**Influence of sigma-phase formation on the corrosion behavior of a duplex stainless steel**" Journal of Materials Engineering and Performance; v.5 -n. 4 - p.500-506; 1996.
- [80] PERREN, R.A.; SUTER, T.A.; UGGOWITZER, P.J.; WEBER, L.; MAGDOWSKI, R.; BÖHNI, H. and SPEIDEL, M.O. - "**Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new**

- microelectrochemical method: I. Precipitation-free states**"; Corrosion Science; v.43 - p.707-726; 2001.
- [81] PERREN,R.A.; SUTER,T.A.; UGGOWITZER,P.J.; WEBER, L.; MAGDOWSKI, R.; BÖHNI, H. and SPEIDEL, M.O. - "**Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method: II- Influence of precipitates**"; Corrosion Science; v.43 - p.727-745; 2001.
- [82] MAGNABOSCO, R. e FALHEIROS, N.A. - "**Efeito de rápido envelhecimento à 850°C na resistência à corrosão por pite do aço SAF 2205(UNS S31803)**" - Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos; - Florianópolis - SC; 09/12 set 2003.

