DANIELLA CALUSCIO DOS SANTOS

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SIGMA E SUA INFLUÊNCIA NO POTENCIAL DE PITE EM SOLUÇÃO 0,6M CLORETO DE SÓDIO DO AÇO UNS S31803 ENVELHECIDO A 850 E 900ºC.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário da FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica com ênfase em Materiais e Processos, orientada pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo
2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Centro Universitário da **FEI**

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA JULGADORA

PGE- 10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Daniella Caluscio dos Santos — Matrícula: 208.107-3

Título do Trabalho: Estudo da formação de sigma e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M cloreto de sódio do aço UNS S31803 envelhecido a 850º C e 900ºC.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Data da realização da defesa: 16 / abril / 2010

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO ☑ REPROVADO ☐

São Bernardo do Campo, 16 / ABR / 2010

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Ass.: _____

Prof. Dr. Ivan Gilberto Sandoval Falleiros

Ass.: _____

Profª. Drª. Darlene Y. Kobayashi-Ranzini

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Aos meus pais Helenice e João pela paciência e oportunidade; à minha avó Ottília pelo apoio emocional e a todos os meus amigos...

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Helenice e João, e minha avó Ottília pelo apoio incondicional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco por acreditar no meu trabalho e pela amizade.

À banca examinadora, pelas valiosas contribuições.

Aos meus colegas de mestrado Evelin Barbosa de Mélo e Pablo Andrés Riveros Muñhoz pela amizade e companheirismo.

Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMat-M), Centro de Laboratórios Mecânicos (CLM-FEI) e Químicos da FEI (CLQ-FEI) , especialmente aos Srs. Antônio M. Mirom, Daniel Barduzzi Tavares, Fabrizio Piedade, Geleci Ribeiro da Silva, Gustavo Estrela e Vlamir Anaia Rodrigues, pelo auxílio na parte experimental.

Ao Instituto de Pesquisas Industriais (IPEI), especialmente ao Sr. Airton Morassi, pelo apoio na parte experimental.

Ao Prof. Dr. André Tschiptschin pela disponibilização do microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT/EP-USP) para algumas análises desta dissertação, e ao Vinícius Freire Elias pelo auxílio com os procedimentos de MEV.

À todos os meus amigos pelo apoio emocional e compreensão.

E a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so that we may fear less”.

Marie Curie

RESUMO

O objetivo deste trabalho compreende o estudo dos mecanismos de formação de sigma no aço UNS S31803 envelhecido a 850ºC e 900ºC, relacionando estas transformações microestruturais ao potencial de pite do em solução 0,6M NaCl material em estudo. Para este estudo foram conduzidos envelhecimentos isotérmicos até 360 horas a 850ºC e 900ºC, bem como ensaios de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. Para as amostras envelhecidas em até 5 minutos de ambas as temperaturas estudadas ocorre o reequilíbrio entre ferrita e austenita na temperatura do envelhecimento, sendo que o valor do potencial de pite não é alterado pela formação de austenita de reequilíbrio. A formação de sigma para as temperaturas em estudo se dá preferencialmente pela nucleação e crescimento a partir da ferrita formando ferrita secundária, empobrecida em cromo. Entretanto, para a temperatura de 900ºC provavelmente a ferrita secundária formada, dependendo do seu empobrecimento em cromo e seu enriquecimento em níquel, podem dar origem à austenita secundária. Contudo, não se pode descartar a formação de sigma pela decomposição eutetóide da ferrita formando austenita secundária, embora os indícios de sua ocorrência não sejam tão evidentes. A partir de 72 horas a 850ºC e 18 horas, observou-se a formação de sigma a partir da austenita quando da total ausência de ferrita. As frações volumétricas de ferrita e austenita se estabilizam a partir de 144 horas a 850ºC a 360 horas a 900ºC. De acordo com o modelo de Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A), o estudo da cinética de precipitação de sigma confirma a mudança no mecanismo que controla a formação de sigma com o aumento do tempo de envelhecimento. Para ambas temperaturas poderia ocorrer inicialmente a nucleação de sigma em contorno de grão de ferrita e/ou nos pontos triplos do material após a saturação, além do crescimento a partir de pequenas dimensões com diminuição na taxa de nucleação. Após este processo ocorreria o crescimento destes núcleos com volume inicial apreciável, ou o espessamento das partículas formadas. Foram registradas oscilações nos valores de potencial de pite das amostras, que podem estar relacionadas ao início da formação de ferrita e austenita secundárias, empobrecidas em cromo. Após o início das dispersões nos valores de potenciais de pite, estes voltam a se elevar, possivelmente em decorrência da redistribuição de cromo nas regiões empobrecidas neste elemento. Observou-se também que a mudança no mecanismo de formação de sigma de nucleação para crescimento de sigma, após 1 e 2 horas respectivamente para as temperaturas de envelhecimento de 850ºC e 900ºC, provoca a queda nos valores de potencial de pite que com o crescimento de sigma provavelmente ocorre um aumento nas regiões empobrecidas em cromo e molibdênio. Após a ausência de ferrita, ocorre a redistribuição de cromo entre as austenita original e secundária fazendo com que haja uma redução no teor de cromo na austenita dificultando a restituição da passividade. Os pites encontrados no aço UNS S31803 envelhecido após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl guardam relação com a microestrutura do material, sendo que estes se formaram preferencialmente em áreas empobrecidas em cromo e molibdênio como austenita e ferrita secundárias, tendo como mecanismo de crescimento de pites a corrosão seletiva das regiões provavelmente empobrecidas em cromo e molibdênio.

Palavras-chave: Fase sigma, Aço inoxidável dúplex, Corrosão por pite.

ABSTRACT

The aim of this work is the study of the mechanisms of sigma phase formation in a UNS S31803 duplex stainless steel aged in 850 and 900ºC, and their relation to the pitting potential. For this study isothermal aging were conducted for periods up to 360 hours at 850 and 900ºC, and cyclic polarization tests in 0.6M NaCl solution. In the samples aged until 5 minutes for, both studied temperatures, occurs the ferrite/austenite re-equilibrium in the aging temperature; however the pitting potential were not altered by the formation of re-equilibrium austenite. Sigma phase formation in the studied temperatures occurs preferentially by the nucleation and growth from ferrite, forming secondary ferrite, impoverished in chromium and molybdenum. However, at 900ºC this secondary ferrite, depending of its impoverishment in chromium and enrichment in nickel, would be able to originate secondary austenite. Nevertheless, sigma formation by the eutectoid decomposition of ferrite, forming secondary austenite can not be neglected, although its occurrence is not so evident. From 72 hours at 850ºC and 18 hours at 900ºC, sigma phase is formed from austenite, in the absence of ferrite. The volumetric fractions of ferrite and austenite are stabilized from 144 hours at 850ºC and 360 hours at 900ºC. According to the Johnsol-Mehl-Avrami (J-M-A) model, the study of the precipitation kinetics of sigma phase formation confirms the change in mechanism of sigma phase formation. For both temperatures initially occurs sigma phase formation in the grain boundaries or in the grain edges of the materials after saturation, and growth of these particles of small dimensions with decreasing nucleation rates. After this process, occurs both the growth of those nuclei and the thickening of the sigma particles. Oscillations in the pitting potential values of the samples were noted, and may be related to the beginning of the secondary ferrite and austenite formation, impoverished in chromium. After the initial oscilations, the pitting potential values return to the initial values, probably in consequence of the chromium redistribution at the impoverished regions. The change in sigma phase formation mechanism from nucleation to growth after 1 hour at 850ºC and 2 hours at 900ºC, induces the decrease of pitting potential values, because of the increase of impoverished regions. In the absence of ferrite, occurs the redistribution of chromium between original and secondary austenite, promoting the reduction of the total chromium content of austenite, difficulting the passivity restitution. The pits observed after the cyclic polarization tests are related to the microstructure of the material, formed mainly in impoverished areas like secondary ferrite and austenite. The main growth mechanism of the pitting growth is the selective corrosion of impoverished areas.

Key-words: Sigma phase, Duplex stainless steel, Pitting corrosion.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Constante pré-exponencial (D_0) e energia de ativação (Q_D) para a difusão de cromo na ferrita e austenita. 31
TABELA 2. Valores do expoente de Johson-Mehl-Avrami. 41
TABELA 3. Composição química (% em massa) do aço UNS S31803 em estudo. 60
TABELA 4. Análise quantitativa da amostra solubilizada 77
TABELA 5. Possíveis transformações de fase associadas ao envelhecimento a 850 e 900ºC. α, ferrita original; γ, austenita original; σ, sigma; α_2, ferrita secundária; γ_2, austenita secundária; γ_r austenita de reequilíbrio. 144
TABELA 6. Possíveis fases deletérias à resistência à corrosão por pite associadas ao envelhecimento a 850 e 900ºC. α, ferrita original; γ, austenita original; σ, sigma; α_2, ferrita secundária; γ_2, austenita secundária; γ_r austenita de reequilíbrio. 145
TABELA 7. Valores dos expoentes (n) e da constante (k) de J-M-A determinados para as temperaturas de 850 ºC e 900ºC 147
TABELA 8. Potenciais de pite encontrados nos ensaios de polarização para a temperatura de 850ºC 203
TABELA 9. Potenciais de pite encontrados nos ensaios de polarização para a temperatura de 900ºC 203

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1300ºC. 25
FIGURA 1.2. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1200ºC. 25
FIGURA 1.3. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1100ºC. 26
FIGURA 1.4. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1000ºC. 26
FIGURA 1.5. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 900ºC. 28
FIGURA 1.6. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 800ºC. 29
FIGURA 2.1. Coeficientes de difusão de cromo na ferrita e austenita em função da temperatura, considerando: $D0\alpha = 3{,}58$cm²/s; $QD\alpha = 238$ kJ/mol; $D0\gamma = 6{,}97$ cm²/s ; e $QD\gamma = 289$kJ/mol. 31
FIGURA 2.2. Gráfico da relação entre os coeficientes de difusão da ferrita e austenita (D_α/D_γ) em função da temperatura (ºC). 32
FIGURA 2.3. Morfologia da fase sigma correspondente às temperaturas de solubilização de: (a) 750ºC; (b) 850ºC. 34
FIGURA 2.4. Diagrama esquemático mostrando uma sequencia de passos durante decomposição eutetóide da ferrita para a formação de sigma. 35
FIGURA 2.5. Diagrama esquemático mostrando uma possível sequência de passos durante o desenvolvimento da precipitação descontínua de sigma. 36
FIGURA 2.6. Fração das fases α, γ e σ obtidas a partir de envelhecimento isotérmico a 800ºC. 37
FIGURA 2.7. Fração volumétrica de austenita das amostras em função do tempo de envelhecimento a 850°C no aço inoxidável dúplex UNS S31803. 37
FIGURA 2.8. Diagrama TTT calculado para o início da formação de sigma e chi em um aço inoxidável dúplex SAF 2205: os símbolos representam resultados experimentais encontrados por Thorvaldsson et al. (1985). 38
FIGURA 2.9.Formação de fase chi e crescimento da fase sigma num aço inoxidável dúplex. 39
FIGURA 2.10. Influência da geometria de crescimento dos núcleos na forma da curva S. 43
FIGURA 2.11. Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803. 44
FIGURA 2.12. Diagrama TTP do aço inoxidável dúplex UNS S31803. 44

FIGURA 2.13. Solubilidade de nitrogênio (%massa) em função da temperatura. 45
FIGURA 2.14. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 850ºC por 1008 horas. Fase sigma (clara), nitretos de cromo do tipo Cr_2N (preto) e austenita (cinza). 46
FIGURA 2.15. Diagrama esquemático das variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade dos aços inoxidáveis. 48
FIGURA 2.16. Curvas de polarização cíclica em solução 1 M NaCl de um aço inoxidável SAF 2205. 50
FIGURA 2.17. Superfície de amostra do aço UNS S31803 ensaiada em solução 0,6M NaCl com reversão de polarização em 10^{-3} A/cm². 52
FIGURA 2.18. (a) Aço SAF a 850ºC por 30 minutos onde se observa a presença de lamelas de ferrita (escura) e austenita (cinza) e ferrita e sigma no centro da micrografia (sem ataque). Ataque: Behara modificado; (b) Imagem de elétrons secundários do aço SAF 2205 envelhecido a 850ºC por 30 minutos após ensaio de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl 52
FIGURA 2.19. (a) Aço SAF 2205 envelhecido a 850ºC por 100 horas sendo a fase austenítica cinza e a fase sigma branca. Ataque: Behara Modificado; (b) Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal de amostra envelhecida a 850ºC por 100 horas após polarização cíclica em 3,5% NaCl evidenciando a corrosão localizada (em preto) formando-se nas interfaces sigma (clara) / austenita (cinza escura). 53
FIGURA 2.20. Morfologias da corrosão seletiva formada em amostra do aço UNS S31803 envelhecida por 8 horas ensaiada em solução 1M NaCl. 53
FIGURA 2.21. Potencial de pite em função da temperatura de tratamento térmico de um aço inoxidável dúplex (26%Cr-5,5%Ni – 1,5%Mo – 0,2%N) envelhecido por 4 horas em solução 0,6M NaCl + 0,1M $NaHCO_3$ aerada a 25ºC.....54
FIGURA 2.22. Curvas de polarização anódica do aço inoxidável dúplex SAF 2205 de amostras com diferentes frações de sigma em solução 3,5%NaCl a 25ºC. 55
FIGURA 2.23. Curvas de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl para o aço SAF 2205 em algumas das condições de tratamento térmico. As setas em cinza indicam o sentido de polarização da amostra solubilizada, e os potenciais de circuito aberto (E*), de pite (E_{pite}), e de proteção (E_{prot}) para esta mesma amostra estão indicados. 56
FIGURA 2.24. Valores médios de potencial de pite (E_{pite}) do aço UNS S31803 em solução 3,5% NaCl em função do tempo de envelhecimento a 850ºC 56
FIGURA 3.1. Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização.....63

FIGURA 4.1. (a) e (b) Amostra solubilizada mostrando as fases ferrita (escura) e austenita (clara). Ataque: Behara Modificado. 66
FIGURA 4.2. Amostra envelhecida a 850ºC por 1 minuto (a) as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. (b) Traços de sigma (escura) permanecendo a matriz sem ataque. Ataque: KOH. 67
FIGURA 4.3. Amostra envelhecida a 850ºC por 30 minutos (a) as fases ferrita (escura), austenita (cinza), sigma (branca), e a provável formação de austenita secundária próxima às lamelas de sigma formadas (indicada pelo quadro). Ataque: Behara Modificado. (b) Sigma (escura) permanecendo a matriz sem ataque. Ataque: KOH. 68
FIGURA 4.4. Amostra envelhecida a 850ºC por 40 minutos mostrando as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara modificado. 69
FIGURA 4.5. Amostra envelhecida a 850ºC por 1 hora mostrando as fases ferrítica (escura), austenítica (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara modificado. 69
FIGURA 4.6. Amostra envelhecida a 850ºC por 6 horas. (a) Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. (b) Sigma (escura) permanecendo a matriz sem ataque. Ataque: KOH. 70
FIGURA 4.7. Amostra envelhecida a 850ºC por 18 horas. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. 71
FIGURA 4.8. Amostra envelhecida a 850ºC por 240 horas. Austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. 71
FIGURA 4.9. Amostra envelhecida a 850ºC por 360 horas. (a) Austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. (b) Sigma (escura) permanecendo a matriz sem ataque. Ataque: KOH. 72
FIGURA 4.10. Amostra envelhecida a 900ºC por 1 minuto. (a) Austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. 73
FIGURA 4.11. Amostra envelhecida a 900ºC por 1 minuto. Sigma (escura) permanecendo a matriz sem ataque. Ataque: KOH. 74
FIGURA 4.12. Amostra envelhecida a 900ºC por 3 minutos. (a) Austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. 74
FIGURA 4.13.Amostra envelhecida a 900ºC por 30 minutos. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. 75
FIGURA 4.14. Amostra envelhecida a 900ºC por 1 hora. No quadro indicado nota-se a formação lamelar de sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. 75

FIGURA 4.15. Amostra envelhecida a 900ºC por 6 horas. Ferrita (cinza), austenita (cinza contendo halos de austenita de reequilíbrio em cinza escuro) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. 76
FIGURA 4.16. Amostra envelhecida a 900ºC por 18 horas. Ferrita (cinza escura), austenita (cinza clara) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. 76
FIGURA 4.17. Amostra envelhecida a 900ºC por 360 horas. Austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. 77
FIGURA 4.18. Fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento a 850 ºC. 78
FIGURA 4.19. Fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento a 900 ºC. 78
FIGURA 4.20. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de envelhecimento a 850ºC. 79
FIGURA 4.21. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de envelhecimento a 900ºC. 79
FIGURA 4.22. Fração volumétrica de austenita em função do tempo de envelhecimento a 850 ºC. 80
FIGURA 4.23. Fração volumétrica de austenita em função do tempo de envelhecimento a 900 ºC. 80
FIGURA 4.24. Microdureza das amostras em função do tempo de envelhecimento a 850 ºC. 81
FIGURA 4.25. Microdureza das amostras em função do tempo de envelhecimento a 900 ºC. 82
FIGURA 4.26. Microdureza nas amostras envelhecidas a 850 e 900ºC em função da porcentagem volumétrica de sigma. 82
FIGURA 4.27. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra solubilizada, onde são indicados os potenciais de circuito aberto (E_{ca}), de pite (E_{pite}), e de proteção 1 e 2 (E_{prot1} e E_{prot2}). 83
FIGURA 4.28. Amostra solubilizada após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 84
FIGURA 4.29. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 1 minuto a 850ºC. 85
FIGURA 4.30. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 3 minutos a 850ºC. 85

FIGURA 4.31.Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 5 minutos a 850ºC. 86
FIGURA 4.32. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 10 minutos a 850ºC. 86
FIGURA 4.33. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 20 minutos a 850ºC. 87
FIGURA 4.34. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 30 minutos a 850ºC. 87
FIGURA 4.35. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 40 minutos a 850ºC. 88
FIGURA 4.36. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 1 hora a 850ºC. 88
FIGURA 4.37. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 2 horas a 850ºC. 89
FIGURA 4.38. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 4 horas a 850ºC. 89
FIGURA 4.39. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 6 horas a 850ºC. 90
FIGURA 4.40. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 18 horas a 850ºC. 90
FIGURA 4.41. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 36 horas a 850ºC. 91
FIGURA 4.42. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 72 horas a 850ºC. 91
FIGURA 4.43. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 144 horas a 850ºC. 92
FIGURA 4.44. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 240 horas a 850ºC. 92
FIGURA 4.45. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 360 horas a 850ºC. 93
FIGURA 4.46. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC. 93
FIGURA 4.47. Amostra envelhecida a 850ºC por 1 minuto após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 94

FIGURA 4.48. Amostra envelhecida a 850ºC por 20 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 95
FIGURA 4.49. Amostra envelhecida a 850ºC por 30 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 95
FIGURA 4.50. Amostra envelhecida a 850ºC por 40 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 96
FIGURA 4.51. Amostra envelhecida a 850ºC por 1 hora após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 96
FIGURA 4.52. Amostra envelhecida a 850ºC por 2 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 97
FIGURA 4.53. Amostra envelhecida a 850ºC por 4 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 98
FIGURA 4.54. Amostra envelhecida a 850ºC por 18 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 98
FIGURA 4.55. Amostra envelhecida a 850ºC por 36 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 99
FIGURA 4.56. Amostra envelhecida a 850ºC por 72 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 100
FIGURA 4.57. Amostra envelhecida a 850ºC por 360 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 101
FIGURA 4.58. Superfície da amostra envelhecida por 850ºC por 240 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 101
FIGURA 4.59. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 1 minuto a 900ºC. 102
FIGURA 4.60. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 3 minutos a 900ºC. 103
FIGURA 4.61. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 5 minutos a 900ºC. 103
FIGURA 4.62. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 10 minutos a 900ºC. 104
FIGURA 4.63. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 20 minutos a 900ºC. 104
FIGURA 4.64. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 30 minutos a 900ºC. 105

FIGURA 4.65. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 40 minutos a 900ºC. 105
FIGURA 4.66. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 1 hora a 900ºC. 106
FIGURA 4.67. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 2 horas a 900ºC. 106
FIGURA 4.68. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 4 horas a 900ºC. 107
FIGURA 4.69. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 6 horas a 900ºC. 107
FIGURA 4.70. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 10 horas a 900ºC. 108
FIGURA 4.71. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 18 horas a 900ºC. 108
FIGURA 4.72. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 72 horas a 900ºC. 109
FIGURA 4.73. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 144 horas a 900ºC. 109
FIGURA 4.74. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 240 horas a 900ºC. 110
FIGURA 4.75. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 360 horas a 900ºC. 110
FIGURA 4.76. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC. 111
FIGURA 4.77. Amostra envelhecida por 900ºC por 1 minuto após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 111
FIGURA 4.78. Amostra envelhecida por 900ºC por 10 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 112
FIGURA 4.79. Amostra envelhecida por 900ºC por 20 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 112
FIGURA 4.80. Amostra envelhecida por 900ºC por 40 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 113
FIGURA 4.81 Amostra envelhecida por 900ºC por 1 hora após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 113

FIGURA 4.82. Amostra envelhecida por 900ºC por 2 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 114
FIGURA 4.83. Amostra envelhecida por 900ºC por 4 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 114
FIGURA 4.84. Amostra envelhecida por 900ºC por 6 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 115
FIGURA 4.85. Amostra envelhecida por 900ºC por 18 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 116
FIGURA 4.86. Amostra envelhecida por 900ºC por 72 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 116
FIGURA 4.87. Amostra envelhecida por 900ºC por 360 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 117
FIGURA 5.1. Porcentagem volumétrica das fases ferrita, austenita e sigma em função da temperatura. As frações volumétricas indicadas com TC correspondem às calculadas com auxílio do software ThermoCalc® versão 5 a base de dados TCFE6. 118
FIGURA 5.2. Fração volumétrica das fases austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 850ºC. 120
FIGURA 5.3. Fração volumétrica das fases austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 900ºC. 121
FIGURA 5.4. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento até 5 minutos a 850ºC. 122
FIGURA 5.5. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento até 5 minutos a 900ºC. 122
FIGURA 5.6. Austenita de reequilíbrio (γ_r) na forma de halos ao redor de grãos de austenita original (γ) na amostra envelhecida por 1 minuto a 850ºC. Ataque: Behara Modificado. 123
FIGURA 5.7. Austenita de reequilíbrio (γ_r) na forma de halos ao redor de grãos de austenita original (γ) na amostra envelhecida por 3 minutos a 850ºC. Nota-se o espessamento dos halos em relação à amostra envelhecida por 1 minuto. Ataque: Behara Modificado. ... 124
FIGURA 5.8. Amostra envelhecida por 10 minutos a 850ºC mostrando o avanço da formação de austenita de reequilíbrio ($\boldsymbol{\gamma_r}$) Ataque: Behara modificado. 124
FIGURA 5.9. Fração volumétrica de austenita de reequilíbrio em função do tempo de envelhecimento. 126

FIGURA 5.10. Comparação da fração volumétrica de austenita total calculada, e da somatória da fração de austenita de reequilíbrio com austenita original, em função do tempo de envelhecimento a 850ºC. 126
FIGURA 5.11. Comparação da fração volumétrica de austenita total calculada, e da somatória da fração de austenita de reequilíbrio com austenita original, em função do tempo de envelhecimento a 850ºC. 127
FIGURA 5.12. Amostras envelhecidas por: (a) 1 minuto a 900ºC – Ataque: KOH. (b) 40 minutos a 850ºC; (c) 6 horas a 850ºC; (d) 6 horas a 900ºC – Ataque: Behara Modificado. 128
FIGURA 5.13. (a) Amostra de aço UNS S32404 envelhecido a 750ºC por 90 minutos. Fonte: Strafellini et al. (2009). (b) Amostra do aço UNS S32101 envelhecido a 750ºC por 240 minutos - Imagem de elétrons retroespalhados. Fonte: Zhang et al. (2009a). 130
FIGURA 5.14. Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de aço UNS S31803 envelhecido a 850ºC por 10 minutos. 131
FIGURA 5.15. Frações volumétricas de sigma e nitretos em função da temperatura calculadas com auxílio do software ThermoCalc® versão 5 a base de dados TCFE6. 131
FIGURA 5.16. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 5 a 60 minutos de envelhecimento a 850ºC. 133
FIGURA 5.17. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 5 a 30 minutos de envelhecimento a 900ºC. 134
FIGURA 5.18. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 1 a 2 horas de envelhecimento a 850ºC. 136
FIGURA 5.19. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 30 minutos a 2 horas de envelhecimento a 900ºC. 137
FIGURA 5.20. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 2 a 72 horas de envelhecimento a 850ºC. 138
FIGURA 5.21. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 2 a 18 horas de envelhecimento a 900ºC. 139
FIGURA 5.22. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 72 a 144 horas de envelhecimento a 850ºC. 140
FIGURA 5.23. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 18 a 144 horas de envelhecimento a 900ºC. 141
FIGURA 5.24. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 144 a 360 horas de envelhecimento a 850ºC. 142

FIGURA 5.25. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 140 a 360 horas de envelhecimento a 900ºC. 143
FIGURA 5.26. Gráfico de J-M-A da formação de fase sigma para a temperatura de 850ºC: (1) Trecho correspondente aos tempos de envelhecimento entre 1 minuto e 1 hora; (2) Trecho correspondente aos tempos de envelhecimento entre 2 a 18 horas. 146
FIGURA 5.27. Gráfico de J-M-A da formação de fase sigma para a temperatura de 900ºC: (1) Trecho correspondente aos tempos de envelhecimento entre 3 minutos e 2 horas; (2) Trecho correspondente aos tempos de envelhecimento entre 4 a 240 horas. 147
FIGURA 5.28. Formação de fase sigma preferencialmente nos contornos ferrita/ferrita ou nas interfaces ferrita/austenita. Amostra envelhecida a 850ºC por: (a) 1 minuto; (b) 30 minutos. Ataque: Behara Modificado. 148
FIGURA 5.29. Espessamento nas partículas de sigma (branca) em relação ao início do envelhecimento. Amostra envelhecida a 850ºC por : (a) 6 horas (b) 18 horas. Ataque: Behara Modificado. 149
FIGURA 5.30. Formação de fase sigma preferencialmente nos contornos ferrita/ferrita ou nas interfaces ferrita/austenita. Amostra envelhecida a 900ºC por: (a) 3 minutos; (b) 1 hora. Ataque: Behara Modificado..... 149
FIGURA 5.31. Formação de fase sigma preferencialmente nos contornos ferrita/ferrita ou nas interfaces ferrita/austenita. Amostra envelhecida a 900ºC por: (a) 6 horas; (b) 18 horas. Ataque: Behara Modificado..... 150
FIGURA 5.32. Fração volumétrica de sigma experimental e calculada em função do tempo de envelhecimento a 850ºC. 151
FIGURA 5.33. Fração volumétrica de sigma experimental e calculada em função do tempo de envelhecimento a 900ºC. 152
FIGURA 5.34. Curvas calculadas da fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento para as temperaturas de 850 e 900ºC..... 154
FIGURA 5.35. Curva de polarização da amostra solubilizada. A linha pontilhada indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio. 155
FIGURA 5.36. Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras solubilizada e envelhecidas a 850ºC de 1 a 10 minutos. A pontilhada indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio. 156

FIGURA 5.37. Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras solubilizada e envelhecidas a 850ºC de 20 a 40 min. A linha traço-ponto indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio. 157
FIGURA 5.38. Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras solubilizada e envelhecidas a 850ºC de 2 a 360 horas. A linha pontilhada indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio. 158
FIGURA 5.39. Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras envelhecidas a 900ºC de 1 a 40 minutos. A linha pontilhada indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio.....159
FIGURA 5.40.Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras envelhecidas a 900ºC de 1 a 2 horas. A linha traço-ponto indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio. 159
FIGURA 5.41. Curvas típicas de polarização das amostras envelhecidas a 900ºC por: (a) 4 horas; (b) 6 horas; (c) 10 horas; (d) 18 horas; (e) 72 horas; (f) 144 horas; (g) 240 horas; (h) 360 horas. A linha traço-ponto indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio. 160
FIGURA 5.42. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC. 162
FIGURA 5.43. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC. 163
FIGURA 5.44. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC por até 10 minutos. 164
FIGURA 5.45. Imagem de elétrons secundários de pite formado após ensaio de polarização da amostra envelhecida por 10 minutos a 850ºC.....165
FIGURA 5.46. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC até 20 minutos. 166
FIGURA 5.47. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC entre 10 a 30 minutos. 168
FIGURA 5.48. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC entre 20 minutos a 1 hora. 169

FIGURA 5.49. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC entre 40 minutos e 18 horas. 171
FIGURA 5.50. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC entre 2 e 10 horas. 172
FIGURA 5.51. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC entre 18 e 360 horas. 173
FIGURA 5.52. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida por 360 horas a 850ºC após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl. 174
FIGURA 5.53. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida por 360 horas a 850ºC mostrando a formação de pites preferencialmente na austenita final. 175
FIGURA 5.54. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC entre 10 e 360 horas. 176
FIGURA 5.55. Comparação entre os valores de potencial de pite encontrados neste trabalho e nos trabalhos de Kobayashi e Wolynec (1999) e Magnabosco (2001) em função do tempo de envelhecimento a 850ºC. 177
FIGURA I.1. Potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para soluções aquosas em função do pH 194
FIGURA I.2. Curva experimental da reação de evolução de oxigênio em solução 0,6M NaCl..... 195
FIGURA II.1. Curva típica de polarização cíclica para um aço inoxidável. E_{corr}: potencial de corrosão. E_{pite}: potencial de pite. $E_{prot\ 1\ e\ 2}$: potenciais de proteção. i_{rev}: densidade de corrente de reversão. U: potência de repassivação..... 197
FIGURA II.2. Modelo de película passiva e repassivação..... 198
FIGURA II.3. Quebra da película passiva pela ação dos íons cloreto 199
FIGURA II.4. Método para o cálculo da potência de repassivação do gráfico de polarização potenciodinâmica cíclica..... 201

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 24

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 30

2.1 Mecanismos de formação de fase sigma 30

2.2 Cinética de formação de sigma 40

2.3 Efeito de fase sigma na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex 47

2.3.1 Efeito de sigma na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis dúplex 48

2.4 Motivação desta dissertação 58

3 MATERIAL E MÉTODOS 60

3.1 Material 60

3.2 Tratamentos térmicos 60

3.3 Preparação dos corpos-de-prova 61

3.4 Caracterização microestrutural 61

3.4.1 Microscopia óptica 61

3.4.2 Microdureza 61

3.4.3 Caracterização quantitativa da microestrutura 62

3.5 Ensaios eletroquímicos 62

3.5.1 Soluções 62

3.5.2 Ensaios de polarização cíclica 62

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS 65

4.1 Análise microestrutural 65

4.1.1 Micrografias 65

4.1.2 Caracterização quantitativa da microestrutura 77

4.1.3 Microdureza 81

4.2 Ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl para a amostra solubilizada. 83

4.3 Ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl para as amostras envelhecidas a 850ºC 84

4.4 Ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl para as amostras envelhecidas a 900ºC 102

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS **118**
5.1 Mecanismos de formação de sigma 118
5.2 Cinética de formação de fase sigma 146
5.3 Relação entre microestrutura e potencial de pite 154
5.3.1 Influência do potencial de evolução de oxigênio no potencial de pite 154
5.3.2 Influência da microestrutura e dos mecanismos de formação de sigma no potencial de pite das amostras envelhecidas a 850 e 900ºC 161

6 CONCLUSÕES **178**

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS **181**

8 CONGRESSOS E SEMINÁRIOS **182**

REFERÊNCIAS **183**

APÊNDICE I – POTENCIAL DE EQUILÍBRIO PARA A REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO PARA SOLUÇÕES AQUOSAS **191**

APÊNDICE II – INTERPRETAÇÃO DE UMA CURVA DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA **196**

APÊNDICE III – TABELAS COM OS POTENCIAIS DE PITE ENCONTRADOS NOS ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO **202**

ANEXO I – CERTIFICADO DE GARANTIA DO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803. 204

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os aços inoxidáveis dúplex podem ser definidos como uma família dos aços que contém duas fases em sua estrutura, onde ambas são consideradas inoxidáveis por conterem no mínimo 12-13% de cromo. Esta porcentagem de cromo garante a este aço a capacidade de formação de película passiva, caracterizada por ser uma película superficial, aderente, não-porosa e auto-regenerativa, o que garante ao aço grande resistência à corrosão (MAGNABOSCO, 2001). As fases supracitadas, presentes em porções aproximadamente iguais, são a ferrita (α) e austenita (γ) (estruturas cúbicas de corpo centrado e de faces centradas do ferro respectivamente) (NILSSON, 1992; SOLOMON; DEVINE, 1982).

Os elementos ferro, cromo e níquel são os principais constituintes dos aços inoxidáveis dúplex, além de outros elementos como molibdênio e nitrogênio (SOLOMON; DEVINE, 1982). Desta forma, percebem-se nas seções isotérmicas dos diagramas ternários Fe-Cr-Ni apresentados nas figuras 1.1 a 1.4 regiões de campo bifásico contendo ferrita e austenita. Se a composição de uma liga estiver dentro do campo bifásico, se esta for tratada isotermicamente nas temperaturas indicadas pelos diagramas, e se este tratamento for seguido de resfriamento rápido, a estrutura dúplex pode se formar.

Segundo Agarwal (1988), a combinação das fases ferrítica e austenítica faz com que os aços inoxidáveis dúplex apresentem uma excelente combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão. Esta necessidade foi a força motriz para o surgimento destas ligas na década de 80 (BONOLLO; TIZIANI; FERRO, 2005).

Nos dias atuais a produção dos aços inoxidáveis dúplex compreende cerca de 1% da produção mundial de aços inoxidáveis, sendo que esta cresceu cerca de 100% na última década. A maioria de suas aplicações atende às indústrias que necessitam da utilização de materiais que possuam alta resistência à corrosão, como indústrias química, petroquímica, *off-shore*, óleo e gás para a fabricação de tubos, umbilicais, poços e sistemas de incêndio, plantas de dessalinização, equipamentos para controle de poluição, construção de pontes, e produção de papel e celulose (CHARLES, 2008).

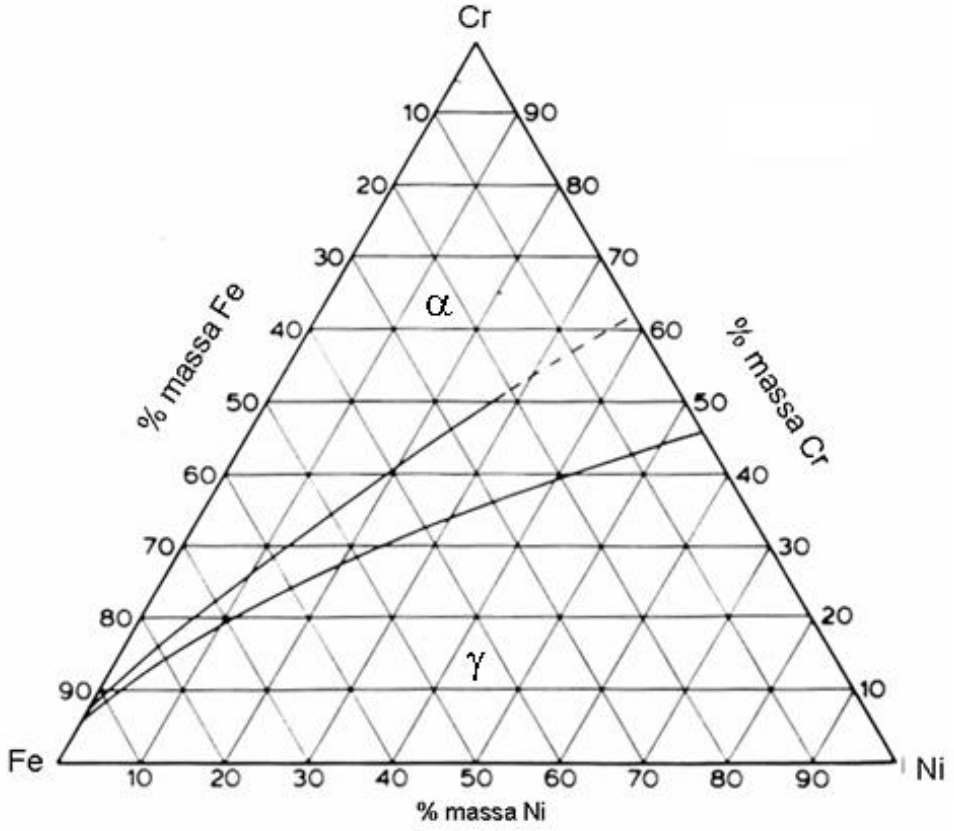


Figura 1.1. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1300ºC.
Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin, 1988.

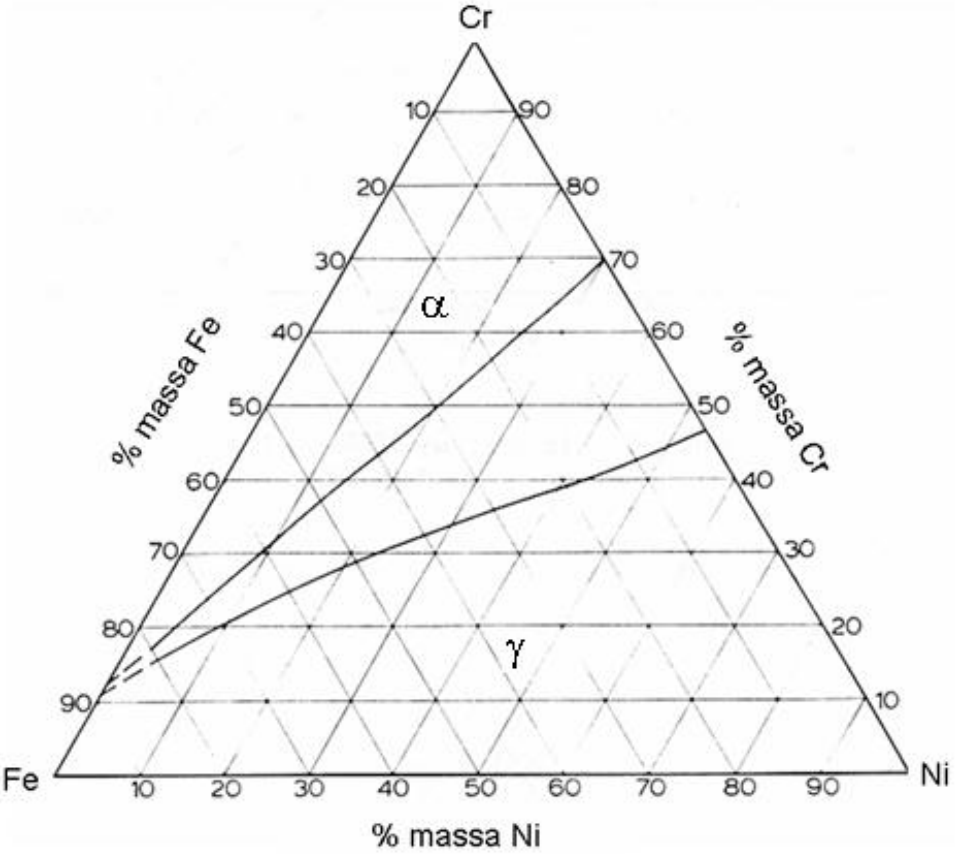


Figura 1.2. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1200ºC.
Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin, 1988.

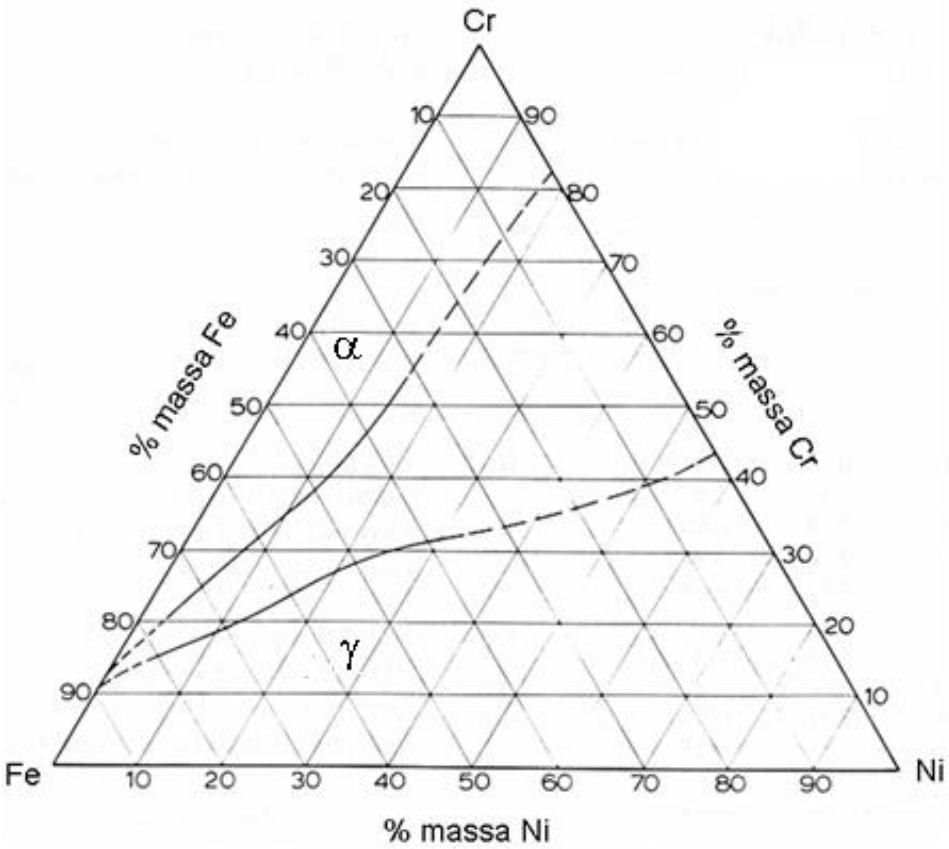


Figura 1.3. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1100ºC.
Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin, 1988.

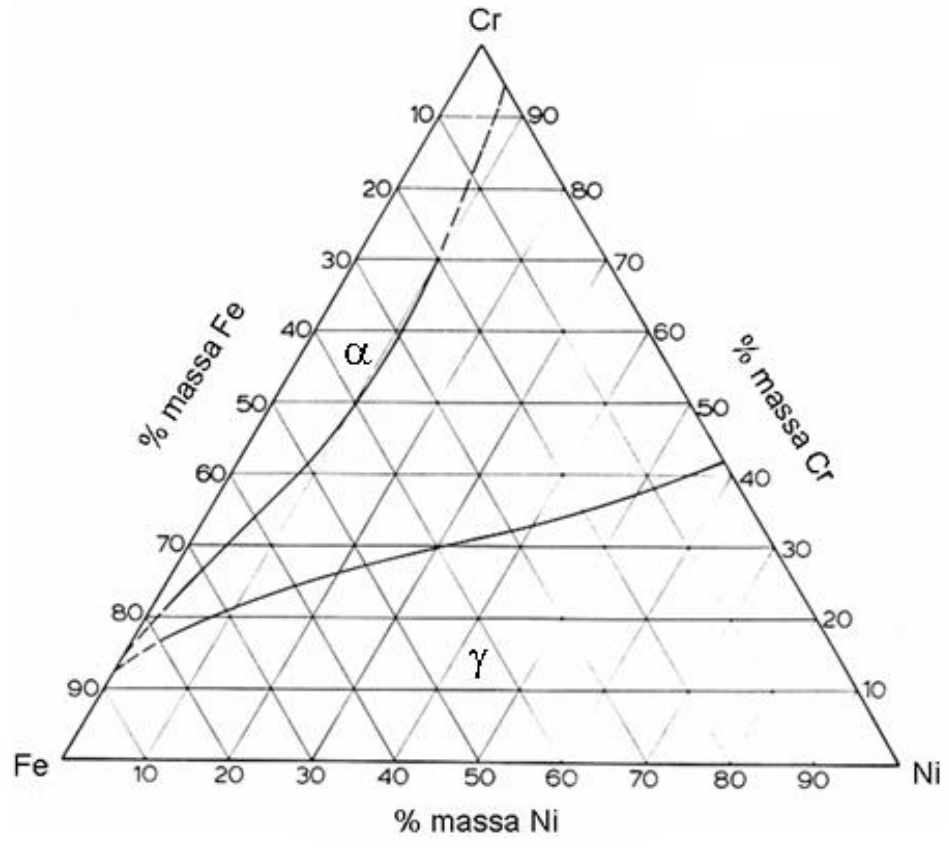


Figura 1.4. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1000ºC.
Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin, 1988.

Um dos aços inoxidáveis dúplex mais utilizado é o aço UNS S31803, que possui microestrutura ideal de utilização de aproximadamente 55% de austenita e 45% de ferrita (CORTIE; JACKSON, 1997).

Em termos de propriedades mecânicas os aços inoxidáveis dúplex apresentam valores de limite de escoamento e resistência bastante superiores se comparados aos aços inoxidáveis austeníticos. Segundo Sedriks (1996) os limites de escoamento de dois aços inoxidáveis comuns como o UNS S30400 e UNS S31600 correspondem à 290MPa, enquanto que o mesmo valor para aço UNS S31803 corresponde a 520 MPa. Devido a isto Magnabosco (2001) afirma que a utilização deste aço possibilita a economia de material e mão de obra, tanto fabris como de manutenção.

Porém, a exposição de um aço inoxidável dúplex a elevadas temperaturas pode causar uma série de transformações metalúrgicas (BADJI et al., 2008). Segundo Brandi; Padilha (1990) os aços inoxidáveis dúplex podem sofrer três tipos de fragilização: a) fragilidade causada pela presença de carbonetos nas ligas de alto carbono; b) fragilidade causada pela formação da fase alfa linha (α') a 475ºC a partir da ferrita; c) fragilidade causada pela formação de sigma (σ).

Na Figura 1.5 apresenta-se a seção isotérmica correspondente à temperatura de 900ºC do diagrama ternário Fe-Cr-Ni onde se observa a presença de fase sigma, bem como a presença de fase alfa linha rica em cromo. O mesmo se observa-se no diagrama da Figura 1.6 correspondente à temperatura de 800ºC.

Os primeiros registros da fase sigma se deram em 1927 quando Bain e Griffiths (1927 apud HALL; ALGIE, 1966) estudando ligas Fe-Cr-Ni, notaram o aparecimento de uma fase frágil denominada inicialmente de “B” fazendo referência à seu comportamento frágil (“brittle phase”) em determinadas composições. Esta fase, denominada atualmente como sigma, é não magnética, tem caráter intermetálico, possui estrutura tetragonal ($c/a \approx 0{,}52$) e somente foi elucidada a partir de 1954 quando foram publicados os primeiros resultados de raios-X em monocristais (HALL; ALGIE, 1966).

Entre as fases passíveis de precipitar num aço inoxidável dúplex, a fase sigma (σ) é considerada por alguns autores a fase mais deletéria devido à sua fragilidade. A presença de sigma pode reduzir substancialmente a tenacidade do material e, além disso, compromete também a resistência à corrosão destes aços por ser rica em elementos como cromo e molibdênio, e portanto por causar empobrecimento nestes elementos nas regiões vizinhas à sua formação. Sua formação nos aços inoxidáveis dúplex se dá numa faixa de temperaturas

entre 600 e 1000ºC dependendo da composição química do material (SOLOMON; DEVINE, 1982; HALL; ALGIE, 1966; BRANDI; PADILHA, 1990; NILSSON, 1992).

Assim, este trabalho tem por objetivo o estudo dos mecanismos e da cinética de formação de sigma no aço UNS S31803 envelhecido a 850ºC e 900ºC, relacionando estas transformações microestruturais ao potencial de pite do material em estudo.

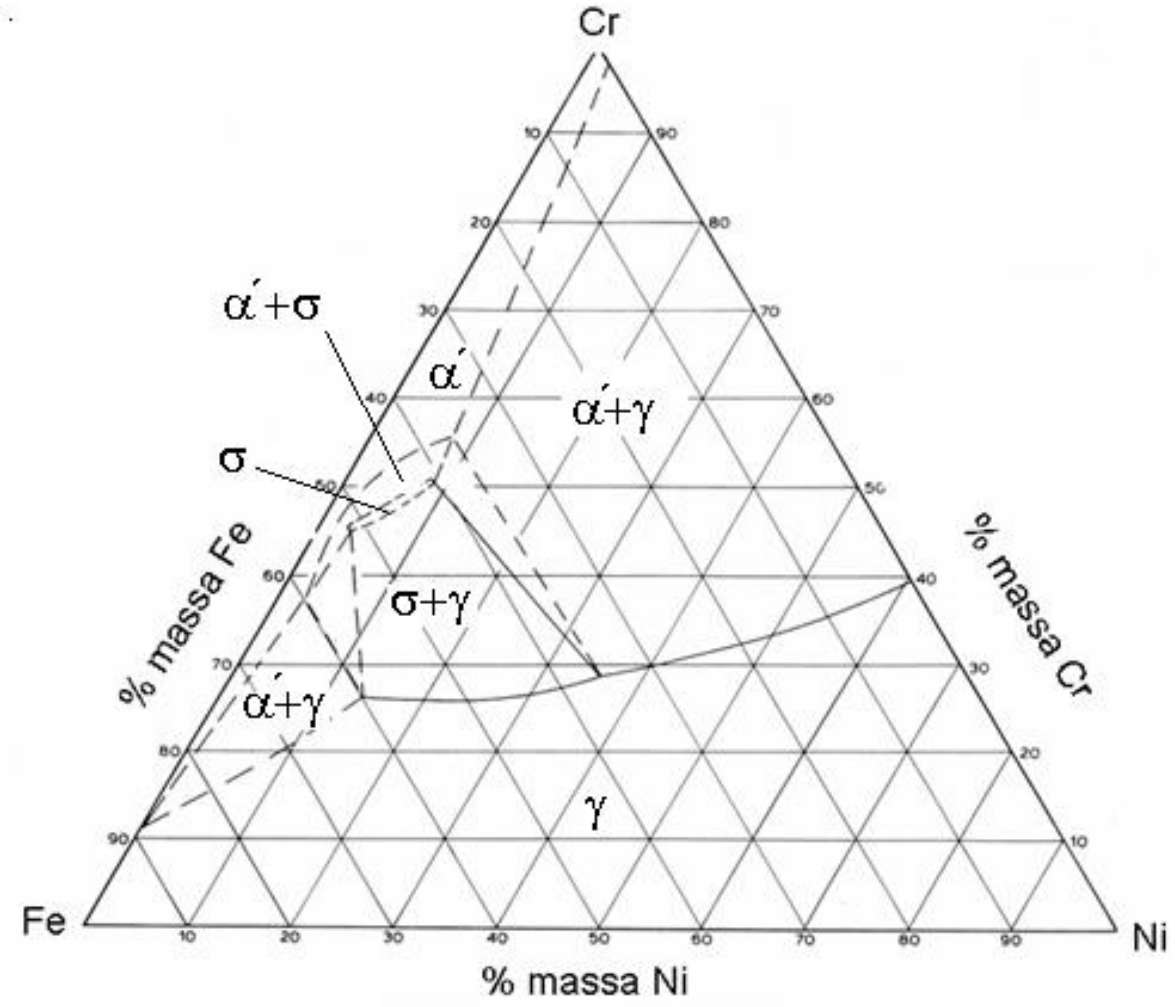


Figura 1.5. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 900ºC.
Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin, 1988.

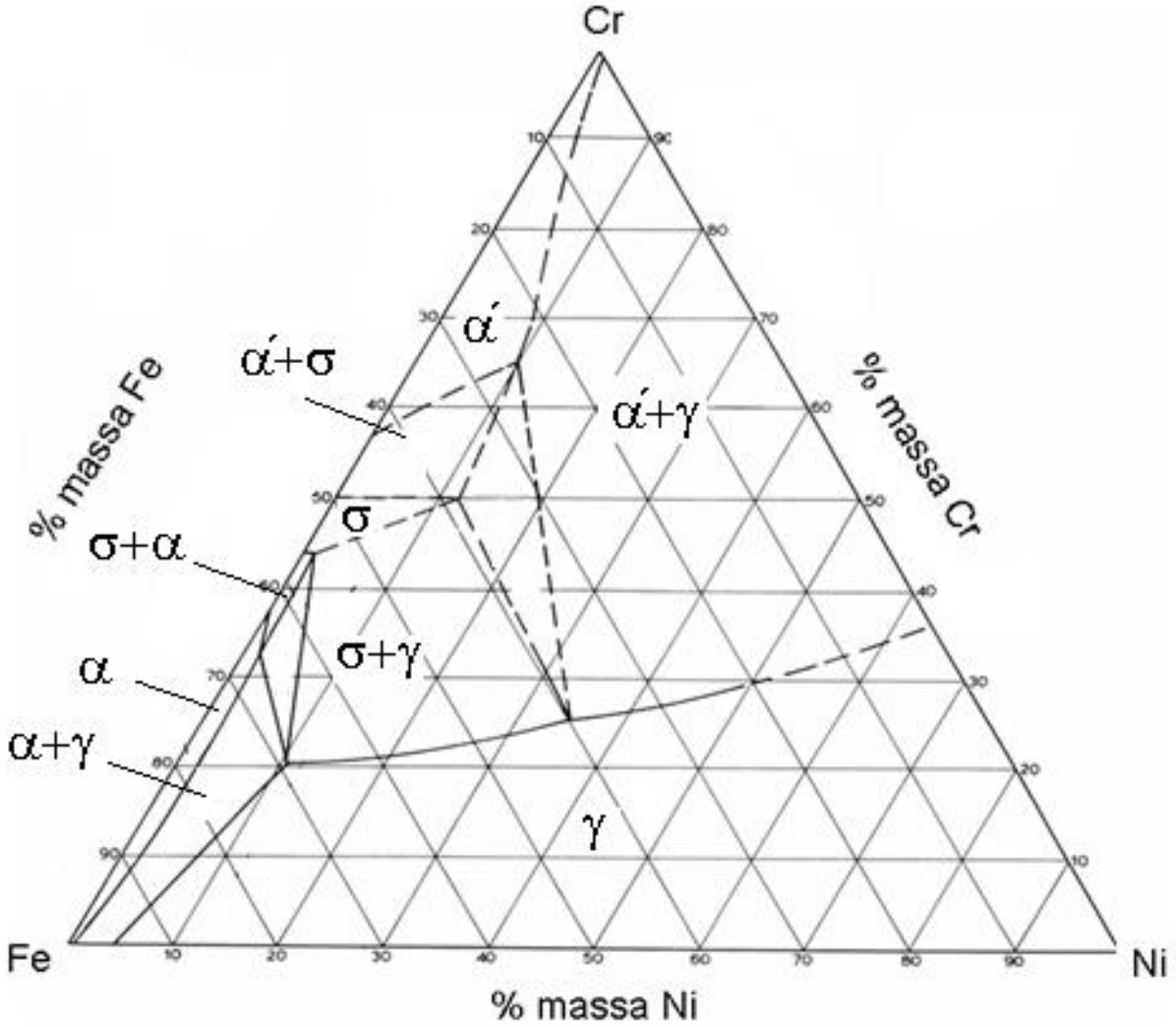


Figura 1.6. Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 800ºC.
Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin, 1988.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mecanismos de formação de fase sigma

A formação de fase sigma ocorre entre 600 e 1000ºC nos aços inoxidáveis dúplex (NILSSON, 1992; SOLOMON; DEVINE, 1982; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Segundo Nilsson (1992) e Magnabosco (2009) existem três mecanismos formadores de sigma em aços inoxidáveis dúplex:

a. Nucleação e crescimento a partir da ferrita.
b. Decomposição eutetóide da ferrita gerando austenita empobrecida em cromo e molibdênio.
c. Crescimento a partir da austenita após o total consumo de ferrita.

Atamert e King (1993) afirmam que a formação de sigma se dá por nucleação heterogênea, independentemente de orientações cristalográficas entre as fases envolvidas na reação. De fato, a formação de sigma se dá preferencialmente nos contornos de fase ferrita/austenita (α/γ) (SOLOMON; DEVINE, 1982; BRANDI; PADILHA, 1990; MAEHARA *et al.* 1983; NILSSON *et al.*, 2000), e nos pontos triplos dos aços inoxidáveis dúplex (NILSSON, 1992; BONOLLO; TIZIANI; FERRO, 2005).

Devido à maior concentração de cromo e molibdênio (principais elementos formadores de sigma) na fase ferrítica, o crescimento preferencial de sigma se dá a partir desta fase (NILSSON, 1992; ATAMERT; KING, 1993; HALL; ALGIE, 1996; SOLOMON; DEVINE, 1982; BRANDI; PADILHA, 1990).

Segundo Chen e Yang (2001) a difusão dos principais elementos formadores de sigma na ferrita é mais fácil do que na austenita. Para comprovar esta afirmação, a partir da equação (1) que relaciona o coeficiente de difusão (D) à temperatura (T) em que esta ocorre, e dos trabalhos de Huntz *et al.*(1969), Bowen e Leak, (1970) (I) e (II), Ruzickova e Million (1981), Wang et al. (2003); Terentyev e Malerba (2004), de onde foram retirados os valores médios dos coeficientes pré-exponenciais de difusão (D_0) e da energia de ativação (Q_D) para a difusão de cromo na ferrita e na austenita (Tabela 1), obteve-se o gráfico da Figura 2.1. Neste gráfico percebe-se que a difusão de cromo na ferrita é facilitada em relação a austenita, o que era de se esperar já que a última é mais compacta em relação à primeira. Nota-se ainda que a 900ºC o coeficiente de difusão de cromo na ferrita é aproximadamente 3 vezes superior à temperatura de 850ºC, e portanto a difusão de cromo na última é mais fácil.

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-Q_D}{RT}\right)} \quad (1)$$

Tabela 1. Constante pré-exponencial (D_0) e energia de ativação (Q_D) para a difusão de cromo na ferrita e austenita.

Referência	Ferrita (α)		Austenita (γ)	
	D_0 (cm²/s)	Q_D (kJ/mol)	D_0 (cm²/s)	Q_D (kJ/mol)
Bowen; Leak (1970) (I)	8,52	250	-	-
Bowen; Leak (1970) (II)	-	250	10,8	291
Wang et al.(1969)	2,5	214	-	-
Ruzickova,J.; Million, B. (1981)	-	-	3,13	287
Terentyev; Malerba (2004)	1,17-2,17	-	-	-

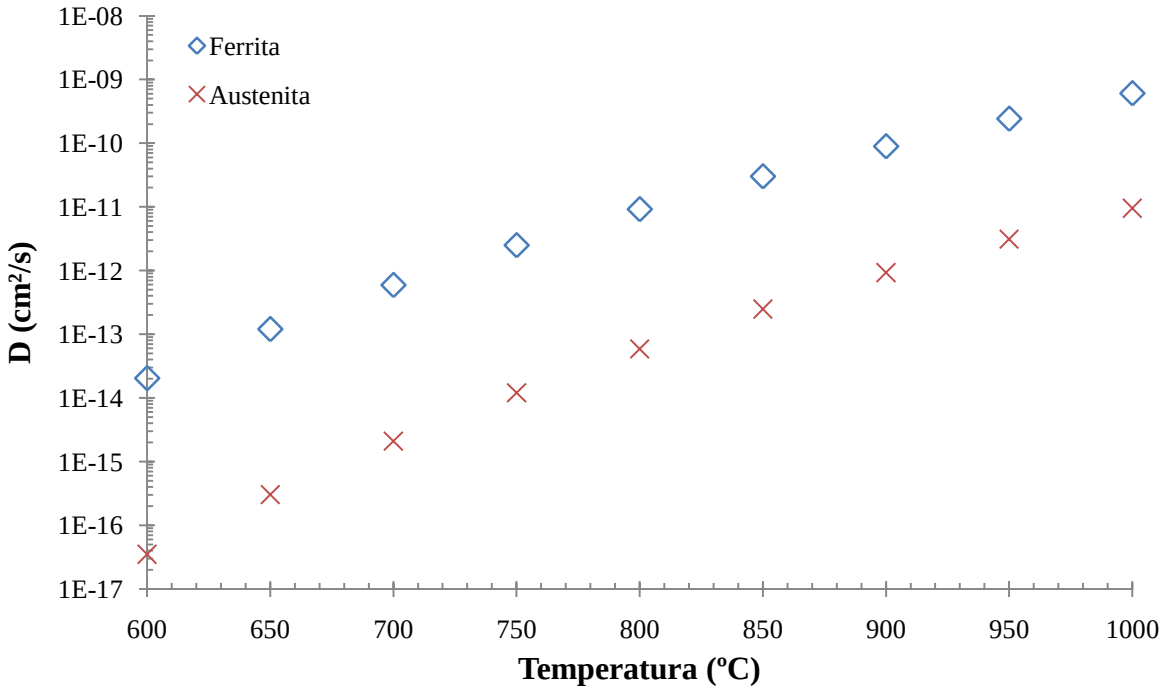


Figura 2.1. Coeficientes de difusão de cromo na ferrita e austenita em função da temperatura, considerando: $D_0^{\alpha} = 3{,}58 \text{cm}^2/\text{s}$; $Q_D^{\alpha} = 238$ kJ/mol; $D_0^{\gamma} = 6{,}97$ cm²/s ; e $Q_D^{\gamma} = 289$kJ/mol.
Fonte: Autor.

A Figura 2.2 apresenta a razão entre os coeficientes de difusão de ferrita e austenita em função da temperatura de solubilização. Neste percebe-se que enquanto para a temperatura de solubilização de 1000ºC o coeficiente de difusão da ferrita é apenas cerca de 50 vezes superior em relação à austenita, para a temperatura de 600ºC esta diferença é de aproximadamente 580 vezes.

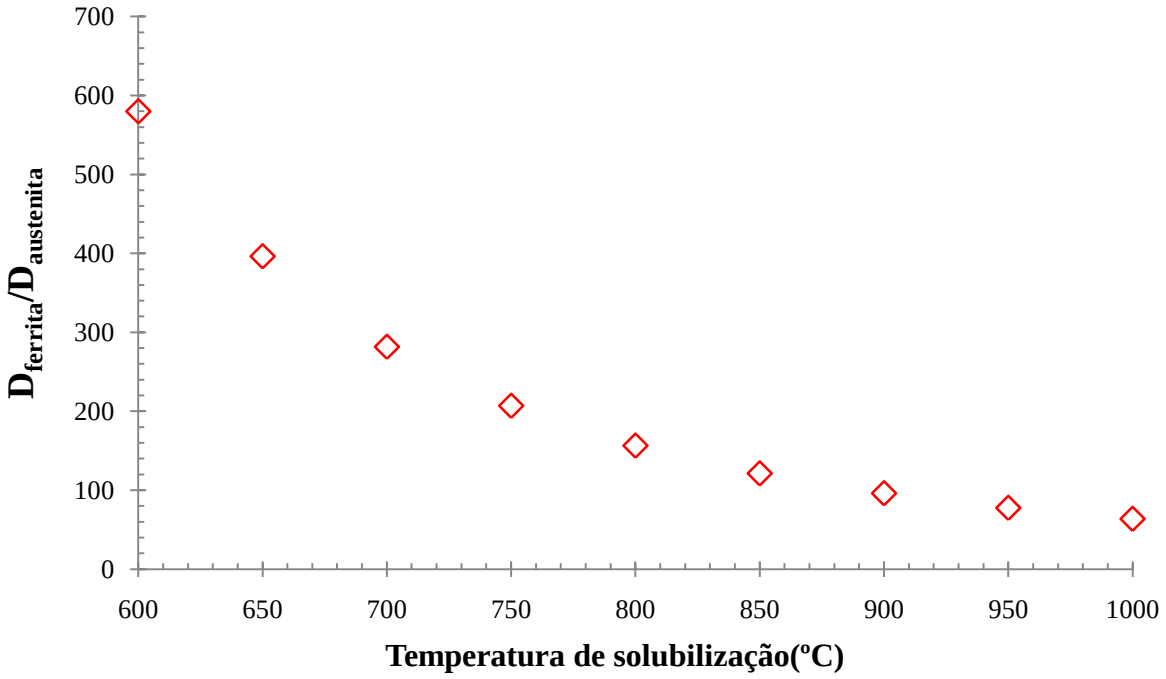


Figura 2.2. Gráfico da relação entre os coeficientes de difusão da ferrita e austenita (D_α/D_γ) em função da temperatura (ºC).
Fonte: Autor.

Segundo Brandi e Padilha (1990), a formação de sigma a partir da ferrita pode ocorrer de quatro maneiras nos aços inoxidáveis dúplex descritas abaixo, onde as transformações a e d levam à formação de sigma com morfologia maciça, e as transformações b e c à formação de morfologias lamelares.

a. Precipitação contínua a partir da ferrita dando origem à ferrita empobrecida em cromo e molibdênio;
b. Precipitação descontínua a partir da ferrita dando origem à ferrita empobrecida em cromo e molibdênio;
c. Decomposição eutetóide lamelar a partir da ferrita formando a austenita empobrecida em cromo e molibdênio;
d. Decomposição eutetóide divorciada a partir da ferrita formando a austenita empobrecida em cromo e molibdênio;

Desta forma, a equação geral que representa a precipitação da fase sigma a partir das transformações a e b segue apresentada na equação (2). Nesta, a ferrita (α - solução sólida supersaturada) metaestável é transformada em fase sigma e numa ferrita empobrecida em cromo e molibdênio, também chamada de ferrita secundária (α_2).

$$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2 \quad (2)$$

A formação de sigma pela decomposição eutetóide da ferrita, citada anteriormente nos itens c e d, é apresentada na equação (3) onde nota-se a formação de austenita secundária (γ_2) empobrecida em Cr e Mo em relação à austenita original. O surgimento de austenita secundária, no entanto, também pode se dar quando da formação de fases ricas em cromo, como $Cr_{23}C_6$ e sigma segundo esta equação (2), fazendo com que haja um empobrecimento em cromo das regiões vizinhas a esta. Este empobrecimento provocaria uma desestabilização desta ferrita (α_2) fornecendo potencial termodinâmico para a transformação desta fase em austenita secundária (SOLOMON; DEVINE, 1982; NILSSON, 1992).

$$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2 \quad (3)$$

Hall e Algie (1966); Barbosa *et al.*(1976); Solomon e Devine (1982); Brandi e Padilha (1990); Sato e Kokawa (1999); Huang e Shih (2005); Pohl, Storz e Glogowski (2007), afirmam que a formação de sigma dar-se-ia preferencialmente por decomposição eutetóide da ferrita de acordo com a reação indicada em (3), embora os aços inoxidáveis dúplex estudados nestes trabalhos não apresentem as mesmas composições químicas.

Segundo Brandi e Padilha (1990), para a temperatura de 700ºC foi observada a formação de sigma começando como eutetóide lamelar, e evoluindo com o tempo para eutetóide divorciado. Já para a temperatura de 850ºC, para um aço DIN.W.Nr. 1.4460 de composição química: 22,2%Cr–5,77%Ni–2,92%Mo–0,13%Ni-0,22%C-0,41%Si–1,74%Mn, a formação parece ocorrer desde o início por uma reação eutetóide divorciada, gerando uma morfologia de sigma maciça.

Barbosa *et al.*(1976) trabalhando com um aço inoxidável dúplex de composição 31,03%Cr – 8,99%Ni – 0,34%Si – 1,4%Mn – 0,12%C afirmam que em temperaturas mais altas (exemplo 900ºC) há a predominância de uma morfologia de sigma maciça. Já para temperaturas mais baixas a microestrutura é predominantemente lamelar.

Segundo Nilsson (2000), a temperaturas mais altas (exemplo: 900ºC) ocorre a formação de partículas maiores em relação à temperaturas mais baixas (exemplo: 700ºC), sendo que em alguns casos estruturas eutetóides compostas de fase sigma e austenita foram observadas.

Pohl, Storz e Glogowski (2007) trabalhando com um aço UNS S31803 (de composição química 22%Cr – 5%Ni – 3%Mo); afirmam que a 750ºC a fase sigma possui estrutura descontínua, provavelmente associada à precipitação descontínua, a qual é chamada pelo autor de estrutura "coral" (*coral-structure*) (Figura 2.3 – a). Esta se dá devido ao alto número de núcleos no início da formação e à baixa taxa de difusão, causando supersaturação local e tendência à alta taxa de nucleação. Esta morfologia pode ser confundida com a estrutura lamelar da decomposição eutetóide da ferrita. O mesmo autor afirma que o mesmo material envelhecido à 850ºC apresenta morfologia de sigma mais compacta (Figura 2.3 – b). Justifica-se esta morfologia devido à menor taxa de nucleação e à alta taxa de difusão a elevadas temperaturas.

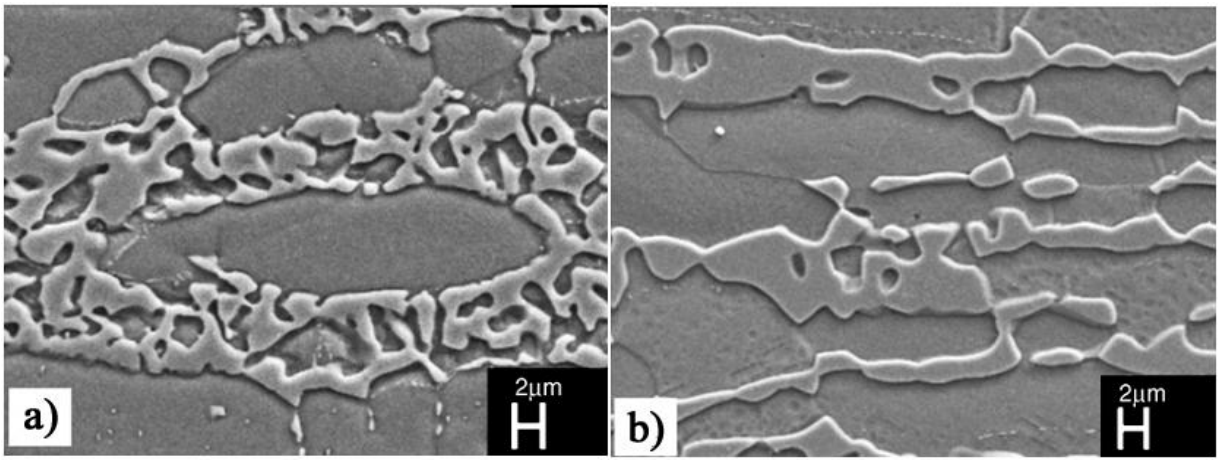


Figura 2.3. Morfologia da fase sigma correspondente às temperaturas de solubilização de: (a) 750ºC; (b) 850ºC.
Fonte: Pohl; Storz; Glogowsky, 2007, p. 68.

Deste modo, a formação de fase sigma pela decomposição eutetóide da ferrita pode ser confundida com a precipitação descontínua, ou precipitação celular, de sigma a partir da ferrita. Smith (1953) apud Fournelle e Clark (1972), afirma que esta precipitação se dá a partir de uma solução sólida supersaturada onde ocorre a segregação de soluto, provocando a desestabilização dos contornos dos grãos supersaturados adjacentes e a consequente migração do contorno de um grão para o interior de outro. Segundo Doherty (1996), neste tipo de precipitação ocorreria uma reação similar à equação (2), resultando no crescimento de um produto bifásico a partir da migração de um contorno de grão sobre a matriz supersaturada de um grão adjacente. Este processo se daria após a nucleação de uma nova fase no contorno de grão do material, e seu crescimento se daria a partir da difusão facilitada do soluto neste. A migração do soluto ocorreria a partir de regiões adjacentes à precipitação da nova fase, principalmente da matriz supersaturada. Desta forma, ocorreria o crescimento do precipitado na forma de lamelas similarmente à decomposição eutetóide, porém esta similaridade é

apenas morfológica. Uma comparação entre os fenômenos de decomposição eutetóide e precipitação descontínua é possível através das análises das figuras 2.4 e 2.5. A principal diferença entre estes mecanismos de formação se dá pela nucleação de duas fases na decomposição eutetóide, enquanto que na precipitação descontínua há a nucleação de apenas uma fase. Além disso, como observado nestas figuras, a decomposição eutetóide pode ocorrer a partir da interface ferrita/austenita (como apresentado na Figura 2.4) ou a partir do contorno de grão ferrita/ferrita; porém na precipitação descontínua esta nucleação ocorreria somente a partir do contorno ferrita/ferrita (Figura 2.5) indicando que os dois mecanismos poderiam ocorrer simultaneamente no material.

Palmer, Elmer e Specht (2007) afirmam que a formação de fase sigma não foi caracterizada perfeitamente até o momento, porém também sugerem que esta transformação ocorra como uma precipitação descontínua, com morfologia semelhante a de uma transformação eutetóide.

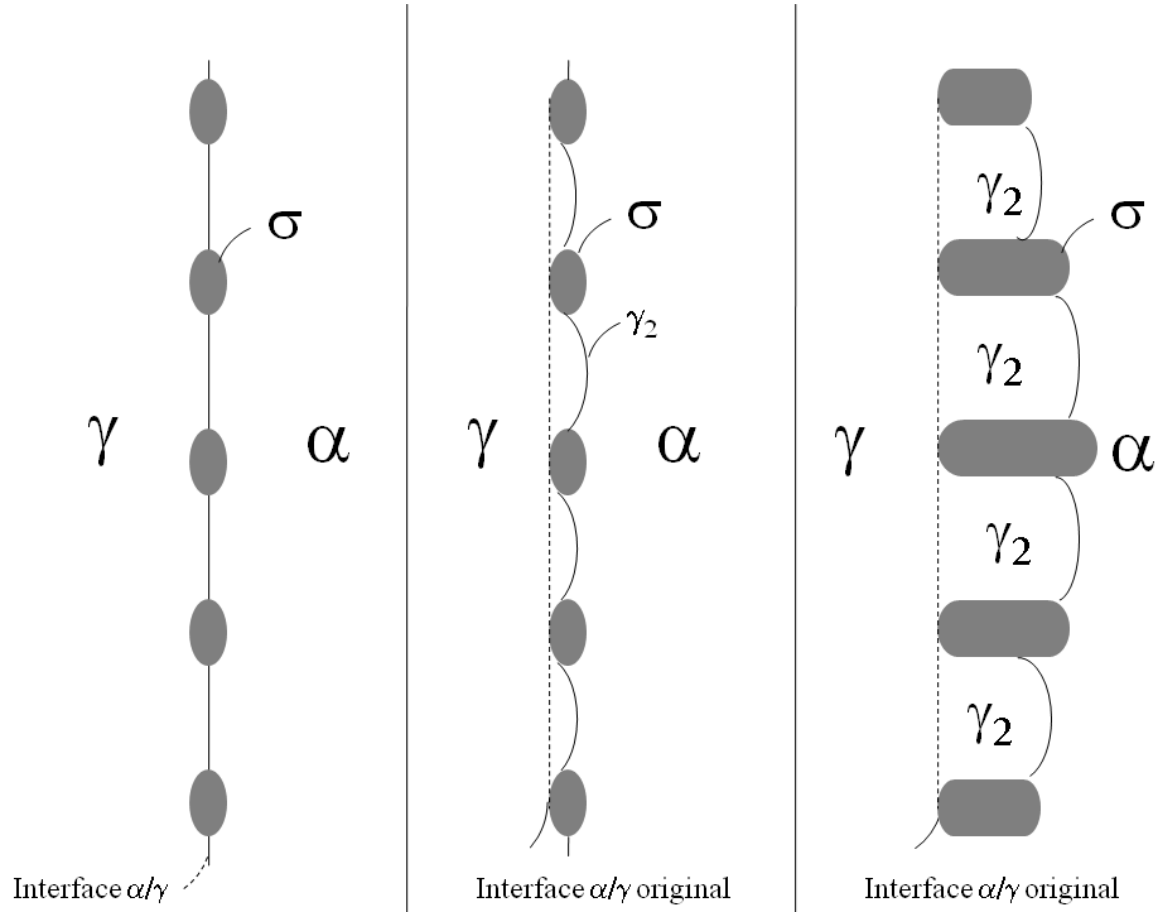


Figura 2.4. Diagrama esquemático mostrando uma sequencia de passos durante decomposição eutetóide da ferrita para a formação de sigma.
Fonte: Autor.

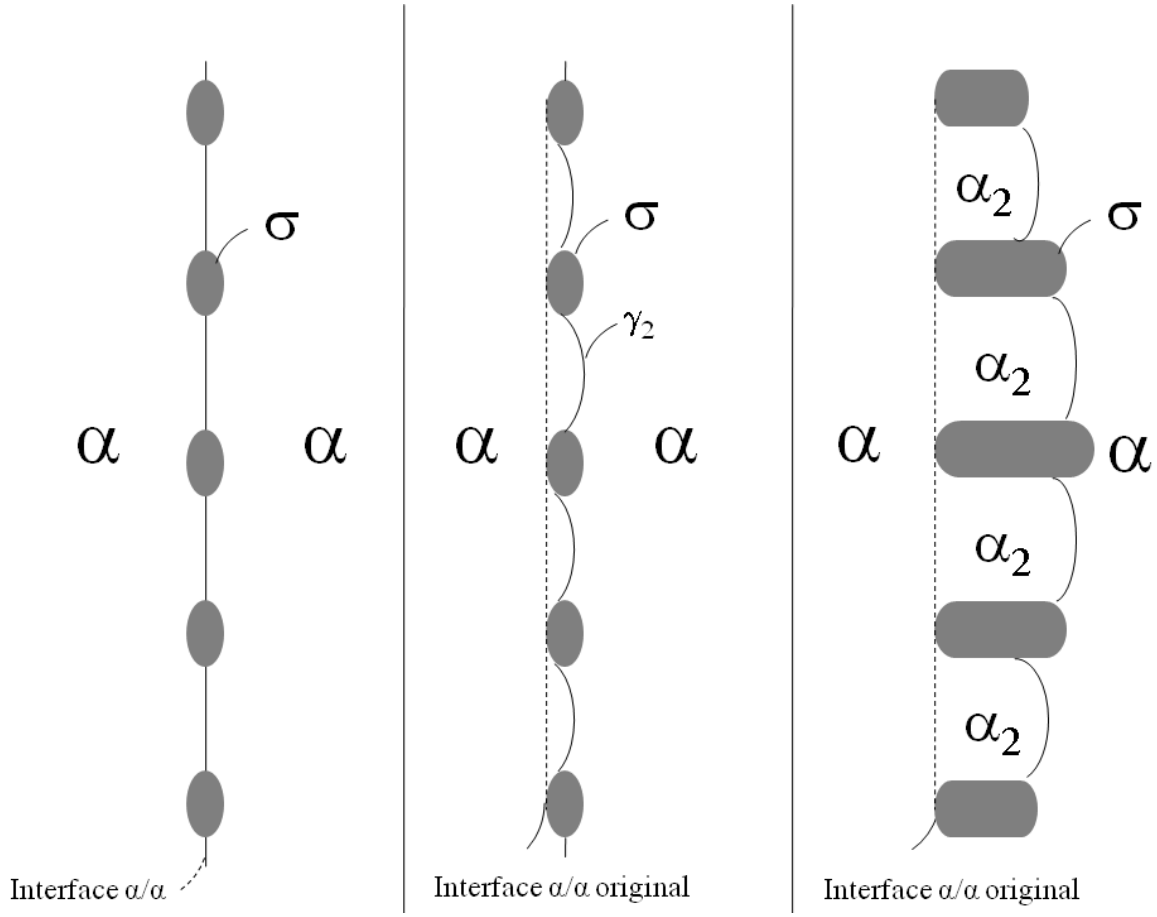


Figura 2.5. Diagrama esquemático mostrando uma possível sequência de passos durante o desenvolvimento da precipitação descontínua de sigma.
Fonte: Autor.

Maehara *et al.* (1983) trabalhando com um aço UNS S31803 de composição 25,3%Cr – 6,64%Ni – 2,96%Mo – 0,11%N – 0,48%Si solubilizado a 1250ºC por 30 minutos e envelhecido a 800ºC, afirmam que no início da formação ocorre preferencialmente a decomposição eutetóide da ferrita de acordo com a equação (3). Porém após o consumo de ferrita, ocorre o aumento da fração volumétrica de sigma e uma diminuição da fração de austenita, mostrando o crescimento de sigma a partir da austenita como apresentado na Figura 2.6. É interessante notar também que com 40 minutos de envelhecimento registra-se a fração de sigma menor que 5%. Em contrapartida, ocorre a diminuição de ferrita de cerca de 80% para 60% de ferrita e um aumento de 20 para 40%. Desta forma, a diminuição de ferrita e o aumento de austenita registrados podem não estar associados somente à formação de sigma, já que sua formação incipiente ao início do envelhecimento não justificaria as variações nas frações volumétricas de ferrita e austenita. Entretanto, este re-equilíbrio entre as frações de ferrita e austenita não foi abordado pelos autores em seu trabalho.

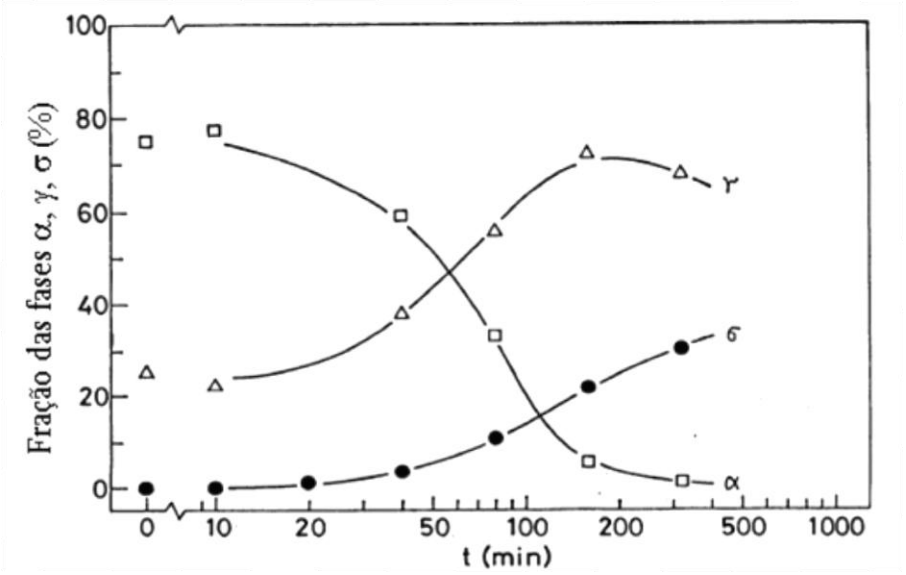


Figura 2.6. Fração das fases α, γ e σ obtidas a partir de envelhecimento isotérmico a 800ºC.
Fonte: Autor, adaptado de Maehara et al. (1983).

A formação de sigma a partir da austenita após o total consumo de ferrita foi verificada por Magnabosco e Alonso-Falleiros (2003 a,b) trabalhando com um aço UNS S31803 de composição 22,5%Cr- 5,7%Ni- 2,98%Mo – 0,161%N – 0,44%Si – 1,6%Mn envelhecido a 850ºC. Neste trabalho, verifica-se que após 10 horas de tratamento (onde toda a ferrita já foi consumida), ocorre a formação de sigma a partir da austenita como apresentado na Figura 2.7. Cita-se nesta figura a formação de nitretos de cromo para longos tempos de envelhecimento. Esta formação será melhor discutida no item 2.2 da presente dissertação.

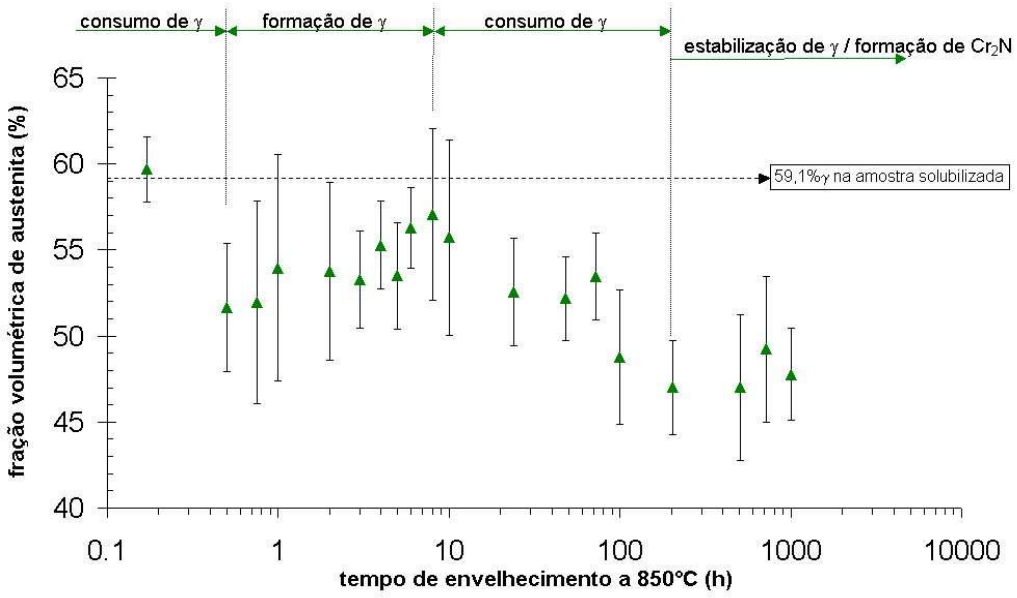


Figura 2.7. Fração volumétrica de austenita das amostras em função do tempo de envelhecimento a 850°C no aço inoxidável dúplex UNS S31803.
Fonte: Magnabosco e Alonso-Falleiros (2003).

Segundo Pohl; Storz; Glogowski (2007) e Nilsson (1992), a formação de sigma é precedida pela formação da chamada fase chi (χ). Esta fase que tem sua composição provável como $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ (MICHALSKA; SOZANZA, 2006; CORTIE; JACKSON, 1997), é formada entre 750 e 850ºC a partir da fase ferrítica.

Li, Miodownik e Saunders (2002) trabalhando com simulação em software que utiliza metodologia CALPHAD calcularam a curva TTT (Tempo – Temperatura – Transformação) para um aço SAF 2205 de composição 22%Cr – 5,3%Ni – 3%Mo – 0,17%N – 0,4%Si – 1% Mn – 0,01%C para o início da transformação (0,5%), onde perceberam a formação de fase chi em temperaturas mais baixas e menores tempos se comparadas à formação de sigma. Na Figura 2.8 tem-se um diagrama TTT calculado pelo autor comparado aos dados experimentais encontrados por Thorvaldsson (1985).

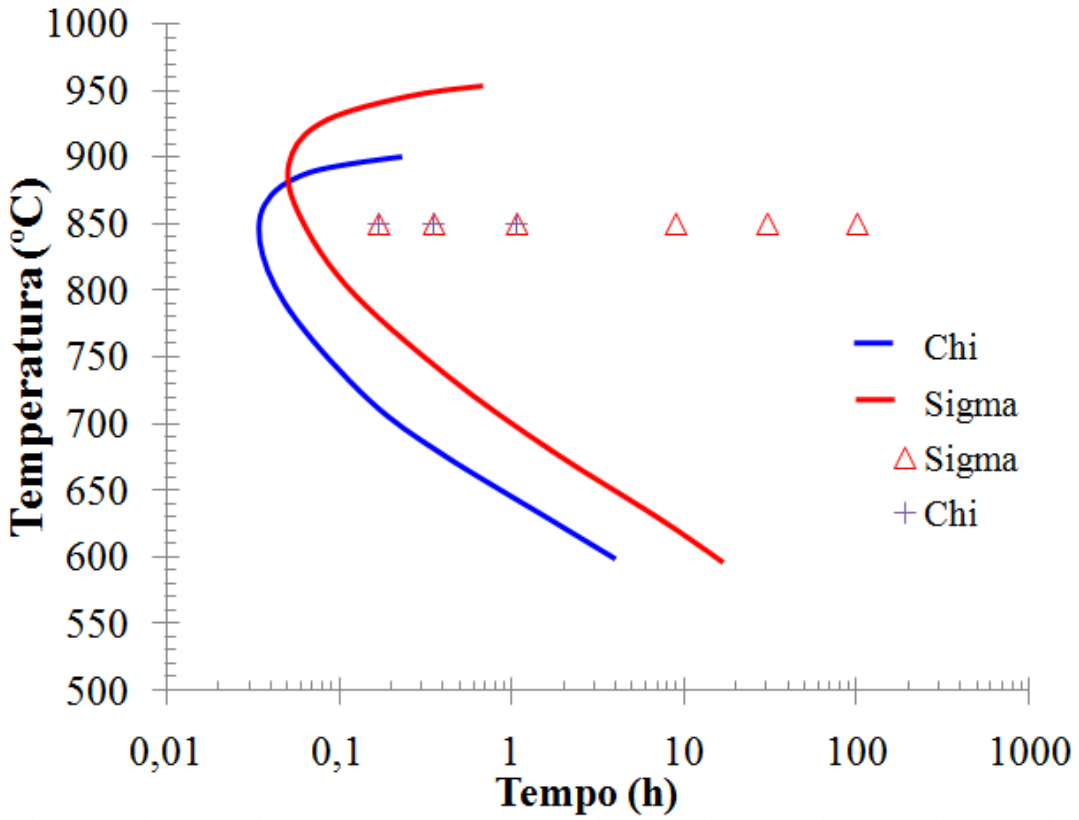


Figura 2.8. Diagrama TTT calculado para o início da formação de sigma e chi em um aço inoxidável dúplex SAF 2205: os símbolos representam resultados experimentais encontrados por Thorvaldsson et al. (1985).
Fonte: Autor, adaptado de Li, Miodownik e Saunders (2002).

Segundo Calliari, Zanesco e Ramous (2006) a fase chi pode atuar como núcleo heterogêneo para a formação de sigma, e sua formação se dá principalmente nos pontos triplos da fase ferrítica. No trabalho destes autores, desenvolvido com um aço UNS S31803 de composição 22,75%Cr – 5,04%Ni – 3,19%Mo – 0,16%Ni – 0,56% Si – 1,46%Mn, afirma-

se que a 850ºC a formação de fase chi se dá aproximadamente após 10 minutos de envelhecimento isotérmico, e somente após 20 minutos estaria presente a fase sigma, sendo que para tempos mais longos de envelhecimento os autores sugerem a possibilidade da transformação de chi em sigma. Esta transformação também é relatada no trabalho de Chen, Weng e Yang (2002) que estudando um aço 2205 (cuja composição química do material não fora citada em seu trabalho), afirmam que a fase chi formada nos primeiros estágios de envelhecimento isotérmico a 900ºC se transforma em sigma em tempos longos de envelhecimento. Porém os mesmos autores não citam o tempo de envelhecimento que levaria a transformação total de chi em sigma. Na Figura 2.9 observa-se a formação de fase chi nos contornos de grão de ferrita atuando como núcleo para a formação de sigma.

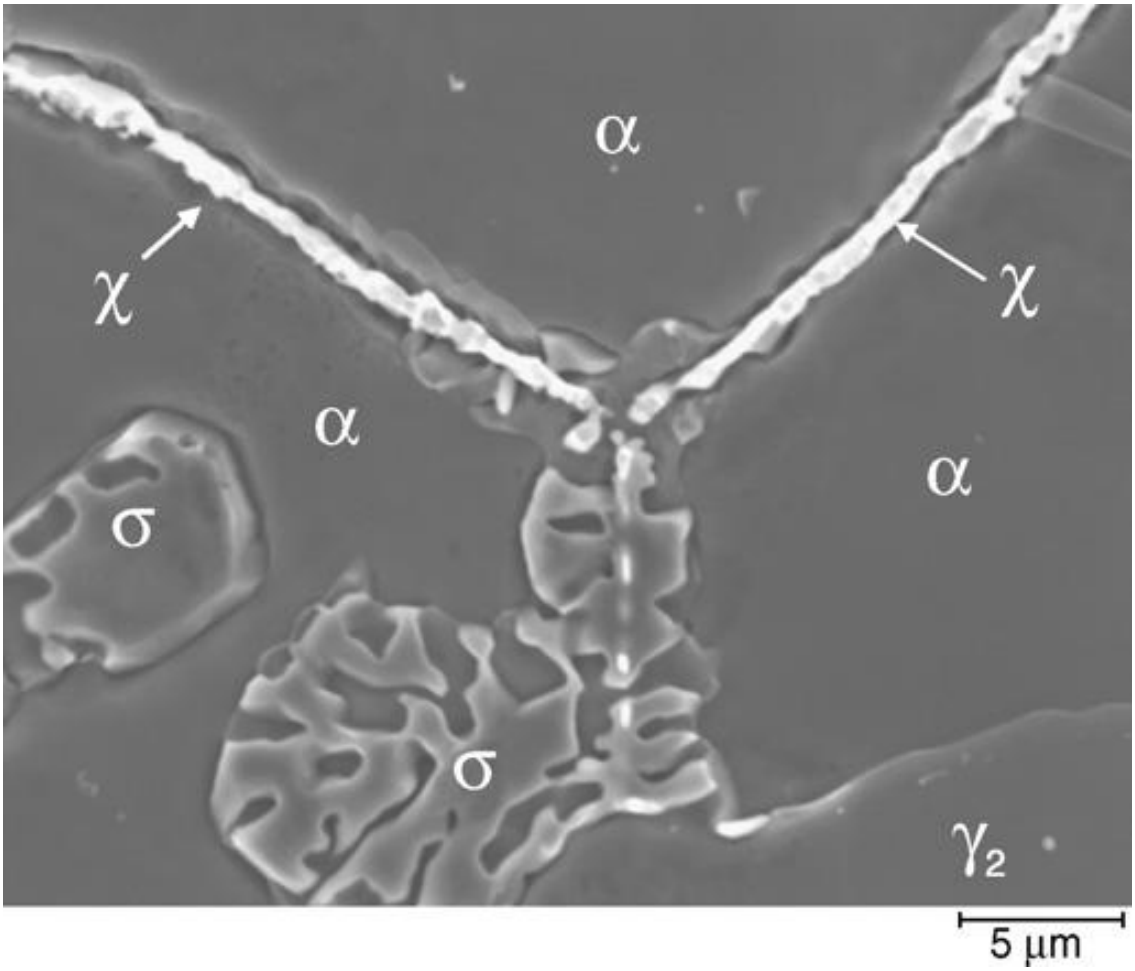


Figura 2.9.Formação de fase chi e crescimento da fase sigma num aço inoxidável dúplex.
Fonte: Pohl; Storz; Glogowski, 2007.

2.2 Cinética de formação de sigma

Segundo Badji et al. (2008) a cinética de formação de fase sigma segue a equação de Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A). Esta relação representa uma das teorias mais utilizadas para descrever a cinética de transformação de fase em muitos sistemas envolvendo nucleação e crescimento.

Desta forma, o aumento da fração de fase sigma possui um comportamento sigmoidal em função do tempo. A expressão supracitada segue apresentada na equação (4), onde: *f* é a fração de fase transformada ($0 < f < 1$); k é uma constante dependente da energia de ativação para a formação da fase; t representa um período de tempo, e n que é chamado de expoente de J-M-A que, varia geralmente de 1 a 4, independente da temperatura (PORTER; EASTERLING, 1992; DOHERTY, 1996 p. 1436).

$$f = 1 - e^{(-k.t^n)} \tag{4}$$

A equação (4) é uma equação geral, sendo que k depende das taxas de nucleação e crecimento de um sistema, enquanto n é independente da temperatura e tem relação com o mecanismo de nucleação e crescimento de uma determinada fase (PORTER; EASTERLING, 1992).

Segundo Palmer, Elmer e Specht (2007), o valor de n varia durante o processo de nucleação e crescimento de fase sigma. No início da precipitação o valor médio deste expoente varia em torno de 7, e próximo ao fim da transformação este possui o valor de 0,75. Christian (2002) afirma que o expoente de J-M-A acima de 4 registrado no início da precipitação seria correspondente à ocorrência de uma precipitação descontínua ou controlada por um mecanismo de crescimento de interface, com uma taxa de nucleação crescente, com o aumento da fração de sigma formada. Este valor bem como outros valores para os expoentes de J-M-A seguem apresentados na Tabela 2.

A constante k pode ser determinada pela expressão apresentada na equação (5), onde Q_σ representa a energia de ativação para a formação de sigma e R é a constante universal dos gases (8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

$$k = k_0 . e^{(-\frac{Q_\sigma}{RT})} \tag{5}$$

Tabela 2. Valores do expoente de Johson-Mehl-Avrami.

	Condições	n
Precipitação descontínua, reações eutetóides, crescimento controlado por interface	Taxa de nucleação crescente	>4
	Taxa de nucleação constante	4
	Taxa de nucleação decrescente	3-4
	Taxa de nucleação nula (saturação dos sítios de nucleação)	3
	Nucleação após a saturação no ponto triplo	2
	Nucleação em contorno de grão após saturação	1
Crescimento controlado por difusão	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com taxa de nucleação crescente	>2 ½
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação constante	2 ½
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com diminuição na taxa de nucleação	1½ - 2½
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação nula	1 ½
	Crescimento de partículas com volume inicial apreciável	1 - 1 ½
	Espessamento de placas grandes	1/2
	Precipitação em discordâncias	~ 2/3

Fonte: CHRISTIAN, 2002, parte 1, p. 546.

Uma expressão alternativa que define o valor de k para partículas esféricas segue apresentada na equação (6), onde N se relaciona ao número de núcleos formados e ν é a taxa de crescimento das partículas (PORTER; EASTERLING, 1992; AVRAMI, 1939).

$$k = \frac{\pi N \upsilon^3}{3} \tag{6}$$

Esta equação deriva de outra que define a taxa de crescimento de partículas, sendo esta dependente de um fator de forma σ que é igual a 4π/3 se considerada a forma da partícula como esférica (AVRAMI, 1939). Porém Avrami (1940) afirma que quando o crescimento dos núcleos se dá de maneira assimétrica o estudo deste crescimento se torna mais complexo,

sendo que este pode se dar na forma de placas onde ocorreria o crescimento em duas direções (*plate-like*) ou em apenas uma direção *(lineal)*. Desta forma, para o crescimento poliédrico a fração transformada (*f*) considerando-se a saturação de sítios de nucleação no início da transformação é apresentada pela equação (7), onde G relaciona-se à taxa de crescimento, m é a probabilidade da ocorrência de núcleos, e t o tempo.

$$f = 1 - e^{-\sigma G^3 N m t^4} \quad (7)$$

Comparando-se a equação geral que descreve a cinética de J-M-A anteriormente apresentada na equação (4) à expressão apresentada na equação (7), nota-se que o valor de n se relaciona à potência do tempo, e k se relaciona principalmente à forma das partículas de sigma formadas. Portanto, mudanças nos valores de n e k podem estar relacionadas não só à mudança no mecanismo de formação de sigma, mas também à geometria do crescimento das partículas de sigma formadas. Segundo Avrami (1940) o significado físico da expressão apresentada na equação (7) é que nos primeiros estágios da transformação, o número de núcleos presentes é proporcional à primeira potência do tempo, e seus respectivos volumes são relacionados à terceira potência, dando para o volume total transformado a dependência da quarta potência do tempo (n=4). Esta expressão é válida para o crescimento tridimensional das partículas, chamado também de pseudoesférico ou poliédrico. Com a mudança na forma dos núcleos, o volume total transformado poderia se relacionar também ao crescimento: bidirecional na forma de placas (n=3); unidirecional na forma acicular (n=2); ou independente da forma das partículas (n=1). Hosford (2005 p.163) afirma ainda que se a nucleação ocorrer somente nos contornos de grão ou nos pontos triplos do material, ocorreria a rápida saturação dos sítios de nucleação, e a nucleação se encerraria. Neste caso, a contribuição da nucleação no expoente de Avrami seria nula, ao invés de ser proporcional à primeira potência, como comentado anteriormente. Desta forma a mudança de forma dos núcleos alteraria a dependência do tempo no volume total transformado. Esta mudança de dependência relaciona-se à forma da curva em S de transformação proposta por Avrami (1939; 1940) citada por Porter e Easterling (1992) (Figura 2.10).

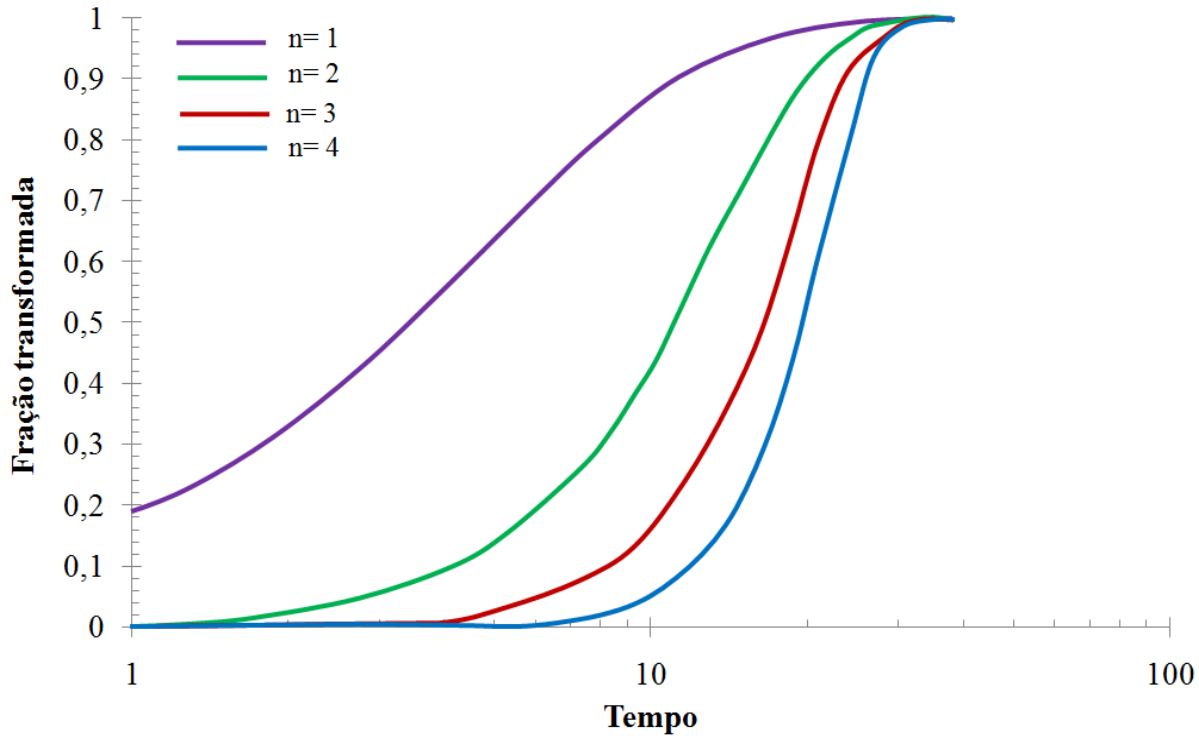


Figura 2.10. Influência da geometria de crescimento dos núcleos na forma da curva S.
Fonte: Autor, adaptado de Avrami (1940).

Magnabosco (2009) trabalhando com um aço SAF 2205 de composição 22,2%Cr - 5,7%Ni - 2,98%Mo - 0,16%N, envelhecido de 700 a 900ºC em tempos de até 1032h afirma que a energia de ativação para a precipitação de sigma entre 700 e 900ºC corresponde à 185 kJ/mol e a constante pré-exponencial (k_0) corresponde à $1{,}6\times10^{9}$. Segundo o autor, este valor encontrado para a energia de ativação para a formação de sigma é similar à energia de ativação para a difusão do cromo na ferrita (235±15 KJ/mol^{-1} para difusão em volume ou 218 KJ/mol^{-1} para difusão em contorno de grão no Fe-α), e menor se comparada à mesma energia na austenita (278±10 KJ/mol), conforme apresentado previamente na Tabela 1. Isto indica que o mecanismo de nucleação e crescimento de sigma depende fortemente da difusão de cromo na ferrita, sendo sua formação preferencial nos contornos ferrita/ferrita ou nas interfaces ferrita/austenita.

Porém, o mesmo comportamento não é observado para o material envelhecido a 900ºC. Neste trabalho foi verificado também que o valor do expoente de Avrami (n) determinado para temperaturas de envelhecimento entre 700 e 850ºC corresponde à n=0,915±0,144, sendo este provavelmente relacionado à precipitação descontínua ou decomposição eutetóide, considerando-se a premissa de nucleação em contorno de grão após a saturação.

Em outro trabalho Magnabosco (2005) cita que a maior cinética de formação de fase sigma num aço UNS S31803 se dá a 850°C, como mostrado no diagrama TTP da Figura 2.11. Já na Figura 2.12 apresenta-se um diagrama TTP esquemático do aço UNS S31803 onde se percebe, anteriormente à formação de sigma, a ocorrência da formação de nitretos de cromo (Cr_2N). Segundo Nilsson (1992) estes nitretos formam-se entre 700 e 900ºC quando envelhecidos isotermicamente, ou durante o resfriamento a partir da temperatura de solubilização em regiões onde ocorre a supersaturação de nitrogênio na fase ferrítica.

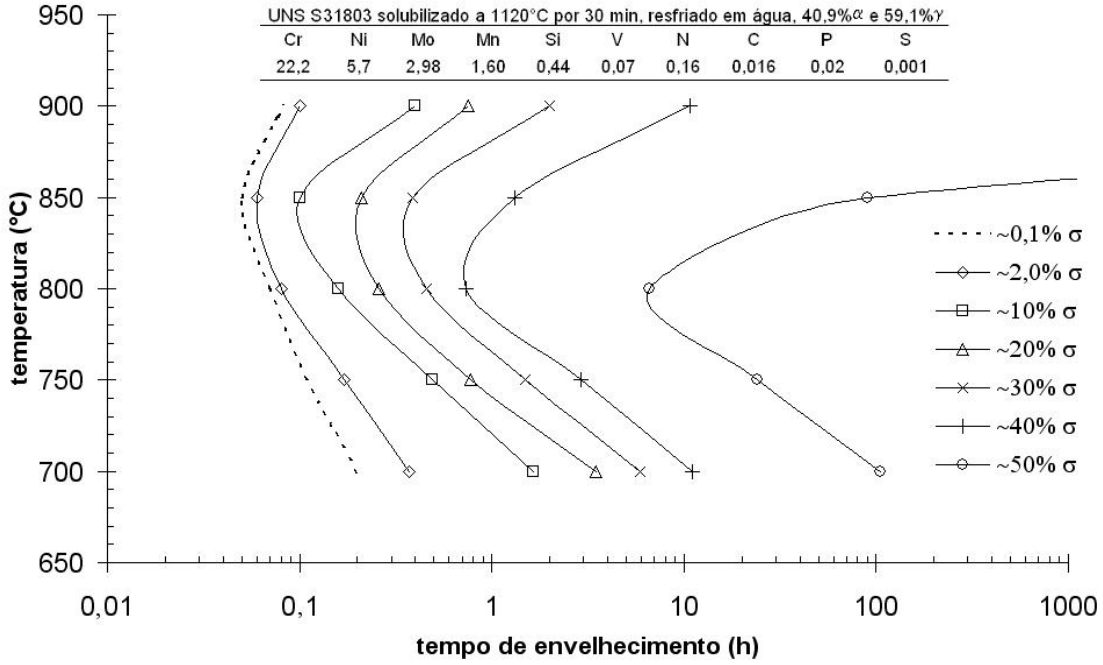


Figura 2.11. Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803.
Fonte: Magnabosco, 2005.

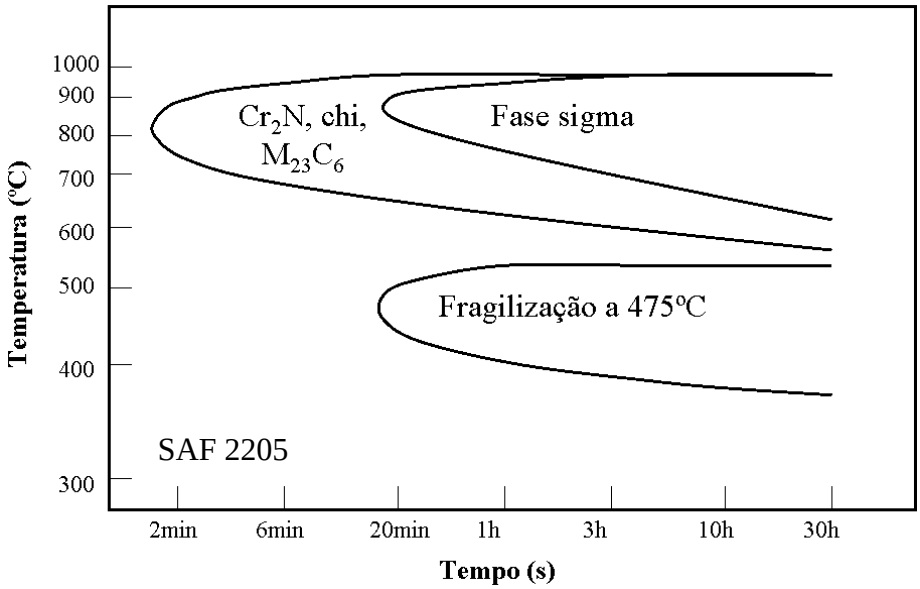


Figura 2.12. Diagrama TTP do aço inoxidável dúplex UNS S31803.
Fonte: Autor, adaptado de Sedriks, 1996.

Segundo Lo, Shek e Lai (2009), a formação de nitretos se dá por precipitação descontínua entre 700 e 1000ºC a partir da fase austenítica (Equação (8)), onde o potencial termodinâmico para a transformação seria a supersaturação de nitrogênio na matriz não transformada.

$$\gamma \rightarrow \gamma_2 + Cr_2N \tag{8}$$

No entanto, Small (1990 a e b) aponta que quanto maior a quantidade de cromo, maior a solubilidade de nitrogênio na austenita, chegando a 0,754% para uma liga Fe-18,5%Cr-10%Ni. Da mesma maneira, Feichtinger (1991 apud Ustinovshikov, 1999) confirma o aumento na solubilidade de nitrogênio quanto maior for o teor de cromo presente, e apresenta um gráfico da solubilidade de nitrogênio em função da temperatura (Figura 2.13), onde nota-se que a solubilidade de nitrogênio para um material contendo 25% de cromo pode ultrapassar 1,2% para algumas temperaturas. Porém estes dados referem-se somente à uma liga Fe-Cr, de forma que os demais elementos de liga presentes no aço UNS S31803 poderiam influenciar na solubilidade de nitrogênio na austenita.

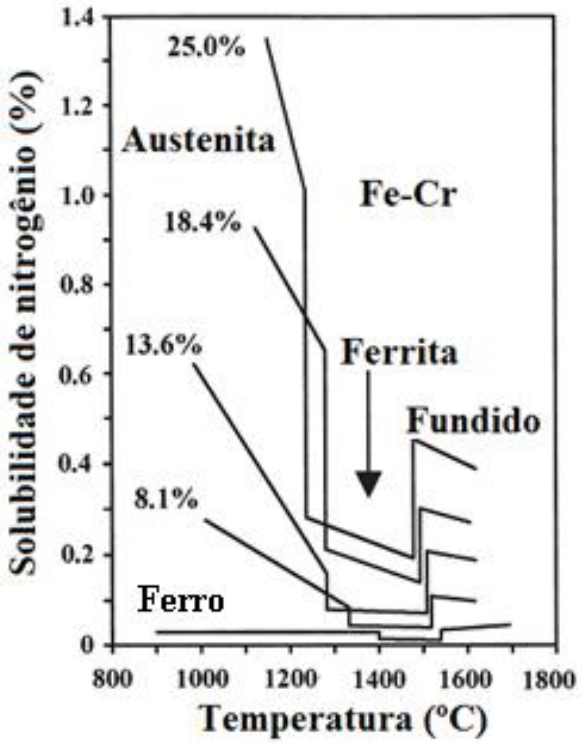


Figura 2.13. Solubilidade de nitrogênio (%massa) em função da temperatura.
Fonte: Autor, adaptado de Feichtinger (1991) apud Ustinovshikov (1999).

Embora o diagrama apresentado na Figura 2.12 apresente a formação de nitretos de cromo anteriormente à formação de sigma, Thorvaldsson et al. (1984) trabalhando com um aço UNS S31803 de composição 22,4%Cr- 5,6%Ni – 2,96%Mo – 0,14%N – 0,31%Si – 1,61%Mn, afirma que ocorre a formação de nitretos de cromo apenas para tempos longos de tratamento. O mesmo autor reporta a precipitação de nitretos de cromo para o mesmo aço para tempos de envelhecimento isotérmico à 850ºC superiores a 300 horas, sendo que sua formação se deu preferencialmente nas interfaces entre sigma e austenita.

Da mesma forma, Magnabosco e Alonso-Falleiros (2003b), trabalhando com um aço de composição 22,2%Cr-5,7%Ni-2,98%Mo-0,161%N-0,44%Si-1,6%Mn, registraram a formação de nitretos de cromo em envelhecimento isotérmico a 850ºC apenas após 1008 horas de tratamento (Figura 2.14). Segundo estes autores, a baixa difusividade de cromo e a alta solubilidade de nitrogênio na austenita podem ter retardado a formação dos nitretos.

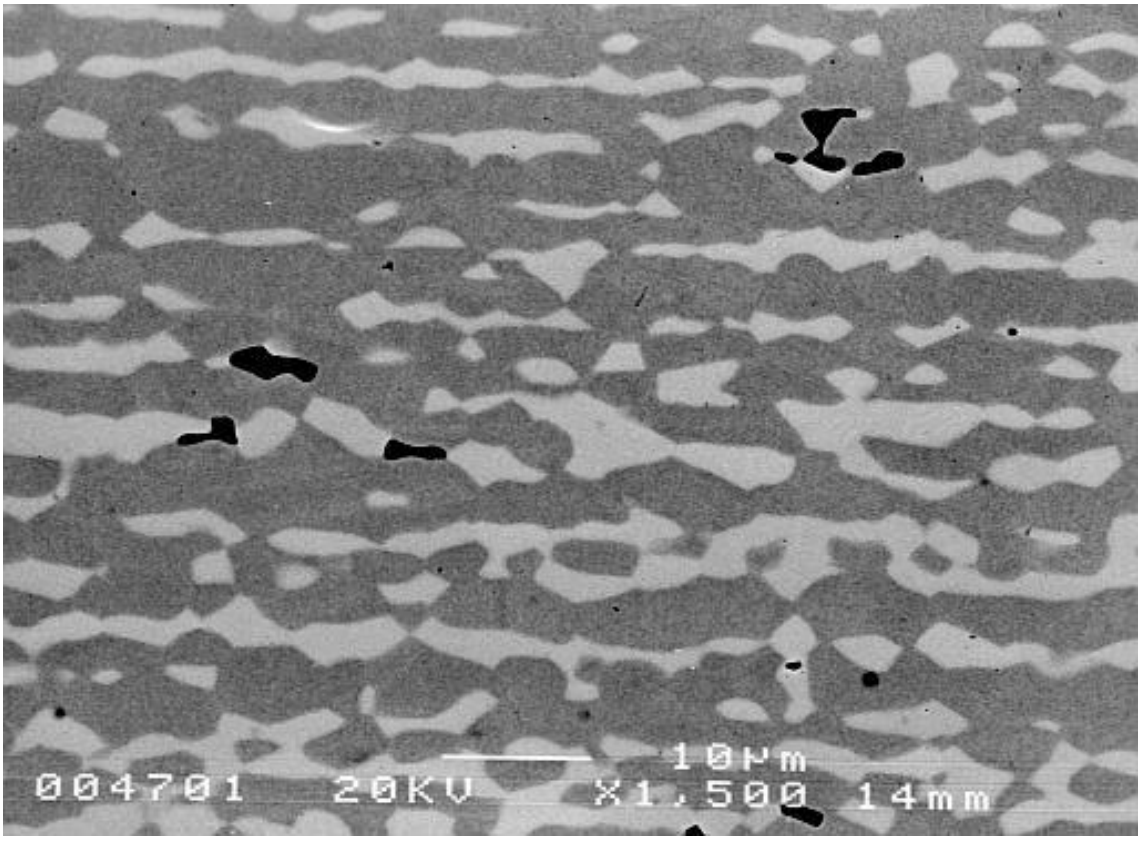


Figura 2.14. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 850ºC por 1008 horas. Fase sigma (clara), nitretos de cromo do tipo Cr_2N (preto) e austenita (cinza).
Fonte: Magnabosco; Alonso-Falleiros (2003).

A cinética de precipitação de sigma pode ser influenciada pela temperatura de solubilização do material, pois quanto maior esta temperatura, maior a fração volumétrica de ferrita presente no material (NILSSON, 1992). Sendo assim, aumentando-se a quantidade de

ferrita, ocorre uma diminuição nas interfaces α/γ fazendo com que haja uma diminuição do número de locais heterogêneos, e portanto haja uma inibição na sua formação.

Chen e Yang (2001), trabalhando com um aço SAF 2205 de composição 22,62% Cr – 5,21% Ni- 3,24% Mo – 0,38% Si – 1,47% Mn – 0,196% N, afirmam que com o aumento da temperatura de solubilização ocorre uma diluição nos principais elementos formadores de sigma na ferrita. Sendo assim, haveria inibição na formação desta fase para aços solubilizados em temperaturas mais altas.

Segundo Badji *et al.*(2008), um aumento na temperatura de solubilização leva a um aumento na fração volumétrica de ferrita e consequentemente a diminuição na fração volumétrica de austenita. Com isso, ocorre um aumento na concentração nos elementos estabilizadores de austenita, como níquel e nitrogênio, na austenita original, além de uma diminuição dos elementos estabilizadores de ferrita como o cromo e o molibdênio, na ferrita; esta diminuição levaria a um retardadamento na formação da fase sigma para tempos mais longos de envelhecimento. Também segundo Packard, Mataya e Erdström (1981) a taxa de nucleação de sigma é função da concentração inicial dos elementos de liga na ferrita.

2.3 Efeito de fase sigma na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex

Devido à sua alta resistência à corrosão, os aços inoxidáveis dúplex têm substituído os aços inoxidáveis austeníticos em diversas aplicações. Porém, algumas transformações de fase sofridas por estes aços envolvendo a formação de fases ricas em cromo (como a fase sigma), podem provocar a formação de zonas empobrecidas neste elemento causando problemas relativos à corrosão deste material (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Segundo Sedriks (1986), os elementos de liga em solução sólida, a presença de contornos de grão, fases secundárias como sigma e chi, sulfetos de manganês, carbonetos e zonas empobrecidas em cromo e molibdênio em torno dos precipitados podem exercer grande influência na manutenção da passividade do material. O mesmo autor elabora um diagrama esquemático das variáveis metalúrgicas afetando a passividade dos aços inoxidáveis. Este diagrama segue apresentado na Figura 2.15.

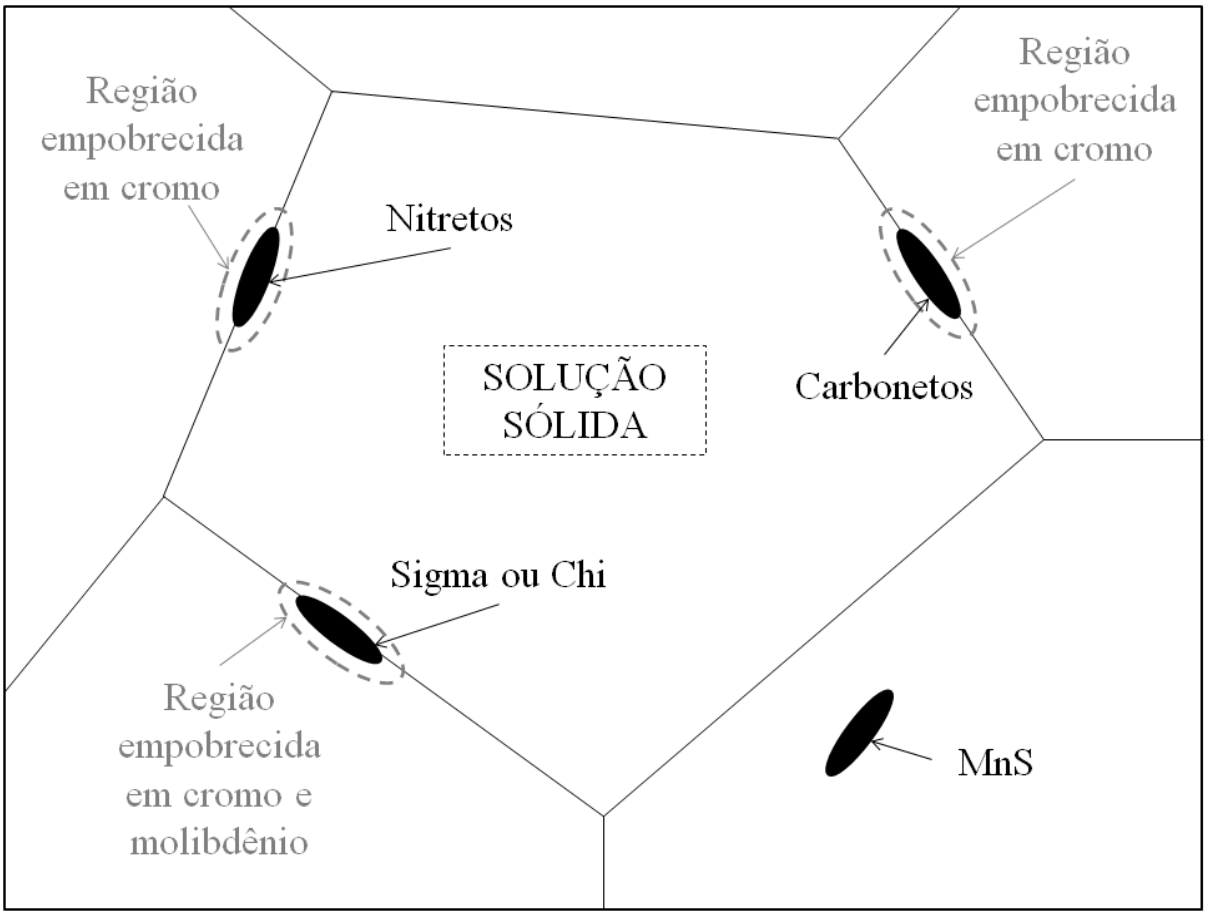


Figura 2.15. Diagrama esquemático das variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade dos aços inoxidáveis.
Fonte: Autor, adaptado de Sedriks (1986).

2.3.1 Efeito de sigma na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis dúplex

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada, e é considerada um dos tipos de corrosão mais perigosos, pois sua ocorrência nem sempre pode ser detectada por inspeção visual. O comportamento de um aço inoxidável dúplex quanto à resistência à corrosão localizada é diverso se comparado a um material monofásico, pois as composições químicas das fases ferrítica e austenítica são distintas (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Segundo Nilsson (1992), a resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis dúplex é fortemente dependente da composição química, principalmente devido aos teores de cromo, molibdênio e nitrogênio. O efeito destes elementos pode ser quantificado por um parâmetro empírico chamado PREN (“pitting resistance equivalent number”). A equação que descreve este parâmetro é apresentada na Equação (9), onde k é um número entre 10 e 30, sendo que para os aços inoxidáveis dúplex utiliza-se normalmente k = 16 (ROBERGE, 1999).

$$PREN = \%Cr + 3{,}3\%Mo + k(\%N) \quad (9)$$

Além disso, este parâmetro também é utilizado para classificar a família à qual pertencem os aços dúplex. Em geral, os aços que possuem PREN abaixo de 30 são classificados como "lean-duplex". Já os aços com PREN entre 30 e 40 pertencem à classe dos "standard-duplex" ou somente dúplex, e os que possuem PREN acima de 40 são classificados como "super-duplex" (ALVAREZ-ARMAS, 2008). O aço UNS S31803 em estudo possui PREN próximo a 35, portanto, segundo esta classificação pertence à classe dos aços inoxidáveis "standard-duplex". A equação (9) apresentada anteriormente descreve somente a influência das concentrações de cromo, molibdênio e nitrogênio, e portanto desconsidera os efeitos microestruturais bem como heterogeneidades do sistema (NILSSON, 1992).

A presença de cromo num aço inoxidável dúplex garante a formação da película passiva, responsável por proteger a liga do meio corrosivo (SOLOMON; DEVINE, 1982). Quando numa curva de polarização ocorre um aumento de densidade de corrente decorrente da formação do pite o potencial eletroquímico onde este ocorre é chamado potencial de pite (MAGNABOSCO, 2001). Sendo assim, quanto mais alto o potencial de pite, mais resistente é o material à corrosão por pite.

Segundo Alvares-Armas (2008), o molibdênio é um elemento que aumenta a resistência à corrosão em ambientes contendo cloretos, bem como em ambientes redutores. Além disso, diminui a quantidade de oxigênio necessária para formar a película passiva, além de promover uma diminuição na sua tendência de quebra.

Nilsson (1992) afirma que adições de nitrogênio à liga aumentam a resistência à corrosão por pite, principalmente em meios contendo cloretos. Segundo Lothongkum et al. (2006) quanto maior a porcentagem de nitrogênio num aço inoxidável dúplex maior o potencial de pite. Este comportamento ocorreria devido à formação de amônia que seria produto da reação do nitrogênio do material com o hidrogênio dissolvido na solução apresentada na equação (10). Isto aumentaria o pH da solução provocando a repassivação do aço.

$$[N] + 4H^+ + 3e \rightarrow NH_4^+ \quad (10)$$

A presença de sigma é considerada uma das mais deletérias quanto à resistência à corrosão de aço inoxidável dúplex, segundo Potgieter (1992); o mesmo autor trabalhando com

um aço SAF 2205 de composição 21,7%Cr – 5,5%Ni – 3%Mo – 0,14%N – 0,4%Si – 1,5%Mn afirma que o potencial de pite deste material, quando obtido numa solução 3,5% NaCl, é drasticamente reduzido com o aumento da fração volumétrica de sigma. A utilização desta solução justifica-se pois, embora a água do mar contenha uma composição complexa envolvendo um grande número de constituintes, sua composição baseia-se uma solução 3,5% (0,6M) NaCl (SHEIR; JARMAN; BURSTEIN, 2000 cap. 2, p. 2:60).

Segundo Magnabosco (2001), o potencial de pite de um aço SAF 2205 de composição 22,2%Cr – 5,7%Ni- 2,98%Mo – 1,6%Mn – 0,44%Si – 0,161%N para a condição solubilizada gira em torno de +1050 mV_{ECS}[1]. Este potencial, assim como o potencial de +900 mV_{ECS} registrado no trabalho de Sriram e Tromans (1989) estudando um aço trabalhado de composição similar ao SAF 2205 (22,4%Cr- 5,8%Ni – 2,6%Mo – 0,14%N – 0,37%Si – 1,7%Mn) testado em solução 1M NaCl, pode ter sido influenciado por correntes anódicas correspondentes à evolução de oxigênio na superfície do material. Este comportamento pode ser observado na Figura 2.16, onde se percebe uma linha pontilhada indicando a densidade de corrente de evolução de oxigênio com referência ao eletrodo de platina utilizado neste ensaio.

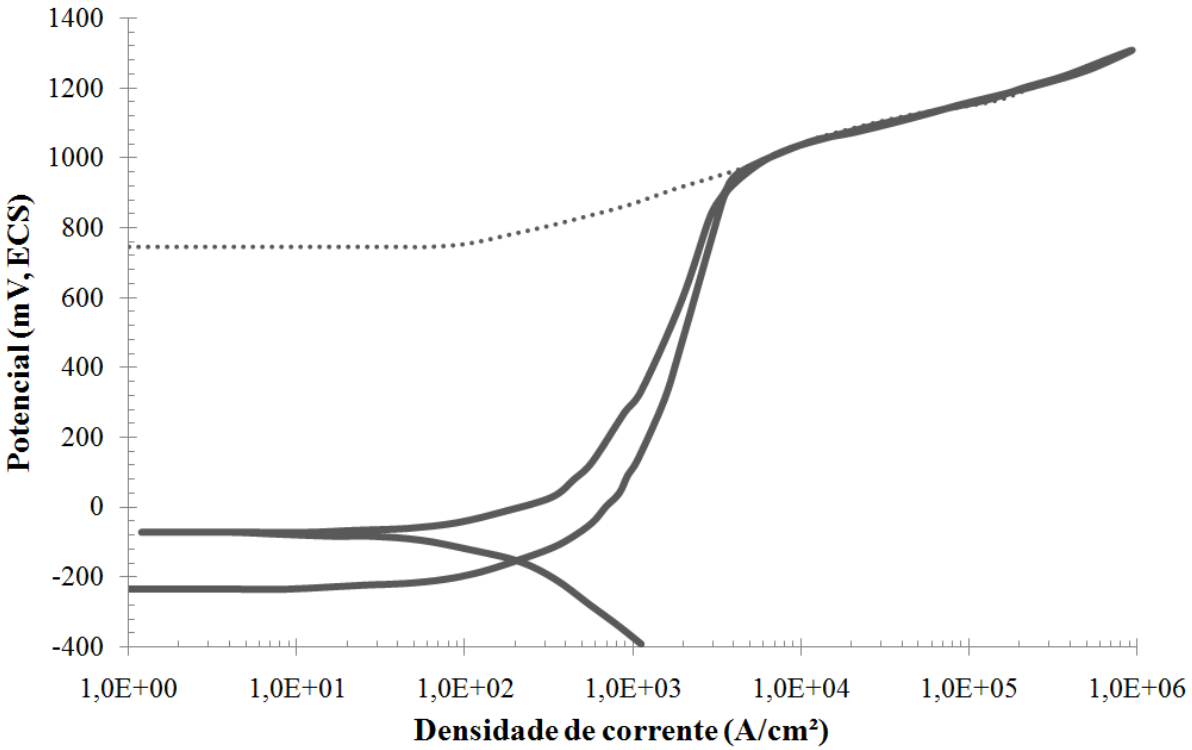


Figura 2.16. Curvas de polarização cíclica em solução 1 M NaCl de um aço inoxidável SAF 2205.
Fonte: autor, adaptado de Sriram e Tromans (1989).

[1] A sigla "ECS" significa que o potencial citado refere-se ao eletrodo de calomelano saturado.

Da mesma forma, Magnabosco e Alonso-Falleiros (2003b) trabalhando com o aço SAF 2205, afirmam que para o material solubilizado o potencial de pite deste em solução 3,5% NaCl gira em torno de 1000 e 1200 $mV_{ECS.}$ Porém, estes valores podem ser influenciados pela reação de evolução de oxigênio para soluções ácidas e neutras apresentadas na equação (11), o que aumentaria a densidade de corrente medida e geraria bolhas de oxigênio facilitando a quebra da película passiva e consequentemente a nucleação de pites na interface metal/gás/solução (ALONSO-FALLEIROS; HAKIM; WOLYNEC, 1999; (MAGNABOSCO; ALONSO-FALLEIROS, 2005b). O cálculo potencial de equilíbrio (E_0) da reação de evolução de oxigênio é apresentado na equação (12).

$$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \quad (11)$$

$$E_0 = 1228 - 59{,}1pH\ (mV_H) \quad (12)$$

No apêndice I do presente trabalho encontra-se a dedução dos potenciais de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio.

Magnabosco et al. (2004) trabalhando com um aço UNS S31803 testado em solução 0,6M NaCl verificaram também a existência de pites ocorrendo como corrosão seletiva inicialmente nos contornos de grão de ferrita com posterior corrosão nesta fase. Provavelmente a corrosão seletiva na fase ferrítica se deu devido ao efeito do maior teor de nitrogênio na austenita, tornando-a mais resistente a corrosão por pite. Na Figura 2.17 apresenta-se uma micrografia da superfície de uma amostra do aço supracitado após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl com reversão de polarização em 10^{-3} A/cm² mostrando corrosão seletiva da fase ferrítica, comprovada por análise de energia dispersiva, na qual se detectou na região corroída baixo teor de níquel e elevados teores de cromo e molibdênio, característicos da fase ferrítica. Salienta-se também que o pite apresentado na Figura 2.17 ocorreu no contorno de grão da fase ferrítica, que por ser um defeito microestrutural, é um local preferencial para a quebra da passividade dos aços inoxidáveis conforme apresentado previamente na Figura 2.15.

Os pites encontrados no trabalho de Magnabosco e Alonso-Falleiros (2003b), bem como reportado em Magnabosco e Alonso-Falleiros (2003c) e em Magnabosco e Alonso-Falleiros (2005a) apresentam morfologia rendilhada como apresentado na Figura 2.18, guardando relação com a microestrutura.

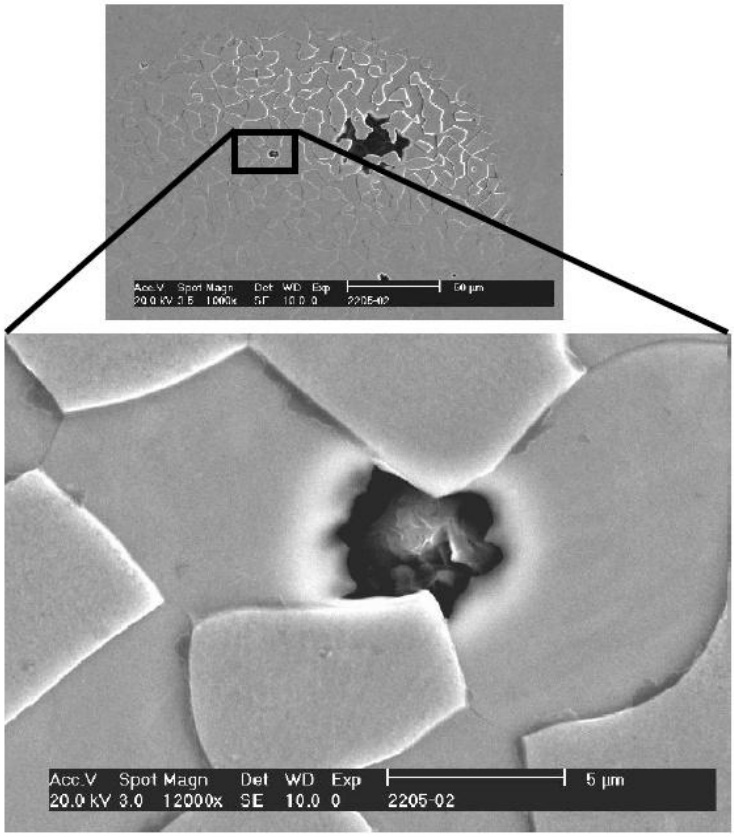


Figura 2.17. Superfície de amostra do aço UNS S31803 ensaiada em solução 0,6M NaCl com reversão de polarização em 10^{-3} A/cm².
Fonte: Magnabosco et al. (2004).

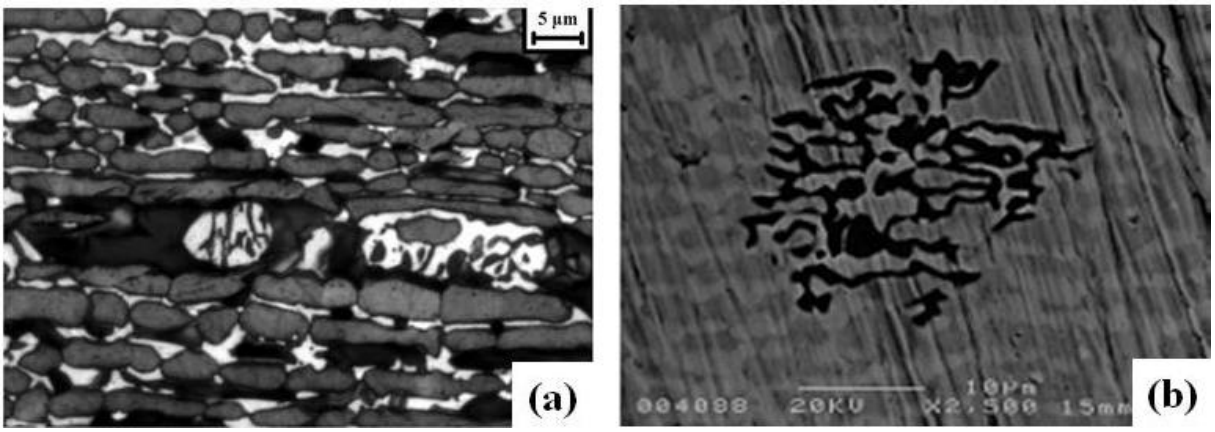


Figura 2.18. (a) Aço SAF a 850ºC por 30 minutos onde se observa a presença de lamelas de ferrita (escura) e austenita (cinza) e ferrita e sigma no centro da micrografia (sem ataque). Ataque: Behara modificado; (b) Imagem de elétrons secundários do aço SAF 2205 envelhecido a 850ºC por 30 minutos após ensaio de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl
Fonte: Magnabosco; Alonso-Falleiros (2003c).

Na Figura 2.19 nota-se a ocorrência de corrosão seletiva relacionada às interfaces de sigma/matriz, onde provavelmente ocorreria a formação de austenita secundária com teores reduzidos de cromo e molibdênio. Sendo assim, a corrosão localizada se iniciaria preferencialmente nestas regiões empobrecidas em cromo e molibdênio.

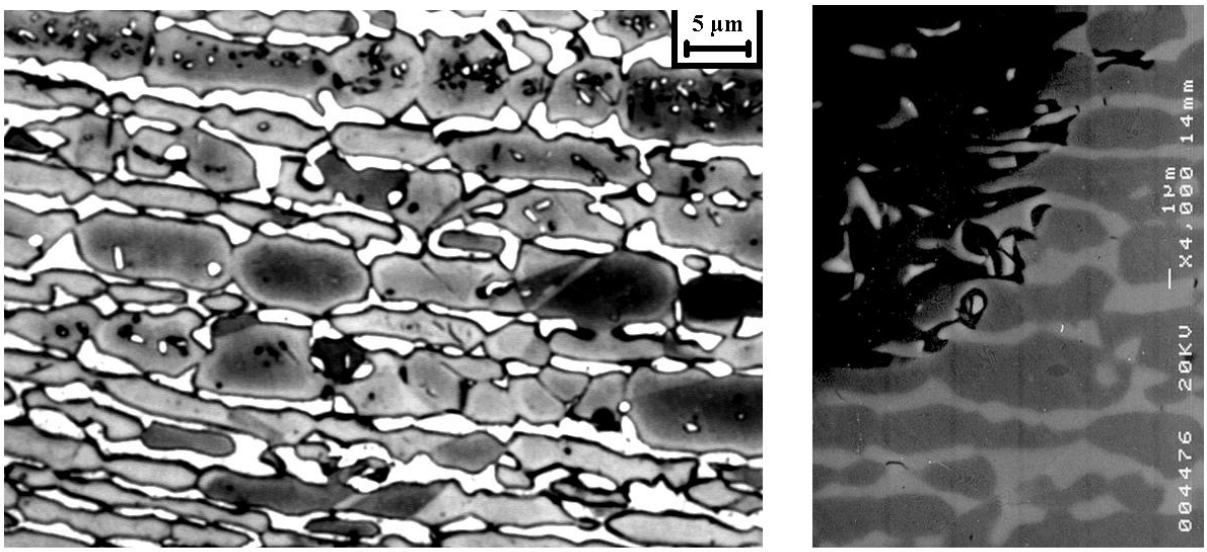


Figura 2.19. (a) Aço SAF 2205 envelhecido a 850ºC por 100 horas sendo a fase austenítica cinza e a fase sigma branca. Ataque: Behara Modificado; (b) Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal de amostra envelhecida a 850ºC por 100 horas após polarização cíclica em 3,5% NaCl evidenciando a corrosão localizada (em preto) formando-se nas interfaces sigma (clara) / austenita (cinza escura).
Fonte: Magnabosco ; Alonso-Falleiros (2003c).

Deng et al. (2009) estudando um aço UNS S31803 de composição 21,07%Cr – 5,36%Ni – 3,01%Mo – 0,157%N – 1,4%Mn – 0,62%Si envelhecido a 850ºC de 20 minutos a 48 horas testado em solução 1M NaCl, afirma que as propriedades da película passiva deste aço se tornam instáveis com o aumento do tempo de envelhecimento e consequentemente pela formação de sigma. Devido a isto ocorreria uma mudança no tipo de corrosão localizada de corrosão por pite para corrosão seletiva, sendo que esta se daria principalmente na austenita secundária, que formaria uma espécie de rede que serviria como um caminho preferencial para o meio corrosivo. Este comportamento pode ser observado na Figura 2.20.

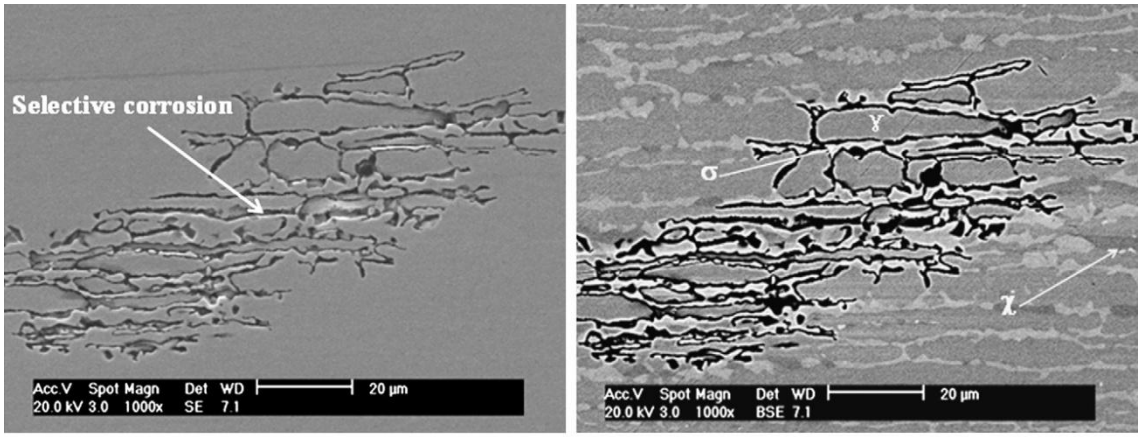


Figura 2.20. Morfologias da corrosão seletiva formada em amostra do aço UNS S31803 envelhecida por 8 horas ensaiada em solução 1M NaCl.
Fonte: Deng et al. (2009 p. 2794).

De acordo com as afirmações anteriores, a Figura 2.21 mostra o potencial de pite em função da temperatura de tratamento térmico de um aço inoxidável dúplex (26%Cr-5,5%Ni – 1,5%Mo – 0,2%N) em solução 0,6M NaCl + 0,1M $NaHCO_3$ aerada a 25ºC, onde se observa a diminuição do potencial de pite quando da formação de fase sigma.

Sabendo-se que a área do laço da histerese na curva de polarização cíclica indica a dificuldade em restituir a passividade (MAGNABOSCO, 2001; ROBERGE, 1999), Potgieter (1992) afirma que maiores teores de sigma diminuem a capacidade de repassivação como apresentado na Figura 2.22. Descrição do cálculo da potência de repassivação, associada ao laço da histerese, encontra-se apresentado no apêndice II do presente trabalho.

Elshawesh; Elahresh; Elhoud (1998) trabalhando com um aço UNS S31803 de composição 22%Cr – 5%Ni – 3,2%Mo – 0,16%N – 0,95%Si – 1,98%Mn envelhecido a 850ºC por até 120 minutos testado em solução 3,5% NaCl reafirmam que a presença de sigma desloca o potencial de pite para valores menos nobres em relação a uma amostra isenta desta fase. O autor reporta que a maioria dos pites formados encontram-se na fase ferrítica e também no contorno de fase entre sigma e a matriz. Na fase austenítica foram encontrados somente pites isolados.

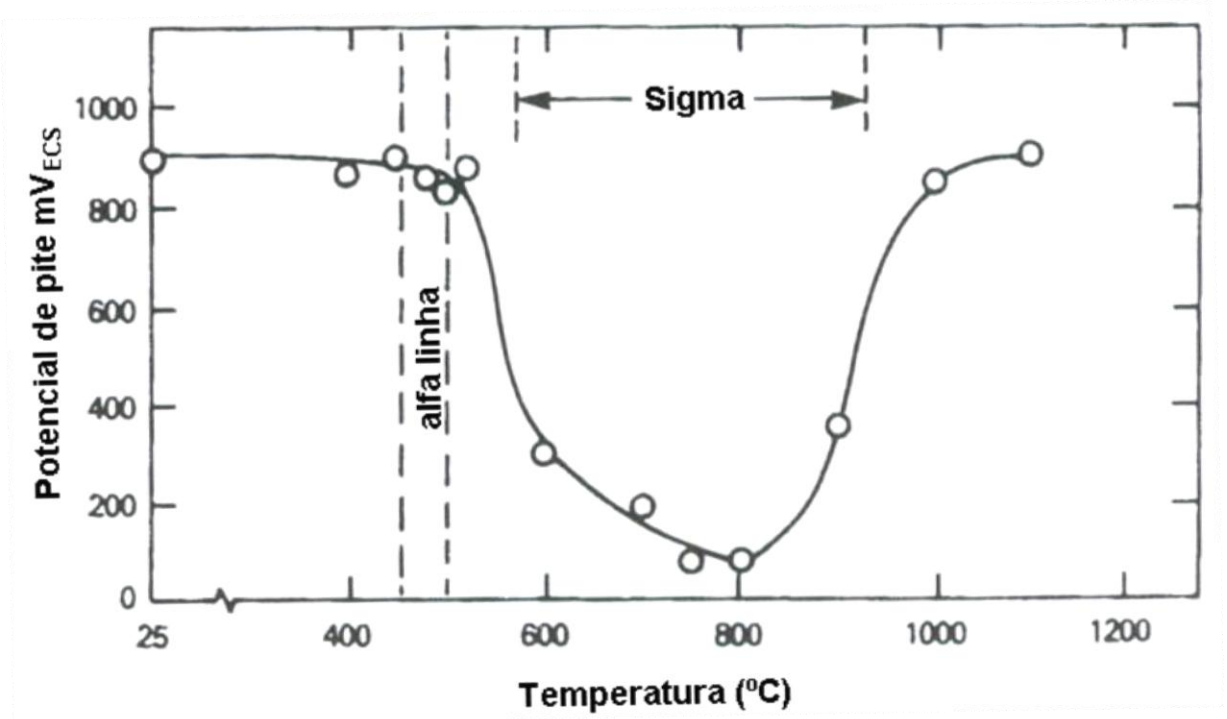


Figura 2.21. Potencial de pite em função da temperatura de tratamento térmico de um aço inoxidável dúplex (26%Cr-5,5%Ni – 1,5%Mo – 0,2%N) envelhecido por 4 horas em solução 0,6M NaCl + 0,1M $NaHCO_3$ aerada a 25ºC.
Fonte: Autor, adaptado de Sedriks (1986 apud Truman e Pirt, 1982); Sedriks (1996).

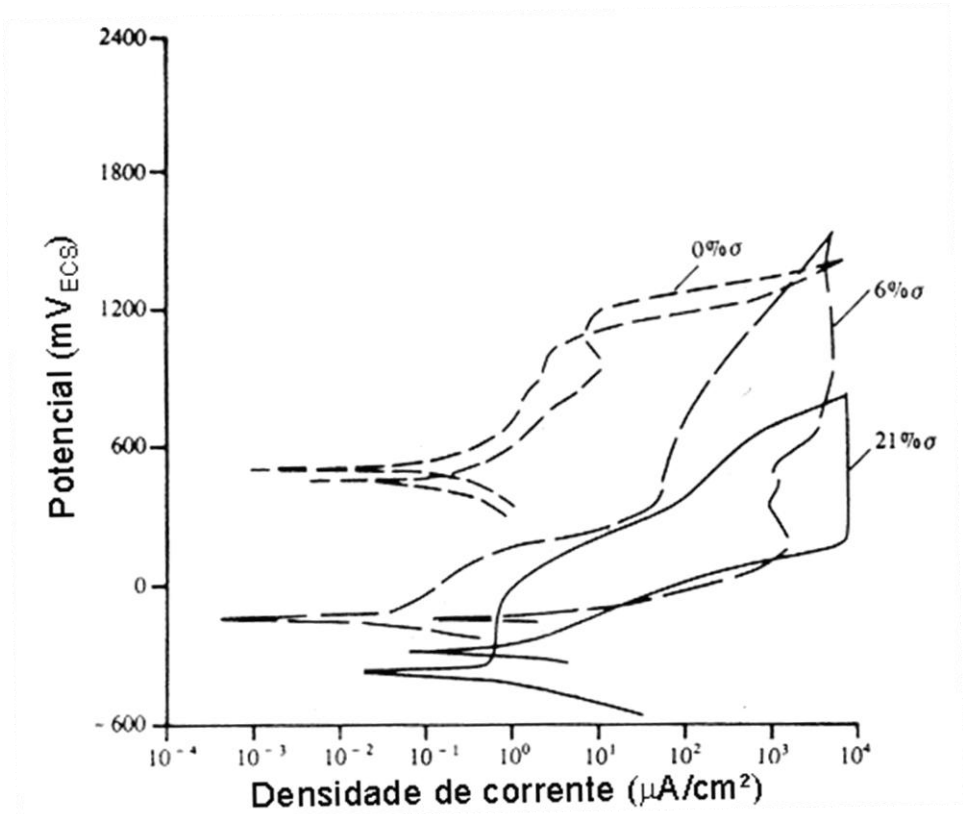


Figura 2.22. Curvas de polarização anódica do aço inoxidável dúplex SAF 2205 de amostras com diferentes frações de sigma em solução 3,5%NaCl a 25ºC.
Fonte: Magnabosco (2001), adaptado de Potgieter (1992).

Magnabosco e Alonso-Falleiros (2003c); Magnabosco e Alonso-Falleiros (2005a) trabalhando com um aço SAF 2205 de composição 22,2%Cr – 5,7%Ni- 2,98%Mo – 1,6%Mn – 0,44%Si – 0,161%N envelhecidos isotermicamente a 850ºC em tempos entre 10 minutos e 100 horas, afirmam que o envelhecimento e por consequência a formação de sigma reduzem os potenciais de pite e de proteção das amostras[2], o que indica o efeito deletério da presença de sigma para a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis dúplex. Este comportamento pode ser verificado nas figuras 2.23 e 2.24. Além disso, os mesmos autores afirmam que a corrosão por pite relaciona-se com a microestrutura do material. Observou-se que os pites formaram-se preferencialmente nos contornos de interfase da estrutura, principalmente na interface entre sigma e a matriz ferrítica, provavelmente relacionada ao empobrecimento em cromo e molibdênio destas regiões.

[2] Numa polarização anódica cíclica, após o potencial de pite, quando a curva dirige-se aos potenciais catódicos e atinge a curva original tem-se o chamado de potencial de proteção, o qual é caracterizado por garantir que abaixo do mesmo não existe a possibilidade de quebra da película passiva, ou de sua regeneração. No apêndice II encontra-se discussão mais detalhada destas variáveis.

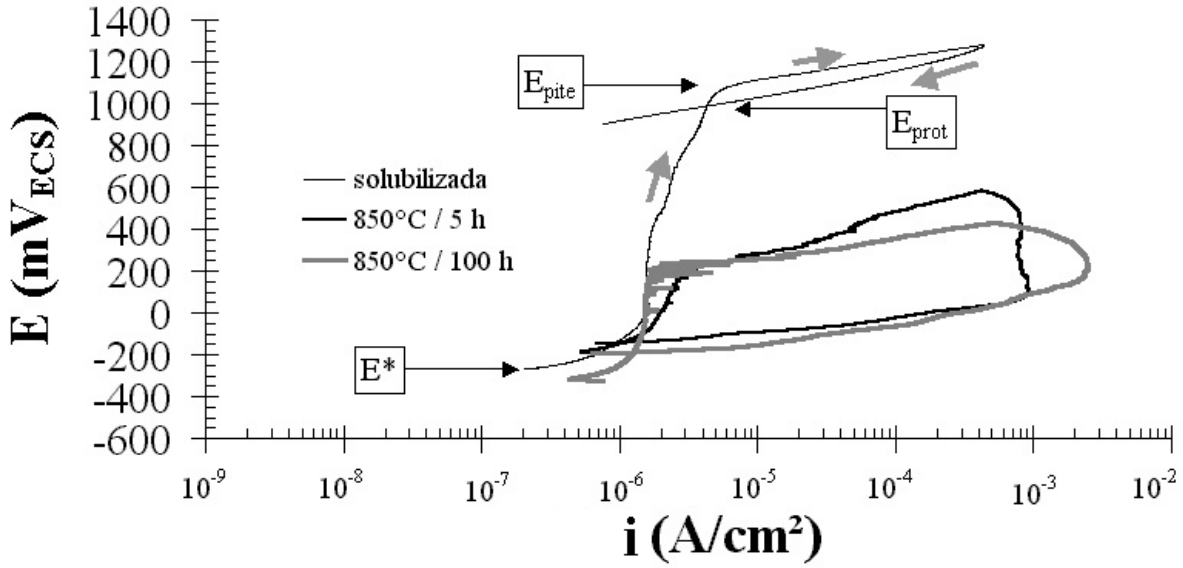


Figura 2.23. Curvas de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl para o aço SAF 2205 em algumas das condições de tratamento térmico. As setas em cinza indicam o sentido de polarização da amostra solubilizada, e os potenciais de circuito aberto (E*), de pite (E_{pite}), e de proteção (E_{prot}) para esta mesma amostra estão indicados.
Fonte: Magnabosco; Alonso-Falleiros, 2003.

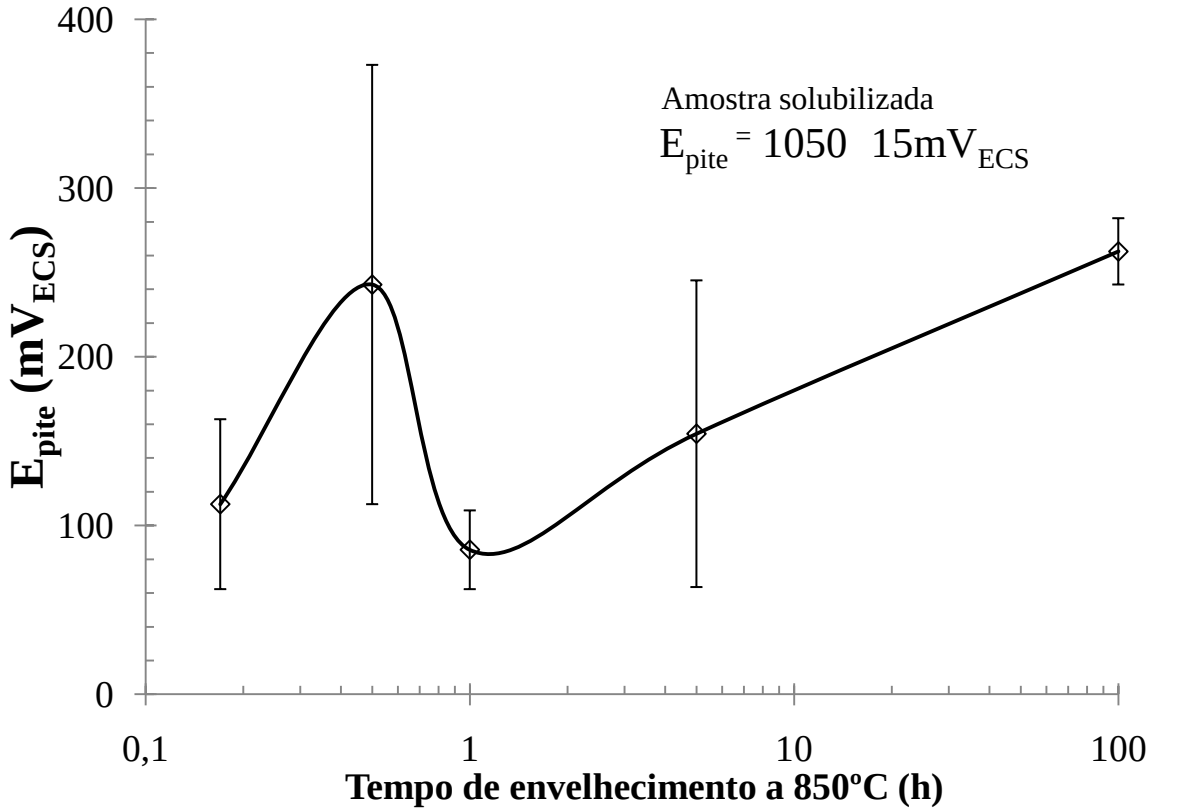


Figura 2.24. Valores médios de potencial de pite (E_{pite}) do aço UNS S31803 em solução 3,5% NaCl em função do tempo de envelhecimento a 850ºC
Fonte: autor, adaptado de Magnabosco e Alonso-Falleiros (2005a).

Garfias-Mesias, Sykes e Tuck (1996) estudando um aço UNS S32550 de composição 26%Cr -5,9%Ni - 3,2%Mo - 0,2%N solubilizado entre 1020°C e 1140°C testado em solução 3,5% NaCl verificaram a presença de pites preferencialmente na ferrita. Segundo o mesmo autor, a resistência à corrosão por pite da ferrita diminui com o aumento da temperatura de solubilização do material. Este comportamento estaria associado à diluição dos elementos de liga (principalmente cromo e molibdênio) com o aumento da fração volumétrica de ferrita.

Já Kobayashi e Wolynec (1999), trabalhando com um aço AV 2205 de composição 21,93%Cr – 5,65%Ni – 3,17%Mo – 0,188%N – 0,48%Si – 1,48%Mn envelhecido à 850ºC, afirmam que este material pode formar pites nas interfaces sigma/austenita e austenita/ferrita quando submetido a ensaios de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl, sendo que há maior ocorrência de pites na primeira. Isto se daria quando da decomposição eutetóide da ferrita, formando sigma e austenita secundária com baixos teores de cromo e molibdênio com morfologia eutetóide divorciada. Sendo assim, não haveria dificuldades na quebra do filme passivo nesta fase facilitando a formação dos pites. Os autores também citam que para a amostra solubilizada foram encontrados os potenciais de pite de 1034 ± 40 mV_{ECS}. Já para as amostras envelhecidas a 1 e 5 horas por 850ºC os potenciais de pite encontrados foram de 495 ± 40 mV_{ECS} e 329 ± 26 mV_{ECS} respectivamente. Comparando estes resultados aos encontrados por Magnabosco (2003c) e Magnabosco (2005a) citados anteriormente, percebe-se que os valores encontrados de potenciais de pite são bastante similares.

Segundo Solomon e Devine (1982) e Perren et al. (2001) há maior possibilidade da ocorrência de corrosão por pite na austenita secundária (γ_2) oriunda da decomposição eutetóide da ferrita, já que esta fase estaria empobrecida em cromo e molibdênio e portanto mais susceptível à corrosão.

Wilms et al. (1994) estudando um aço super dúplex de composição 24%Cr- 7,11%Ni – 3,89%Mo – 0,29%N – 0,22%Si – 0,31%Mn envelhecido a 800ºC entre 2 e 1500 minutos ensaiados em solução 4M NaCl afirmam que a corrosão por pite ocorre preferencialmente na austenita secundária formada pela decomposição eutetóide da ferrita, o que ocorreria após 7 minutos de tratamento.

Adhe et al. (1996) estudando um aço dúplex de composição 26%Cr – 5,5%Ni – 2,35%Mo – 0,17%N - 0,8Mn – 0,45%Si confirmam a afirmação de que o empobrecimento em cromo e molibdênio nas regiões adjacentes à sigma, por exemplo na austenita secundária, pode causar também corrosão intergranular juntamente com a corrosão por pite. Além disso, os autores reportam que em tratamentos de longa duração entre 650 e 850ºC ocorre uma

diminuição na corrosão intergranular, porém o mesmo efeito não ocorre frente à corrosão por pite.

Domínguez-Aguilar e Newman (2006) estudando um aço UNS S32760 (24,97%Cr-6,97%Ni – 3,58% Mo – 0,22%N – 0,24%Si – 0,54%Mn) envelhecido em solução 0,85M NaCl a 50ºC, afirmam que quanto maior a fração volumétrica de fases intermetálicas formadas, maiores os danos causados devido à corrosão por pite. Os autores ressaltam ainda que nos locais onde se registrou a formação de fase chi tem-se locais preferenciais para a dissolução do material em soluções contendo íons cloreto, porém a formação dos pites se dá preferencialmente nas zonas empobrecidas em cromo e molibdênio devido à formação de sigma.

Bastos et al. (2007) trabalhando com um aço UNS S32750 envelhecidos a 800ºC por 15 minutos e 2 horas testados em solução de 70.000 ppm NaCl, simulando condições de trabalho das plantas de alta profundidade para exploração de petróleo, também reportam a ocorrência do potencial de pite em torno de 1000mV_{ECS} para a condição solubilizada, sendo este possivelmente influenciado pela reação de evolução de oxigênio. Para as amostras envelhecidas os potenciais de pite registrados foram de 600 mV_{ECS} para as amostras envelhecidas por 15 minutos e 400mV_{ECS} para as amostras envelhecidas por 2 horas. Os autores citam também que quanto maior o tempo de envelhecimento, e portanto maior a fração volumétrica de sigma, menor o potencial de pite registrado, muito embora as frações volumétricas de sigma não tenham sido quantificadas. Nestes ensaios percebeu-se que a fase ferrítica foi preferencialmente atacada.

2.4 Motivação desta dissertação

Com base na revisão bibliográfica previamente apresentada, observou-se que a fase sigma é uma fase formada entre 700 e 900ºC nos aços inoxidáveis dúplex, e sua formação diminui tanto a resistência mecânica, quando resistência à corrosão destes aços. Embora a maioria dos autores citados anteriormente indique a formação de fase sigma principalmente a partir da ferrita pela decomposição eutetóide da mesma, sabe-se que esta também pode ser formada por outros mecanismos, como a nucleação e crescimento a partir da ferrita, e a partir da austenita quando da total ausência de ferrita. Além disso, da mesma forma não existe consenso sobre a cinética de formação de sigma. Diante do exposto, a identificação correta dos tipos de mecanismos e cinética de formação de sigma torna-se importante na medida em que, com a formação de sigma formam-se também fases empobrecidas nos principais

elementos formadores desta fase, como o cromo e o molibdênio. Com a formação destas fases empobrecidas, ocorreria a diminuição na resistência à corrosão da liga, já que o cromo é principal elemento responsável pela passividade dos aços inoxidáveis dúplex. Além da corrosão por pite, a presença de sigma e consequentemente a formação de regiões empobrecidas podem provocar corrosão seletiva de uma das fases do material. Portanto, o comportamento eletroquímico do material está intimamente ligado à microestrutura deste, e desta forma o estudo dos mecanismos e cinética de formação de sigma, bem como sua relação com o comportamento eletroquímico do material, são de grande relevância científica e tecnológica.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

O material em estudo foi adquirido como chapa de 3 mm de espessura laminada a 1100°C e resfriada por jato de ar e água forçado. A composição química do material é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química (% em massa) do aço UNS S31803 em estudo[3].

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
22,48	5,74	3,20	1,42	0, 162	0, 018	0,35	0,15	Bal.

3.2 Tratamentos térmicos

A partir do material como recebido, foi realizado tratamento térmico de solubilização a 1175°C por 30 minutos, seguido de resfriamento em água buscando-se estrutura homogênea de ferrita e austenita.

Em seguida foram produzidos dois lotes de amostras através de envelhecimento isotérmico nas temperaturas de 850 e 900°C, por tempos variando de 1 minuto a 360 horas, seguido de resfriamento em água, para produzir microestruturas com diferentes frações de fase sigma. Os tratamentos térmicos de até 5 minutos foram realizados em banho de alumínio líquido em forno tipo mufla, seguido de resfriamento em água. Já os tratamentos a partir de 10 minutos de envelhecimento foram conduzidos em forno tubular (com variação máxima de temperatura de 2ºC), sendo que logo após o carregamento retirou-se o ar com o auxílio de bomba de vácuo e, com a injeção nitrogênio puro (99,9% N_2) promoveu-se atmosfera capaz de evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos. Os tratamentos foram realizados no Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI).

[3] Análise por espectroscopia de emissão óptica. O Certificado completo do aço encontra-se no anexo I do presente trabalho, e foi emitido pelo fornecedor do material.

3.3 Preparação dos corpos-de-prova

O material solubilizado e os lotes de material envelhecido tiveram todas as suas faces lixadas até a obtenção de superfície com o acabamento conferido por lixa de granulometria 220 *mesh*.

As amostras foram embutidas em resina fenólica de cura a quente, gerando corpos-de-prova metalográficos e para os ensaios eletroquímicos. A superfície de observação dos corpos-de-prova corresponde à seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação, com área exposta variando entre 0,4 e 0,6 cm².

3.4 Caracterização microestrutural

3.4.1 Microscopia óptica

Os corpos-de-prova metalográficos foram lixados até granulometria de 600 *mesh*, e em seguida foram polidos com pasta de diamante de granulação 6 μm, 3 μm e 1μm, utilizando álcool etílico como lubrificante das etapas de polimento, em equipamento de polimento semi-automático do CDMatM-FEI.

Para a revelação da microestrutura foi utilizado ataque com reativo de *Behara* modificado, cuja solução base possui composição de 20 mL de ácido clorídrico (HCl) e 80 mL de água destilada e deionizada, à qual foram adicionados 1 g de metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$) e 2 g de bifluoreto de amônio (NH_4HF_2) no momento do ataque, conduzido por períodos de tempo de até 2 minutos. A superfície de observação foi seca através da evaporação de álcool etílico, auxiliada por jato de ar frio. Para a identificação de fase sigma foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio (KOH), a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas no microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI.

3.4.2 Microdureza

A formação de fase sigma nas amostras foi acompanhada indiretamente pela medição de microdureza *Vickers* das amostras, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. Foram realizadas 20 medições por amostra, utilizando carga de 0,5 kgf.

3.4.3 Caracterização quantitativa da microestrutura

A fração volumétrica de ferrita (%α) foi obtida com ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições foram realizadas em cada uma das séries de amostras.

A fração volumétrica de fase sigma (%σ) foi determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio já descrito, foram submetidas à análise de imagens através do software *QMetals*, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado ao microscópio LEICA DMLM anteriormente citado, também pertencente ao CDMatM-FEI. Foram analisados 30 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.

De posse destes dados, e assumindo a presença apenas de ferrita, austenita ou sigma nas diferentes estruturas estudadas, foi estimada a fração volumétrica de austenita (%γ) através da relação descrita pela equação (13).

$$\%\gamma = 100 - \%\alpha - \%\sigma \tag{13}$$

3.5 Ensaios eletroquímicos

3.5.1 Soluções

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

3.5.2 Ensaios de polarização cíclica

Utilizando-se um potenciostato AUTOLAB 20 do Centro de Laboratórios Químicos da FEI (CLQ-FEI), foi realizada a polarização cíclica das amostras na solução 0,6M NaCl, naturalmente aerada. Para isto foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e dois eletrodos de platina como contra-eletrodo, totalizando uma área

exposta de pelo menos 3 vezes a do eletrodo de trabalho. Na Figura 3.1 segue apresentado o esquema de montagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização.

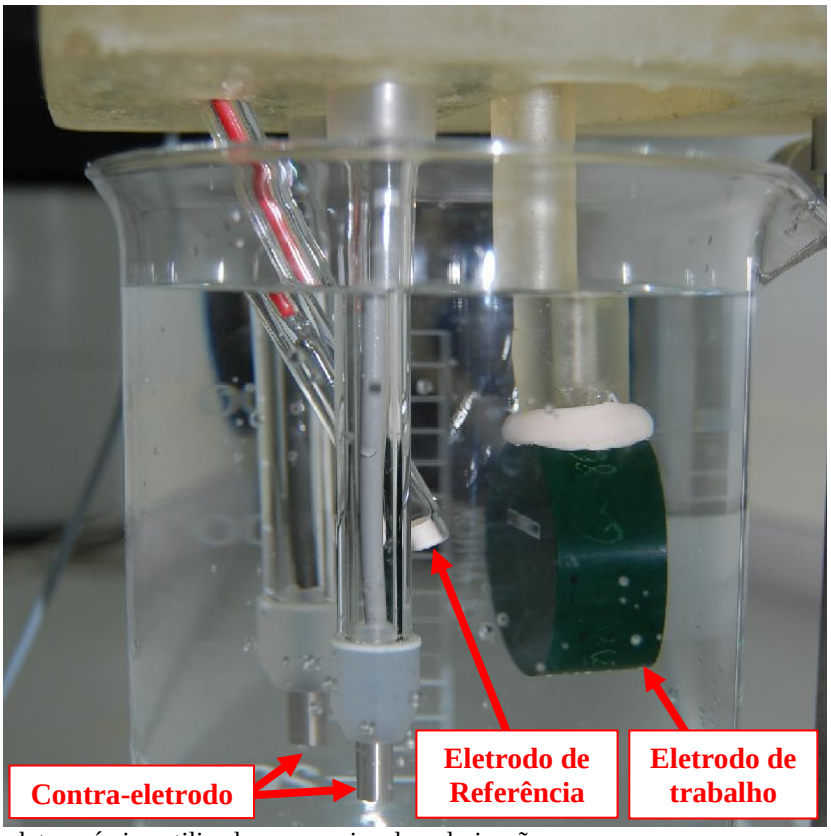


Figura 3.1. Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização.

O eletrodo de trabalho foi constituído pelas amostras polidas até granulometria 1 μm. Após o polimento, as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico e jato de ar quente.

Em seguida, as amostras foram imersas na solução 0,6 M NaCl, naturalmente aerada, sendo iniciada a polarização após 5 minutos de imersão, partindo do potencial de circuito aberto e realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s. O sentido de varredura foi revertido quando a densidade de corrente atingiu 10^{-3} A/cm². O encerramento do ensaio se deu quando o valor de potencial lido foi igual ao potencial de circuito aberto inicialmente medido.

Ao final da polarização, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secos com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação por microscopia óptica.

Os ensaios foram feitos repetidos 5 vezes por amostra, e a temperatura de ensaio foi mantida em (22 ± 2) ºC. A partir destes foram obtidos os potenciais de pite (E_{pite}) de cada condição ensaiada.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

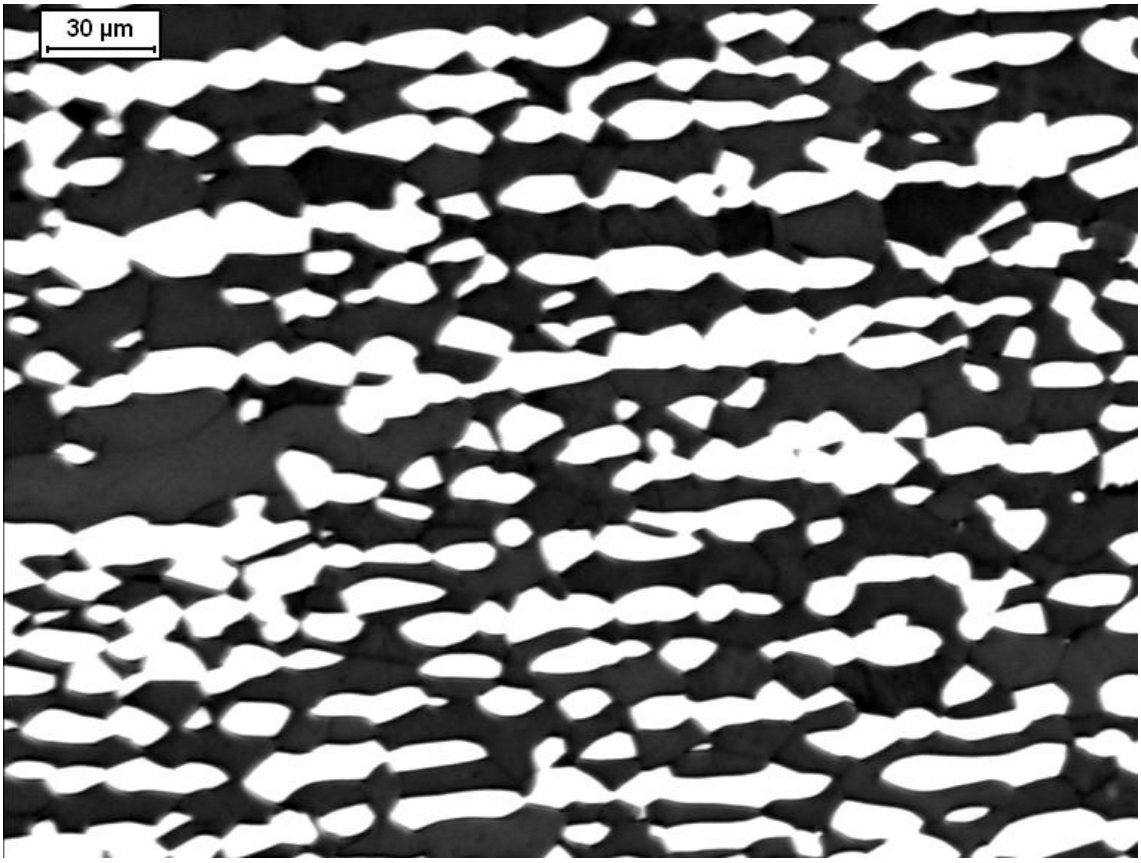
4.1 Análise microestrutural

4.1.1 Micrografias

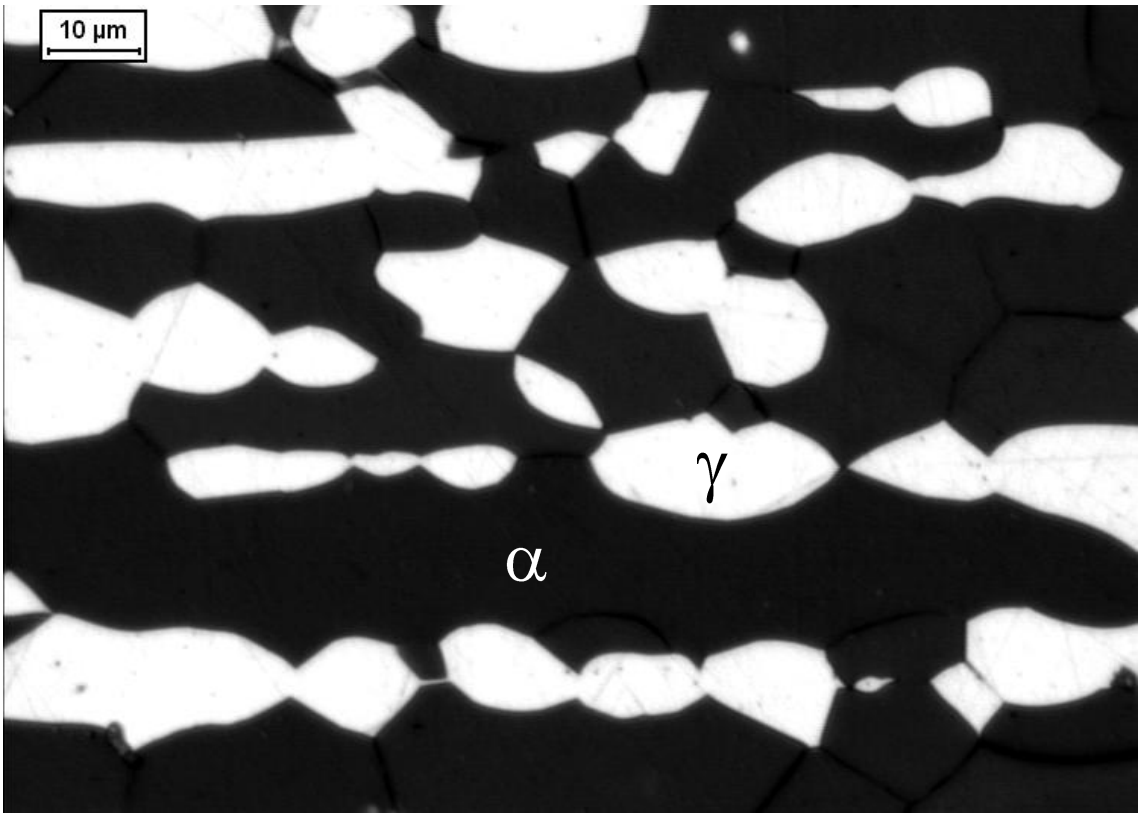
Após ataque utilizando reagente de Behara modificado conforme descrito no item 3.4 do presente trabalho apresenta-se a seguir micrografias tanto da amostra solubilizada (Figura 4.1) onde se percebe a presença de ferrita (escura) e austenita (clara), quanto das amostras envelhecidas, onde se registra também a formação de sigma (branca). Para comparação foram feitas micrografias de algumas amostras atacadas com KOH, que mostra a fase sigma (escura) e a matriz sem ataque.

Na Figura 4.2 tem-se micrografias da amostra envelhecida a 850ºC por 1 min. Nestas percebem-se traços de sigma preferencialmente nos contornos de grão ferrita/ferrita. Na Figura 4.3, observa-se a micrografia da amostra envelhecida por 850ºC por 30 minutos, onde se verifica a presença de lamelas de fase sigma (branca) formando-se a partir dos contornos de fase ferrita/austenita crescendo em direção à ferrita. Além disso, observa-se a provável formação de austenita secundária, formadas nas proximidades das lamelas de sigma (indicada na figura por seta). Observa-se também nesta micrografia a formação regiões escurecidas ao redor dos grãos de austenita original provavelmente em decorrência ao reequilíbrio entre ferrita e austenita na temperatura do tratamento, como será discutido posteriormente.

O comportamento supracitado também pode ser observado nas figuras 4.4 a 4.9 onde se observam mais claramente as lamelas de sigma. Nestas micrografias percebe-se também uma diminuição da fração volumétrica de ferrita com o aumento do tempo de envelhecimento, sendo que nas figuras 4.8 e 4.9 correspondentes às amostras envelhecidas por 240h e 360h respectivamente, observou-se a ausência de fase ferrítica. A morfologia de sigma observada nestas micrografias assemelha-se à morfologia coral citada por Pohl, Storz e Glogowski (2007).

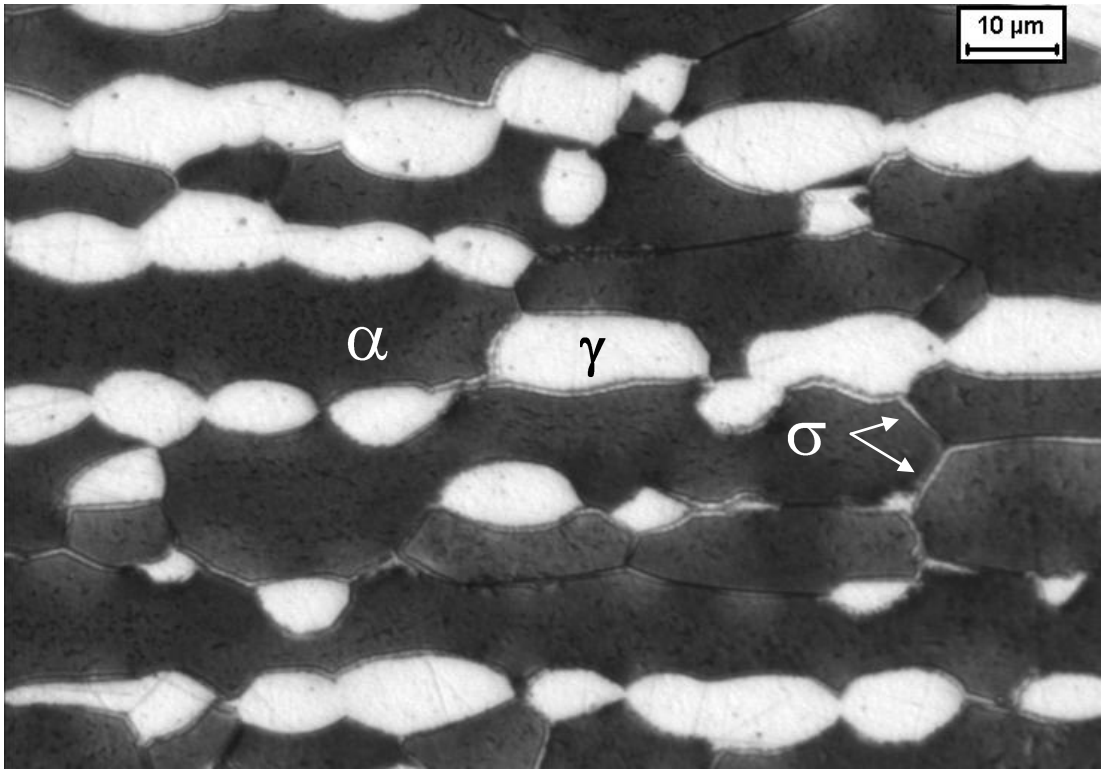


(a)

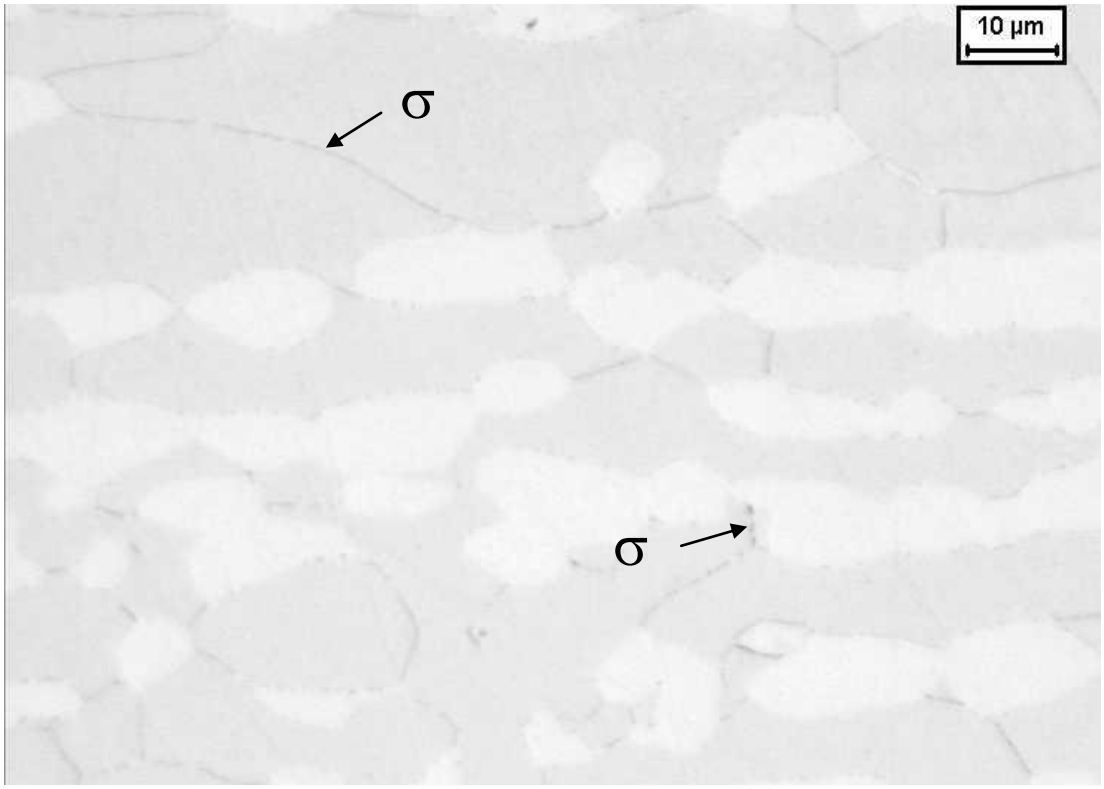


(b)

Figura 4.1. (a) e (b) Amostra solubilizada mostrando as fases ferrita (escura) e austenita (clara). Ataque: Behara Modificado.

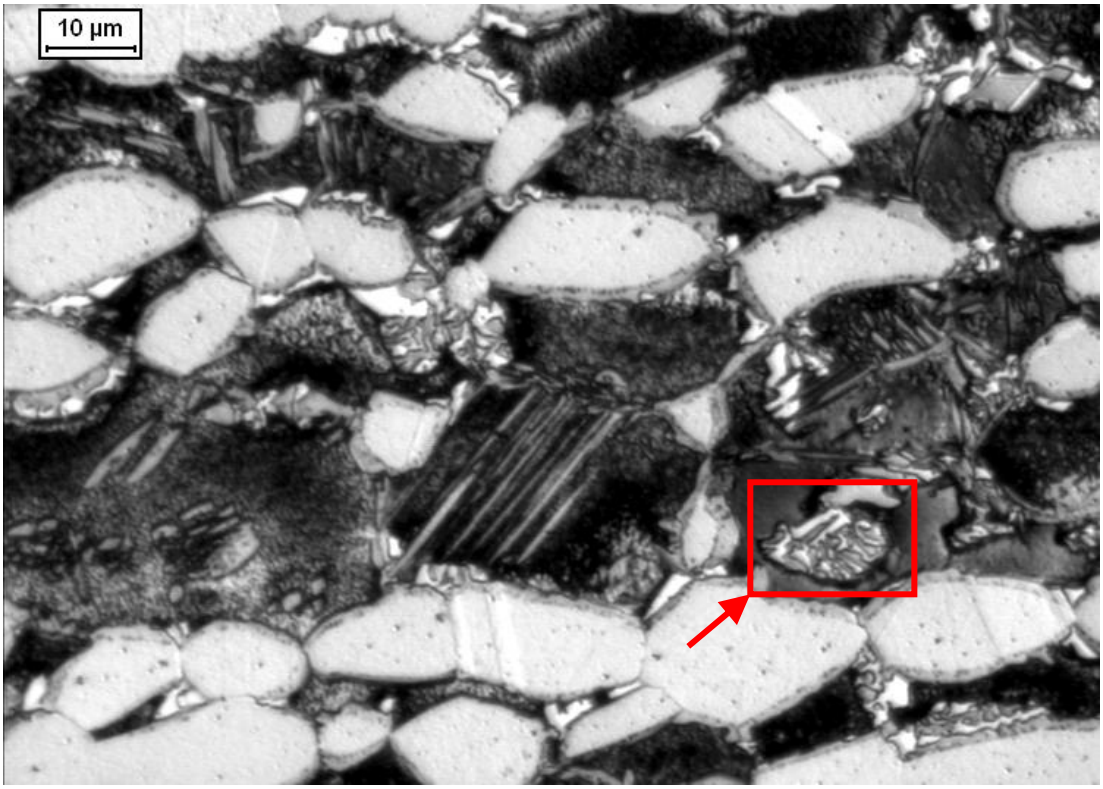


(a)

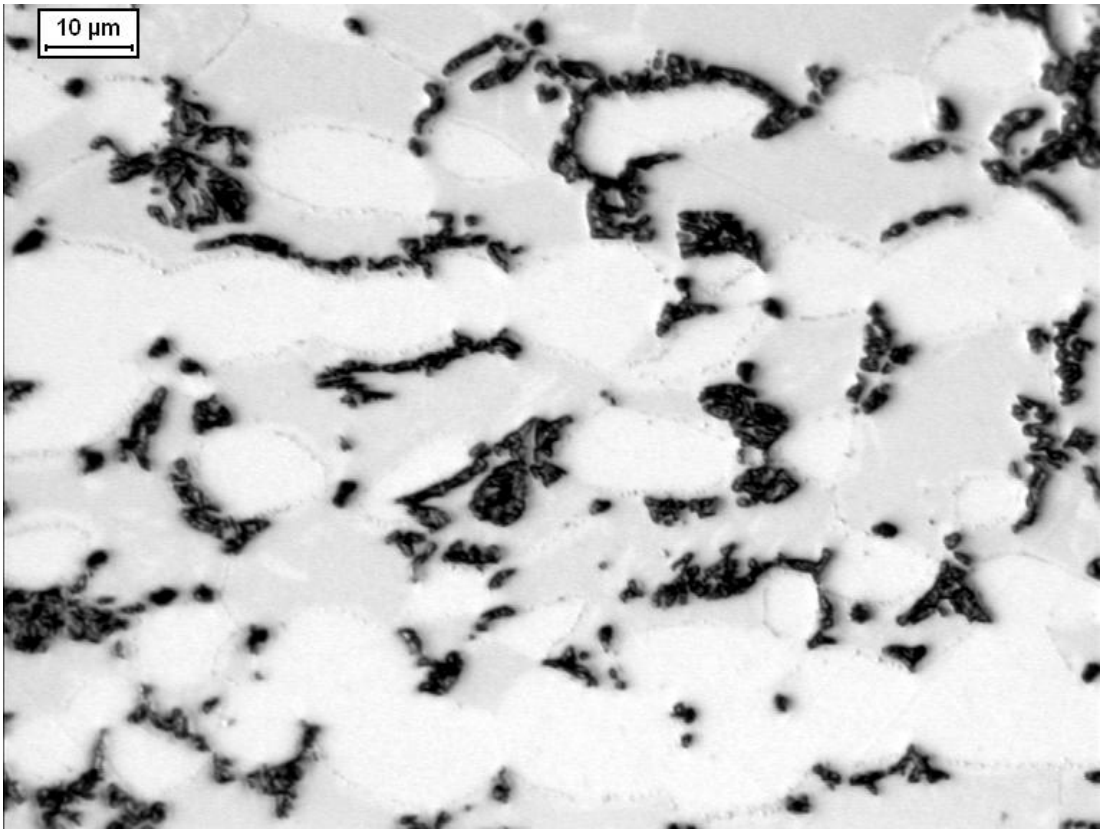


(b)

Figura 4.2. Amostra envelhecida a 850ºC por 1 minuto (a) as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. (b) Traços de sigma (escura) permanecendo a matriz sem ataque. Ataque: KOH.



(a)



(b)

Figura 4.3. Amostra envelhecida a 850ºC por 30 minutos (a) as fases ferrita (escura), austenita (cinza), sigma (branca), e a provável formação de austenita secundária próxima às lamelas de sigma formadas (indicadas pelo quadro). Ataque: Behara Modificado. (b) Sigma (escura) permanecendo a matriz sem ataque. Ataque: KOH.

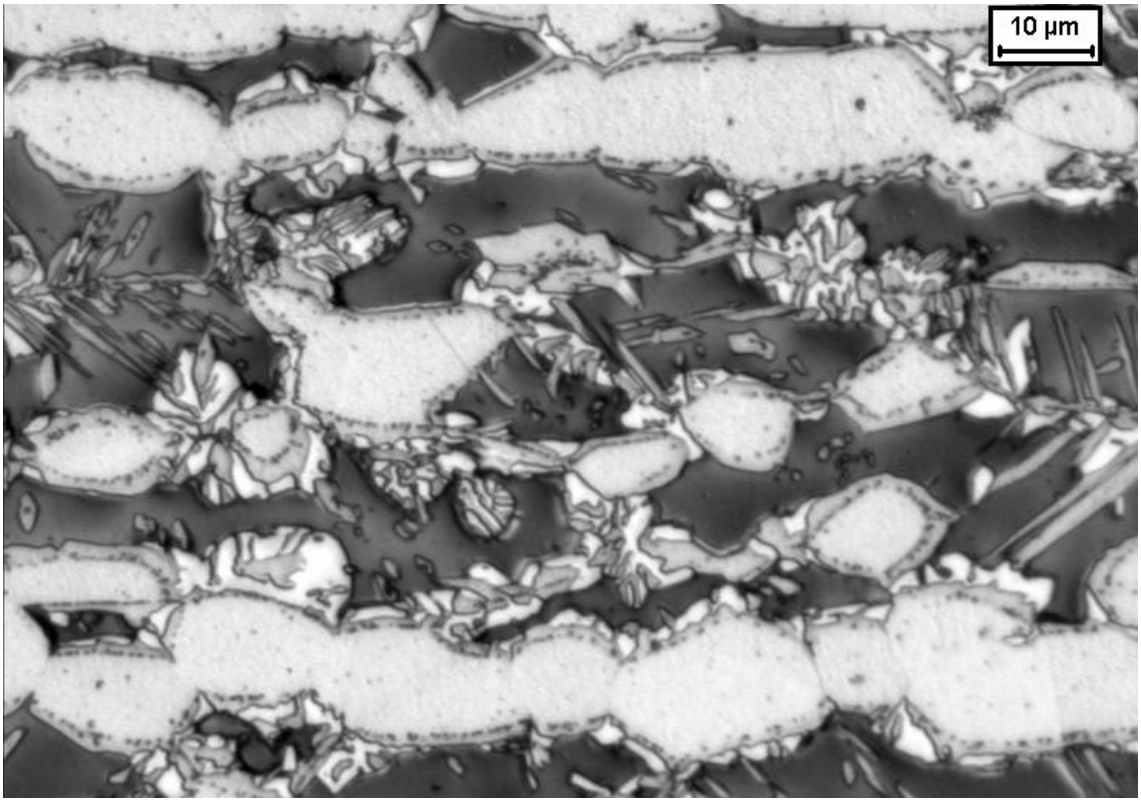


Figura 4.4. Amostra envelhecida a 850ºC por 40 minutos mostrando as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara modificado.

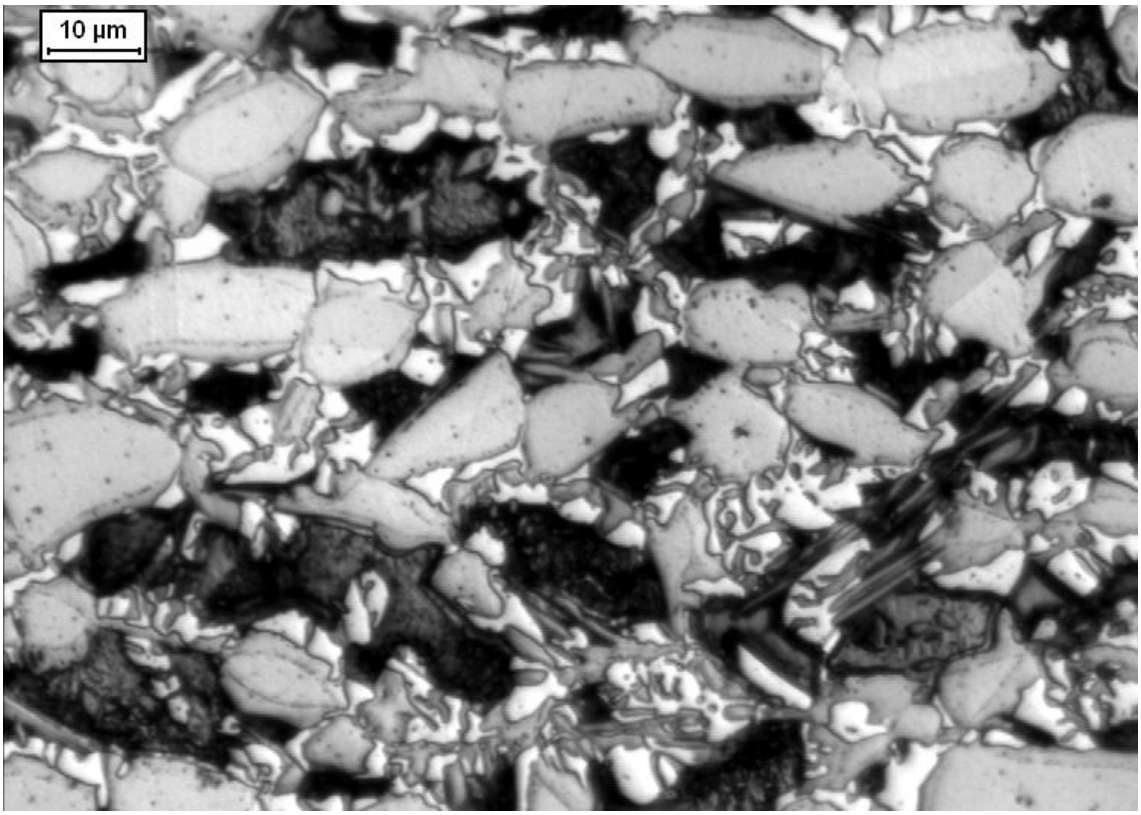
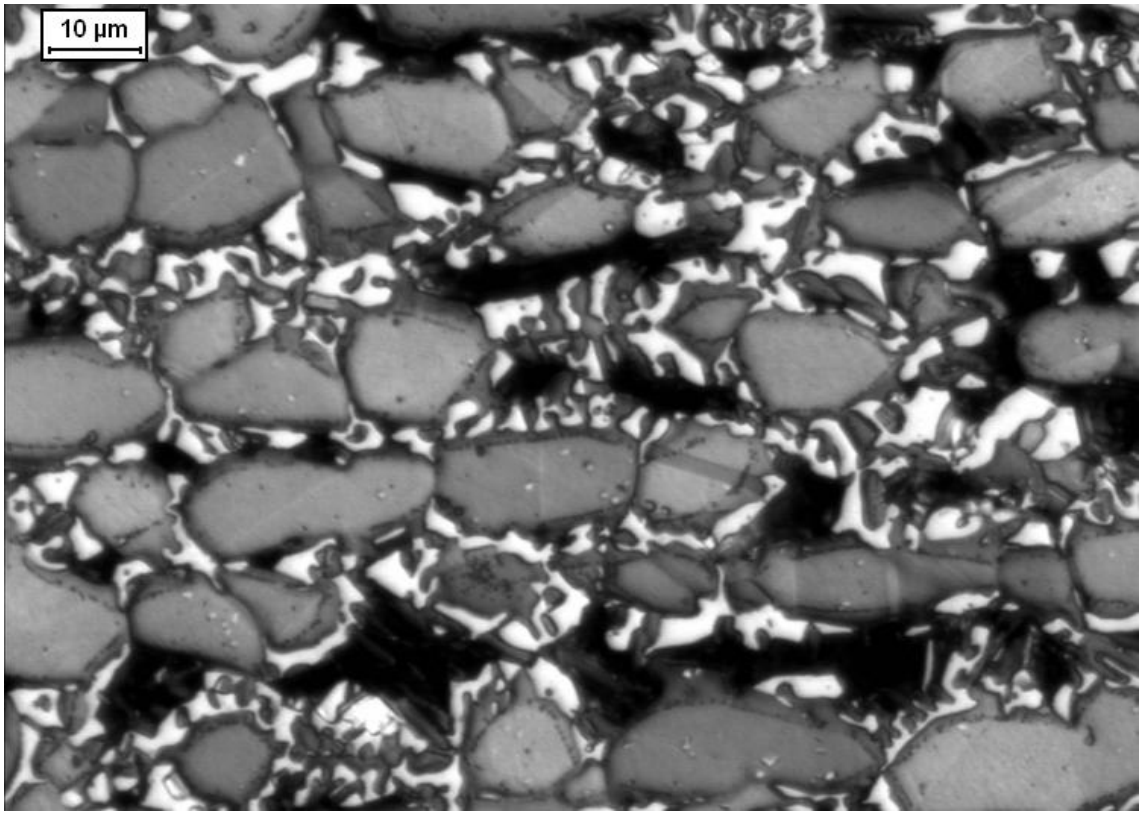
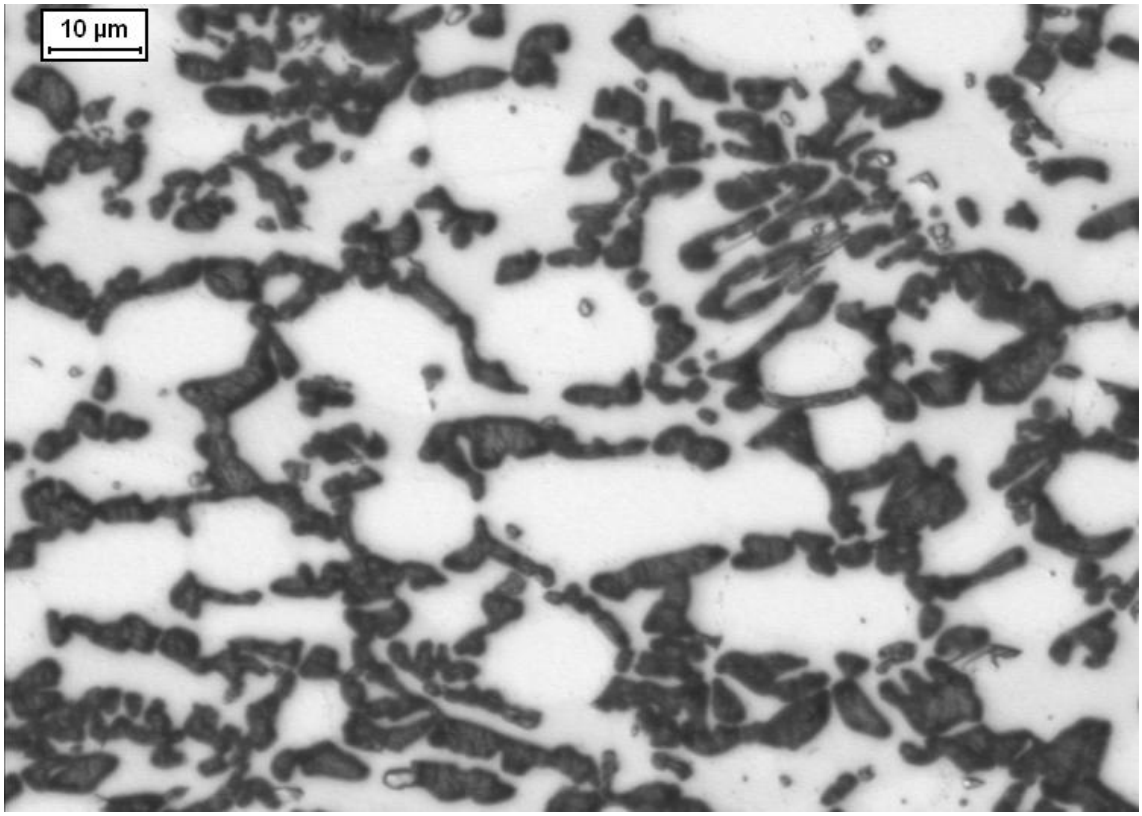


Figura 4.5. Amostra envelhecida a 850ºC por 1 hora mostrando as fases ferrítica (escura), austenítica (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara modificado.



(a)



(b)

Figura 4.6. Amostra envelhecida a 850ºC por 6 horas. (a) Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. (b) Sigma (escura) permanecendo a matriz sem ataque. Ataque: KOH.

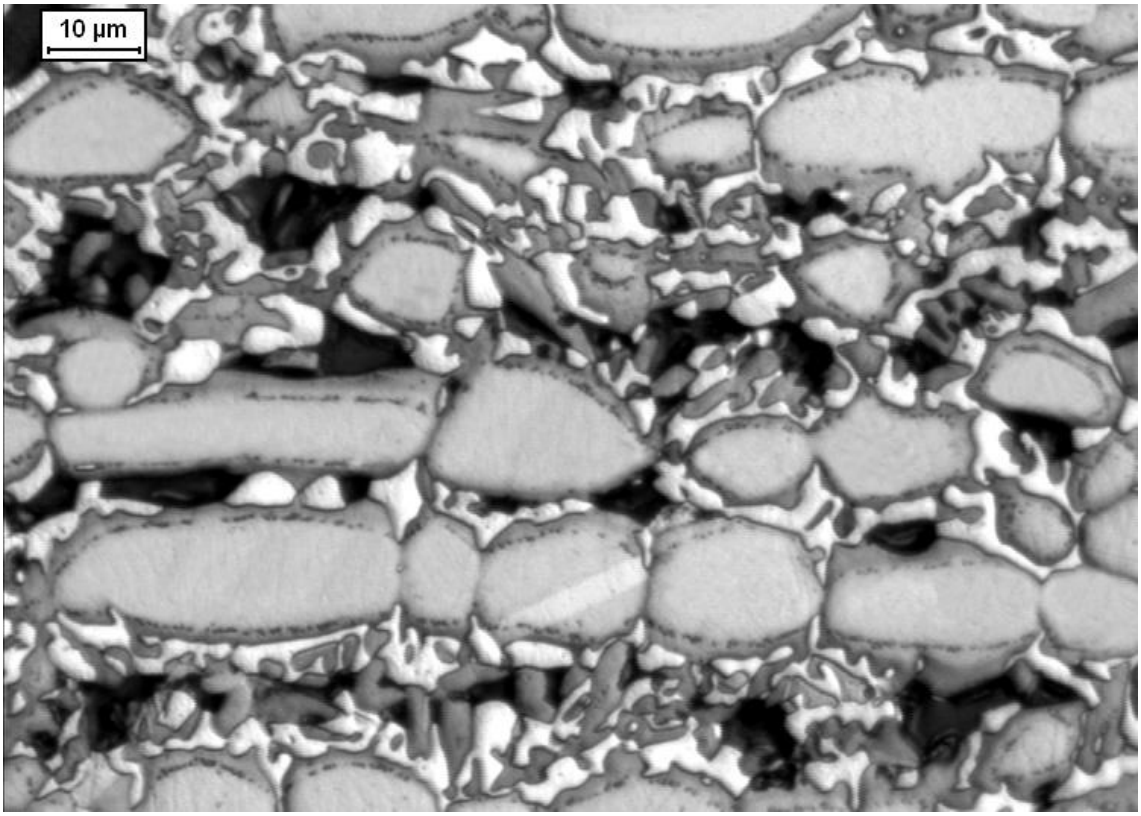


Figura 4.7. Amostra envelhecida a 850ºC por 18 horas. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado.

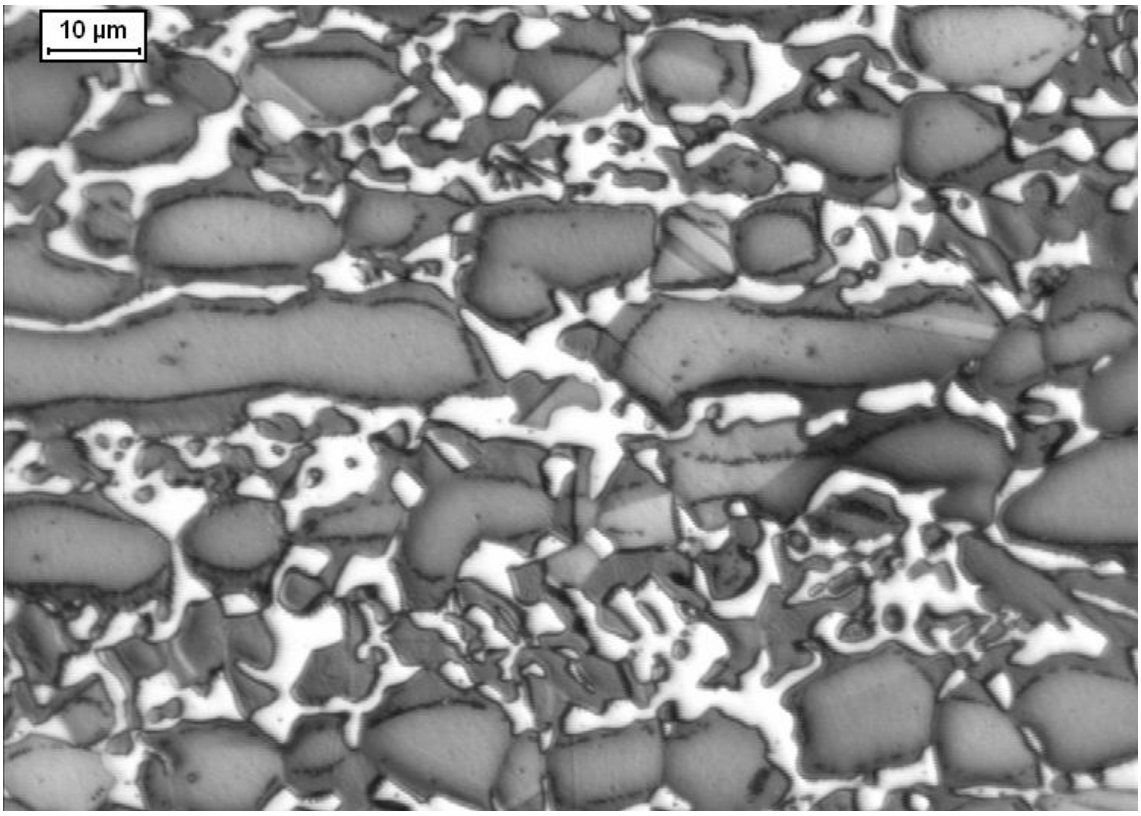
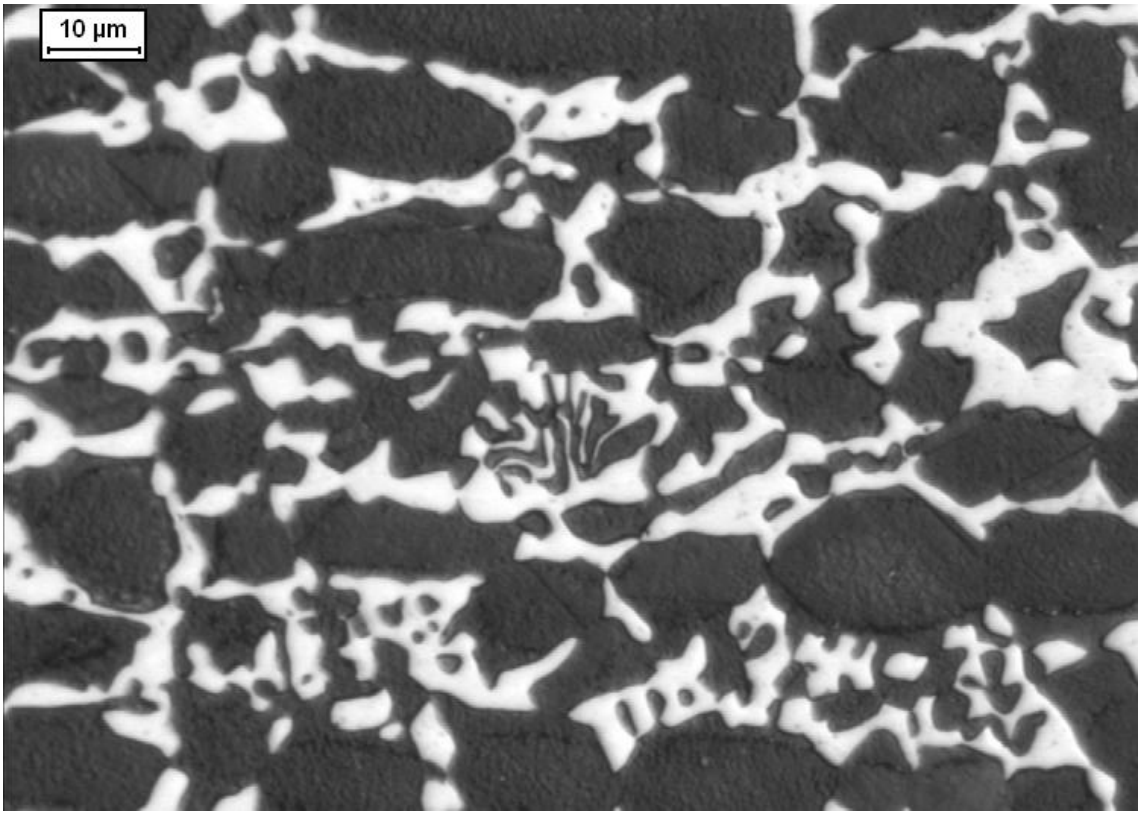
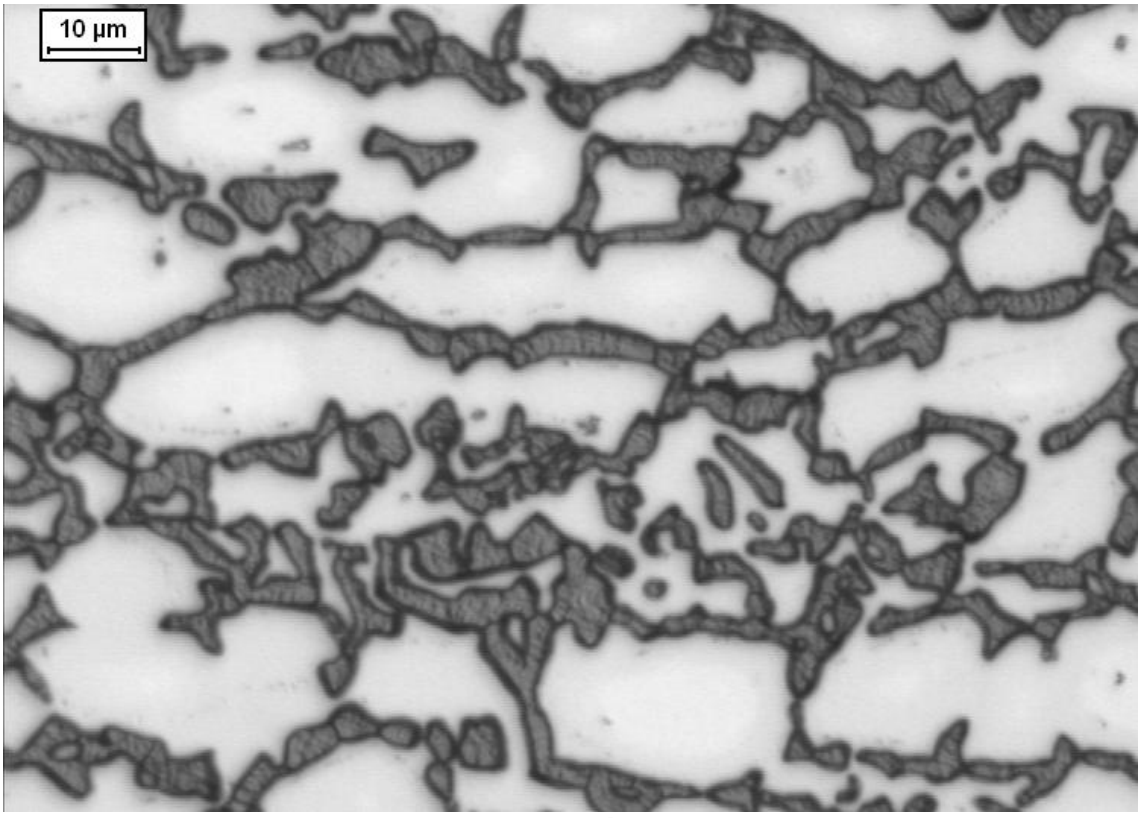


Figura 4.8. Amostra envelhecida a 850ºC por 240 horas. Austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado.



(a)



(b)

Figura 4.9. Amostra envelhecida a 850ºC por 360 horas. (a) Austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado. (b) Sigma (escura) permanecendo a matriz sem ataque. Ataque: KOH.

Nas figuras 4.10 a 4.17 tem-se as micrografias das amostras envelhecidas a 900ºC, onde se percebe novamente a formação de sigma a partir da ferrita, e a diminuição na fração volumétrica de ferrita com o aumento do tempo de envelhecimento. Nestas percebe-se morfologia de sigma mais compacta provavelmente relacionada à maior taxa de difusão para a temperatura de 900ºC se comparada a 850ºC. Além disto percebe-se novamente a formação de halos de austenita (Figura 4.12) ao redor dos grãos de austenita original provavelmente relacionados à um reequilíbrio entre ferrita e austenita no início do tratamento a 900ºC.

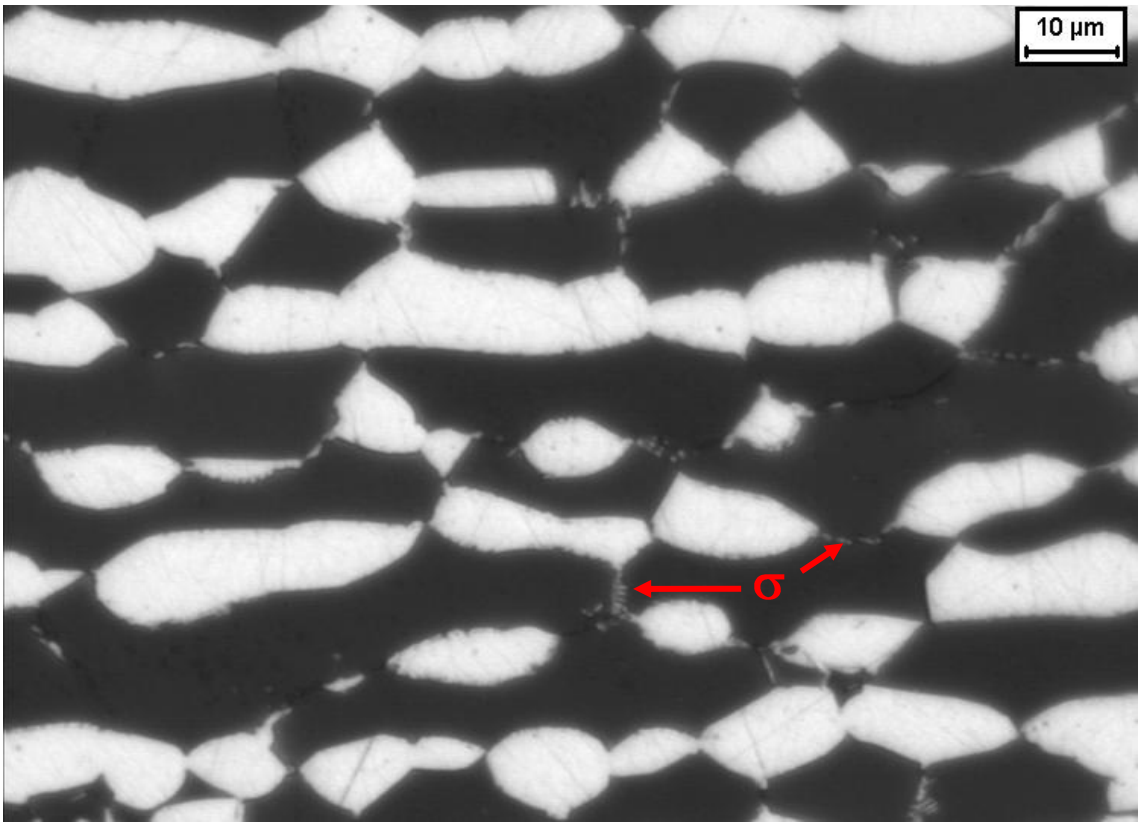


Figura 4.10. Amostra envelhecida a 900ºC por 1 minuto. (a) Austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado.

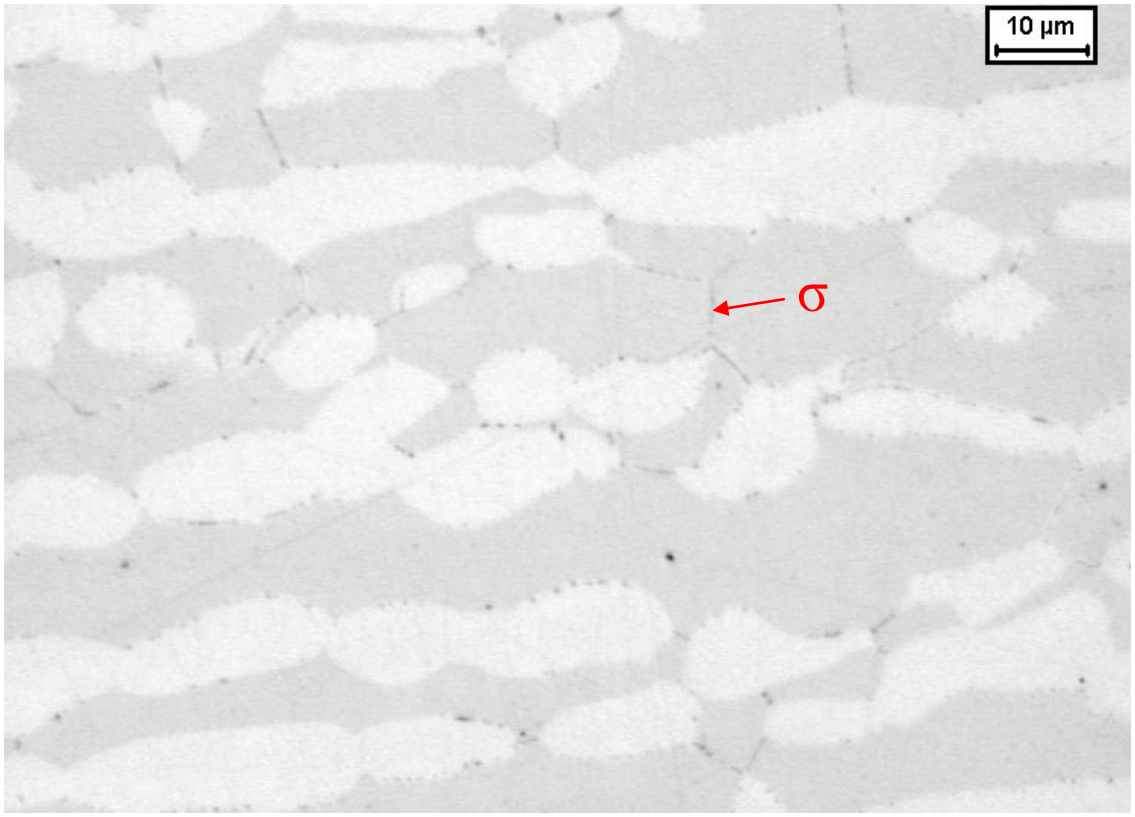


Figura 4.11. Amostra envelhecida a 900ºC por 1 minuto. Sigma (escura) permanecendo a matriz sem ataque. Ataque: KOH.

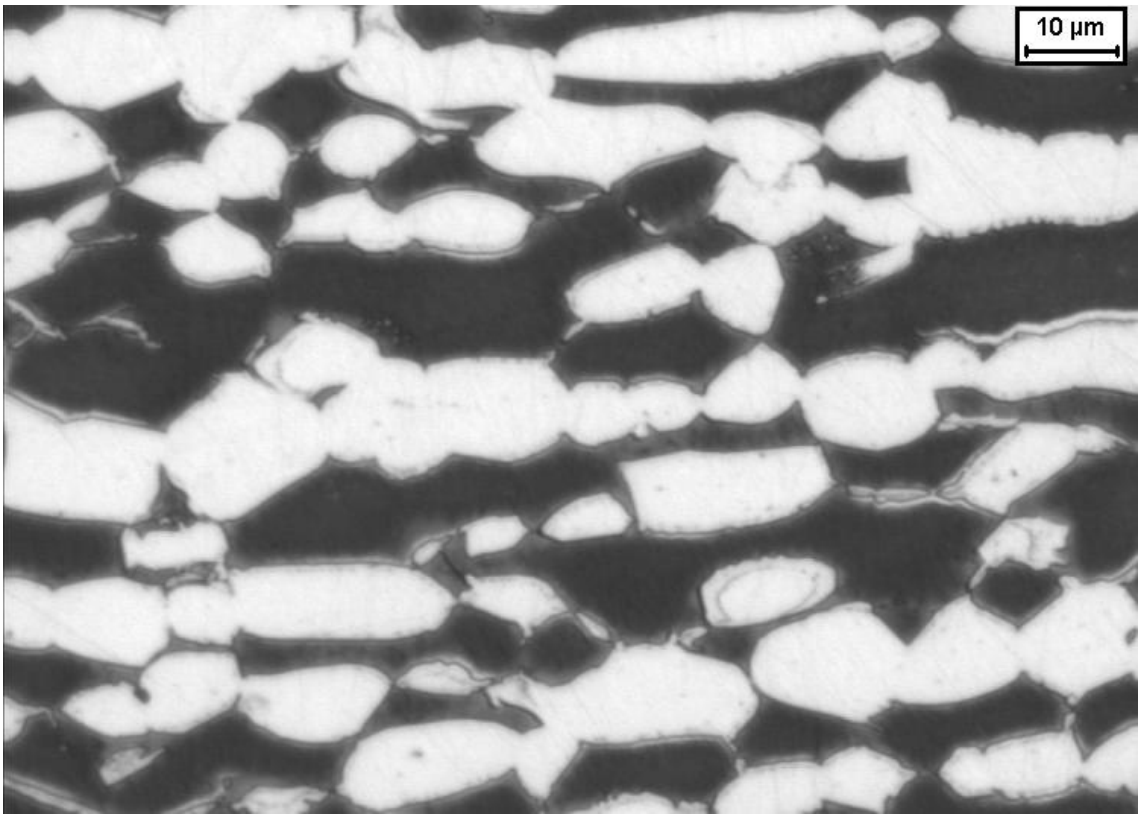


Figura 4.12. Amostra envelhecida a 900ºC por 3 minutos. (a) Austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado.

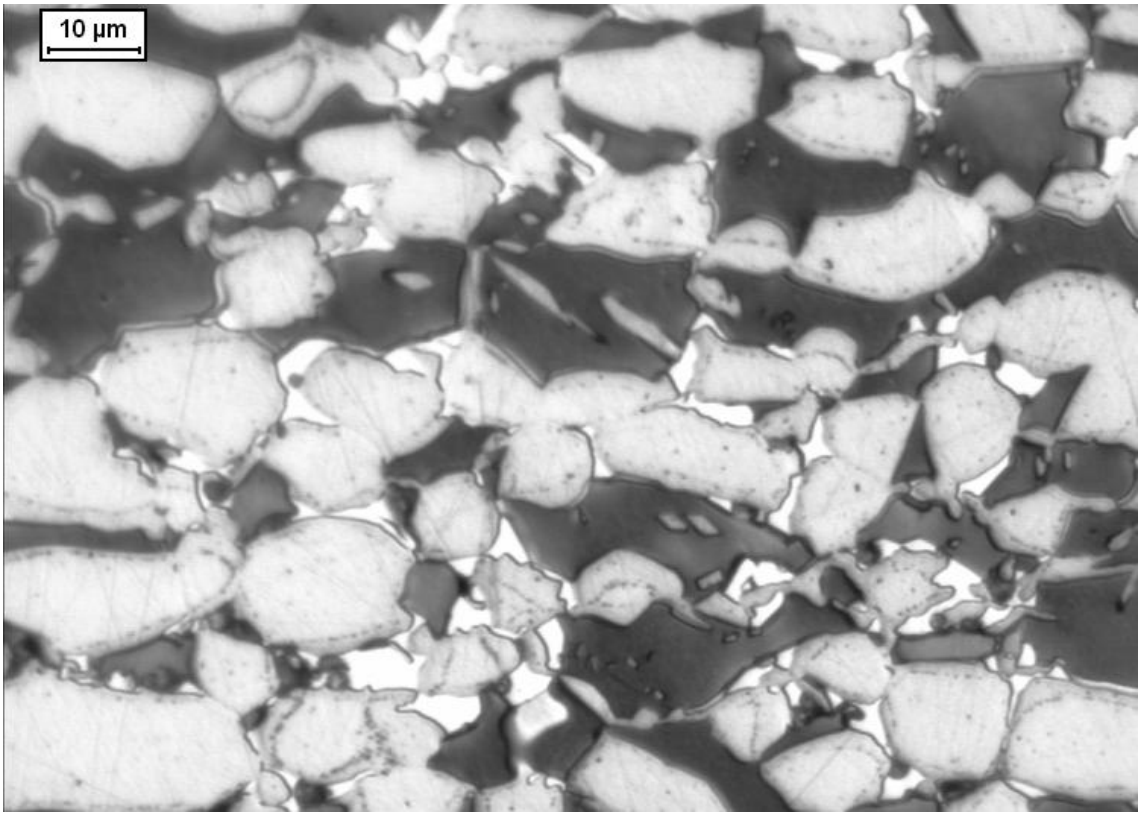


Figura 4.13.Amostra envelhecida a 900ºC por 30 minutos. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado.

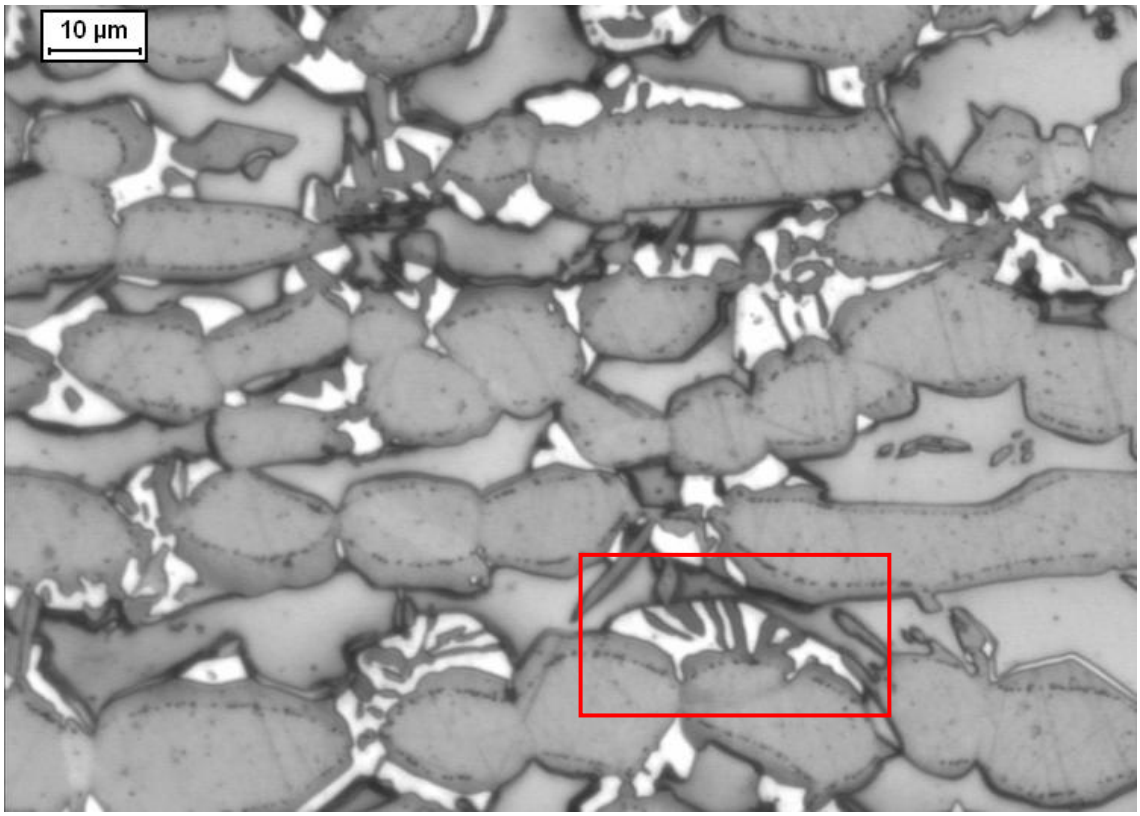


Figura 4.14. Amostra envelhecida a 900ºC por 1 hora. No quadro indicado nota-se a formação lamelar de sigma (branca). Ataque: Behara Modificado.

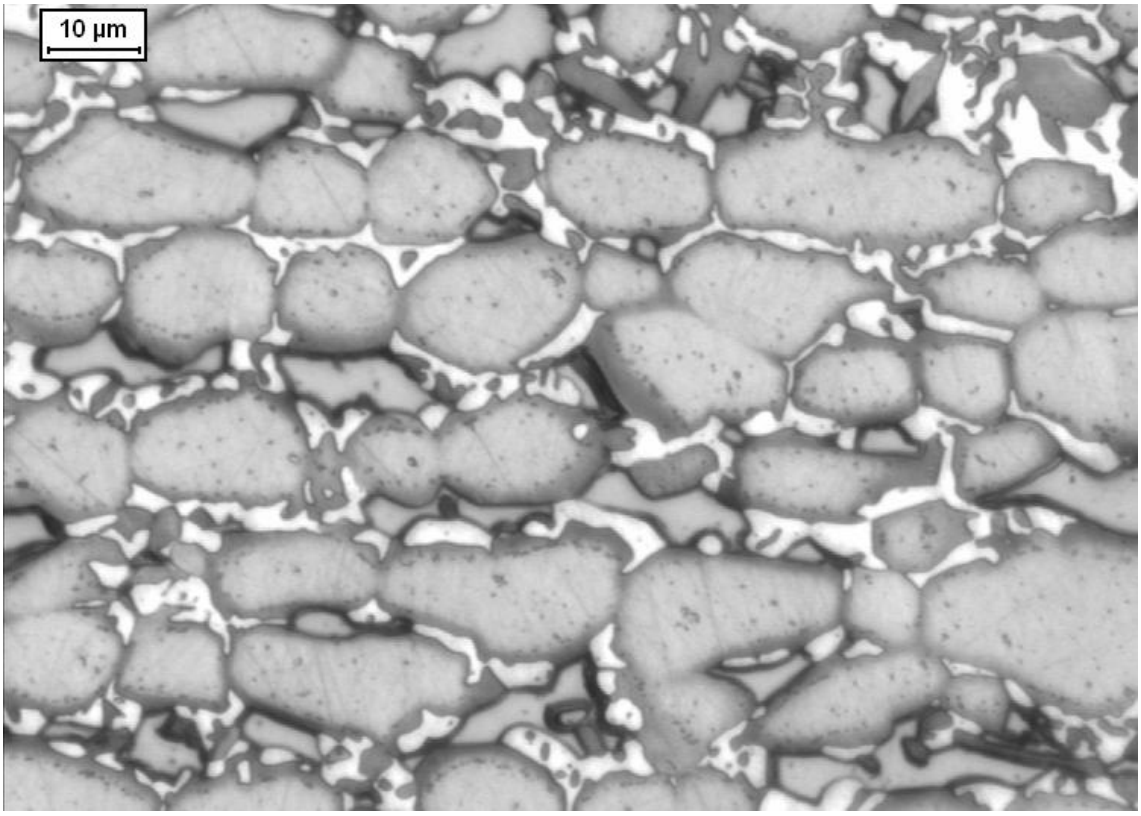


Figura 4.15. Amostra envelhecida a 900ºC por 6 horas. Ferrita (cinza), austenita (cinza contendo halos de austenita de reequilíbrio em cinza escuro) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado.

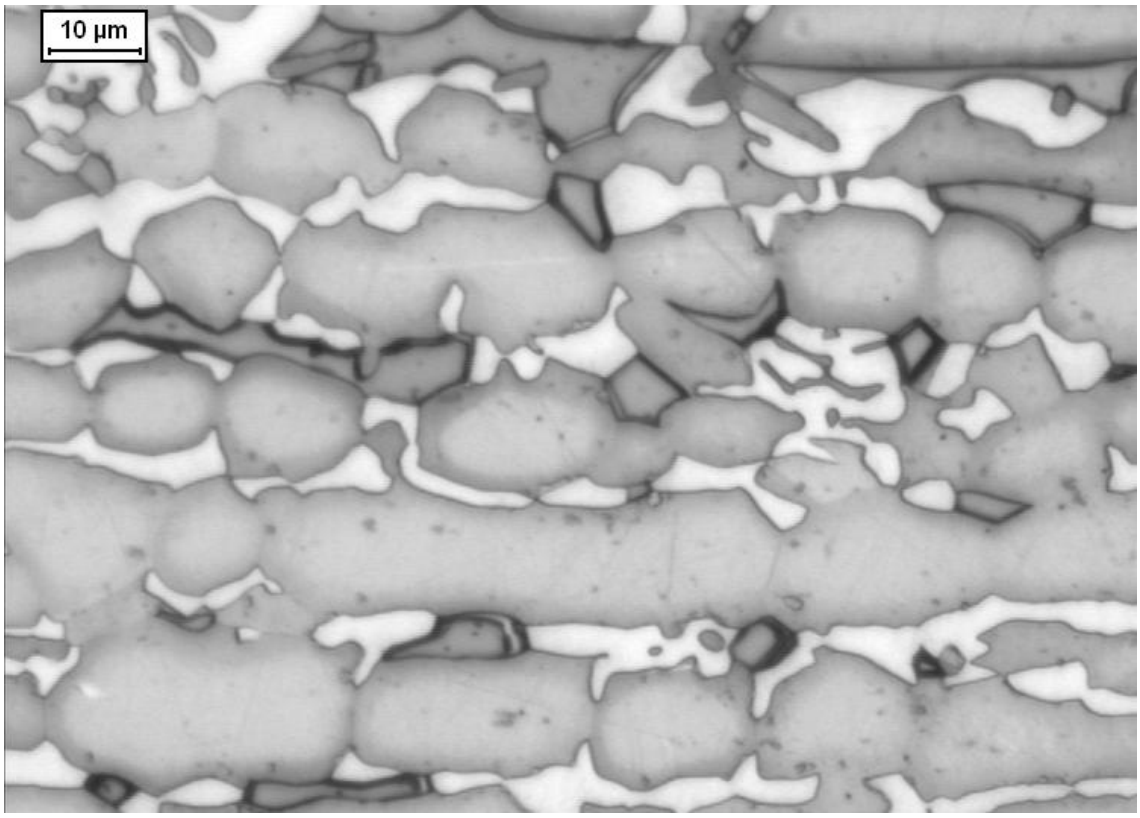


Figura 4.16. Amostra envelhecida a 900ºC por 18 horas. Ferrita (cinza escura), austenita (cinza clara) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado.

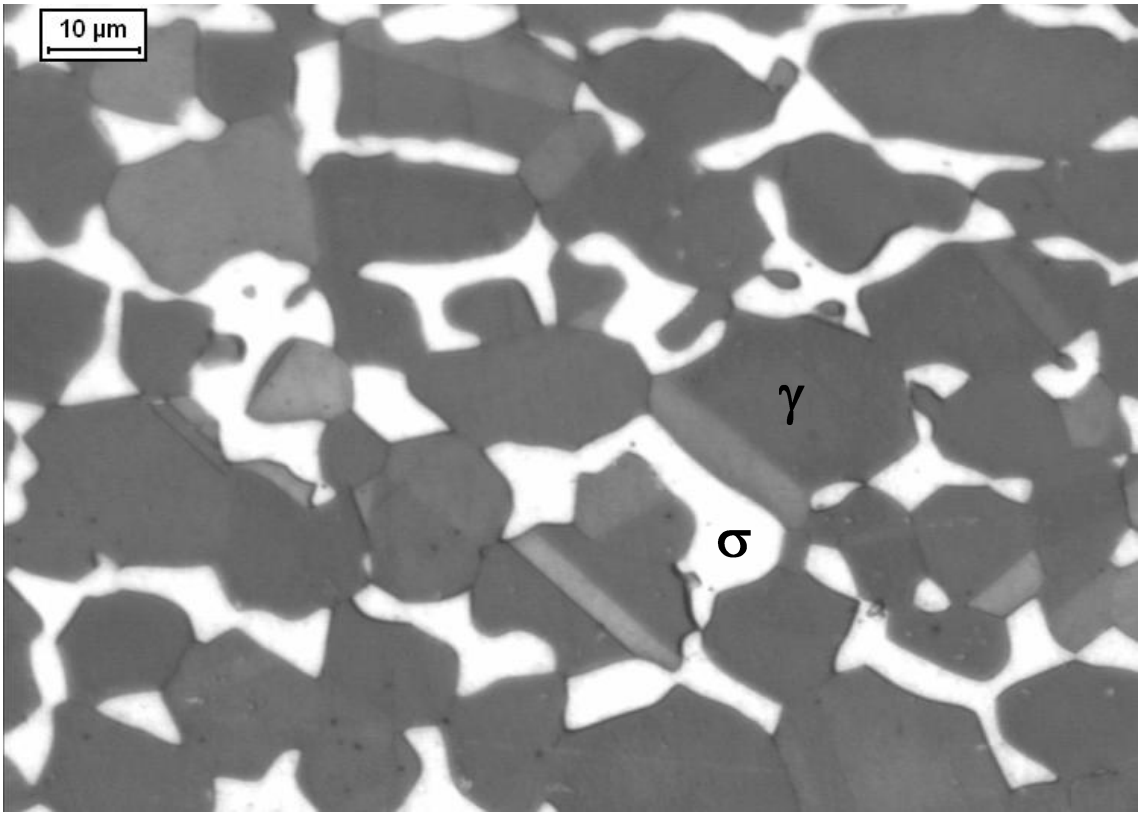


Figura 4.17. Amostra envelhecida a 900ºC por 360 horas. Austenita (cinza) e sigma (branca). Ataque: Behara Modificado.

4.1.2 Caracterização quantitativa da microestrutura

Através das técnicas mencionadas no item 3.4.3 do presente trabalho, foram determinadas as frações volumétricas de sigma, ferrita e austenita tanto para a amostra solubilizada (Tabela 4) quanto para as amostras envelhecidas (Figuras 4.18 a 4.23). Nota-se nestas figuras o aumento na fração volumétrica de sigma, e a diminuição da fração volumétrica de ferrita com o aumento do tempo de envelhecimento, destacando-se a queda bastante acentuada já para as amostras de menores tempos de envelhecimento. Observa-se também que as frações volumétricas de austenita calculadas das amostras envelhecidas a 850ºC e 900ºC são maiores se comparadas à da amostra solubilizada.

Tabela 4. Análise quantitativa da amostra solubilizada.

Ferrita (% vol)	Austenita (% vol)
57,3±2,3	42,7±2,3

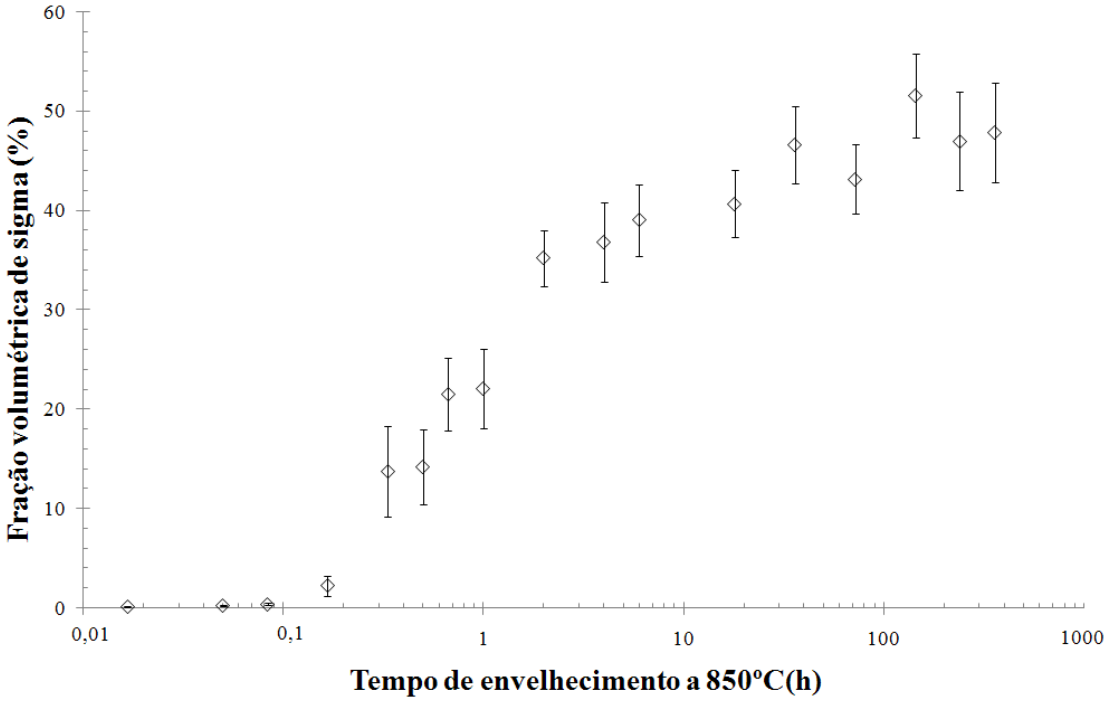


Figura 4.18. Fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento a 850 ºC.

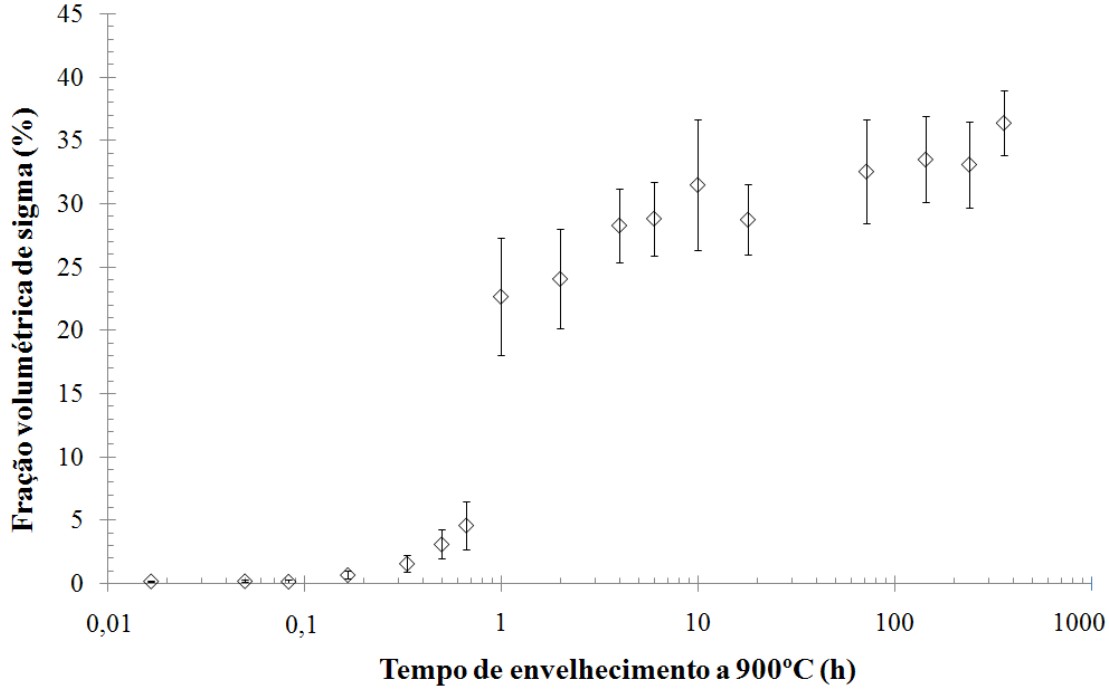


Figura 4.19. Fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento a 900 ºC.

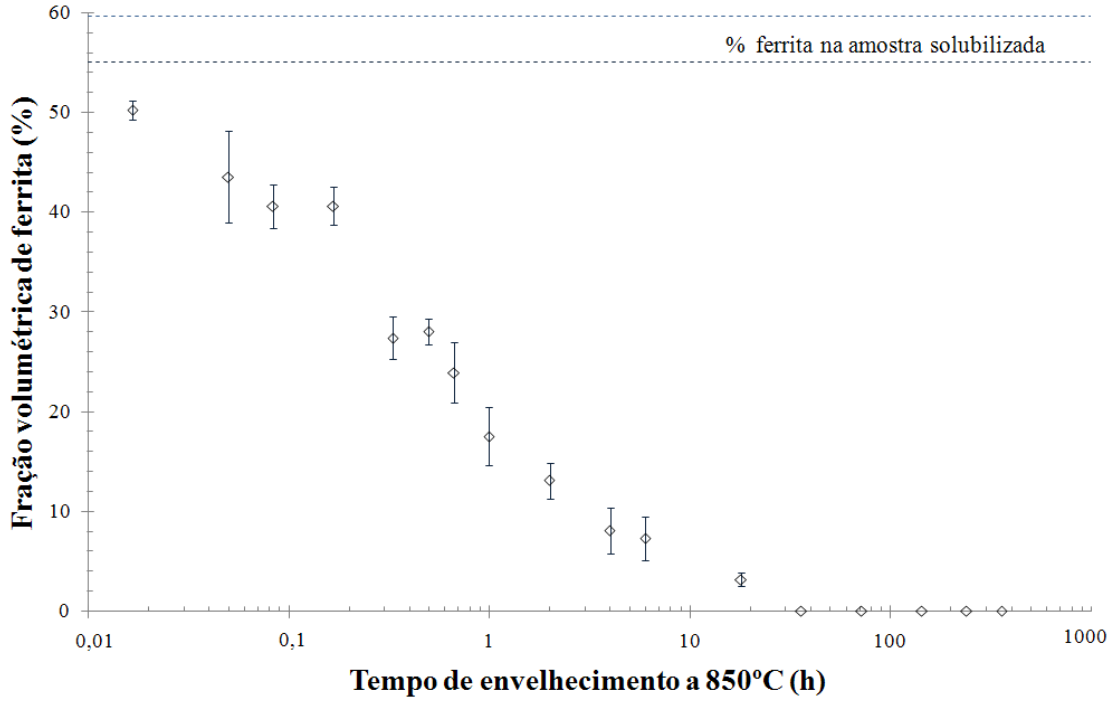


Figura 4.20. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de envelhecimento a 850ºC.

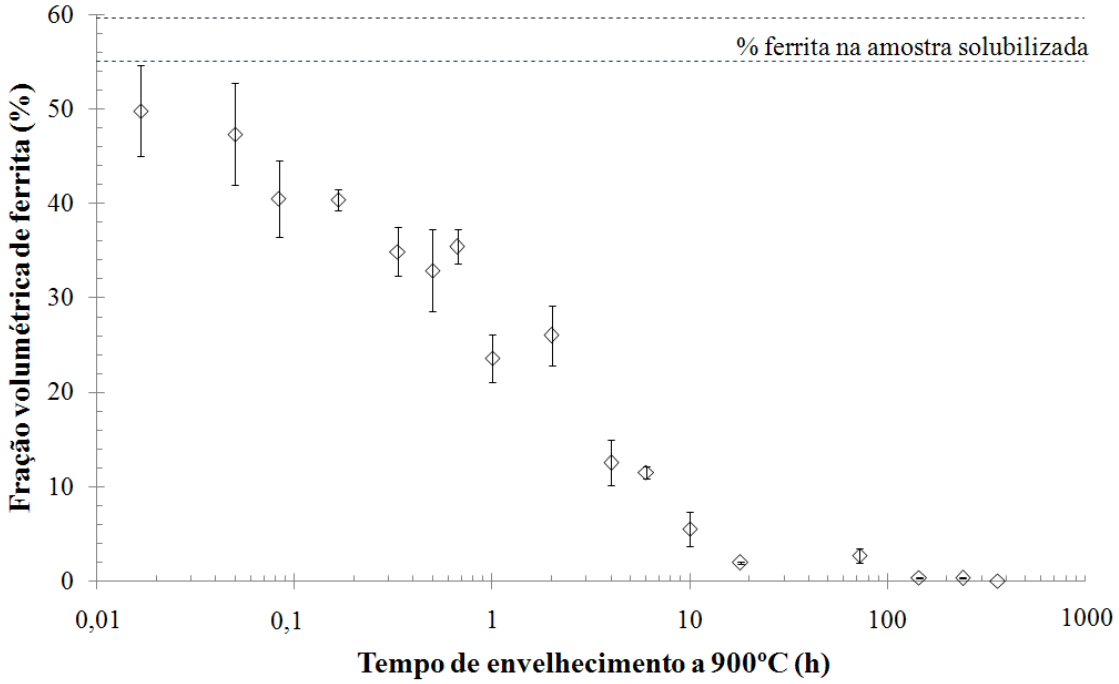


Figura 4.21. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de envelhecimento a 900ºC.

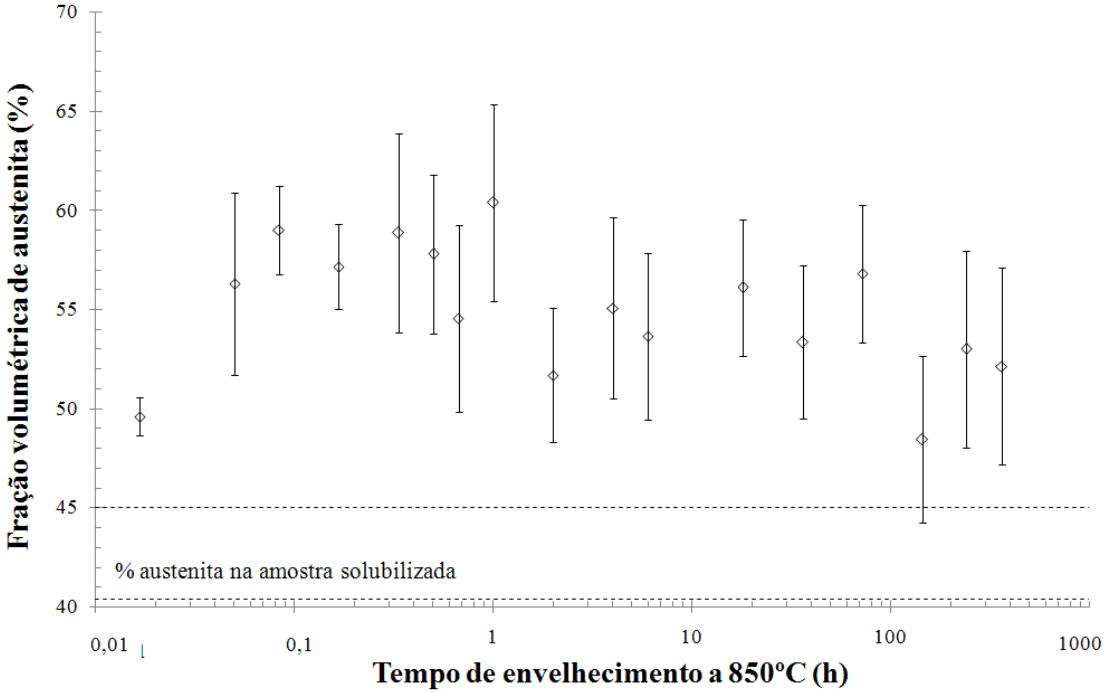


Figura 4.22. Fração volumétrica de austenita em função do tempo de envelhecimento a 850 ºC.

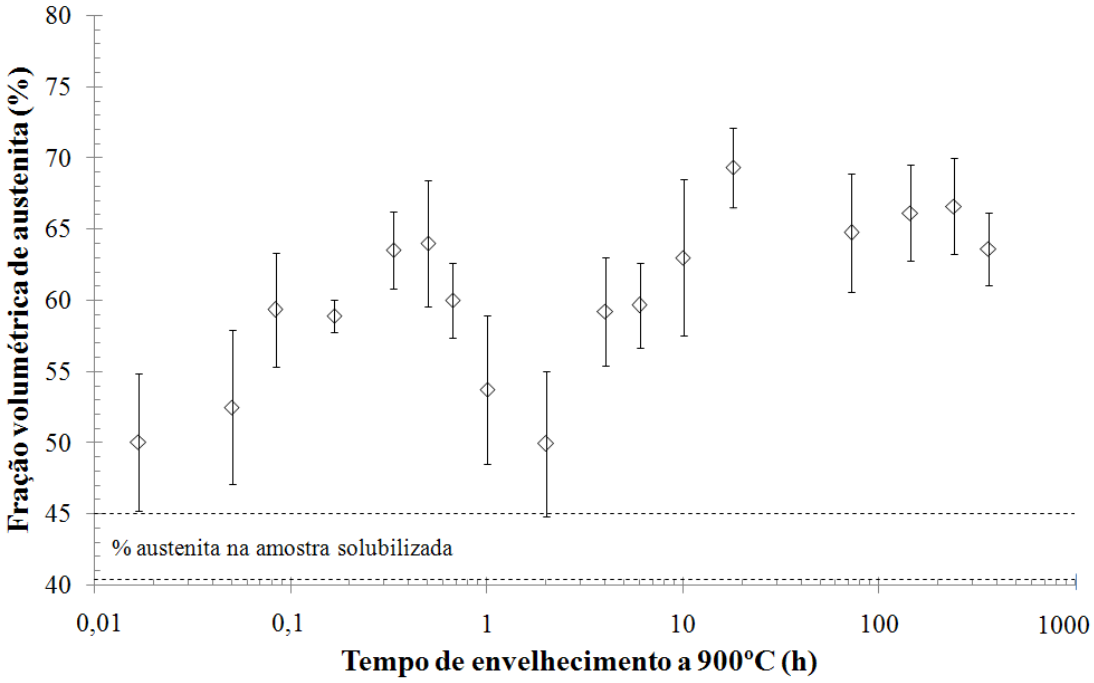


Figura 4.23. Fração volumétrica de austenita em função do tempo de envelhecimento a 900 ºC.

4.1.3 Microdureza

Nas amostras envelhecidas a 850 e 900ºC por diferentes tempos foram feitas medições de microdureza apresentadas nas figuras 4.24 e 4.25, onde se percebe um aumento na dureza das amostras com o aumento do tempo de envelhecimento. Este aumento se deve ao aumento da porcentagem volumétrica de sigma previamente mencionado. Observam-se também maiores valores de dureza para as amostras envelhecidas a 850ºC em relação às amostras envelhecidas a 900ºC provavelmente relacionados à maior cinética de precipitação da primeira. Além disso, verificam-se menores valores de dureza em relação à amostra solubilizada em tempos de envelhecimento inferiores a 40 minutos para 850ºC e 1 hora para 900ºC, que poderiam ser relacionados ao aumento inicial na fração de austenita mostrado nas figuras 4.22 e 4.23.

Relacionando-se as medidas de microdureza e da porcentagem volumétrica de sigma segue apresentada a Figura 4.26; nesta não foram incluídos os pontos de dureza da amostra solubilizada, e de até 40 minutos que provavelmente estão relacionados ao reequilíbrio das fases ferrita e austenita. Nota-se nesta figura que não só a porcentagem de sigma, mas também sua morfologia são responsáveis pelo aumento da dureza, já que o baixo coeficiente de correlação (R^2=0,781) indica que não se pode relacionar a fração volumétrica de sigma e a microdureza do material linearmente.

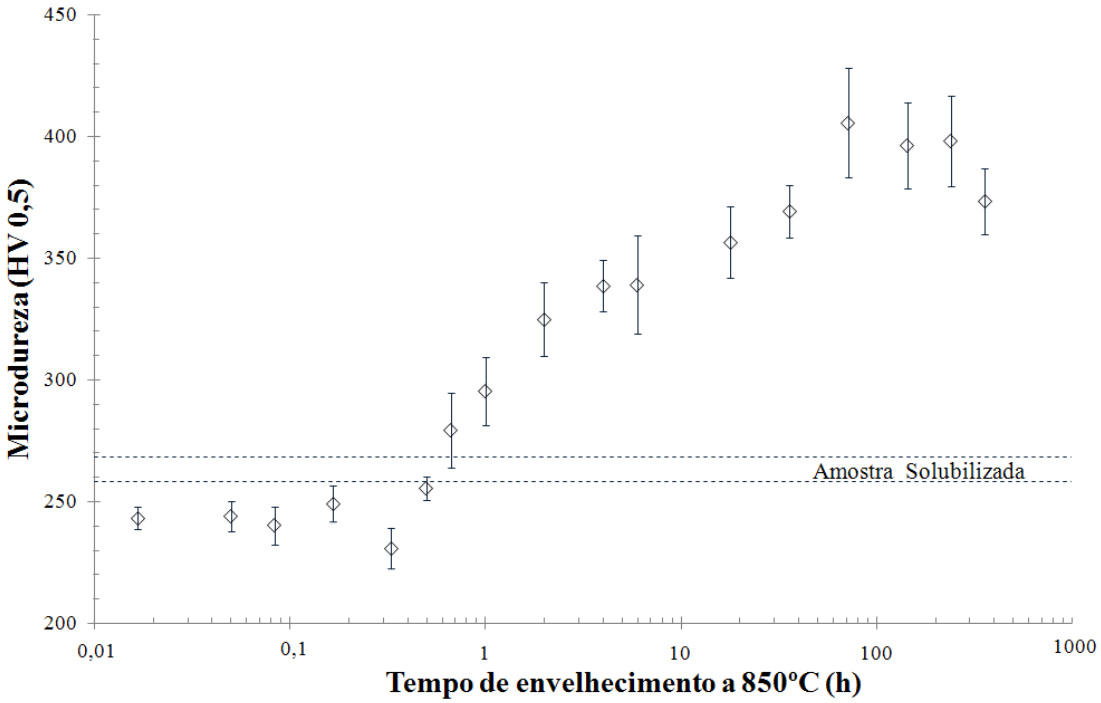


Figura 4.24. Microdureza das amostras em função do tempo de envelhecimento a 850 ºC.

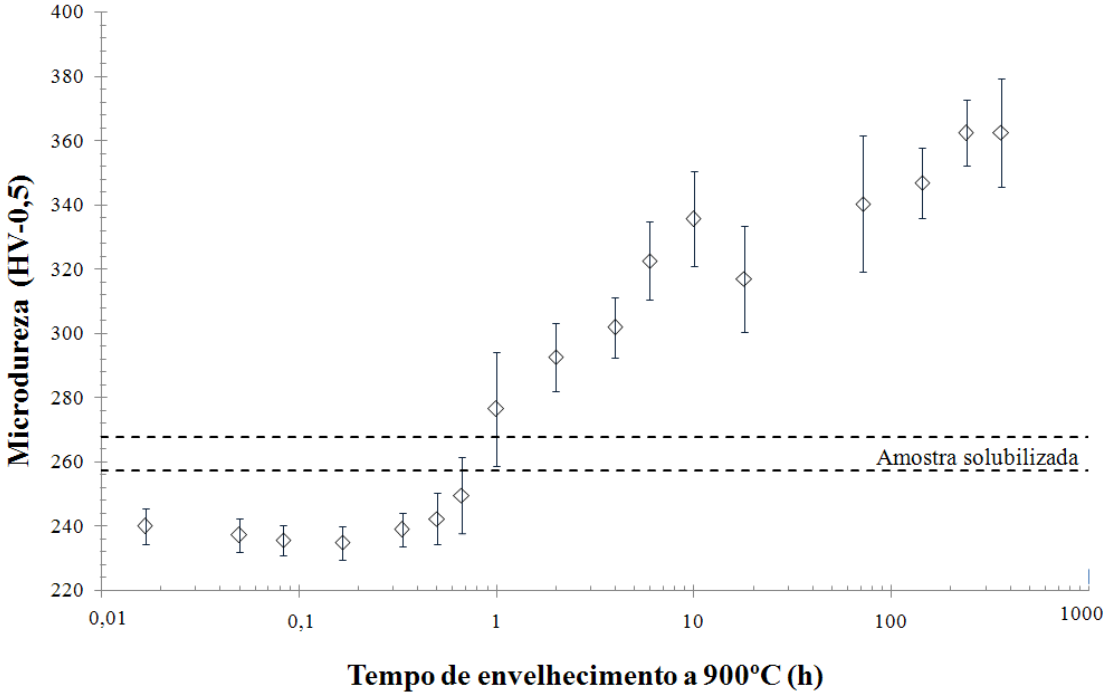


Figura 4.25. Microdureza das amostras em função do tempo de envelhecimento a 900 ºC.

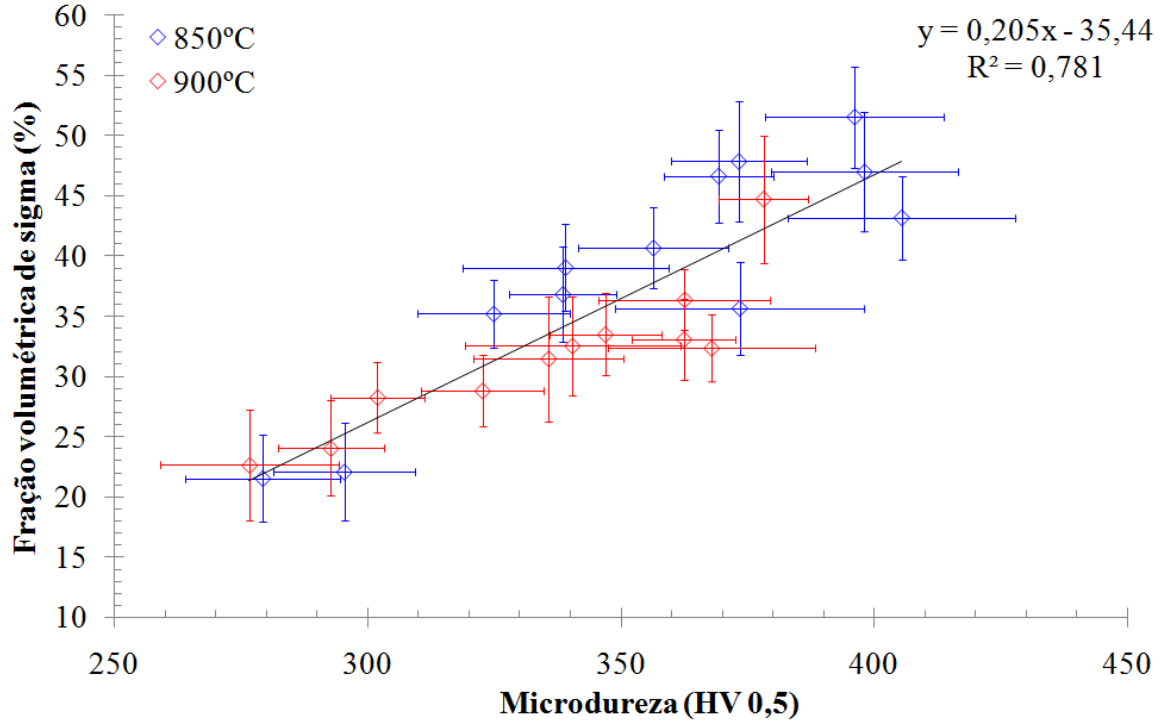


Figura 4.26. Microdureza nas amostras envelhecidas a 850 e 900ºC em função da porcentagem volumétrica de sigma.

4.2 Ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl para a amostra solubilizada.

Os ensaios de polarização cíclica realizados em solução 0,6M NaCl na amostra solubilizada geraram curvas típicas de potencial em função da densidade de corrente como apresentado na Figura 4.27. Nesta é indicado com setas o sentido de polarização bem como os potenciais de circuito aberto (E_{ca}), pite (E_{pite}) e proteção (E_{prot1} e E_{prot2}). O potencial de pite foi determinado na intersecção das tangentes traçadas no trecho passivo e no trecho onde se tem o aumento abrupto de densidade de corrente como indicado na Figura 4.27. Na Figura 4.28 observa-se pite formado na amostra solubilizada após ensaio de polarização, nucleado na interface α/γ.

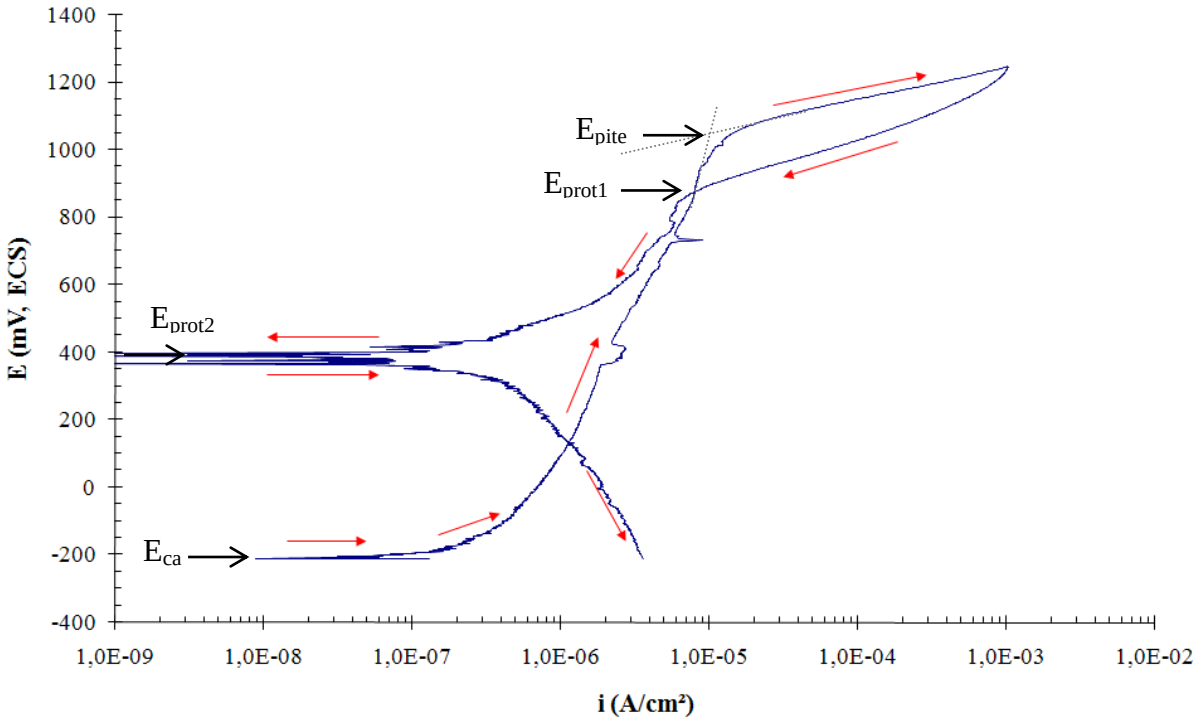


Figura 4.27. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra solubilizada, onde são indicados os potenciais de circuito aberto (E_{ca}), de pite (E_{pite}), e de proteção 1 e 2 (E_{prot1} e E_{prot2}).

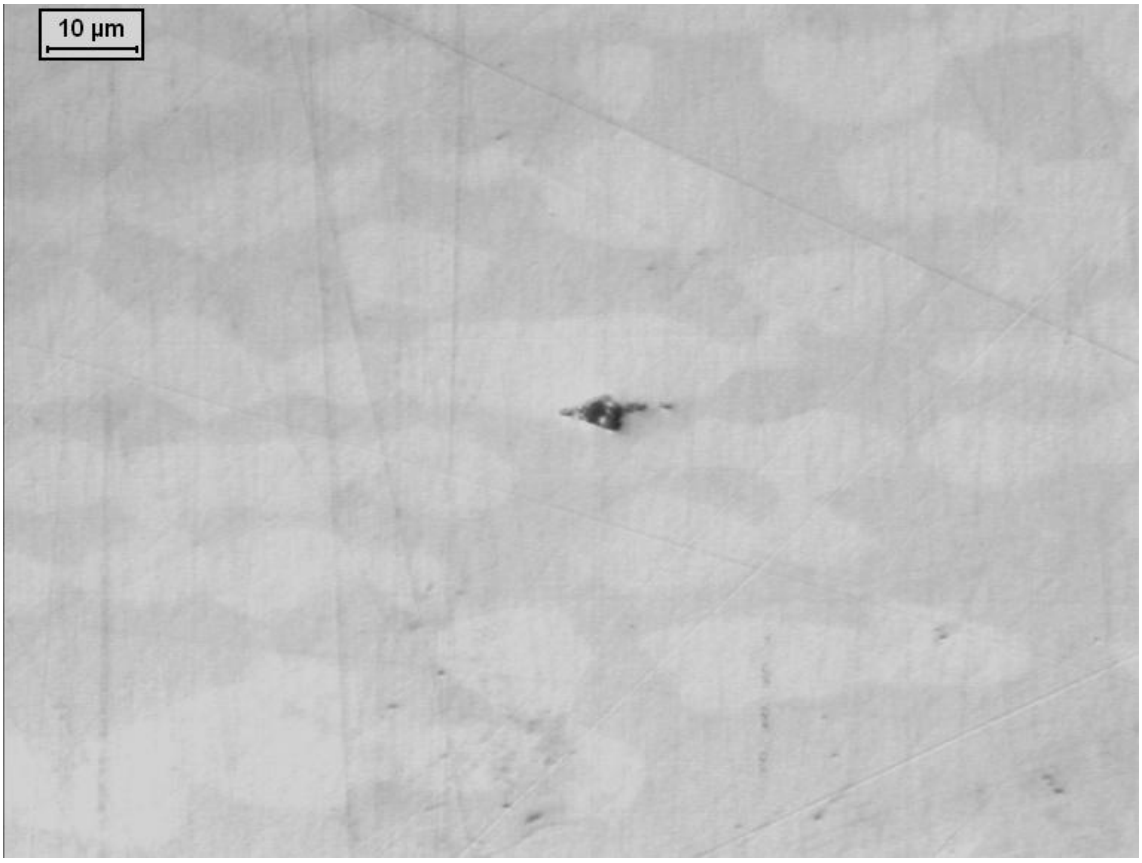


Figura 4.28. Amostra solubilizada após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

4.3 Ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl para as amostras envelhecidas a 850ºC

Da mesma maneira apresentada para a amostra solubilizada, os ensaios de polarização cíclica realizados em solução 0,6M NaCl nas amostras envelhecidas a 850ºC geraram as curvas típicas de potencial em função da densidade de corrente apresentadas nas figuras 4.29 a 4.45, onde setas indicam o sentido de polarização, bem como a determinação do potencial de pite das curvas. Na Figura 4.33 apresentam-se duas curvas de polarização sobrepostas referentes às amostras envelhecidas por 20 minutos, já que para esta condição notou-se uma grande dispersão nos valores de potencial de pite.

Analisando as curvas apresentadas observa-se que com o aumento do tempo de envelhecimento, ocorre uma diminuição do potencial de pite e consequentemente uma diminuição na resistência à corrosão por pite da liga em estudo, como demonstrado na Figura 4.46. A tabela com os valores dos potenciais de pite encontrados nos ensaios encontra-se apresentada no Apêndice III deste trabalho.

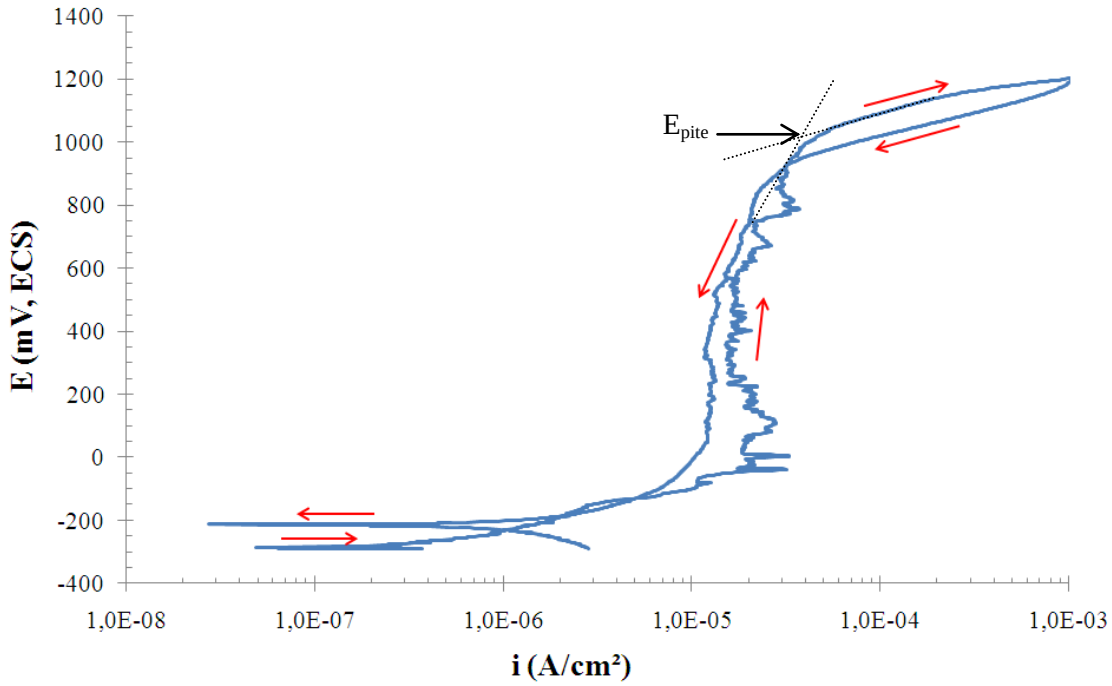


Figura 4.29. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 1 minuto a 850ºC.

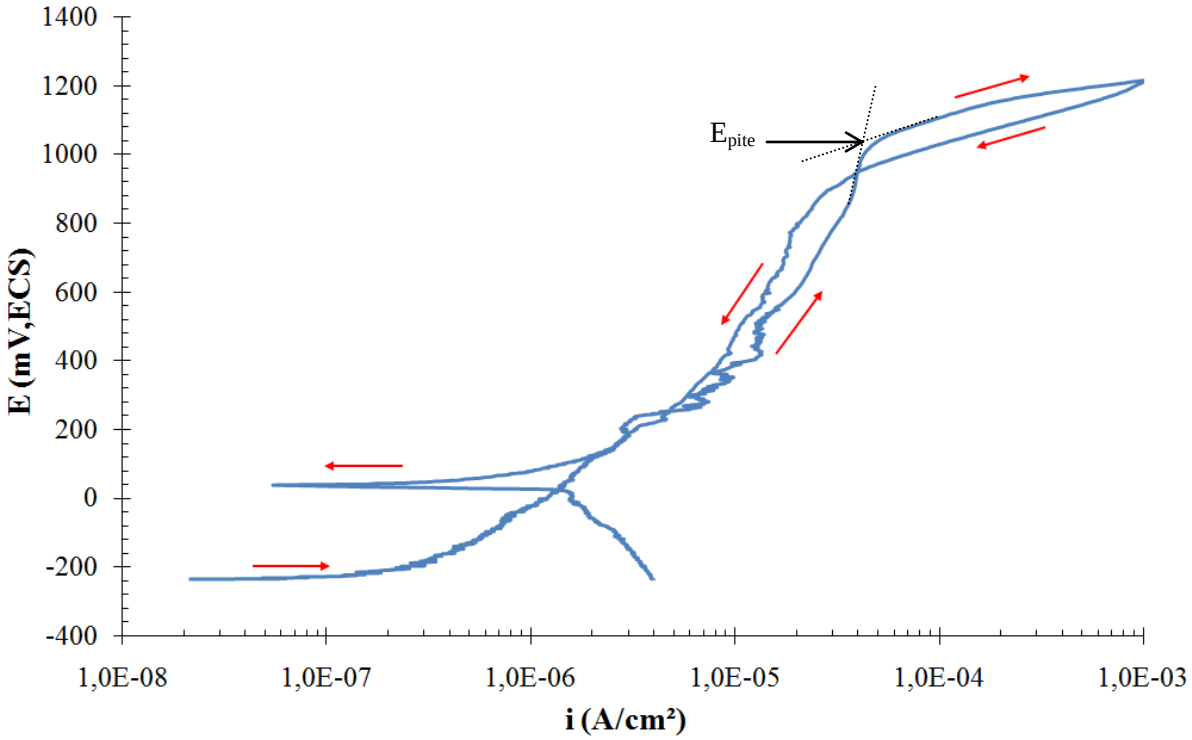


Figura 4.30. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 3 minutos a 850ºC.

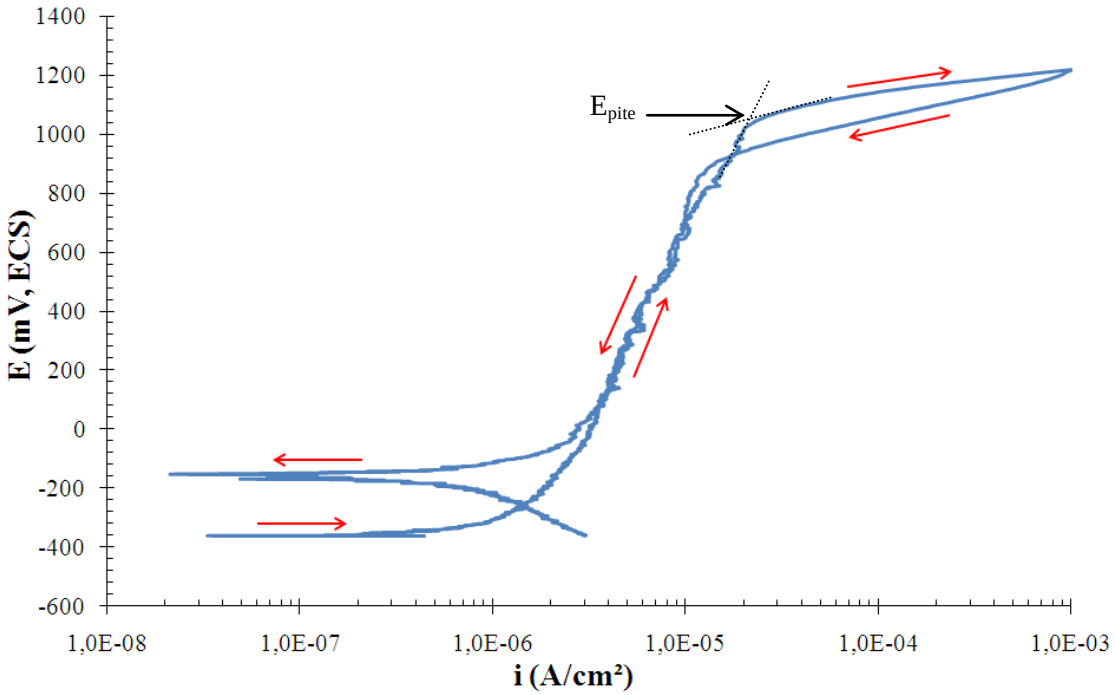


Figura 4.31.Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 5 minutos a 850ºC.

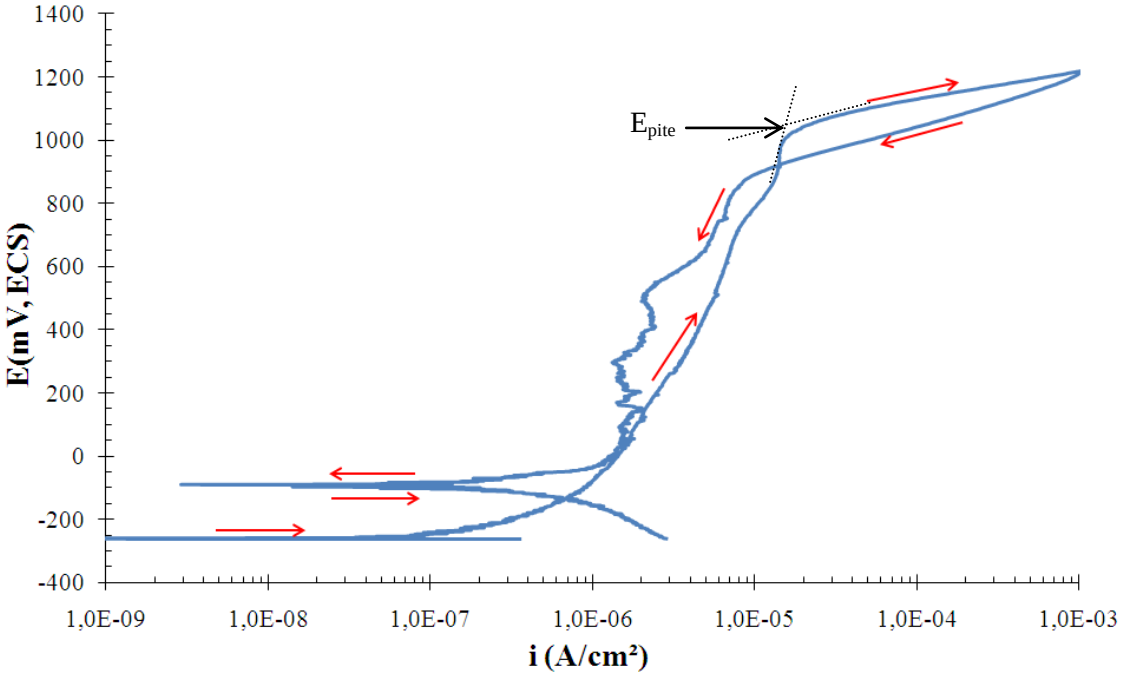


Figura 4.32. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 10 minutos a 850ºC.

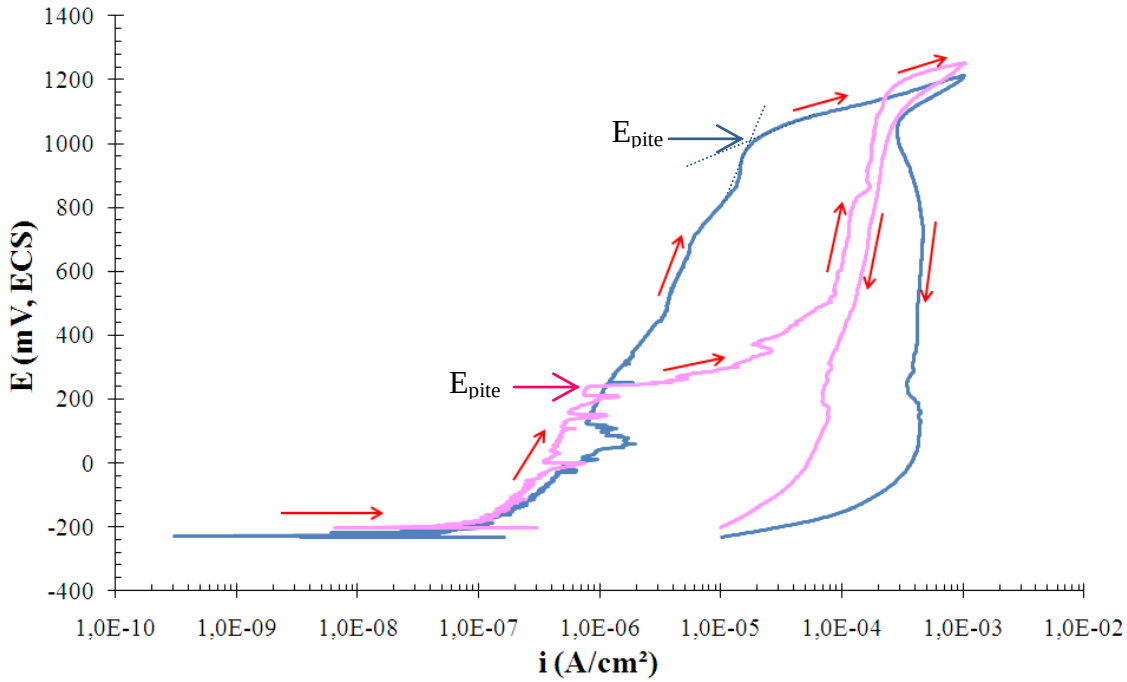


Figura 4.33. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 20 minutos a 850ºC.

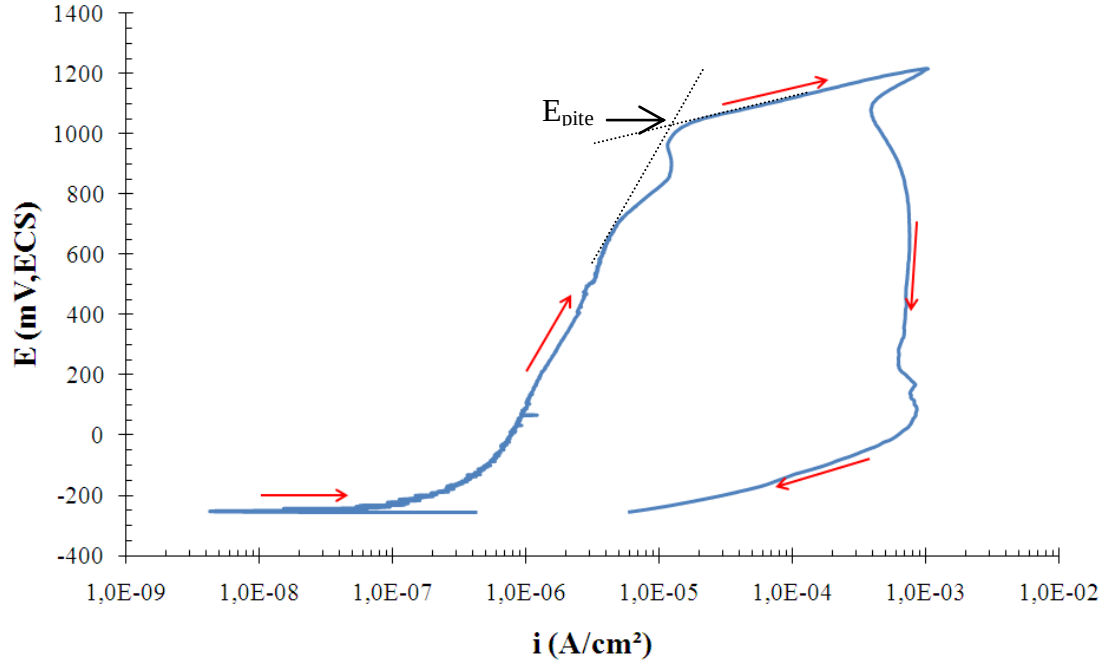


Figura 4.34. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 30 minutos a 850ºC.

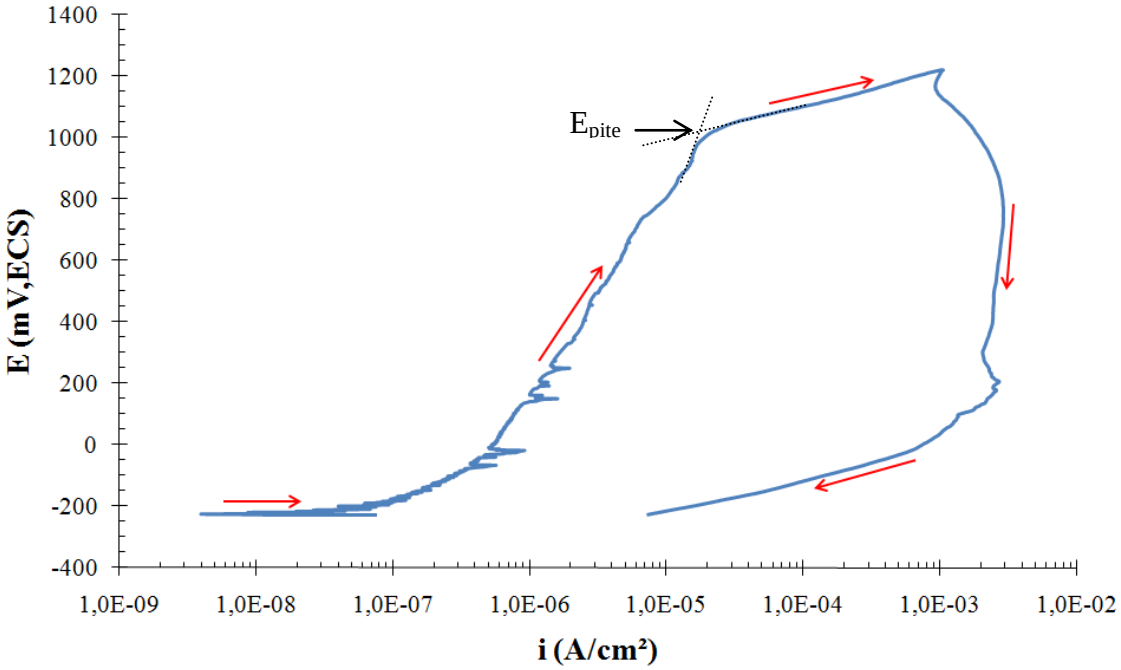


Figura 4.35. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 40 minutos a 850ºC.

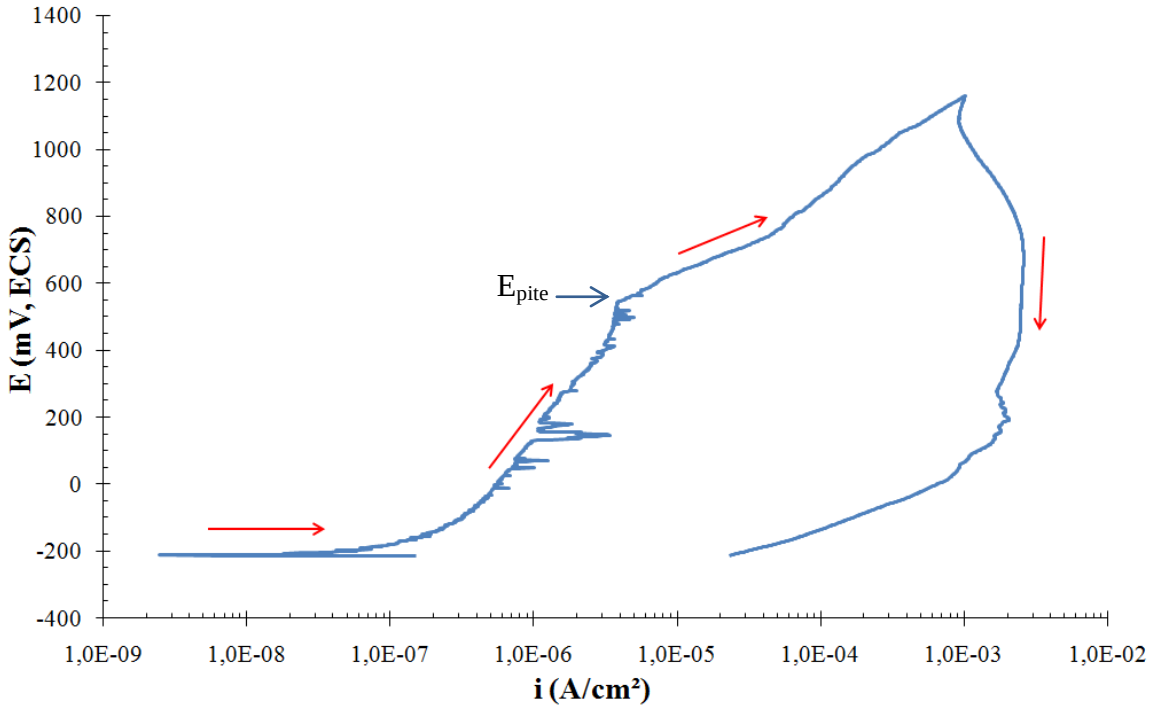


Figura 4.36. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 1 hora a 850ºC.

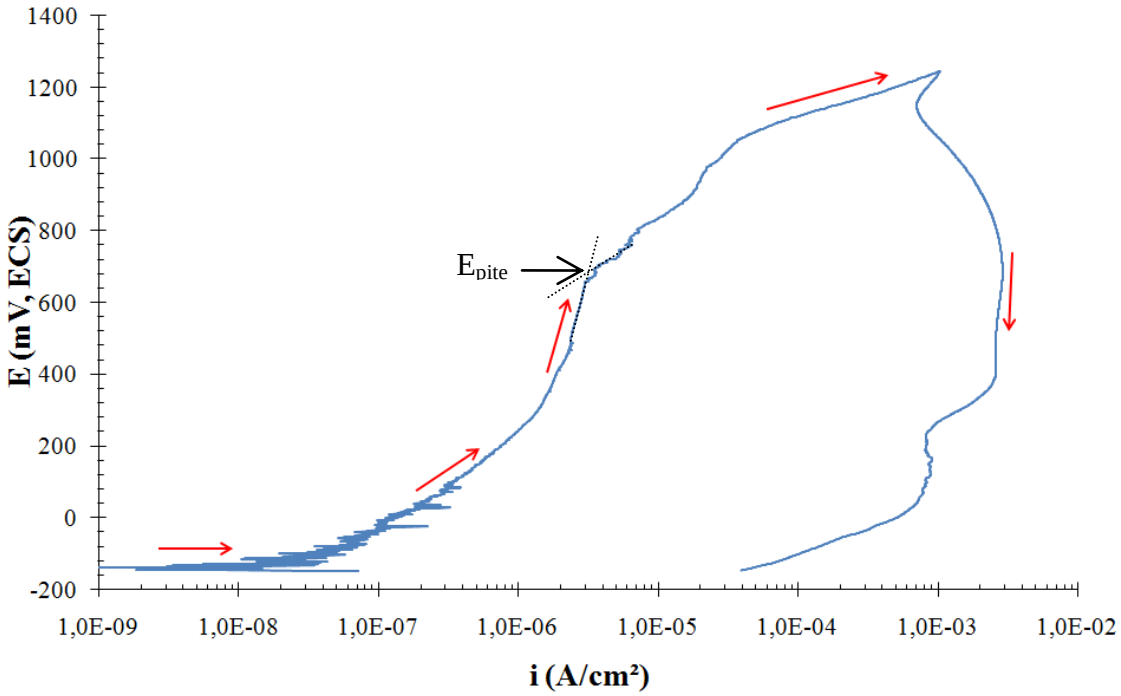


Figura 4.37. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 2 horas a 850ºC.

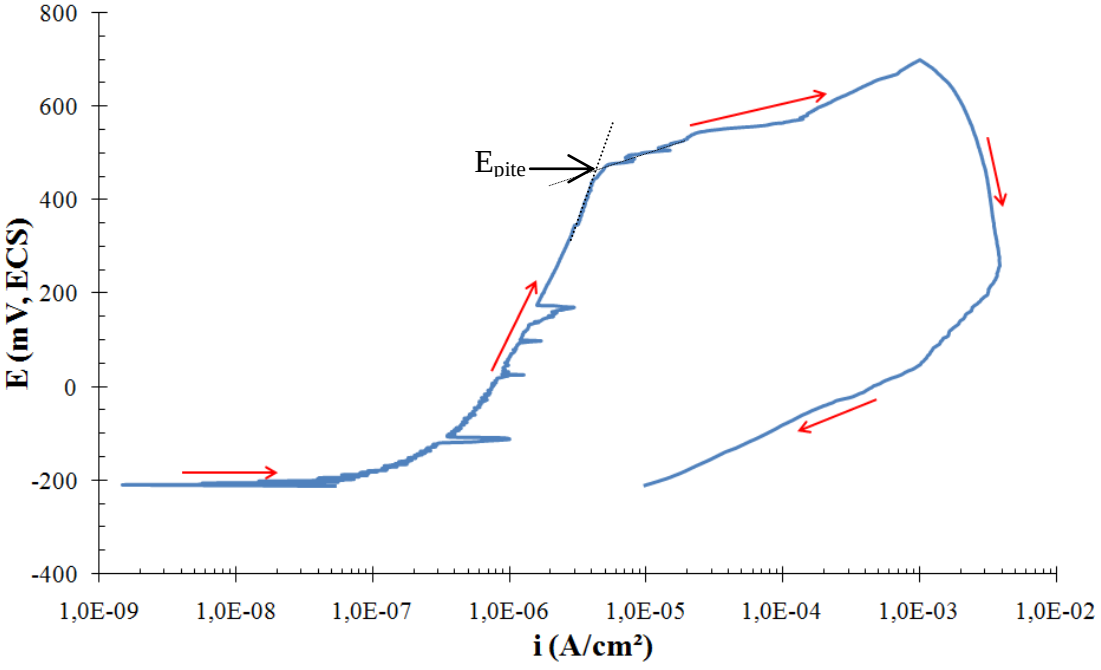


Figura 4.38. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 4 horas a 850ºC.

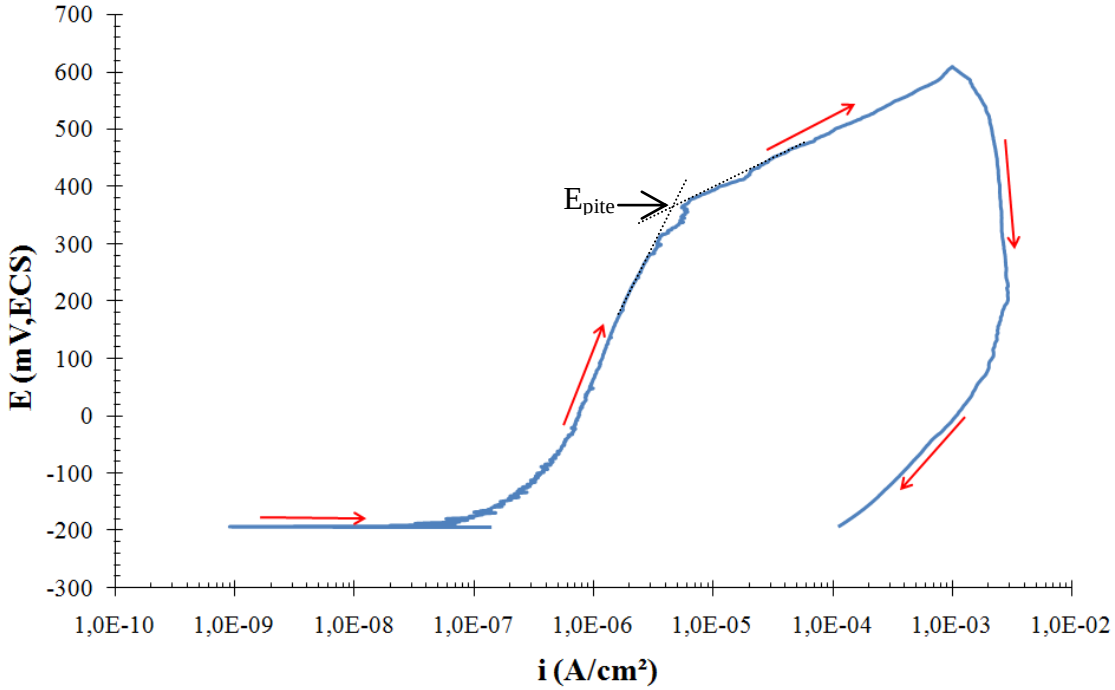


Figura 4.39. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 6 horas a 850ºC.

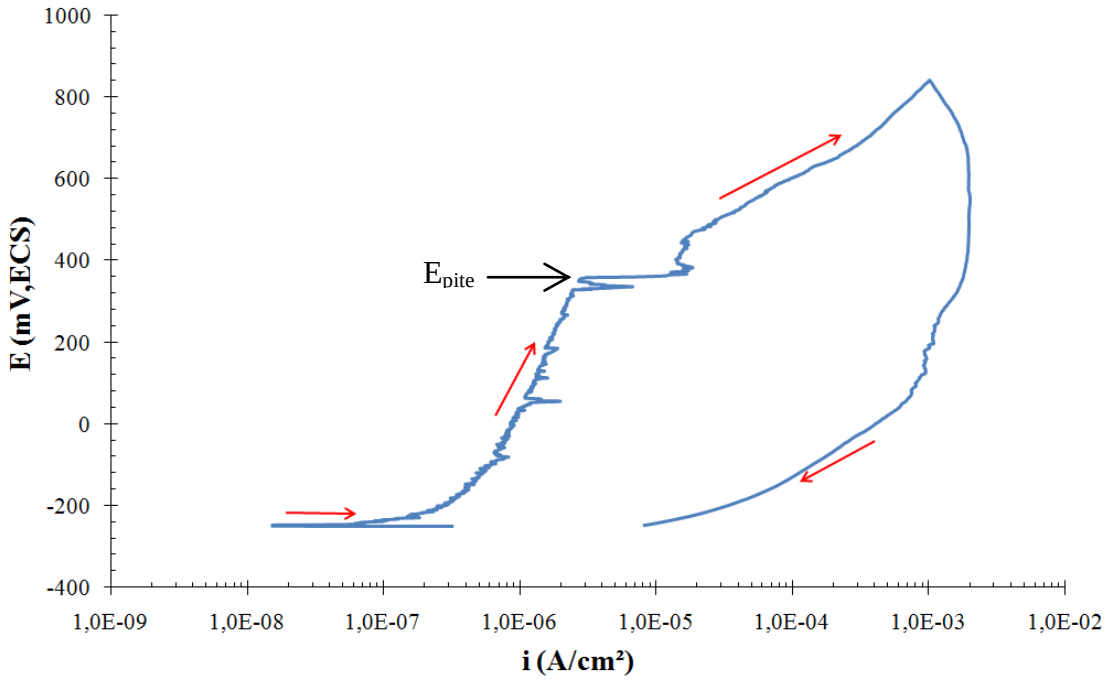


Figura 4.40. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 18 horas a 850ºC.

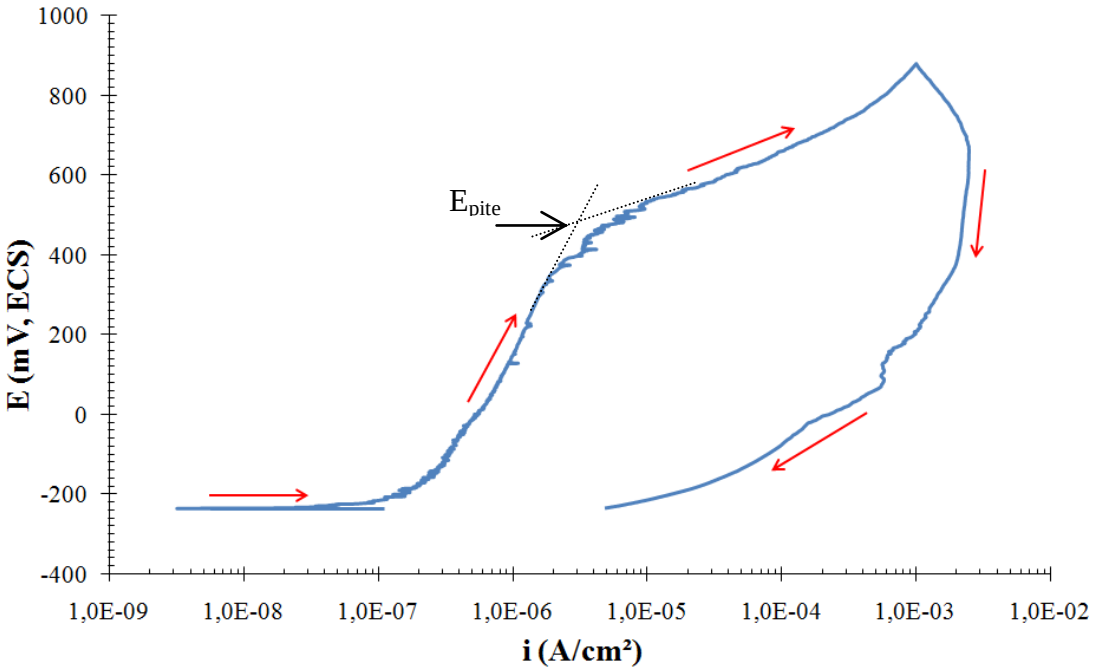


Figura 4.41. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 36 horas a 850ºC.

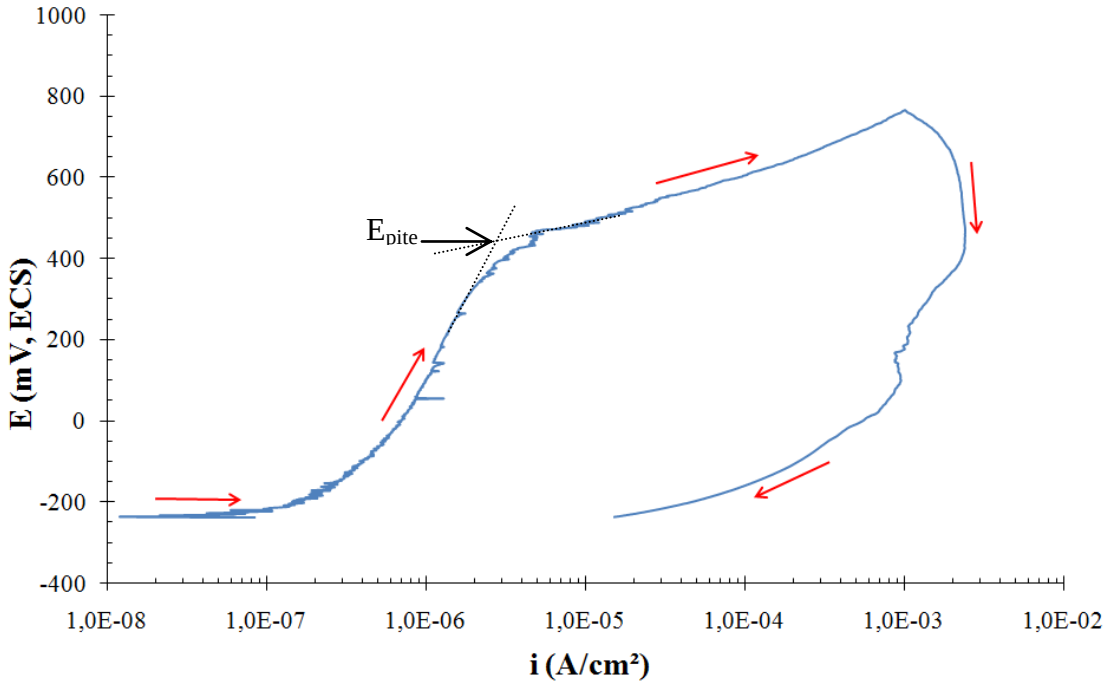


Figura 4.42. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 72 horas a 850ºC.

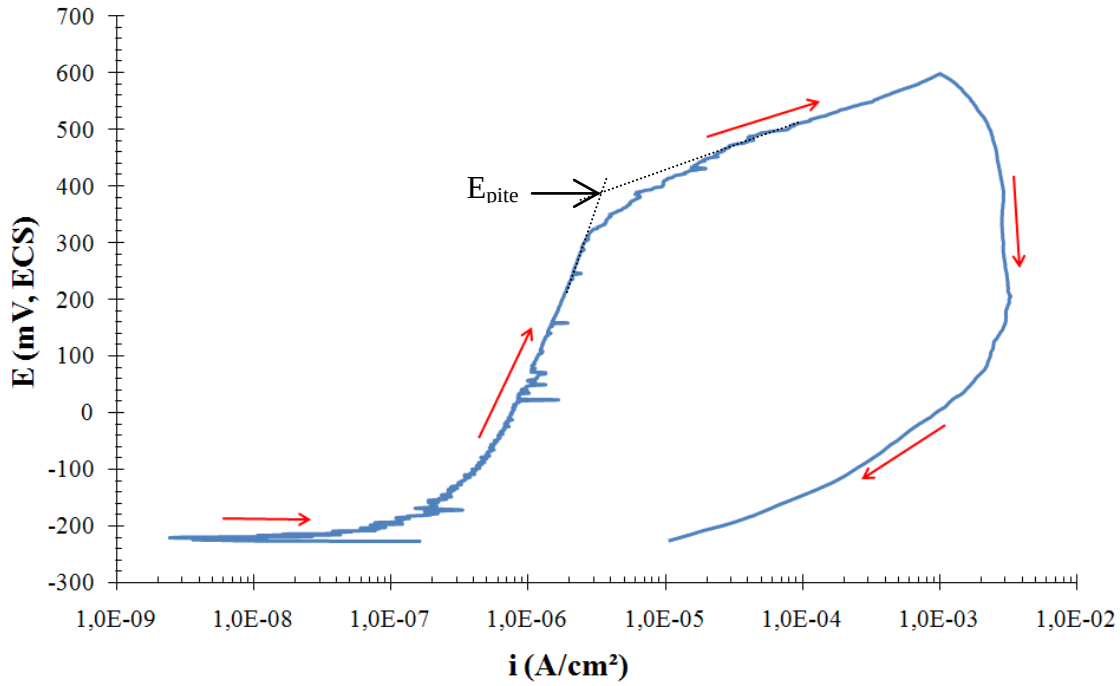


Figura 4.43. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 144 horas a 850ºC.

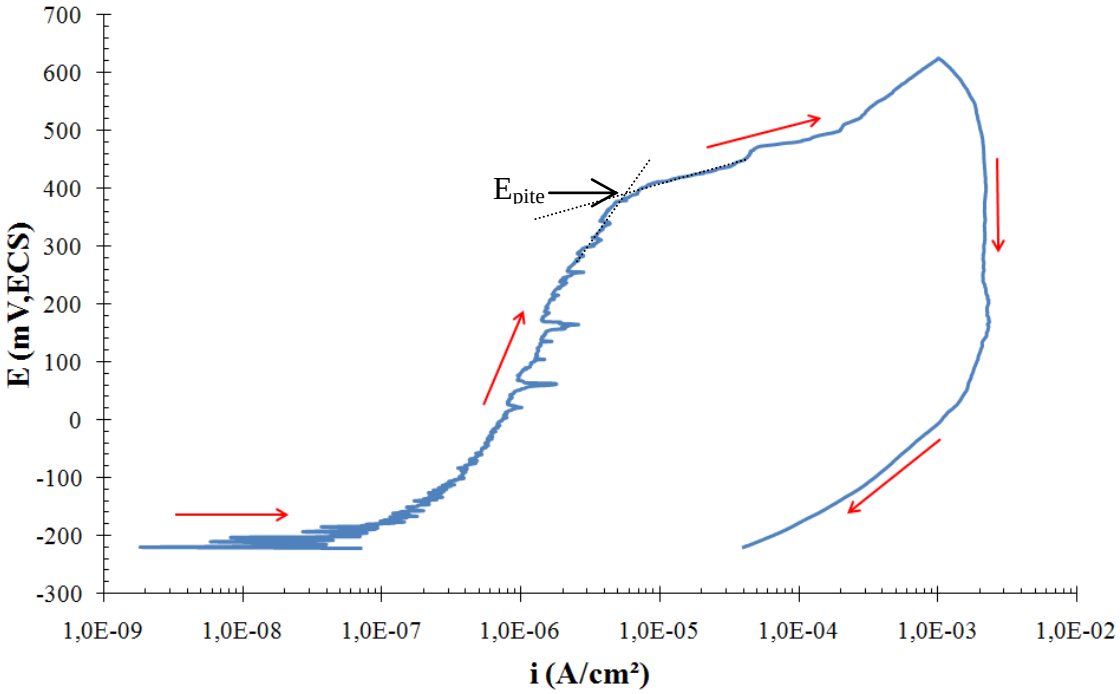


Figura 4.44. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 240 horas a 850ºC.

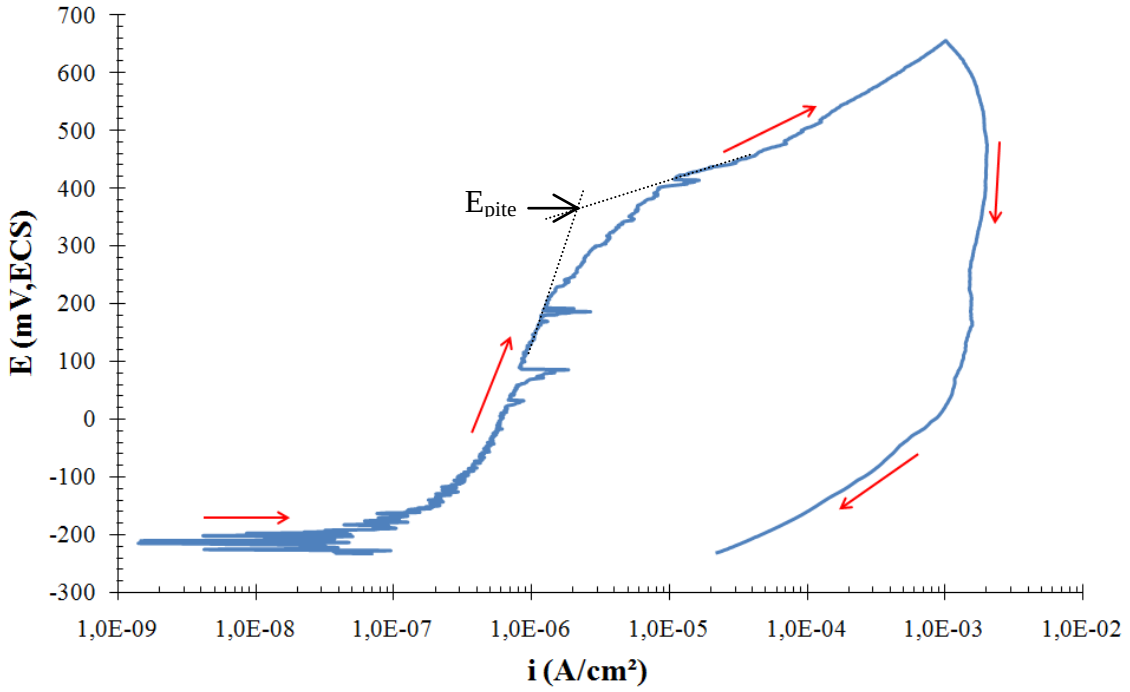


Figura 4.45. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 360 horas a 850ºC.

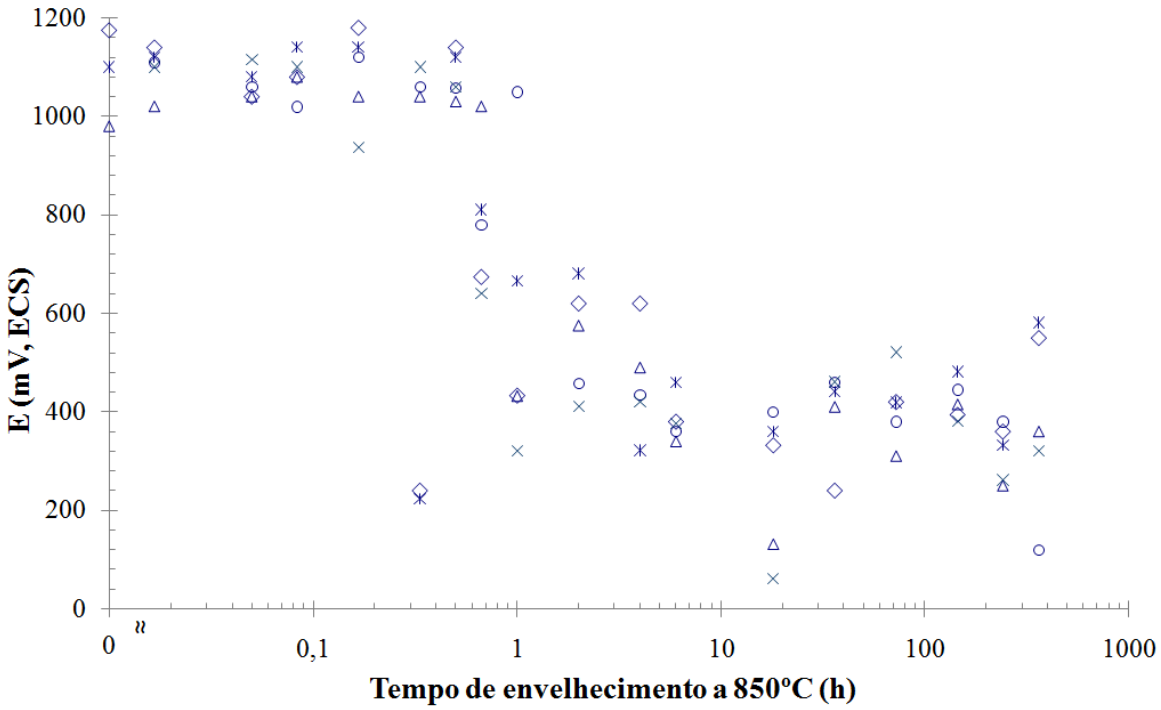


Figura 4.46. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC.

Após os ensaios de polarização cíclica foram feitas as análises por microscopia óptica das superfícies das amostras ensaiadas. As micrografias encontram-se apresentadas nas figuras 4.47 a 4.57 onde se percebe que além da formação de pites, há a ocorrência de áreas possivelmente afetadas por corrosão seletiva. Algumas destas áreas possuem morfologia lamelar (Figura 4.53), que se tornaria um indicativo de sua relação com a morfologia de sigma no material. Na Figura 4.58 apresenta-se macrografia de amostra envelhecida por 240 horas a 850ºC após o ensaio de polarização cíclica, mostrando pites visíveis à olho nu, conforme indicado pelas setas.

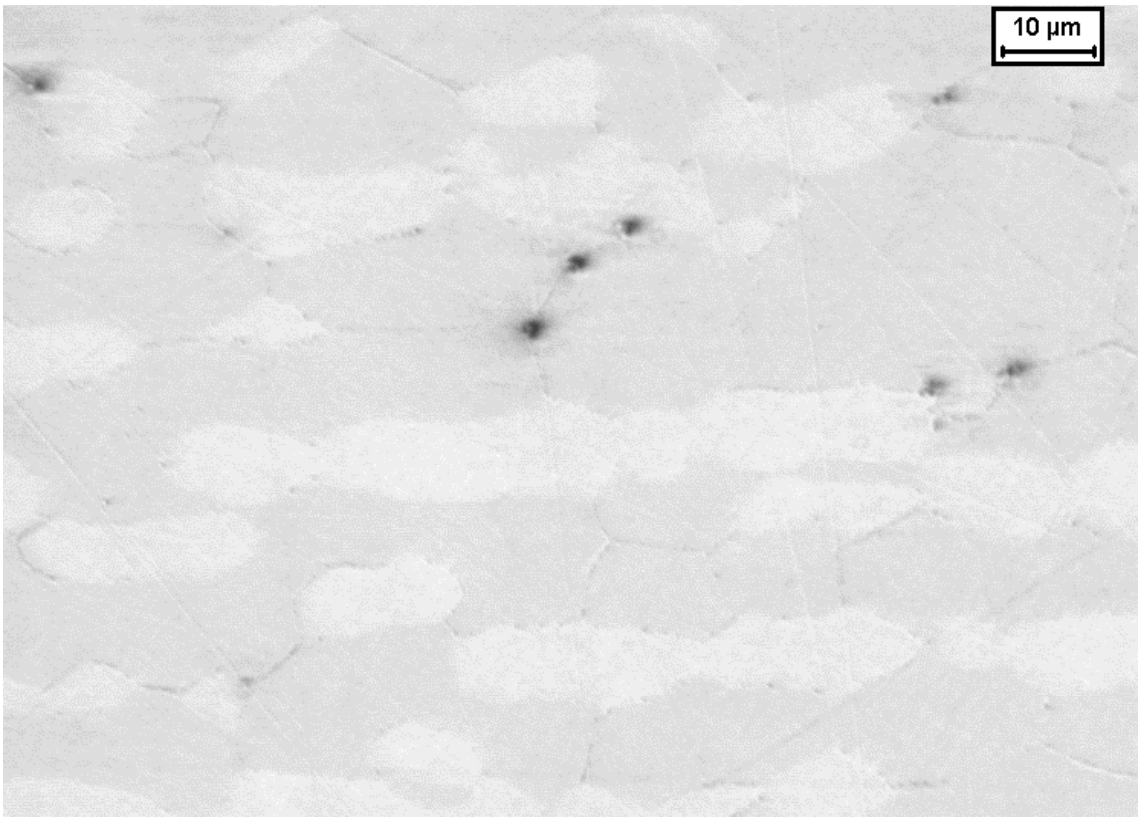


Figura 4.47. Amostra envelhecida a 850ºC por 1 minuto após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

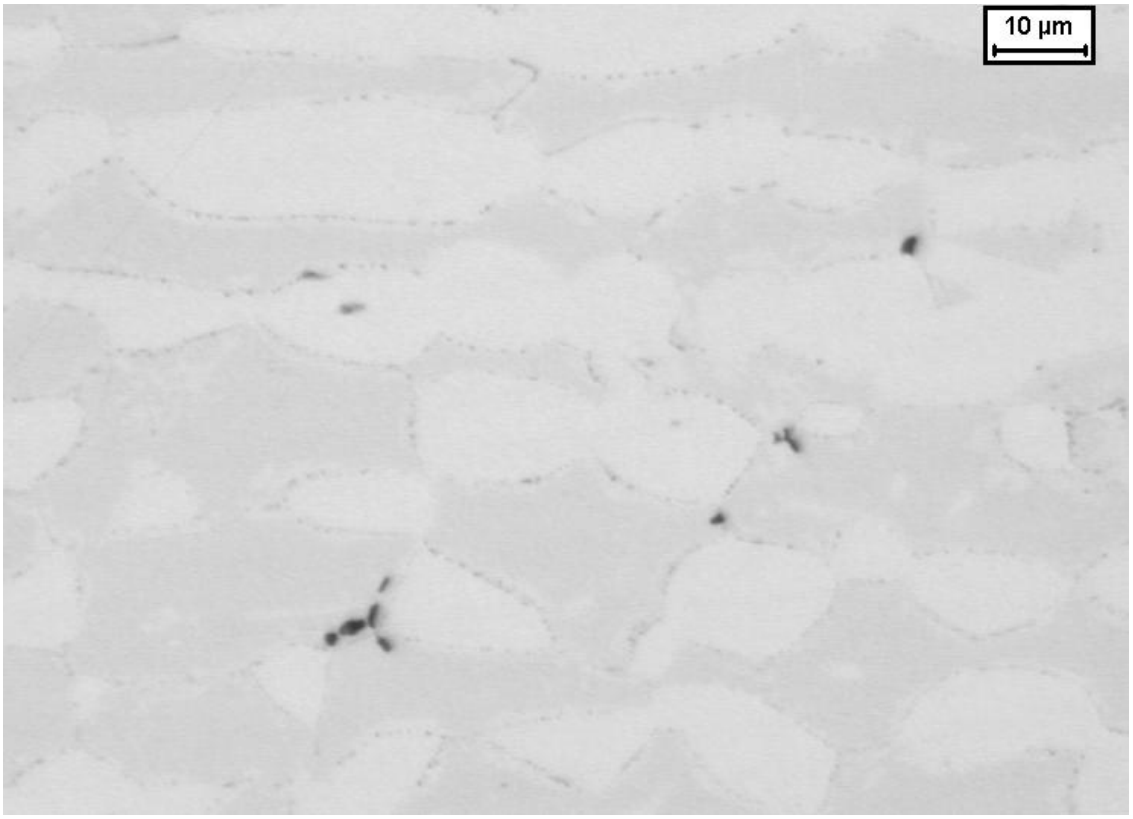


Figura 4.48. Amostra envelhecida a 850ºC por 20 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

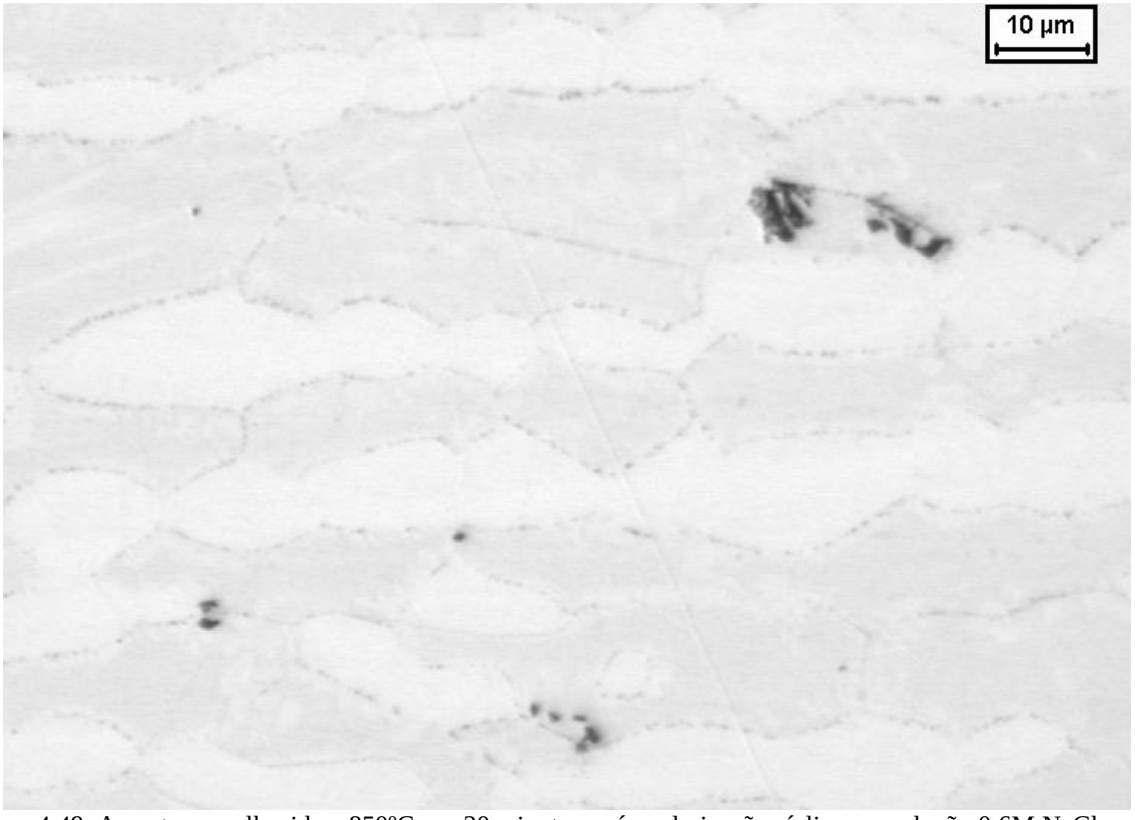


Figura 4.49. Amostra envelhecida a 850ºC por 30 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

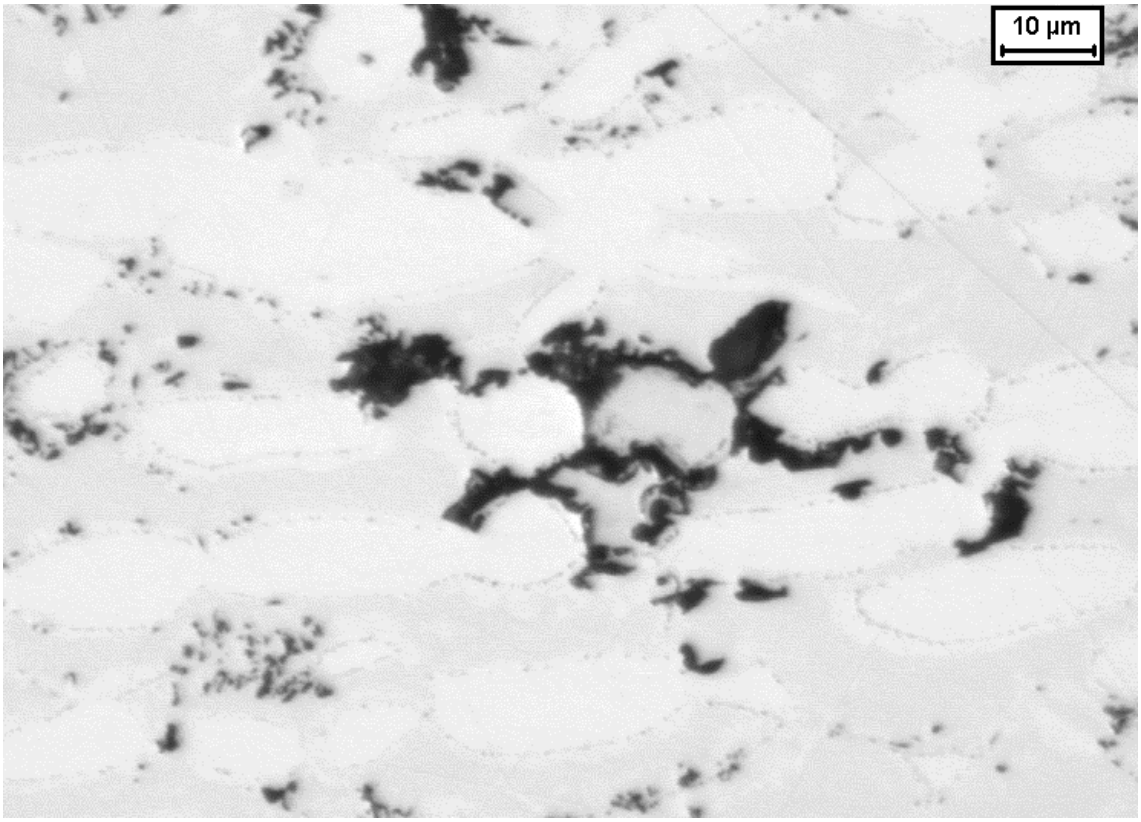


Figura 4.50. Amostra envelhecida a 850ºC por 40 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

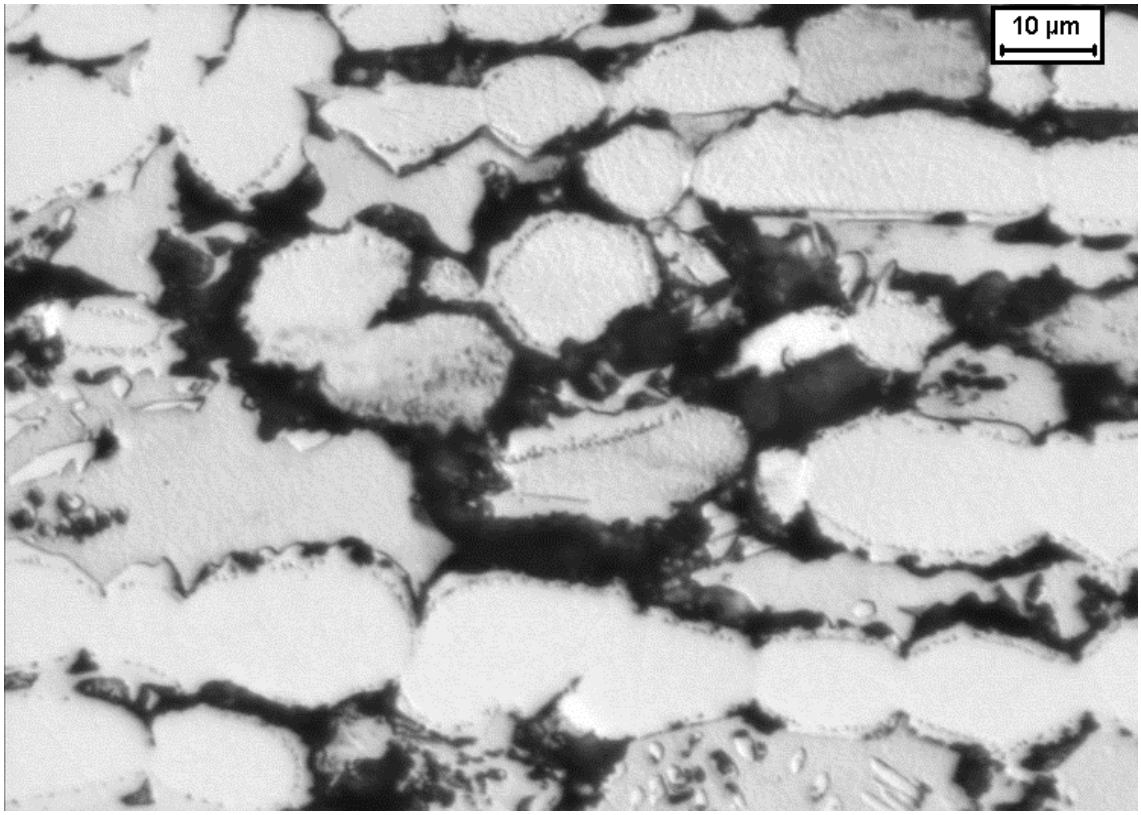
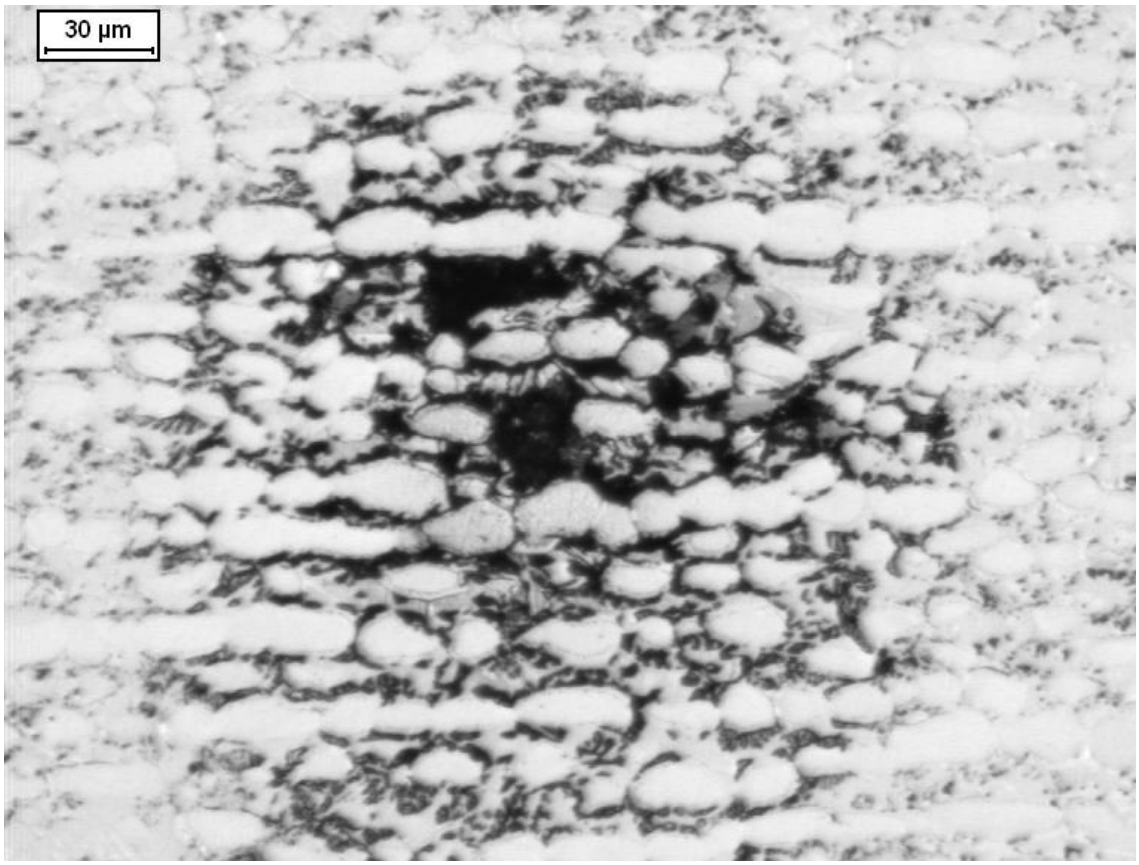
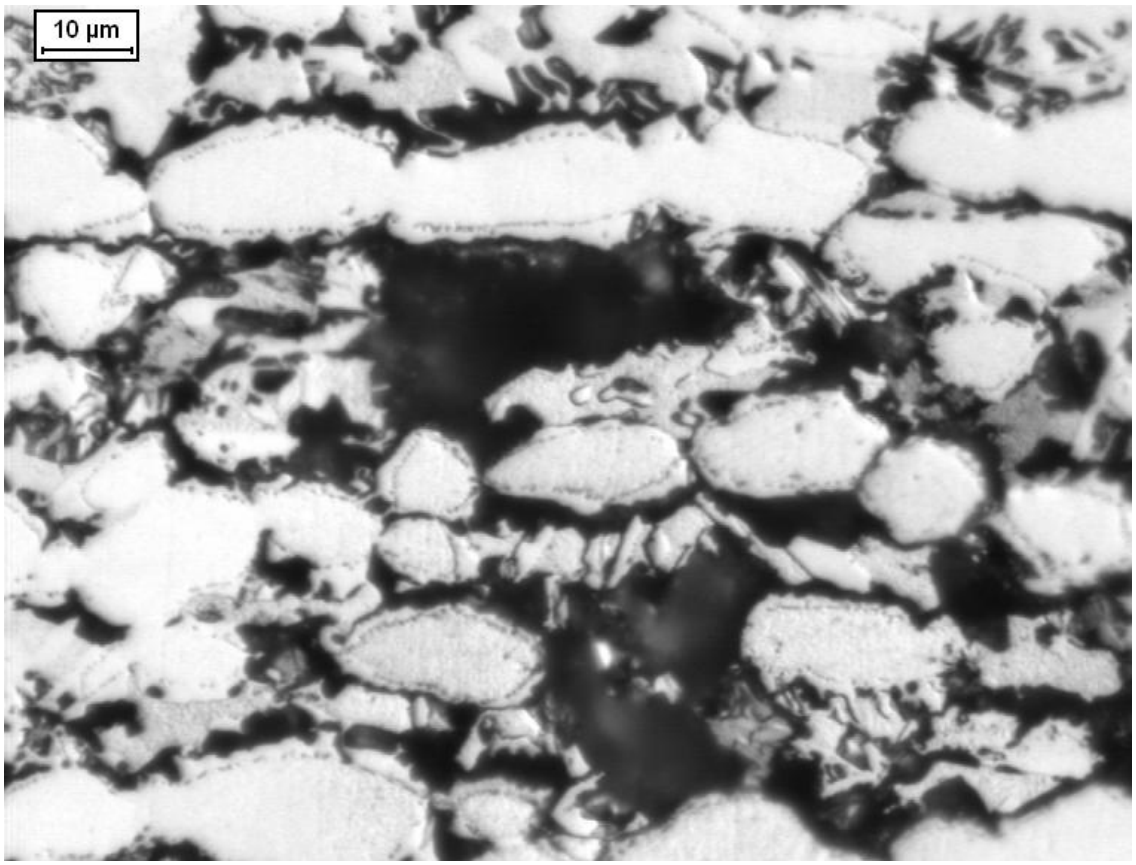


Figura 4.51. Amostra envelhecida a 850ºC por 1 hora após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.



(a)



(b)

Figura 4.52. Amostra envelhecida a 850ºC por 2 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

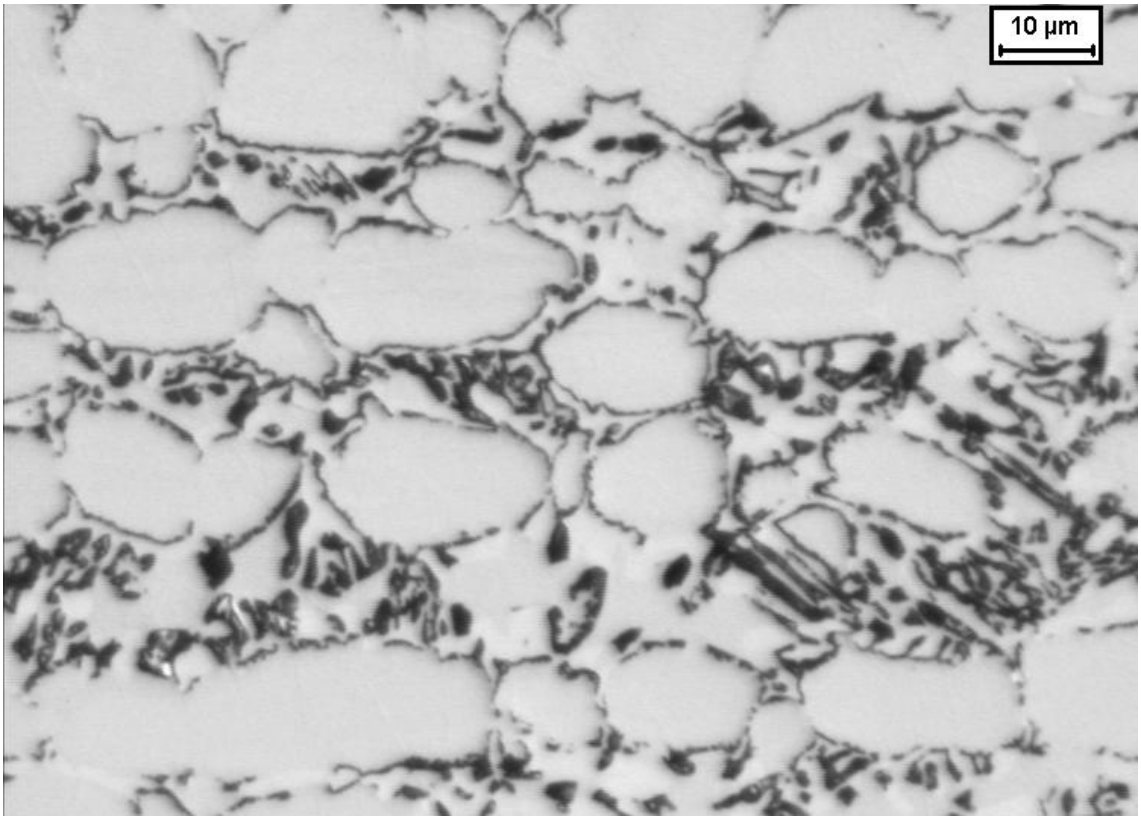


Figura 4.53. Amostra envelhecida a 850ºC por 4 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

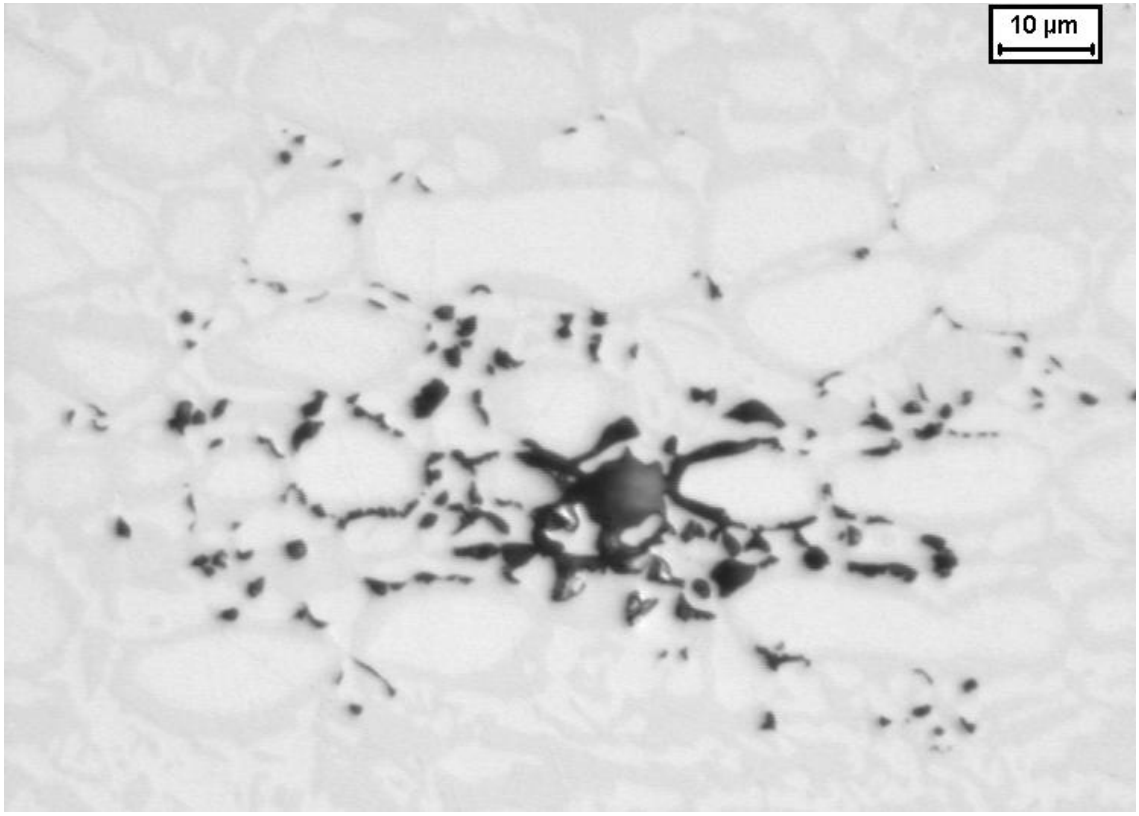
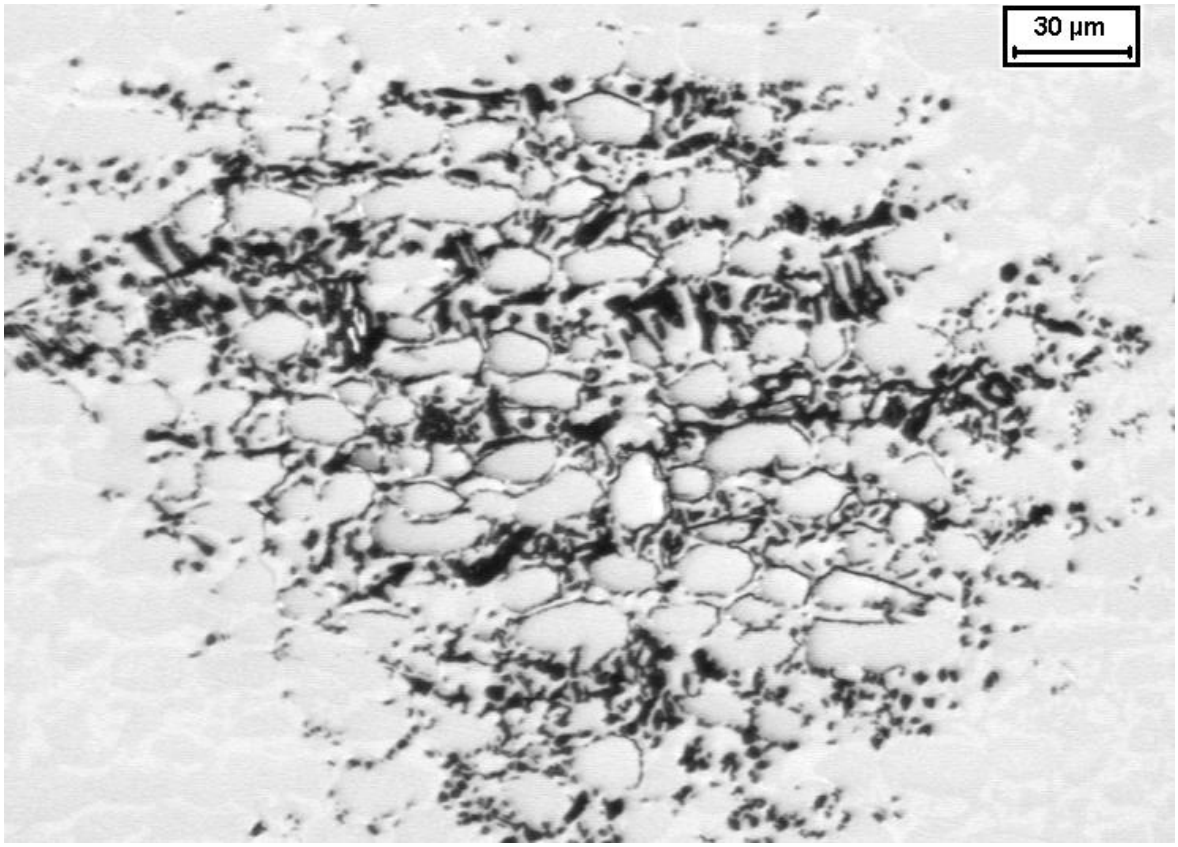
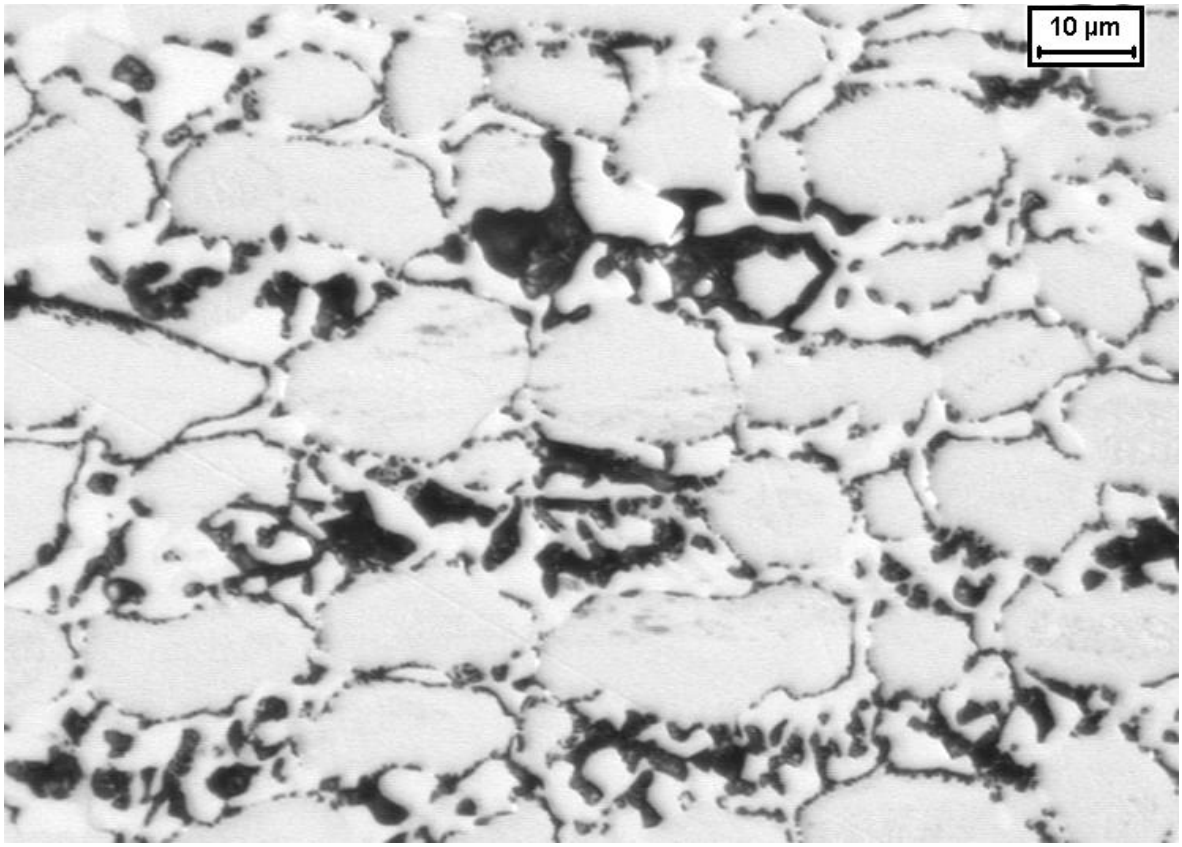


Figura 4.54. Amostra envelhecida a 850ºC por 18 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

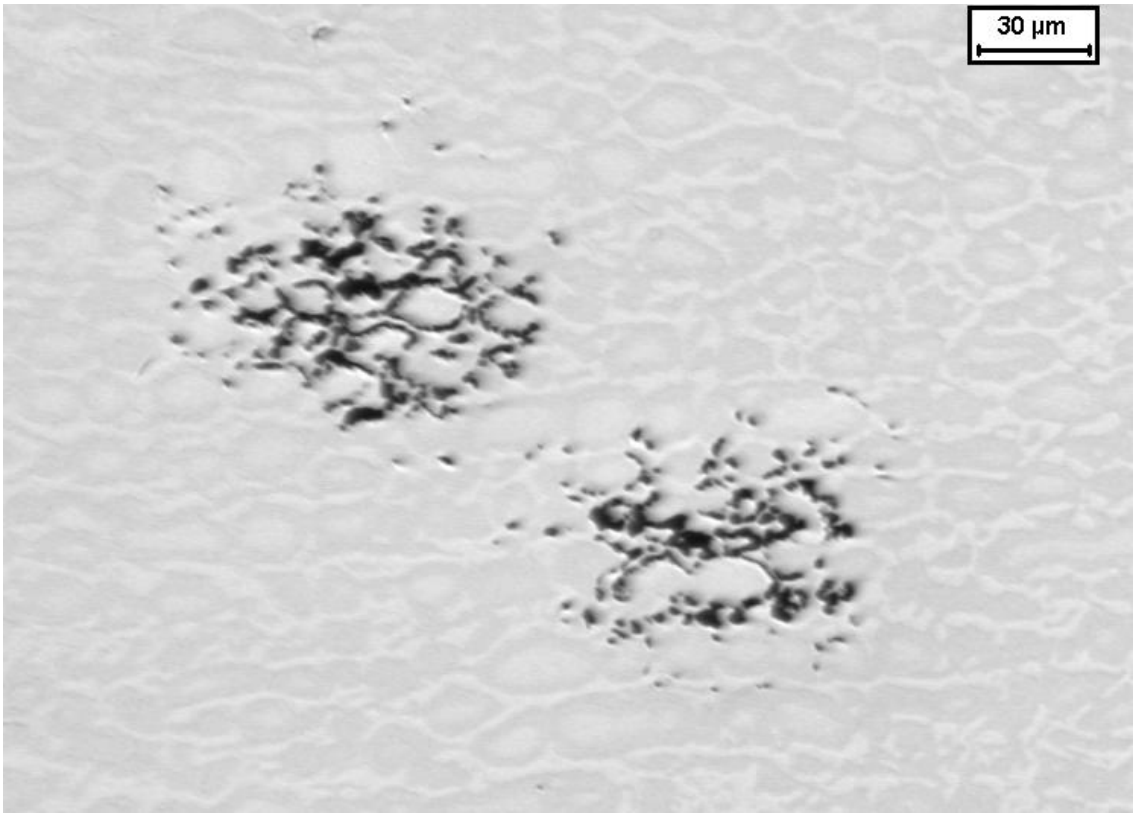


(a)

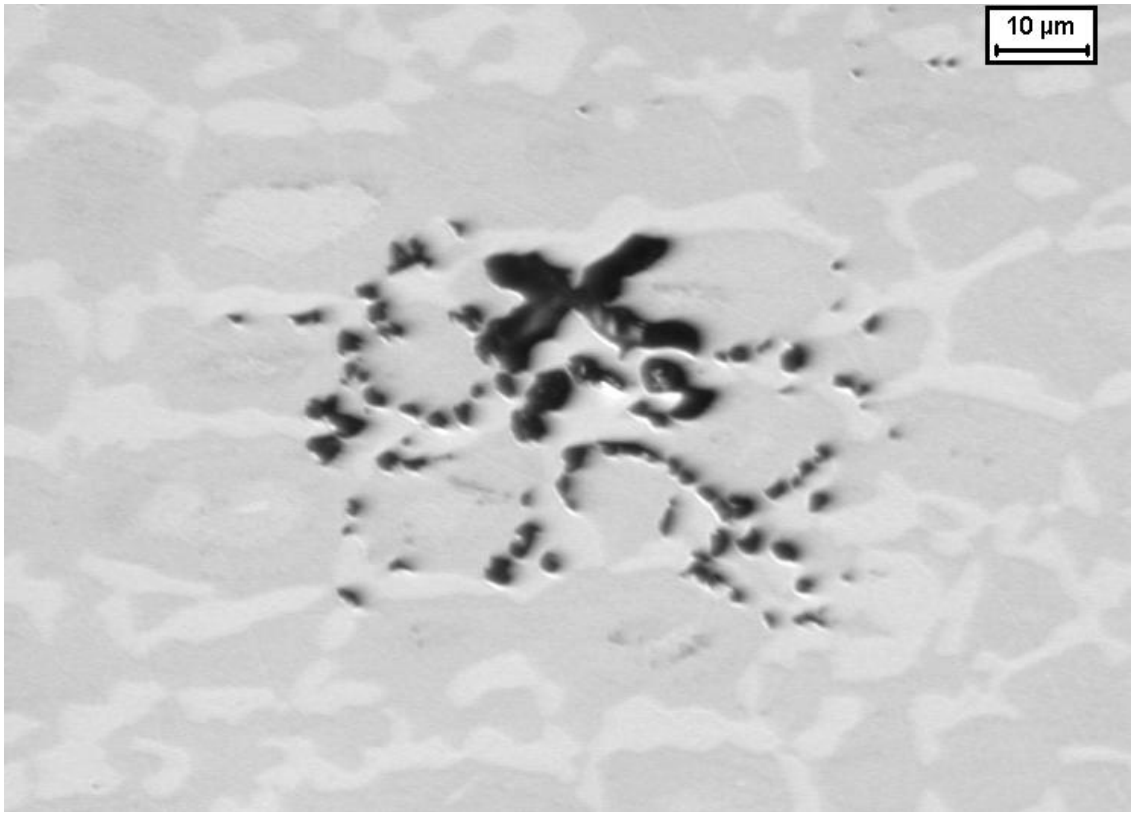


(b)

Figura 4.55. Amostra envelhecida a 850ºC por 36 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.



(a)



(b)

Figura 4.56. Amostra envelhecida a 850ºC por 72 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

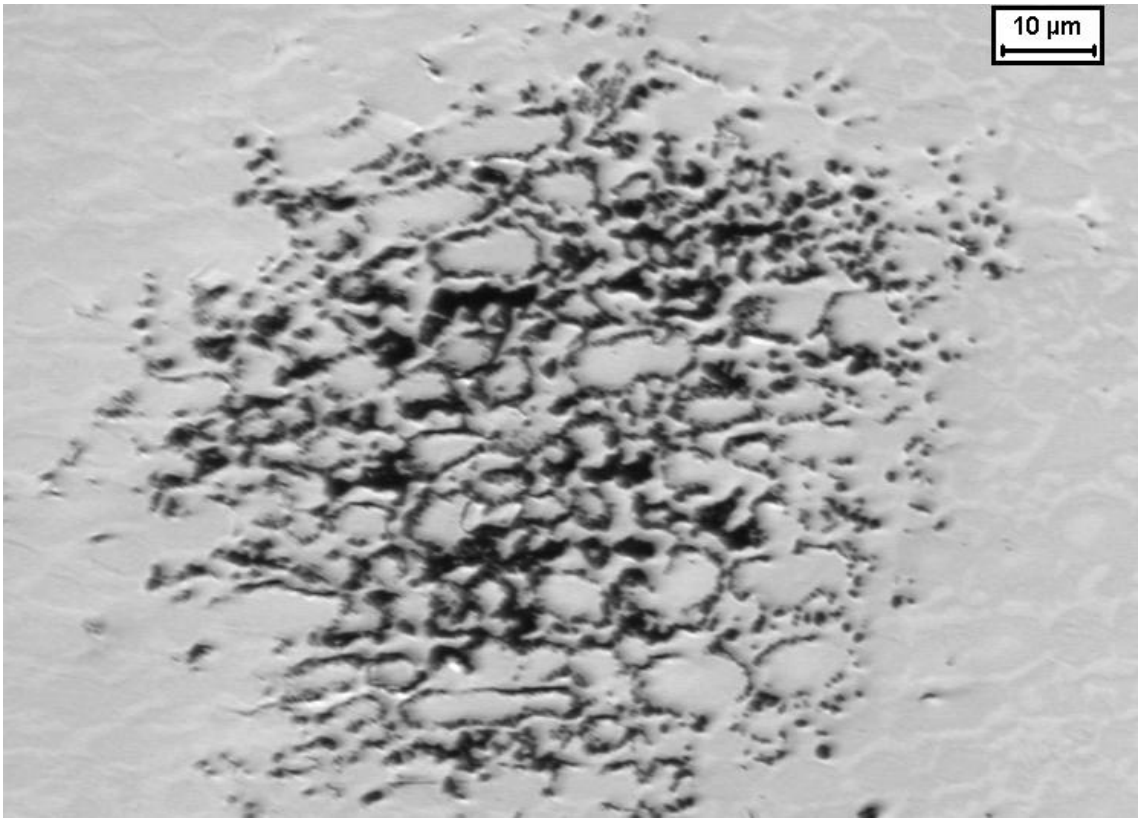


Figura 4.57. Amostra envelhecida a 850ºC por 360 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

Figura 4.58. Superfície da amostra envelhecida por 850ºC por 240 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

4.4 Ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl para as amostras envelhecidas a 900ºC

Da mesma forma descrita para a temperatura de 850ºC, os ensaios de polarização cíclica realizados em solução 0,6M NaCl nas amostras envelhecidas a 900ºC geraram as curvas típicas de potencial em função da densidade de corrente apresentadas nas figuras 4.59 a 4.75. Nestas verifica-se que com o aumento do tempo de envelhecimento ocorrem oscilações nos valores de potencial de pite, porém esta não apresenta queda tão acentuada como a observada para a temperatura de 850ºC. Para amostras que apresentaram oscilações nos valores potenciais de pite foram apresentadas duas curvas típicas sobrepostas (4.68, 4.69, 4.71, 4.72 e 4.73). Percebe-se para esta temperatura um comportamento eletroquímico distinto em relação à temperatura de envelhecimento de 850ºC, já que foram registradas quedas nos valores dos potenciais de pite para as amostras envelhecidas a partir de 4 horas de envelhecimento (Figura 4.68). A tabela com os valores dos potenciais de pite encontrados nos ensaios encontra-se apresentada no Apêndice III deste trabalho, e a variação do potencial de pite com o tempo de envelhecimento a 900ºC pode ser graficamente visualizada na Figura 4.76.

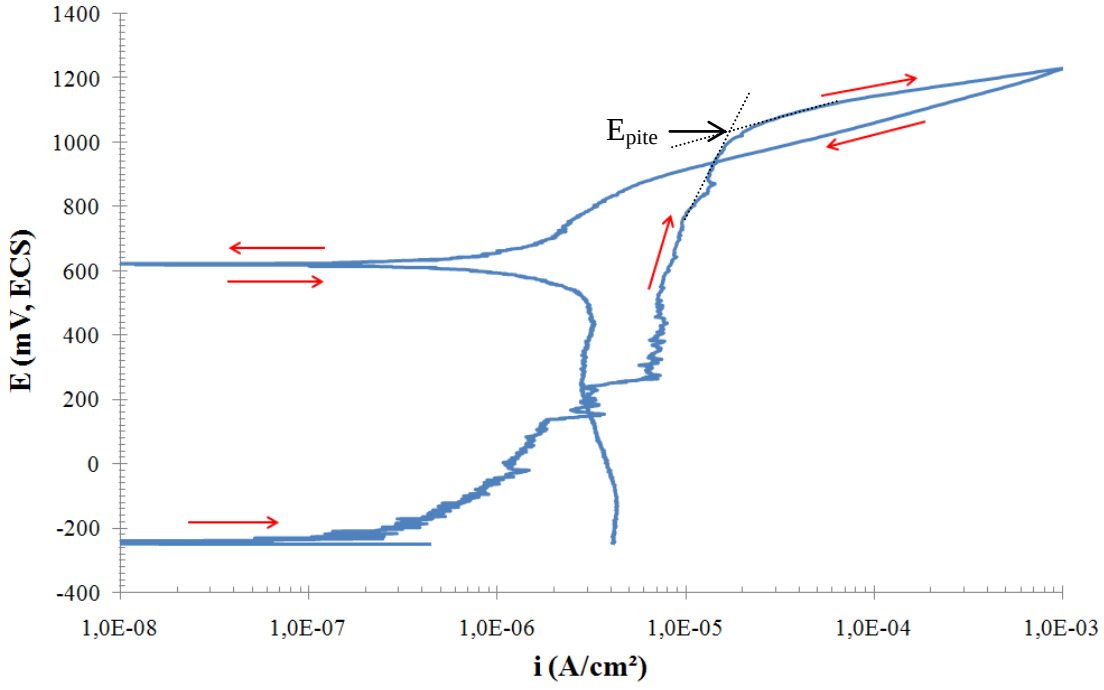


Figura 4.59. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 1 minuto a 900ºC.

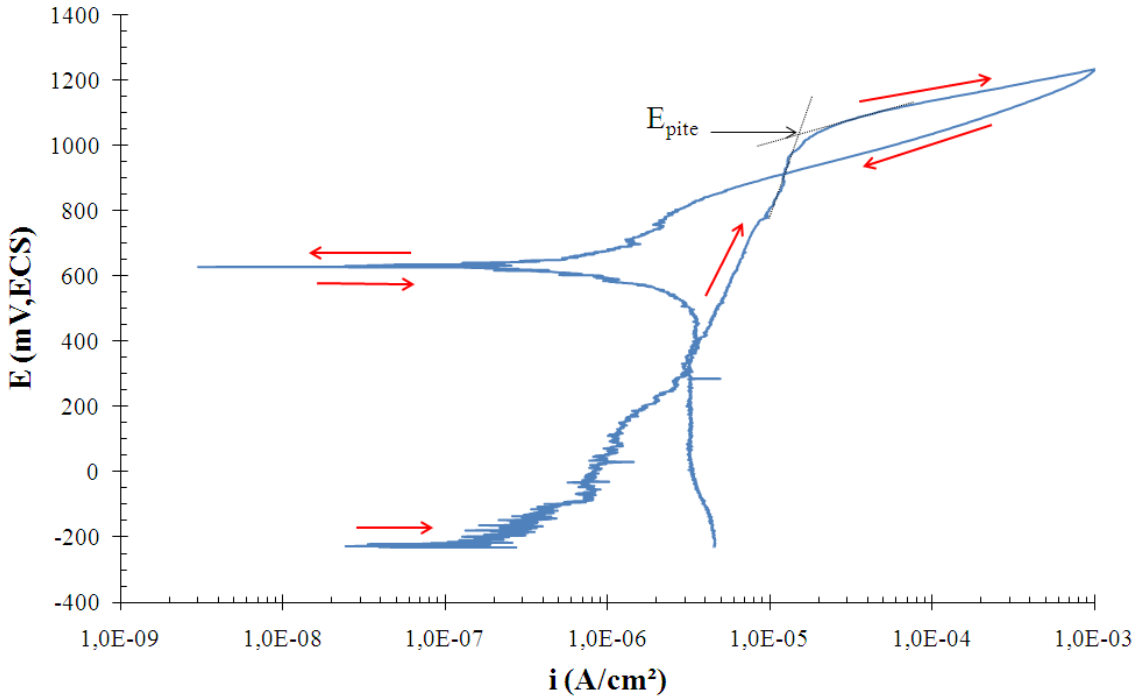


Figura 4.60. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 3 minutos a 900ºC.

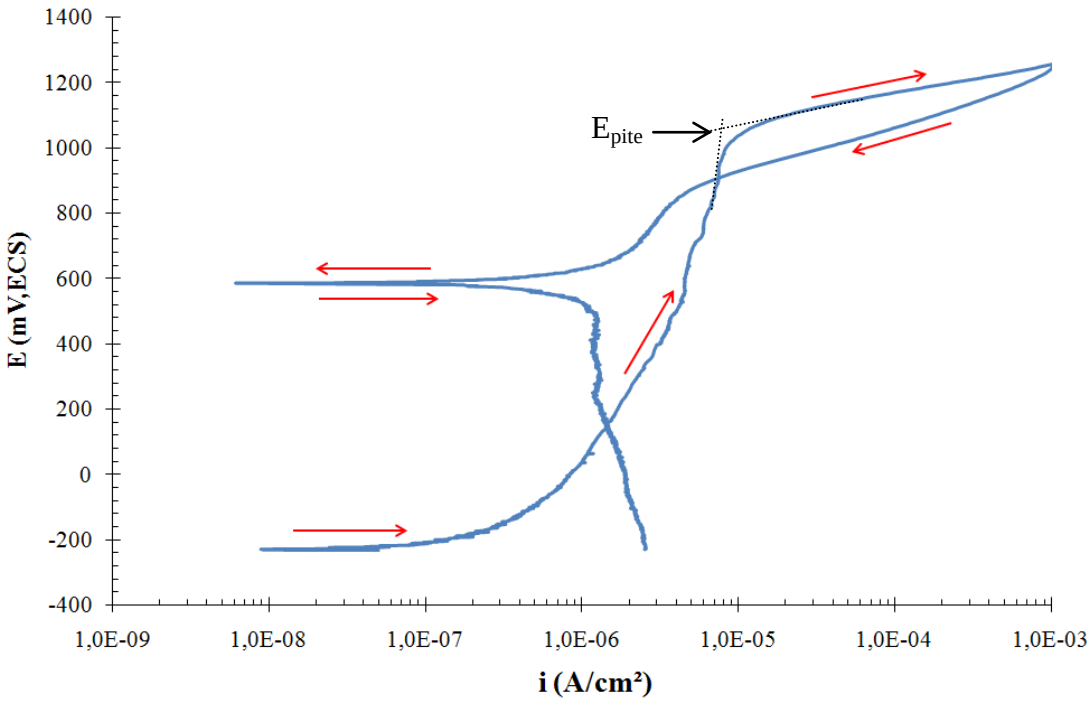


Figura 4.61. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 5 minutos a 900ºC.

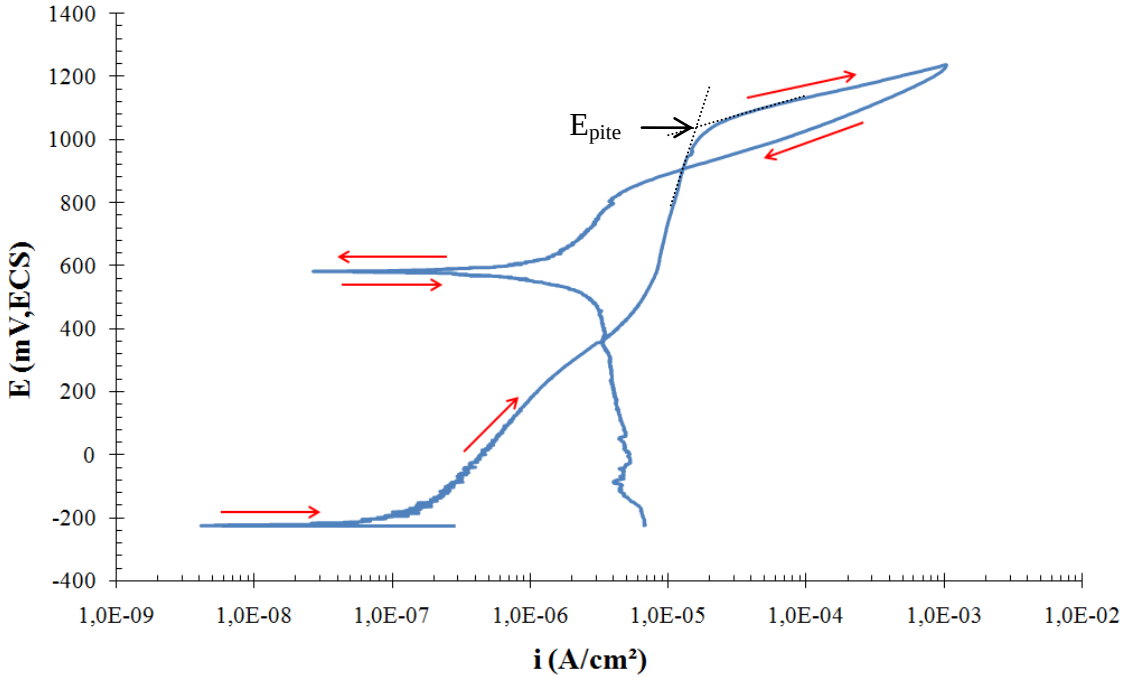


Figura 4.62. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 10 minutos a 900ºC.

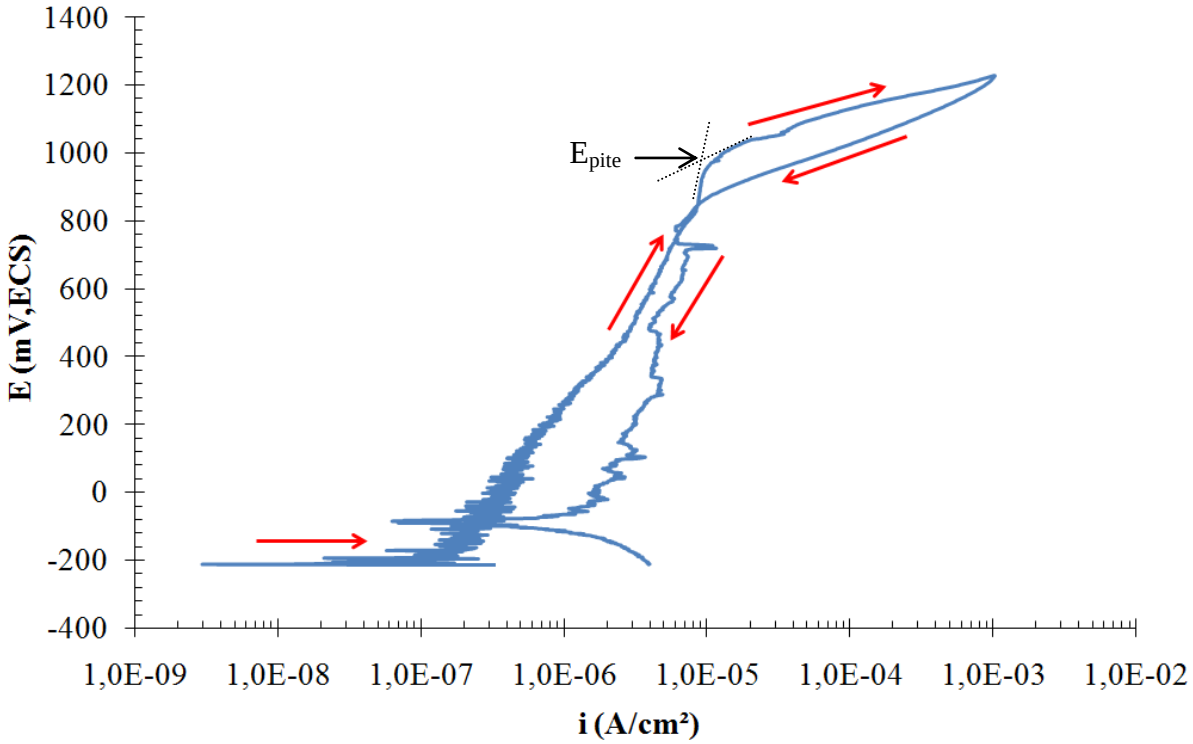


Figura 4.63. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 20 minutos a 900ºC.

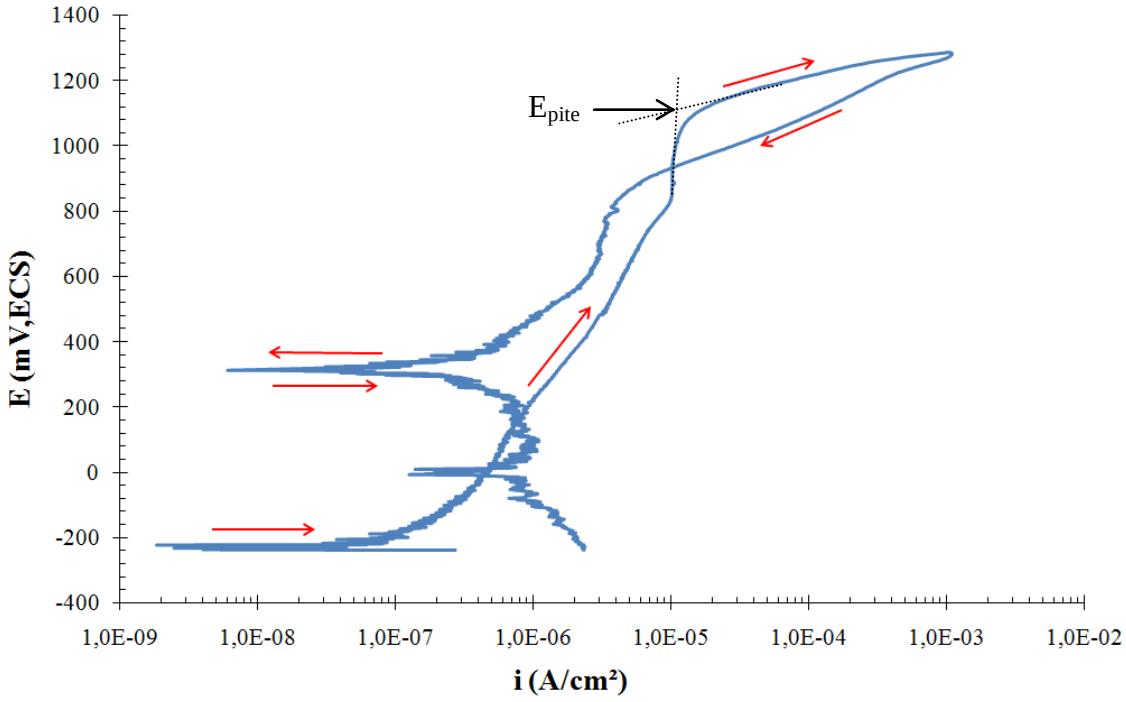


Figura 4.64. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 30 minutos a 900ºC.

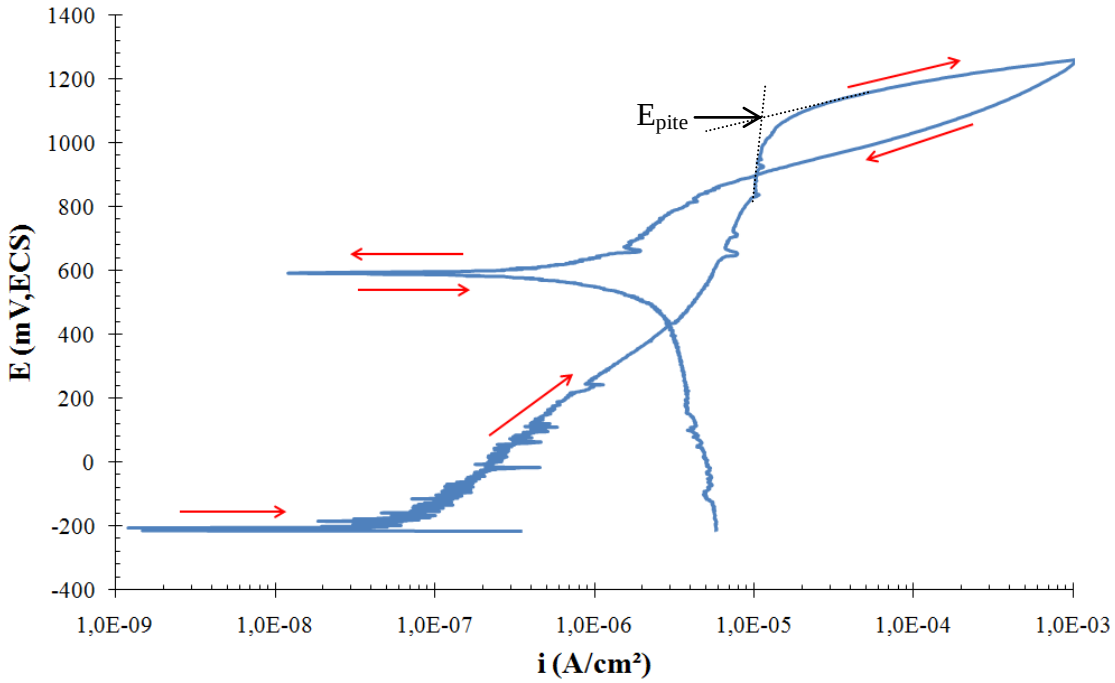


Figura 4.65. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 40 minutos a 900ºC.

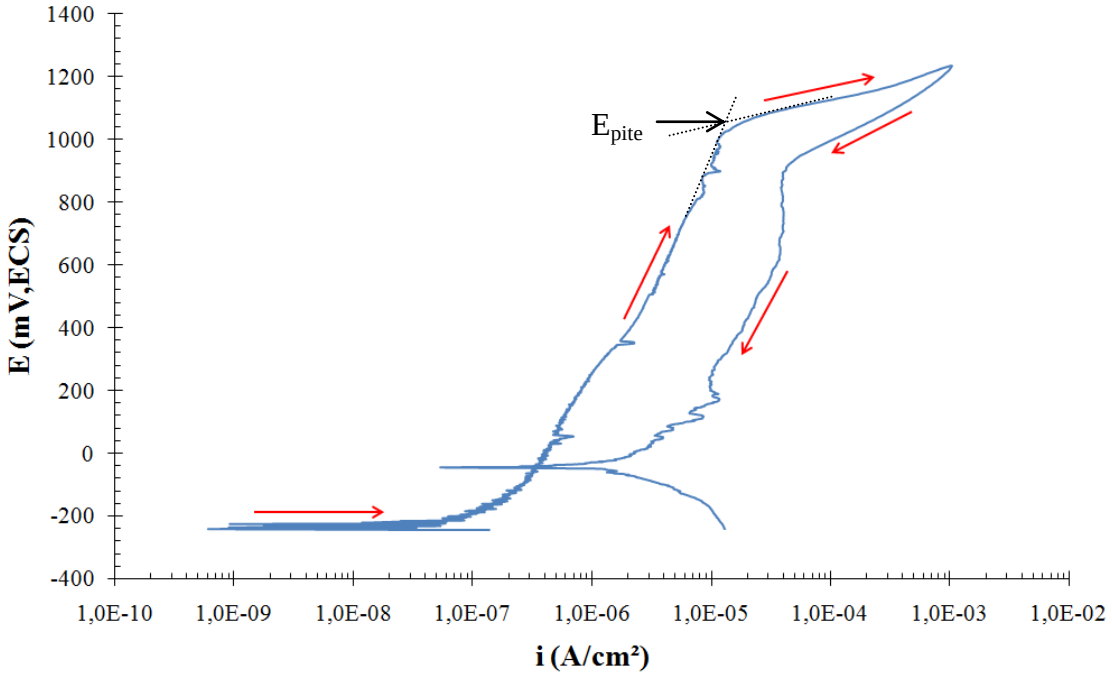


Figura 4.66. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 1 hora a 900ºC.

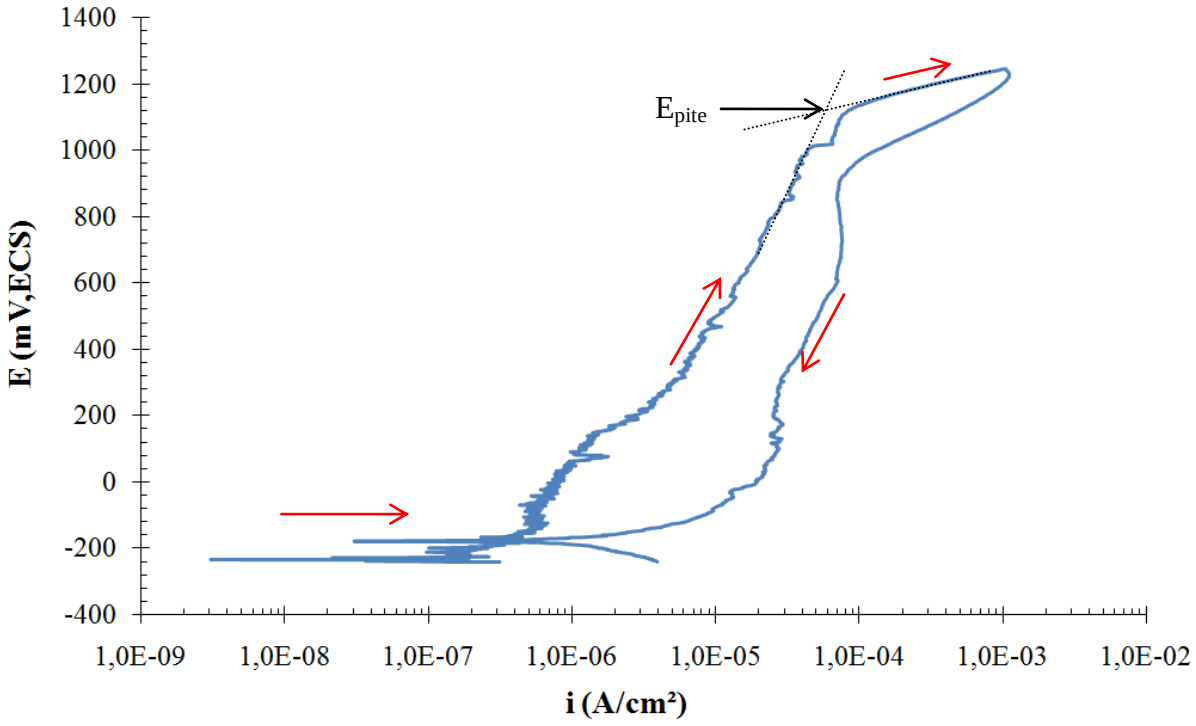


Figura 4.67. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 2 horas a 900ºC.

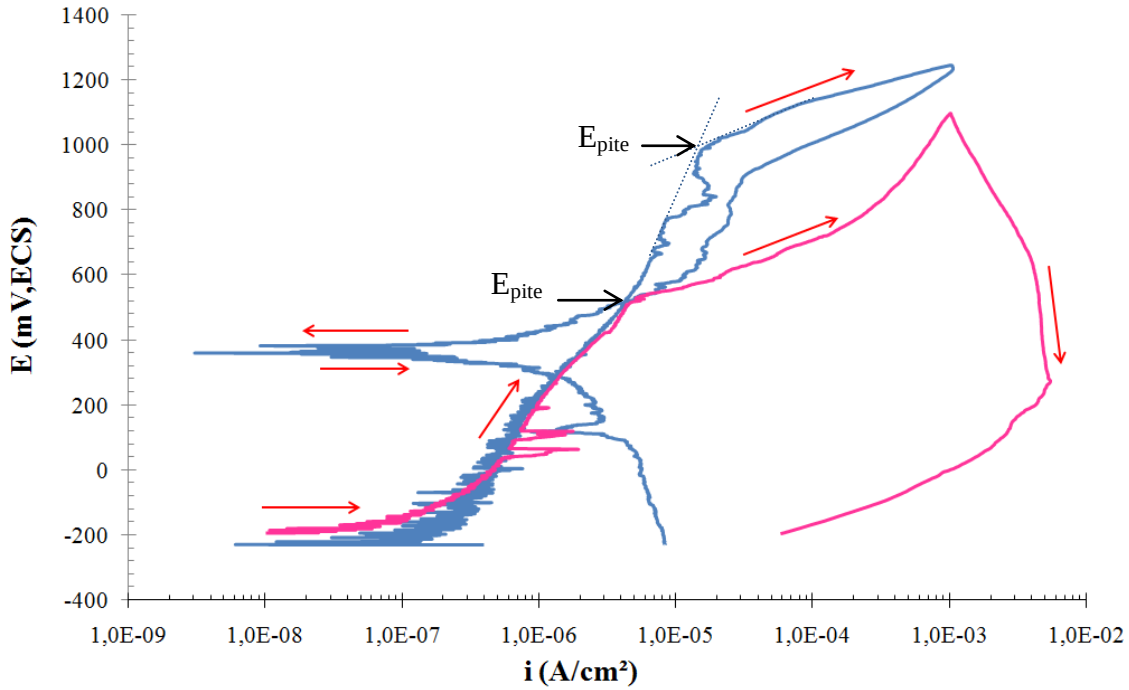


Figura 4.68. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 4 horas a 900ºC.

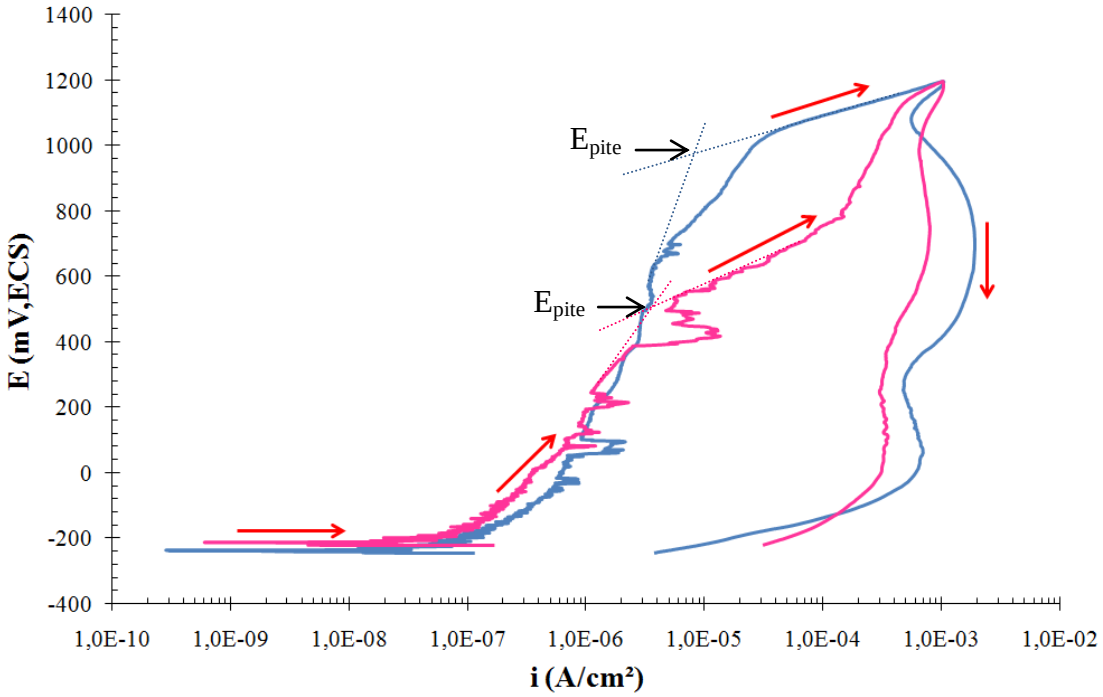


Figura 4.69. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 6 horas a 900ºC.

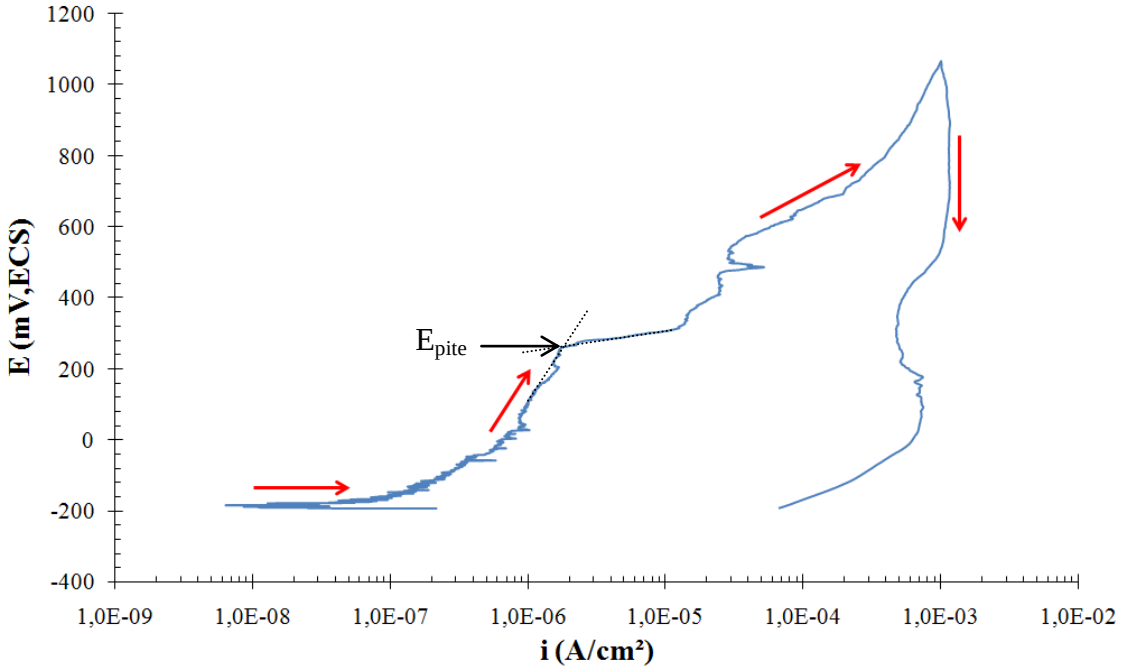


Figura 4.70. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 10 horas a 900ºC.

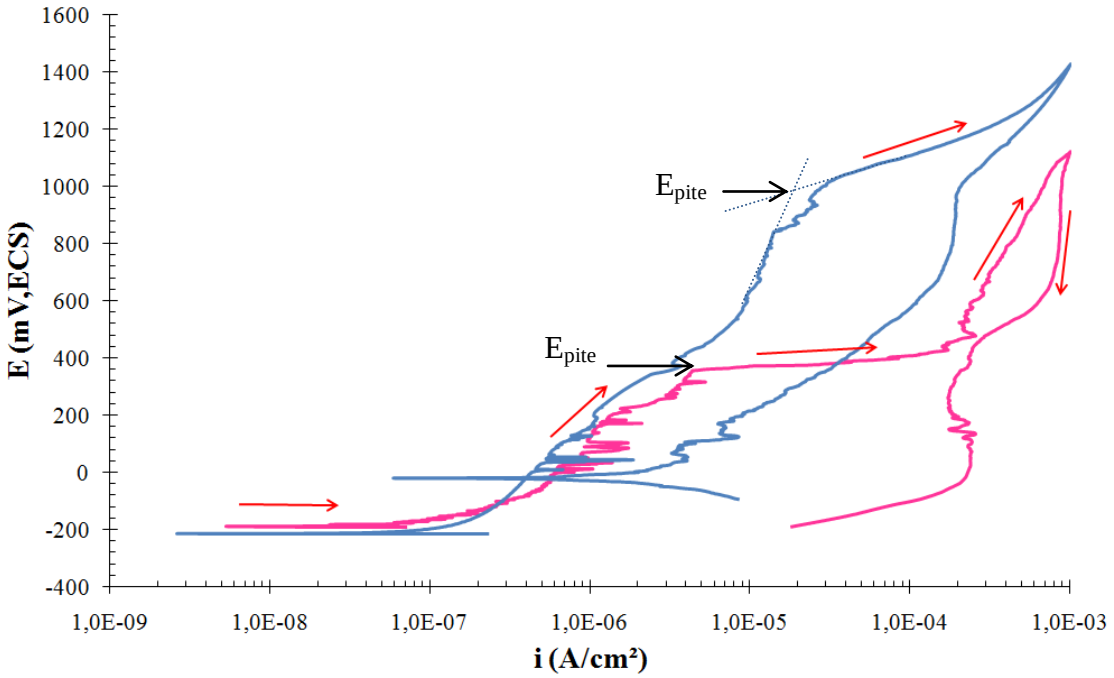


Figura 4.71. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 18 horas a 900ºC.

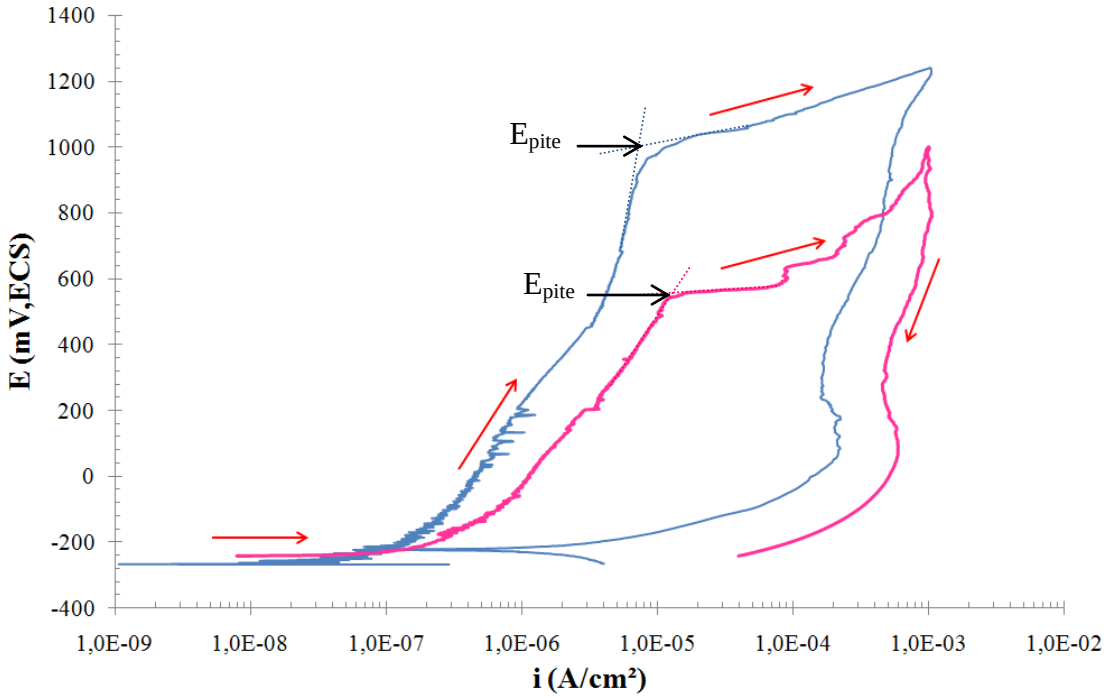


Figura 4.72. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 72 horas a 900ºC.

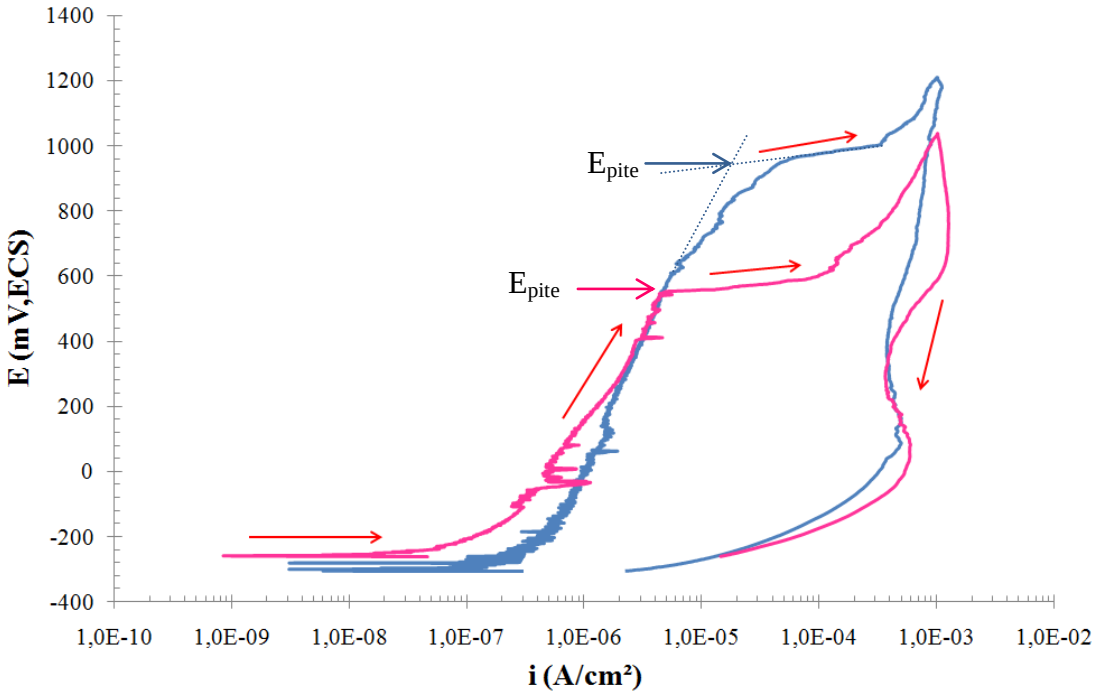


Figura 4.73. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 144 horas a 900ºC.

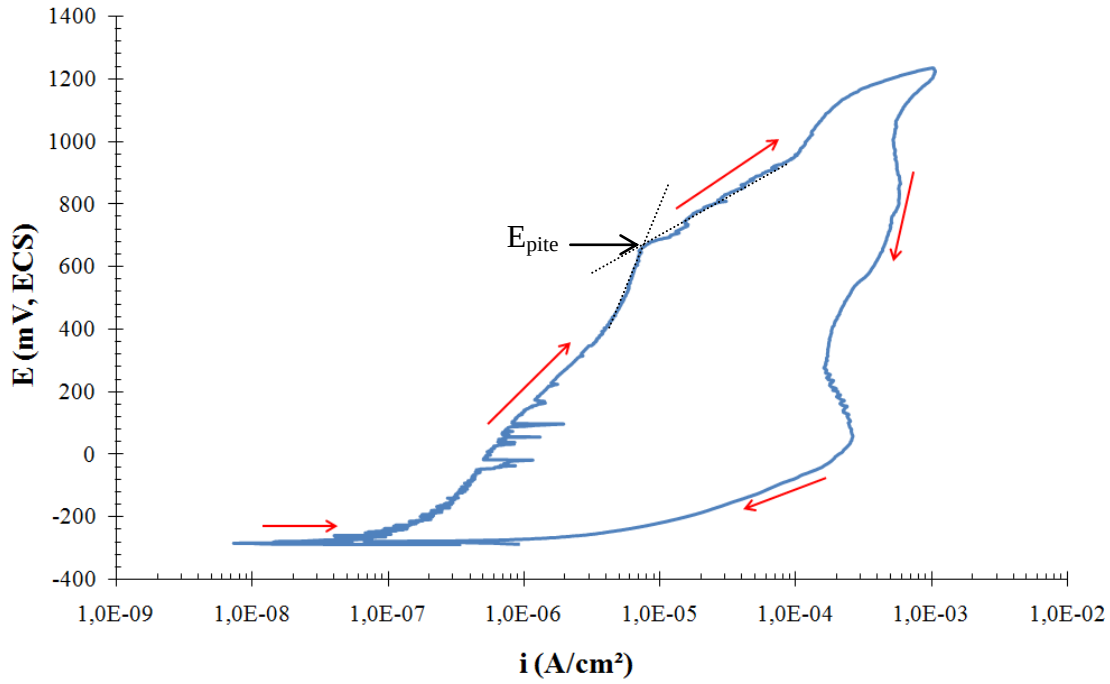


Figura 4.74. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 240 horas a 900ºC.

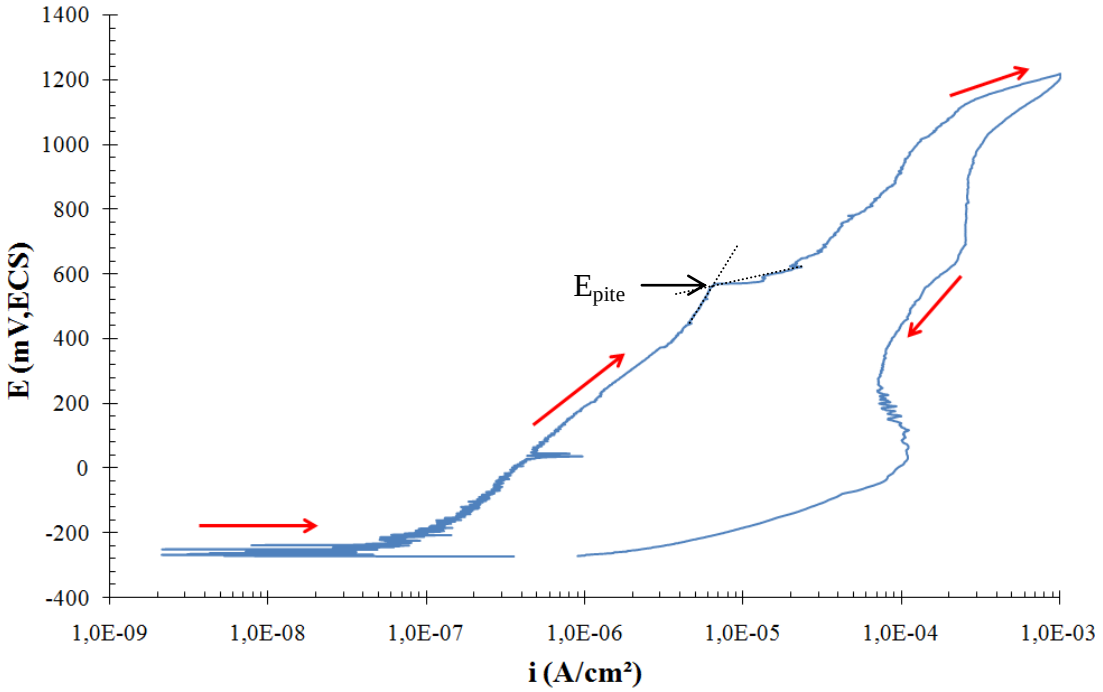


Figura 4.75. Curva típica de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl da amostra envelhecida por 360 horas a 900ºC.

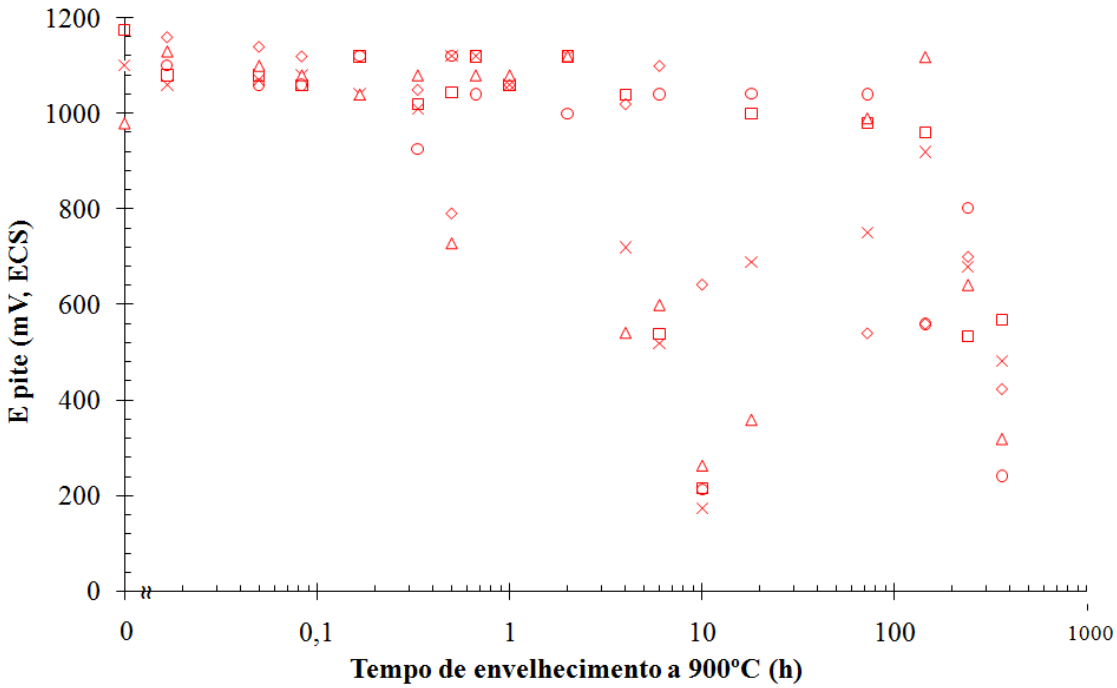


Figura 4.76. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC.

Da mesma maneira descrita anteriormente para as amostras de 850ºC foram feitas as análises por microscopia óptica das superfícies das amostras envelhecidas a 900ºC após polarização cíclica. As micrografias encontram-se apresentadas nas figuras 4.77 a 4.87 sendo que nas amostras envelhecidas até 5 minutos ocorre a formação de pites isolados (Figura 4.77) e partir de 10 minutos de envelhecimento a 900ºC (Figura 4.78) além da formação de pites isolados foram registrados a formação de áreas possivelmente afetadas por corrosão seletiva.

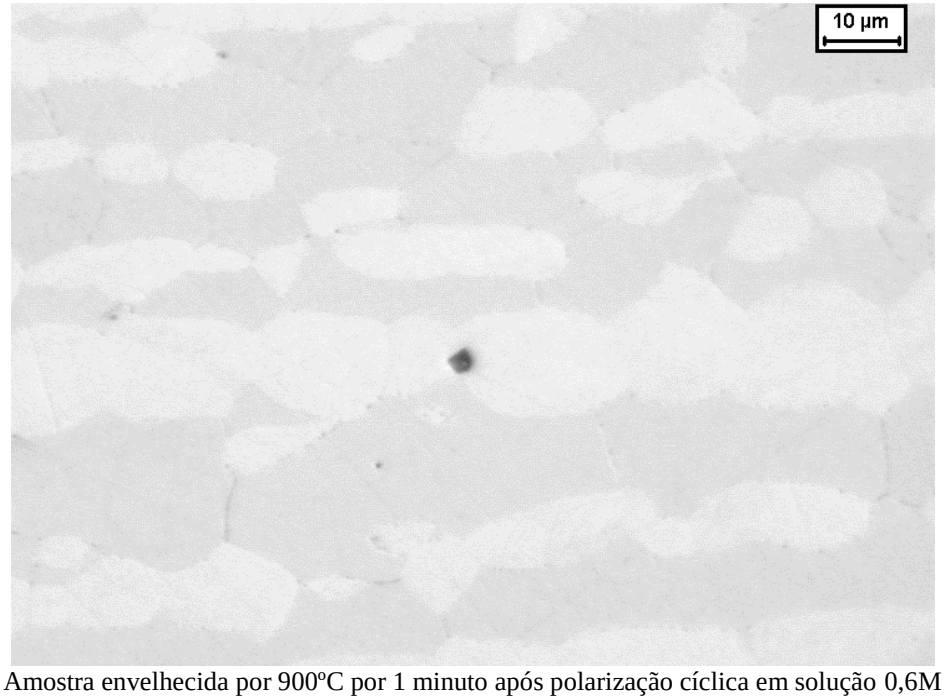


Figura 4.77. Amostra envelhecida por 900ºC por 1 minuto após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

Figura 4.78. Amostra envelhecida por 900ºC por 10 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

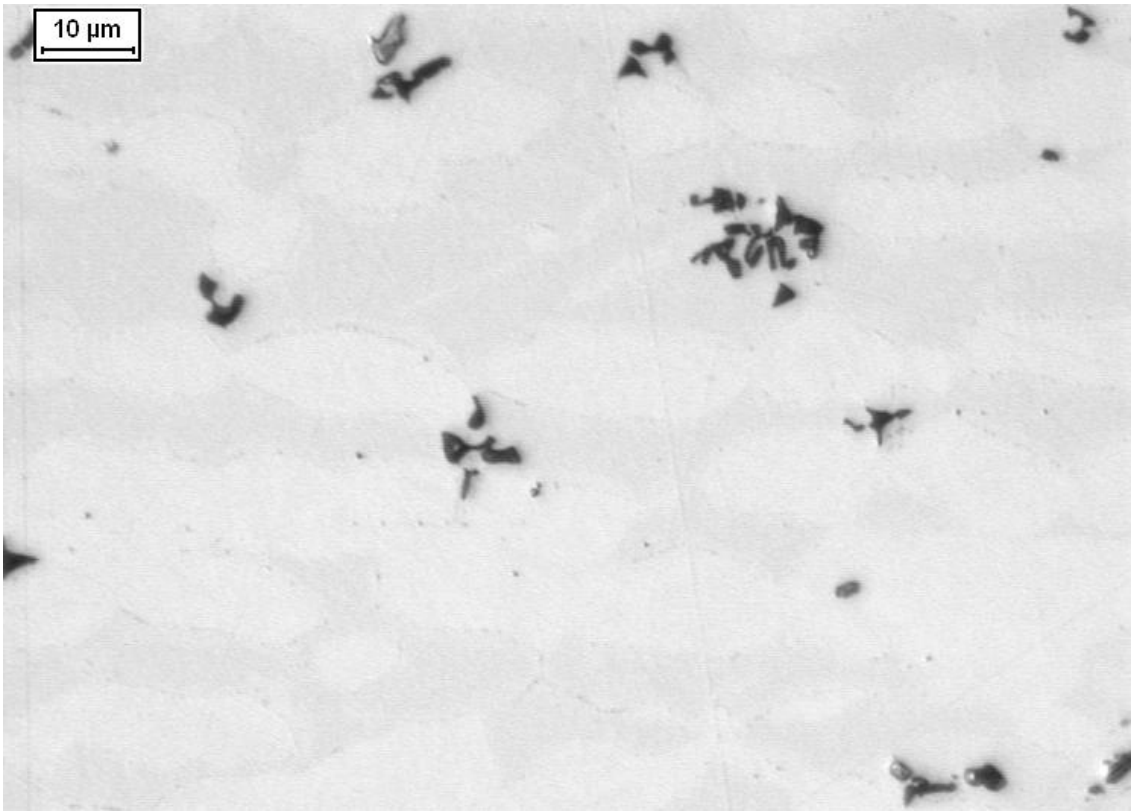


Figura 4.79. Amostra envelhecida por 900ºC por 20 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

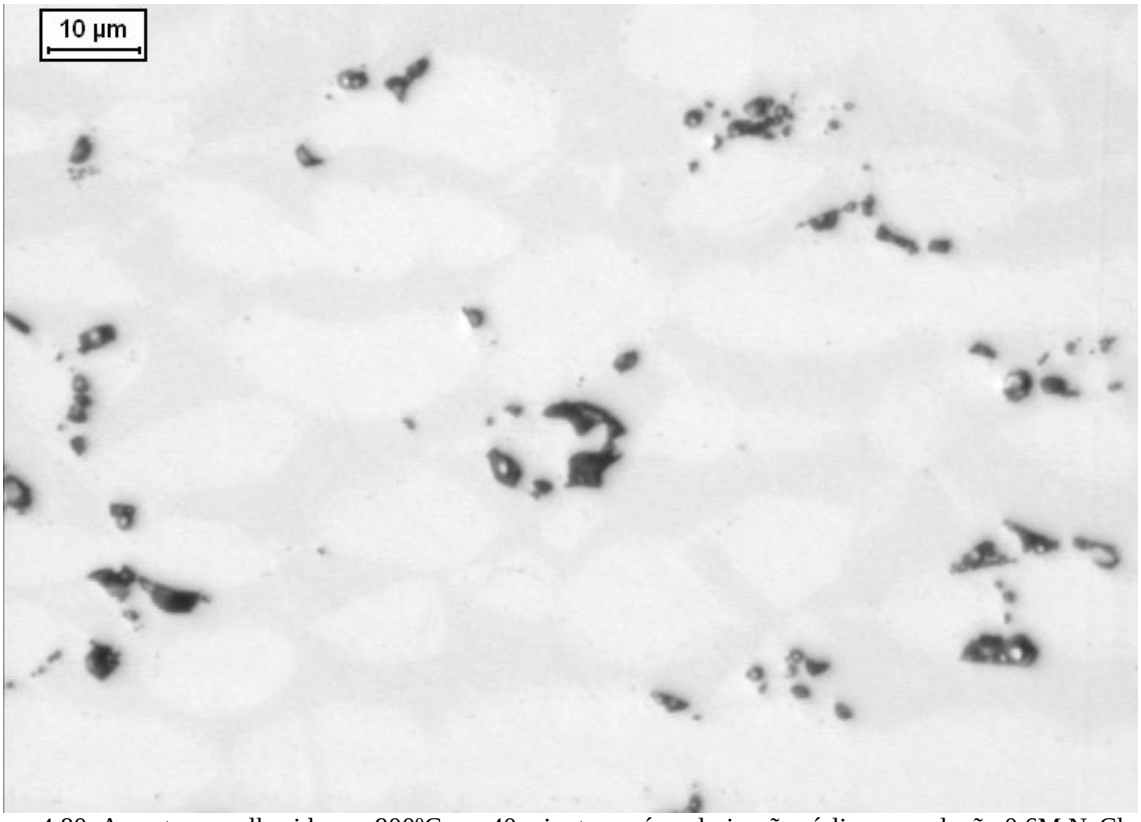


Figura 4.80. Amostra envelhecida por 900ºC por 40 minutos após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

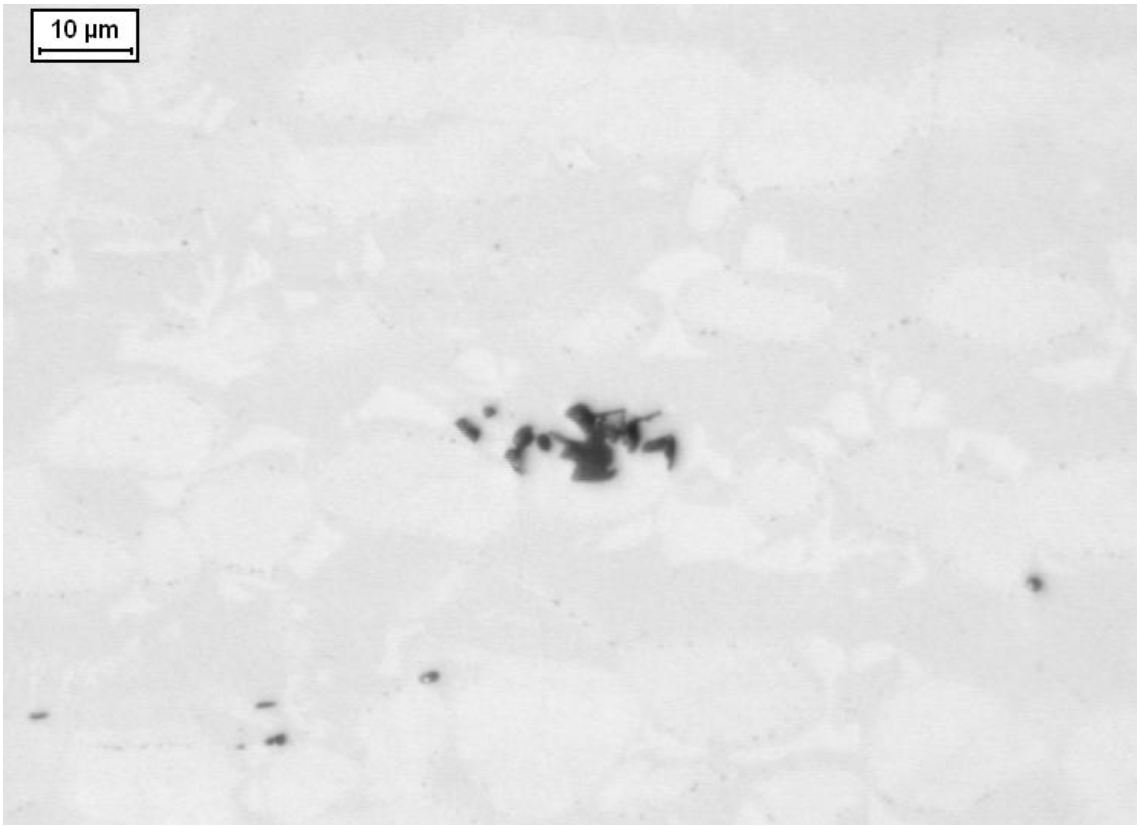


Figura 4.81 Amostra envelhecida por 900ºC por 1 hora após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

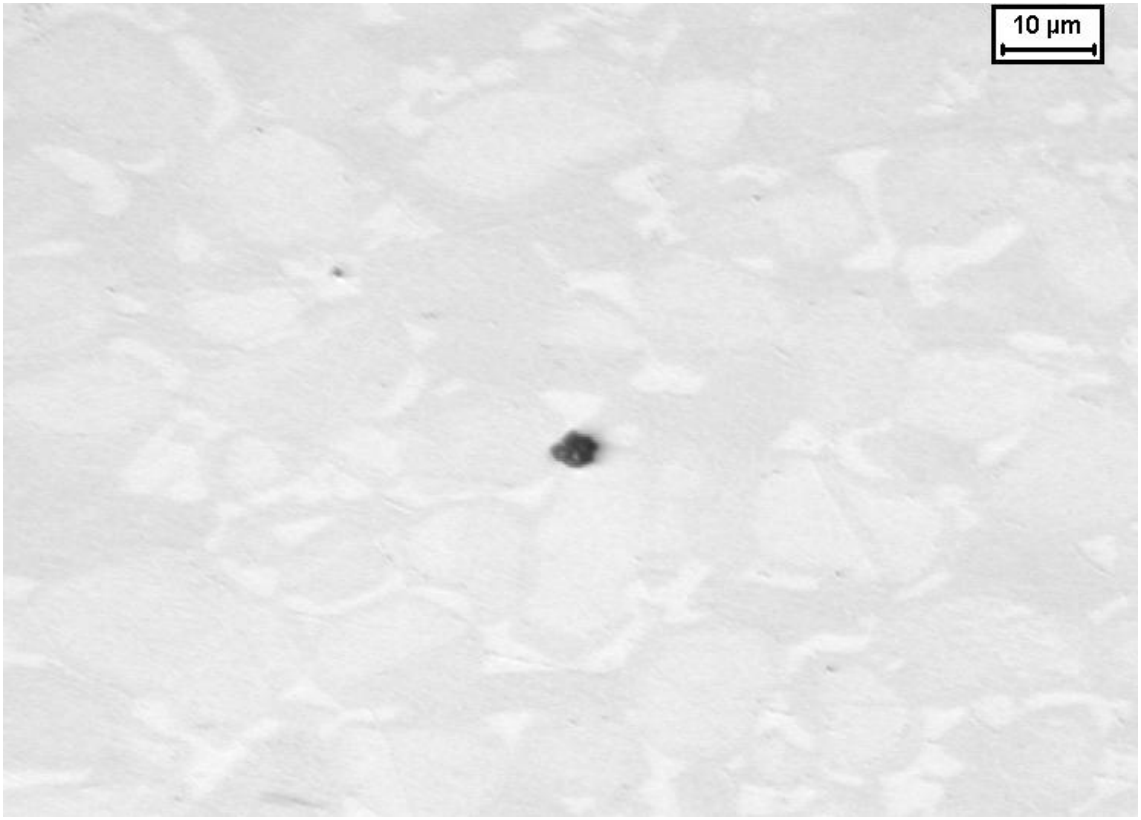


Figura 4.82. Amostra envelhecida por 900ºC por 2 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

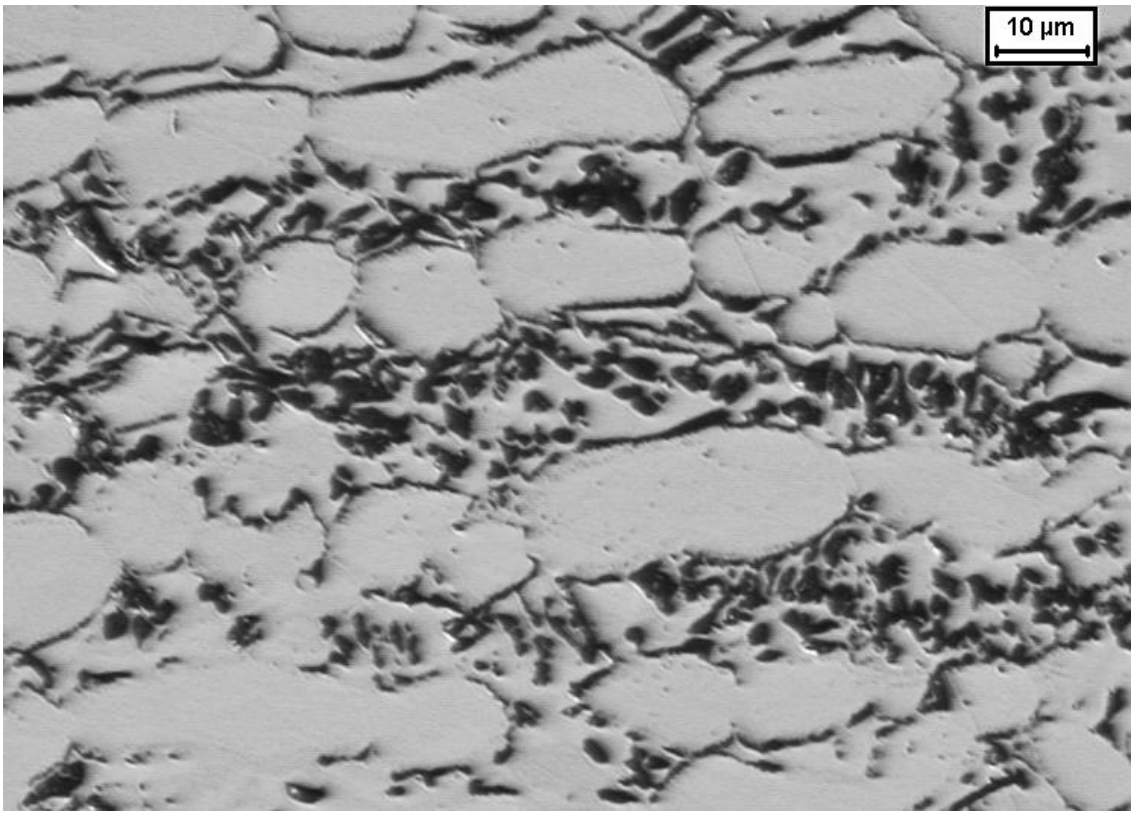
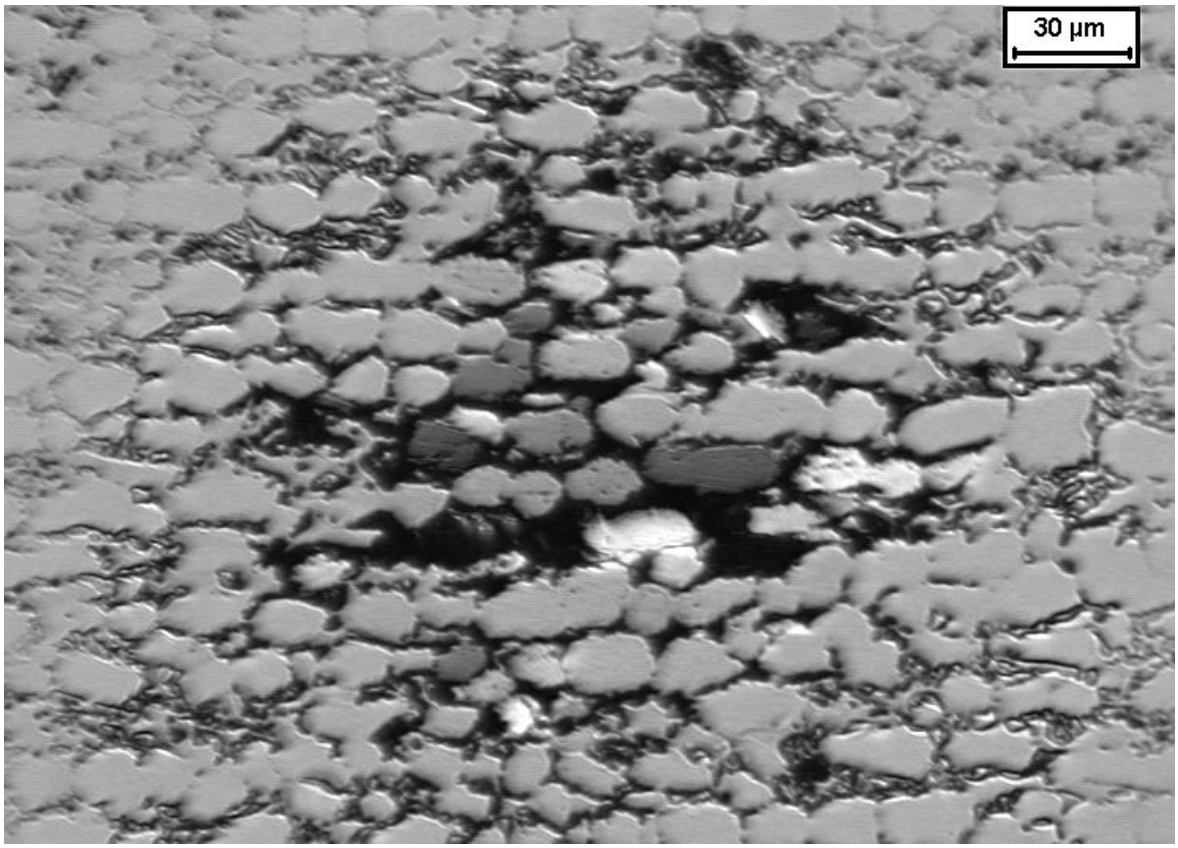
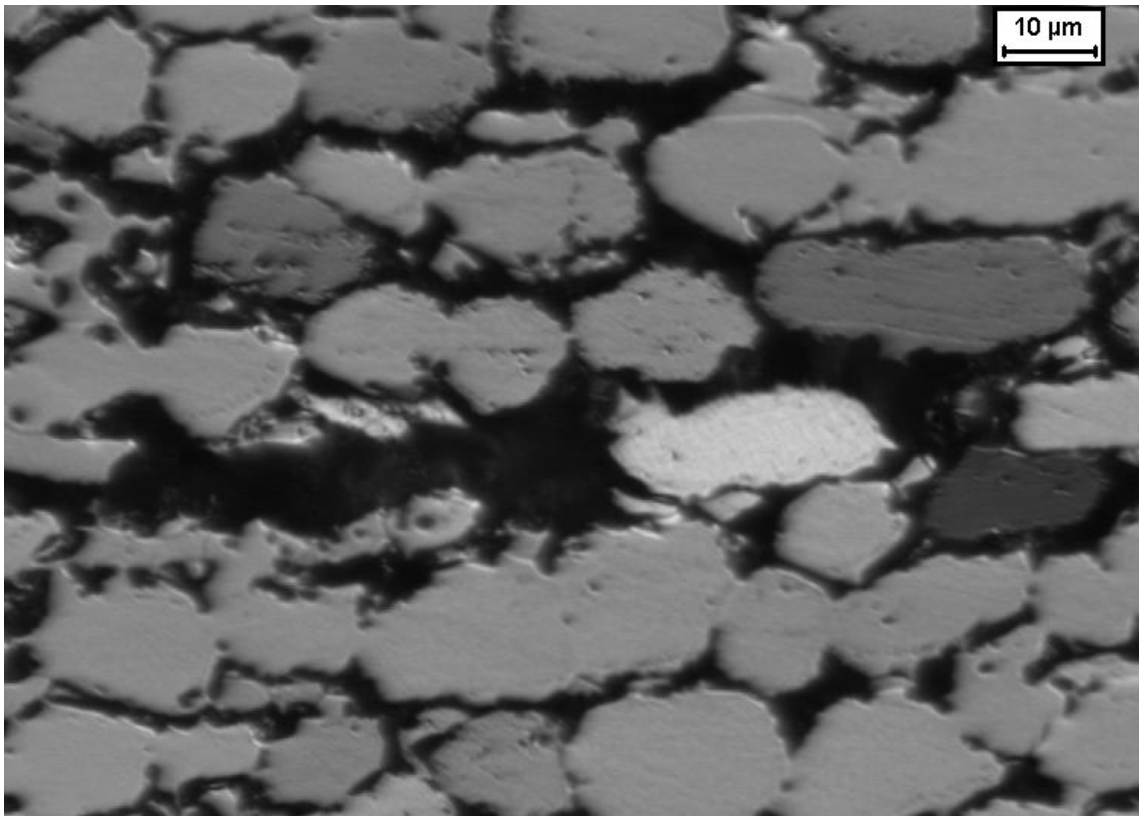


Figura 4.83. Amostra envelhecida por 900ºC por 4 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.



(a)



(b)

Figura 4.84. Amostra envelhecida por 900ºC por 6 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

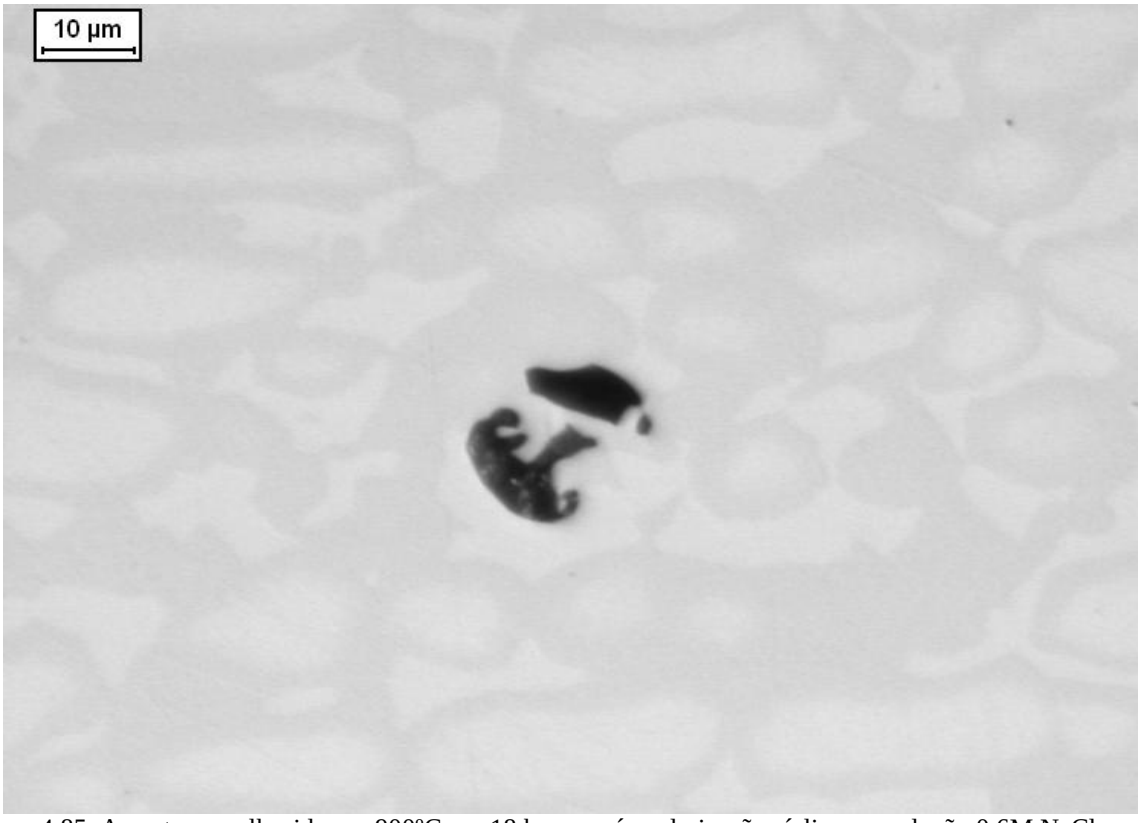


Figura 4.85. Amostra envelhecida por 900ºC por 18 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

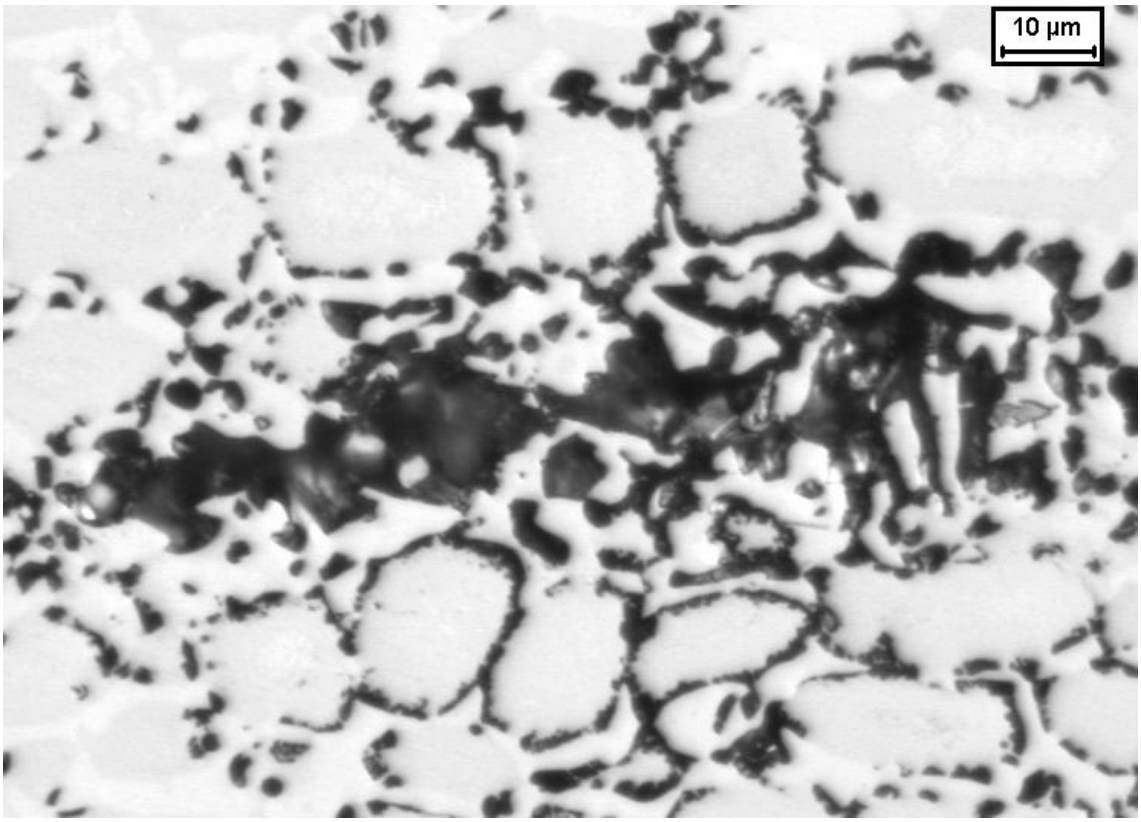
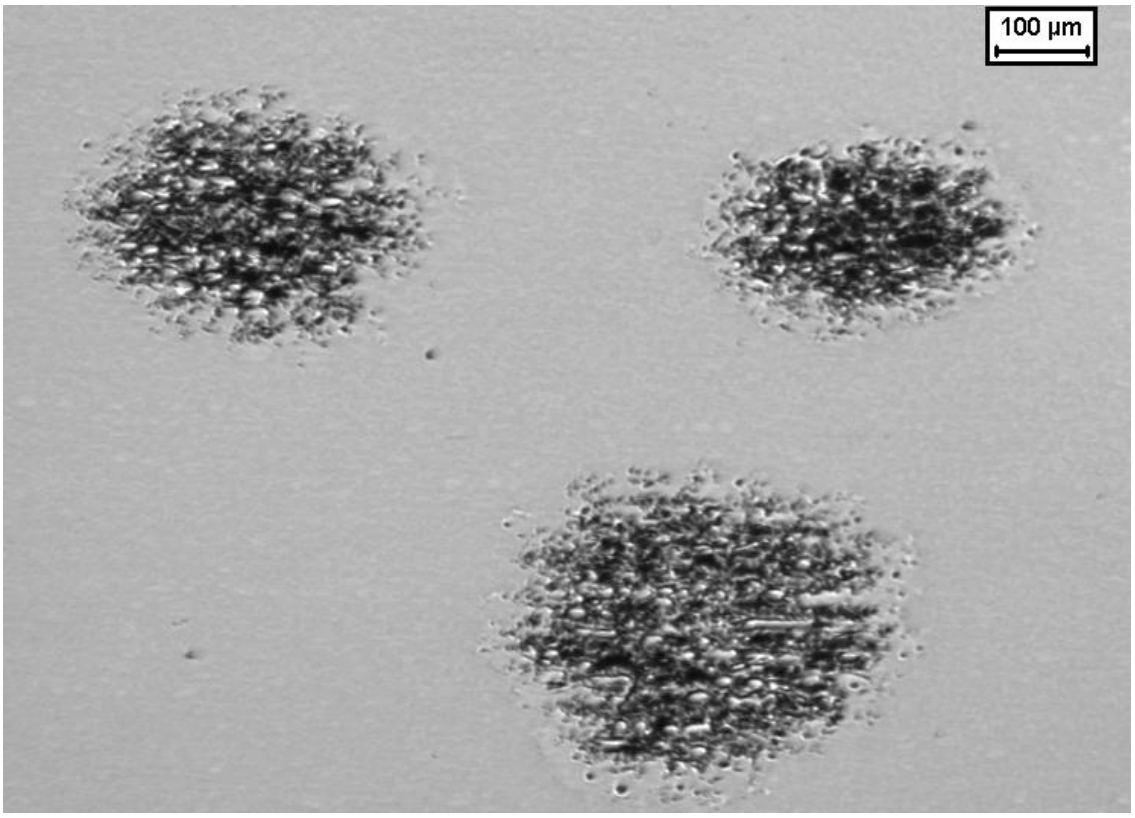
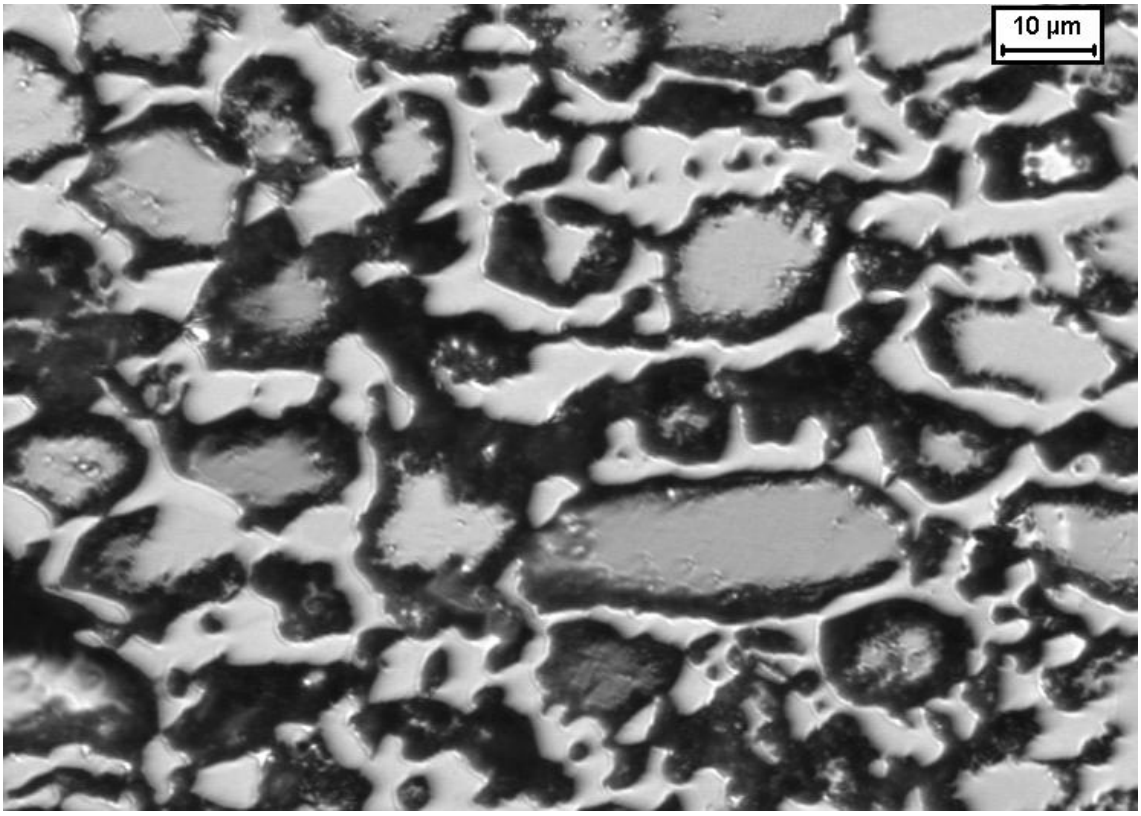


Figura 4.86. Amostra envelhecida por 900ºC por 72 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.



(a)



(b)

Figura 4.87. Amostra envelhecida por 900ºC por 360 horas após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Mecanismos de formação de sigma

A partir dos dados apresentados na Tabela 4 e na Figura 4.1 do presente trabalho observa-se que na amostra solubilizada registrou-se apenas a presença de ferrita e austenita. Utilizando-se o software ThermoCalc® versão 5 e a base de dados TCFE6, simulou-se para o material em estudo as frações volumétricas de ferrita, austenita e sigma para temperaturas entre 700 e 1200ºC conforme apresentado na Figura 5.1. Nesta percebe-se que para a temperatura na qual o material em estudo foi solubilizado (1175ºC), registra-se apenas as fases ferrita e austenita confirmando as afirmações anteriores. No entanto, observa-se um desvio entre as porcentagens volumétricas de austenita e ferrita medidas e as porcentagens volumétricas simuladas.

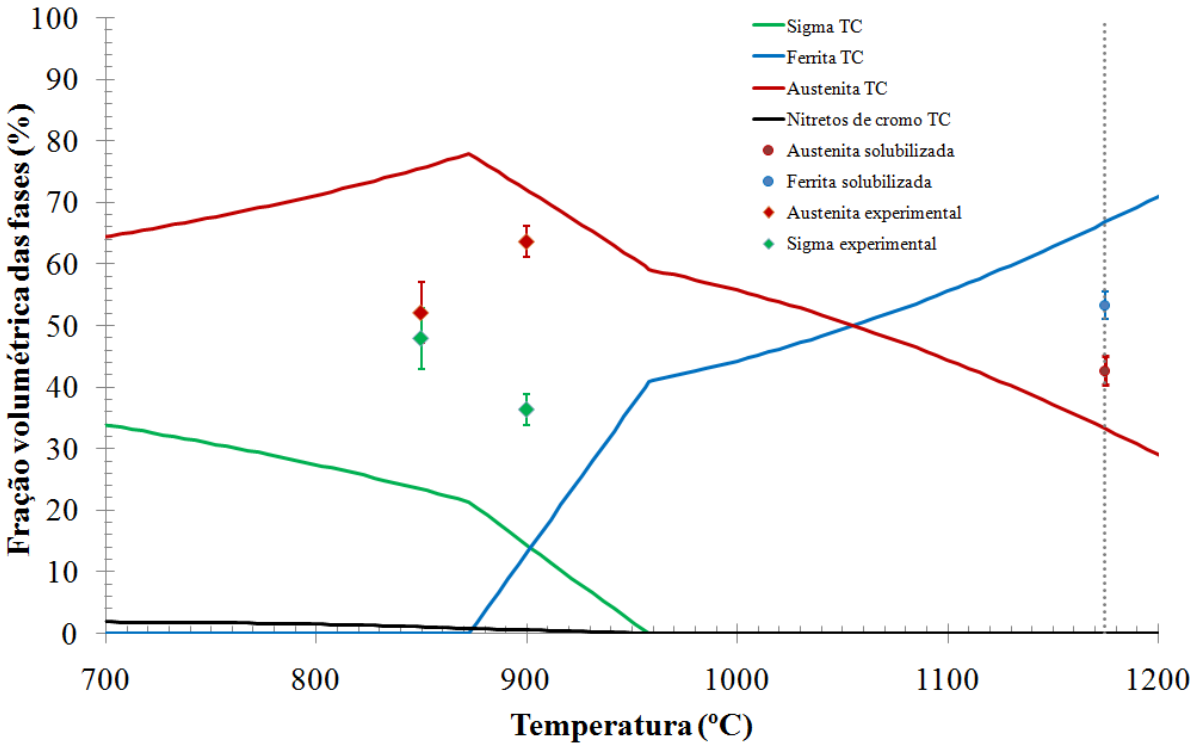


Figura 5.1. Porcentagem volumétrica das fases ferrita, austenita e sigma em função da temperatura. As frações volumétricas indicadas com TC correspondem às calculadas com auxílio do software ThermoCalc® versão 5 a base de dados TCFE6.

Observa-se também que a porcentagem volumétrica de sigma de equilíbrio calculada a 850ºC é maior em relação à temperatura de 900ºC. No entanto, apesar de os pontos experimentais correspondentes à fração volumétrica de sigma para a amostra envelhecida por

360 horas seguirem a mesma tendência, há uma diferença entre estes e os pontos simulados; isto, e as diferenças observadas a 1175ºC podem indicar que a definição das fases nesta base de dados ainda necessita de ajustes.

A partir os dados de análise microestrutural apresentados previamente no item 4.1 do presente trabalho, obtiveram-se as figuras 5.2 e 5.3 que apresentam uma comparação das porcentagens volumétricas de austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 850ºC e 900ºC respectivamente. Pode-se dividir estas figuras em 6 trechos, representando diferentes transformações de fase que serão discutidas em detalhes subsequentemente.

As figuras 5.4 e 5.5 correspondem à uma ampliação do primeiro trecho das figuras 5.2 e 5.3, referentes ao envelhecimento do material até 5 minutos para as temperaturas de 850ºC e 900ºC respectivamente. Nestas observa-se praticamente a ausência de fase sigma para as duas temperaturas. Porém, a fração de austenita a 850ºC aumenta de 42,7±2,3% para 59,0 ±2,2%, enquanto a fração de ferrita decai de 57,3±2,3% para 40,6±2,2%. Da mesma forma, para a temperatura de 900ºC ocorreu um aumento na fração volumétrica de austenita em relação à amostra solubilizada (de 42,7±2,3% para 59,4±4,0%) e a diminuição na fração volumétrica de ferrita (de 57,3±2,3% para 40,5±4,0%). Devido à formação incipiente de sigma, os aumentos de austenita de diminuições de ferrita não estariam relacionados à formação de sigma, mas ao reequilíbrio entre ferrita e austenita após a solubilização do material. Na temperatura de solubilização a fração de austenita é menor em relação à fração de equilíbrio na temperatura de envelhecimento, como já indicado na Figura 5.1 e com o início deste tratamento ocorreria um aumento na fração de austenita e consequentemente uma diminuição na fração de ferrita, buscando um reequilíbrio nas frações volumétricas das fases. Levando-se em conta que a fração de sigma formada em até 5 minutos de envelhecimento a 850ºC é praticamente nula, a hipótese do reequilíbrio entre as fases no início do envelhecimento parece razoável. Desta forma, com o reequilíbrio entre as fases, ocorre o aumento na fração de austenita devido à formação de austenita de reequilíbrio (γ_r). Esta fase, por ser oriunda da ferrita, não possuiria nitrogênio, fazendo com que possivelmente sua resistência à corrosão seja menor em relação à austenita original. A fração volumétrica de austenita neste trecho seria a somatória entre as frações de austenita original e de reequilíbrio ($\gamma + \gamma_r$).

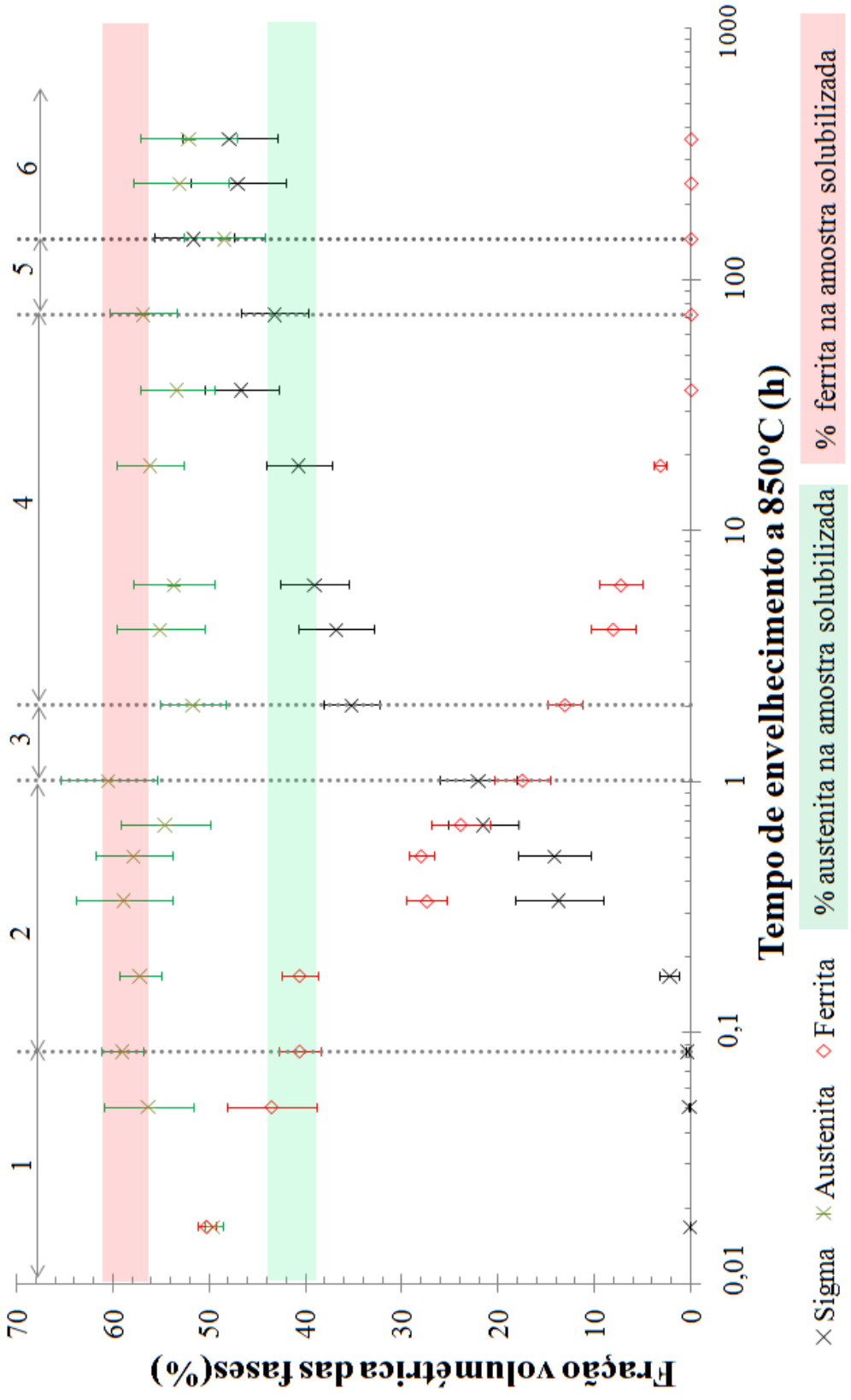


Figura 5.2. Fração volumétrica das fases austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 850ºC.

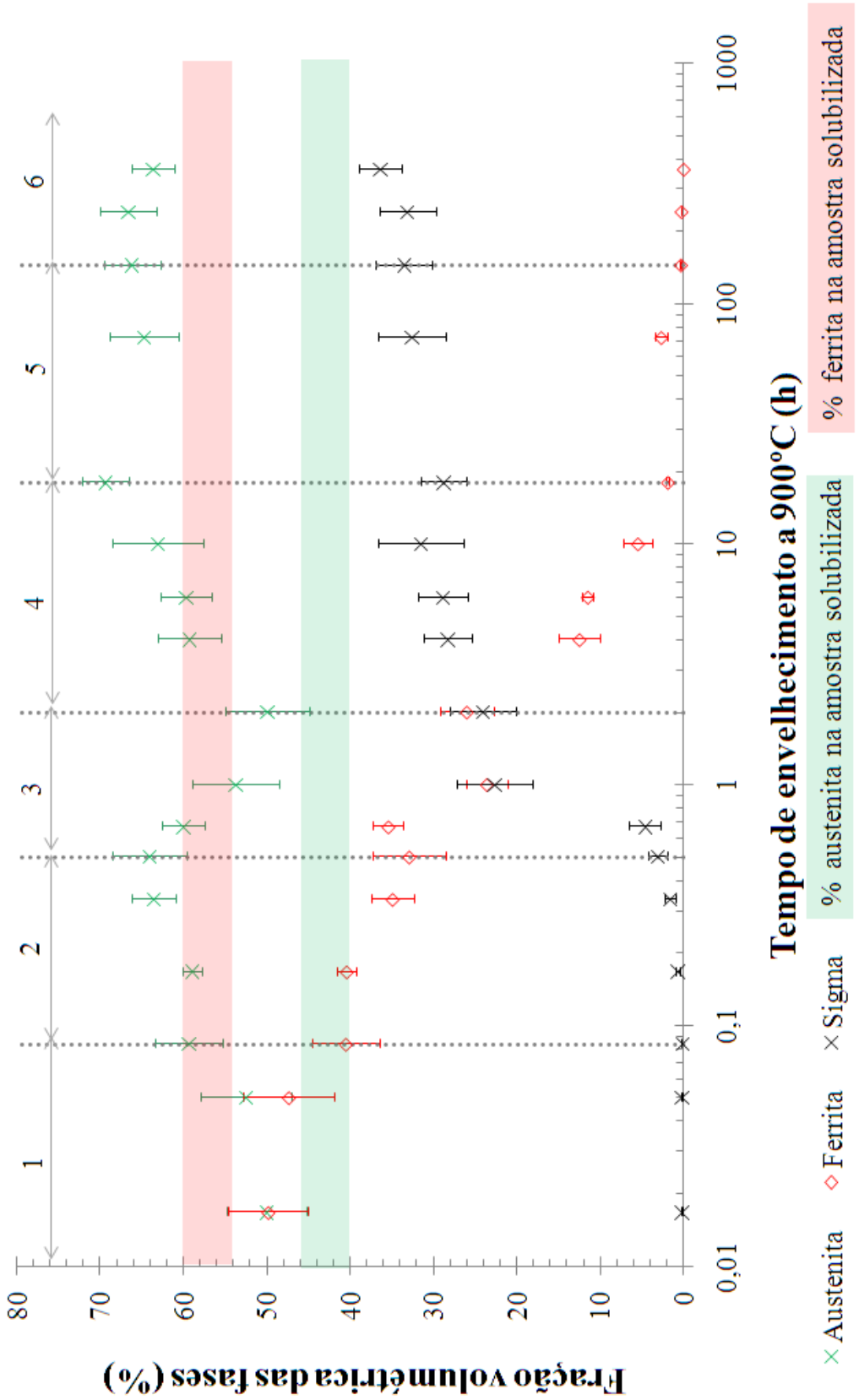


Figura 5.3. Fração volumétrica das fases austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 900°C.

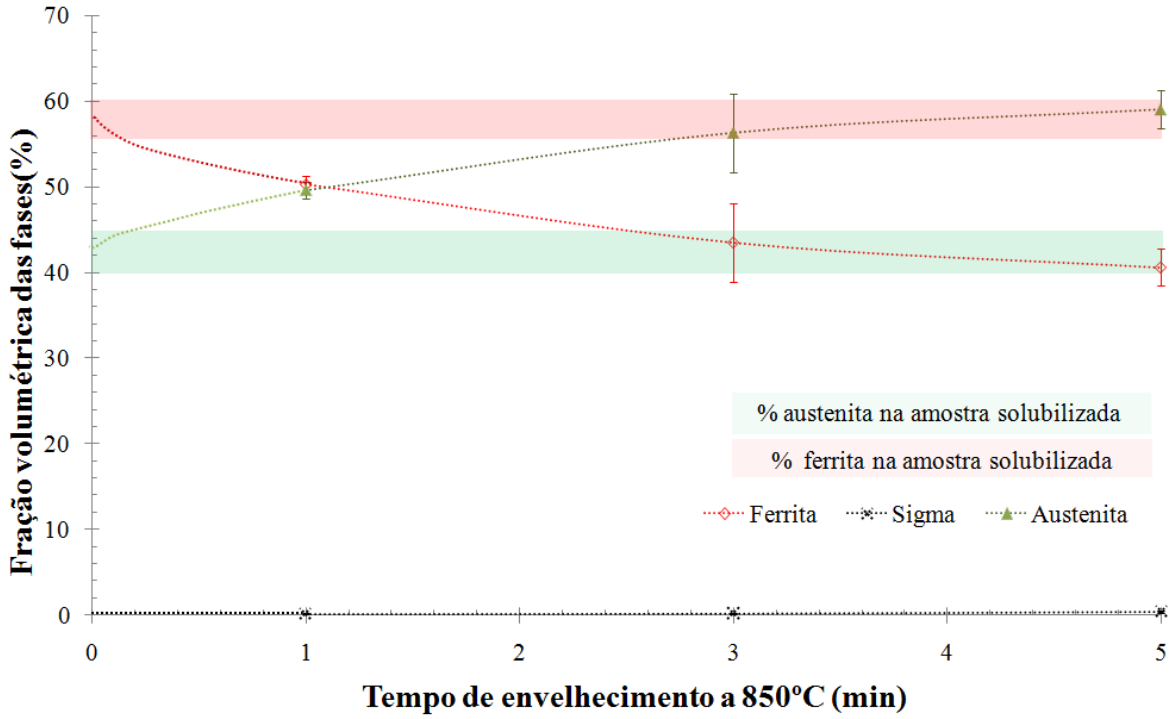


Figura 5.4. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento até 5 minutos a 850ºC.

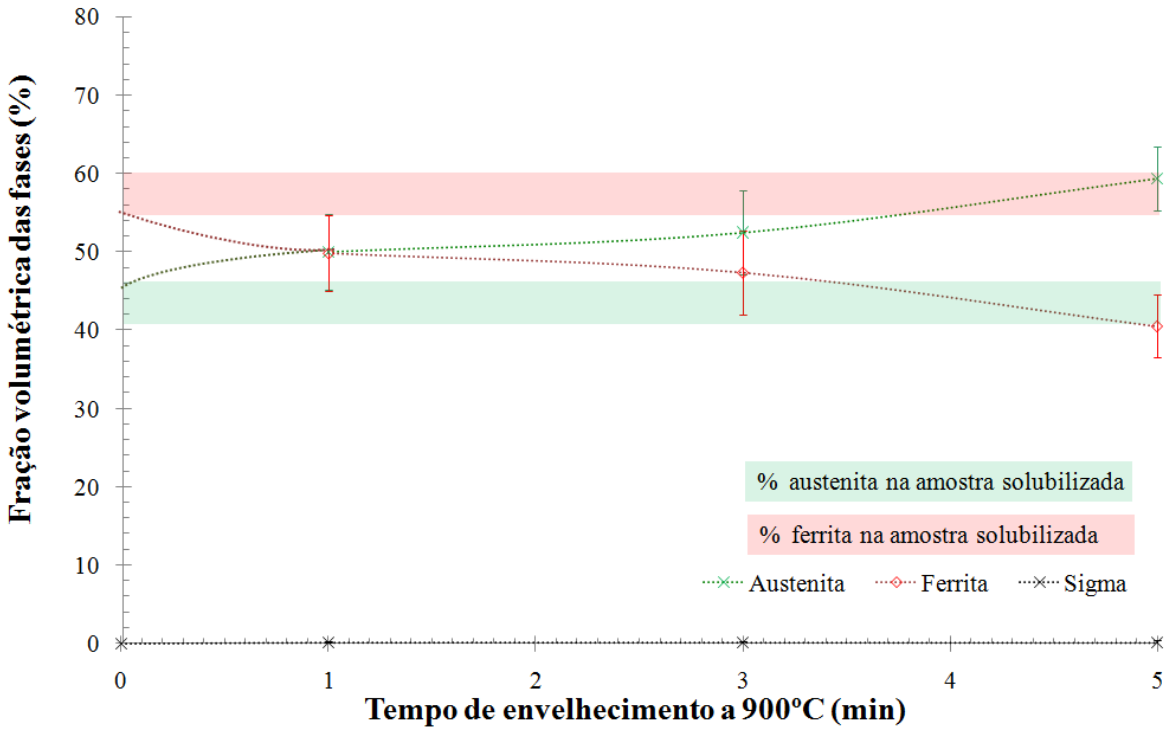


Figura 5.5. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento até 5 minutos a 900ºC.

Este reequilíbrio pode ser percebido também pelas micrografias apresentadas no tópico 4.1.1 deste trabalho, onde nota-se a formação de halos de austenita de equilíbrio (γ_r) ao redor dos grãos de austenita original de coloração mais escurecida, provavelmente devido à diferenças de composição química. A formação destes halos de austenita de reequilíbrio se inicia já nas amostras com menor tempo de envelhecimento, como indicado nas figuras 5.6 e 5.7. Com o aumento no tempo de envelhecimento, e consequentemente com o aumento na fração de sigma, os halos de austenita de reequilíbrio se tornam mais espessos (Figura 5.8).

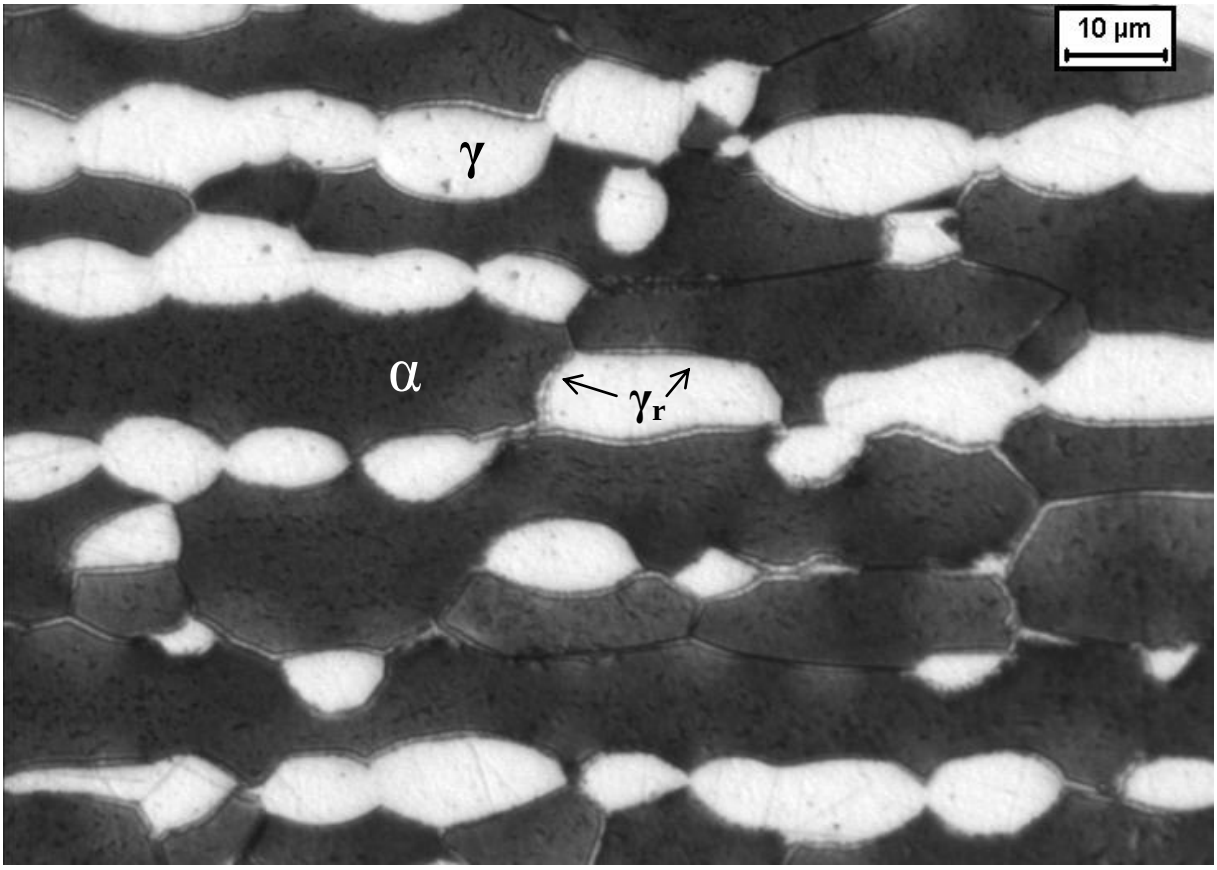


Figura 5.6. Austenita de reequilíbrio (γ_r) na forma de halos ao redor de grãos de austenita original (γ) na amostra envelhecida por 1 minuto a 850ºC. Ataque: Behara Modificado.

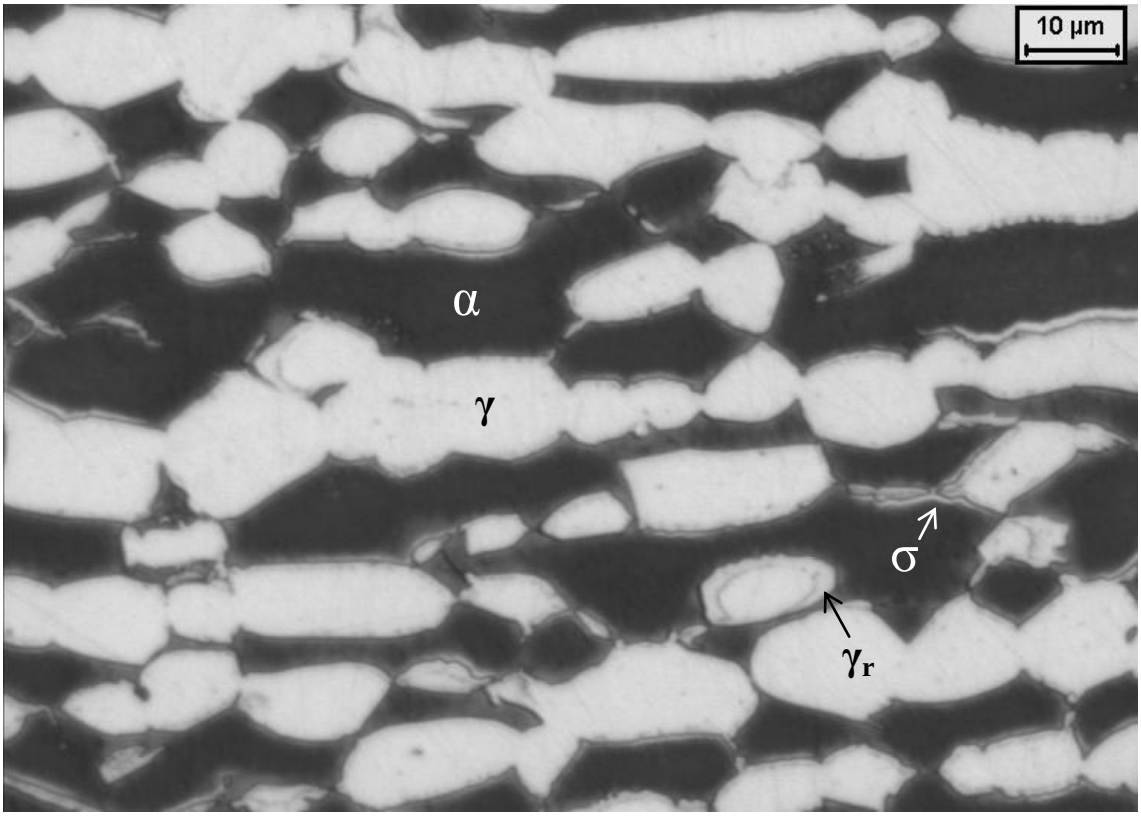


Figura 5.7. Austenita de reequilíbrio (γ_r) na forma de halos ao redor de grãos de austenita original (γ) na amostra envelhecida por 3 minutos a 850ºC. Nota-se o espessamento dos halos em relação à amostra envelhecida por 1 minuto. Ataque: Behara Modificado.

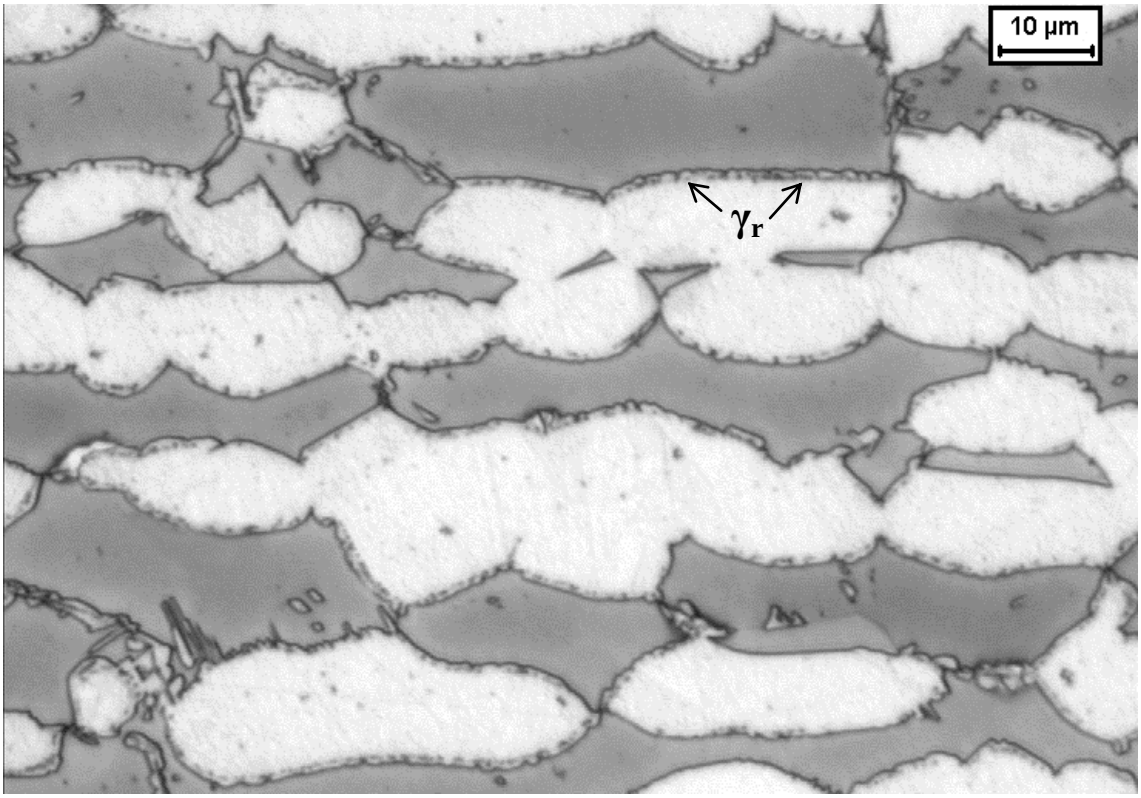


Figura 5.8. Amostra envelhecida por 10 minutos a 850ºC mostrando o avanço da formação de austenita de reequilíbrio (γ_r) Ataque: Behara modificado.

A fração volumétrica de austenita de reequilíbrio para o envelhecimento de até 40 minutos foi quantificada através da obtenção da fração de pontos. Foram utilizadas grade com 300 pontos, e micrografias de amostras atacadas com ataque de Behara Modificado. Foram realizadas contagens em 10 micrografias por amostra. Estes resultados seguem apresentados na Figura 5.9 que apresenta comparações dos valores da fração volumétrica de austenita reequilíbrio medida pelo método da contagem de pontos, para as temperaturas de 850 e 900ºC. Nesta figura percebe-se que para ambas as temperaturas até 5 minutos de envelhecimento há um aumento na fração de austenita de reequilíbrio. Entretanto, após este tempo para a temperatura de 850ºC observa-se uma pequena queda nesta fração de austenita de reequilíbrio de 5 para 10 minutos de envelhecimento, com posterior estabilização. Já a 900ºC, ocorre um aumento contínuo na fração volumétrica da mesma fase. Isto indica que o reequilíbrio das frações de ferrita e austenita se dá até 5 minutos de envelhecimento, sendo que após este tempo a fração de austenita de reequilíbrio se estabiliza a 850ºC. A 900ºC, o aumento na fração de austenita pode ter ocorrido devido à formação de austenita secundária que será discutida adiante, podendo esta ser confundida com a austenita de reequilíbrio quando atacada com reagente de Behara modificado, levando a desvios na quantificação da fração volumétrica de austenita de reequilíbrio.

Uma comparação da fração volumétrica de austenita total calculada, e da somatória da fração de austenita de reequilíbrio com austenita original, em função do tempo de envelhecimento a 850 e 900ºC são apresentadas nas figuras 5.10 e 5.11. A análise dos gráficos apresentados nestas figuras mostra que a quantificação da austenita pelo cálculo através da equação (13) é eficiente, já que a somatória da fração volumétrica de austenita de reequilíbrio à fração da mesma fase da amostra solubilizada é praticamente coincidente com os valores obtidos com a equação (13). Desta forma, sendo cálculo da fração volumétrica de austenita total pela equação (13) eficiente, consequentemente a medição da fração de ferrita utilizando-se ferritoscópio calibrado com auxílio de padrões, bem como a medição na fração volumétrica de sigma por estereologia quantitativa após ataque eletrolítico de hidróxido de potássio (10%), também seriam eficientes.

Para os tempos de 30 e 40 minutos de envelhecimento a 900ºC ocorreria a formação de austenita secundária oriunda da formação de sigma, que pode ter sua coloração similar à austenita de reequilíbrio quando atacadas com o reagente de Behara modificado, podendo gerar desvios na quantificação desta fase pela contagem de pontos.

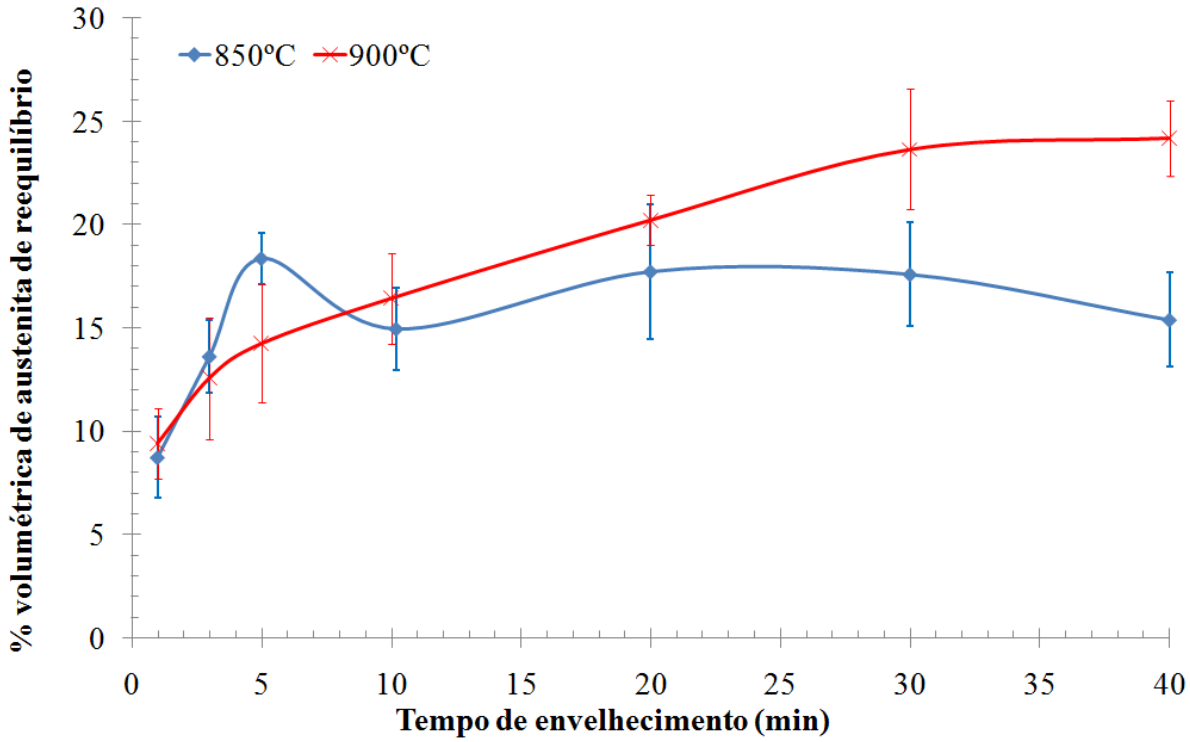


Figura 5.9. Fração volumétrica de austenita de reequilíbrio em função do tempo de envelhecimento.

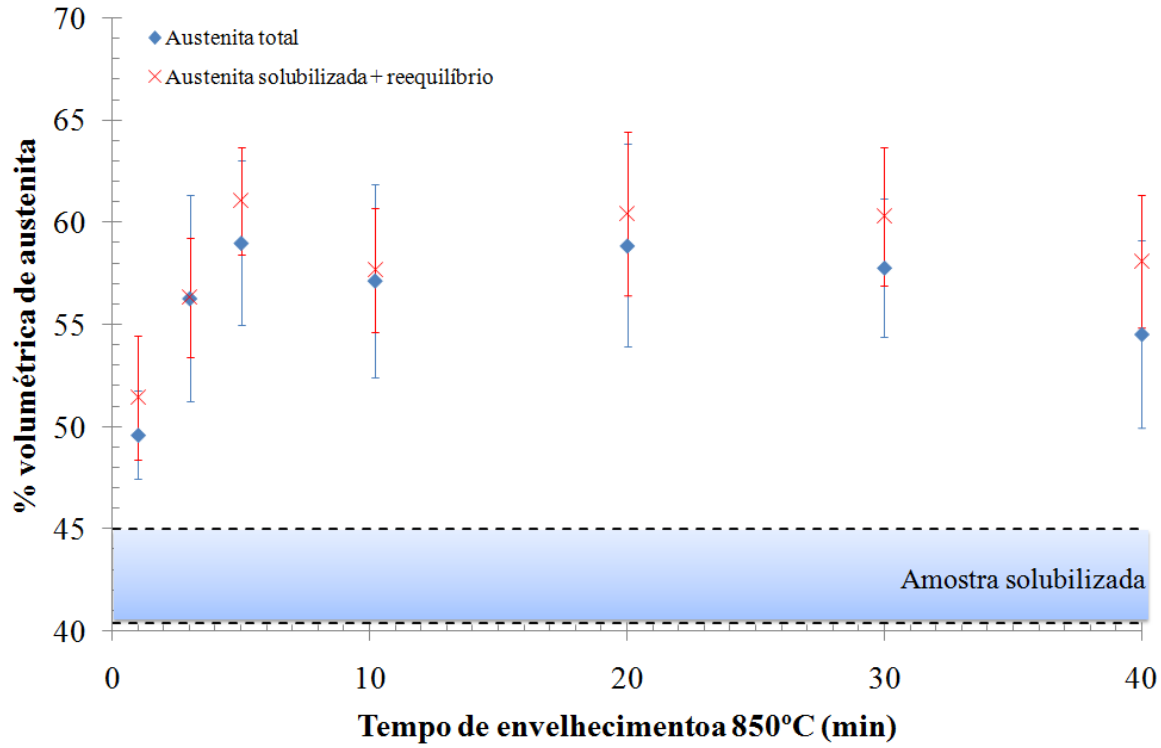


Figura 5.10. Comparação da fração volumétrica de austenita total calculada, e da somatória da fração de austenita de reequilíbrio com austenita original, em função do tempo de envelhecimento a 850ºC.

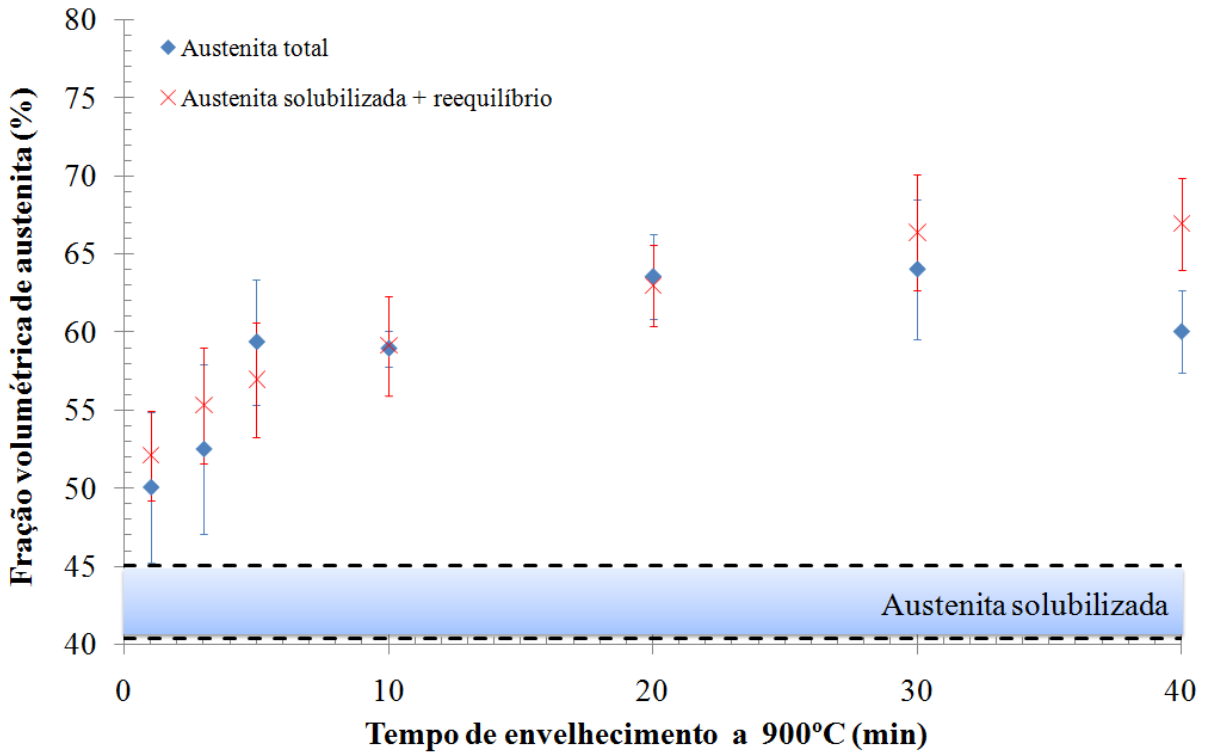
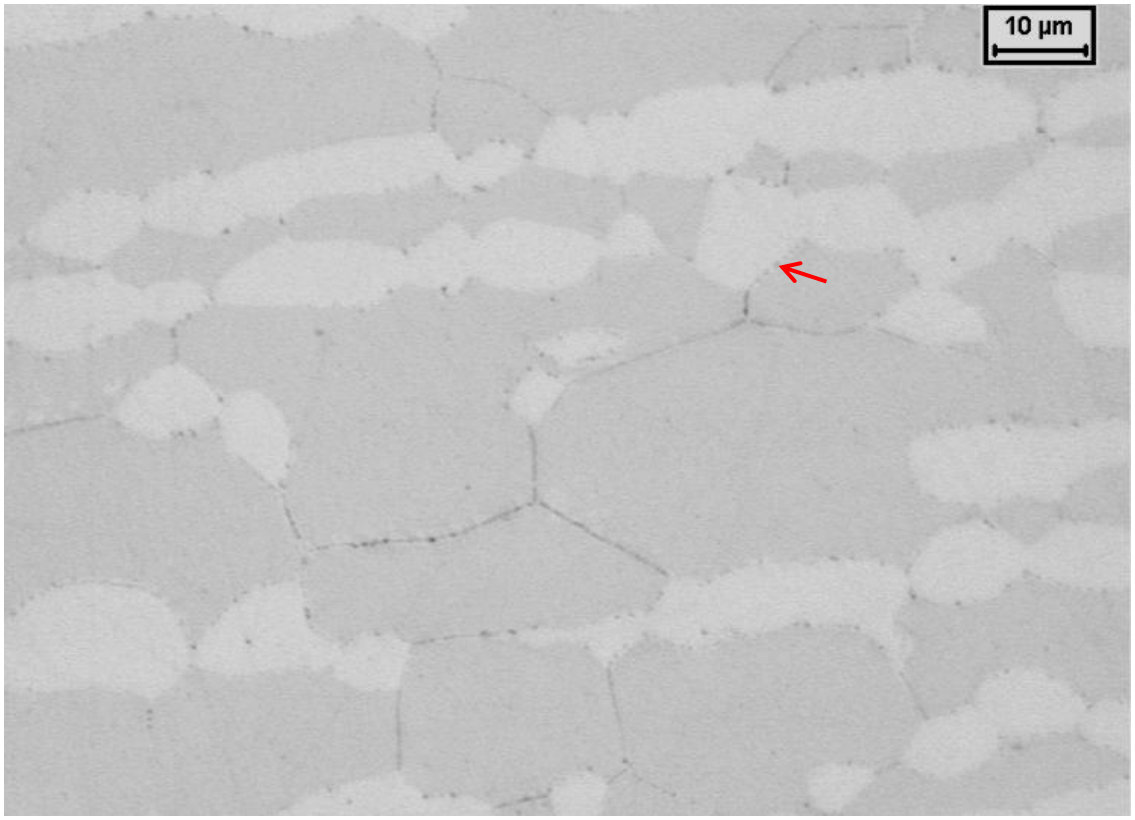


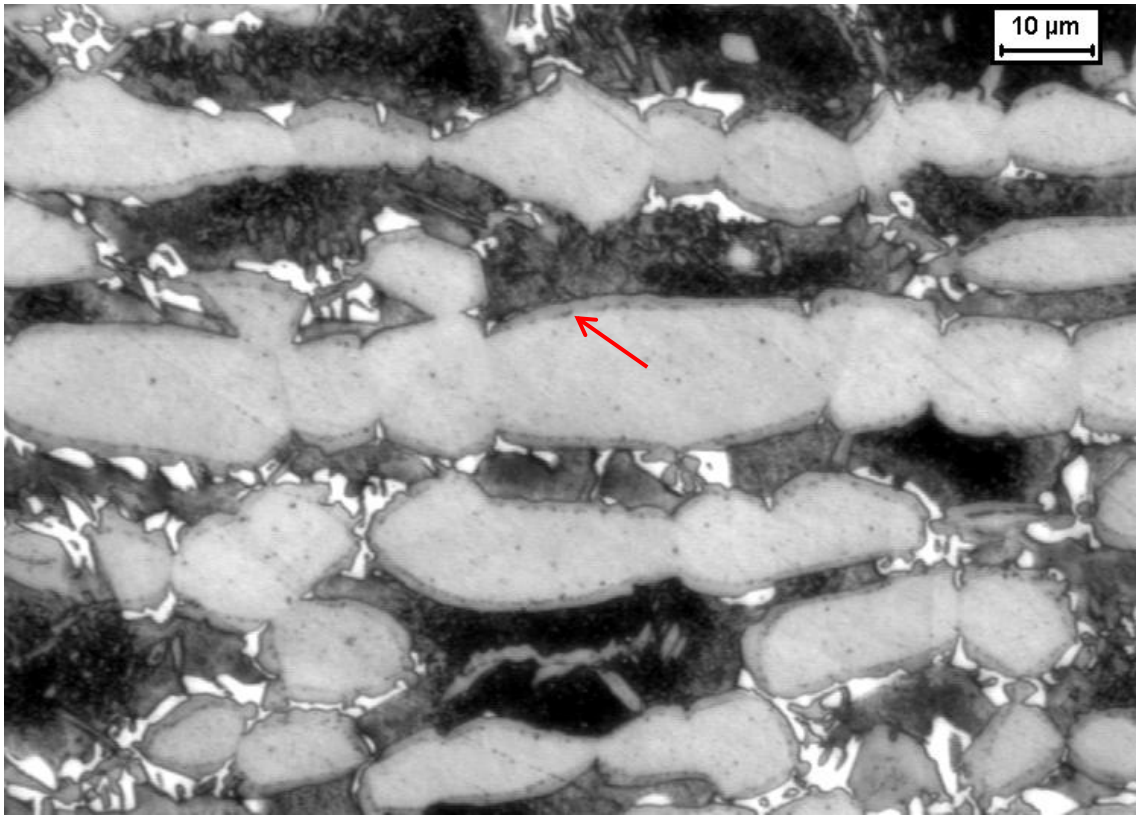
Figura 5.11. Comparação da fração volumétrica de austenita total calculada, e da somatória da fração de austenita de reequilíbrio com austenita original, em função do tempo de envelhecimento a 850ºC.

Além destes halos de austenita de reequilíbrio, observa-se a formação de pequenos precipitados ao redor dos grãos de austenita original que poderiam ser relacionados ao início da formação de sigma nestas amostras; estes precipitados ainda permanecem com o aumento do tempo de envelhecimento, como se observa na Figura 5.12.

Alguns autores afirmam que os precipitados que aparecem nos contornos de austenita original com o início do envelhecimento podem ser nitretos de cromo. Strafellini et al.(2009) trabalhando com aço UNS S32304 de composição 23%Cr - 4,29%Ni - 0,07%Mo - 0,12%N solubilizado a 1050ºC por 30 minutos e envelhecido a 750ºC observaram um aumento na fração de austenita de 43,4% para 54,56% após 90 minutos de envelhecimento. Segundo os autores, este aumento ocorreria devido à formação de austenita secundária empobrecida em cromo e enriquecida em níquel devido à formação de nitretos de cromo. Os nitretos de cromo citados seguem apresentados na Figura 5.13 (a). Zhang et al. (2009 a e b) estudando um aço UNS S32101 de composição 21,4%Cr-1,2%Ni-0,31%Mo-0,23%N-0,03%C também afirmam que os precipitados encontrados preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita como mostrado na Figura 5.13 (b) referem-se a nitretos de cromo (Cr_2N), em conjunto com alguns carbonetos ($Cr_{23}C_6$). Comparando-se os precipitados encontrados pelos dois últimos autores em seus trabalhos (Figura 5.13) e os precipitados encontrados nesta dissertação (Figuras 5.12 e 5.14) observa-se grande similaridade.

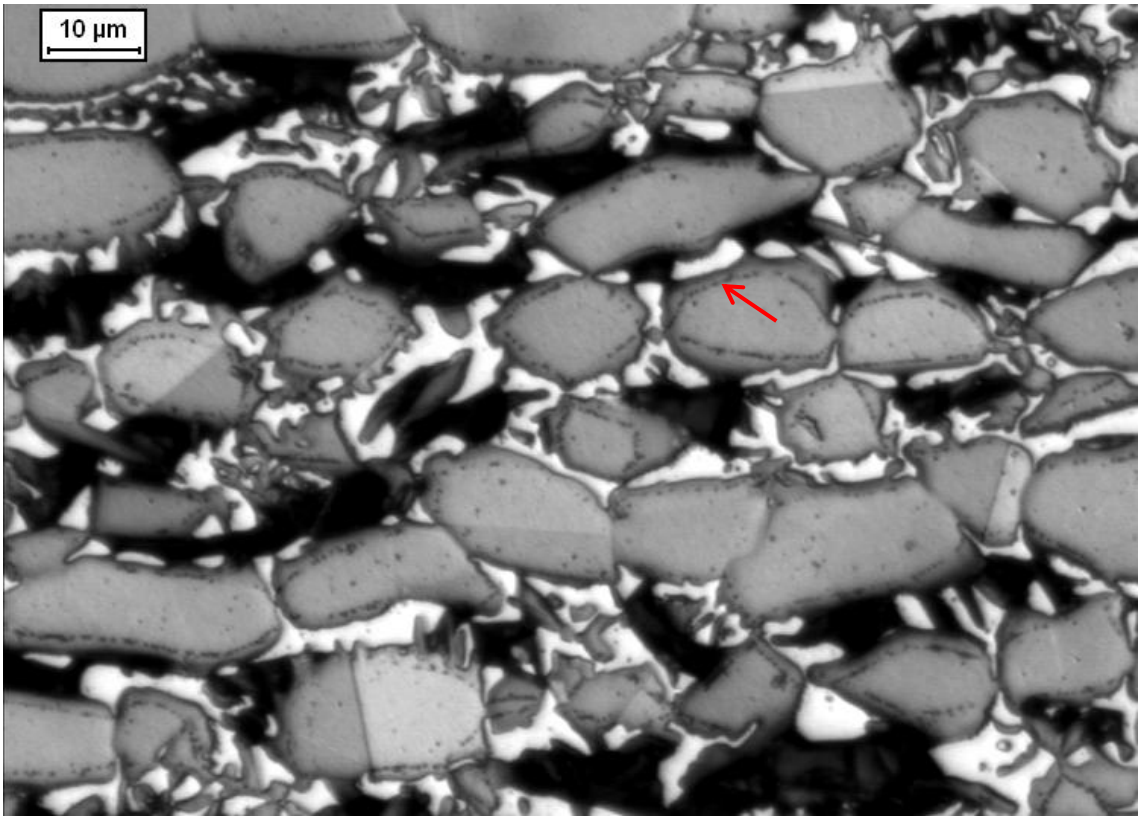


(a)

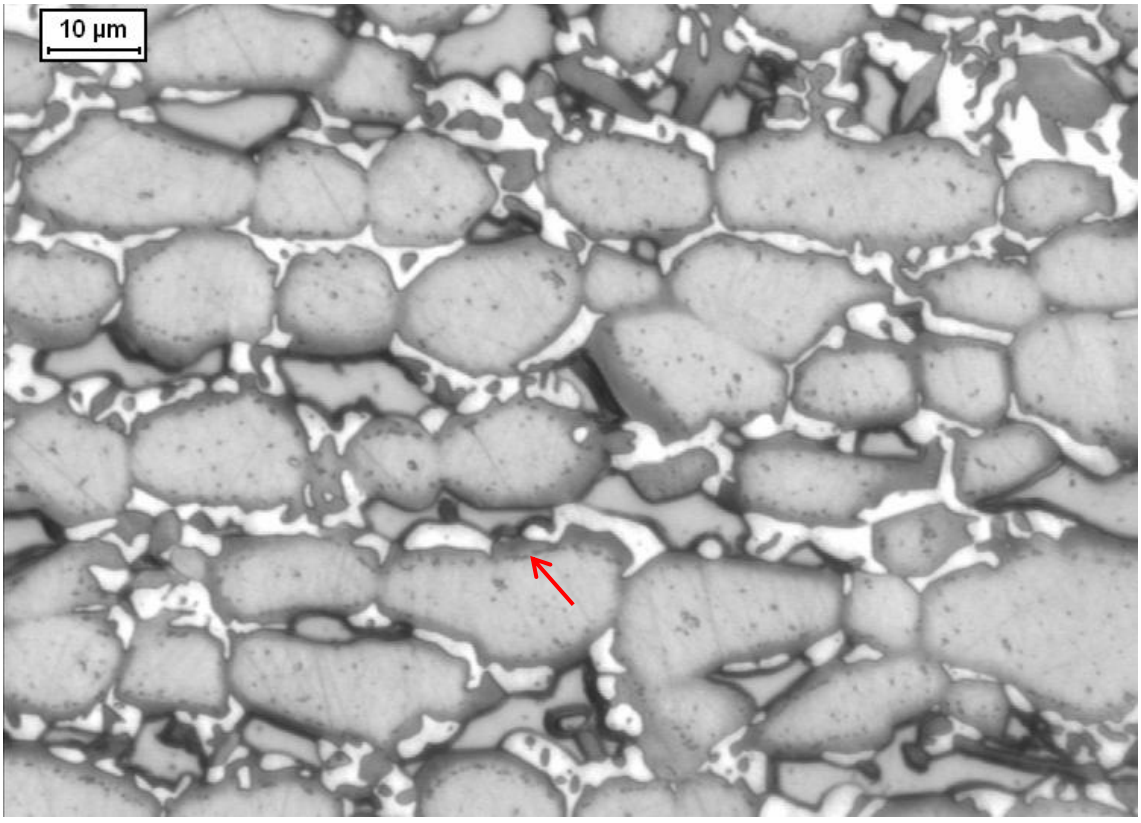


(b)

Figura 5.12. Amostras envelhecidas por: (a) 1 minuto a 900ºC – Ataque: KOH. (b) 40 minutos a 850ºC; (c) 6 horas a 850ºC; (d) 6 horas a 900ºC – Ataque: Behara Modificado.

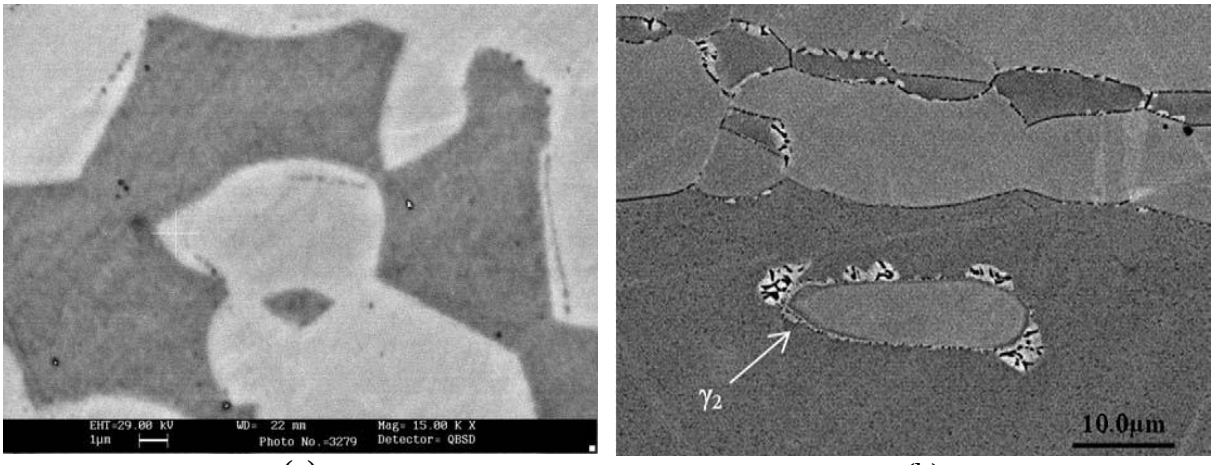


(c)



(d)

Figura 5.12. Continuação



(a) (b)

Figura 5.13. (a) Amostra de aço UNS S32404 envelhecido a 750ºC por 90 minutos. Fonte: Strafellini et al. (2009). (b) Amostra do aço UNS S32101 envelhecido a 750ºC por 240 minutos - Imagem de elétrons retroespalhados. Fonte: Zhang et al. (2009a).

Na Figura 5.14, apresentam-se imagem de elétrons primários obtidas em microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT/EP-USP) da amostra de aço UNS S31803 envelhecido a 850ºC por 10 minutos, nas quais se nota além da fase sigma mais clara formada nas interfaces ferrita/austenita, também possível presença de nitretos de cromo nas interfaces entre a austenita original e de reequilíbrio. Nesta micrografia percebe-se ainda a ausência de fase chi, já que esta possuiria uma tonalidade mais clara em relação à sigma na imagem de elétrons retroespalhados, devido ao maior teor de molibdênio nesta fase, como demonstrado anteriormente na Figura 2.9.

A ampliação da Figura 5.1 gera a Figura 5.15; observa-se mais claramente que juntamente com a formação de sigma, há a possibilidade de formação de nitretos de cromo no aço UNS S31803 envelhecido a 850 e 900ºC e que portanto os precipitados encontrados podem se tratar de nitretos de cromo. Já a formação de carbonetos encontrada no trabalho de Zhang et al. (2009 a e b), não foi apresentada na simulação realizada. Esta formação provavelmente não ocorre no aço em estudo desta dissertação, já que o teor de carbono neste é de 0,018%, e portanto menor que o do trabalho de Zhang et al (2009 a e b) que apresenta 0,03% de carbono.

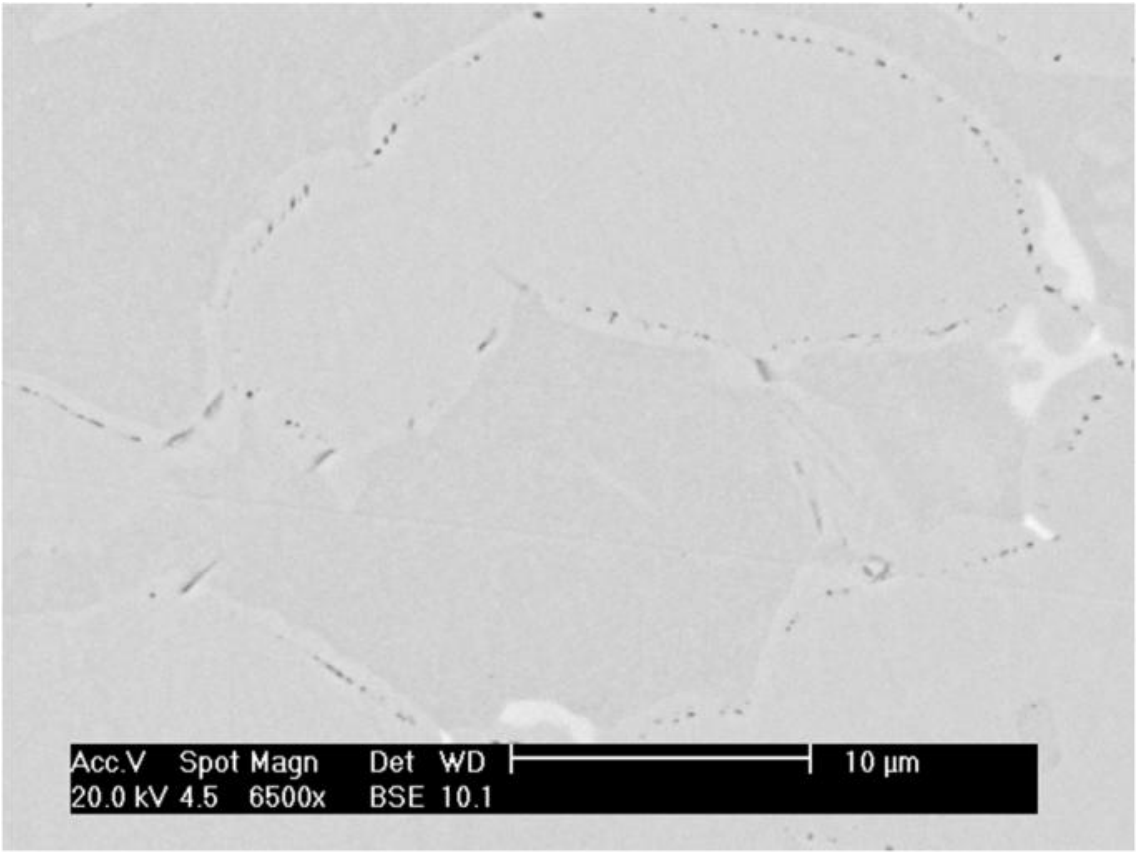


Figura 5.14. Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de aço UNS S31803 envelhecido a 850ºC por 10 minutos.

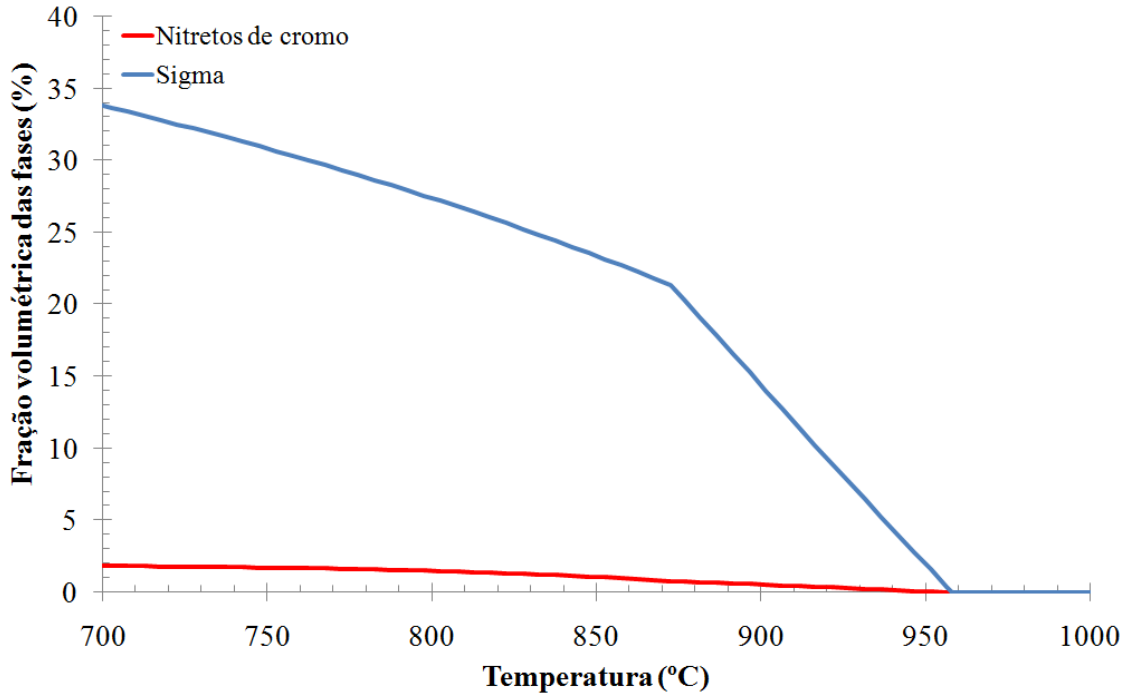


Figura 5.15. Frações volumétricas de sigma e nitretos em função da temperatura calculadas com auxílio do software ThermoCalc® versão 5 a base de dados TCFE6.

Ainda que a simulação realizada e as imagens de elétrons primários apontem a possibilidade de precipitação de nitretos para o aço em estudo nas temperaturas de 850ºC e 900ºC, Magnabosco (2001) reporta a presença de nitretos de cromo do tipo Cr_2N somente em 1008 horas de envelhecimento a 850ºC. Segundo o autor, o retardamento na precipitação destes nitretos pode ter ocorrido devido à adições de vanádio em seu material de estudo, que por ser um elemento substitucional poderia retardar a formação de nitretos.

Embora na revisão bibliográfica desta dissertação seja apontada a possibilidade da alta solubilidade de nitrogênio na austenita (Figura 2.13), já para o início do envelhecimento à 850ºC e 900ºC pode ter ocorrido a redistribuição dos elementos entre a austenita de reequilíbrio e a austenita original, modificando a solubilidade total do nitrogênio nesta fase. Sendo assim, com a mudança na solubilidade de nitrogênio, o teor deste elemento poderia ser superior ao limite de solubilidade nesta fase, causando supersaturação local e a formação dos nitretos observados.

Partindo para a análise do segundo trecho da Figura 5.2, correspondente ao envelhecimento do material a 850ºC entre 5 minutos a 1 hora (Figura 5.16), observa-se a diminuição na fração de ferrita de 40,6±2,2% para 17,5±2,9%, paralelamente a um aumento de sigma de 0,4±0,11% para 22,1±4,02%. Portanto, considerando-se que a fração de austenita permanece aproximadamente constante neste intervalo (59±2,2% para 60,4±4,95%) a formação de sigma provavelmente ocorreu neste trecho pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, já que não houve o aumento de austenita decorrente da formação de austenita secundária. Analisando-se as micrografias apresentadas nesta figura, observa-se o início da formação de sigma inicialmente nos contornos ferrita/ferrita e ferrita/austenita. Com o aumento no tempo de envelhecimento, nota-se o aumento na fração de sigma a partir da ferrita e consequentemente a nota-se diminuição na fração da última. Percebe-se também, que a morfologia de sigma formada é similar à morfologia “coral”, anteriormente citada nesta dissertação, provavelmente relacionada à precipitação descontínua de sigma.

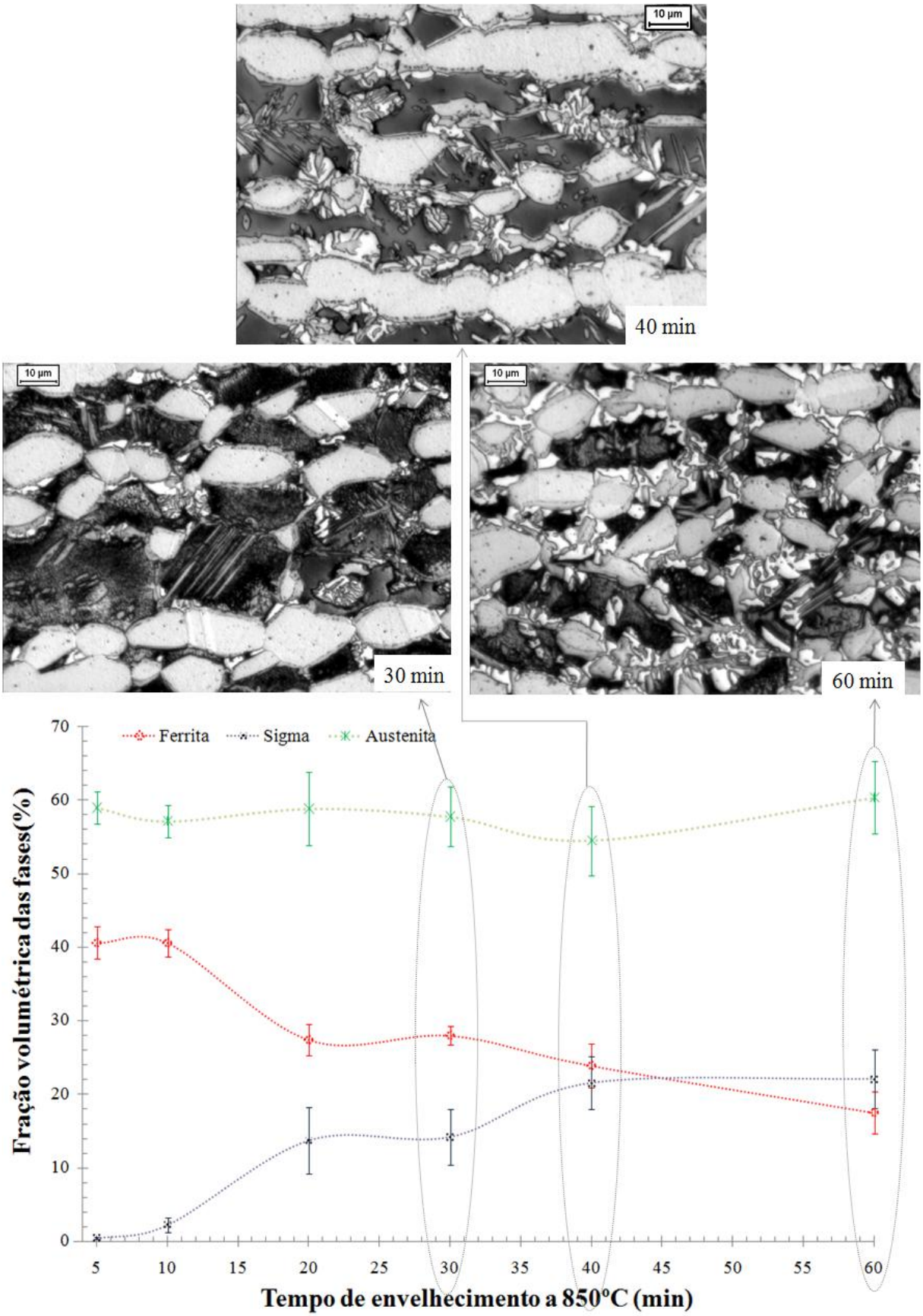


Figura 5.16. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 5 a 60 minutos de envelhecimento a 850ºC.

O segundo trecho da Figura 5.3 correspondente ao intervalo entre 5 e 30 minutos de envelhecimento a 900ºC, é apresentado na Figura 5.17. Nesta observa-se o consumo de ferrita (de 40,5±4% para 32,9±4,3%), e um aumento nas frações de sigma (de 0,15±0,12% para 3,1±1,1%) e austenita de (59,4±4% para 64±4,5%). Neste trecho observa-se que provavelmente a formação de sigma se dá a partir da ferrita, e sendo assim pode ter ocorrido tanto pela nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita gerando ferrita secundária, como pela decomposição eutetóide da ferrita formando sigma e austenita secundária.

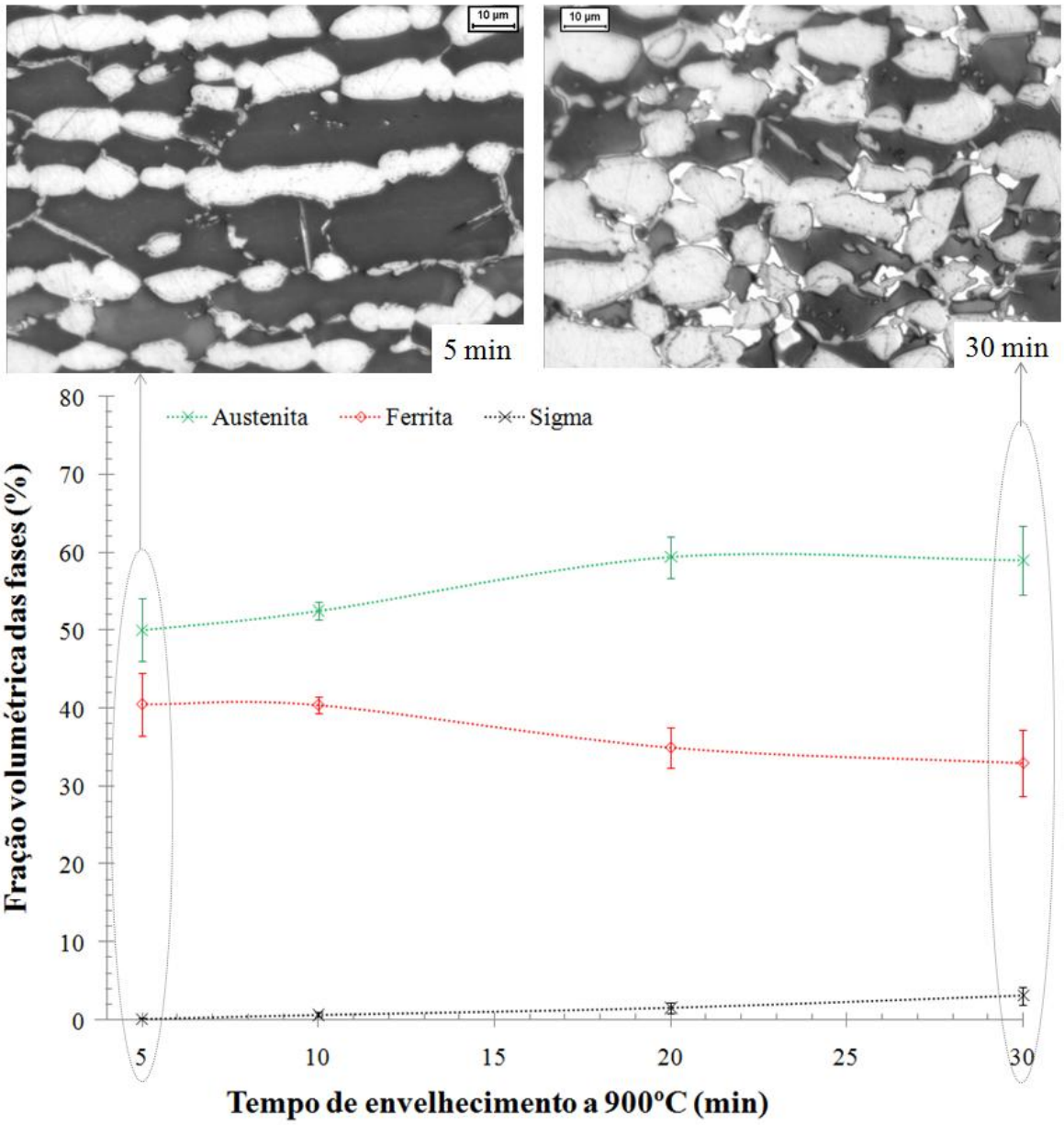


Figura 5.17. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 5 a 30 minutos de envelhecimento a 900ºC.

Entretanto, é interessante notar que o aumento médio na fração de austenita em valores absolutos neste trecho é 0,05 e a diminuição de ferrita é de 0,07, enquanto a formação de sigma é de apenas 0,02. Desta forma, a afirmação de que o mecanismo de formação predominante deste trecho corresponde à decomposição eutetóide da ferrita gerando austenita secundária, tendo como justificativa apenas o aumento na fração de austenita registrada, pode insuficiente. Este aumento de austenita poderia ocorrer também pela desestabilização da ferrita secundária formada pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, que devido ao seu empobrecimento em cromo e seu enriquecimento em níquel, poderia se transformar em austenita secundária. Portanto, a formação de sigma neste trecho, assim como no segundo trecho do envelhecimento a 850ºC, pode ter ocorrido pela formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita. Nota-se também pelas micrografias apresentadas na Figura 5.17 que a formação de sigma, assim como para a temperatura de 850ºC, se dá inicialmente nos contornos ferrita/ferrita e ferrita/austenita com posterior crescimento em direção à ferrita. Porém, diferentemente da temperatura de 850ºC, a morfologia de sigma se apresenta de maneira mais compacta, provavelmente relacionada à menor taxa de nucleação a 900ºC em relação a 850ºC.

Raciocínio semelhante foi utilizado para a análise do trecho 3 das figuras 5.2 e 5.3. Para o terceiro trecho da Figura 5.2, correspondente ao intervalo entre 1 a 2 horas de envelhecimento a 850ºC (Figura 5.18), ocorre um aumento na fração de sigma de 22,1±4,0% para 35,2±2,9%, paralelamente a uma diminuição nas frações de ferrita (de 17,5±2,9% para 13,1±2,8%) e austenita (de 60,4±5,0% para 51,68±3,3). De maneira similar, para a temperatura de 900ºC (Figura 5.19) ocorre um aumento significativo de sigma de 3,1±1,1% para 24,1±3,9%, enquanto que há uma diminuição de 64±4,5% para 49,9±5,1% de austenita e de 32,9±4,3% para 26±3,2% de ferrita. Sendo assim nestes trechos, a formação de sigma pode estar relacionada não só ao consumo de ferrita, mas também ao consumo de austenita. Desta forma poderia ocorrer além da formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, a formação de sigma a partir da austenita resultando também na formação de austenita secundária. Sabendo-se que neste trecho ocorreu a queda na fração volumétrica de austenita, a hipótese de formação de austenita secundária tanto oriunda da desestabilização de ferrita secundária, quanto da decomposição eutetóide da ferrita, se tornam pouco prováveis, já que neste caso ocorreria um aumento na fração volumétrica de austenita. Nota-se nas micrografias apresentadas na Figura 5.19 que a morfologia de sigma evolui de maciça para lamelar neste trecho.

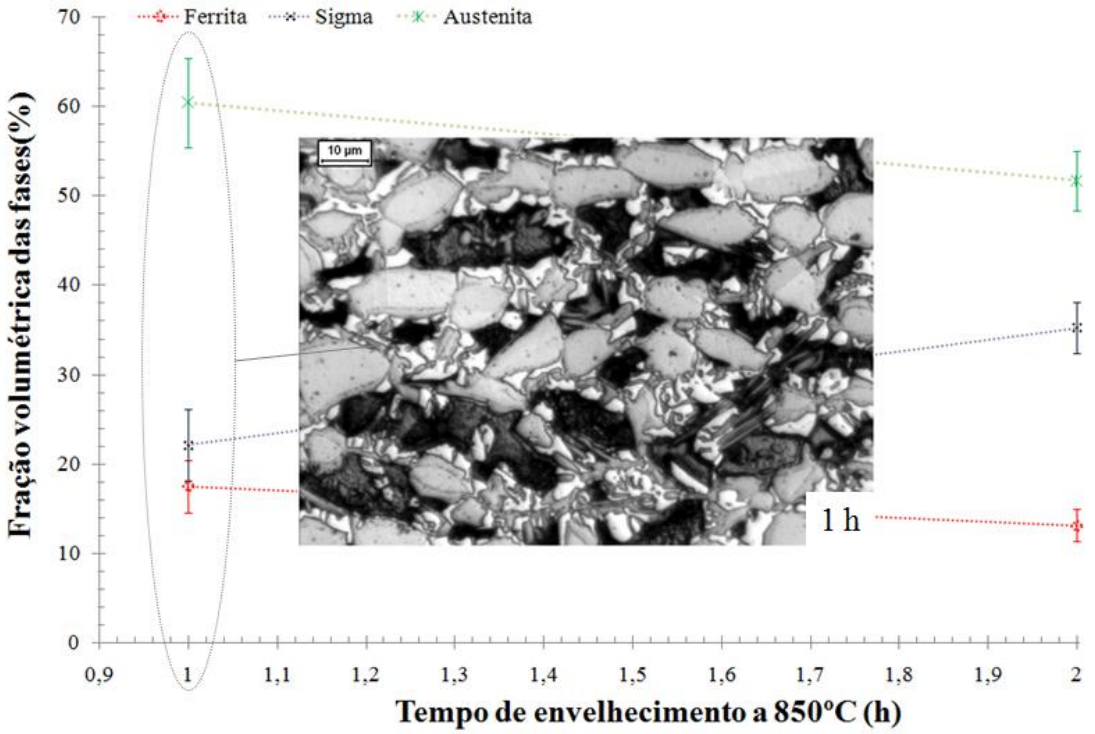


Figura 5.18. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 1 a 2 horas de envelhecimento a 850ºC.

Passando para a análise do trecho 4 das figuras 5.2 e 5.3, nota-se que para a temperatura de 850ºC, correspondente ao intervalo de 2 e 72 horas de envelhecimento isotérmico a 850ºC (Figura 5.20), percebe-se: total consumo de ferrita após 36 horas de envelhecimento; aumento na fração de sigma (de 35,2±2,9% para 43,2±3,5%); e praticamente a manutenção na fração volumétrica de austenita considerando-se os desvios das medidas (51,7±3,4% para 56,8±3,5%). Sendo assim, neste trecho provavelmente ocorreria novamente a formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, formando ferrita secundária até seu total consumo. Neste trecho tanto a desestabilização da ferrita secundária formada pela nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita, quanto a decomposição eutetóide da ferrita, que dariam origem à formação de austenita secundária, novamente são pouco prováveis apesar do pequeno aumento citado, pois levariam a um aumento na fração volumétrica de austenita. Pela análise das micrografias apresentadas nota-se o crescimento nas partículas de sigma formadas neste trecho em relação aos anteriores.

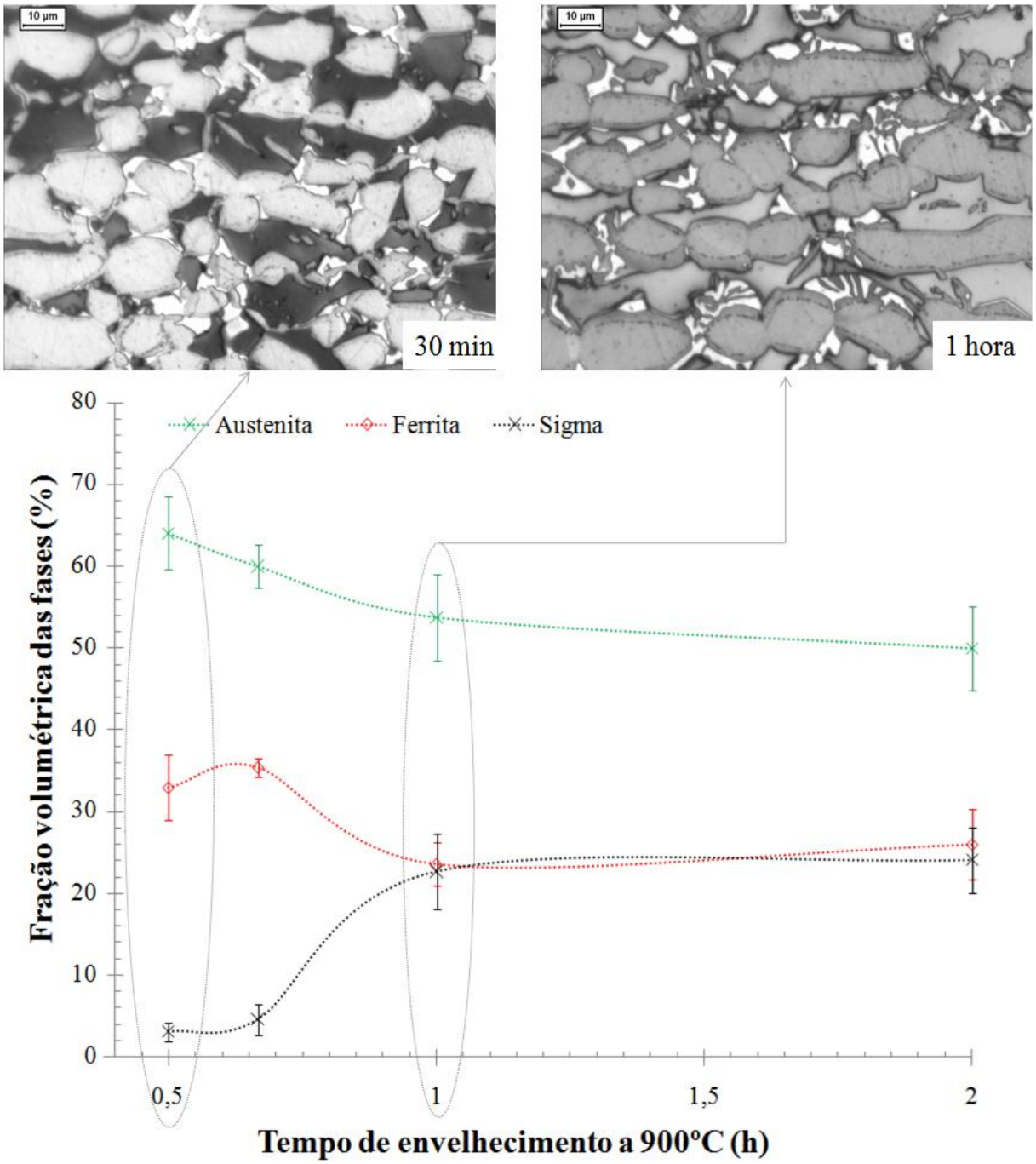


Figura 5.19. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 30 minutos a 2 horas de envelhecimento a 900ºC.

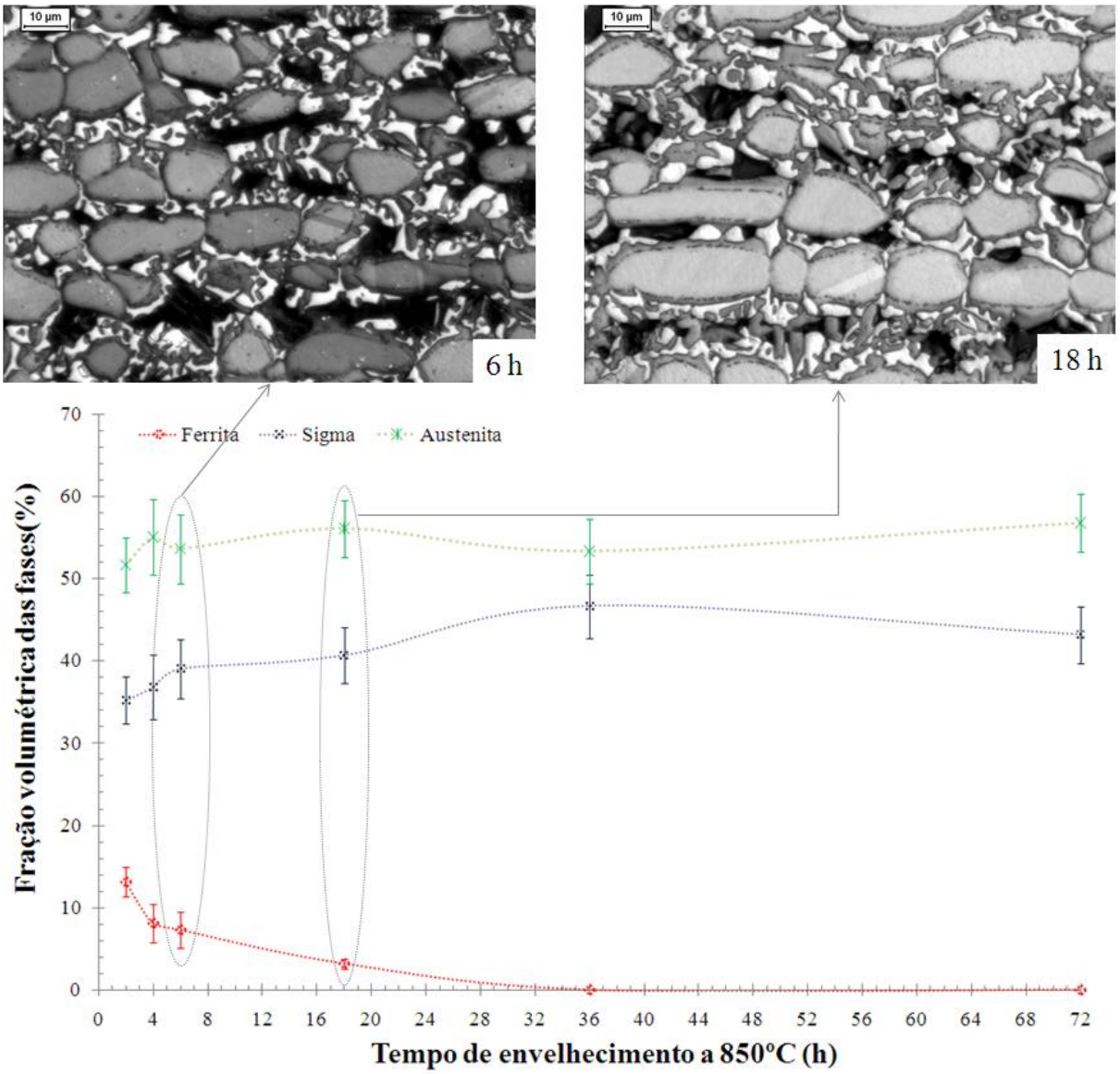


Figura 5.20. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 2 a 72 horas de envelhecimento a 850ºC.

Diferentemente do comportamento verificado a 850ºC, no quarto trecho do envelhecimento a 900ºC referente aos tempos de envelhecimento entre 2 e 18 horas (Figura 5.21), registra-se uma diminuição na fração volumétrica de ferrita de 26±3,2% para 1,9±0,2% e um aumento nas frações de sigma (de 24,1±3,96% para 28,8±2,78) e austenita (49,9±5,1 para 69,4±2,8%). Desta forma, neste trecho ocorreria a formação de sigma a partir da ferrita, podendo ser tanto através da nucleação e crescimento a partir da ferrita, gerando ferrita secundária, quanto pela decomposição eutetóide desta gerando austenita secundária. Entretanto, assim como entre 5 e 30 minutos de envelhecimento a 900ºC (Figura 5.17), neste trecho o aumento do volume de austenita em valores absolutos corresponde à 0,24, enquanto que o aumento no volume de sigma corresponde à 0,05 e a diminuição no volume de ferrita corresponde à 0,19. Portanto neste trecho não se pode afirmar que o aumento de austenita

registrado corresponde somente à formação de austenita secundária oriunda da decomposição eutetóide da ferrita, mas também pela possível formação desta a partir da desestabilização da ferrita secundária, formada pela nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita. Isto indica que a formação de sigma pode ter ocorrido pelo mesmo mecanismo citado para o quarto trecho da temperatura de 850ºC. Nota-se também para este trecho o crescimento nas partículas de sigma formadas em relação às micrografias apresentadas na Figura 5.19.

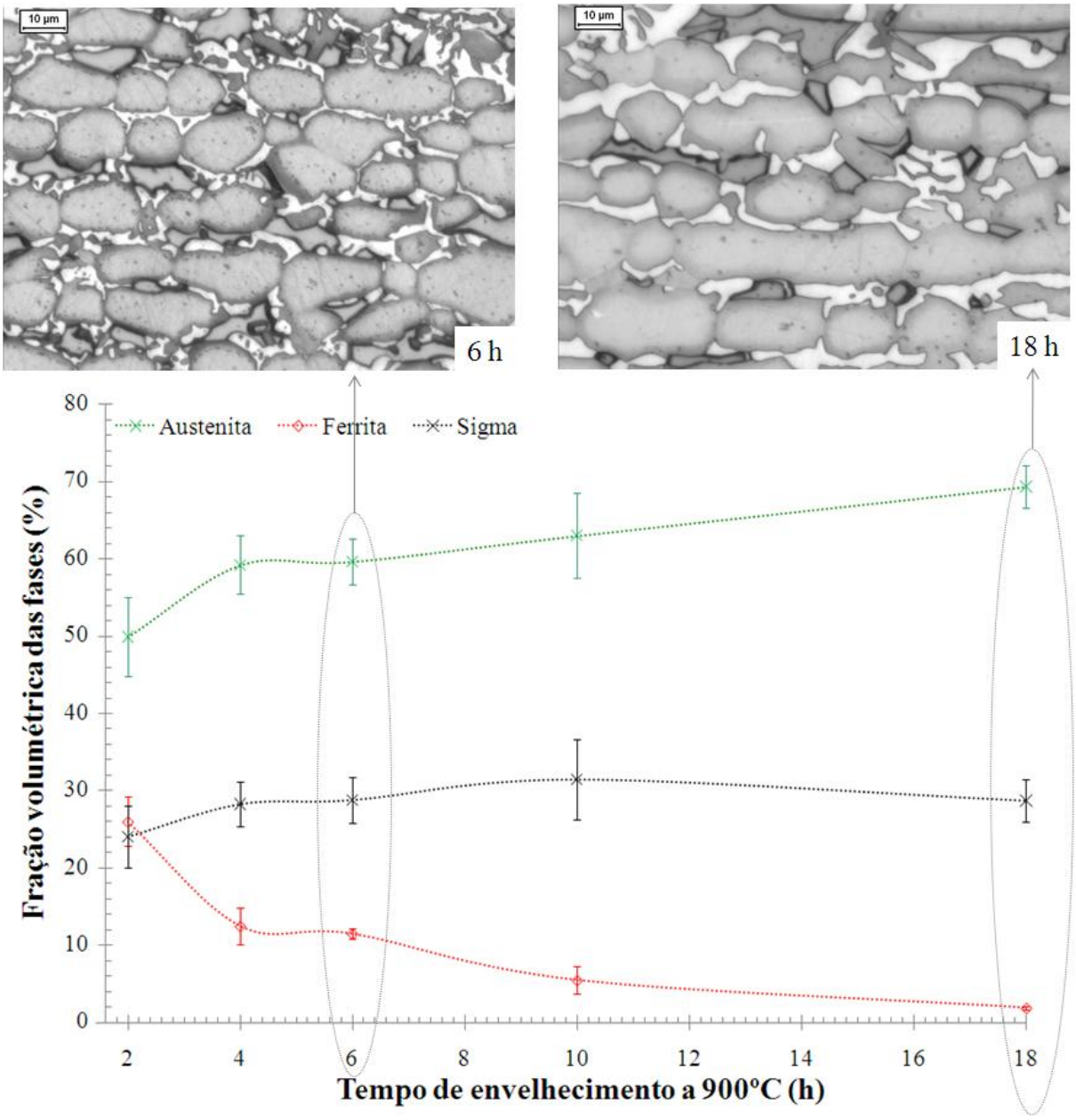


Figura 5.21. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 2 a 18 horas de envelhecimento a 900ºC.

No trecho 5 da figura 5.2, relacionado ao intervalo entre 72 a 144 horas de envelhecimento isotérmico a 850ºC (Figura 5.22), percebe-se que mesmo na ausência de ferrita, há um aumento na fração volumétrica de sigma de 43,2±3,5% para 51,56±4,2% e uma diminuição na fração volumétrica de austenita de 56,8±3,5 para 48,4±4,2%. Estes dados indicam o crescimento de sigma a partir austenita quando da ausência de ferrita, reforçando as afirmações de Maehara et al. (1984) e Magnabosco e Alonso-Falleiros (2003 a,b). O mesmo comportamento foi notado no quinto trecho do envelhecimento a 900ºC (Figura 5.23) onde percebe-se que a fração ferrita varia apenas entre 1,9±0,2% e 0,34±0,07%, porém ocorre aumento fração volumétrica de sigma de 28,8±2,8% para 33,5±3,4% e uma diminuição na fração volumétrica de austenita de 69,4±2,8% para 66,2±3,4%. Desta forma, ocorreria a formação de sigma a partir da austenita.

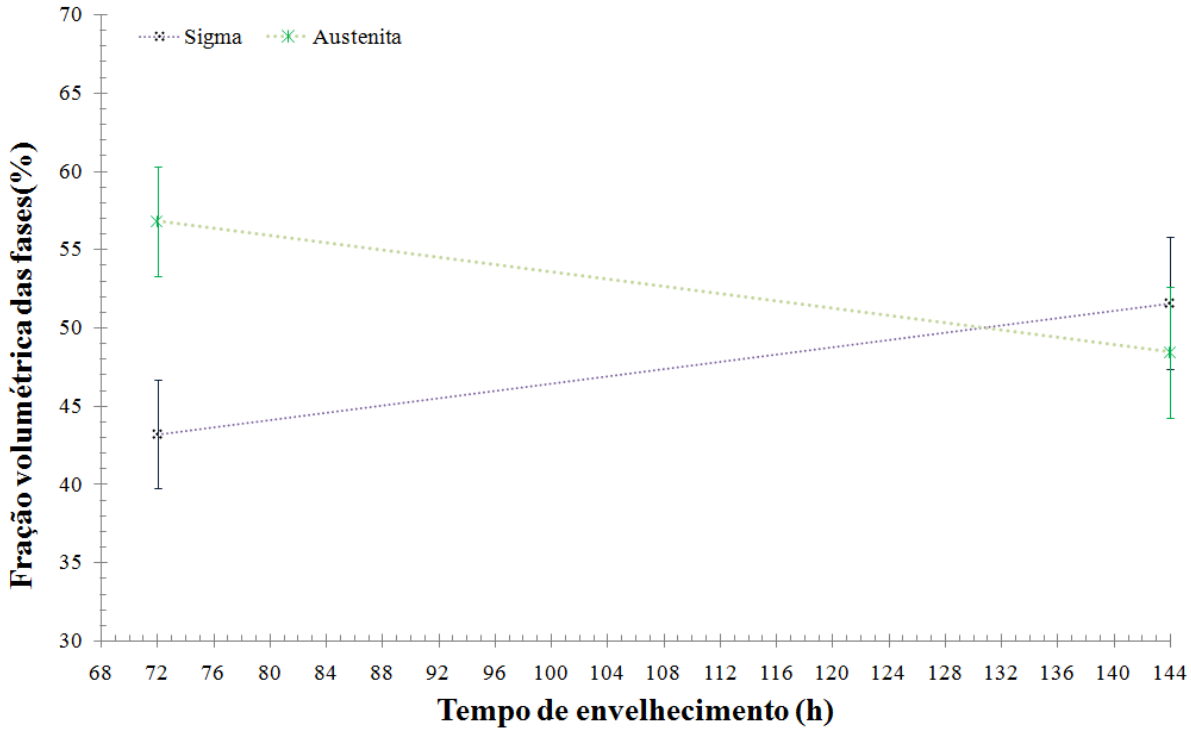


Figura 5.22. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 72 a 144 horas de envelhecimento a 850ºC.

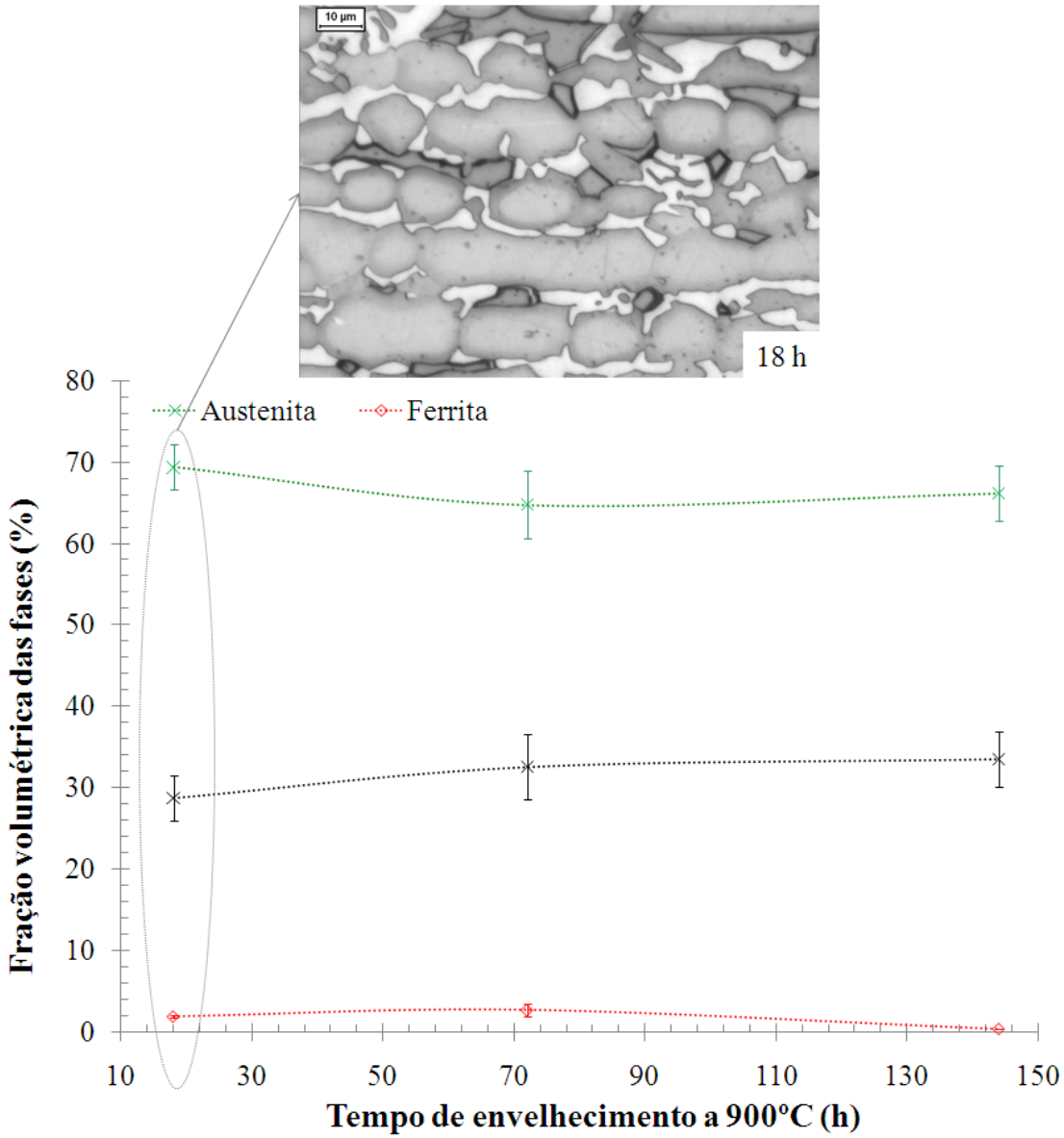


Figura 5.23. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 18 a 144 horas de envelhecimento a 900ºC.

Analisando-se os últimos estágios dos tratamentos de envelhecimento a 850ºC e 900ºC compreendidos entre 144 a 360 horas de envelhecimento (Figuras 5.24 e 5.25) percebe-se que as frações volumétricas de sigma e austenita permanecem praticamente constantes, indicando a estabilização na fração volumétrica destas fases. Considerando-se novamente as porcentagens de ferrita e austenita correspondentes à amostra de 360 horas de envelhecimento indicadas como sigma e austenita experimental como as de equilíbrio (Figura 5.1), nota-se que existem diferenças significativas entre as frações simuladas e as experimentais. Isto indica novamente que a definição das fases na base de dados TCFE6 do software ThermoCalc® ainda necessita de ajustes. Além disso, notam-se nas micrografias apresentadas nas figuras

5.24 e 5.25 a presença de apenas sigma e austenita nas amostras, sendo que esta austenita remanescente será denominada austenita final (γ_{final}).

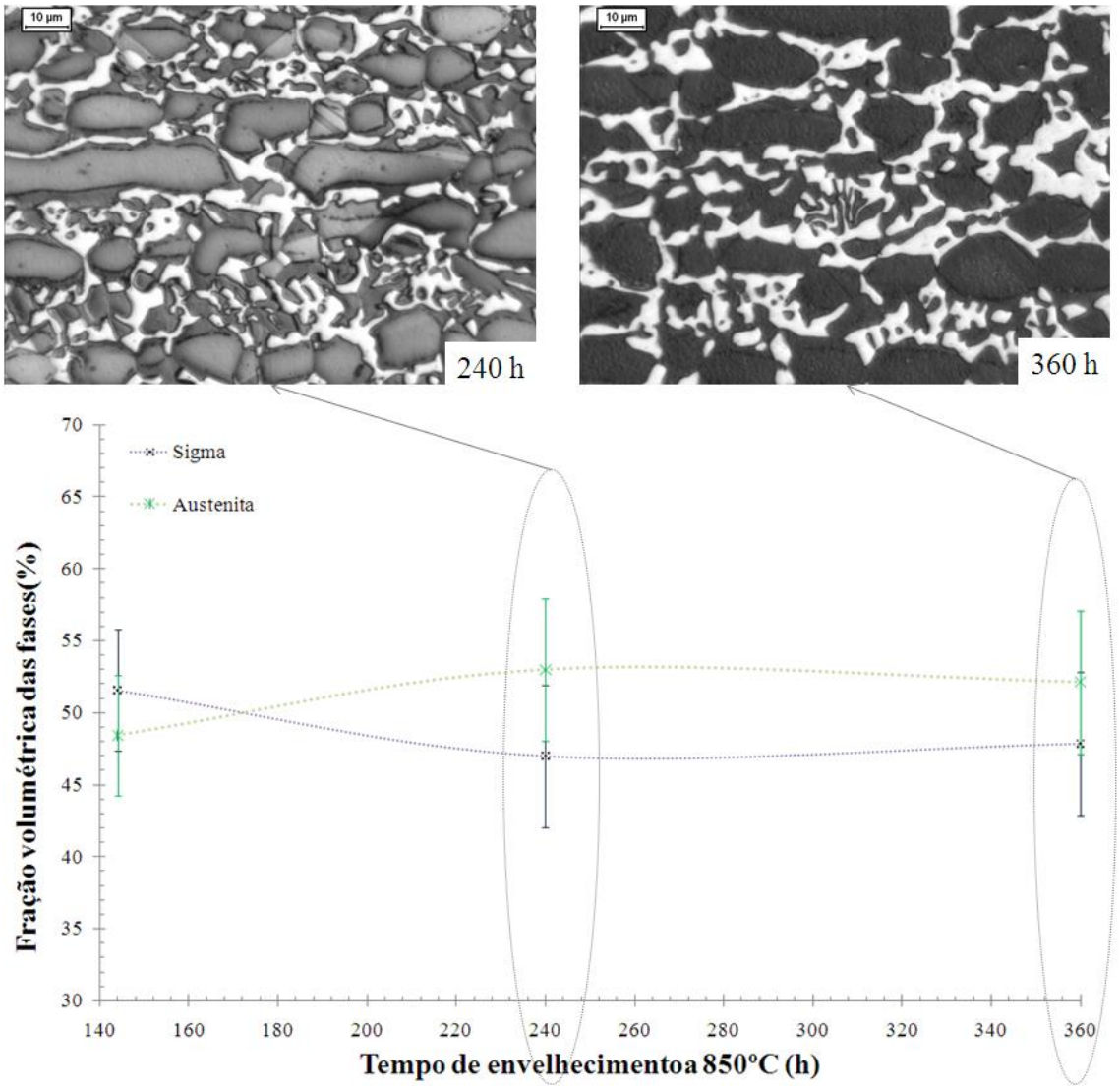


Figura 5.24. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 144 a 360 horas de envelhecimento a 850ºC.

Um resumo com as possíveis transformações ocorridas no envelhecimento das duas temperaturas segue apresentado na Tabela 5. Além disso, na Tabela 6 são apresentadas as prováveis fases deletérias à resistência a corrosão formadas, pelo empobrecimento em cromo e molibdênio decorrente da formação de sigma no material. Em face das análises dos mecanismos de formação previamente apresentados, pode-se concluir portanto que:

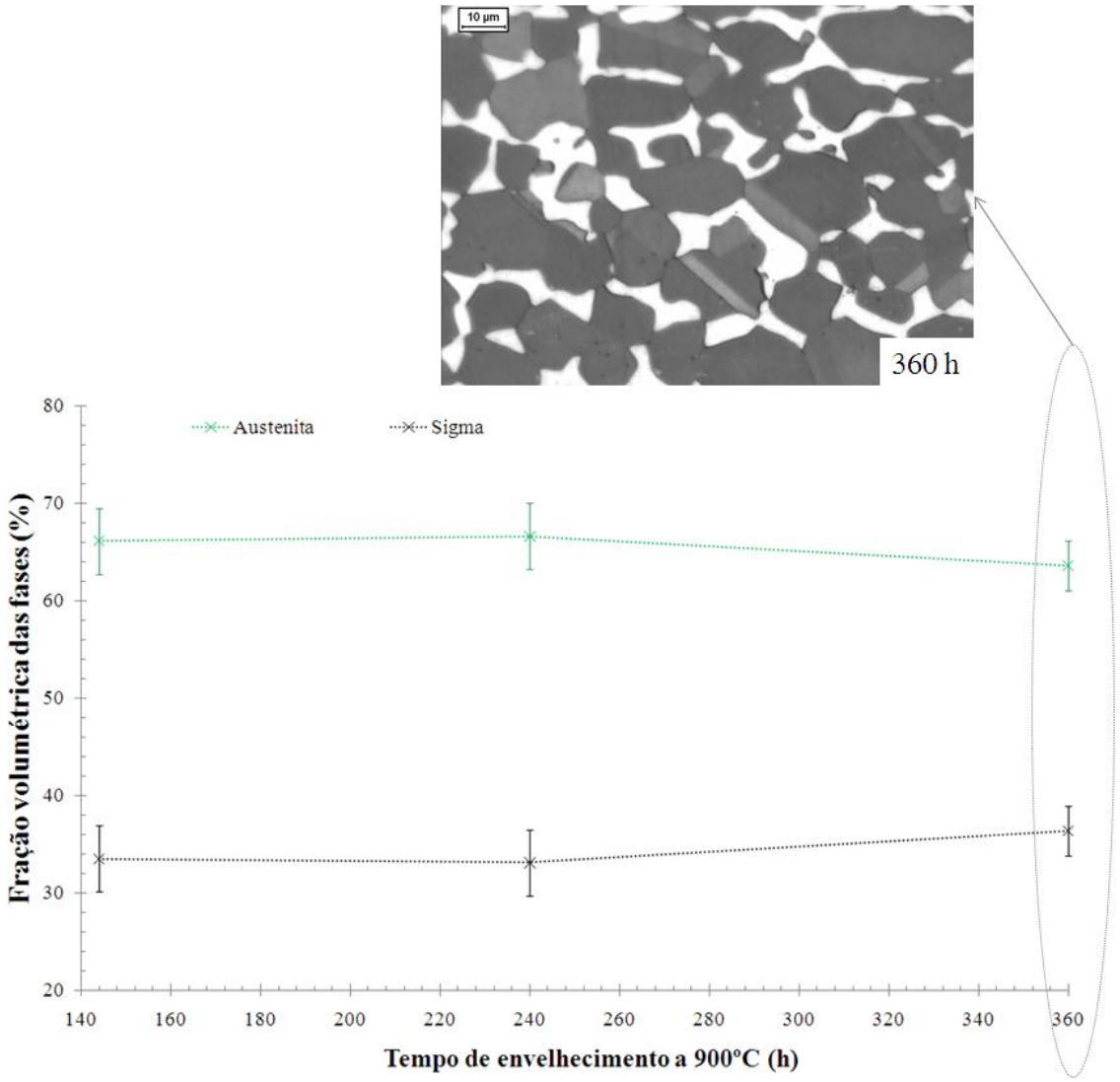


Figura 5.25. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento de 140 a 360 horas de envelhecimento a 900ºC.

1. As transformações de fase iniciam-se com o reequilíbrio das fases ferrita e austenita após a solubilização do material;
2. O principal mecanismo de formação de sigma para as temperaturas estudadas corresponde à formação pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, gerando também ferrita secundária;
3. Em alguns trechos, nota-se o aumento na fração de austenita podendo este ocorrer pela desestabilização da ferrita secundária oriunda da nucleação e crescimento de sigma, ou pela decomposição eutetóide da ferrita, ambos gerando austenita secundária. Porém a ocorrência da última não se apresenta tão evidente;
4. Para alguns trechos, principalmente na ausência de ferrita, registra-se ainda o crescimento de sigma a partir da austenita.

Tabela 5. Possíveis transformações de fase associadas ao envelhecimento a 850ºC e 900ºC. α, ferrita original; γ, austenita original; σ, sigma; α_2, ferrita secundária; γ_2, austenita secundária; γ_r austenita de reequilíbrio.

850ºC		**900ºC**	
Trecho	**Transformação**	**Trecho**	**Transformação**
Até 5 minutos	Reequilíbrio α/γ Formação de γ_r	Até 5 minutos	Reequilíbrio α/γ Formação de γ_r
5 minutos a 1 hora	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$	5 a 30 minutos	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ $\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$ (?) $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$(?)
1 a 2 horas	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ $\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$	30 minutos a 2 horas	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ $\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$
2 a 72 horas	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$	2 a 18 horas	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ $\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$(?) $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$(?)
72 a 144 horas	$\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$	18 a 144 horas	$\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$
144 a 360 horas	Estabilização de σ	144 a 360 horas	Estabilização de σ

Tabela 6. Possíveis fases deletérias à resistência à corrosão por pite associadas ao envelhecimento a 850ºC e 900ºC. γ_r austenita de reequilíbrio; α_2, ferrita secundária; γ_2, austenita secundária; γ_{final}, austenita final.

850ºC		**900ºC**	
Trecho	**Fase deletéria**	**Trecho**	**Fase deletéria**
Até 5 minutos	γ_r	Até 5 minutos	γ_r
5 minutos a 1 hora	α_2	5 a 30 minutos	α_2 γ_2
1 a 2 horas	α_2 γ_2	30 minutos a 2 horas	α_2 γ_2
2 a 72 horas	α_2	2 a 18 horas	α_2 γ_2
72 a 144 horas	γ_2	18 a 144 horas	γ_2
144 a 360 horas	γ_{final}	144 a 360 horas	γ_{final}

5.2 Cinética de formação de fase sigma

A partir dos dados de fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento, e da equação de J-M-A apresentada previamente na equação (5), são determinados a constante k e o expoente de J-M-A (n) para as duas temperaturas estudadas até o momento. A equação (5) linearizada é apresentada na equação (14).

$$ln[-ln(1-f)] = n[ln(t)] + ln(k) \qquad (14)$$

Desta forma, fazendo-se gráficos de $ln[-ln(1-f)]$ em função de $ln(t)$ para cada temperatura podem ser determinados os valores de k e n para as temperaturas estudadas, sendo estes apresentados nas figuras 5.26 e 5.27 e na Tabela 7. Para a elaboração dos gráficos de J-M-A, no tempo de envelhecimento a partir do qual se registra ausência de ferrita foi determinada a máxima fração de sigma transformada ($f = 1$), o que está de acordo com os dados experimentais, já que pelas figuras 5.2 e 5.3 quando a fração de ferrita é nula, a fração de sigma tende à estabilização.

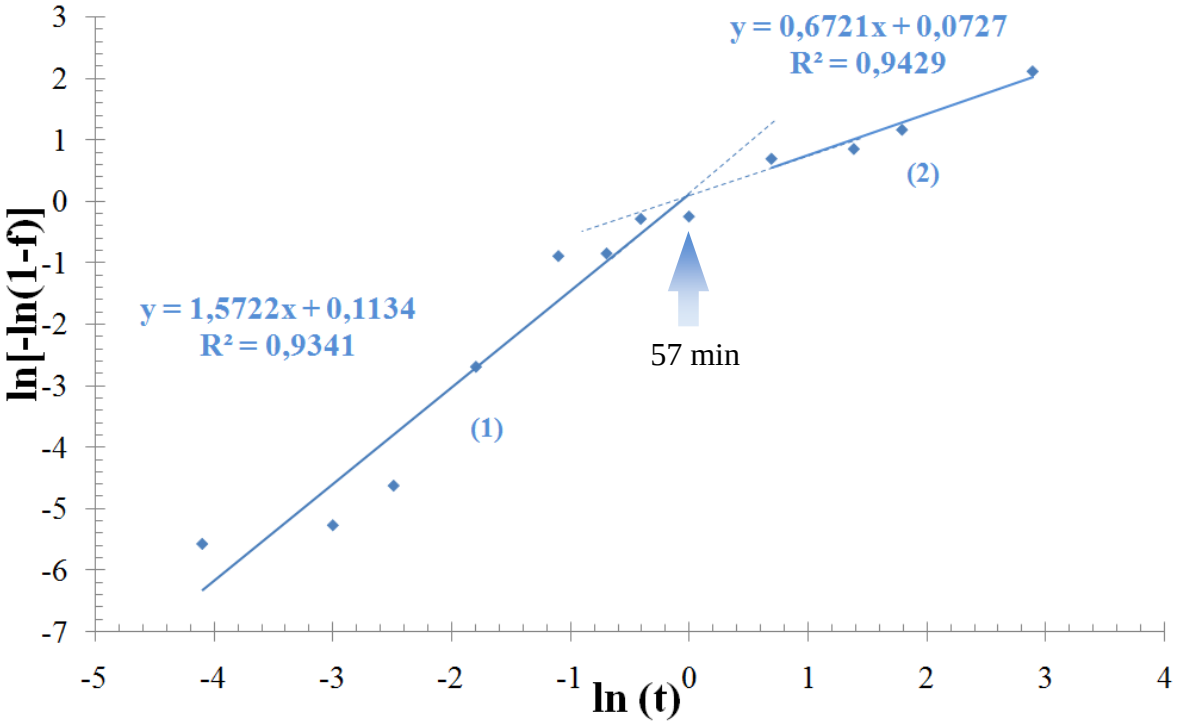


Figura 5.26. Gráfico de J-M-A da formação de fase sigma para a temperatura de 850ºC: (1) Trecho correspondente aos tempos de envelhecimento entre 1 minuto e 1 hora; (2) Trecho correspondente aos tempos de envelhecimento entre 2 a 18 horas.

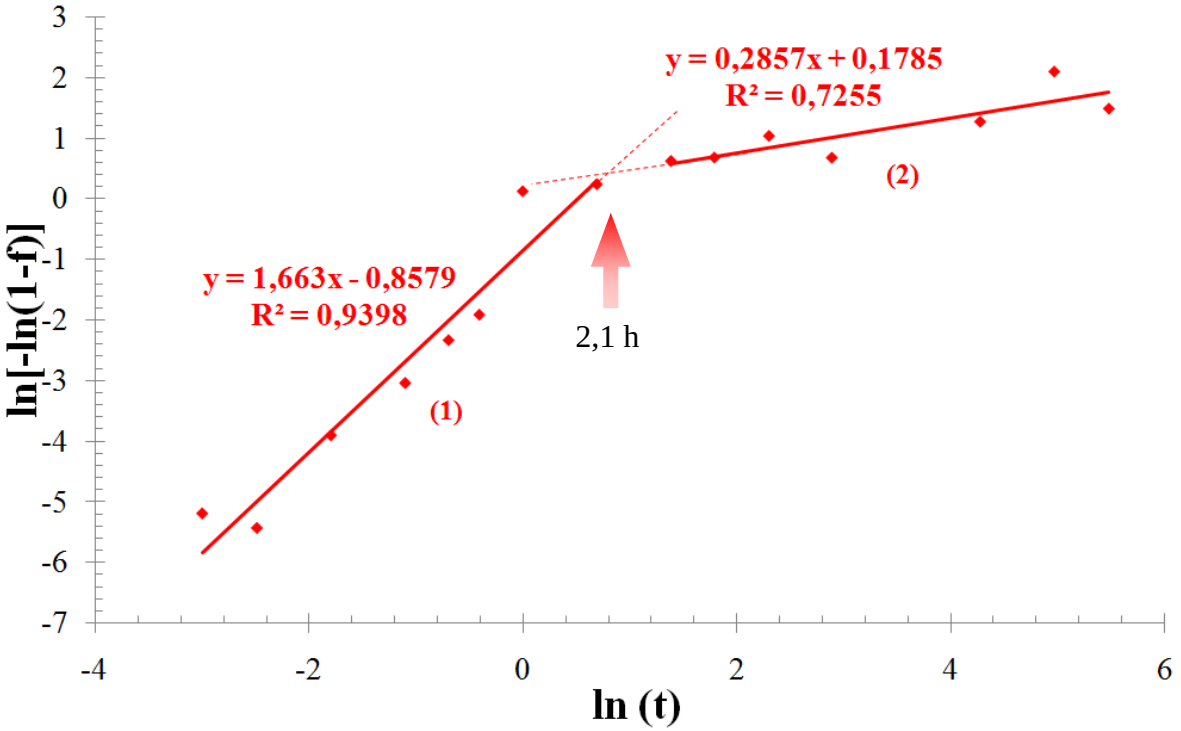


Figura 5.27. Gráfico de J-M-A da formação de fase sigma para a temperatura de 900ºC: (1) Trecho correspondente aos tempos de envelhecimento entre 3 minutos e 2 horas; (2) Trecho correspondente aos tempos de envelhecimento entre 4 a 240 horas.

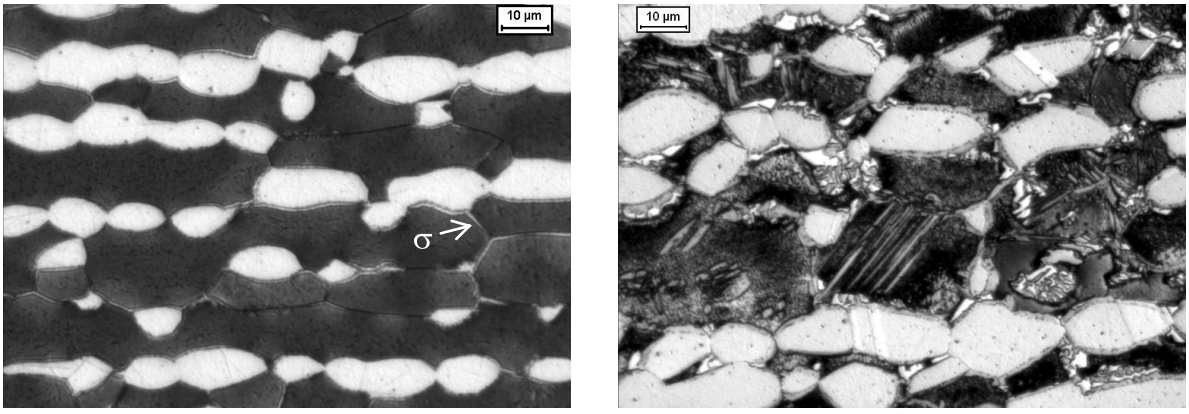
Tabela 7. Valores dos expoentes (n) e da constante (k) de J-M-A determinados para as temperaturas de 850 ºC e 900ºC

Temperatura	n		k	
Trecho	1	2	1	2
850ºC	1,57	0,67	1,12	1,08
900ºC	1,67	0,29	0,42	1,19

A não linearidade dos gráficos apresentados sugere que haja uma mudança no mecanismo principal de formação de sigma com o aumento do tempo de envelhecimento, e consequentemente, com o aumento da fração volumétrica de fase sigma. Percebe-se que os valores dos coeficientes de Avrami para as duas temperaturas são distintos para os dois trechos. Relacionando-se os valores dos coeficientes de Avrami apresentados na Tabela 7 e os valores relatados na Tabela 2, pode-se estimar os mecanismos de nucleação e crescimento da fase sigma.

No primeiro trecho (1) do gráfico da Figura 5.26, referente à temperatura de 850°C (1 minuto a 1 hora de envelhecimento), o valor do coeficiente de Avrami (1,57) se comparado aos valores da Tabela 2 poderia se relacionar: à nucleação em contorno de grão (1,0) ou nucleação em ponto triplo (2,0), se o processo for relacionado à precipitação descontínua; e ao

crescimento a partir de pequenas dimensões com diminuição na taxa de nucleação (1,5 a 2,5), se o processo for controlado por difusão. Relacionando-se então esta informação com a análise dos mecanismos de formação realizada no tópico anterior, nota-se que para este trecho ocorreria, após o reequilíbrio entre ferrita e austenita (até 5 minutos de envelhecimento a 850ºC), a formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita de 5 minutos a 1 hora de envelhecimento. Além disso, como neste trecho nota-se a formação de sigma preferencialmente nos contornos ferrita/ferrita ou nas interfaces ferrita/austenita (Figura 5.28), a consideração da ocorrência de nucleação após a saturação parece válida. Porém não se pode descartar a possibilidade do início do crescimento das partículas de sigma já no primeiro trecho, como indica a análise de cinética de formação citada anteriormente.



(a) (b)

Figura 5.28. Formação de fase sigma preferencialmente nos contornos ferrita/ferrita ou nas interfaces ferrita/austenita. Amostra envelhecida a 850ºC por: (a) 1 minuto; (b) 30 minutos. Ataque: Behara Modificado.

No trecho (2) do mesmo gráfico (correspondente aos tempos de envelhecimento entre 2 a 18 horas) tem-se o valor do expoente de Avrami de 0,67. Comparando-se este valor aos relatados na Tabela 2 e admitindo-se que este pode ser considerado próximo à unidade, neste trecho possivelmente ocorreria o crescimento de partículas de sigma com volume inicial apreciável; se considerado próximo a 0,5, ocorreria o espessamento das partículas de sigma formadas; as duas hipóteses podem ser percebidas na Figura 5.29 onde se observa o crescimento de sigma. Esta afirmação estaria de acordo com a análise dos mecanismos de formação de sigma descrita no item anterior, que indica que a partir de 2 horas de envelhecimento poderia ocorrer o crescimento de sigma a partir da austenita entre 1 e 2 horas de envelhecimento, e a formação pela nucleação e crescimento a partir da ferrita até de 2 a 72 horas com posterior crescimento a partir da austenita, ambos controlados por difusão. Além disso, com o aumento do tempo de envelhecimento nota-se que o valor da constante de Avrami (k) do primeiro para o segundo trecho é praticamente constante (1,12 para 1,08).

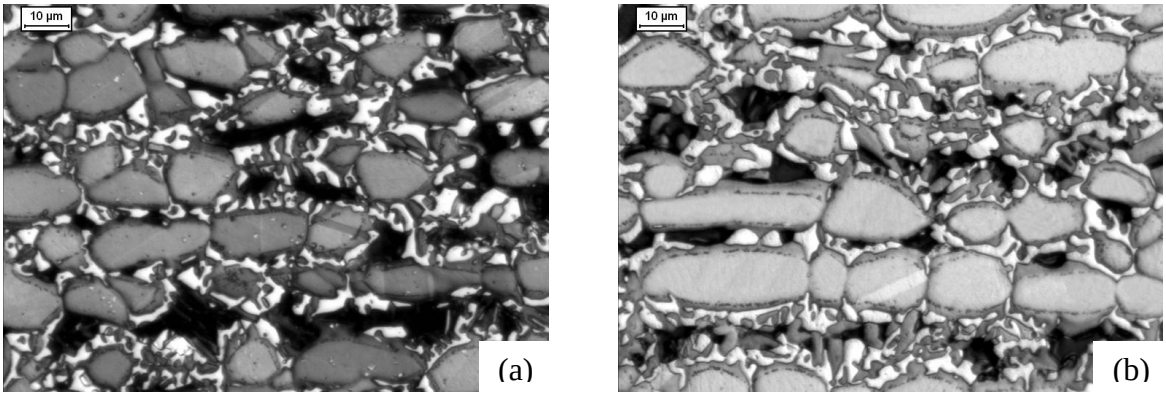


Figura 5.29. Espessamento nas partículas de sigma (branca) em relação ao início do envelhecimento. Amostra envelhecida a 850ºC por : (a) 6 horas (b) 18 horas. Ataque: Behara Modificado.

Já no primeiro trecho (1) da Figura 5.27 correspondente à temperatura de 900°C, entre 3 minutos e 2 horas de envelhecimento, o valor do expoente de Avrami (1,67) é próximo ao valor encontrado para o primeiro trecho da temperatura de 850ºC. De acordo com Tabela 2, tem-se para o primeiro trecho novamente: a nucleação de sigma em pontos triplos após a saturação (n=2,0); ou o crescimento a partir de pequenas dimensões (n=1,5 a 2,5) sendo este controlado por difusão. A análise dos mecanismos de formação de sigma indica que neste trecho poderia ocorrer de 5 a 30 minutos a formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, e na sequência a formação de sigma no trecho entre 30 minutos e 2 horas de envelhecimento ocorreria partir da ferrita e austenita. Observando-se as micrografias apresentadas na Figura 5.30 percebe-se que o início da formação de fase sigma se dá novamente nos contornos ferrita/ferrita ou nas interfaces/ferrita austenita, o que indica que a consideração de nucleação para o primeiro trecho pode ser considerada válida. Porém da mesma forma que para o envelhecimento a 850ºC, não se pode descartar a ocorrência do crescimento de sigma já para este trecho.

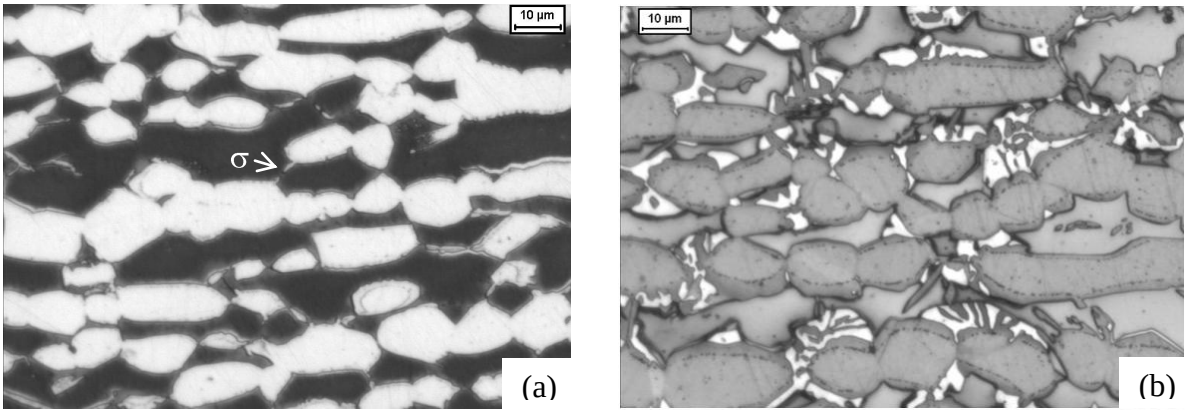


Figura 5.30. Formação de fase sigma preferencialmente nos contornos ferrita/ferrita ou nas interfaces ferrita/austenita. Amostra envelhecida a 900ºC por: (a) 3 minutos; (b) 1 hora. Ataque: Behara Modificado.

No trecho (2) da Figura 5.27 correspondente às amostras envelhecidas entre 4 e 240 horas, o valor do expoente de Avrami corresponde a 0,29. Este valor (se considerando aproximadamente igual à 0,5) relaciona-se ao espessamento de placas grandes. Conforme a análise apresentada na Tabela 5, que indica no trecho estudado o crescimento de sigma a partir da ferrita de 2 a 18 horas de envelhecimento, e entre 18 a 144 horas o crescimento de sigma a partir da austenita com posterior estabilização nas frações volumétricas das fases, e da análise da Figura 5.31 onde realmente se observa o espessamento nas lamelas de sigma formadas, a consideração do espessamento de sigma para este trecho novamente pode ser válida.

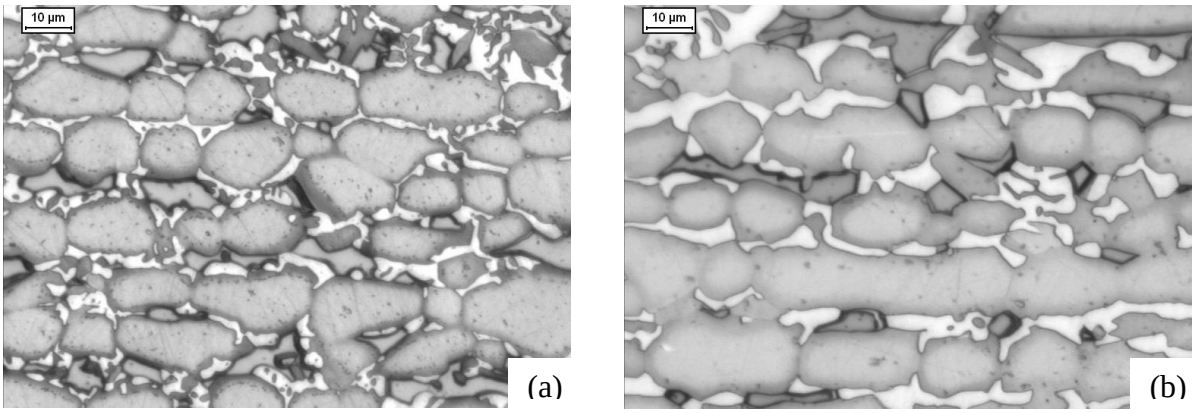


Figura 5.31. Formação de fase sigma preferencialmente nos contornos ferrita/ferrita ou nas interfaces ferrita/austenita. Amostra envelhecida a 900ºC por: (a) 6 horas; (b) 18 horas. Ataque: Behara Modificado.

Portanto, para os primeiros estágios do envelhecimento (primeira inclinação) poderia ocorrer a formação de sigma tanto por mecanismos controlados por interface, quanto por difusão. Sabendo-se que a partir dos tempos de envelhecimento onde se inicia a segunda inclinação (aproximadamente 1 hora para o envelhecimento a 850ºC e 2 horas para o envelhecimento a 900ºC), a fração de ferrita é muito baixa se comparada à quantidade disponível no início do envelhecimento, o crescimento de sigma nos segundos trechos ocorreria preferencialmente por um processo difusivo da austenita para a fase sigma, como indicam os mecanismos estudados.

Nota-se na Figura 5.27, que foi encontrado um baixo coeficiente de correlação entre os pontos experimentais e a equação da reta ajustada para o trecho da segunda inclinação da temperatura de 900ºC. Isto indica que para este trecho pode ter havido uma mudança no mecanismo de formação de sigma, reforçando os resultados encontrados por Magnabosco (2009).

De posse dos valores de n e k para cada trecho das duas temperaturas estudadas, pode-se relacionar a curva experimental à calculada a partir da equação (15), onde a porcentagem de sigma de equilíbrio ($\%\sigma_{eq}$) foi determinada no tempo de envelhecimento a partir do qual se registra a ausência de ferrita. Estes gráficos seguem apresentados nas figuras 5.32 e 5.33.

$$\%\sigma = \%\sigma_{eq}.\left[1 - e^{-kt^n}\right] \qquad (15)$$

Nestes percebe-se que a utilização das equações dos primeiros trechos para a estimativa da fração volumétrica de sigma é satisfatória devido aos bons coeficientes de correlação para ambas as temperaturas. Entretanto, para o segundo trecho a correlação entre os pontos experimentais e as curvas obtidas através da equação (15) não se mostraram satisfatórios se comparados aos valores dos coeficientes obtidos para o primeiro trecho, indicando que para estes trechos a cinética de Avrami pode não ser válida.

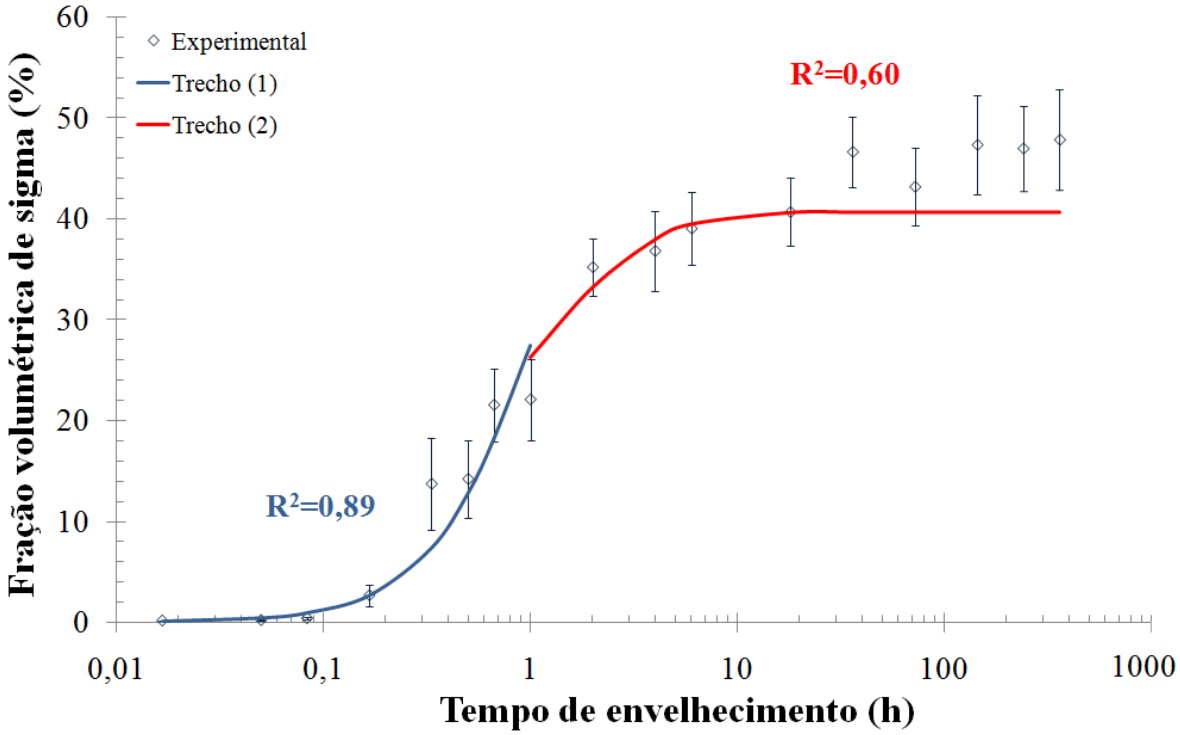


Figura 5.32. Fração volumétrica de sigma experimental e calculada em função do tempo de envelhecimento a 850ºC.

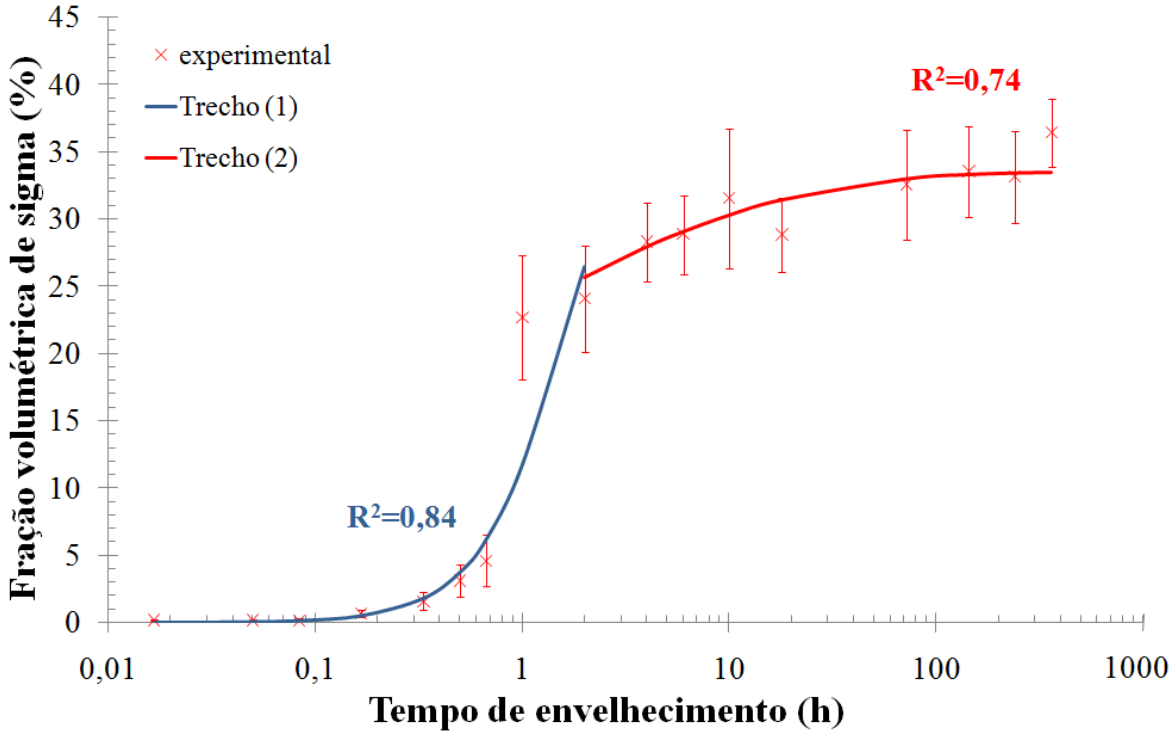


Figura 5.33. Fração volumétrica de sigma experimental e calculada em função do tempo de envelhecimento a 900ºC.

É possível que a partir de 1 hora de envelhecimento a 850ºC e 2 horas de envelhecimento a 900ºC, o crescimento de sigma se dê pela redistribuição de cromo para as regiões empobrecidas neste elemento (ferrita secundária e austenita secundária). Para estes trechos o estudo da formação de sigma pelo equacionamento através da equação de J-M-A pode não ser tão eficiente se comparado ao início do envelhecimento, já que o crescimento de sigma seria controlado pela difusão de cromo para as áreas empobrecidas. Como a simples presença de sigma já no início do envelhecimento mostra-se bastante deletéria à tenacidade do material e à resistência à corrosão, como será discutido a seguir, a descrição da cinética de formação de sigma para o primeiro trecho de maneira satisfatória, como nos resultados apresentados nesta dissertação, é de grande relevância.

Assim como nesta dissertação, Gill et al. (1992; 1995), Costa, Le Caër, Campos (2001) e Palmer, Elmer e Specht (2007) também registraram duas inclinações nos gráficos de Avrami.

Gill et al. (1992) trabalhando com metal de solda do aço 316 de composição 18,5%Cr-12,2%Ni-2%Mo-0,06%N-0,55%Si-1,28%Mn-0,062%C envelhecido por 600ºC a 750ºC, encontraram dois trechos no gráfico de J-M-A. Para a temperatura de 750ºC foi encontrado para o primeiro trecho o valor do expoente de Avrami de 0,89 para o primeiro trecho e 0,38 para o segundo. Segundo o autor, esta mudança de inclinação do gráfico pode estar

relacionada à uma mudança no mecanismo de transformação de ferrita, o que está de acordo com as observações feitas nesta dissertação.

Costa, Caër e Campos (2001), estudando uma liga $Fe_{55}Cr_{44,5}$ trabalhada mecanicamente e envelhecida a 700ºC encontraram no gráfico de J-M-A, duas inclinações com os expoentes de Avrami equivalentes a 1,74 para o primeiro trecho e 0,22 para o segundo trecho, porém este afirma que não se sabe se o segundo trecho pode ser analisando pelo modelo de J-M-A, o que mais uma vez corrobora as conclusões desta dissertação.

Já Elmer, Palmer e Specht (2007) utilizando difração de raios X com radiação síncroton para o estudo de um aço 2205, também reportam dupla inclinação no gráfico de J-M-A. Os valores dos expoentes de J-M-A encontrados neste trabalho para a temperatura de envelhecimento isotérmico a 850ºC foram 7,0 para o primeiro trecho e 0,73 para o segundo trecho. Entretanto, o valor do expoente de Avrami correspondente à 7 diverge dos demais resultados reportados anteriormente, bem como dos resultados obtidos nesta dissertação. Isto pode ter ocorrido pois em seu estudo os autores fixaram o tempo limite da primeira inclinação até o tempo de envelhecimento no qual a fração de sigma registrada correspondia à 5%, ou seja, nos estágios iniciais de formação onde a nucleação é o fenômeno mais significativo.

Pelas curvas calculadas da fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento para as temperaturas de 850ºC e 900ºC obtidas a partir da equação (15) foi elaborado o gráfico da Figura 5.34. Neste são apresentadas também curvas de fração de sigma em função do tempo de envelhecimento obtidas utilizando-se a fração de sigma de equilíbrio simulada pelo software Thermocalc®. As curvas com linha cheia correspondem às curvas calculadas considerando-se a porcentagem de sigma de equilíbrio como a fração de sigma obtida quando da ausência de ferrita, e as curvas com linha tracejada foram obtidas a partir da porcentagem de sigma de equilíbrio fornecidas pelo software Thermocalc® 5, e com a base de dados TCFE6, para as temperaturas de 850ºC e 900ºC. Nesta figura nota-se primeiramente que o tempo necessário para a formação de uma mesma porcentagem volumétrica de sigma é menor na temperatura de envelhecimento de 850ºC em relação à 900º C. Este comportamento está relacionado à maior cinética de precipitação de fase sigma a 850ºC no aço UNS S31803 relatado pelo trabalho de Magnabosco (2005) e Magnabosco (2009). Além disso, percebe-se que a 900ºC a estabilização da fração volumétrica de sigma ocorre num menor tempo (72 horas) em relação à temperatura de 850ºC (144 horas), o que provavelmente está relacionado à maior facilidade de difusão à esta temperatura, já que para alguns trechos há a possibilidade do processo ser controlado por difusão conforme discutido anteriormente. Novamente, observam-se divergências entre os resultados calculados com os dados experimentais e os

simulados com o auxílio do software Thermocalc®, o que indica que novamente a base de dados TCFE6 utilizada nesta simulação necessita ajustes.

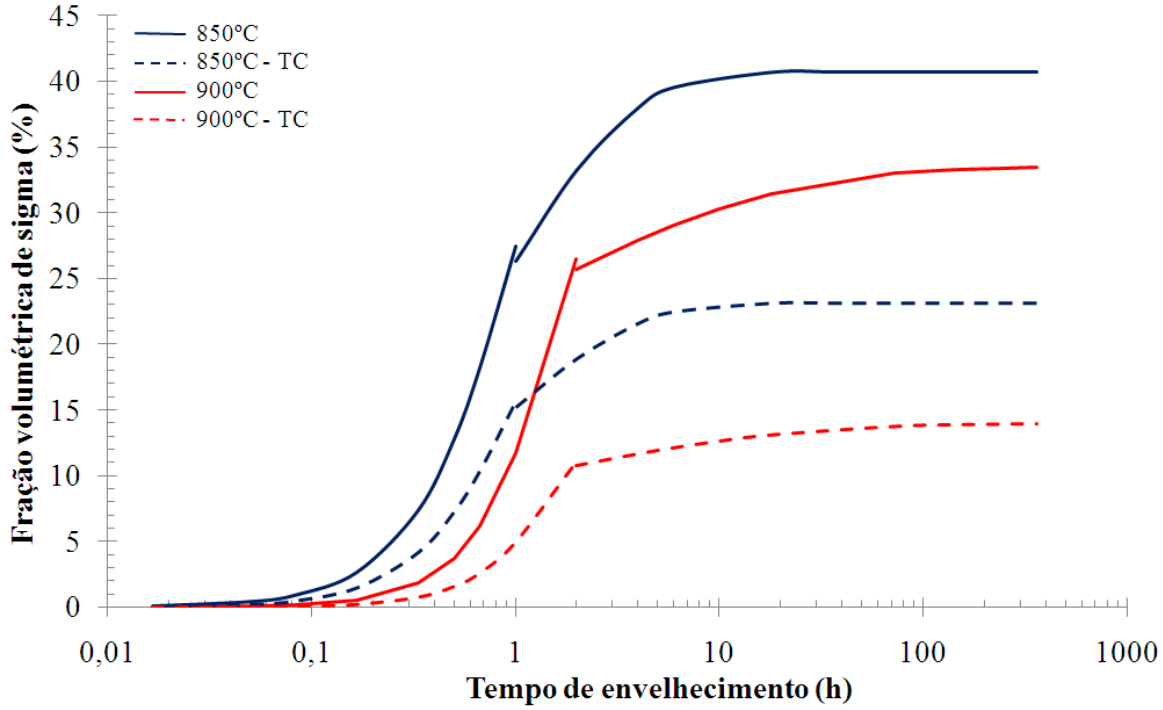


Figura 5.34. Curvas calculadas da fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento para as temperaturas de 850 e 900ºC.

5.3 Relação entre microestrutura e potencial de pite

5.3.1 Influência do potencial de evolução de oxigênio no potencial de pite

Como salientado anteriormente, os potenciais de pite encontrados nas curvas de polarização apresentadas neste trabalho podem ser influenciados pela reação de evolução de oxigênio que ocorre na superfície do material. Esta evolução acontece de acordo com a equação (11). De acordo com a equação (27) apresentada no apêndice II deste trabalho, e sabendo-se que o pH da solução em estudo é de aproximadamente 7, obtém-se o potencial de equilíbrio da reação de evolução de 565 mV_{ECS}. Pode-se avaliar tal ocorrência a partir da análise das curvas de polarização obtidas, porém separadas em quatro grupos, sendo o primeiro correspondente à amostra solubilizada (Figura 5.35), o segundo referente às amostras envelhecidas a 850ºC por até 10 minutos (Figura 5.36), o terceiro correspondente as amostras

envelhecidas a 850ºC por 20 e 40 minutos (Figura 5.37), e o último referente às amostras envelhecidas a 850ºC a partir de 1 hora (Figura 5.38).

No gráfico da curva de polarização da amostra solubilizada (Figura 5.35) percebe-se o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio indicado por uma linha traço-ponto, e a curva em preto representa curva de polarização de um eletrodo de platina, e portanto inerte, levantada na solução em estudo. Segundo o conceito exposto nos trabalhos de Alonso-Falleiros, Hakim e Wolynec (1999) e Magnabosco e Alonso-Falleiros (2005a), os potenciais de pite registrados acima do potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio podem ser afetados por esta reação, sendo que a corrente registrada no potencial de pite seria a corrente causada pela formação do pite somada a corrente da reação de evolução de oxigênio; e a formação de bolhas de oxigênio na superfície do material poderia facilitar a nucleação dos pites. Desta forma, os potenciais de pite do material solubilizado podem ter sido influenciados pela reação de evolução de oxigênio.

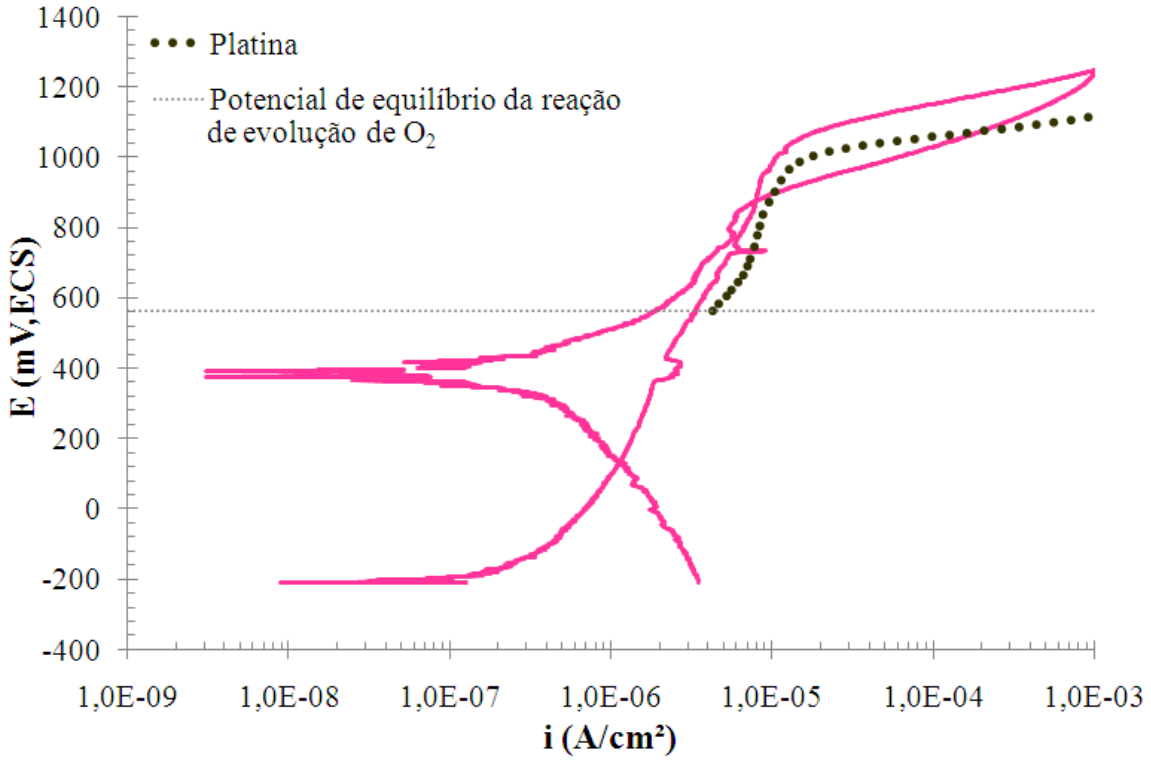


Figura 5.35. Curva de polarização da amostra solubilizada. A linha pontilhada indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio.

Nas curvas apresentadas na Figura 5.36, referentes às amostras envelhecidas até 10 minutos de envelhecimento, nota-se que os potenciais de pite se encontram em potenciais superiores ao potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio indicado pela linha pontilhada, e portanto podem ter sido influenciados pela reação de evolução de oxigênio.

Percebe-se ainda nestas curvas que valores dos potenciais onde ocorre a quebra da passividade encontrados são praticamente coincidentes com o potencial encontrado na curva do eletrodo de platina, reforçando por sua vez a hipótese da influência da reação de evolução de oxigênio no potencial de pite destas amostras. Entretanto, nota-se que para estas curvas os potenciais de proteção encontrados são bastante inferiores ao registrado para a amostra solubilizada, o que indica que já no início do envelhecimento, e portanto no início da formação de sigma, ocorre uma queda na resistência à corrosão por pite destas amostras [4].

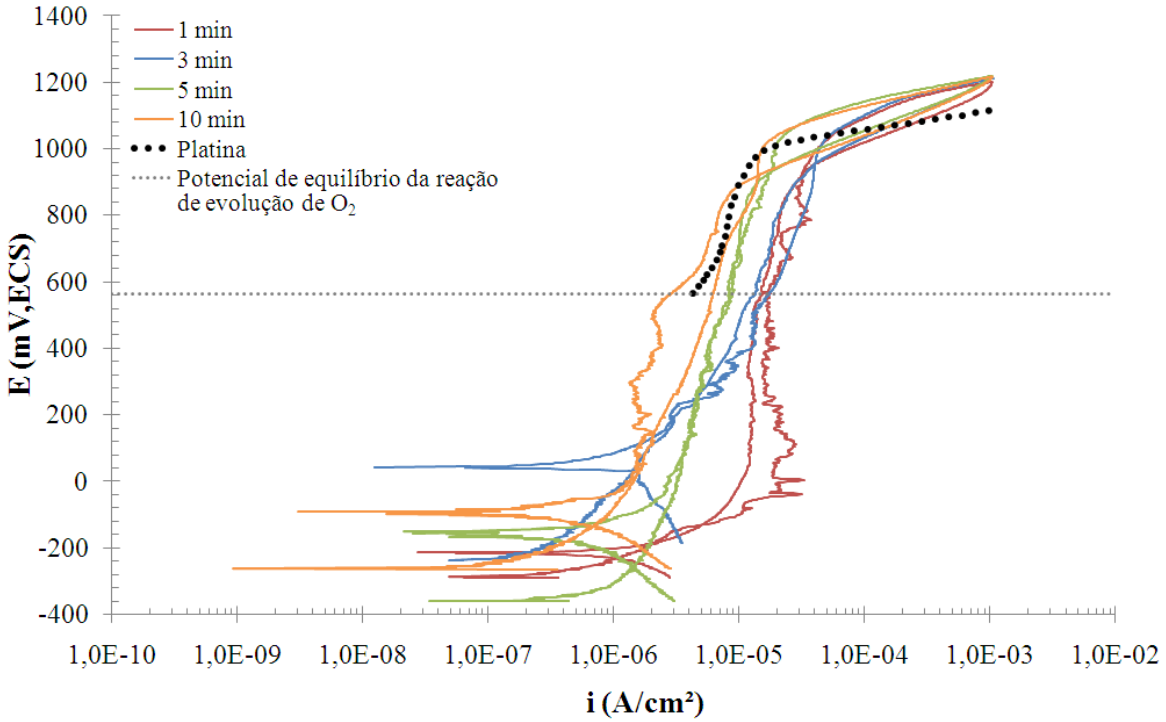


Figura 5.36. Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras solubilizada e envelhecidas a 850ºC de 1 a 10 minutos. A pontilhada indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio.

Na Figura 5.37 são apresentadas as curvas de polarização típicas para as amostras envelhecidas entre 20 e 40 minutos de envelhecimento a 850ºC. Nota-se nesta figura que para as amostras envelhecidas a 20 minutos ocorre uma grande variação nos potenciais de pite encontrados, como previamente apresentado na Figura 4.46. Esta variação pode estar associada à formação de ferrita secundária oriunda da formação de sigma pela nucleação e crescimento da ferrita, cuja relação com o potencial de pite das amostras será discutida de maneira mais detalhada subsequentemente. O aumento do potencial na curva azul da Figura 5.37 (20 minutos de envelhecimento) após a quebra da película pode ter ocorrido pela

[4] Uma explicação mais detalhada sobre curvas de polarização cíclica e a definição dos potenciais de proteção e a potência de passivação de posse destas curvas encontra-se no Apêndice II deste trabalho.

passivação no interior do pite devido à liberação de oxigênio, que levaria a formação da película passiva no interior deste. Este aumento no potencial se daria até a nova desestabilização da película e consequentemente a sua quebra. Para as demais condições, observou-se que embora novamente as curvas possam ter sido influenciadas pela evolução de oxigênio, observa-se que não há registro de potenciais de proteção. Além disso, se considerado o potencial de proteção 1 como sendo o potencial de circuito aberto das curvas, observa-se que houve um aumento na área do laço da histerese e portanto na potência de passivação as amostras, o que seria mais um indício da diminuição da resistência à corrosão por pite das mesmas

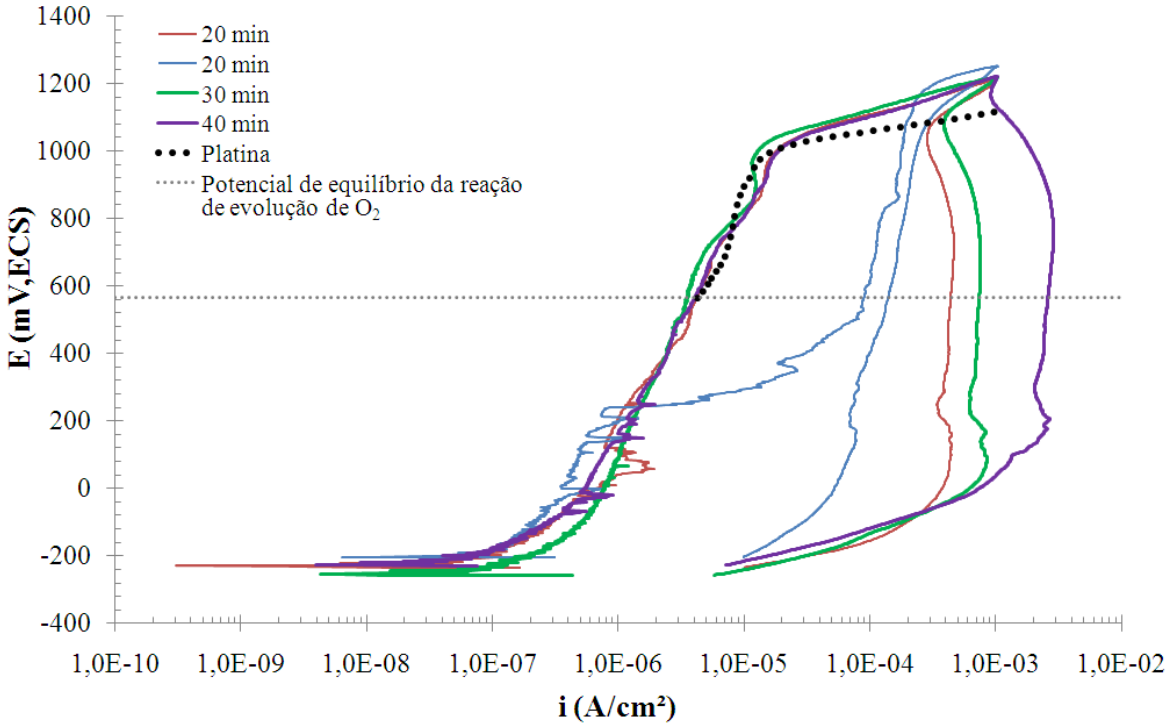


Figura 5.37. Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras solubilizada e envelhecidas a 850ºC de 20 a 40 min. A linha traço-ponto indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio.

Já nas curvas apresentadas na Figura 5.38 referentes às curvas de polarização de 1 a 360 horas de envelhecimento observa-se que não há influência direta da reação de evolução de oxigênio, pois quebra da passividade seu deu em potenciais inferiores ao potencial desta reação. A quebra da passividade em potenciais inferiores provavelmente ocorreu devido à grande porcentagem de sigma formada, e por consequência devido à maior fração de matriz empobrecida em cromo e molibdênio.

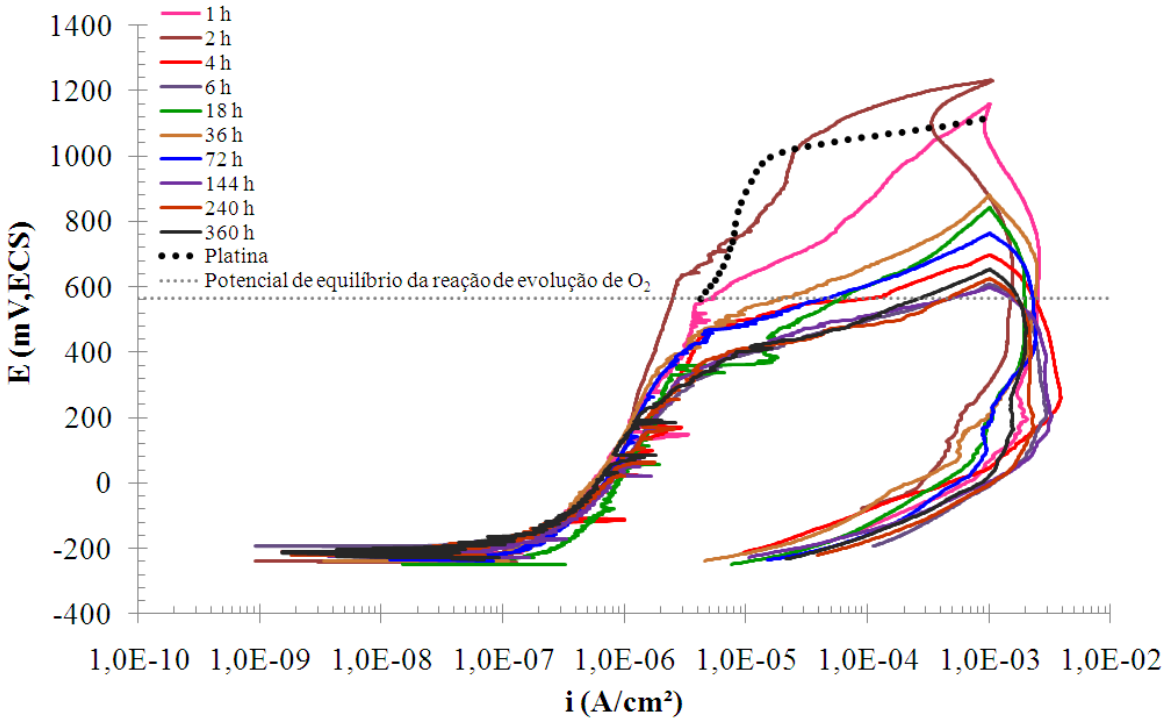


Figura 5.38. Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras solubilizada e envelhecidas a 850ºC de 2 a 360 horas. A linha pontilhada indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio.

Fazendo-se a mesma análise para as curvas referentes às amostras de 900ºC obtiveram-se os gráficos das figuras 5.40 a 5.41. Observa-se que as curvas referentes às amostras envelhecidas até 40 minutos de envelhecimento (Figura 5.39) são similares à amostra solubilizada, previamente apresentada na Figura 5.35, sendo que nestas o potencial de pite provavelmente foi influenciado pela reação de evolução de oxigênio conforme citado anteriormente.

Já para as curvas das amostras envelhecidas entre 1 e 2 horas de envelhecimento (Figura 5.40), observa-se que embora o potencial de pite seja próximo às amostras solubilizadas e envelhecidas até 40 minutos, ocorre um aumento no laço da histerese possivelmente relacionado à diminuição na resistência à corrosão destas quando da formação de regiões empobrecidas pela formação de sigma. Além disso, ocorre a diminuição também nos valores de potencial de proteção destas curvas, e portanto há a possibilidade de quebra da película passiva em potenciais inferiores às curvas das condições menos envelhecidas.

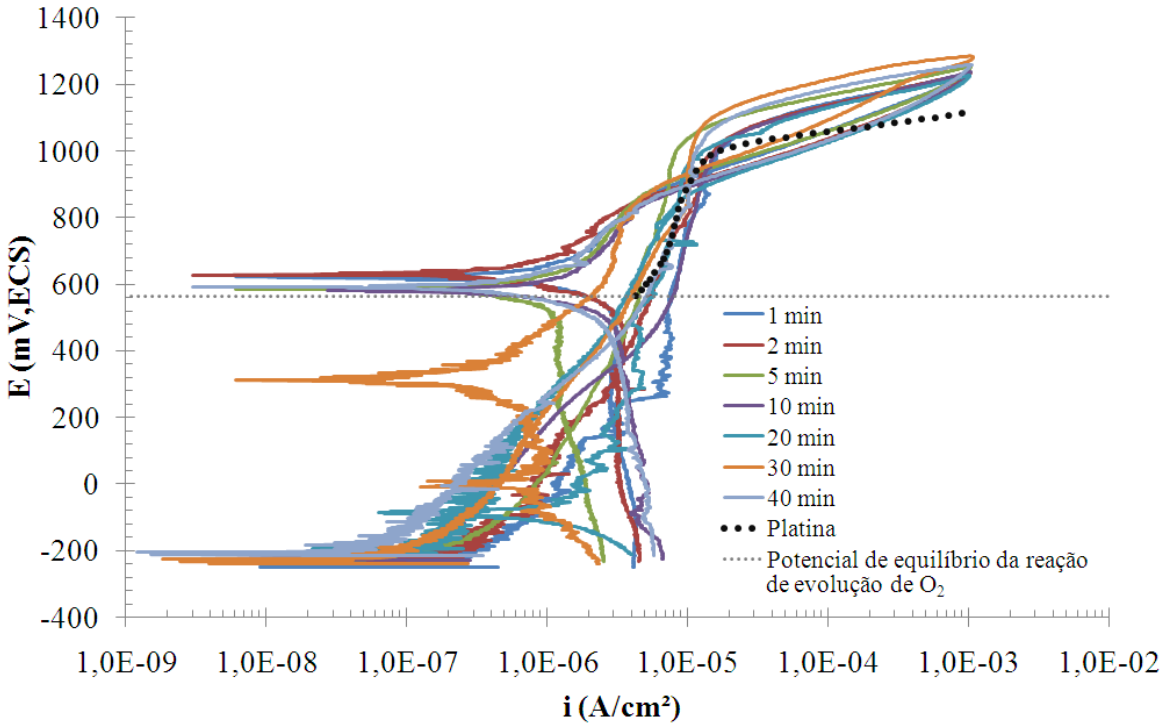


Figura 5.39. Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras envelhecidas a 900ºC de 1 a 40 minutos. A linha pontilhada indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio.

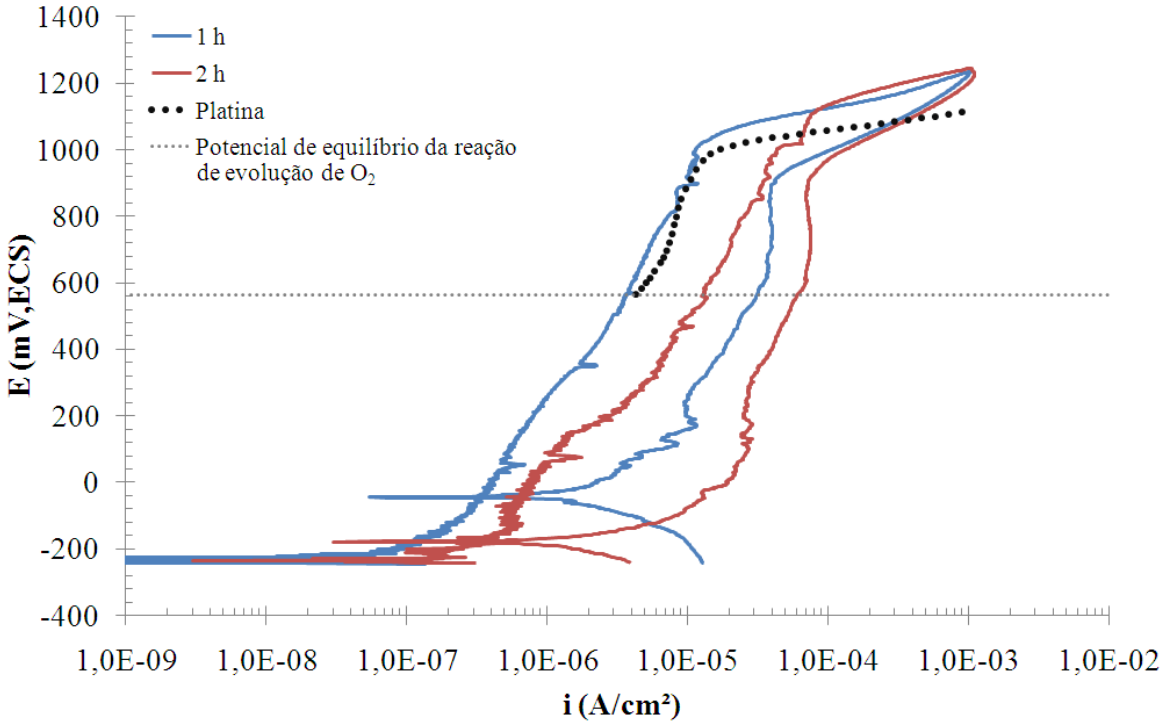


Figura 5.40.Curvas de polarização potenciodinâmica nas amostras envelhecidas a 900ºC de 1 a 2 horas. A linha traço-ponto indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio.

Analisando-se as curvas a partir de 4 horas de envelhecimento a 900ºC apresentadas na Figura 5.41, nota-se que a partir deste tempo ocorrem dispersões nos valores de potencial

de pite. Estas dispersões provavelmente estão associadas à mudança no mecanismo principal de formação de sigma, além de possíveis redistribuições de cromo possibilitadas pelo envelhecimento à temperatura elevada em relação ao envelhecimento a 850ºC. Uma discussão mais detalhada sobre estes assuntos será apresentada no próximo item deste trabalho. Observa-se ainda que apenas parte das curvas apresentadas na Figura 5.41 pode ter sido influenciada pela reação de evolução de oxigênio, particularmente as curvas que possuem valores de potencial de pite superiores a 565mV$_{ECS}$ apresentadas nas curvas azuis das Figuras (a,b,d,e,f).

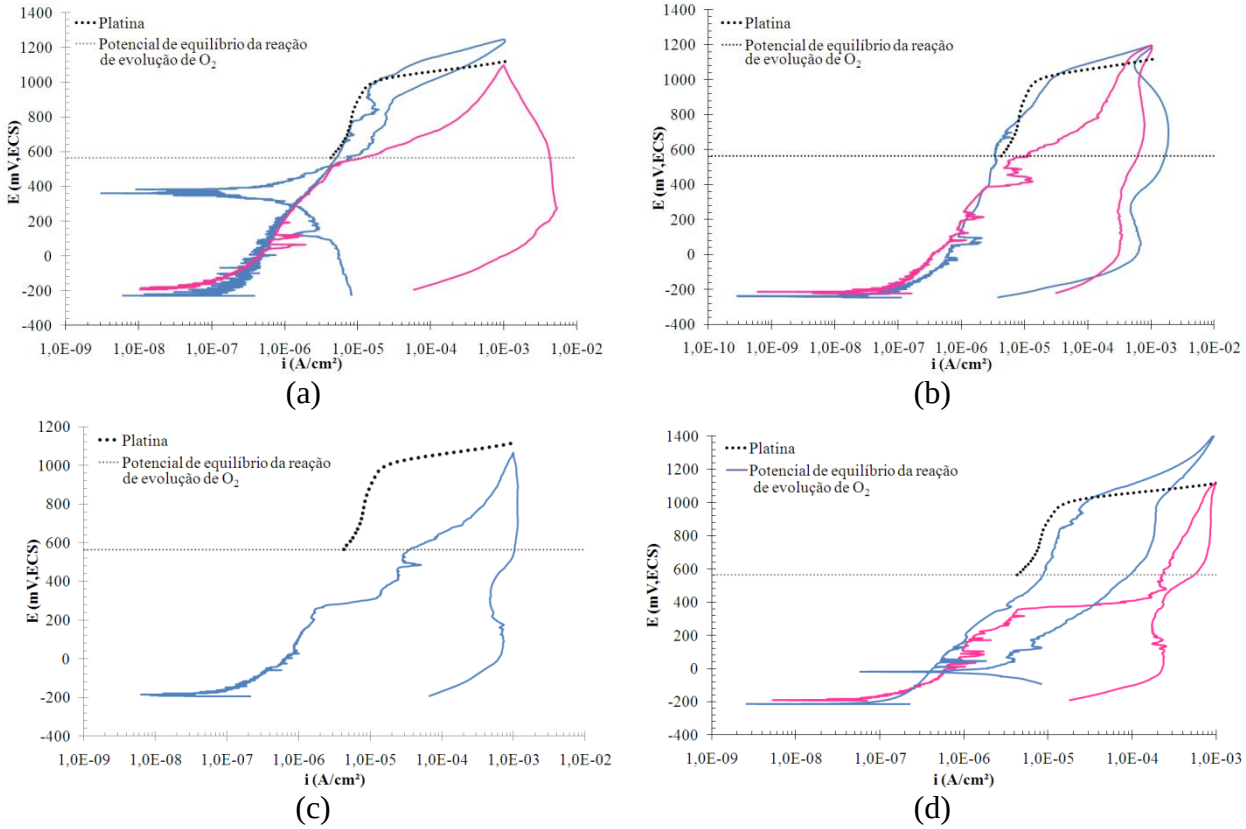


Figura 5.41. Curvas típicas de polarização das amostras envelhecidas a 900ºC por: (a) 4 horas; (b) 6 horas; (c) 10 horas; (d) 18 horas; (e) 72 horas; (f) 144 horas; (g) 240 horas; (h) 360 horas. A linha traço-ponto indica o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para pH=7, e a curva indicada com linha pontilhada representa a curva apresentando o potencial de evolução de oxigênio.

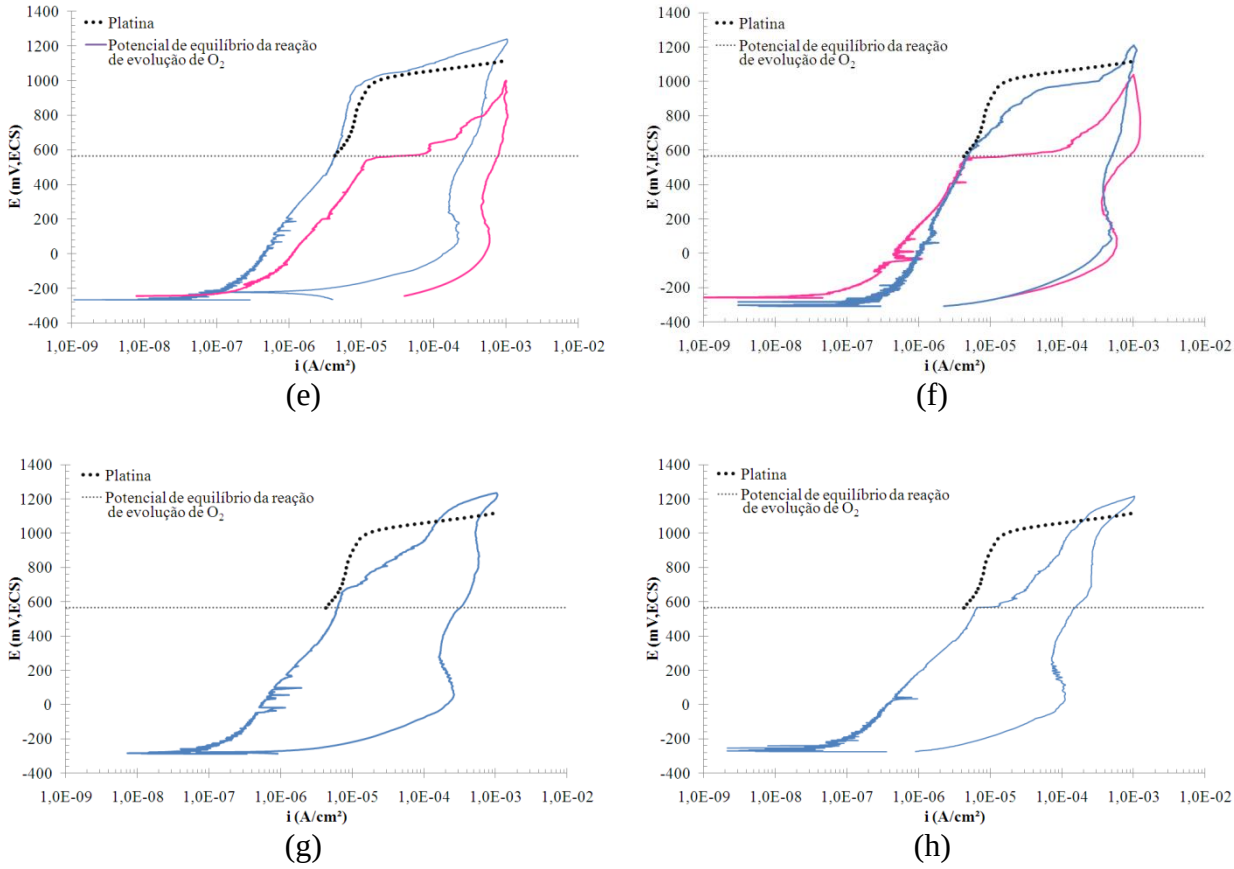


Figura 5.41. Continuação.

5.3.2 Influência da microestrutura e dos mecanismos de formação de sigma no potencial de pite das amostras envelhecidas a 850 e 900ºC.

A partir das curvas de polarização da amostra solubilizada e das amostras envelhecidas a 850ºC e 900ºC, percebeu-se que o comportamento eletroquímico do material possui forte dependência da microestrutura. Este comportamento é apresentado nas figuras 5.42 e 5.43 que relacionam o potencial de pite em função do tempo de envelhecimento para as temperaturas de 850ºC e 900ºC respectivamente, as quais foram divididas em quatro trechos.

Para o primeiro trecho de envelhecimento a 850ºC (Figura 5.42) o potencial de pite das amostras é próximo aos encontrados para a amostra solubilizada. Uma ampliação deste trecho é apresentada na Figura 5.44. Neste intervalo, de acordo com os dados de caracterização quantitativa previamente apresentados, ocorreria o reequilíbrio entre ferrita e austenita no início do envelhecimento gerando austenita de reequilíbrio, seguido do início da formação de sigma pelas nucleação e crescimento a partir da ferrita gerando a formação de ferrita empobrecida.

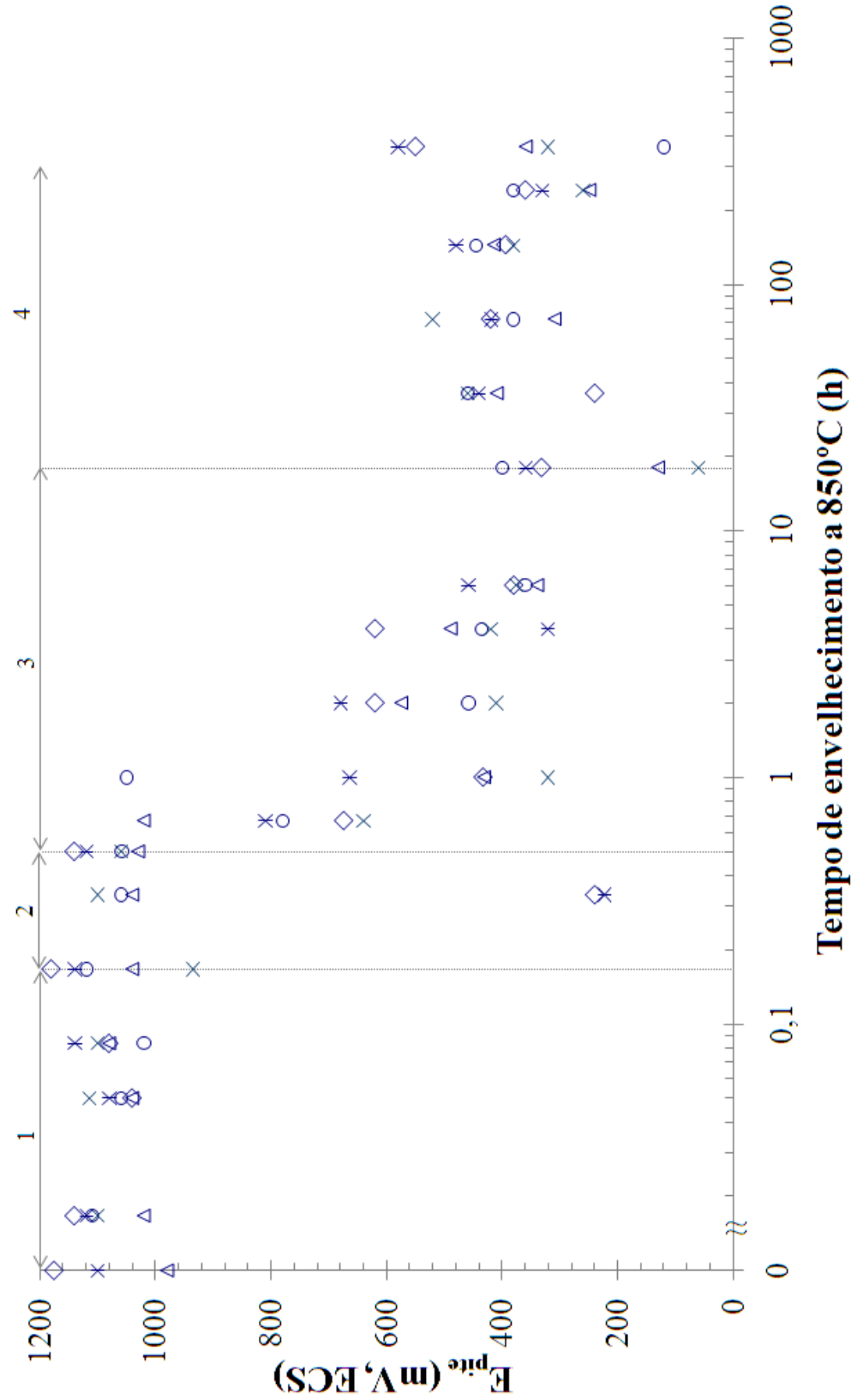


Figura 5.42. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

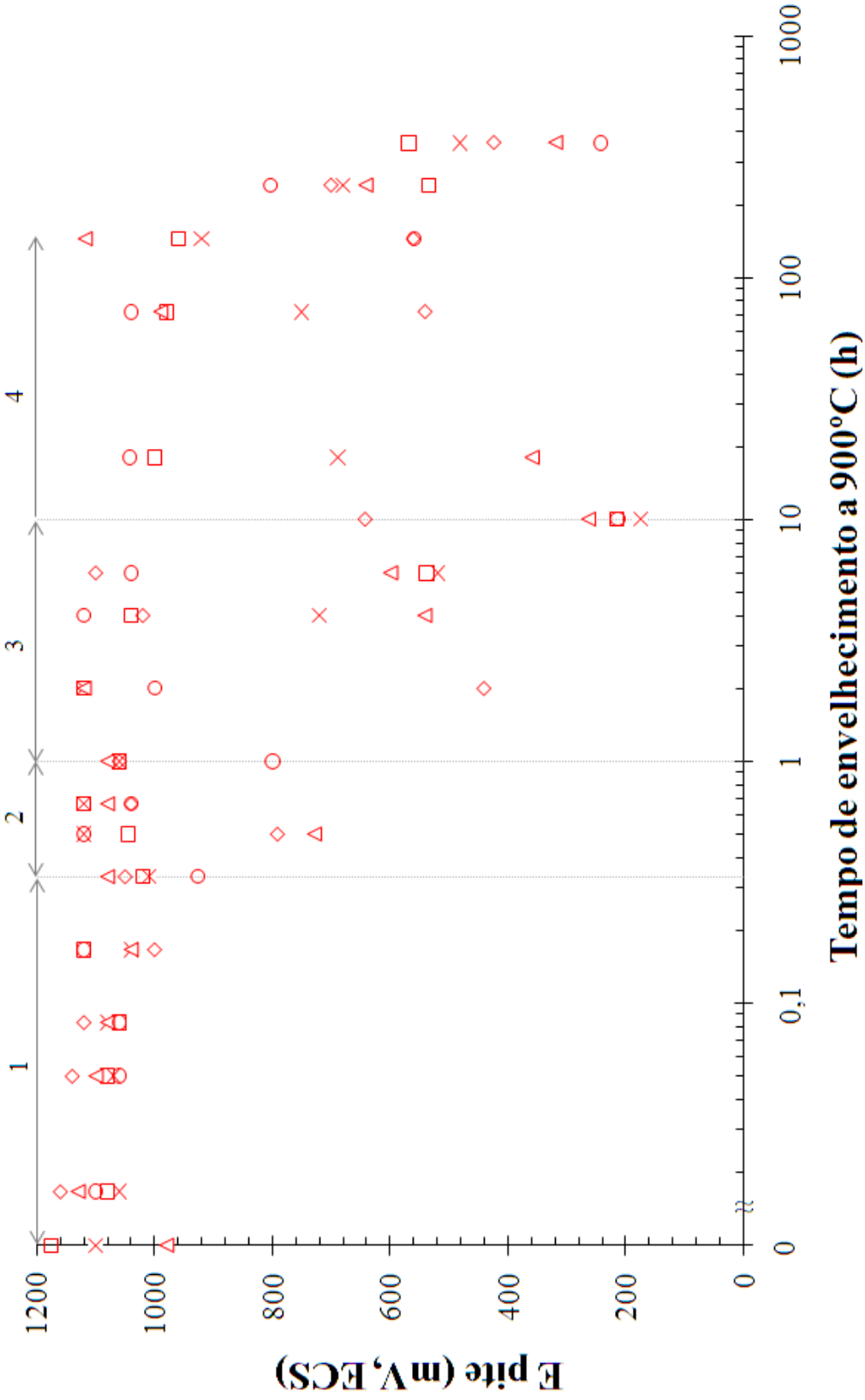


Figura 5.43. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900°C.

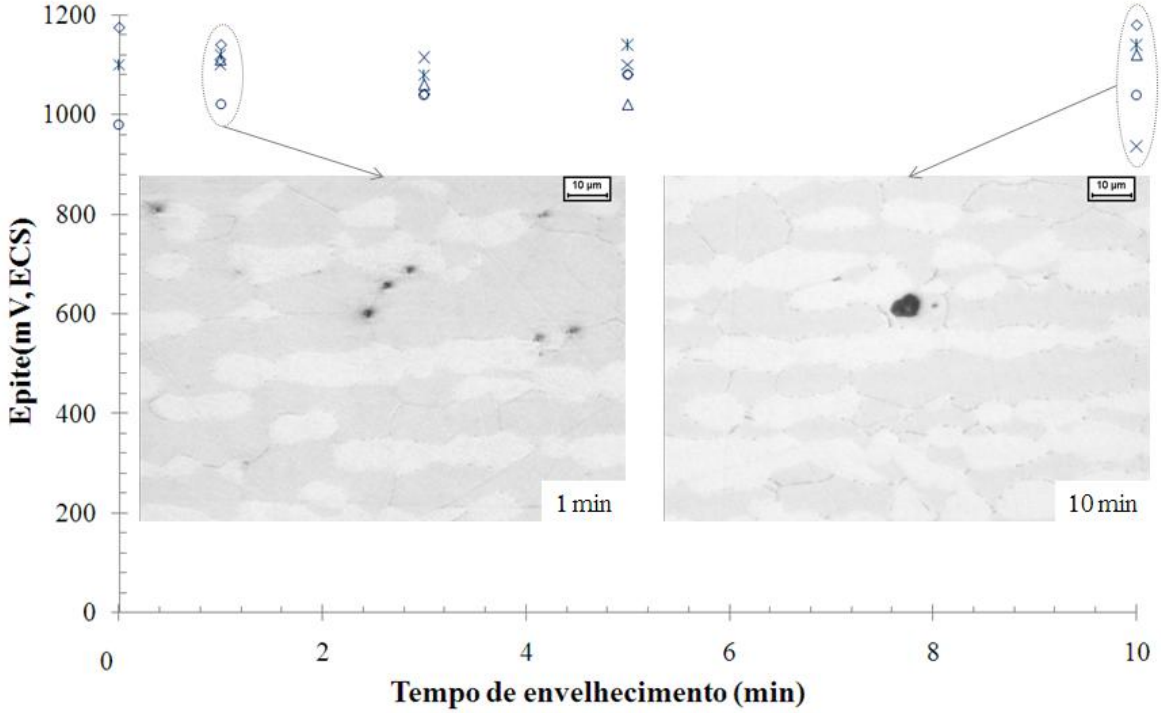


Figura 5.44. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC por até 10 minutos.

Desta forma, percebe-se que embora haja a presença de austenita de reequilíbrio nas amostras, que por serem oriundas da ferrita não possuiriam nitrogênio e portanto seriam menos resistentes à corrosão, não há o registro da diminuição no potencial de pite destas. Sendo assim, tem-se três hipóteses para este comportamento: (1) a austenita formada no reequilíbrio pode não ser tão empobrecida em nitrogênio em relação à austenita original; (2) em razão envelhecimento ser conduzido em temperaturas bastante elevadas ocorre a redistribuição de nitrogênio entre a austenita original e de reequilíbrio; (3) ou a quantidade de cromo disponível no início do envelhecimento é suficiente para garantir ao material a resistência à corrosão necessária para que não ocorra a diminuição no potencial de pite. Nota-se ainda para este trecho a formação de pites isolados, preferencialmente nas interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita, e portanto condizente com a idéia de nucleação de pites na interface tripla metal/gás/solução, devido à formação de bolhas de O_2 como apontado anteriormente na revisão bibliográfica desta dissertação.

Nota-se na imagem de elétrons secundários de pite encontrado na amostra envelhecida por 10 minutos a 850ºC, realizada no PMT/EP-USP (Figura 5.45), que no interior dos pites formados ocorre corrosão preferencial de uma das fases do material. Levando-se em conta a análise dos mecanismos de formação de sigma previamente apresentados na Tabela 5, que indica para este tempo a formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita,

formando ferrita secundária empobrecida em cromo, provavelmente a fase atacada preferencialmente seja a ferrita.

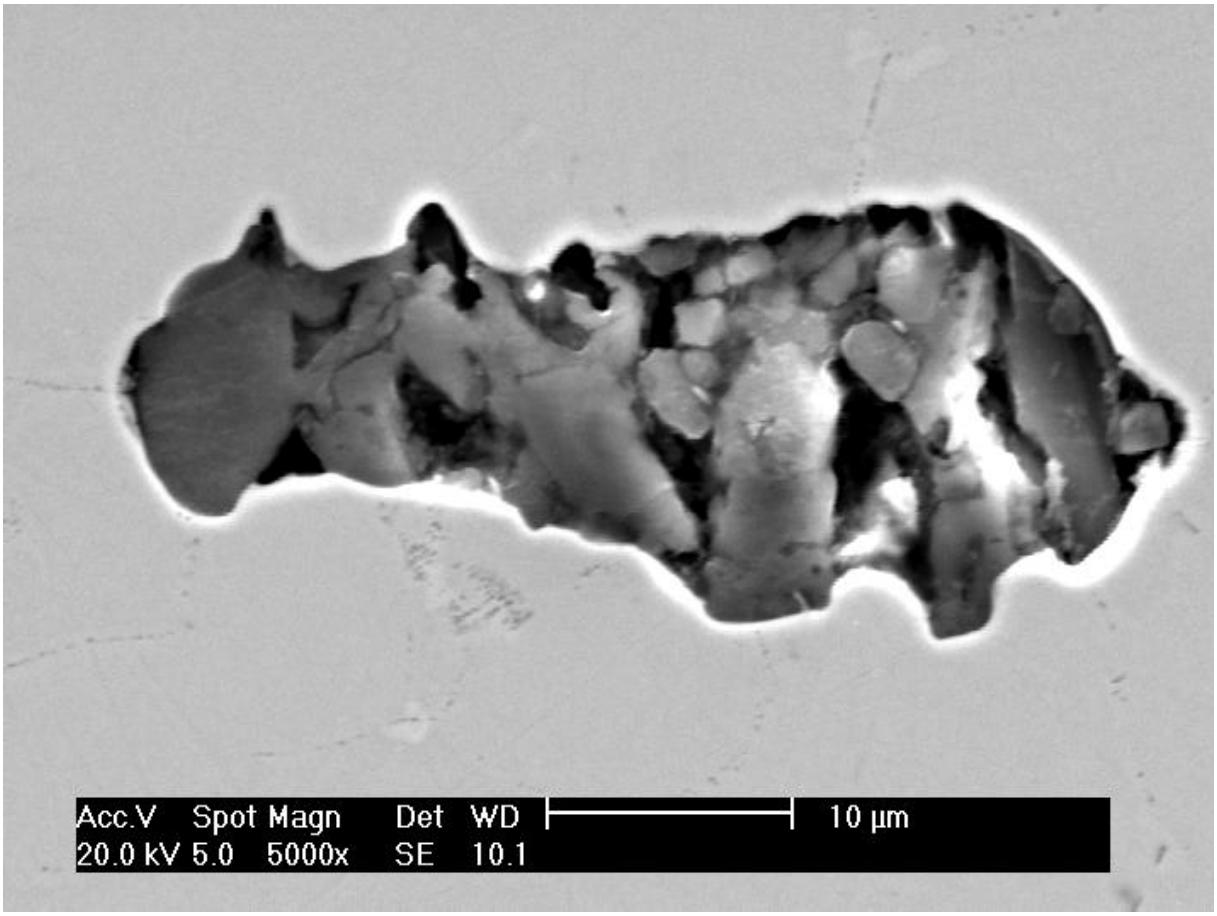


Figura 5.45. Imagem de elétrons secundários de pite formado após ensaio de polarização da amostra envelhecida por 10 minutos a 850ºC.

O mesmo comportamento ocorre para o primeiro trecho do envelhecimento a 900ºC (Figura 5.46), onde ocorre o reequilíbrio nas frações de ferrita e austenita após a solubilização do material; o potencial de pite das amostras se mantém próximo ao da amostra solubilizada. Isto reforça a suposição de que a formação de austenita de reequilíbrio não provoca a diminuição na resistência à corrosão por pite citada anteriormente. Entretanto, nota-se nas micrografias apresentadas a ocorrência de pites isolados apenas no início do envelhecimento, provavelmente formados pela geração de bolhas de oxigênio, fazendo com que a formação de pites se dê na interface tripla metal/gás/solução, sempre associados às interfaces ferrita/austenita ou aos contornos ferrita/ferrita. Com o avanço do tempo de envelhecimento (a partir de 10 minutos) nota-se a formação de regiões afetadas por corrosão seletiva da ferrita provavelmente associadas à formação de regiões empobrecidas.

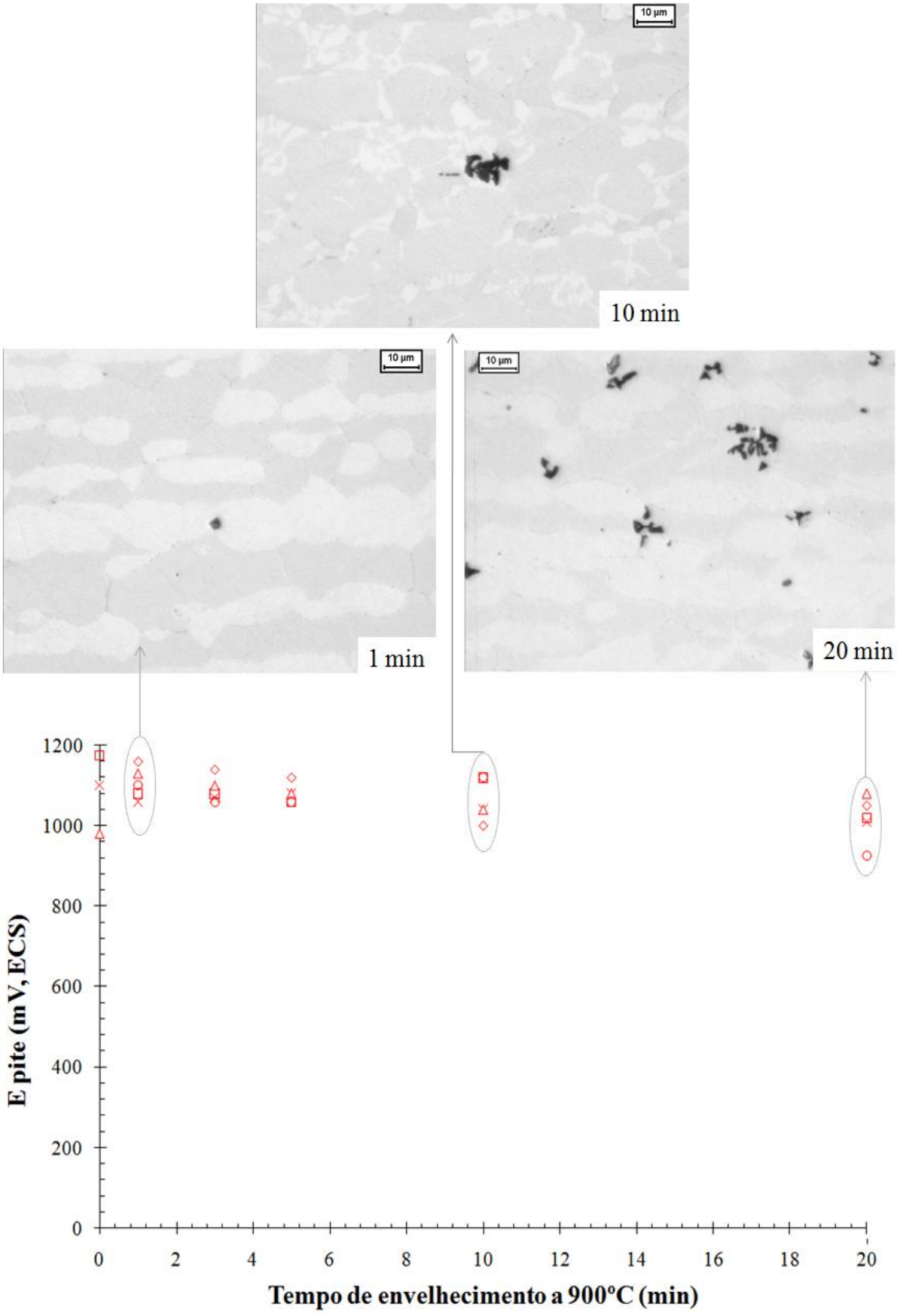


Figura 5.46. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC até 20 minutos.

Observando-se o trecho 2 da figura 5.42 que se relaciona ao envelhecimento entre 10 e 30 minutos a 850ºC (Figura 5.47), para a amostra envelhecida por 20 minutos percebeu-se uma dispersão nos valores de potencial de pite registrados. Este comportamento pode ser resultado do aumento na fração volumétrica de ferrita empobrecida em decorrência da formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita tornando a matriz mais heterogênea. Nota-se ainda que nas micrografias das amostras após o ensaio de polarização já se registra o início de corrosão seletiva, preferencialmente nos contornos ferrita/ferrita, reforçando novamente a idéia da formação de regiões empobrecidas pela formação de ferrita secundária. Já para a amostra envelhecida por 30 minutos, observa-se novamente o aumento nos potenciais de pite, para valores próximos aos das amostras no início do envelhecimento. Este aumento pode se dar em decorrência da redistribuição de cromo possibilitada pelo envelhecimento.

De maneira similar a 850ºC, para o segundo trecho do envelhecimento a 900ºC (Figura 5.48) registra-se uma discreta dispersão nos valores de potencial de pite para a amostra envelhecida por 30 minutos. Novamente pela análise dos mecanismos de formação de sigma, cujas principais fases deletérias à corrosão são relacionadas na Tabela 6, neste trecho ocorreria a formação de austenita secundária, oriunda ou da desestabilização da ferrita secundária formada pela nucleação e crescimento a partir da ferrita ou da decomposição eutetóide da ferrita; esta austenita secundária é empobrecida em cromo e portanto susceptíveis à corrosão por pite. Desta forma, a formação de austenita secundária pode estar associada à dispersão nos tempos de 20 e 30 minutos de envelhecimento, e provavelmente em decorrência do tratamento de envelhecimento ser conduzido em maior temperatura, onde a difusão é mais facilitada em relação a 850ºC, para o tempo de 40 minutos ocorreria a redistribuição de cromo restituindo a resistência à corrosão destas amostras. Nota-se ainda nas micrografias apresentadas na Figura 5.48 a ocorrência de corrosão seletiva, provavelmente pela formação de ferrita ou austenita, ambas empobrecidas em cromo e molibdênio, ao contrário dos pites isolados formados no início do envelhecimento.

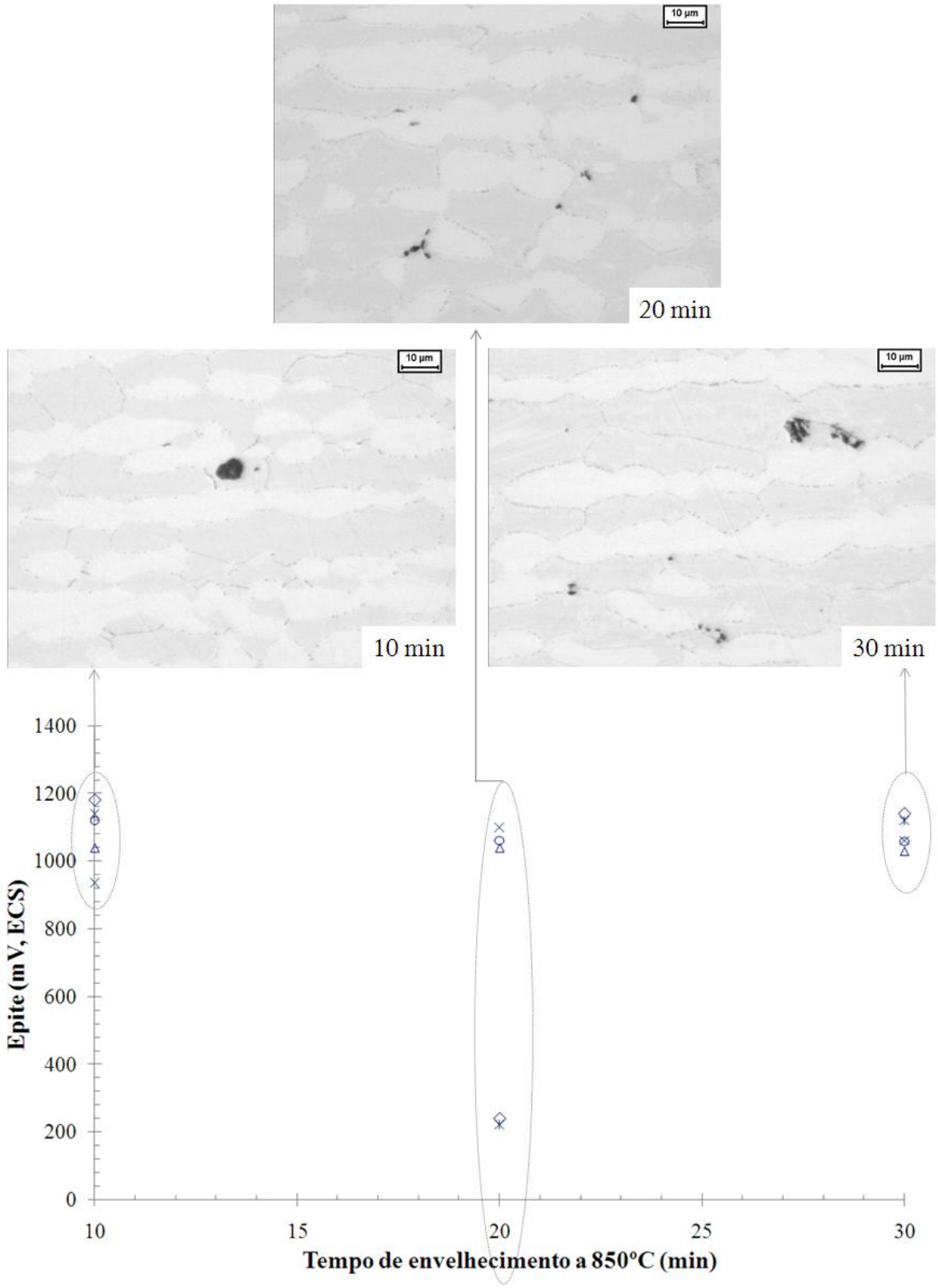


Figura 5.47. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC entre 10 a 30 minutos.

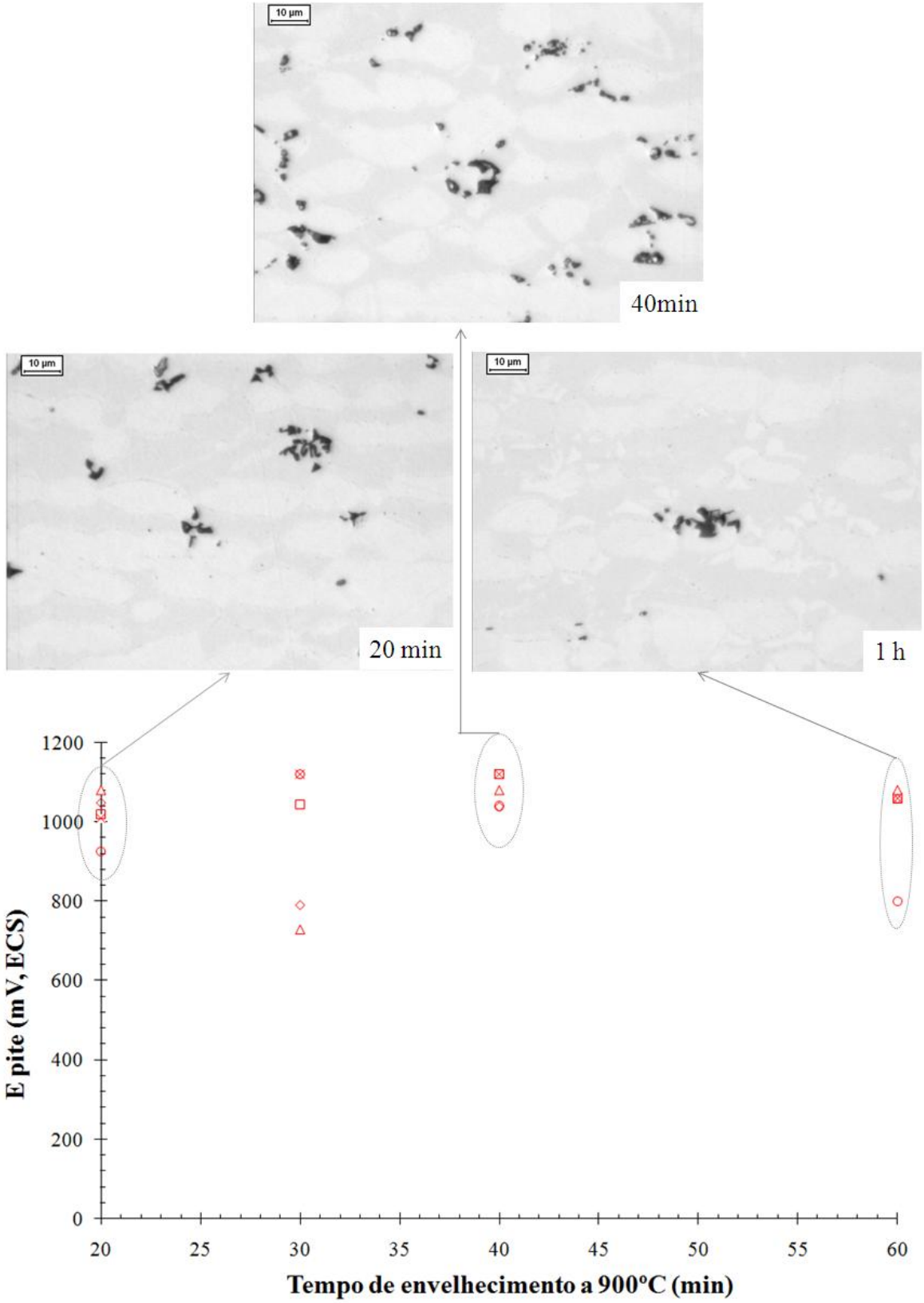


Figura 5.48. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC entre 20 minutos a 1 hora.

Já a partir de 40 minutos de envelhecimento a 850ºC (Figura 5.49) nota-se a diminuição nos potenciais de pite, e de acordo com as micrografias apresentadas percebe-se a

formação mais intensa de regiões afetadas por corrosão seletiva, preferencialmente associada às interfaces sigma/matriz ferrítica, como reportada por alguns autores (MAGNABOSCO, 2005; DENG et al., 2009). Esta diminuição se deve preferencialmente pela formação intensa de sigma e consequentemente pela formação de ferrita empobrecida.

Após 1 hora de envelhecimento a 850ºC, na mesma figura observa-se a diminuição mais expressiva dos potenciais de pite, chegando a valores próximos a 300mV_{ECS}. A partir deste tempo de envelhecimento, ocorreria uma mudança no mecanismo principal de formação, resultando no crescimento das partículas de sigma formadas de forma mais intensa além da ocorrência da formação de sigma também a partir da austenita entre 1 e 2 horas de envelhecimento, que aumentaria a fração de austenita secundária empobrecida em cromo. Estes fatores levariam a uma diminuição no potencial de pite destas amostras, sendo que esta diminuição é contínua até 18 horas de envelhecimento, onde praticamente toda a ferrita foi consumida para a formação de sigma. Nota-se novamente pela análise das micrografias das amostras após ensaio de polarização, a ocorrência de corrosão seletiva da ferrita, provavelmente associada ao empobrecimento em cromo desta fase.

Após 2 horas de envelhecimento a 900ºC (Figura 5.50), ocorre novamente dispersão nos valores de potencial de pite, seguidas de uma diminuição bastante acentuada nestes valores para a amostra envelhecida por 10 horas. Este comportamento provavelmente está associado à mudança no mecanismo principal de formação de sigma, sendo agora principal o crescimento das partículas de sigma formadas, assim como para a temperatura de 850ºC, aumentando as regiões de austenita empobrecidas em cromo quando da formação de sigma. Além disso, com 10 horas de envelhecimento, a fração de ferrita é praticamente nula, desta forma a redistribuição de cromo para as áreas empobrecidas composta basicamente por austenita se tornaria mais difícil, já que coeficiente difusão na ferrita é cerca de 280 vezes maior em relação à austenita para a temperatura de 900ºC como mostra a estimativa realizada anteriormente no item 2 desta dissertação. Isto faria com que ocorresse a queda nos valores de potencial de pite. As micrografias destas amostras após os ensaios de polarização mostram a presença de corrosão seletiva intensa, novamente associada à formação de austenita secundária.

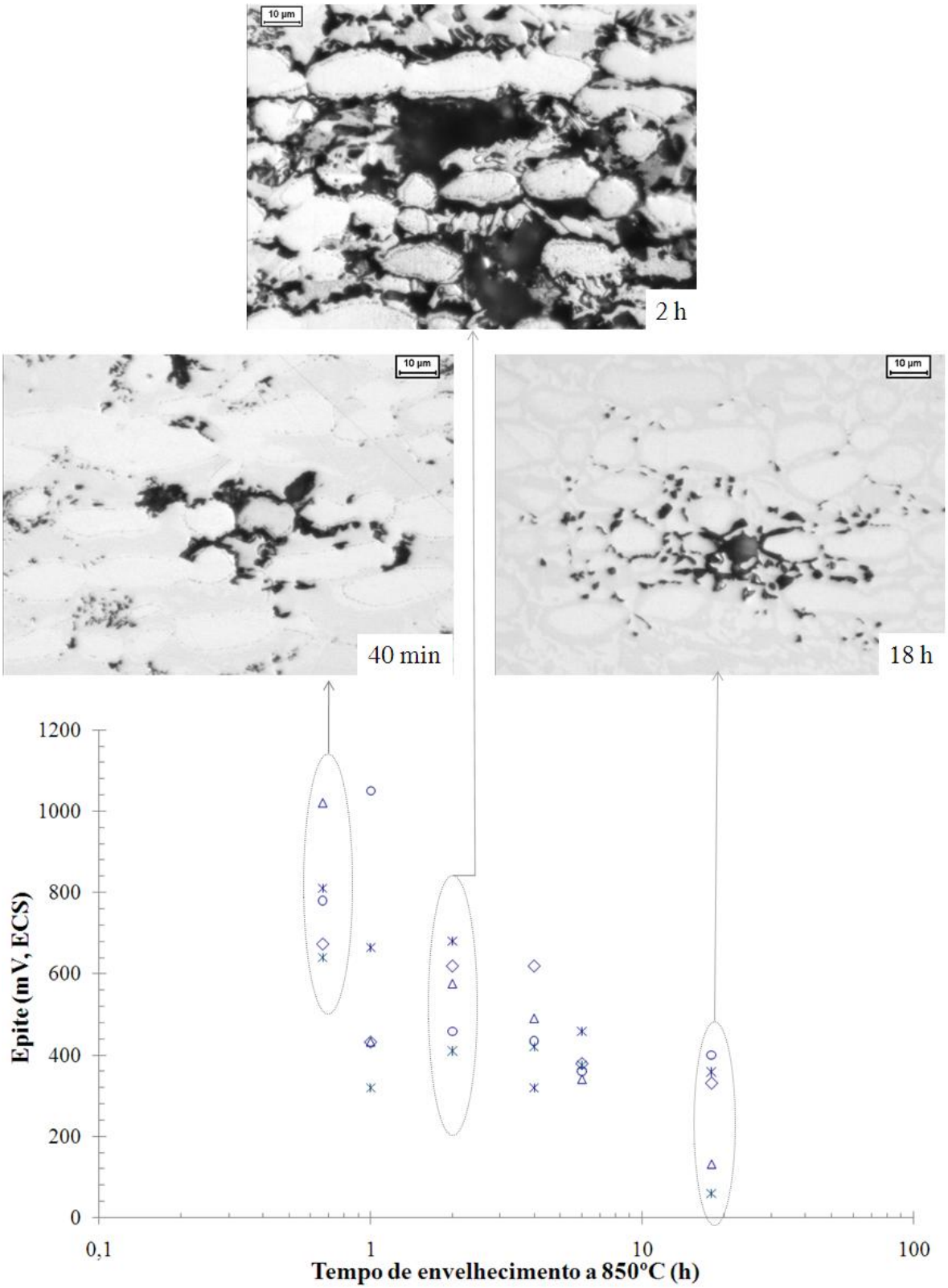


Figura 5.49. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC entre 40 minutos e 18 horas.

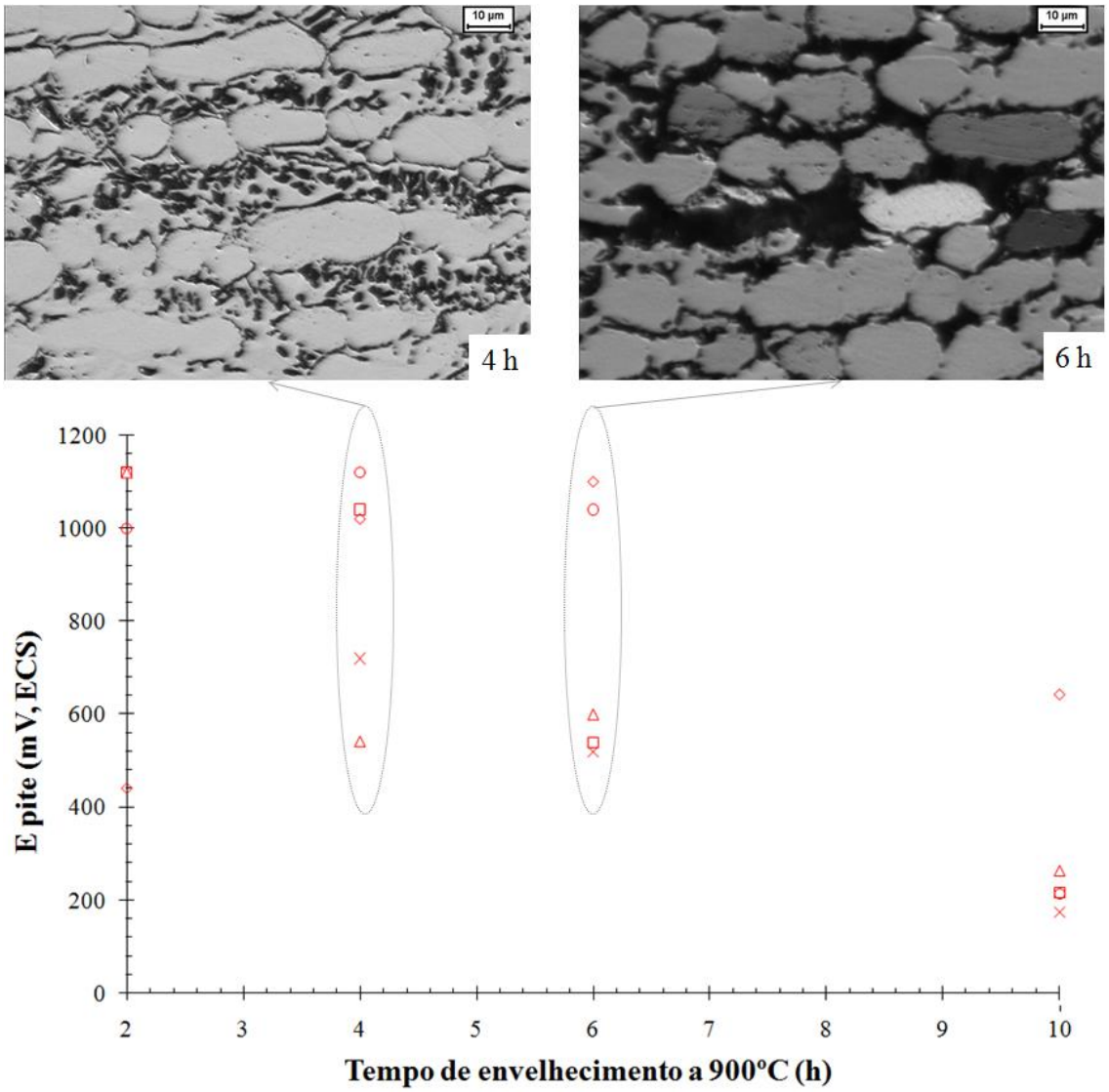


Figura 5.50. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC entre 2 e 10 horas.

No quarto trecho do envelhecimento a 850ºC, nota-se que de 18 a 72 horas (Figura 5.51) ocorre leve aumento nos potenciais de pite das amostras, sendo este provavelmente relacionado à redistribuição de cromo a partir da austenita, já que a fração volumétrica de ferrita é praticamente nula para este trecho. Entretanto, a partir de 72 horas de envelhecimento os potenciais de pite atingem seus menores valores. Provavelmente devido ao grande empobrecimento em cromo, o gradiente de concentração deste elemento entre a austenita original e secundária seria menor, tornando a sua redistribuição mais difícil. A austenita empobrecida remanescente é denominada austenita final (γ_{final}), como definido na Tabela 6. Nas micrografias destas amostras apresentadas nas figuras 5.51 e 5.52 percebe-se a ocorrência de corrosão seletiva da austenita, quando do total consumo de ferrita, indicando novamente que esta fase também está empobrecida.

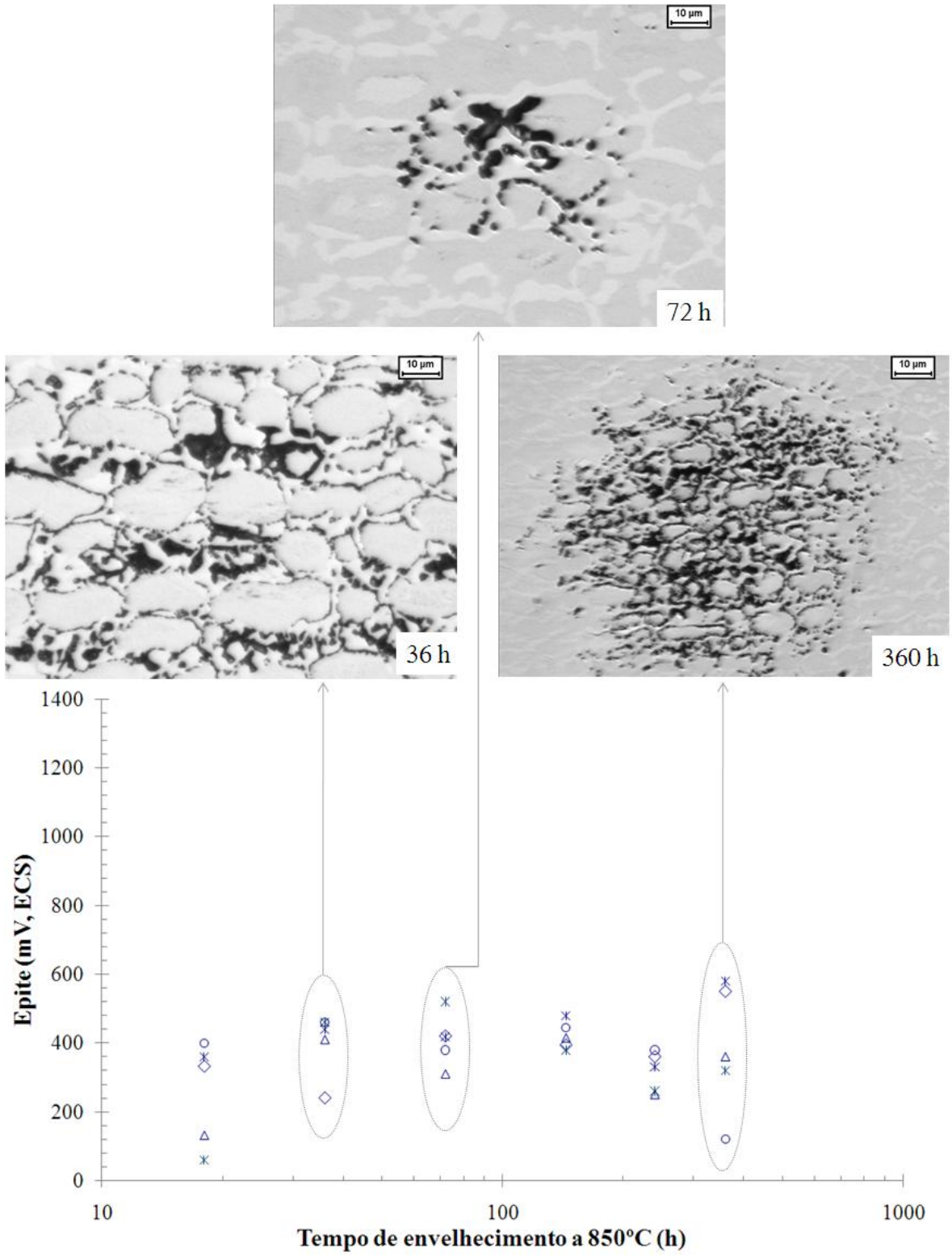


Figura 5.51. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 850ºC entre 18 e 360 horas.

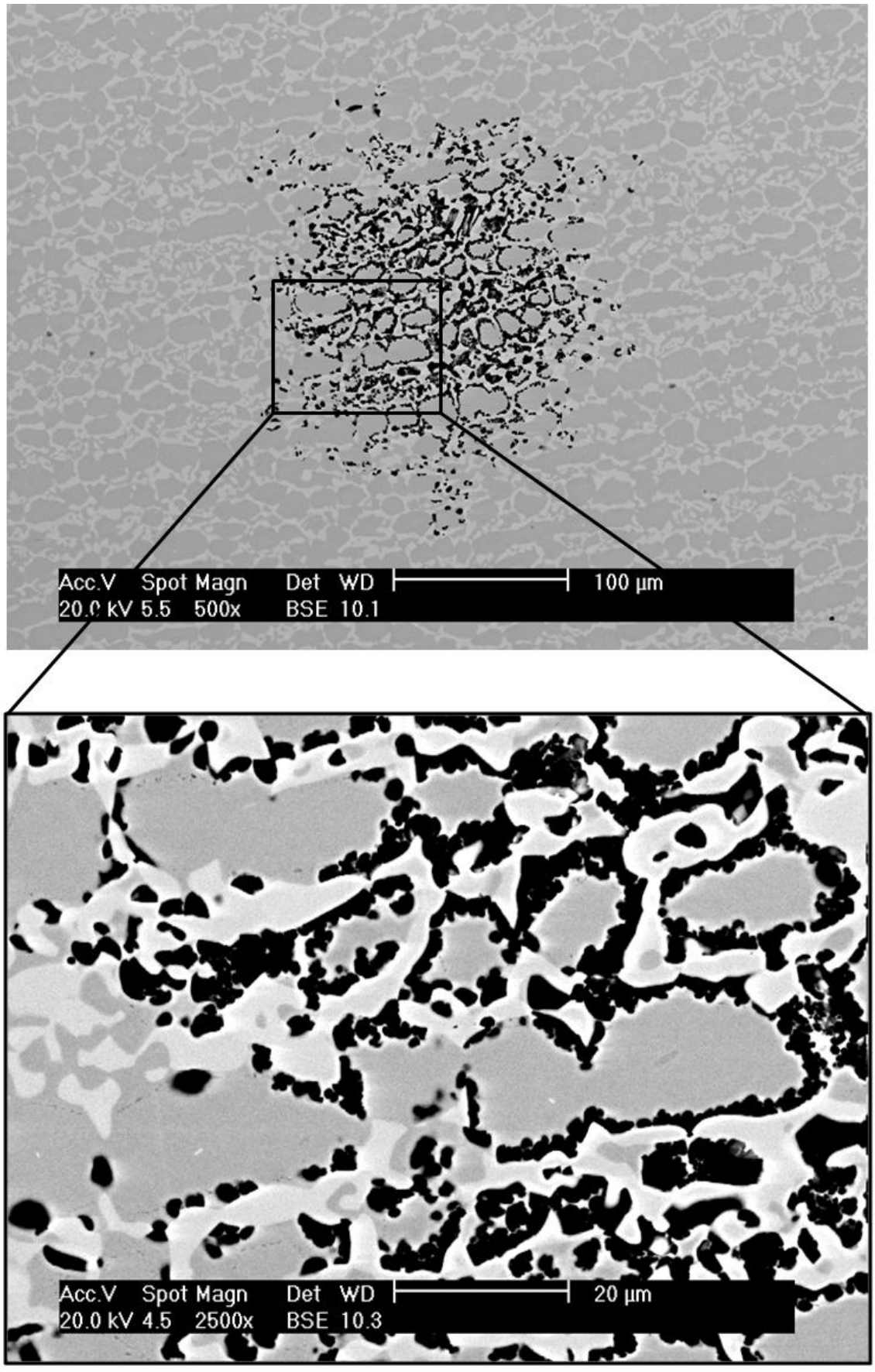


Figura 5.52. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida por 360 horas a 850ºC após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl.

A imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida por 360 horas a 850ºC mostrada na Figura 5.53 mostra a formação de pites preferencialmente na austenita final. Além disso, nota-se que a presença de nitretos ao final do envelhecimento a 850ºC não apresenta relação direta com a formação de pites, já que em algumas regiões onde se observam nitretos, não ocorre a formação de pites. A formação de pites estaria desta forma relacionada à austenita final, empobrecida em cromo e molibdênio.

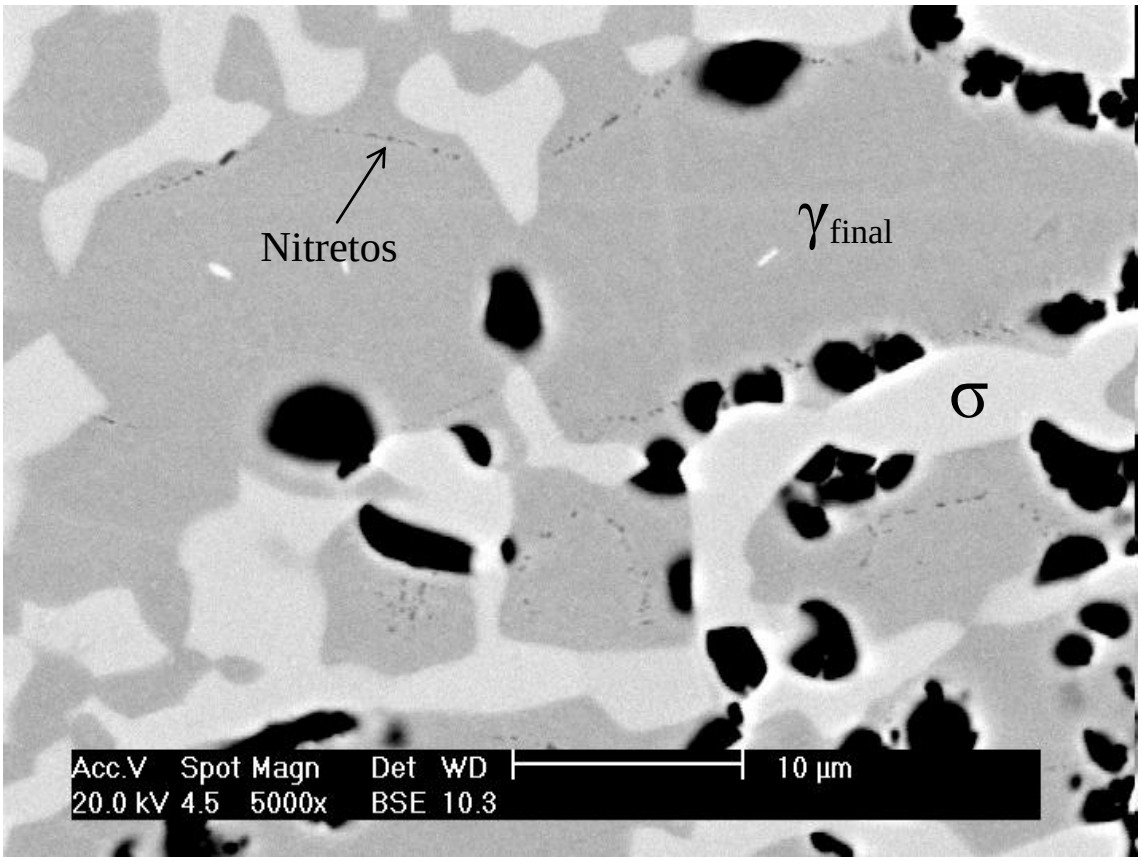


Figura 5.53. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida por 360 horas a 850ºC mostrando a formação de pites preferencialmente na austenita final.

Após 18 horas de envelhecimento a 900ºC (Figura 5.54), onde ocorre a formação de sigma a partir da austenita pela total ausência de ferrita, nota-se novamente a elevação nos valores de potencial de pite, mas ainda com muita dispersão nestes valores. Neste trecho, apesar da ausência de ferrita, ocorreria a redistribuição de cromo entre a austenita original e secundária fazendo com que os valores de potencial de pite se elevem. Entretanto a partir de 144 horas de envelhecimento, onde ocorre a estabilização nas frações de ferrita e austenita, registra-se uma nova diminuição nos valores de potencial de pite, assim como ao final do envelhecimento a 850ºC. Neste trecho provavelmente devido à redistribuição de cromo, ocorreria uma diminuição no teor de cromo da austenita final, dificultando a total restituição

da resistência à corrosão da liga. Esta austenita remanescente foi denominada austenita final (γ_{final}) na Tabela 6 anteriormente mostrada.

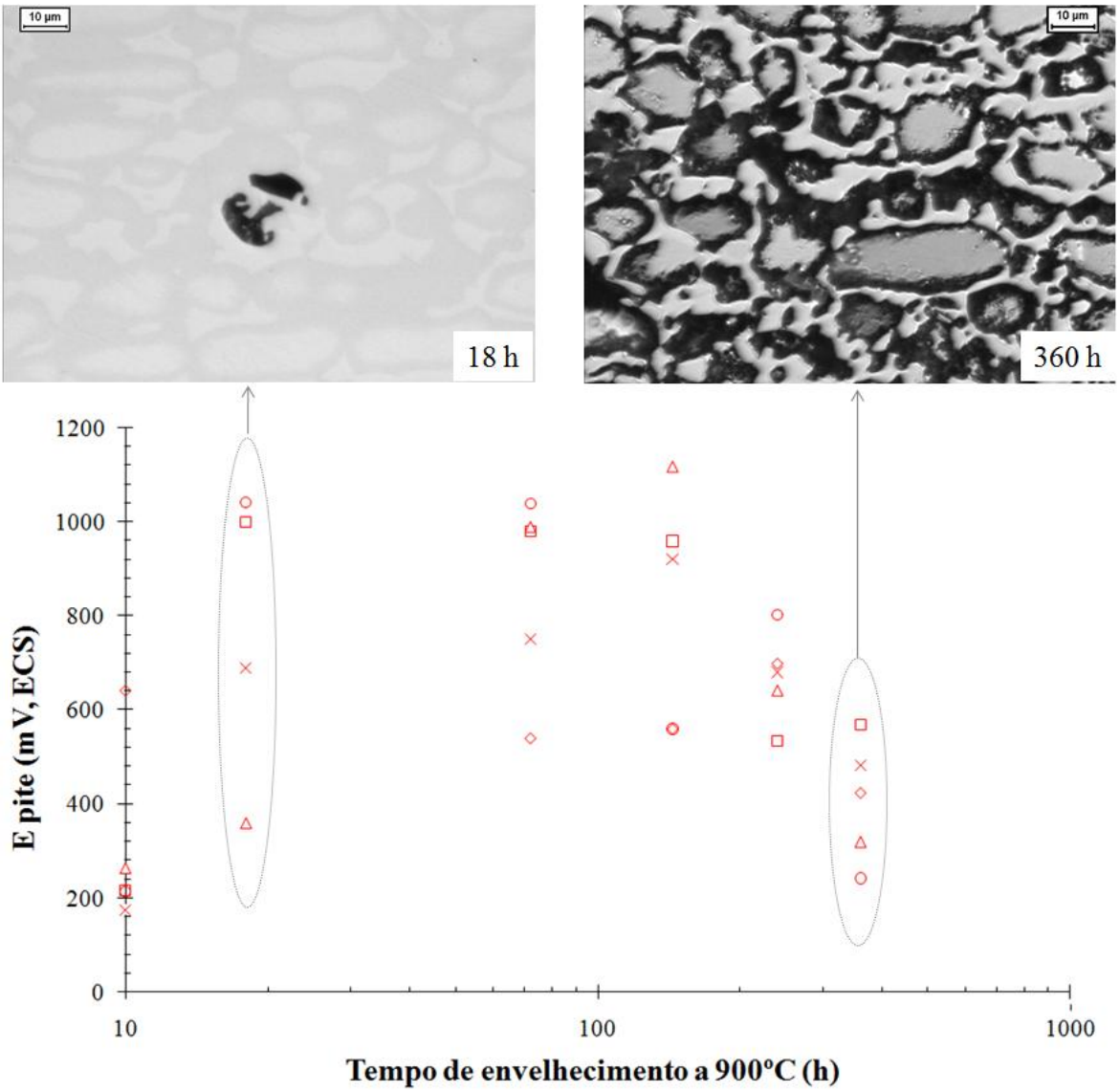


Figura 5.54. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a 900ºC entre 10 e 360 horas.

De maneira geral, para as duas temperaturas estudadas foi observado que diferentemente da amostra solubilizada, nas amostras envelhecidas, uma vez iniciada a formação do pite este tende a alargar na forma de corrosão seletiva numa morfologia rendilhada. Isto provavelmente também se relaciona à maior quantidade de áreas empobrecidas em cromo nas amostras envelhecidas.

Na Figura 5.55 tem-se a comparação entre os valores de potencial de pite encontrados neste trabalho e nos trabalhos de Kobayashi e Wolynec (1999) e Magnabosco (2001) em função do tempo de envelhecimento a 850ºC. Nesta percebe-se que para a condição solubilizada os valores de potencial de pite nos três trabalhos são muito próximos. Já para as

amostras envelhecidas a 20 minutos os valores encontrados neste trabalho são muito próximos aos valores encontrados no trabalho de Magnabosco (2001). Comportamento diferente deste foi registrado a partir de 1 hora de envelhecimento, onde os valores de potencial de pite foram mais próximos aos encontrados no trabalho de Kobayashi e Wolynec (1999). Entretanto para a amostra envelhecida por 100 horas no trabalho de Magnabosco (2001), o potencial de pite volta a ser próximo do encontrado neste trabalho quando do envelhecimento por 144 horas. Uma possível explicação para estas diferenças encontradas comparando-se o presente trabalho e os anteriormente citados pode se dar pela diferença nos tratamentos térmicos de solubilização sendo 1050ºC para Kobayashi e Wolynec (1999), 1120ºC no trabalho de Magnabosco (2001) e 1175ºC neste trabalho, sendo todos realizados por 30 minutos; e no acabamento conferido às amostras anteriormente à polarização, sendo que diferentemente deste trabalho onde foi conferido acabamento de 1 μm, nos trabalhos anteriormente citados o acabamento final foi propiciado por lixa de granulometria 600 mesh. A solubilização realizada a uma temperatura superior influenciaria nas frações volumétricas de ferrita e austenita, podendo também influenciar na morfologia de sigma formada. Já o acabamento conferido às amostras ensaiadas neste trabalho (acabamento polido), reduz os locais preferenciais para a formação dos pites como riscos e imperfeições, fazendo com que os valores de potencial de pite encontrados neste trabalho sejam, para algumas condições, superiores aos encontrados nos trabalhos citados.

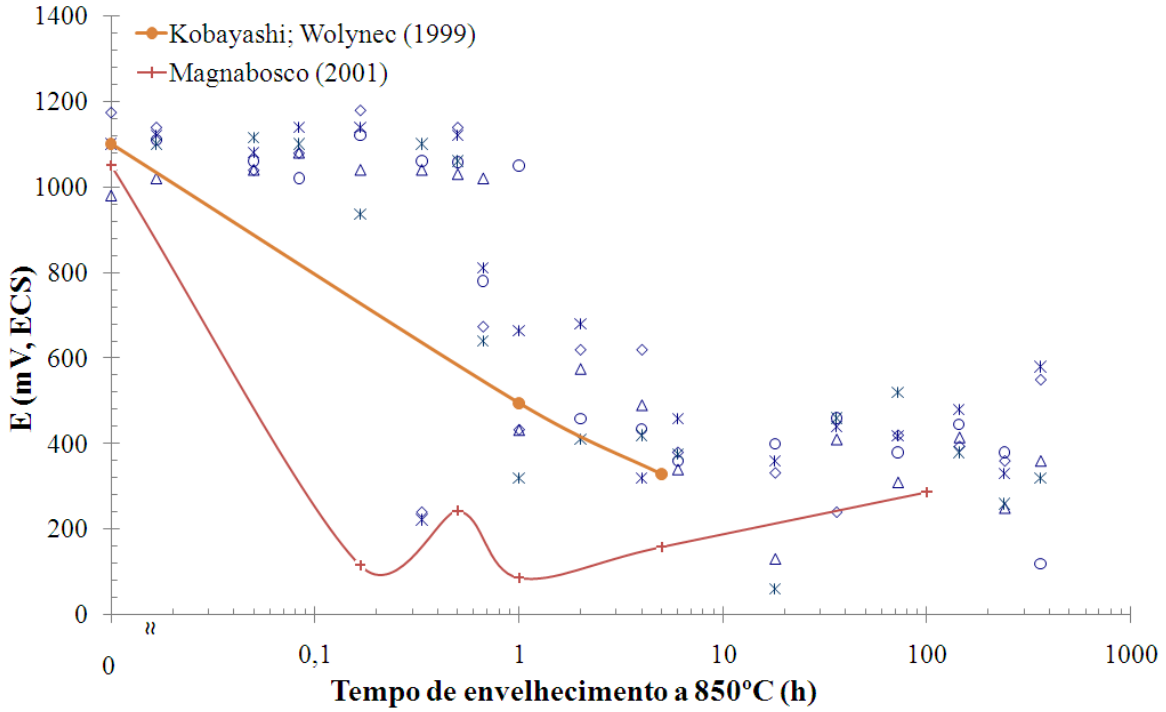


Figura 5.55. Comparação entre os valores de potencial de pite encontrados neste trabalho e nos trabalhos de Kobayashi e Wolynec (1999) e Magnabosco (2001) em função do tempo de envelhecimento a 850ºC.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos deste trabalho percebe-se que o potencial de pite no aço UNS S31803 em solução 0,6M NaCl é fortemente influenciado pela microestrutura do material, provavelmente pelo empobrecimento em cromo e molibdênio decorrentes da formação de fase sigma. Percebeu-se também que a temperatura e o tempo de envelhecimento influenciam na microestrutura do material. A seguir são apresentadas as principais conclusões encontradas neste trabalho:

1. No início do envelhecimento, para as amostras envelhecidas em até 5 minutos de ambas as temperaturas estudadas nota-se que ocorre o reequilíbrio entre ferrita e austenita, com formação de austenita de re-equilíbrio (γ_r). Para estas condições o valor do potencial de pite é similar ao encontrado para a amostra solubilizada, indicando que a formação de austenita de reequilíbrio não diminuiu a resistência à corrosão por pite das amostras.

2. Ainda no início do envelhecimento, para as temperaturas de 850ºC e 900ºC, nota-se a presença de nitretos de cromo nas interfaces entre a austenita original e de reequilíbrio. Entretanto, a formação destes nitretos não está necessariamente associada à formação de pites, já que estes se formam preferencialmente nas regiões empobrecidas em cromo e molibdênio, pela formação de sigma.

3. A formação de sigma para as temperaturas em estudo se dá preferencialmente pela nucleação e crescimento a partir da ferrita formando ferrita secundária, empobrecida em cromo. Entretanto, para a temperatura de 900ºC a ferrita secundária gerada, dependendo do seu empobrecimento em cromo e seu enriquecimento em níquel, poderia dar origem à austenita secundária, aumentando a fração volumétrica total de austenita. Contudo, para a esta temperatura, não se pode descartar a formação de sigma pela decomposição eutetóide da ferrita formando austenita secundária, muito embora os indícios de sua ocorrência não sejam tão evidentes.

4. A partir do envelhecimento por 72 horas a 850ºC e 18 horas a 900ºC, observou-se a formação de sigma a partir da austenita quando da total ausência de ferrita. Notam-se

ainda estabilizações nas frações de sigma e austenita a partir de 144 horas de envelhecimento a 850ºC e 360 horas de envelhecimento a 900ºC.

5. O estudo da cinética de precipitação de acordo com o modelo de Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) confirma a mudança no mecanismo que controla a formação de sigma com o aumento do tempo de envelhecimento, sendo esta indicada como uma dupla inclinação nos gráficos de Avrami. Para ambas as temperaturas poderia ocorrer inicialmente: a nucleação de sigma em contorno de grão de ferrita e/ou nos pontos triplos do material após a saturação; além do crescimento a partir de pequenas dimensões com diminuição na taxa de nucleação. Após este processo ocorreria o crescimento destes núcleos com volume inicial apreciável, ou o espessamento das partículas formadas.

6. Comparando-se as temperaturas de envelhecimento de 850 e 900ºC percebe-se para a primeira uma maior cinética de formação de sigma.

7. O comportamento eletroquímico do aço UNS S31803 envelhecido por até 360 horas a 850ºC e 900ºC indicou que para as amostras onde o potencial de pite encontrado em solução 0,6M NaCl é superior a 565mV_{ECS}, este pode ter sido influenciado pela reação de evolução de oxigênio.

8. Para as amostras envelhecidas por 20 minutos a 850ºC e 20 e 30 minutos a 900ºC registraram-se dispersões nos valores de potencial de pite. Estas oscilações podem estar relacionadas ao início da formação de ferrita e austenita secundárias, empobrecidas em cromo, para as temperaturas de 850 e 900ºC. Após o início das dispersões nos valores de potenciais de pite, estes voltam a se elevar a partir de 30 minutos de envelhecimento a 850ºC e 40 minutos de envelhecimento a 900ºC, possivelmente em decorrência da redistribuição de cromo na ferrita e austenita secundárias formadas respectivamente para as temperaturas de 850 e 900ºC.

9. A ocorrência preferencial do crescimento de sigma, após o envelhecimento por 1 hora a 850ºC e 2 horas a 900ºC, provoca a queda nos valores de potencial de pite provavelmente devido ao aumento nas regiões empobrecidas em cromo e molibdênio.

10. Após a ausência de ferrita, onde o crescimento de sigma se daria a partir da austenita, ocorre a redistribuição de cromo entre as austenitas original e secundária. Após esta

redistribuição, ocorreria a redução no teor de cromo na austenita final fazendo com que a restituição da passividade se torne mais difícil.

11. Os pites encontrados no aço UNS S31803 envelhecido após polarização cíclica em solução 0,6M NaCl guardam relação com a microestrutura do material, sendo que estes se formaram preferencialmente em áreas empobrecidas em cromo e molibdênio como austenita e ferrita secundárias, tendo como mecanismo de crescimento de pites a corrosão seletiva das regiões provavelmente empobrecidas em cromo e molibdênio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudo dos mecanismos e cinética e formação de sigma no envelhecimento entre 700ºC, 750ºC, 800ºC e 950 ºC no aço UNS S31803.

2. Análise da cinética de formação da fase sigma utilizando o modelo de Johnson-Mehl-Avrami e a verificação da possibilidade de determinação da energia de ativação do processo de formação e dos expoentes de Avrami, o que permitirá a discussão sobre os mecanismos de formação de sigma para as diferentes condições de envelhecimento.

3. Levantamento das curvas potenciodinâmicas cíclicas para investigação da influência da formação de sigma na resistência à corrosão por pite do UNS S31803 em solução 0,6M NaCl das amostras referentes às temperaturas de 700ºC, 750ºC, 800ºC e 950ºC.

4. Estudo de grau de sensitização do aço UNS S31803 em função do tempo de envelhecimento em temperaturas entre 700ºC e 950ºC utilizando técnicas de reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL-EPR) normalizadas pela ASTM G108-94.

8 CONGRESSOS E SEMINÁRIOS

Parte dos resultados desta dissertação será apresentada no 65º Congresso Anual da ABM - Internacional (Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração) sob o código 15997 e tema “Metalurgia Física”, realizado entre 26 e 30 de Julho de 2010, no Rio de Janeiro.

SANTOS, D.C.; MAGNABOSCO, R. Influência da formação de sigma no potencial de pite do aço inoxidável duplex UNS S31803 em solução 0,6M NaCl envelhecido a 850 e 900ºC. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 65., 2010, Rio de Janeiro. **Anais...**

REFERÊNCIAS

ADHE, K.N. , KAIN, V., MANDAGOPAL, K., GADIYAR, H.S. Influence of Sigma-Phase Formation on the Localized Corrosion Behavior of a Duplex Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance,** v. 5, n.4, p.500-506, ago. 1996.

AGARWAL, D. C. Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries. . **Key Engineering Materials.** n. 2 v. 20-28, p. 1677-92, 1988.

ATAMERT, S.; KING, J.E. Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels. **Journal of Materials Science Letters,** v.12, p. 1144-1147, 1993.

ALONSO-FALLEIROS, N. HAKIM, A. WOLYNEC, S. Comparison between potentiodynamic and potentiostatic tests for pitting potential measurement of duplex stainless steels. **Corrosion (NACE),** v. 55, n. 5, p. 443-448, mai. 1999.

ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering,** n.1, p.51-57, 2008.

ANTROPOV, L.I. **Theoretical eletrochemistry.** Trad. De BEKNAZAROV, A. Moscow: Mir, p.442-451, 1972.

AVRAMI, M.; Kinetics of Phase Change I. **Journal of Chemical Physics.** v.7, p.1103 a 1112, dez. 1939.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change II. Transformation –Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **Journal of Chemical Physics**, v. 8, p.212-224. fev. 1940

BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BELKESSA, B.; MAZA, H. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. Materials Characterization. n.59. 2008. p.447-453.

BAIN, E.C; GRIFFITHS, W.E. An Introduction to the Iron-Chromium Nickel Alloys **Trans. AIME,** n.75, p.166-213, 1927.

BARBOSA, *et al.* Formação de Fase Sigma em Aço Inoxidável Austenítico Ferrítico. **Metalurgia-ABM,** v. 32, n. 227, p.669-673, out. 1976.

BASTOS, I.N; TAVARES, S.S.M.; DARLAND, F.; NOGUEIRA, R.P. Effect of macrostructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions. **Scripta Materialia**, n. 57, p. 913-916, 2007.

BONOLLO, F. TIZIANI, A., FERRO, P. Evoluzione microestrutturale di acciai duplex e superduplex in relazione ai processi de saldadura. **La metalurgia italiana**. n.2. p. 27-38. 2005.

BOWEN, A.W; LEAK, G.M. (I) Diffusion in Bcc Iron Base Alloys. **Metallurgical Transactions**, v.1, p. 2767-2773, out 1970.

BOWEN, A.W; LEAK, G.M. (II) Solute Diffusion in Alpha- and Gamma-Iron. **Metallurgical Transactions**, v.1, p. 1695-1700, out 1970.

BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase siga em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. **INOX'90 (seminário)**, p. 135- 52, 1990.

CALLIARI, I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and thoughness of a duplex stainless steel SAF 2205. **Journal of Materials Science**, n. 41, p. 7643-7649, 2006.

COSTA, B.F.O.; LE CAËR, G.; AYRES DE CAMPOS,N. Study of Alpha-Sigma Phase Transformation in Mechanically Alloyed Fe-Cr-Sn Alloys. **Physica Status Solidi,** v.183, n.2, p.235-250, 2001.

CHARLES, J. Duplex stainless steels, a review after DSS´07 held in Grado. **La Revue de Métallurgie – CIT**. p155-171, mar.2008.

CHEN, T.H., YANG, J.R. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ–phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v.311, p.28-41, jul. 2001.

CHEN, T., WENG, K.L, YANG, J.R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 338, p. 259-270, 2002.

CHRISTIAN, J.W. **The theory of Transformations in Metals and Alloys.** Part I, 2ed., Pergamon, Oxford, United Kingdom, p.529-552, 2002.

CORTIE, M.B.; JACKSON, E.M.L.E.M. Simulations of the Precipitation of Sigma Phase in Duplex Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A,** v. 28A, p. 2477-2484, dez.1997.

DENG, B.; WANG, Z.; JIANG, Y.; WANG, H.; GAO, J.; LI, J. Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steels aged at 850ºC with critical pitting temperature measurement. **Eletrochimica Acta**, n.54, p. 2790-2794, 2009.

DOHERTY, R.D. **Diffusive phase transformation.** In: CAHN, R.W.; HAASEN, P. Physical Metallurgy. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996. cap.15 .v.2. p.1435-1436; 1451-1467.

DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M.A., NEWMAN, R.C. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in halide solution. **Corrosion Science.** v.48, p. 2577-2591, 2006.

ELSHAWESH, F. ELAHRESH, N. ELHOUD, A. Effect of σ phase on pitting corrosion of 22-5 duplex stainless steel. **British corrosion journal**, n. 4, v.33, p. 85-7, 1998.

FOURNELLE, R.A.; CLARK, J.B. The Genesis of the Cellular Precipitation Reaction. **Metallurgical transactions,** v.3, p. 2757-2767, 1972.

GARFIAS-MESIAS, L.F.; SYKES,J.M., TUCK, C.D.S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. **Corrosion Science**, v.38, n.8, p.1319-1330, ago. 1996.

GILL, T.P.S; SHANKAR, V.; PUJAR, M.G.; RODRIGUEZ, P. Influence of carbon on the transformation kinetics of delta-ferrite in type 316 stainless steel weld metals. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.27, p.313-318, 1992.

GILL, T.P.S; SHANKAR, V.; PUJAR, M.G.; RODRIGUEZ, P. Effect of composition on the transformation of δ-ferrite to σ in type 316 stainless steel weld metals. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v32, n.10, p.1595-1600, 1995.

HALL, E. O. ALGIE, S. H. The sigma phase. **Metallurgical reviews**, v. 11, p. 61-88, 1966.

HOSFORD, W.F. **Physical Metallurgy.** Boca Raton: Marcel Dekker, 2005, p.161-164.

HUANG, C.S.; SHIH, C.C. Effects of nitrogen and high temperature aging on σ phase precipitation of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v.402, p. 66–75, 2005.

HUNTZ, A.M.; GUIRALDENQ, P; AUCOUTURIER, M.; LACOMBE, P. Relation entre les phénomènes de diffusion du fer et du chrome radioactifs dans les alliages fer-chrome de 0 à 15% de chrome et leur transformation. **Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg,** v.66, n.2, p.85-104, 1969.

KELLY, R., SCULLY, J., SHOESMITH, D., BUCHHEIT, R. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering.** New York: Marcel Dekker, 2003.cap.3, p.57.

KOBAYASHI, D.Y., WOLYNEC, S. Evaluation on the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v.2, n.4, p. 239-247, 1999.

LI,X.; MIODOWNIK, A.P.; SAUNDERS, N. Modelling of materials properties in duplex stainless steels. Materials Science and Technology. v.18, ago. 2002, p.861-868.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, n.65, p. 39-104, abr.2009.

LOTHONGKUM et al. Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr–7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5wt% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 48, p. 137–153, 2006.

MAEHARA,Y.; FUJINO, N.; KUNITAKE, T. Effects of Plastic Deformation and Thermal History on σ Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels. **Transactions ISIJ.** v.23, p.247-255, 1984.

MAEHARA, Y. OHMORI, Y. MURAYAMA, J. FUJINO, N. KUNITAKE, T. Effects of alloying elements on σ phase precipitation in δ–γ duplex phase stainless steels. **Metal science**, v. 17, p. 541-7, nov. 1983

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205).** 2001. Tese. (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo. 131 p.

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

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

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF2205) durante envelhecimento a 850ºC. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE TEMAS DE TRATAMENTO TÉRMICO, 1., 2003b, Indaiatuba, **Anais...**

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Morfologia de pite em aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 850ºC e relação com microestrutura. In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 58., 2003c, Rio de Janeiro. **Anais...**

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850ºC Aged Duplex Stainless Steel. **Corrosion (NACE)**, v. 61, n.2, p.130-136, fev. 2005a.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Sigma Phase Formation and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid. **Corrosion (NACE)**, v. 61, n.8, p.807-813, ago. 2005b.

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

MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. Materials Research, v.12, n.3, p.321-327, 2009.

MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. Materials Characterization, n.56, p. 355-362, 2006.

NILSSON, J.O. Super Duplex Stainless Steel. **Materials Science and Technology,** v.8, p. 685-700. ago. 1992.

NILSSON, J. O. WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials science and technology**, v. 9 ,p. 545-54, jul. 1993.

NILSSON, J. O. KANGAS, P. KARLSSON, T. WILSON, A. Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of σ-phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0,38N superduplex stainless steel. **Metallurgical and materials transactions A**. v. 31A, p. 35-45, jan. 2000.

PACKARD, C.L.; MATAYA, M.C.; ERDSTROM, C.M. Study of the formation and effects of sigma phase in 21-6-9 stainless steels.**U.S. Department of Energy,** Rockwell International, nov. 1981, 33p.

PALMER, T.A. ; ELMER J.W.; SPECHT, E.D., Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In -Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, p. 464-475, mar. 2007.

PERREN, R.A.; SUTER, T.; SOLENTHALER, C.; GULLO,G. UGGOWITZER, P.J.; BÖHNI, H.; 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**, n.43, p.727-745, 2001.

POHL, M., STORZ, O., GLOGOWSKI,T. Effect os intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**. n.58, p. 65-71, 2007.

PORTER, D.A; EASTERLING, K.E. **Phase transformations in metals and alloys.** 2. ed. New York: Taylor & Francis, 1992, 514p.

POTGIETER, J. H. Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. **British corrosion journal**, v. 27, n.3, p. 219-23, 1992.

RAYNOR, G.V.; RIVLIN, V.G. Phase Equilibria in iron Ternary Alloys. A critical assessment of the experimental literature. **The institute of metals**. p.316-332, 1988.

ROBERGE, P.R. Materials Selection . In: _____ **Handbook of corrosion engineer,** New York: Mc Graw-Hill, Introduction, p.725-727, 1999.

RUZICKOVA,J.; MILLION. B. Self diffusion of the Components in the F.C.C. Phase of Binary Solid Solutions of the Fe-Ni-Cr System. **Materials Science and Engineering,** n.50, p. 59-64, 1981.

SATO, Y.S., KOKAWA, H. Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless stainless steel weld metal. **Scripta Materialia,** v.40, n.6, p. 659-663, 1999.

SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. **Corrosion (NACE)**, n. 7, v. 42, p. 376-89, jul. 1986.

SEDRIKS, A. J. New stainless steels for seawater service. **Corrosion (NACE),** v. 45, n. 6, p. 510-18, jun. 1989,

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York ; Chichester ; Brisbane: John Wiley, 1996.

SHEIR,L.L., JARMAN, R.A., BURSTEIN, G.T., **Corrosion,** Metal/Enviroment Reactions, 3.ed. v.1, cap 2.4, Londres: Butterworth-Heinemann, 2000, p.2:60.

SIMMONS, J.W. Overview high-nitrogen alloying of stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, n.207, p.159-169, 1996.

SMALL, W. M. Analysis of nitrogen solubility in austenitic Fe-Cr and Fe-Ni alloys. **Scripta metallurgica et materialia** , v. 24, p. 107-110, 1990 a.

SMALL, W. M. Nitrogen solubility in solid Fe-Cr-Ni alloys. **Scripta metallurgica et Materialia**, v. 24,p. 1695-1696, 1990 b.

SOLOMON, H.D.; DEVINE, T.M.Jr. Duplex Stainless Steel: A tale of two phases. In: DUPL EX STAINLESS STEELS, Ohio, **Conference Proceedings**. ASM Metals Park, p. 693-756, 1982.

SRIRAM, R. TROMANS, D. Pitting corrosion of duplex stainless steels. **Corrosion(NACE),** v. 45, n. 10, p. 804-10, out. 1989.

STRAFELLINI et al. Effect of Aging on the Fracture Behavior of Lean Duplex Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A,** v. 40A, p. 2616-2621, Nov. 2009

TERENTYEV,D., MALERBA, L. Diffusivity of solute atoms, matrix atoms and interstitial atoms in Fe-Cr alloys: a molecular dynamics study. **Journal of Nuclear Materials**, v. 329–333, p. 1161-1165, 2004.

THORVALDSSON, T. ERIKSSON, H. KUTKA, J. SALWÉN, A. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel. **Stainless steels`84 Conf. Proceedings**, The Institute of Metals, London, p. 101-105, 1985.

USTINOVSHIKOV, Y; RUTS, A; BANNYKH, O.; BLINOV, V.; KOSTINA, M. Microstructure and properties of the high-nitrogen Fe–Cr austenite. **Materials Science and Engineering A**, n. 262, p. 82-87, 1999.

WANG et al. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment. **Acta Materialia**, v.51, p.4319–4329, 2003.
WEST, J. M. **Electrodeposition and corrosion processes**. London: VRN, 2ed, p. 86-105, 1970.

WILMS; M.E; GADGIL, V.J.; KROUGMAN, J.M.; IJSSELING, F.P. The effect of sigma phase precipitation at 800ºC on the corrosion resistance in sea-water of a high alloyed duplex stainless steel. **Corrosion Science,**v.36, n.5, p.871-881, 1994.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

ZANG et al. Effect of ageing on precipitatin and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel. **Materials Characterization,** v.60, p.50-55, 2009a.

ZANG et al. Effect of ageing on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel. **Materials Characterization,** v.60, p.1552-1528, 2009b.

APÊNDICE I – POTENCIAL DE EQUILÍBRIO PARA A REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO PARA SOLUÇÕES AQUOSAS

Segundo Antropov (1972 p. 442) a reação de evolução de oxigênio pode ocorrer de duas maneiras distintas, dependendo da composição da solução que será submetida à eletrólise. A reação global para a evolução de oxigênio em soluções alcalinas segue apresentada na equação (14), onde ocorre a oxidação dos ânions hidroxila em oxigênio gasoso.

$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e \tag{16}$$

Já para soluções neutras e ácidas com baixa concentração de hidroxilas diluídas no meio a reação de evolução de oxigênio é apresentada na equação (15).

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e \tag{17}$$

A partir da equação de Nernst (WEST, 1970 p. 12) apresentada na equação (18), calcula-se o potencial de equilíbrio para a reação evolução de oxigênio de uma solução básica:

$$E_{O/OH^-} = E^0_{O/OH} + \frac{0{,}059}{4} log \frac{p_{O_2}.a^2_{H_2O}}{a^4{}_{OH^-}} [V_H] \tag{18}$$

Sabendo-se que o potencial de eletrodo padrão para a reação apresentada corresponde à 0,40 V_H (WOLYNEC, 2003 p. 28), tem-se a equação (19) onde: a corresponde à atividade; e p_{O_2} é a pressão parcial do oxigênio.

$$E_{O/OH^-} = 0{,}40 - 0{,}059 \log a_{OH^-} + 0{,}015 \log p_{O_2} [V_H] \tag{19}$$

Sabendo-se que para a reação $H_2O = H^+ + OH^-$ a constante de dissociação é 10^{-14} e que $pH = -logH^+$:

$$a_{H^+}.a_{OH^-} = 10^{-14} \ \therefore \log a_{H^+} + \log a_{OH^-} = -14 \tag{20}$$

$$\log a_{OH^-} = pH - 14 \tag{21}$$

Substituindo-se a equação (22) na equação (19), tem-se:

$$E_{O/OH^-} = 0{,}40 - 0{,}059(pH - 14) + 0{,}015 \log p_{O_2}\,[V_H] \quad (22)$$

Considerando p_{O_2} igual a 1 atm para permitir a formação das bolhas na interface solução/eletrólito (WOLYNEC, 2003 p. 29):

$$E_{O/OH^-} = 978 - 59pH[mV_{ECS}] \quad (23)$$

Seguindo o mesmo raciocínio do cálculo do potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para soluções básicas (16), calcula-se agora o mesmo potencial para soluções ácidas ou neutras cuja reação fora apresentada anteriormente na equação (17).

$$E_{O/H^+} = E^0_{O/H^+} + \frac{0{,}059}{4} log \frac{p_{O_2}.a^4_{H^+}}{a^4{}_{H_2O}}[V_H] \quad (24)$$

Considerando que o potencial de eletrodo padrão para a reação é igual à 1,22 V_H, e que conforme descrito anteriormente a pressão parcial do oxigênio possui valor de 1 atm, tem-se:

$$E_{O/H^+} = 1{,}22 + \frac{0{,}059}{4} log \frac{a^4_{H^+}}{a^4{}_{H_2O}}[V_H] \quad (25)$$

Sabendo-se que a atividade da água também possui valor unitário (WOLYNEC, 2003 p.29):

$$E_{O/H^+} = 1{,}22 + \frac{0{,}059}{4} log\ a_{H^+}[V_H] \quad (26)$$

Pelos conceitos apresentados nas equações (21) e (22) tem-se a equação (25) para o cálculo do potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para soluções ácidas ou neutras, que é idêntica à equação (21), para soluções básicas:

$$E_{O/H^+} = 1{,}22 - \ 0{,}059pH[V_H] = 978 - 59pH[mV_{ECS}] \quad (27)$$

Assim, as equações (23) e (27) permitem a elaboração do gráfico apresentado na figura I.1, onde se tem o potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para soluções aquosas em função do pH.

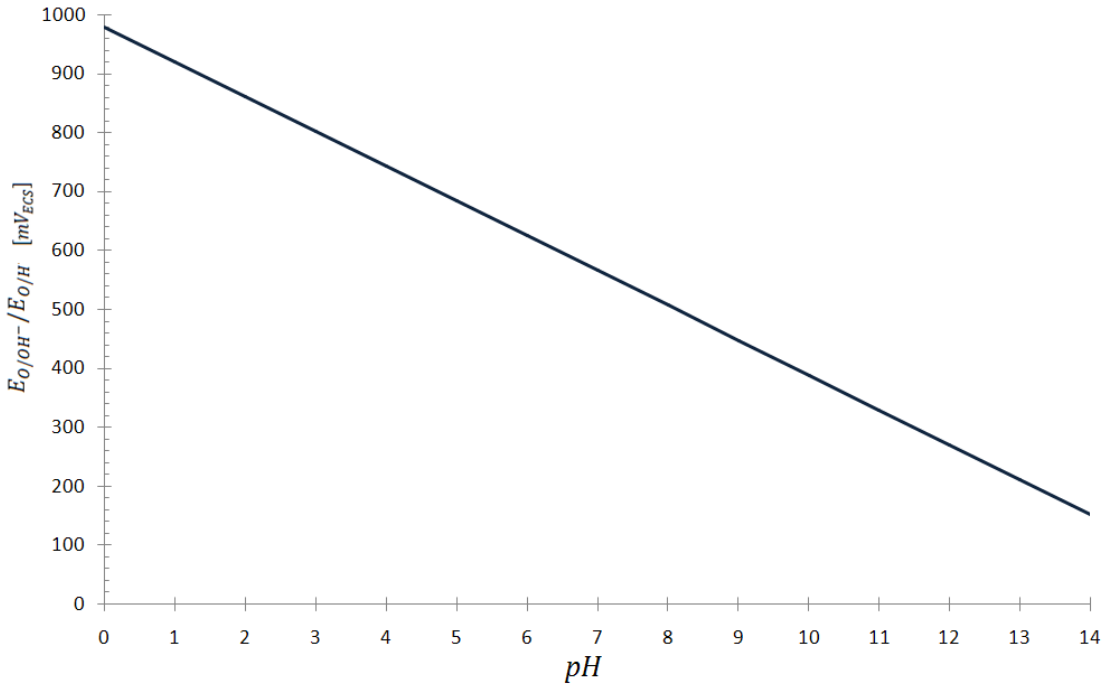


Figura I.1. Potencial de equilíbrio da reação de evolução de oxigênio para soluções aquosas em função do pH.

Na figura I.2 apresenta-se curva de polarização potenciodinâmica experimental de barra de platina com 0,5 cm² de área exposta em solução 0,6M NaCl (pH=7), demonstrando a variação do potencial em função da densidade de corrente quando da ocorrência da reação de evolução de oxigênio. Nesta figura, as linhas em cinza esquemáticas, representariam as curvas catódica e anódica da reação (17).

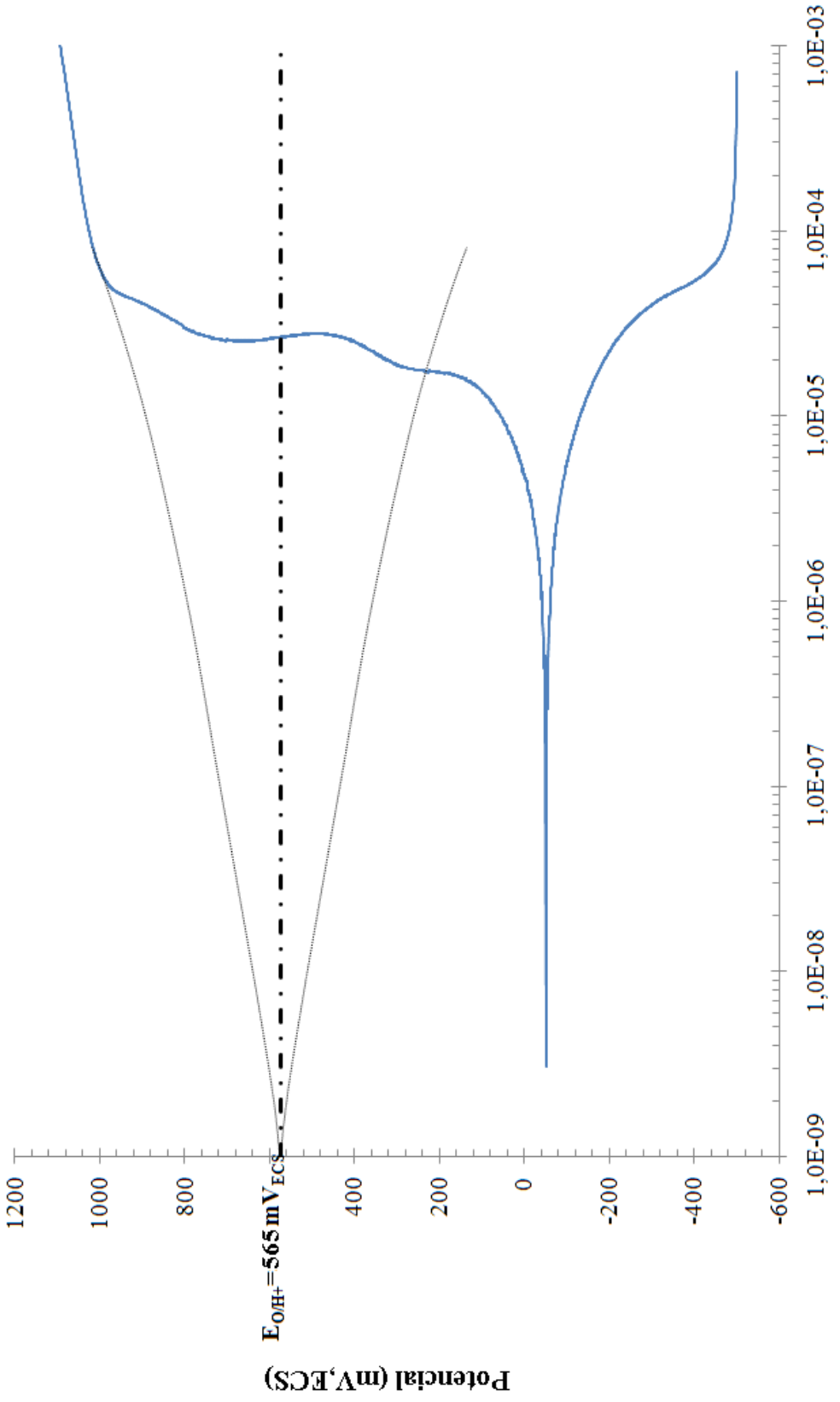


Figura I.2. Curva experimental da reação de evolução de oxigênio em solução 0,6M NaCl.

APÊNDICE II – INTERPRETAÇÃO DE UMA CURVA DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA

O método mais utilizado para o estudo do processo corrosivo e da passividade dos aços inoxidáveis é a análise de curvas de potencial por densidade de corrente, conhecidas como curvas de polarização (SEDRIKS, 1996). Para a obtenção destas curvas utiliza-se um aparelho chamado potenciostato que promove a variação de potencial do material em estudo e o monitoramento da corrente produzida em função do tempo ou potencial.

A técnica de polarização cíclica para a avaliação da corrosão por pite baseia-se na aplicação de um potencial a um eletrodo de estudo, sendo este potencial elevado a uma velocidade constante de varredura. Uma curva típica de polarização cíclica para um aço inoxidável é apresentada na Figura II. 1.

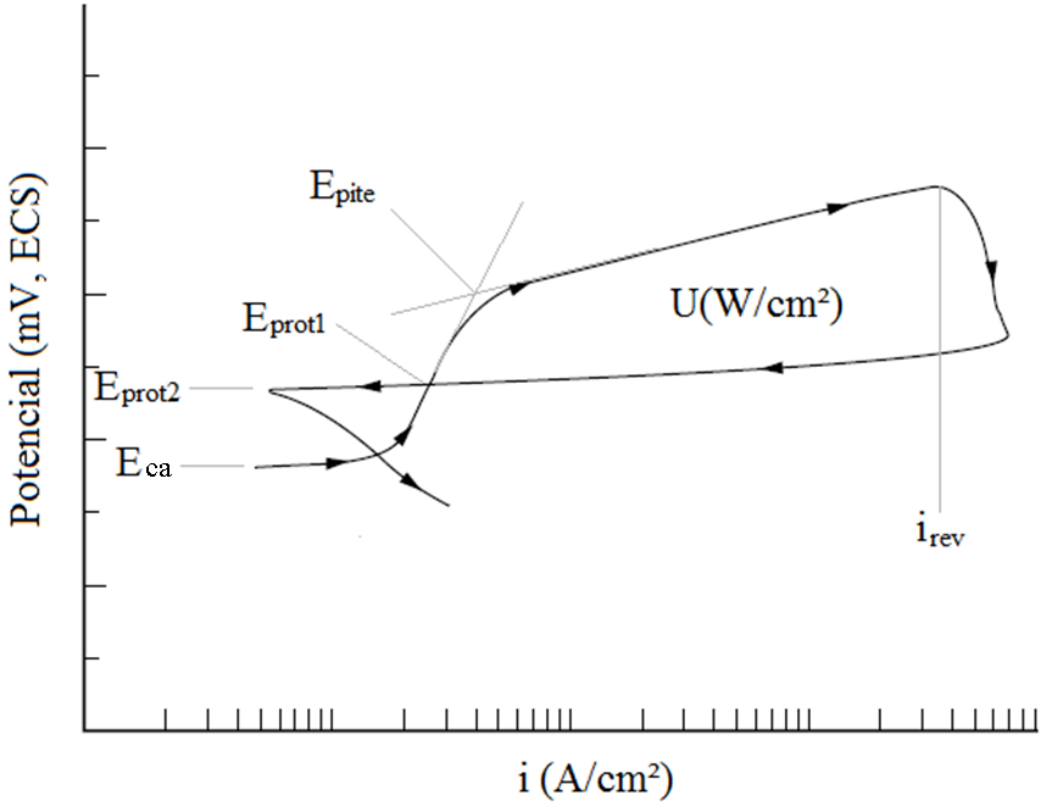


Figura II.1 Curva típica de polarização cíclica para um aço inoxidável. E_{ca}: potencial de corrosão. E_{pite}: potencial de pite. $E_{prot\ 1\ e\ 2}$: potenciais de proteção. i_{rev}: densidade de corrente de reversão. U: potência de repassivação. Fonte: autor, adaptado de MAGNABOSCO, 2001.

Normalmente o potencial é elevado inicialmente a partir do potencial de circuito aberto (E_{ca}), sendo que logo acima deste tem-se um aumento da densidade de corrente, à medida que ocorre um aumento no potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal.

Aumentando-se ainda mais o potencial tem-se a passivação da liga caracterizada pelo valor aproximadamente constante da densidade de corrente. Segundo Kelly et al. (2003) um metal é dito passivado se o mesmo resistir substancialmente num meio onde há uma grande

força eletromotriz para sua oxidação, e portanto a taxa de corrosão do metal é baixa. Segundo West (1979 p. 152) a densidade de corrente característica da passividade corresponde a cerca de 10^{-5} A/cm², sendo esta correspondente à condução através do filme passivo. A passivação da liga ocorre pela formação da película passiva característica dos aços inoxidáveis. Esta película é composta por óxidos hidratados com estrutura similar à de um gel e tem a função de proteger o material do meio corrosivo (SEDRIKS, 1986). Um modelo desta película é apresentado na Figura II.2. De acordo com este modelo, com a quebra da película passiva ocorre a exposição do metal ao meio corrosivo, e consequentemente a formação de íons metálicos que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH^+. Estes compostos intermediários reagiriam com as moléculas de água na película, liberando cátions H^+ e a repassivação ocorreria.

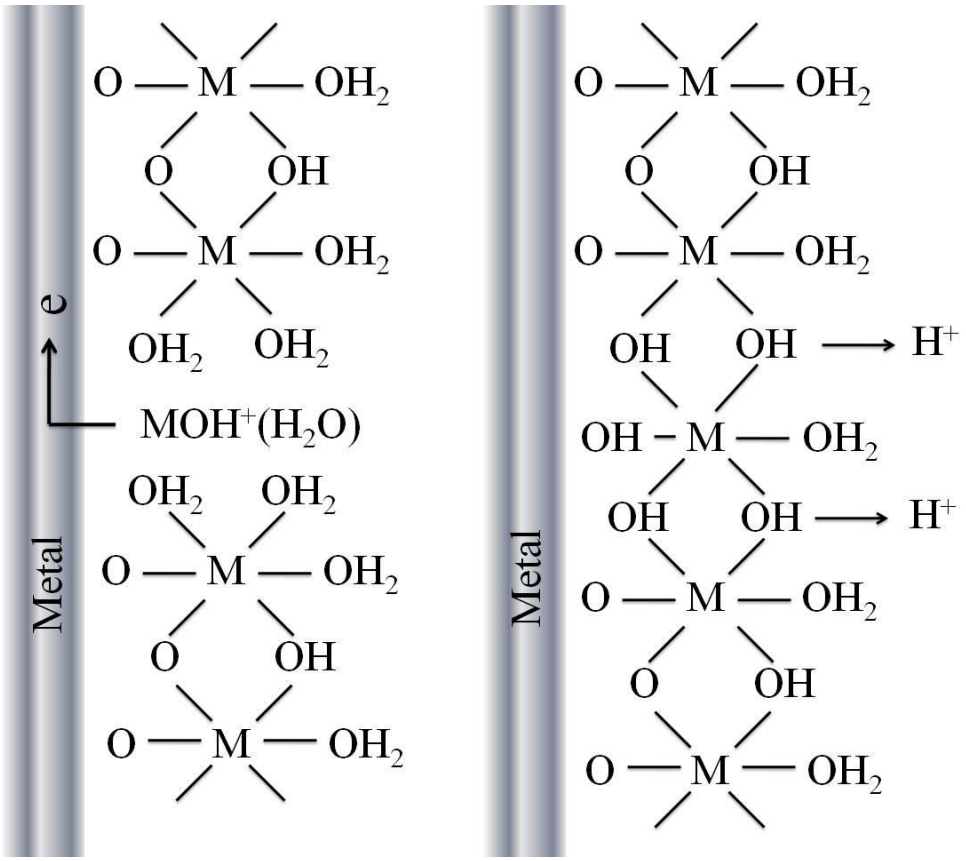


Figura II.2 Modelo de película passiva e repassivação.
Fonte: Autor, adaptado de Sedriks, 1986.

Quando o meio possui íons como cloretos e outros halogênios como bromo e iodo, estes substituem moléculas de água mais facilmente numa parte não desenvolvida do filme, ou seja, numa região não coberta pela película (como as pontes H_2O-M-OH_2), ocasionando a formação de sais solúveis que facilitariam seu desprendimento do filme, (Figura II.3). Esta

reação é característica da quebra da película passiva e do início da corrosão por pite (SEDRIKS, 1986; SEDRIKS, 1996). Removendo-se estes sais solúveis formados, por exemplo, na forma de um complexo cloreto/metal, ocorre a exposição do metal base ao meio liberando os íons cloreto e tornando o processo de quebra da película autocatalítico. Segundo West (1970 p. 86-87) o aumento do potencial no trecho passivo corresponde ao afinamento da película passiva devido à liberação de sais solúveis, formados pela combinação dos íons metálicos (M^{Z+}) com íons oxigênio (O^{2-}) ou hidroxilas (OH^-) na interface filme/solução.

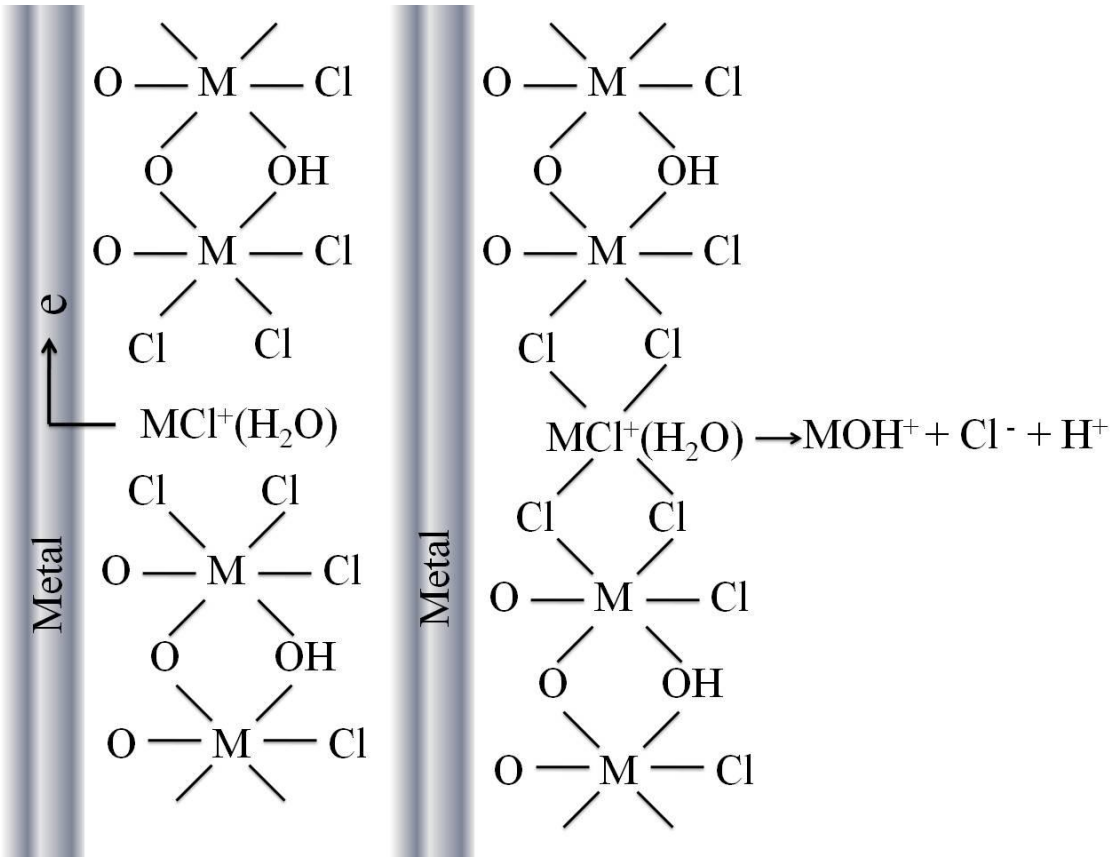


Figura II.3. Quebra da película passiva pela ação dos íons cloreto.
Fonte: Autor, adaptado de Sedriks, 1986.

Com a quebra da película passiva registra-se o chamado potencial de pite (E_{pite}), que representa a resistência de um material ao início da formação de pites. Após o registro deste potencial ocorre um aumento na densidade de corrente, que caracteriza o aprofundamento dos pites formados, ou o aumento do número de pites. Quando este aumento na densidade de corrente atinge a chamada densidade de corrente de reversão (i_{rev}) definida no ensaio, ocorre a reversão de varredura do potencial até o seu cruzamento com a curva original (SEDRIKS, 1996; MAGNABOSCO, 2001).

O primeiro potencial de proteção (E_{prot1}) é determinado pelo cruzamento da curva descendente (referente à reversão da densidade de corrente) com a curva original indicando que abaixo deste não há possibilidade de quebra da película passiva. O segundo potencial de proteção (E_{prot2}), é o valor de potencial abaixo do qual o material é imune à ocorrência de pites (MAGNABOSCO, 2001).

Segundo Potgieter (1992) a área do laço da histerese (U) indica a resistência à corrosão por pite de uma liga, pois quanto maior sua área, menor a resistência deste material à corrosão por pite. Para um dado procedimento experimental, quanto maior o laço da histerese, maior a dificuldade em restituir a passividade, e por consequência, maior o risco de ocorrência de corrosão localizada.

Considerando-se que a área do laço da histerese (U) do gráfico de polarização é dada pela equação (29):

$$U = E \times i \tag{28}$$

Sendo o potencial (E) medido em V=W/A e a densidade de corrente (i) em A/cm², através de análise dimensional apresentada na equação (30), tem-se que:

$$U = E \times i = [V] \times \left[\frac{A}{cm^2}\right] = \left[\frac{W}{A}\right] \times \left[\frac{A}{cm^2}\right] = \left[\frac{W}{cm^2}\right] \tag{29}$$

Sendo assim, tem-se que a área do laço da histerese do gráfico de polarização potenciodinâmica cíclica pode ser quantificada em W/cm², caracterizando a potência de repassivação dos pites formados. Na Figura II.4. é apresentado o método utilizado no cálculo da potência de repassivação, no qual se utilizam diferentes polinômios para representar os trechos indicados numa curva de polarização genérica.

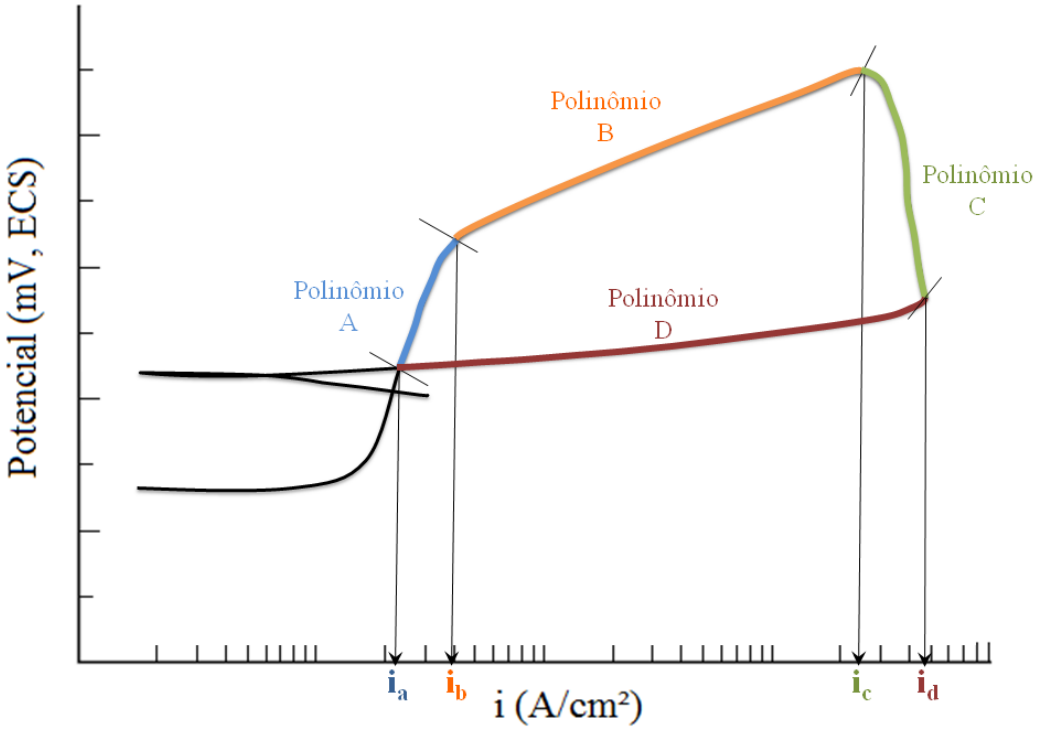


Figura II.4. Método para o cálculo da potência de repassivação do gráfico de polarização potenciodinâmica cíclica.

Sabendo que a integral de uma função determina a área sob uma curva no plano cartesiano, a área do laço da histerese corresponderia à diferença da soma das integrais dos polinômios (A, B, C) pela integral do polinômio D, ou seja:

$$U(W/cm^2) = \left(\int_{i_a}^{i_b} Polinômio\ A + \int_{i_b}^{i_c} Polinômio\ A + \int_{i_c}^{i_d} Polinômio\ C\right) - \int_{i_a}^{i_d} Polinômio\ D \quad (30)$$

APÊNDICE III – TABELAS COM OS POTENCIAIS DE PITE ENCONTRADOS NOS ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

Tabela 8. Potenciais de pite encontrados nos ensaios de polarização para a temperatura de 850ºC

Tempo (h)	**E pite (mV_{ECS})**				
0,02	1120	1140	1020	1110	1100
0,05	1080	1040	1040	1060	1115
0,08	1040	1080	1080	1020	1100
0,17	1140	1180	1040	1120	936
0,33	222	240	1040	1060	1100
0,50	1120	1140	1030	1058	1060
0,67	810	674	1020	780	640
1	664	433	432	1050	320
2	680	620	575	458	410
4	320	620	490	435	420
6	458	380	340	360	375
18	359	332	131	400	60
36	440	240	410	460	460
72	418	420	310	380	520
144	480	394	415	445	380
240	330	360	250	380	260
360	580	550	360	120	320

Tabela 9. Potenciais de pite encontrados nos ensaios de polarização para a temperatura de 900ºC

Tempo (h)	**E pite (mV_{ECS})**				
0,02	1060	1080	1130	1100	1160
0,05	1070	1080	1100	1060	1140
0,08	1080	1060	1080	1060	1120
0,17	1040	1120	1040	1120	1000
0,33	1010	1020	1080	926	1050
0,50	1120	1044	729	1120	791
0,67	1120	1120	1080	1040	1040
1	1060	1060	1080	800	1060
2	1120	1120	1120	1000	440
4	720	1040	542	1120	1020
6	520	538	600	1040	1100
10	175	215	264	214	642
18	689	1000	360	1042	660
72	751	980	990	1040	540
144	920	960	1118	560	560
240	680	534	642	803	700
360	482	568	320	242	423

ANEXO I – CERTIFICADO DE GARANTIA DO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803.

OUTOKUMPU

CERTIFICATE - ZEUGNIS - CERTIFICAT

EN 10204-3.1

1 / 1

Avesta Works
QCM. Hans Pemång

Date - Datum	Load - Ladung - Chargem No	Cert.No - Zeugnis No
27-Jun-2006	BR6O-0012	1432140-EN

Your order - Ihre Bestellung - Votre commande
0/0 26900/0 2690

Avesta order - Auftrag - Ordre Invoice - Rechnung - Facture
661/616170 661/0652434

Purchaser - Besteller - Acheteur
CAVSTEEL WELDING LTDA
RUA BOM JESUS DE IGUAPE NO 4.987
B.BOQUEIRAO
81730-020 CURITIBA-PR
BRAZIL

Requirements - Anforderungen - Exigences
ASTM A 240-06

Dest.
CAVSTEEL WELDING LTDA

Product - Erzeugnisform - Produit
Stainless Steel Cold Rolled, Coil-Plate
finish 2E, pickled, cut edge

Grade - Werkstoff - Nuance
Outokumpu 2205
UNS S31803/UNS S32205

Brand mark Herstellerzeichen Signe du producteur	Inspectors stamp Abname - Stempel Estamp de l'expert	Melting process Erschmelzungsart Procédé de fusion
OUTOKUMPU	AJA A	E+AOD

Extent of delivery - Lieferumfang - Étendue de livre

Item Pos Posto	Pcs Anzahl Nombre	kg	Dimensions - Abmessungen - Dimensions mm	Heat No Schmelze Nr Coulée No	Lot No Los Nr Lot Nr
1	13	1372	3.00 1500 3000	462142 - 003	

Chemical composition - Chemische Zusammensetzung - Composition chimique

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu	Co	N
Heat	.018	.35	1.42	.019	.001	22.48	5.74	3.20	.006	.15	.07	.162

Radioactive contamination check acc. IAEA recommendations: Satisfactory

Test results - Prüfergebnisse - Results dessais (1N/mm 2= 1 MPa) F = Front - Anfang - Début B = Back - Ende - Fin T = Transverse - Quer - Travers

	Test Ref Probe Ref Eprouv Ref		Temp °C	RP 0.2 N/MM2	RP 1.0 N/MM2	RM N/MM2	2" %	HB	PEH %
Min			+20	450		655	25		
Max								293	
	P	T	+20	650	703	817	30	249	53.0
	B	T		652	696	817	29	252	

Microstructure acc to ASTM A 923-A: Satisfactory
Corrosion acc. ASTM A 262-E: Satisfactory
Heat treatment: Material temperature 1100 cel / Quenched (forced air + water)
Steel grade verification (PMI-spectroscopic): OK
Insp. and gauge measurement: Satisfactory

Outokumpu Stainless AB
Avesta Works
BOX 74
S-774 22 AVESTA
SWEDEN
Regoffice: Stockholm Sweden,Regno: 556001-6748

Telephone : +46 (0)226 813 67
Fax : +46 (0)226 813 16
V.A.T no : SE556001874801

This material is found to comply with order requirements

Authorized Inspector

EN ISO 9001
EN ISO 14001

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo