

**Risomá Chaves**

**INVESTIGAÇÃO DA CORROSÃO SELETIVA DO AÇO  
INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 ATRAVÉS DE  
TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

**Tese apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para  
obtenção do Título de Doutor em  
Engenharia**

**São Paulo**

**2002**

**CONSULTA  
FT-1748**

**Risomá Chaves**

**INVESTIGAÇÃO DA CORROSÃO SELETIVA DO AÇO  
INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 ATRAVÉS DE  
TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

Tese apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para  
obtenção do Título de Doutor em  
Engenharia

Área de Concentração: Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Titular  
Stephan Wolyneec

São Paulo

2002



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**TERMO DE JULGAMENTO**  
**DE**  
**DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

Aos 15 dias do mês de outubro de 2002, às 14:00 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Stephan Wolynech, orientador da candidata, Isolda Costa, Hercílio Gomes de Melo, Sebastião Elias Kuri e Antonio Carlos Guastaldi, iniciou-se a Defesa de Tese de Doutorado do(a) Sr(a). **RISOMÁ CHAVES**


Título da Tese: "INVESTIGAÇÃO DA CORROSÃO SELETIVA DO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS".

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado o(a) candidato(a):


Prof.Dr. Stephan Wolynech.....	( <i>Aprovado</i> )
Profª.Drª. Isolda Costa.....	( <i>Aprovado</i> )
Prof.Dr. Hercílio Gomes de Melo.....	( <i>Aprovado</i> )
Prof.Dr. Sebastião Elias Kuri.....	( <i>Aprovado</i> )
Prof.Dr. Antonio Carlos Guastaldi.....	( <i>Aprovado</i> )

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.


São Paulo, 15 de outubro de 2002.  
 A COMISSÃO JULGADORA

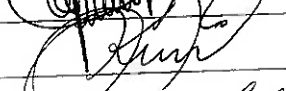

---

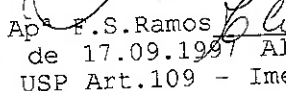

---


---


---


---

Secretária: Elisabete Ap. F.S. Ramos

Obs.: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da arguição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato aprovado ou reprovado.  
 Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 21/10/02.

## ***DEDICATÓRIA***

Aos meus pais em memoriam

Ao S. J. C.; A S. V. M.; Ao S. E.

Ao S. L.; S. V

## ***AGRADECIMENTOS***

Agradeço com profundo apreço ao Prof. Titular Stephan Wolynec pela excelente orientação em mais um trabalho, pelos seus riquíssimos ensinamentos, apoio no decorrer de todo trabalho bem como dedicação e principalmente pela sua valorosíssima colaboração na etapa final do mesmo e ainda pela nossa amizade que perdura por cerca de 30 anos;

Agradeço a Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Isolda Costa pela permissão do uso de equipamentos do Laboratório de Corrosão do IPEN como também, pela sua valiosa colaboração no item Espectroscopia de impedância eletroquímica;

Agradeço ao Prof. Dr. Hercílio do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela valiosa discussão no item Espectroscopia de impedância eletroquímica;

Agradeço a Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Neusa Alonso-Falleiros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo apoio e valiosa correção do Exame de Qualificação;

Agradeço a Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Idalina Vieira Aoki, Chefe do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela sua valiosa discussão no item polarização potenciodinâmica;

Agradeço ao Prof. Dr. Ângelo Fernando Padilha pela empréstimo de seu instrumento ferritoscópio e pela sua colaboração;

Agradeço ao Prof. Dr. Ing. Michel Pohl do Institut für Werkstoffe pela doação da amostra de aço dúplex utilizada na elaboração deste trabalho;

Agradeço aos Profs. Drs. André Fitchspini e Hélio Goldstein pela utilização, sem restrições, do Laboratório Metalográfico;

Agradeço ao Prof. Dr. Nelson Batista de Lima do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais do IPEN, pela elaboração gratuita de análises por difração de raios- X;

Agradeço aos meus caros colegas contemporâneos de Pós-Graduação, pelo companheirismo e pela força em computação;

Agradeço aos amigos José Rodrigues de Paula Filho, Olandir Vercino Correia e Antônio Lívio S. Nunes pela amizade e atenção dispensada;

Agradeço aos colegas do Laboratório de Corrosão do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN pela atenção dispensada;

Agradeço a Sra. Marilene Moretti Serna pela execução de análises por difração de raios - X;

Agradeço a Sra. bibliotecária Clélia L. L. Mequerdidchian e a Sra. Dionete A. de Oliveira pela a atenção dispensada durante o trabalho.

Agradeço a FAPESP pelo apoio financeiro para a execução da parte experimental deste trabalho.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas facilidades e qualidade de sua infraestrutura oferecida no decorrer de todo trabalho.

# SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	
LISTA DE SÍMBOLOS	
LISTA DE FIGURAS	
RESUMO	
ABSTRACT	
INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 1 - AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX .....	3
1.1 Introdução .....	3
1.2 Transformações de fases nos aços inoxidáveis dúplex .....	4
Fase Sigma .....	4
Fase qui .....	9
1.3 Efeito dos elementos de liga na estabilidade térmica dos aços inoxidáveis dúplex .....	11
Efeito do cromo e molibdênio .....	11
Efeito do níquel .....	12
Efeito do nitrogênio .....	12
Efeito do tungstênio .....	13
1.4 Efeito das fases precipitadas sobre a resistência à corrosão .....	14
1.5 Métodos de investigação da corrosão dos aços inoxidáveis dúplex .....	21
Técnica de reativação potenciocinética .....	21
Técnica de impedância eletroquímica .....	24
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
2.1 Materiais .....	27
2.2 Tratamentos térmicos .....	27
2.3 Preparação das amostras .....	28
2.4 Soluções de ensaio .....	29
2.5 Célula eletroquímica .....	30
2.6 Arranjos experimentais dos ensaios eletroquímicos .....	30
2.7 Ensaios de caracterização dos materiais .....	32
2.8 Metodologias de ensaio .....	32

Ataques metalográficos .....	32
Exame metalográfico .....	33
Ensaio de reativação potenciocinética EPR-D L .....	33
Ensaio de polarização potenciodinâmica .....	34
Determinação da variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão .....	34
Ensaio de impedância eletroquímica .....	34
Determinação da fração volumétrica das fases .....	35
CAPÍTULO 3 . - RESULTADOS .....	36
3.1 Caracterização microestrutural do aço inoxidável duplex UNS S31803 ....	36
Exame metalográfico por microscopia óptica .....	36
Exame no microscópio eletrônico de varredura - MEV .....	37
3.2 Análise das fases por dispersão de energia (EDS) .....	38
3.3 Análise por difração de raios-X .....	40
3.4 Revelação da fase sigma .....	42
3.5 Determinação da fração volumétrica .....	44
Fase sigma .....	44
Ferrita e austenita .....	45
3.6 Ensaio de polarização de reativação potenciocinética de ciclo duplo (EPR-DL) .....	48
3.7 Variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão .....	62
3.8 Polarização potenciodinâmica .....	67
Ensaio de polarização potenciodinâmica na solução B .....	67
Ensaio de polarização potenciodinâmica na solução D .....	72
3.9 Exame da morfologia da corrosão no microscópio eletrônico de varredura .....	76
3.10 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	82
Ensaio na solução B .....	82
Ensaio na solução D .....	86
CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO .....	92
4.1 Fração volumétrica da fase sigma .....	92
4.2 Ensaio EPR-DL .....	93
4.3 Relação entre $i_{r1}/i_a$ e a fração volumétrica da fase sigma .....	96
4.4 Cinética da corrosão seletiva provocada pela precipitação da fase sigma ..	97
4.5 Cinética da corrosão seletiva provocada pela precipitação de outras fases	99
4.6 Variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão .....	100
Variação do potencial de corrosão na solução B .....	101
Variação do potencial de corrosão na solução D.....	102
4.7 Ensaio de polarização potenciodinâmica .....	103
4.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	105
Ensaio na solução B .....	106
Ensaio na solução D .....	107
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES .....	109



RECOMENDAÇÕES .....	111
ANEXO I - Densidades de corrente de ativação ( $i_a$ ) e de reativação ( $i_{r1}$ e $i_{r2}$ ) extraídas das curvas obtidas com a técnica EPR-DL - Soluções B e C .....	112
ANEXO II - Composição química das fases observadas nas amostras tratadas a 750°C e 850°C após ensaios EPR - DL na solução B .....	122
ANEXO III - Diagramas de Nyquist e de Bode de ângulo de fase levantados nas soluções B e D .....	125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	131

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	- Diagrama TTT do aço inoxidável dúplex UNS S32404 (Uranus 50)	5
Figura 1.2	- Fração volumétrica das fases $\alpha$ , $\sigma$ e $\gamma$ no aço inoxidável dúplex 25Cr-7Ni-3Mo em função do tempo de tratamento térmico a 800°C <sup>43</sup>	6
Figura 1.3	- Fração volumétrica das fases $\alpha$ , $\sigma$ e $\gamma$ no aço inoxidável dúplex UNS S31803 22Cr-5Ni-3Mo em função do tempo de tratamento térmico a 850°C <sup>45</sup>	6
Figura 1.4	- Efeito do tempo e da temperatura na precipitação da fase sigma no Aço inoxidável dúplex 25Cr-6Ni- 0,02Mo <sup>46</sup>	7
Figura 1.5	- Curvas TTT para a precipitação da fase sigma no aço inoxidável dúplex 25Cr -6Ni - 0,02Mo <sup>46</sup>	8
Figura 1.6	- Diagrama TTT da fase sigma no aço inoxidável superdúplex 25Cr-7Ni-3,60Mo-0,25n-0,65W <sup>33</sup>	9
Figura 1.7	- Diagrama TTT do aço inoxidável dúplex UNS S31803 <sup>54</sup>	10
Figura 1.8	- Diagrama TTT de quatro aços inoxidáveis dúplex: 1- 3Mo-25Cr-0,18N-1,5Cu- 2- 3,7Mo 25Cr-0,25N-1,5Cu; 3-3,7Mo-27Cr-0,28N-1,5Cu; e 4- 4,2Mo-25Cr-0,27N-1,5C <sup>55</sup>	11
Figura 1.9	- Variação do teor de ferrita em função da temperatura de estabilização para o aço inoxidável dúplex com 25 % de cromo e diferentes teores de nitrogênio <sup>55</sup>	13
Figura 1.10	- Efeito do tratamento térmico sobre a taxa de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S32550 25Cr-5Ni-3Mo-0.15N na solução de sulfato de ferro + ácido sulfúrico em ebulição <sup>72</sup>	15
Figura 1.11	- Efeito do tratamento térmico sobre a taxa de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S32550 25Cr-5Ni-3Mo-0.15N na solução de cobre + sulfato de cobre + ácido sulfúrico em ebulição <sup>72</sup>	18
Figura 2.1	- Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de Reativação potenciocinética e nos de levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica. ER = eletrodo referência; ET = eletrodo de trabalho e CE = contra eletrodo	31

Figura 2.2	- Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de Impedância eletroquímica. ER = eletrodo referência; ET = eletrodo de trabalho e CE = contra eletrodo .....	31
Figura 3.1	- Aspecto da microestrutura do aço inoxidável dúplex UNS S31803. Os grãos mais claros correspondem à fase austenita e os mais escuros à fase ferrita. Notam-se maclas de recozimento na austenita. Ataque: 30% HNO <sub>3</sub> e 0,075 A/cm <sup>2</sup> + 10% ácido oxálico e 1 A/cm <sup>2</sup> . Aumento: 200X. ....	36
Figura 3.2	- Imagem de elétrons retroespalhados da microestrutura do aço UNS S31803 tratado a 750°C por 5 h. MEV. Sem ataque. Aumento: 2000X. ....	37
Figura 3.3	- Imagem de elétrons retroespalhados da microestrutura do aço UNS S31803 após tratamento térmico a 850°C por 1 h. Sem ataque. MEV. Aumento: 2000X. ....	37
Figura 3.4	Imagem de elétrons retroespalhados da microestrutura do aço UNS S31803 após tratamento térmico a 850°C por 20 h. Sem ataque. MEV. Aumento: 2000X. ....	38
Figura 3.5	- Imagem de elétrons retroespalhados da microestrutura do aço UNS S31803 após tratamento térmico a 850°C por 30 h: Sem ataque. MEV. Aumento: 2000X. ....	38
Figura 3.6	- Espectro de difração de raios-X da amostra tratada a 750°C por 5 horas. Nota-se a presença da fase sigma. ....	41
Figura 3.7	- Espectro de difração de raios-X da amostra tratada a 850°C por 5 horas. Observam-se teores expressivos de fase sigma. ....	41
Figura 3.8	- Espectro de difração de raios-X da amostra tratada a 850°C por 1 hora. ....	41
Figura 3.9	- Aspecto da amostra tratada a 750°C por 1 h. A fase sigma com coloração avermelhada exibe fina morfologia e nucleia na interface austenita/ferrita. Ataque: 40 % KOH. Aumento: 500X .....	42
Figura 3.10	- Aspecto da amostra tratada a 750°C por 5 h. A fase sigma apresenta-se com coloração avermelhada. Ataque: 40% KOH Aumento: 500X. ....	42

Figura 3.11 - Aspecto da amostra tratada a 750°C por 10 h. A fase sigma com coloração marrom apresenta-se em maior quantidade e mais compacta. Ataque: 40% KOH. Aumento: 500X. ....	43
Figura 3.12 - Aspecto da amostra tratada a 850°C por 5 h. Observa-se que a fase sigma com coloração avermelhada apresenta-se em cadeia e aglomerada em algumas regiões. Ataque: 40% KOH. Aumento: 500X. ....	43
Figura 3.13 - Aspecto da amostra tratada a 850°C por 10 h. Nota-se que a fase sigma com coloração avermelhada apresenta-se mais compacta e com morfologia espessa. Ataque: 40% KOH. Aumento: 500X. ....	44
Figura 3.14 - Variação da fração volumétrica da fase sigma com o tempo de Tratamento térmico do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado e tratado a 750°C e 850°C. ....	45
Figura 3.15 - Variação das fases ferrita ( $\alpha$ ), sigma ( $\sigma$ ) e austenita ( $\gamma$ ) do aço Inoxidável dúplex UNS S31803 após tratamento térmico a 750°C. ....	47
Figura 3.16 - Variação das fases ferrita ( $\alpha$ ), sigma ( $\sigma$ ) e austenita ( $\gamma$ ) do aço Inoxidável dúplex UNS S31803 após tratamento térmico a 850°C. ....	47
Figura 3.17 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução A: 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,01 M KSCN a 70°C. Amostra solubilizada (1050°C/0,5 h). Velocidade de varredura: 1 mV/s. ....	49
Figura 3.18 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra solubilizada (1050°C/0,5 h). Velocidade de varredura: 1 mV/s. ....	49
Figura 3.19 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução A: 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,01 M KSCN a 70°C. Amostra tratada a 850°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s	50
Figura 3.20 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 750°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s	51

Figura 3.21 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 850°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s.	51
Figura 3.22 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 650°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s	52
Figura 3.23 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução C: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NS a 30°C. Amostra tratada a 850°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s.	54
Figura 3.24 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução C: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NS a 30°C. Amostra solubilizada. Velocidade de varredura: 1 mV/s. ....	54
Figura 3.25 - Variação da razão $i_r/i_a$ com o tempo de tratamento térmico de amostras tratadas a 850°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução A: 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,01 M KSCN a 70°C. ....	57
Figura 3.26 - Variação das razões $i_{r1}/i_a$ e $i_{r2}/i_a$ com o tempo de tratamento térmico de amostras tratadas a 650°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. ....	58
Figura 3.27 - Variação das razões $i_{r1}/i_a$ e $i_{r2}/i_a$ com o tempo de tratamento térmico de amostras tratadas a 750°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. ....	58
Figura 3.28 - Variação das razões $i_{r1}/i_a$ e $i_{r2}/i_a$ com o tempo de tratamento térmico de amostras tratadas a 850°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. ....	59
Figura 3.29 - Comparação das variações da razão $i_{r1}/i_a$ com o tempo de tratamento térmico para amostras tratadas a 650°C, 750°C e 850°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN 30°C. ....	60
Figura 3.30 - Representação num gráfico mono-logarítmico dos pontos experimentais da figura anterior. ....	60

Figura 3.31	- Comparação da variação da razão $i_{r2}/i_a$ com o tempo de tratamento térmico para amostras tratadas a 650°C, 750°C e 850°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C.	61
Figura 3.32	-Variação das razões $i_{r1}/i_a$ e $i_{r2}/i_a$ com o tempo de tratamento térmico de amostras tratadas a 850°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução C: 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NS a 30°C. ....	62
Figura 3.33	- Variação do potencial de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 em função do tempo de imersão na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra solubilizada à 1050 por 30 min. ....	63
Figura 3.34	- Variação do potencial de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 em função do tempo de imersão na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 750°C por 10 h. ....	64
Figura 3.35	- Variação do potencial de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 em função do tempo de imersão na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 850°C por 10 h. ....	64
Figura 3.36	- Variação do potencial de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 em função do tempo de imersão na solução D: 0,5 M NaCl a 25°C. Amostra tratada a 750°C por 5 h. ....	65
Figura 3.37	- Variação do potencial de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 em função do tempo de imersão na solução D: 0,5 M NaCl a 25°C. Amostra tratada a 850°C por 20 h. ....	66
Figura 3.38	- Curva de polarização típica obtida através da técnica potenciodinâmica na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 750°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s. ....	67
Figura 3.39	- Curva de polarização típica obtida através da técnica potenciodinâmica na solução B: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 850°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s. ....	68
Figura 3.40	- Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado e tratado a 750°C por diferentes tempos. Solução B. Velocidade de varredura: 1 mV/s. ....	69

- Figura 3.41 - Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado e tratado a 850°C por diferentes tempos. Solução B. Velocidade de varredura: 1 mV/s. .... 69
- Figura 3.42 - Taxa de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 na solução B em função do tempo de tratamento térmico. Pontos cheios determinados pelo método de extrapolação da reta de Tafel. Pontos vazios determinados pelo programa 352 Soft Corr III. .... 72
- Figura 3.43 - Curva de polarização típica obtida através da técnica potenciodinâmica na solução D: 0,5 M NaCl a 25°C. Amostra solubilizada a 1050°C por 0,5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s. . 73
- Figura 3.44 - Curva de polarização típica obtida através da técnica potenciodinâmica na solução D: 0,5 M NaCl a 25°C. Amostra tratada a 750°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s. .... 74
- Figura 3.45 - Curva de polarização típica obtida através da técnica potenciodinâmica na solução D: 0,5 M NaCl a 25°C. Amostra tratada a 850°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s. .... 74
- Figura 3.46 - Variação do potencial em que a densidade de corrente sofre um acentuado aumento ( $E_p$ ) com o tempo de tratamento térmico. .... 76
- Figura 3.47 - Imagem de elétrons retroespalhados do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se leve ataque da ferrita.  $\alpha$  - ferrita e  $\gamma$  - austenita. MEV. Aumento: 2000X. .... 77
- Figura 3.48 - Imagem de elétrons secundários do aço UNS S31803 tratado a 750°C por 1 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se que a amostra apresenta-se com leve ataque nas interfaces entre as fases presentes.  $\chi$  - qui. MEV. Aumento: 4000X. .... 78
- Figura 3.49 - Imagem de elétrons secundários do aço UNS S31803 tratado a 750°C por 10 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Observa-se um ataque acentuado entre a fase sigma e a austenita.  $\sigma$  - fase sigma. MEV. Aumento: 4000X. .... 78

Figura 3.50 - Imagem de elétrons secundários do aço UNS S31803 tratado a 850°C por 1 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Observa-se a presença das fases ferrita ( $\alpha$ ), austenita ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ) e qui ( $\chi$ ). Nota-se um ataque acentuado na interface entre a austenita e a fase sigma e também entre a austenita e a fase qui. MEV. Aumento: 1000X. ....	78
Figura 3.51 - Detalhe da figura anterior. Nota-se um ataque não muito acentuado na interface entre a ferrita e a austenita. MEV. Aumento: 4000X. ....	79
Figura 3.52 - Imagem de elétrons secundários do aço UNS S31803 tratado a 850°C por 5 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se um intenso ataque na interface entre a fase sigma e a austenita. MEV. Aumento: 4000X. ....	80
Figura 3.53 - Imagem de elétrons secundários do aço UNS S31803 tratado a 850°C por 10 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se um intenso ataque na interface entre a fase sigma e a austenita. MEV. Aumento:4000X.....	80
Figura 3.54 - Imagem de elétrons retroespalhados do aço UNS S31803 tratado a 850°C por 20 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se um intenso ataque na interface entre a fase sigma e a austenita. MEV. Aumento:2000X. ....	80
Figura 3.55 - Imagem de elétrons retroespalhados do aço UNS S31803 tratado a 850°C por 30 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se um intenso ataque na interface entre a fase sigma e a austenita. MEV. Aumento:2000X. ....	81
Figura 3.56 - Diagramas de Nyquist e de Bode de ângulo de fase, levantados na solução B, de amostras tratadas nas temperaturas de 750°C e 850°C por 5 h. ....	82
Figura 3.57 - Diagramas de Bode de ângulo de fase, levantados na solução B, de amostras tratadas na temperatura de 850°C por 20 h e 30 h. ....	83
Figura 3.58 - Variação da resistência de polarização ( $R_p$ ) na solução B, determinada a partir dos diagramas de Nyquist, com o tempo de tratamento térmico. ....	85
Figura 3.59 - Variação com o tempo de tratamento térmico dos potenciais de corrosão ( $E^*$ ) na solução B, nos quais foram realizados os respectivos ensaios de impedância eletroquímica. Estes potenciais foram atingidos após 84 horas de imersão. ....	85



Figura 3.60	- Diagramas de Nyquist e de Bode de ângulo de fase, levantados na solução D, de amostras tratadas nas temperaturas de 750°C e 850°C por 5 h. ....	86
Figura 3.61	- Gráfico de variação de $(Z_r^2 + Z_i^2)$ com $Z_r$ . Valores experimentais obtidos no ensaio de impedância eletroquímica na solução D com amostra tratada termicamente a 750°C por 1 h. ....	88
Figura 3.62	- Variação da resistência de polarização ( $R_p$ ) na solução D, estimada de forma aproximada a partir de curvas como a mostrada na Fig. 3.61. ....	90
Figura 3.63	- Variação com o tempo de tratamento térmico dos potenciais de corrosão ( $E^*$ ) na solução D, nos quais foram realizados os respectivos ensaios de impedância eletroquímica. Estes potenciais foram atingidos após 84 horas de imersão. ....	90
Figura 4.1	- Comparação das curvas de variação da fração volumétrica da fase sigma com o tempo de tratamento térmico a 850°C do aço inoxidável dúplex, UNS S31803, obtidas neste trabalho e nos trabalhos de Ahn e Kang <sup>45</sup> e Cortie e Jackson <sup>100</sup> . ....	92
Figura 4.2	- Comparação das curvas de variação da razão $i_{r1}/i_a$ obtidas nas soluções B e C, respectivamente, das amostras tratadas a 850°C. ....	95
Figura 4.3	- Comparação das curvas de variação da razão $i_{r2}/i_a$ obtidas nas soluções A, B e C, respectivamente, das amostras tratadas a 850°C. ....	96
Figura 4.4	- Correlação entre a razão $i_{r1}/i_a$ e a fração volumétrica da fase sigma ( $F_\sigma$ ) para amostras tratadas a 750°C e 850°C. ....	97
Figura 4.5	- Diagrama de Arrhenius dos valores da razão $i_{r1}/i_a$ determinados na solução B para amostras tratadas termicamente por 10 h nas temperaturas de 650°C e 750°C, juntamente com o valor calculado para 10 h a 850°C através da equação (4.1). ....	99
Figura 4.6	- Ilustração esquemática do efeito do crescimento da película passiva sobre o aumento do potencial de corrosão. ....	102
Figura 4.7	- Correlação entre o potencial em que a densidade de corrente sofre um acentuado aumento ( $E_p$ ) e a razão $i_{r1}/i_a$ , determinada na solução B, para amostras tratadas a 750°C e 850°C. ....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	- Efeito do tratamento térmico sobre a taxa de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 na solução 1 (sulfato de ferro + ácido sulfúrico) e na solução 2 (cobre + sulfato de cobre + ácido sulfúrico) em ebulição <sup>76</sup> . ....	19
Tabela 2.1	- Composição química do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (% em massa). ....	27
Tabela 3.1	- Composição química das fases da amostra solubilizada, determinada pela técnica de EDS. ....	39
Tabela 3.2	- Composição química das fases da amostra tratada a 750°C por 5 h, determinada pela técnica de EDS. ....	39
Tabela 3.3	- Composição química das fases da amostra tratada a 850°C por 1 h, determinada pela técnica de EDS. ....	39
Tabela 3.4	- Composição química das fases da amostra tratada a 850°C por 20 h, determinada pela técnica de EDS. ....	40
Tabela 3.5	- Composição química das fases da amostra tratada a 850°C por 30 h, determinada pela técnica de EDS. ....	40
Tabela 3.6	- Fração volumétrica da fase sigma do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado e tratado a 750°C e 850°C. ....	44
Tabela 3.7	- Fração volumétrica das fases austenita e ferrita das amostras do aço inoxidável dúplex UNS S31803 tratadas a 750°C. ....	46
Tabela 3.8	- Fração volumétrica das fases austenita e ferrita das amostras do aço inoxidável dúplex UNS S31803 tratadas a 850°C. ....	46
Tabela 3.9	- Valores médios da razão $i_r/i_a$ , determinados a partir das curvas obtidas através da técnica EPR-DL na solução A, para a amostra solubilizada e para as amostras tratadas a 850°C. ....	55
Tabela 3.10	- Valores médios da razão $i_r/i_a$ , determinados a partir das curvas obtidas através da técnica EPR-DL na solução B, para a amostra solubilizada e para as amostras tratadas a 650°C, 750°C e 850°C. ...	56

Tabela 3.11	- Valores médios da razão $i_{r2}/i_a$ , determinados a partir das curvas obtidas através da técnica EPR-DL na solução B, para a amostra solubilizada e para as amostras tratadas a 650°C, 750°C e 850°C. ....	56
Tabela 3.12	- Valores médios da razão $i_{r1}/i_a$ e $i_{r2}/i_a$ , determinados a partir das curvas obtidas através da técnica EPR-DL na solução C, para a amostra solubilizada e para as amostras tratadas a 850°C. ....	57
Tabela 3.13	- Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inoxidável dúplex UNS S31803 na solução B. ....	70
Tabela 3.14	- Parâmetros eletroquímicos das curvas potenciodinâmicas obtidas na solução B, calculados através do programa 352 Soft Corr III. ...	71
Tabela 3.15	- Parâmetros eletroquímicos das curvas potenciodinâmicas obtidas na solução D. $E_p$ e $i_{pp}$ foram determinados a partir das curvas e $E^*$ e $i^*$ foram calculados através do programa 352 Soft Corr. III. ....	75
Tabela 3.16	- Valores da resistência de polarização ( $R_p$ ) na solução B determinados a partir dos diagramas de Nyquist e dos correspondentes potenciais de corrosão ( $E^*$ ) em que foram realizados os ensaios de impedância eletroquímica. ....	84
Tabela 3.17	- Valores da resistência de polarização ( $R_p$ ) determinados a partir dos gráficos de variação de $(Z_r^2 + Z_i^2)$ com $Z_r$ , e dos correspondentes potenciais de corrosão ( $E^*$ ) na solução D em que foram realizados os ensaios de impedância eletroquímica ...	89

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ZAT	- Zona Afetada Termicamente
TTT	- Tempo Temperatura Transformação
UNS	- Unified Numbering System
PREN	- Pitting Resistance Equivalent Numbering
AISI	- American Iron and Steel Institute
ASTM	- American Society for Testing and Materials
EPR	- Electrochemical Potentioknetic Reactivation
EPR-SL	- Electrochemical Potentioknetic Reactivation Single-Loop
EPR-DL	- Electrochemical Potentioknetic Reactivation Double-Loop
EPR-S	- Electrochemical Potentioknetic Reactivation Single
$P_a$	- Parâmetro ajustado ao tamanho de grão
Q	- Carga elétrica total
GBA	- Grain Boundary Area
$i_r$	- Densidade de corrente de reativação
$i_a$	- Densidade de corrente de ativação
ECS	- Eletrodo de Calomelano Saturado
KSCN	- Tiocianato de potássio
DIN	- Deutsche Industrie Normen
ET	- Eletrodo de Trabalho

ER	- Eletrodo de Referência
CE	- Contra Eletrodo
MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	- Energy Dispersive Scanny
O	- Óxido
$E^*$	- Potencial de corrosão
$E_{tp}$	- Potencial de transpassivação
$i^*$	- Taxa de corrosão
$i_{pp}$	- Densidade de corrente passiva
$i_{cr}$	- Densidade de corrente crítica
$E_p$	- Potencial, cuja densidade de corrente sofre aumento acentuado
$R_p$	- Resistência de polarização
$R_e$	- Resistência do eletrólito
$C_{dl}$	- Capacitor da dupla camada
$Z_r$	- Parte real da impedância
$Z_i$	- Parte imaginária da impedância
$F_\sigma$	- Fração volumétrica da fase sigma
$r^2$	- Coeficiente de correlação
T	- Temperatura
S	- Curva em forma de s
$i_o$	- Densidade de corrente de troca

B - Constante (eq. 4.4)

EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma$	Fase sigma
$\chi$	Fase qui
R	Fase R
$\pi$	Fase pi
$\tau$	Fase tal
$\gamma$	Fase austenita
$\alpha$	Fase ferrita
$\gamma_s$	Fase austenita secundária
$\alpha'$	Fase alfa linha
$2\theta$	Ângulo
$\theta$	Ângulo de fase
$\Omega$	Unidade de resistência

## RESUMO

Na presente tese foram avaliadas diferentes técnicas eletroquímicas visando detectar a susceptibilidade à corrosão seletiva do aço inoxidável dúplex UNS S31803. Este aço foi estudado na condição solubilizada e após tratamento térmico, por tempos que variaram de 0,5 h a 30 h, nas temperaturas de 650°C, 750°C e 850°C. Estes tratamentos provocaram a precipitação das fases sigma e qui, e também, muito provavelmente, de carbonetos e nitretos de cromo. A principal técnica eletroquímica avaliada foi a de polarização de reativação potenciocinética de ciclo duplo (EPR-DL), a qual foi conduzida em três diferentes soluções: solução A (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M KSCN a 70°C), solução B (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C) e solução C (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS a 30°C). Os outros ensaios eletroquímicos consistiram na determinação da variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão, no levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica, e em espectroscopia de impedância eletroquímica, os quais foram realizados na solução B e na solução D (0,5 M NaCl a 25 °C). Na identificação e quantificação dos microconstituintes do material foram empregadas as técnicas de metalografia quantitativa, medidas com ferritoscópio, análise por dispersão de energia (EDS) e análise por difração de raios-X. A morfologia da corrosão foi examinada por meio de microscopia eletrônica de varredura. No ensaio EPR-DL foi constatada, no ciclo de reativação nas soluções B e C, a presença de dois picos de corrente, sendo o primeiro relacionado com a precipitação de fase sigma e o segundo com a precipitação de outras fases (carbonetos e nitretos de cromo e, possivelmente, fase qui). Na solução A somente aparece o segundo pico de corrente. A solução B mostrou-se a mais eficaz das três para detectar a susceptibilidade à corrosão seletiva. Nos demais ensaios eletroquímicos, apenas o potencial em que a densidade de corrente sofre um acentuado aumento ( $E_p$ ), determinado na solução D através das curvas de polarização potenciodinâmica, é sensível à corrosão seletiva provocada pelos tratamentos térmicos. Constatou-se que o aço investigado encontra-se na solução B na região ativa, e na solução D na região passiva. A maior cinética de corrosão seletiva, tanto a causada pela precipitação da fase



sigma como a das demais fases, ocorre com amostras tratadas a 750°C. Nas amostras tratadas a 850°C a menor cinética de corrosão seletiva é atribuída ao processo de recuperação parcial das fases empobrecidas através do processo de difusão de cromo e molibdênio.

## ABSTRACT

Different electrochemical techniques were evaluated in present thesis for detecting the selective corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel. This steel was investigated in the solution anneal condition and after heat treatments at 650°C, 750°C and 850°C during variable times in the range of 0.5 h to 30 h. During these treatments the sigma and chi phases were precipitated, and quite probably also the chromium carbides and nitrides. The main electrochemical technique evaluated was the double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation method (EPR-DL), which was performed in three different testing solutions: solution A (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M KSCN a 70°C), solution B (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C) and solution C (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS a 30°C). The other electrochemical tests consisted in determination of corrosion potential variation with immersion time, determination of potentiodynamic polarization curves, and electrochemical impedance spectroscopy, which were performed in solution B and solution D (0,5 M NaCl at 25°C). The identification and quantification of materials micro-constituents were performed by means of quantitative metallography techniques, measurements with ferritoscope, energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction analysis. The corrosion morphology was observed at scanning electron microscope. In the EPR-DL test were detected, in the reactivation cycle in solutions B and C, two current peaks, the first being related to the sigma phase precipitation and the second to the precipitation of other phases (chromium carbides and nitrites, and possibly also the chi phase). In solution A only the second current peak is observed. The solution B appears to be the most efficient for detecting the selective corrosion susceptibility. In other electrochemical tests, only the potential at which the current density increases sharply ( $E_p$ ), determined in solution D with potentiodynamic polarization curves, is quite sensitive to selective corrosion induced by heat treatments. It was found that in solution B the steel remains in the active region, while in solution D it remains in the passive region. The largest selective corrosion kinetics, both determined by the precipitation of sigma phase and of the other phases, are displayed by samples heat-treated at 750°C. The lower selective corrosion

kinetics displayed by samples heat-treated at 850°C is ascribed to the partial recovery by diffusion of chromium and molybdenum depleted zones.

## Introdução

Os aços inoxidáveis dúplex apresentam uma estrutura bifásica, constituída de ferrita e austenita em proporções aproximadamente iguais, que concilia alta resistência à corrosão e satisfatórias propriedades mecânicas. Estes aços já existem há mais de 8 décadas. A sua descoberta foi consolidada em 1927, por ocasião de um estudo realizado com o sistema trifásico Fe-Cr-Ni. Nesse estudo foi identificado neste sistema um campo constituído basicamente de ferrita e austenita. Mais tarde, por volta de 1930, foi iniciada a produção desses aços em escala industrial<sup>1</sup>. A partir desta época, foi despertado o interesse pela investigação do desempenho de suas propriedades metalúrgicas, que até então não estavam elucidadas. Com o decorrer dos anos essas pesquisas foram ampliadas tanto para o campo mecânico como para o de corrosão, e se estendem até os dias atuais.

Nos aços inoxidáveis dúplex os elementos de liga devem estar devidamente balanceados para garantir a formação de uma estrutura bifásica com proporções volumétricas das duas fases aproximadamente idênticas. Os seus principais elementos de liga não estão uniformemente distribuídos em suas respectivas fases. Assim, o Cr e o Mo enriquecem a fase ferrita, enquanto o Ni e o N se concentram na fase austenita.

Face às suas características, esses aços são usados em diversas aplicações industriais onde é exigida elevada resistência aos mais severos tipos de corrosão como, por exemplo, a corrosão intergranular, sob-tensão, por pite e em frestas. Vale lembrar que a resistência à corrosão desses aços é fortalecida pelo aumento dos teores dos elementos ferritizantes Cr e Mo em sua composição. Entretanto, deve-se tomar precaução com a adição excessiva desses elementos, uma vez que eles podem levar a uma estrutura predominantemente ferrítica que, em determinadas condições térmicas, torna-se frágil e, portanto, comprometedora de suas propriedades mecânicas.

Em determinadas circunstâncias, por exemplo, elevadas temperaturas, estes aços podem sofrer algumas transformações, que são responsáveis pela precipitação de novas

fases, como a fase sigma e a fase qui. A precipitação destas fases torna estes aços susceptíveis à corrosão seletiva.

A investigação da susceptibilidade à corrosão seletiva dos aços inoxidáveis dúplex tem sido feita com as técnicas utilizadas na avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis comuns. Assim, tem sido usadas as técnicas de perda de massa normalizadas pela norma ASTM A 262<sup>2</sup> e, mais recentemente, a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética padronizada pela norma ASTM G 108<sup>3</sup>. No entanto, o emprego dessas técnicas no estudo dos aços inoxidáveis dúplex tem-se mostrado, numa boa parte das vezes, insuficiente e inadequado.

A técnica eletroquímica de reativação potenciocinética recebeu atenção de alguns pesquisadores, os quais propuseram diversas adaptações, principalmente no que se refere à composição química da solução de ensaio.

O objetivo da presente tese foi o de investigar o comportamento do aço inoxidável dúplex UNS S31803 em termos de sua susceptibilidade à corrosão seletiva após tratamentos isotérmicos em temperaturas elevadas por diferentes tempos. Para estudar esta susceptibilidade foram utilizadas diversas técnicas eletroquímicas, a saber: ensaios de polarização de reativação potenciocinética de ciclo duplo (EPR-DL), ensaios de determinação da variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão, ensaios de polarização convencionais e ensaios de impedância eletroquímica. O ensaio EPR-DL foi conduzido em três diferentes soluções. A morfologia da corrosão foi examinada por meio de microscopia eletrônica de varredura e na identificação e quantificação dos microconstituintes do material empregou-se as técnicas de metalografia quantitativa, medidas com ferritoscópio, análise por dispersão de energia (EDS) e análise por difração de raios-X.

# Capítulo 1

## Aços Inoxidáveis Dúplex

### 1.1 - Introdução

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex é, na maioria dos meios, superior em relação a de outros aços inoxidáveis comuns dos tipos austenítico ou ferrítico. Seu melhor desempenho é devido à sua composição química que, mediante um tratamento térmico entre 1050°C a 1150°C, leva à formação de uma microestrutura dúplex constituída, em partes volumétricas aproximadamente iguais, de austenita e ferrita<sup>4</sup>. Os constituintes básicos destes aços são idênticos aos dos aços inoxidáveis austeníticos, isto é, os mesmos contém os elementos Cr e Ni no entanto, o teor deste último é mais baixo, o que evita que se forme uma microestrutura totalmente austenítica. Além disso, estes aços contém também Mo, que é um constituinte ferritizante. Outros elementos, como N e Cu, são também adicionados com o propósito de melhorar as suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Por estas particularidades, os aços inoxidáveis dúplex têm tido uma significativa aceitação em diferentes setores industriais, em particular nas indústrias de processos químicos.

Contudo, nestes aços, à semelhança do que ocorre com os aços inoxidáveis comuns e dependendo das condições térmicas a que os mesmos são submetidos, uma variedade de outras fases pode se manifestar, sendo as mais comuns as fases sigma ( $\sigma$ ), qui ( $\chi$ ), carbonetos ( $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ), nitreto ( $Cr_2N$ ), R, pi ( $\pi$ ), tal ( $\tau$ ) e gama ( $\gamma$ )<sup>5-10</sup>. A precipitação dessas fases secundárias pode causar um grande risco ao material, tanto em termos de resistência mecânica como de resistência à corrosão. Os intermetálicos que mais comprometem esses aços são as fases sigma e a qui. O efeito prejudicial da fase sigma tem sido investigado sob as mais diversas formas de corrosão, entre outras a intergranular, por pite, sob-tensão, corrosão seletiva, generalizada e em fresta<sup>11-29</sup>.

## 1.2 - Transformações de fases nos aços inoxidáveis dúplex

Conforme já foi ressaltado, as principais fases que afetam o comportamento de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex são a fase sigma e a fase qui. A seguir serão apresentados detalhes de sua composição e estrutura, e do mecanismo de sua precipitação.

### *Fase sigma*

Aliada à sua natureza frágil, dura, bem como à significativa fração volumétrica que ocupa na estrutura do aço quando comparada com a de outros tipos de intermetálicos, a fase sigma compromete sobremaneira a resistência à corrosão e a tenacidade dos aços inoxidáveis dúplex. Trata-se de um intermetálico paramagnético, de estrutura tetragonal, contém 30 átomos por unidade de célula e os seguintes parâmetros de rede  $a = 8,828 \text{ \AA}$  e  $c = 4,597 \text{ \AA}$ <sup>30</sup>. Vale lembrar que estes parâmetros variam de acordo com o tipo de liga.

A fase sigma é um composto mais rico em Cr e Mo do que as fases matrizes austenita e ferrita<sup>31</sup>. Foi constatado também que ela é rica em silício<sup>32</sup>. Além disso, foi observado que a sua composição varia com o tempo, uma vez que o teor de molibdênio é uma função do tempo de tratamento térmico, de modo que a fase sigma formada em tempos mais longos é mais rica em molibdênio do que aquela formada em tempos mais curtos<sup>33</sup>.

Nos aços inoxidáveis dúplex a região mais propensa de sofrer os danos causados pela fase sigma é a zona afetada termicamente (ZAT) pelo calor durante o processo de soldagem<sup>34-39</sup>.

As faixas de temperatura em que a fase sigma e outros intermetálicos precipitam nos aços inoxidáveis dúplex podem ser visualizadas na *Figura 1.1*, que corresponde ao diagrama TTT do aço inoxidável dúplex U50L<sup>40</sup>. Verifica-se que a faixa de temperatura em que a fase sigma precipita é bastante ampla, ou seja, ela pode se formar em temperaturas a partir de 600°C a 940°C.

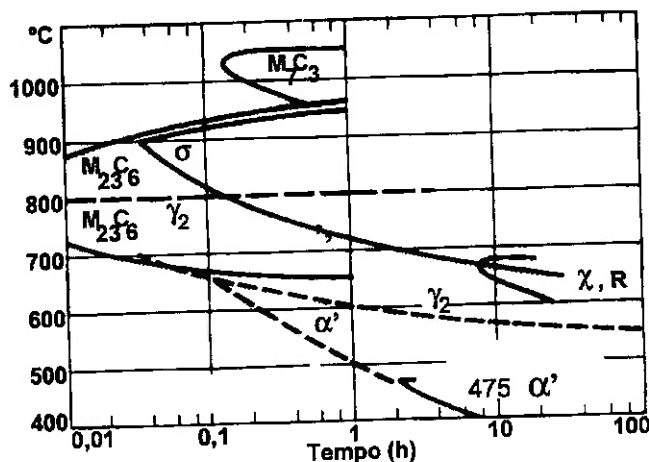
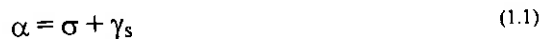


Fig. 1.1 - Diagrama TTT do aço inoxidável dúplex UNS S32404 (Uranus 50)<sup>40</sup>.

Já há algumas décadas estudos têm sido desenvolvidos no sentido de melhor entender o processo de precipitação da fase sigma. Foi constatado que a mesma precipita a partir da interface  $\alpha/\gamma$  através da decomposição da ferrita ( $\alpha$ ), segundo a reação eutetóide<sup>41-44</sup>:



e cresce para o interior da ferrita, onde  $\gamma_s$  é a austenita secundária.

A formação da fase sigma provoca no aço uma diminuição da quantidade de ferrita e um aumento da quantidade da austenita total (austenita original + austenita secundária). Assim, quanto maior for a precipitação da fase sigma, menor será a quantidade de ferrita original e maior a quantidade da austenita total<sup>43,45</sup>. Este fato está ilustrado nas Figuras 1.2 e 1.3 a primeira referente a um aço inoxidável superdúplex e a segunda a um aço inoxidável dúplex.



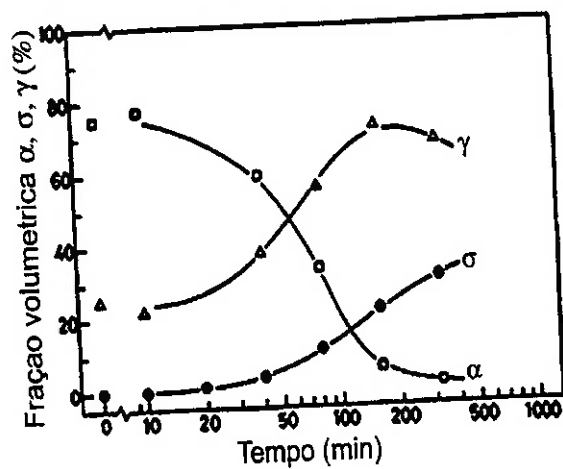


Fig. 1.2 - Fração volumétrica das fases  $\alpha$ ,  $\sigma$  e  $\gamma$  no aço inoxidável dúplex 25Cr-7Ni-3Mo em função do tempo de tratamento térmico a  $850^{\circ}\text{C}$ <sup>43</sup>.

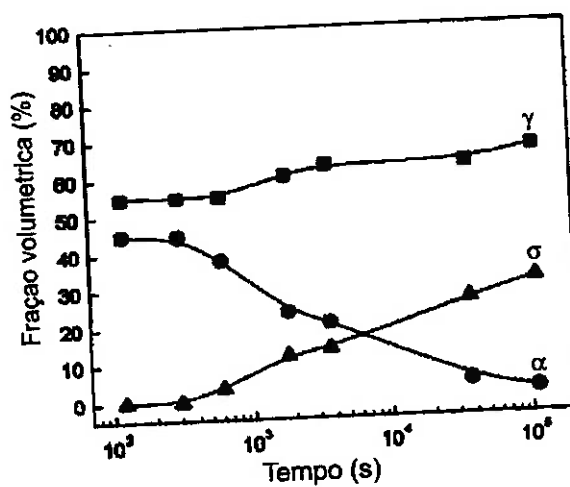


Fig. 1.3 - Fração volumétrica das fases  $\alpha$ ,  $\sigma$  e  $\gamma$  no aço inoxidável dúplex UNS S31803 22Cr-5Ni-3Mo em função do tempo de tratamento térmico a  $850^{\circ}\text{C}$ <sup>45</sup>.

Uma simples análise das Figuras acima evidencia que as frações volumétricas das fases sigma e austenita aumentam com o tempo de tratamento térmico. Concomitantemente, ocorre uma diminuição progressiva da fase alfa a partir dos

estágios iniciais até que, para tempos de tratamento bastante grandes, ela praticamente se anula. Esses resultados sugerem que a estrutura final do aço, para tempos de tratamento longos, continua sendo bifásica, porém agora ela é constituída de sigma e austenita. Convém ressaltar que, nessas temperaturas de tratamento térmico provavelmente outras fases também devem estar presentes, porém em menor proporção.

A cinética de precipitação da fase sigma depende significativamente do tipo de liga. No estudo conduzido com um aço inoxidável dúplex 25Cr - 6Ni - 0,02Mo, com tratamentos isotérmicos em várias temperaturas, constatou-se, conforme mostrado nas Figuras 1.4 e 1.5, que a máxima velocidade de transformação da ferrita em sigma ocorre a 700°C, enquanto a reação a 850°C é consideravelmente lenta<sup>46</sup>.

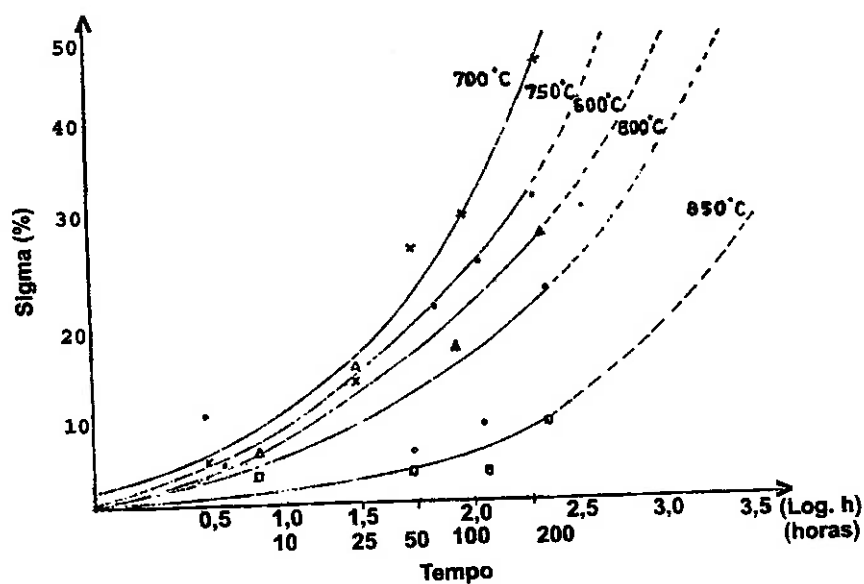
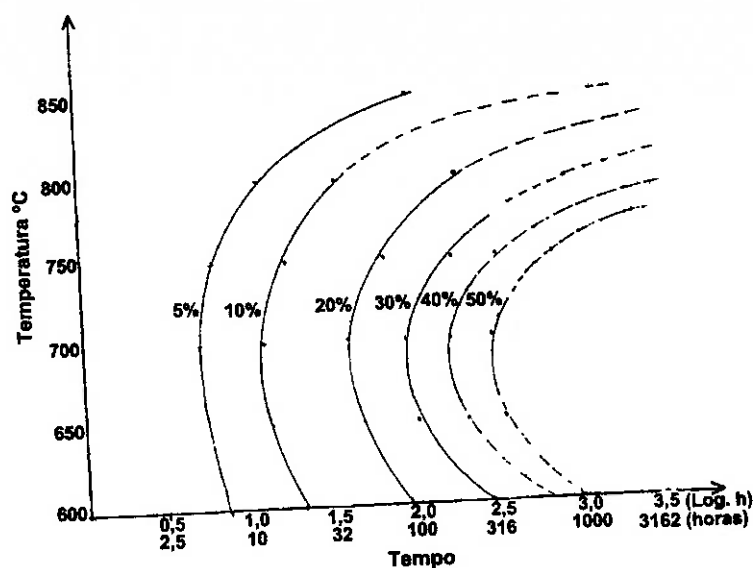


Fig. 1.4 - Efeito do tempo e da temperatura na precipitação da fase sigma no aço inoxidável dúplex 25Cr-6Ni-0,02Mo<sup>46</sup>.



*Fig. 1.5 - Curvas TTT para a precipitação da fase sigma no aço inoxidável duplex 25Cr - 6Ni - 0,02Mo<sup>46</sup>.*

Analisando-se a *Figura 1.5* observa-se que a própria forma das curvas (em C) sugere que na verdade estão envolvidos dois processos: um de difusão e outro de nucleação. Além disso, verifica-se que o maior potencial energético para completar a reação se dá a 700°C. Em temperaturas mais baixas existe um potencial energético relativamente grande, no entanto, a velocidade de difusão é baixa. Por outro lado, a velocidade de difusão aumenta em temperaturas maiores, mas o potencial energético diminui<sup>46</sup>. Diante disto, pode-se concluir que a reação a 700°C representa o melhor compromisso entre os dois processos.

Por outro lado, a investigação da cinética de precipitação de um aço inoxidável superduplex 25Cr-3,60Mo-7,2Ni-0,25N-0,65W, após a solubilização a 1100°C/1h e tratamentos isotérmicos na faixa de temperatura de 700°C a 1050°C, levou à obtenção do diagrama TTT da fase sigma mostrado na *Figura 1.6*<sup>33</sup>. Observa-se que neste caso, a máxima cinética de formação da fase sigma se dá na faixa de temperatura de 800°C a 900°C.

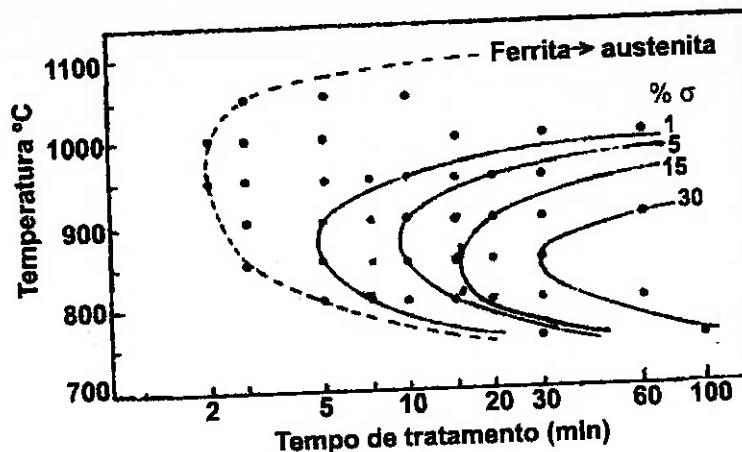


Fig. 1.6 - Diagrama TTT da fase sigma no aço inoxidável superdúplex 25Cr-7Ni-3,60Mo-0,25N-0,65W<sup>33</sup>.

No caso do aço inoxidável superdúplex acima a precipitação da fase sigma se inicia em 5 min enquanto a decomposição completa da ferrita se dá em cerca de 30 min<sup>33</sup>.

#### Fase qui

À semelhança da fase sigma, a fase qui é frágil e indesejável, e pode se apresentar como um composto intermetálico ou na forma de um carboneto do tipo ( $M_{18}C$ ) ou se comporta como tal em ligas com elevado teor de molibdênio<sup>47-48</sup>. Esta fase apresenta estrutura CCC ordenada; e os seguintes parâmetros de rede:  $a = 8,920 \text{ \AA}$ <sup>49</sup> para a estequiometria de  $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ . No entanto, sua composição pode variar conforme o tipo de liga e, conseqüentemente, também os seus parâmetros de rede. Nos aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 316 seus parâmetros de rede variam entre  $a = 8,862 \text{ \AA}$ <sup>50</sup> e  $a = 8,878 \text{ \AA}$ <sup>51</sup>. O mecanismo de precipitação da fase qui ocorre basicamente em três etapas: inicia-se no contorno de grão; cresce em grãos incoerentes geminados; e prossegue intragranularmente<sup>30</sup>. De modo similar ao da fase sigma, no decorrer do processo de precipitação, a fase qui consome cromo e particularmente molibdênio, que são elementos que oferecem resistência à corrosão do aço.

A fase qui nucleia antes do que a fase sigma<sup>45</sup>. No entanto, existe uma certa dificuldade em separá-las uma vez que ambas geralmente coexistem<sup>52</sup>. Face à baixa fração volumétrica que ela ocupa na estrutura do aço, seu efeito é um pouco menos deletério quando comparado ao da fase sigma, contudo não deve ser desconsiderado<sup>32</sup>. Devido ao seu alto enriquecimento em molibdênio e, em menor grau, em cromo esta fase proporciona uma deficiência significativa desses elementos nas regiões vizinhas aos contornos de grãos, deixando-as ativas e, conseqüentemente, propensas à corrosão<sup>53</sup>.

A Figura 1.7<sup>54</sup> mostra o diagrama TTT do aço inoxidável dúplex UNS S31803, no qual podem ser observadas as condições para a formação das fases qui e sigma.

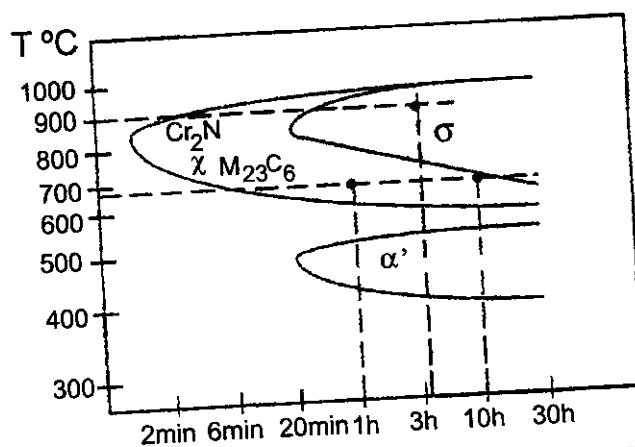


Fig 1.7 - Diagrama TTT do aço inoxidável dúplex UNS S31803<sup>54</sup>.

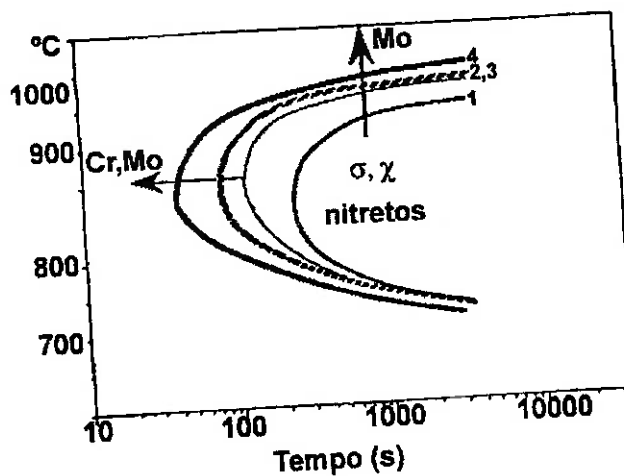
Observa-se nesta figura que, adicionalmente às fases mais conhecidas, pode ocorrer precipitação, nas mesmas faixas de temperatura, de outras fases, a saber, carbonetos e nitretos. Isto mostra que o fenômeno de precipitação das fases qui e sigma não pode ser dissociado da precipitação de outros compostos.

### 1.3 - Efeito dos elementos de liga na estabilidade térmica dos aços inoxidáveis dúplex

A seguir será examinado o efeito que cada um dos principais elementos de liga tem sobre a estabilidade térmica dos aços inoxidáveis dúplex.

#### *Efeito do cromo e molibdênio*

Uma das características do molibdênio é aumentar a faixa de estabilidade da fase sigma. Observando a *Figura 1.8*<sup>55</sup> percebe-se que, de fato, altos teores de molibdênio ampliam a faixa de precipitação da curva C correspondente, em direção a altas temperaturas. Por outro lado, nota-se também que o aumento do teor de cromo, à semelhança do que ocorre com o molibdênio, aumenta a velocidade de precipitação das fases sigma, qui e também de outros intermetálicos. Aparentemente o cobre não tem efeito na precipitação dos intermetálicos, visto que o limite de solubilidade deste elemento não é ultrapassado em nenhuma das fases ferrita e austenita.



*Fig. 1.8 - Diagrama TTT de quatro aços inoxidáveis dúplex: 1- 3Mo-25Cr-0,18N-1,5Cu; 2- 3,7Mo 25Cr-0,25N-1,5Cu; 3-3,7Mo-27Cr-0,28N-1,5Cu; e 4- 4,2Mo-25Cr-0,27N-1,5Cu*<sup>55</sup>.

### *Efeito do níquel*

Há um consenso entre diversos pesquisadores sobre o fato de que o níquel acelera a cinética de precipitação da fase sigma e, no entanto, não interfere na evolução total da fração volumétrica desta fase<sup>56</sup>.

Realmente tem sido verificado que a velocidade de precipitação da fase sigma é favorecida pelo aumento do teor de níquel, entretanto, isto não é refletido na quantidade total da fase sigma precipitada pois, ao contrário, ocorre uma diminuição da mesma. Com o aumento do teor de níquel a austenita torna-se predominante na liga, uma vez que se trata de um elemento de natureza austenitizante<sup>57-58</sup>. Em contrapartida, a ferrita é diminuída, porém enriquecida em cromo e molibdênio<sup>59</sup>. Mesmo assim, a razão entre as fases sigma/austenita não é muito afetada. Este paradoxo pode ser explicado pelo fato de que o níquel não atua isoladamente mas indiretamente, em combinação com a participação de elementos que propiciam a formação da fase sigma, tais como cromo e molibdênio<sup>32</sup>.

### *Efeito do nitrogênio*

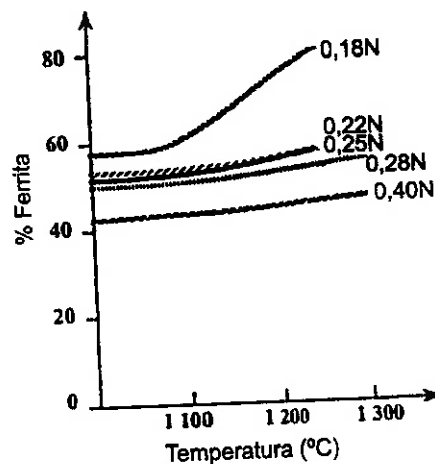
Inicialmente convém tratar da estabilidade térmica da ferrita que é a fase de maior suporte da fase sigma no aço inoxidável dúplex. Para tanto, a partir de experiências conduzidas com ligas contendo 25% de Cr e variando o seu teor de nitrogênio foi construída a *Figura 1.9*<sup>55</sup>. As ligas sofreram tratamentos isotérmicos em altas temperaturas, na faixa de 1050°C a 1300°C. Observando a *Figura 1.9* percebe-se que a 1050°C a fração volumétrica da ferrita na liga UNS S32550, com 0,25% N, é da ordem de 50%, enquanto que a mesma liga, com 7% a menos de nitrogênio, apresentou um aumento de praticamente 10% na fração volumétrica de ferrita em relação a liga com 0,25% N. Pode-se afirmar que, mesmo a alta temperatura, o aumento do teor de nitrogênio não influencia na fração volumétrica da ferrita, enquanto que valores mais baixos são mais significativos. Vale a pena ressaltar que o aumento de nitrogênio, embora diminua a quantidade total de fase sigma, pode acelerar a sua nucleação e crescimento e, conseqüentemente, favorecer a corrosão do aço<sup>57</sup>.

### *Efeito do tungstênio*

O efeito benéfico do tungstênio no aço inoxidável dúplex 21,7Cr-5,5Ni-3,06W-0,15N, é sensivelmente notado nas curvas TTT pois, o nariz da curva é deslocado para temperaturas mais baixas. Soma-se ainda o fato deste elemento aumentar substancialmente o tempo para o início de precipitação das fases. Desse modo, a quantidade de fases precipitadas, inclusive a da fase sigma aumenta embora, muito lentamente em relação ao aço sem adição de tungstênio, por esta razão a ocorrência de falha neste aço é retardada comparada com a do aço com molibdênio isento de tungstênio<sup>60</sup>.

Esses resultados estão em plena concordância com os resultados de Kuroda<sup>61</sup>.

Já no aço superdúplex soldado porém, com a presença simultânea de W e Mo (26Cr-3,1Mo-10Ni-2,3W) a precipitação de fases intermetálicas segundo os autores é mais rápida<sup>62</sup>.



*Fig. 1.9 - Variação do teor de ferrita em função da temperatura de estabilização para o aço inoxidável dúplex com 25 % de cromo e diferentes teores de nitrogênio<sup>55</sup>.*



### ***1.4 - Efeito das fases precipitadas sobre a resistência à corrosão***

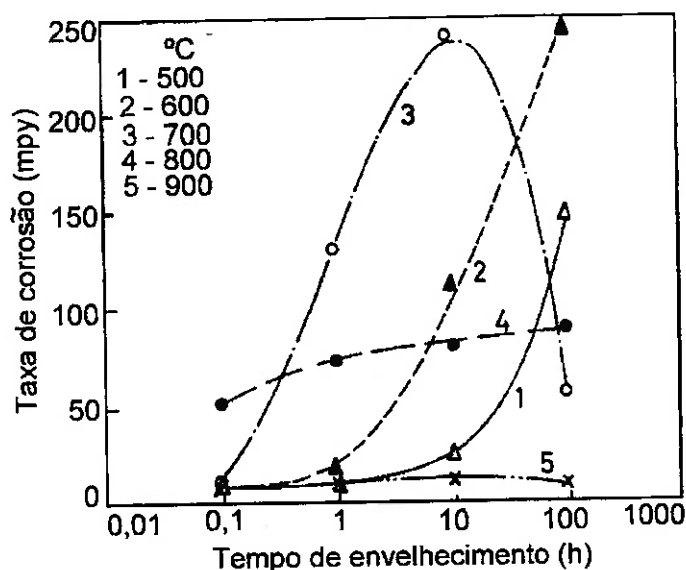
De modo semelhante ao processo de precipitação de carbonetos nos aços inoxidáveis comuns, nos aços inoxidáveis dúplex durante o processo de precipitação da fase sigma ocorre o enriquecimento desta fase não somente em cromo mas também em molibdênio. Assim, durante a sua formação a fase sigma captura esses elementos de suas regiões adjacentes, em seu próprio benefício. Deve-se enfatizar, que estes são elementos que dão a base de sustentação da resistência à corrosão do aço inoxidável dúplex, de modo que as regiões que sofrem deficiência dos mesmos tornam-se susceptíveis à corrosão seletiva. Acredita-se que a diminuição dos elementos cromo e o molibdênio é restrita às regiões vizinhas à fase sigma<sup>63</sup>. Por outro lado, observou-se que a corrosão tem início junto à fase sigma, porém na austenita secundária, recentemente formada<sup>43,64</sup>.

Kobayashi e Wolyne<sup>65</sup> mostraram que a austenita secundária é pobre em cromo e isenta de molibdênio, o que explica a sua severa corrosão seletiva.

Outros compostos precipitados devem ter efeito semelhante ao da fase sigma, em particular a fase qui que, como já se mencionou atrás, remove da matriz, além do cromo, uma apreciável quantidade de molibdênio. Contudo, como em termos de volume de precipitação, o da fase sigma supera em muito o das outras fases, é ela a principal responsável pelas alterações observadas em termos de resistência à corrosão. Assim, na literatura praticamente todos os trabalhos tem sido direcionados para a investigação do efeito desta fase sobre a deterioração da resistência dos aços inoxidáveis dúplex à corrosão<sup>66-71</sup>.

O efeito das fases precipitadas sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S32550 (25Cr-5Ni-3Mo-0,15N) foi investigado por Ravindranath e Malhotra.<sup>72</sup> Nesta investigação amostras do aço foram submetidas a tratamentos isotérmicos na faixa de temperatura de 500°C a 900°C por tempos que variaram de 0,1 h a 100 h. Os ensaios de corrosão foram realizados por perda de massa (segundo as Práticas B e E da ASTM A 262)<sup>2</sup> em duas soluções distintas, sendo uma de sulfato de ferro + ácido sulfúrico e a outra de cobre + sulfato de cobre

+ ácido sulfúrico. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 1.10 e 1.11, respectivamente.



*Fig. 1.10 - Efeito do tratamento térmico sobre a taxa de corrosão do aço inoxidável duplex UNS S32550 25Cr-5Ni-3Mo-0.15N na solução de sulfato de ferro + ácido sulfúrico em ebulição<sup>72</sup>.*

Examinando a Figura 1.10 observa-se um significativo aumento da taxa de corrosão do aço tratado por 100 h a 500°C. Segundo os autores esse aumento seria devido à decomposição da frita  $\alpha'$  (alfa linha) em fases ferrita rica em ferro (com menos de 12% de Cr) e rica em cromo. O efeito deletério da decomposição da fase  $\alpha'$  na corrosão dos aços inoxidáveis duplex e ferríticos tem sido relatado na literatura por outros autores<sup>53, 73</sup>

Dando seqüência à análise da Figura 1.10 verifica-se que a taxa de corrosão de amostras tratadas por mais de 1 h a 600°C também sofre aumento. Os autores atribuem este aumento à corrosão intergranular, devido à precipitação da fase sigma. Para tratamento térmico de 100 h eles detectaram a presença de austenita secundária nas vizinhanças da fase sigma. O fato desta austenita ser pobre em cromo, ela foi responsabilizada por uma fácil dissolução em meio ácido e, também, pelo

desprendimento de partículas finas de fase sigma, implicando no aumento discrepante da taxa de corrosão.

Prosseguindo, nota-se que para amostras tratadas a 700°C a taxa de corrosão já começa a aumentar para tempos de tratamento menores do que 1 h e atinge um máximo em torno de 10 h. Para tratamento de 10 h foram detectadas fase sigma e austenita secundária. Nesse caso, também os autores atribuíram a elevada taxa de corrosão à corrosão intergranular de áreas empobrecidas em cromo resultantes da precipitação desses intermetálicos. Para tratamento de 100 h a taxa de corrosão diminuiu significativamente, porém não para os níveis iniciais. Nesta amostra, foi constatada também a presença de carbonetos de cromo, fase sigma e austenita secundária ao longo dos contornos de grão austenita/austenita e formação de áreas empobrecidas em cromo na ferrita. Segundo os autores a diminuição da taxa de corrosão estaria associada à difusão do cromo do interior dos grãos para as regiões dos contornos de grãos ferrita/austenita empobrecidas neste elemento, contudo não deve ter sido suficiente para torná-los imunes à corrosão intergranular. Pelo fato da velocidade de difusão ser consideravelmente menor na austenita do que na ferrita, é possível que para um tempo maior de tratamento as áreas empobrecidas em cromo poderiam ser recuperadas.

Não obstante, o trabalho conduzido por Devine<sup>74</sup> com o aço UNS S30800 mostrou imunidade à corrosão intergranular mediante tratamento térmico por um período de 6 h. Isto foi associado a difusão de cromo para as regiões empobrecidas deste elemento, resultantes da precipitação de carbonetos nos contornos de grão  $\alpha$ - $\lambda$ .

A 800°C, apenas com seis minutos de tratamento, já era constatada corrosão intergranular no aço. Nesta temperatura não ocorreu um aumento discrepante das taxas de corrosão entre os tempos extremos de tratamento (de 0,1 h e 100 h) como nos casos anteriores, apesar de ter sido observado um grande número de precipitados. Os autores chamaram a atenção para a morfologia da fase sigma que nestes casos era mais grosseira do que nas temperaturas anteriores. O fato da taxa de corrosão nesta temperatura não ter sido muito elevada foi atribuído pelos autores à maior velocidade de difusão do cromo, favorecida pela alta temperatura. Um outro fator que pode ter

colaborado é a própria natureza morfológica da fase sigma. Segundo Steigerwald<sup>75</sup> precipitados finos de fase sigma são mais nocivos do que os grossos.

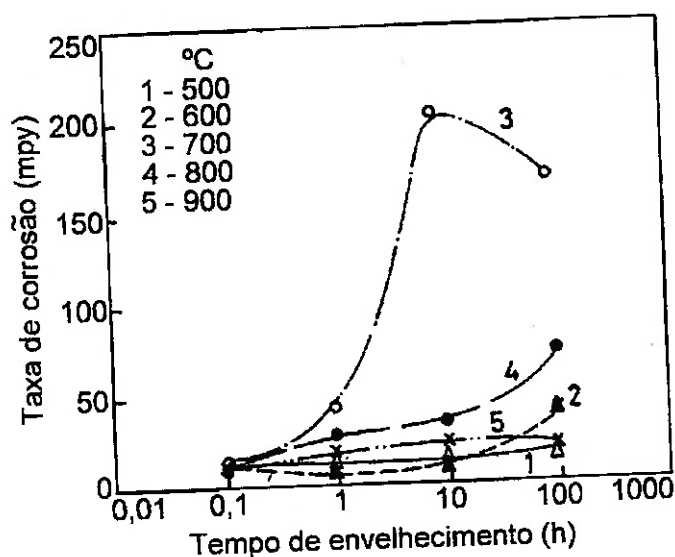
Na última temperatura ensaiada (900°C), conforme se pode notar na *Figura 1.10*, não ocorreu nenhum aumento significativo da taxa de corrosão, a qual se manteve no nível da taxa de corrosão do aço apenas solubilizado. Os autores atribuíram esta imunidade ao fato de que a velocidade de difusão do cromo é mais rápida a 900°C do que a própria velocidade de precipitação da fase sigma.

Na *Figura 1.11* observa-se claramente que as taxas de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S32550 na solução de cobre + sulfato de cobre + ácido sulfúrico são bem inferiores àquelas na solução anterior. Na menor temperatura de tratamento, isto é 500°C, todas as amostras apresentaram baixa taxa de corrosão, comparável com a do aço solubilizado, inclusive para períodos mais longos de tratamento.

Na temperatura de tratamento de 600°C, a menos da amostra ensaiada durante 100 h que apresentou uma taxa de corrosão mais acentuada, as demais exibiram resistência ainda maior do que aquelas tratadas na temperatura inferior. Na amostra tratada por 100 h foi observada corrosão junto aos contornos de grão da ferrita e austenita bem como corrosão generalizada na ferrita. Segundo os autores esta última corrosão foi promovida pela presença de austenita secundária.

Ao contrário do que foi observado nas duas primeiras temperaturas, a 700°C as taxas de corrosão foram muito mais acentuadas. Foi observada intensa corrosão da ferrita, embora os contornos de grãos da austenita também foram atacados. Além disso, foi notada corrosão generalizada. A amostra tratada por 100 h sofreu uma redução na sua taxa de corrosão em relação àquela tratada por 10 h, que exibiu a maior taxa de corrosão no meio em questão. A razão dessa diminuição não está clara, pelo fato de ter sido constatada intensa deficiência de cromo, nas vizinhanças dos contornos de grãos das fases alfa-austenita e austenita-austenita, resultantes da precipitação de carbonetos e de fases intermetálicas.

Contrastando com a solução anterior, nesta solução a 800°C a corrosão foi bem menos severa. No entanto, a taxa de corrosão aumenta com o tempo de tratamento.



*Fig. 1.11 - Efeito do tratamento térmico sobre a taxa de corrosão do aço inoxidável duplex UNS S32550 25Cr-5Ni-3Mo-0.15N na solução de cobre + sulfato de cobre + ácido sulfúrico em ebulição<sup>72</sup>.*

Apesar da presença de fase sigma e de carbonetos de cromo, segundo os autores estes intermetálicos aparentemente, em períodos curtos de tratamento, não tiveram uma participação muito ativa na corrosão do aço neste meio.

As amostras tratadas a 900°C apresentaram comportamento semelhante àquele das ensaiadas na solução anterior, podendo inclusive ser comparado ao da amostra solubilizada.

Os resultados de um outro estudo realizado por esses autores<sup>76</sup>, com o aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) (22Cr-5Ni-3Mo-0,15N), nos mesmos tipos de meios e temperaturas similares à pesquisa anterior, estão apresentados na *Tabela 1.1*. Observa-se nesta tabela que o comportamento deste aço é bastante semelhante ao do estudo anterior, ou seja, a sua taxa de corrosão é mais acentuada na

solução 1 do que na solução 2, e as temperaturas em que se tem maiores alterações da resistência à corrosão são de 600°C, 700°C e 800°C.

O aumento da taxa de corrosão da amostra tratada por 100 h a 500°C é atribuído pelos autores à decomposição da ferrita em fase  $\alpha$ , rica em ferro, e em fase  $\alpha'$ , rica em cromo. Assim, como a fase  $\alpha$  não contém cromo suficiente para se passivar, ela sofre corrosão preferencial no meio ácido.

Na amostra tratada por 10 h a 600°C foi detectada a precipitação da fase sigma muito fina na ferrita e nos contornos ferrita/ferrita e ferrita/austenita, o que induziu uma maior taxa de corrosão. Ela não foi observada no microscópio óptico, mas segundo Steigerwald<sup>75</sup> a fase sigma pode afetar a corrosão mesmo sem ser visível ao microscópio óptico.

**Tabela 1.1** - Efeito do tratamento térmico sobre a taxa de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 na solução 1 (sulfato de ferro + ácido sulfúrico) e na solução 2 (cobre + sulfato de cobre + ácido sulfúrico) em ebulição<sup>76</sup>

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tempo de tratamento térmico (°C)	Taxa de corrosão (mpy)	
		Solução 1	Solução 2
Solubilizado	-	19	19
500	0,1	18	21
	1	19	21
	10	31	22
	100	74	51
600	0,1	16	23
	1	35	23
	10	184	24
	100	355	53
700	0,1	23	20
	1	233	26
	10	335	35
	100	135	69
800	0,1	45	17
	1	73	19
	10	104	24
	100	60	27
900	0,1	14	22
	1	18	24
	10	22	28
	100	20	25

O efeito da fase sigma foi ainda mais acentuado a 700°C (1 h e 10 h). Para 100 h observou-se a presença de fase sigma, com morfologia grosseira, nos contornos de grãos da austenita. A redução da taxa de corrosão foi atribuída pelos autores à difusão de cromo e molibdênio para as áreas empobrecidas nestes elementos, bem como, à natureza grosseira da fase sigma.

A 800°C, após 6 min de tratamento, já se observa a precipitação da fase sigma e aumento da taxa de corrosão. Após 100 h de tratamento foi observado ataque dos contornos de grãos da austenita e corrosão por pite. No entanto, a taxa de corrosão diminuiu, e esta redução foi atribuída pelos autores à difusão de cromo para as regiões empobrecidas neste elemento, e à uma fase sigma grosseira.

A 900°C o comportamento do SAF 2205 foi equivalente ao do aço solubilizado apesar de ter sido observado um grande volume de fase sigma.

Na solução 2 somente amostras tratadas por 100 h nas temperaturas de 500°C e 700°C tiveram a sua taxa de corrosão aumentada, porém, mesmo assim, ela pode ser considerada muito baixa quando comparada com a da solução 1. Na amostra tratada por 100 h a 700°C ocorreu corrosão intergranular na austenita e ataque da ferrita.

A 800°C e 900°C as amostras exibiam imunidade à corrosão intergranular.

Os autores concluíram que a corrosão intergranular do aço SAF 2205 é predominantemente controlada pela precipitação da fase sigma<sup>76</sup>.

Analogamente as anteriores outras pesquisas também revelaram o efeito da fase sigma na corrosão dos aços inoxidáveis dúplex. Assim, um estudo desenvolvido com um aço inoxidável dúplex (26Cr-5,5Ni-2,35Mo-0,17N) tratado na faixa de temperatura de 450°C a 950°C entre 30 min a 10 h, revelou a ocorrência de corrosão intergranular e corrosão por pite. Entretanto, os autores concluíram que o maior tempo de exposição do aço a 750°C e 850°C induziu a um processo de difusão de cromo para as regiões com deficiência deste elemento junto a fase sigma. Em consequência, a corrosão intergranular foi sensivelmente minimizada apesar da quantidade de cromo não ter sido suficiente para imunizar o material<sup>63</sup>.

Kuroda et al.<sup>77</sup> investigaram o efeito da austenita secundária na corrosão sob-tensão, em água a alta temperatura, do aço inoxidável dúplex SUS 329J1 soldado e sensitizado. Eles verificaram que a fração volumétrica da austenita primária diminuía com o aumento da temperatura. Além disso, foi observado que o aço tratado a 650°C exibía austenita secundária entre a fase sigma e a austenita primária. Além do mais, a austenita secundária era preferencialmente corroída.

De acordo com Jan<sup>78</sup> no aço inoxidável dúplex as áreas onde a austenita secundária é predominante são susceptíveis de sofrer corrosão por pite face ao empobrecimento em cromo das mesmas.

### ***1.5 - Métodos de investigação da corrosão dos aços inoxidáveis dúplex***

#### ***Técnica de reativação potenciocinética***

Face à sua semelhança com a corrosão intergranular que ocorre nos aços inoxidáveis comuns, devida à precipitação de carbonetos de cromo (sensitização), a investigação da corrosão dos aços inoxidáveis dúplex tem sido feita através das mesmas técnicas disponíveis para aqueles aços. Assim, alguns pesquisadores têm usado as Práticas da ASTM A 262<sup>2</sup>.

Mais recentemente tem se tentado lançar mão da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética (EPR), a qual foi normalizada para os aços inoxidáveis austeníticos dos tipos AISI 304 e 304L através da prática ASTM G 108<sup>3</sup>. Neste ensaio utiliza-se uma solução padrão de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M KSCN, velocidade de varredura de 1,67 mV/s e temperatura de 30 °C.

Na realidade existem três técnicas eletroquímicas EPR, fundamentalmente, com o mesmo princípio. A primeira conhecida como EPR Single-Loop (EPR-SL)<sup>79-83</sup> consiste inicialmente na determinação do potencial de corrosão, nessa seqüência o eletrodo de trabalho é polarizado, com velocidade de 1,67 mV/s, para um potencial preestabelecido na região passiva, onde permanece por 2 min. Decorrido este tempo, procede-se a inversão da polarização até potencial de circuito aberto, com igual velocidade. Deve-se ressaltar que, um dos requisitos desta técnica é que o



acabamento superficial do eletrodo de trabalho seja na faixa de 180 mesh a 600 mesh, seguido de polimento até de 6  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ .

Baseado no aprendizado desta técnica uma segunda técnica, denominada de EPR Duplo-Loop (EPR-DL), foi postulada por Majidi et al<sup>84</sup> por volta de 1982, que na realidade é um aperfeiçoamento da primeira. A etapa inicial da EPR -DL é similar a primeira, e em seguida procede-se a aplicação de sobretenções anódicas até um potencial preestabelecido na região passiva, com uma velocidade constante de 1,67 mV/s, tão logo seja alcançado o potencial na região passiva, a varredura é automaticamente invertida, com a mesma velocidade até o potencial de corrosão. Convém lembrar, que nesta técnica as etapas de lixamento foram otimizadas em 99%, sendo suficiente lixamento apenas com grana 100 e o polimento foi definitivamente excluído, o que constitui uma das grandes vantagens entre outras desta técnica.

Com o decorrer do tempo novas modificações surgiram e deram origem a uma terceira técnica, mais simplificada, a EPR Single (EPR-S)<sup>85</sup>. Nesta última, inicialmente é aplicada uma varredura de potenciais até um potencial de -230 mV, neste potencial permanece por 2 min. Decorrido este tempo, a varredura de potenciais é continuada até o potencial preestabelecido na região passiva, onde novamente permanece por 2 min. A partir de então a varredura é invertida, com igual velocidade, qual seja 1,67 mV/s. Estes tempos de permanência são na realidade o que diferencia esta técnica da EPR-DL. Neste caso, o acabamento superficial também é apenas com grana 100.

Para a primeira técnica inicialmente eram propostas cerca de três equações de avaliação da corrosão, todas eram relacionadas com a carga elétrica de reativação<sup>79-80, 85</sup>. As três eram bem aceitas e apresentavam igualmente, boa correlação entre a carga elétrica de reativação, produzida pela curva de reativação potenciocinética, e a sensibilização do aço. No entanto, acabou prevalecendo a expressão:  $P_a = Q/GBA$ <sup>83-84</sup>.

Em contra partida, com os dois últimos métodos, EPR-DL e EPR-S, à avaliação da corrosão é feita através da razão entre as densidades de correntes máximas de reativação e de ativação, representada por  $i_r/i_a$ . Eventualmente, se for necessário, para efeito de comparação com outras técnicas, o método ainda permite,

relacioná-las com o tamanho de grão do material segundo a expressão  $i_r/GBA$  ou  $i_r/cm^2$ <sup>86</sup>.

A grande vantagem dos dois últimos métodos EPR é que eles não são destrutivos e fornecem resultados quantitativos. Além disso, medem a corrente de dissolução somente de regiões localizadas ou contínuas com deficiência em cromo, através de uma varredura de potenciais enquanto, o método clássico da ASTM A 262<sup>2</sup> ataca o contorno de grão em toda a sua extensão, com um único potencial, caracterizando assim, um ataque de natureza generalizada.

Algumas tentativas foram feitas no sentido de aplicar a técnica EPR com a solução da ASTM G 108<sup>3</sup> para pesquisar o desempenho dos aços inoxidáveis dúplex.

Uma das primeiras adaptações da técnica EPR foi feita por Garz, Schultze e Göllner<sup>87</sup>. Estes autores investigaram a corrosão seletiva do aço inoxidável dúplex UNS S31803 21,9Cr-5,7Ni-3,0Mo (DIN N 1.4462) utilizando o mesmo tipo de solução usado nos aços inoxidáveis comuns<sup>3</sup>, todavia com alteração de alguns parâmetros, como temperatura e velocidade. Nessa pesquisa, foram usadas temperatura de 70°C e velocidade de 1 mV/s. No entanto, os autores concluíram que essas condições atacavam intensamente a ferrita, e não geravam resultados satisfatórios, por esse motivo acabaram desprezando alguns dos parâmetros destas condições.

Novas pesquisas foram desenvolvidas por Schultze et al.<sup>88</sup> com o mesmo tipo de aço inoxidável dúplex, com otimização das condições de ensaio, assim, a solução (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M KSCN) foi modificada, substituindo o despassivante tiocianato de potássio (KSCN) por tioacetamida (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS), o qual foi usado em uma menor concentração, da ordem de 0,001 M. Além do mais, a temperatura foi diminuída para 60°C. Os resultados mostraram que o novo despassivante apresentava o compromisso de detectar a corrosão seletiva do aço inoxidável dúplex e ao mesmo tempo minimizar o ataque a ferrita. Isto constitui numa grande vantagem sobre tiocianato de potássio que provocava uma severa dissolução da ferrita. Nesta pesquisa foram usadas ambas as técnicas EPR-DL e EPR-SL, tendo sido constatado que o EPR-SL não é adequada para detectar a corrosão seletiva do aço dúplex neste meio.

Continuando as pesquisas um outro trabalho foi conduzido por esses autores<sup>89</sup> com o mesmo tipo de aço inoxidável dúplex, com o propósito de investigar basicamente a variação da concentração do tioacetamida e da temperatura do eletrólito. Foi verificado que para o aço tratado a 750°C baixas concentrações do despassivante da ordem de  $10^{-3}$  M a  $10^{-4}$  M influenciavam no aumento da razão  $i_r/i_a$  enquanto, concentrações da ordem de  $10^{-2}$  M provocavam uma diminuição da mesma.

Uma outra adaptação da técnica EPR-DL foi proposta por Lopez et al.<sup>54</sup> que conduziram um estudo com o aço dúplex UNS S31803 22Cr-5,5Ni-3,1Mo, com a solução 2 M de  $H_2SO_4$  + 0,5 M de NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Dos resultados obtidos os autores deduziram que a solução em questão fornece resultados proporcionais aos teores de fase sigma presentes no aço inoxidável dúplex, portanto, adequada para detectar a corrosão seletiva deste aço. Contudo, os autores ressaltaram que esta solução é mais eficiente para tempos que ultrapassem 10 h de tratamento térmico na temperatura de 675°C. Estes resultados foram ainda confirmados por Lopez et al.<sup>90</sup> Numa pesquisa mais recente, realizada com aços inoxidáveis dúplex do mesmo grau, tratados termicamente a 675°C e a 900°C. Os resultados indicaram valores da razão  $i_r/i_a$  de  $22 \cdot 10^{-2}$  e  $9 \cdot 10^{-2}$ , nas respectivas temperaturas nos tempos de 10 h e 4 h.

Angeline<sup>91</sup> conciliou a técnica EPR com a solução 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M KSCN a  $(25 \pm 1)^\circ C$  para mostrar a influência da fase sigma na corrosão intergranular do aço inoxidável UNS S31803. Segundo o autor estas condições conduziram a resultados plenamente satisfatórios.

### ***Técnica de impedância eletroquímica***

Até o presente têm sido poucos os trabalhos que visam o estudo do desempenho dos aços inoxidáveis dúplex utilizando a técnica de impedância eletroquímica embora, no caso dos aços inoxidáveis comuns, esta prática tem sido relativamente freqüente no estudo de diversos tipos de corrosão desses aços. Na presente pesquisa bibliográfica apenas alguns trabalhos foram localizados.

Numa recente pesquisa realizada por Gojic, Marijan e Kosec.<sup>92</sup> foi investigado o crescimento da camada passiva do aço inoxidável dúplex UNS S31260 em solução de borato (pH = 9,3) com auxílio da técnica de impedância eletroquímica. Os ensaios foram conduzidos, após polarização do eletrodo de trabalho a um potencial de -1200 mV (ECS) por 300 s, cuja velocidade de varredura foi 10 mV/s. As medidas de impedância foram procedidas após a estabilização do potencial por 120 s. Foi aplicada uma perturbação de 5 mV na faixa de frequência de 50 kHz a 40 mHz, com obtenção de oito pontos por década de frequência. As medidas foram efetuadas na faixa de -1000 mV (ECS) a +1000 mV (ECS). Os resultados mostraram que na faixa de +100 mV (ECS) a +400 mV (ECS) a resistência de transferência de carga aumentava proporcionalmente ao aumento do potencial, indicando um aumento da espessura da camada passiva. A espessura da camada passiva situava-se entre 1,6 nm a 3,9 nm. Segundo os autores estes valores são consistentes com os resultados obtidos por outros métodos do tipo analítico.

Um outro aspecto relevante era o fato de que a forma dos diagramas de impedância mantinha uma estreita relação com o potencial. Além do mais, os diagramas de Nyquist obtidos exibiam comportamento típico de metal passivo do tipo de liga Fe-Cr. Acrescente-se ainda que foi constatada a impedância de Warburg, sugerindo a difusão de íons através da camada passiva. Finalmente foi observado que a reação de evolução de hidrogênio na região catódica era pouco pronunciada.

Alhaji<sup>93</sup> realizou um estudo de impedância eletroquímica comparativo entre os aços inoxidáveis austeníticos (25Cr-12,5Ni-2,5Mo com  $PREN^1 = 35,58$  e 20,5Cr-25Ni-6,4Mo com  $PREN = 45,46$ ) e dois aços inoxidáveis dúplex (26,5Cr-4,8Ni-1,5Mo com  $PREN = 34,8$  e 25,5Cr-5,7Ni-3,1Mo com  $PREN = 38,76$ ). O estudo foi conduzido em soluções ácidas de HCl + HClO<sub>4</sub> e de HCl + NaCl com diferentes concentrações e na temperatura de  $(19 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Foi aplicada uma perturbação de 5 mV na faixa de frequência de 10 Hz a 10 mHz. Os resultados obtidos revelaram que em ambas as soluções o aço austenítico com altíssimo molibdênio (6,4% Mo) apresentou maior resistência de polarização ( $R_p$ ) em relação

<sup>1</sup>  $PREN =$  número de resistência equivalente à corrosão por pite (equivalent pitting corrosion resistance number)

aos demais, seguido do aço inoxidável dúplex com maior teor em molibdênio (3,1% Mo). Neste último, apenas na concentração 0,9 M HCl + 0,1 NaCl, a  $R_p$  foi inferior. Os resultados apresentaram também uma alta impedância em ambas as classes de aços pesquisadas com alto PREN e vice versa.

A técnica de impedância está sendo também aplicada no estudo da corrosão-sob-tensão de aços inoxidáveis dúplex<sup>94-95</sup>.

## Capítulo 2

### Materiais e métodos

#### 2.1 - Materiais

O estudo foi conduzido com o aço inoxidável dúplex UNS S31803 (DIN N 1.4462), fabricado pela Krupp Thyssen Nirosta da Alemanha\*, cuja composição química, está apresentada na *Tabela 2.1*.

*Tabela 2.1 - Composição química do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (% em massa)*

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0.026	0.19	1.65	0.028	0.004	22.17	5.82	3.13
V	W	Co	Cu	Nb	Ti	Al	N
0.05	0.05	0.15	0.18	0.015	0.006	0.0025	0.183

As amostras utilizadas nos ensaios foram extraídas de uma chapa laminada, de dimensões 2,0 cm x 10,5 cm x 15,0 cm. Inicialmente foram removidas desta chapa tiras com dimensões de 1 cm x 1 cm x 15 cm e realizada uma retífica em todas as suas faces. Sequencialmente estas tiras foram submetidas aos tratamentos térmicos descritos a seguir.

#### 2.2 - Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados num forno de marca Lindberg, munido de retorta horizontal, equipado com sistema à vácuo e controle eletrônico de temperatura.

Todas as tiras foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização, visando a dissolução de quaisquer impurezas e, conseqüentemente, homogeneização da estrutura.

\* O material para ensaio foi cedido pelo Prof. Dr. Ing. Michael Pohl do Institut für Werkstoffe, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, Alemanha.

Este tratamento foi realizado a 1050°C durante 30 min, seguido de resfriamento rápido em água<sup>4</sup>. Após a solubilização foram seccionadas das tiras amostras com dimensões de 1 cm x 1 cm x 1 cm.

Visando provocar a precipitação, particularmente da fase sigma, as amostras solubilizadas foram submetidas a tratamentos isotérmicos nas temperaturas de 650°C, 750°C e 850°C. Para cada temperatura foram adotados tempos de tratamento que variaram de 1 h a 30 h. Estes tratamentos foram realizados em atmosfera de argônio sob pressão de 1,5 atm. Ao final do tratamento as amostras foram submetidas a resfriamento rápido em água potável.

### ***2.3 - Preparação das amostras***

As amostras tratadas termicamente foram lixadas em todas as faces com grana na faixa de 180 grana a 600 grana para a remoção de eventual oxidação superficial causada pelos tratamentos térmicos. Em seguida as amostras eram lavadas com água destilada e secadas. Neste estágio eram feitas as medidas da fase magnética com ferritoscópio para cada condição de tratamento térmico realizado.

Na etapa subsequente as amostras eram submetidas a um tratamento de passivação em solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) p.a. a 20 % em volume e a temperatura de (35 ± 5)°C. O tempo de passivação era de uma hora, após o que as amostras eram retiradas, lavadas com água destilada e secadas com álcool etílico p.a. Este tratamento era para evitar eventual corrosão por fresta entre as paredes da amostra e o material de embutimento. As amostras passivadas, com espessura de 1 cm<sup>2</sup>, eram embutidas em baquelita a quente, de modo que apenas uma face, com área equivalente a 1 cm<sup>2</sup>, permanecia exposta, tanto para a caracterização microestrutural como para os ensaios eletroquímicos. Esta face correspondia sempre à uma das faces da chapa.

Nos ensaios eletroquímicos para estabelecer o contato elétrico entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato era produzido um orifício rosqueado em uma das laterais do

---

corpo de prova embutido. Desse modo, o contato era feito através de uma haste de aço inoxidável, rosqueada em ambas as extremidades, sendo uma delas conectada ao orifício e a outra ao cabo do potenciostato. No decorrer dos ensaios esta haste permanecia isolada do meio de ensaio por um invólucro de vidro.

Para a realização dos exames metalográficos a face exposta era lixada até 1200 grana, e em seguida polida com pastas de diamante de 6  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ . Para um tratamento mais apurado era feito polimento com sílica coloidal, sempre tomando-se o cuidado de lavar bem o pano de polimento. Em seguida as amostras eram lavadas com água destilada, e passava-se álcool etílico p.a. para facilitar a secagem com auxílio de um secador.

Para a revelação da fase sigma evitava-se secar a amostra no secador, uma vez que foi percebido que a camada passiva formada dificultava sobremaneira o ataque eletrolítico.

## **2.4 - Soluções de ensaio**

Os ensaios de reativação potenciocinética foram realizados em quatro tipos diferentes de soluções, sendo duas similares à solução da ASTM G 108<sup>3</sup>, empregada em ensaios com aços inoxidáveis austeníticos todavia, modificadas quais sejam, a solução 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M KSCN a 70°C (solução A) proposta por Garz , Schultze e Göllner<sup>87</sup> e a solução 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C (solução B) proposta por Lopez et al.<sup>54</sup> . A terceira solução era uma modificação da solução B, na qual se procedeu uma troca do despassivante, qual seja: 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$  a 30°C (solução C). Estas soluções eram utilizadas cerca de 1 h após a sua preparação.

Nos ensaios de levantamento das curvas do potencial em função do tempo e das curvas de polarização potenciodinâmica e nos de impedância eletroquímica foram utilizadas a solução B e uma outra solução composta de 0,5 M NaCl a temperatura ambiente ( $25 \pm 0,5$ )°C.



Todas as soluções eram preparadas com reagente de grau analítico e água destilada e deionizada ou somente destilada, conforme a disponibilidade.

## **2.5 - Célula eletroquímica**

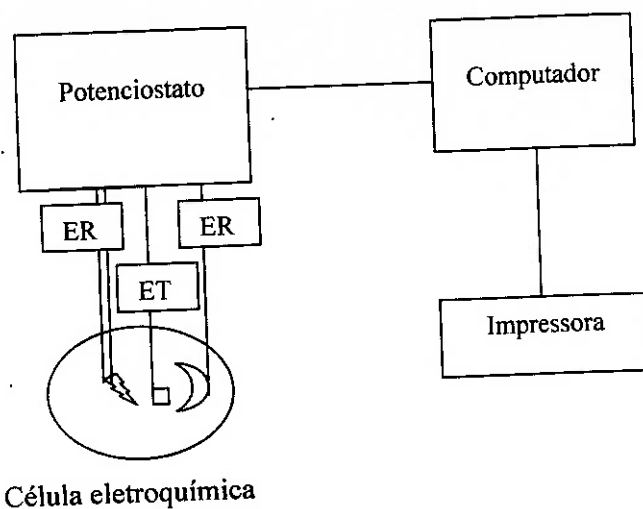
A célula eletroquímica era constituída por um recipiente de vidro, em forma de balão de fundo chato, com capacidade de 1000 mL. Todos os ensaios eletroquímicos eram realizados com cerca de 700 mL de solução.

Para a manutenção da temperatura da solução de ensaio empregou-se um banho-maria, fabricado em aço inoxidável, com paredes revestidas com poliuretana expandida para evitar a dissipação da temperatura interna do banho. O controle da temperatura era feito com um termopar acoplado a um controlador com precisão de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , projetado para manter o mais próximo possível a temperatura desejada no ensaio.

Com as duas primeiras soluções era utilizado como eletrodo de referência o eletrodo de prata/(cloreto de prata). Com a terceira e quarta solução utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado (ECS). O capilar de Luggin foi utilizado como ponte salina, sendo que no caso do eletrodo de prata/(cloreto de prata) o mesmo era preenchido com a própria solução de ensaio para prevenir eventual contaminação do eletrólito de ensaio. Um contra-eletrodo de platina era usado nas quatro soluções.

## **2.6 - Arranjos experimentais dos ensaios eletroquímicos**

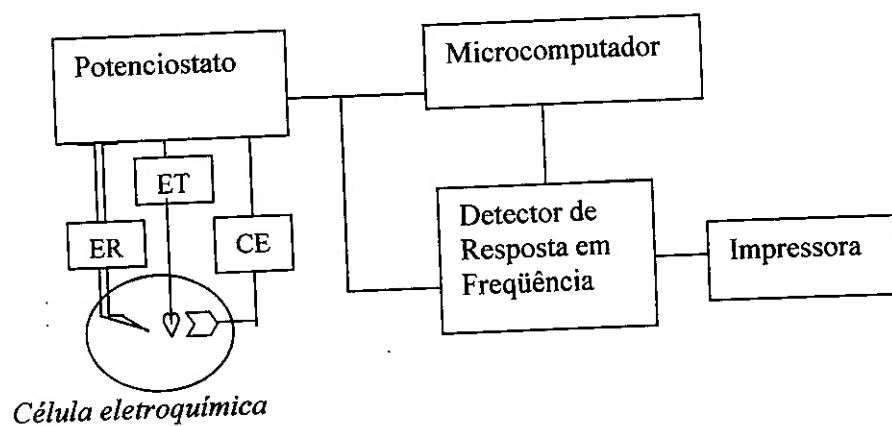
Nos ensaios eletroquímicos de reativação potencioquinética e nos de levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica foi utilizado o arranjo experimental indicado esquematicamente na *Figura 2.1*.



**Fig. 2.1** - Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de reativação potencinética e nos de levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica. ER = eletrodo referência; ET = eletrodo de trabalho e CE = contra eletrodo.

O potenciostato utilizado era o modelo 283 da Perkin Elmer Instruments, acoplado a um microcomputador, através do qual era feita a aquisição e o processamento dos dados, bem como o monitoramento dos ensaios.

Nos ensaios de impedância eletroquímica empregou-se um arranjo semelhante ao anterior, no qual foi introduzido o detector de resposta em frequência, conforme ilustrado na *Figura 2.2*. O detector é o modelo 1025 da Perkin Elmer Instruments.



**Fig. 2.2** - Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de impedância eletroquímica. ER = eletrodo referência; ET = eletrodo de trabalho e CE = contra eletrodo.

## ***2.7 - Ensaios de caracterização dos materiais***

A medida da quantidade da fase ferrita presente nas amostras foi feita com precisão de 0,1 % através do emprego de um ferritoscópio, da marca Helmut Fischer GMBH, modelo MP3B.

A medida da quantidade da fase sigma foi feita por metalografia quantitativa através de microscópio óptico BX60M da Olympus, acoplado a uma câmara CCD-Iris-color video da Sony.

A identificação das fases presentes na microestrutura foi feita com um difratômetro de raios-X modelo 2000 Dmax da Rigaku. A configuração instrumental utilizada foi com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , com monocromador.

Os ataques eletrolíticos para revelar a microestrutura foram realizados com o auxílio do aparelho modelo Polectrol da Struers.

Os exames da morfologia da corrosão e da microestrutura foram realizados com auxílio de um microscópio óptico de marca Olympus e através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca Leica, modelo 440.

## ***2.8 - Metodologias de ensaio***

### ***Ataques metalográficos***

Para revelar as fases ferrita e austenita, após a preparação das amostras conforme descrito em 2.3, procedia-se inicialmente o ataque eletrolítico em solução de ácido nítrico a 30 %, aplicando uma corrente de 0,075 A e uma tensão de aproximadamente 1 V durante alguns segundos. Em seguida, para revelar as maclas de recozimento na austenita, era aplicado um ataque eletrolítico adicional em solução de ácido oxálico a 10 %, com uma densidade de corrente de 1 A/cm<sup>2</sup> por 1,5 min, de acordo com a norma ASTM A 262<sup>2</sup>.

Para revelar a fase sigma a amostra foi preparada conforme descrito em 2.3, era submetida a um ataque eletrolítico em solução de 40 % de KOH. Para tanto, a amostra era colocada em uma cuba de aço inoxidável. Cobria-se então a amostra completamente com a solução selecionada para o ataque e estabelecia-se o contato de uma das extremidades da amostra com o aparelho Polectrol, através de uma agulha pontiaguda de aço inoxidável, em forma de L. O ataque eletrolítico era realizado com uma tensão de 2 V por alguns segundos. Este ataque colore de forma mais intensa exclusivamente a fase sigma.

#### ***Exame metalográfico***

Uma vez revelada a microestrutura do aço a mesma era examinada no microscópio óptico de marca Olympus e/ou no microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca Leica, modelo 440. Neste último, procedia-se também, a análise por dispersão de energia (EDS) das fases presentes.

#### ***Ensaio de reativação potenciocinética EPR-DL***

Imediatamente antes da imersão da amostra na célula eletroquímica, com o respectivo eletrólito na temperatura de ensaio, a amostra era lixada com grana na faixa de 400 a 600 para assegurar a completa remoção da camada passiva, após o que era lavada com água destilada e deionizada ou apenas destilada.

Após a imersão e a realização das conexões elétricas convencionais ao potenciostato, aguardava-se 5 min para o potencial de corrosão se estabilizar, após o que o ensaio era iniciado. A velocidade de varredura do ciclo de polarização (potencial de corrosão)  $\rightarrow$  (potencial fixo na região passiva)  $\rightarrow$  (potencial final) era 1 mV/s. O potencial fixo na região passiva era +300 mV (Ag/AgCl) e o potencial final era -500 mV (Ag/AgCl). O grau de susceptibilidade do material à corrosão seletiva era avaliado através da razão  $i_p/i_a$ , onde  $i_a$  é a densidade de corrente de pico da varredura de polarização anódica a partir do potencial de corrosão até o potencial fixo na região

passiva e  $i_r$  é a densidade de corrente de pico obtida na varredura reversa a partir do potencial fixo na região passiva até o potencial final.

Para cada condição de tratamento térmico os ensaios foram repetidos sete vezes, se bem que este número podia variar conforme a reprodutibilidade dos mesmos.

### ***Ensaio de polarização potenciodinâmica***

Nestes ensaios as etapas iniciais até a estabilização do potencial de corrosão eram idênticas às da técnica anterior. Depois da estabilização do potencial por 5 min o levantamento das curvas de polarização era feito com velocidade de varredura de 1 mV/s, a partir da região catódica no potencial de -700 mV (ECS) até um potencial na região transpassiva de +1200 mV (ECS).

### ***Determinação da variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão***

O preparo das amostras para este ensaio era idêntico ao das anteriores. A medida do potencial de corrosão foi efetuada com o próprio potenciostato, tendo sido usado como eletrodo de referência o eletrodo Ag/AgCl no caso da solução B, e o ECS no caso da solução D. A duração do ensaio foi de 84 horas.

### ***Ensaio de impedância eletroquímica***

Os ensaios de impedância foram realizados nas soluções B e D após a estabilização do potencial por 302.000 s (84 h) nas respectivas soluções de ensaio. Durante este período, o potencial era monitorado sempre que possível, com auxílio do potenciostato.

Os diagramas foram obtidos com perturbação senoidal de 20 mV. A faixa de frequência para ambas as soluções era de 100 kHz a 10 mHz, com monitoramento de 10 pontos por década de frequência.

### *Determinação da fração volumétrica das fases*

A determinação da fração volumétrica da fase sigma foi feita por metalografia quantitativa segundo a norma ASTM E 562<sup>96</sup> na face exposta da amostra de 1 cm<sup>2</sup>. Para a contagem dos interceptos era usada uma grade de 100 pontos. A amostra era posicionada de modo que evitasse a leitura de mais de dois interceptos numa mesma fase. Eram realizadas cerca de 20 medidas, de modo a permitir a varredura de toda a face exposta da amostra.

A determinação da fração volumétrica da fase ferrita com ferritoscópio foi feita em pontos discretos após a calibração do instrumento com seus respectivos padrões, tomando-se a precaução para não efetuar mais de uma medida na mesma área. Foram realizadas cerca de 15 medidas em cada face da amostra.

A percentagem da fração volumétrica da fase austenita (% $\gamma$ ) foi determinada teoricamente a partir dos valores percentuais das frações volumétricas de ferrita (% $\alpha$ ) e de sigma (% $\sigma$ ), segundo a expressão<sup>43, 97</sup>:

$$\% \gamma = 100 - \% \sigma - \% \alpha \quad (2.1)$$

Para efeito do cálculo da fração volumétrica da fase austenita era considerada apenas a percentagem da fase ferrita correspondente à face exposta da amostra, ou seja, a face de ensaio da amostra, tendo em vista que a fase sigma era determinada apenas nesta face exposta.

## CAPÍTULO 3

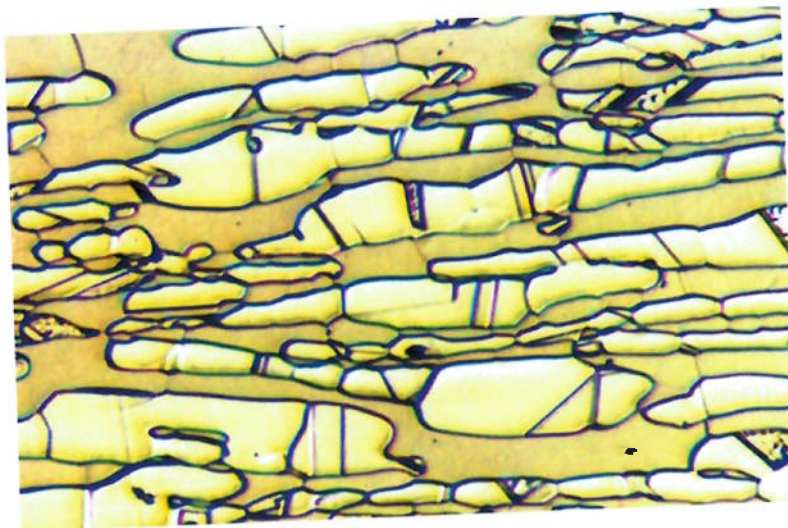
### Resultados

#### *3.1 - Caracterização microestrutural do aço inoxidável dúplex UNS S31803*

Utilizando as técnicas descritas no Capítulo anterior, as amostras do aço inoxidável dúplex investigado, tanto na sua condição de apenas solubilizado como após os tratamentos térmicos de precipitação das fases, foram caracterizadas em termos de sua microestrutura. Os resultados dessa caracterização estão apresentados a seguir.

##### *Exame metalográfico por microscopia óptica*

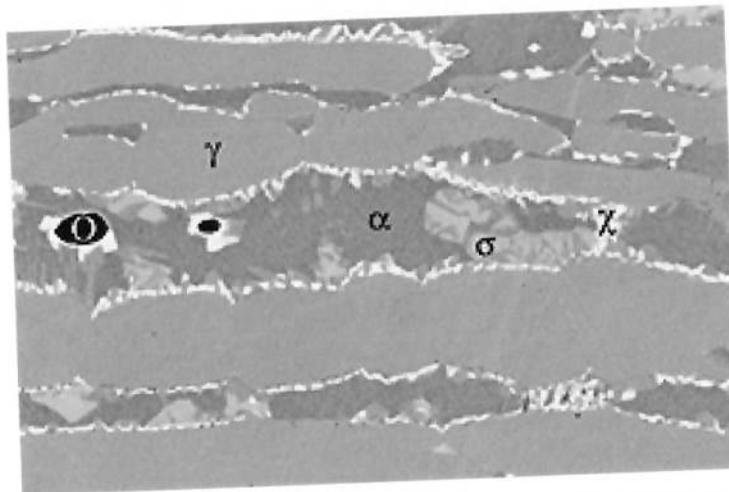
O aspecto da microestrutura do aço dúplex após o tratamento de solubilização a 1050°C durante 30 min está apresentado na *Figura 3.1*. Observa-se uma microestrutura ferrítico-austenítica, típica de aço inoxidável dúplex trabalhado.



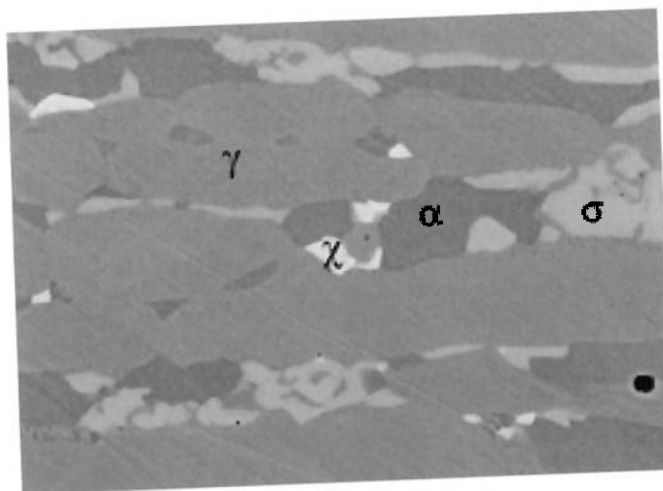
*Fig 3.1 - Aspecto da microestrutura do aço inoxidável dúplex UNS S31803. Os grãos mais claros correspondem à fase austenita e os mais escuros à fase ferrita. Notam-se maclas de recozimento na austenita. Ataque: 30% HNO<sub>3</sub> e 0,075 A/cm<sup>2</sup> + 10% ácido oxálico e 1 A/cm<sup>2</sup>. Aumento: 200X.*

### *Exame no microscópio eletrônico de varredura - MEV*

O exame da microestrutura das amostras submetidas a tratamentos térmicos para precipitação de fases nas temperaturas de 750°C e 850°C foi realizado no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Alguns dos resultados estão apresentados nas *Figuras 3.2 a 3.5*. As fases presentes foram identificadas como:  $\alpha$  - ferrita,  $\gamma$  - austenita,  $\sigma$  - sigma,  $\chi$  - qui e O - óxido.

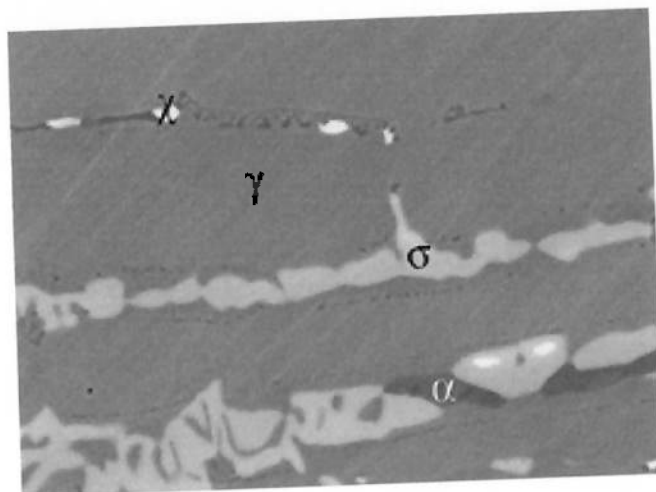


*Fig. 3.2 - Imagem de elétrons retroespalhados da microestrutura do aço UNS S31803 tratado a 750°C por 5 h. MEV. Sem ataque. Aumento: 2000X.*

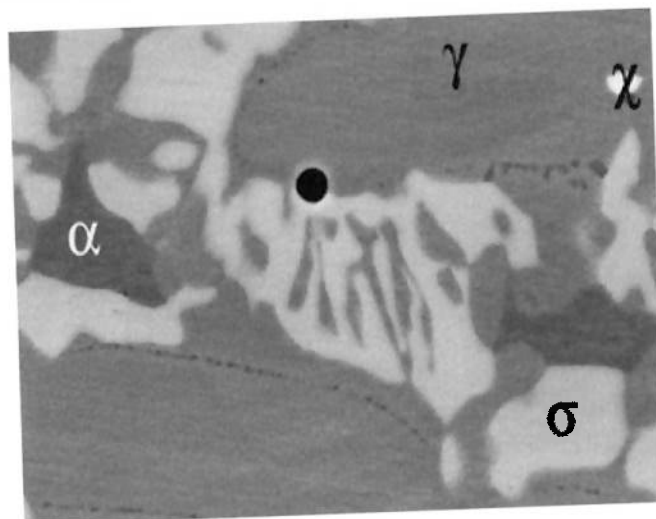


*Fig. 3.3 - Imagem de elétrons retroespalhados da microestrutura do aço UNS S31803 após tratamento térmico a 850°C por 1 h. Sem ataque. MEV. Aumento: 2000X.*





**Fig. 3.4** - Imagem de elétrons retroespalhados da microestrutura do aço UNS S31803 após tratamento térmico a 850°C por 20 h. Sem ataque. MEV. Aumento: 2000X.



**Fig. 3.5** - Imagem de elétrons retroespalhados da microestrutura do aço UNS S31803 após tratamento térmico a 850°C por 30 h: Sem ataque. MEV. Aumento: 2000X.

### 3.2 - Análise das fases por dispersão de energia (EDS)

A determinação quantitativa da composição química das fases foi realizada pela técnica de dispersão de energia (EDS). Foram realizadas análises nas faces de mesma direção da laminação, antes de quaisquer ensaios eletroquímicos, de algumas das amostras solubilizadas e tratadas termicamente por 1 h, 5 h e 10 h, nas temperaturas de 750°C e 850°C, respectivamente, como também, em amostras

tratadas por 20 h e 30 h na temperatura de 850°C. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 3.1 a 3.5.

**Tabela 3.1 - Composição química das fases da amostra solubilizada, determinada pela técnica de EDS.**

Elemento	Valor médio (% em peso)	
	Ferrita	Austenita
Fe	66,3 ± 0,3	69,2 ± 0,4
Cr	24,3 ± 0,2	21,0 ± 0,1
Ni	3,9 ± 0,1	6,5 ± 0,1
Mo	5,2 ± 0,1	3,0 ± 0,2
Si	0,33 ± 0,08	0,32 ± 0,04

**Tabela 3.2 - Composição química das fases da amostra tratada a 750°C por 5 h, determinada pela técnica de EDS.**

Fase	Elemento (% em peso)							
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	S	O	Mn
$\alpha$	65,65	25,75	3,53	3,20	0,28	-	-	1,58
$\gamma$	67,33	21,04	7,18	2,27	0,23	-	-	1,96
$\sigma$	60,52	29,35	2,79	5,59	0,27	-	-	1,48
$\chi$	53,76	26,05	2,69	15,18	0,37	-	-	1,96
Precipitado*	5,72	38,24	0,37	0,14	0,06	0,49	33,76	20,53

\*Este precipitado estava presente em todas as amostras, inclusive na solubilizada; trata-se de um óxido com estequiometria do tipo  $MnCr_2O_6$ .

**Tabela 3.3 - Composição química das fases da amostra tratada a 850°C por 1 h, determinada pela técnica de EDS.**

Fase	Elemento (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
$\alpha$	65,80	26,13	2,73	3,22	0,36	1,77
$\gamma$	66,50	21,54	6,96	2,88	0,13	1,98
$\sigma$	57,10	29,58	3,25	8,08	0,44	1,55
$\chi$	53,52	26,03	2,56	15,92	0,44	1,53

**Tabela 3.4 - Composição química das fases da amostra tratada a 850 °C por 20 h, determinada pela técnica de EDS.**

Fase	Elemento (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
$\alpha$	68,72	25,13	2,40	2,04	0,27	1,43
$\gamma$	66,91	21,53	6,75	2,54	0,25	2,02
$\sigma$	58,06	31,20	2,62	6,52	0,35	1,25
$\chi$	53,63	26,88	2,24	15,09	0,37	1,78

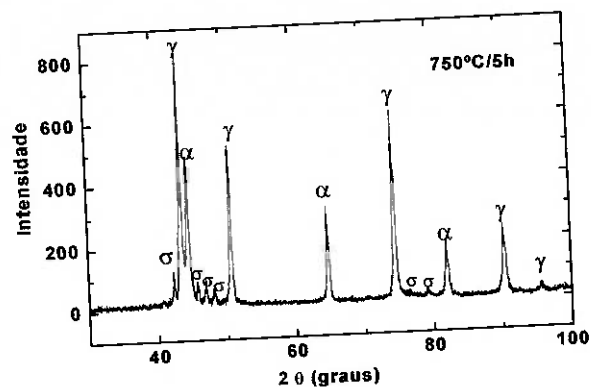
**Tabela 3.5 - Composição química das fases da amostra tratada a 850 °C por 30 h, determinada pela técnica de EDS.**

Fase	Elemento (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
$\alpha$	69,15	25,06	2,18	2,01	0,20	1,41
$\gamma$	66,91	21,73	6,74	2,37	0,18	2,07
$\sigma$	58,68	30,92	2,22	6,43	0,33	1,42
$\chi$	56,30	26,57	2,94	12,23	0,37	1,59

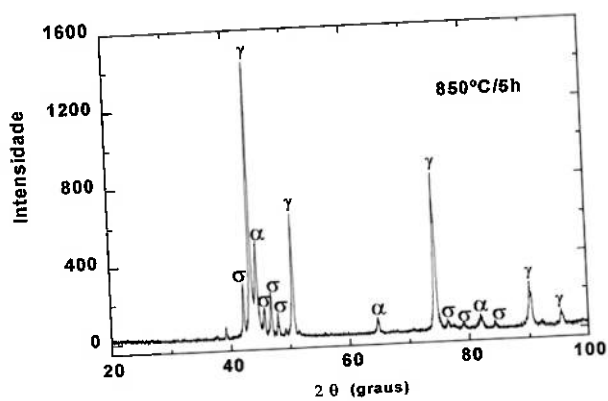
### 3.3 - Análise por difração de raios-X

Na tentativa de confirmar a presença das novas fases na microestrutura do aço, decorrentes da precipitação provocada pelos tratamentos térmicos, foram realizadas, em algumas das amostras, análises por difração de raios-X utilizando-se radiação de  $\text{CuK}\alpha$  e monocromador. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 3.6 a 3.8.

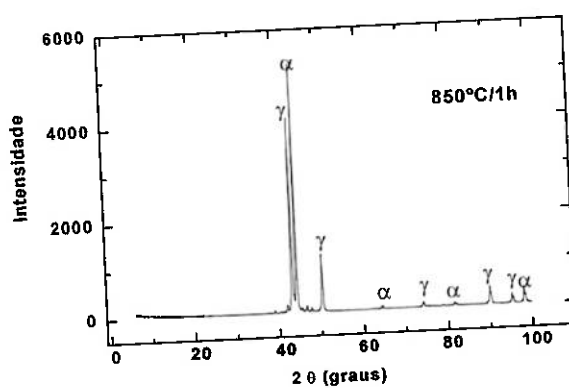
Face à resolução do equipamento não foi possível a confirmação da fase qui, uma vez que somente são detectadas quantidades acima de 5%.



*Fig. 3.6 - Espectro de difração de raios-X da amostra tratada a 750°C por 5 horas. Nota-se a presença de fase sigma.*



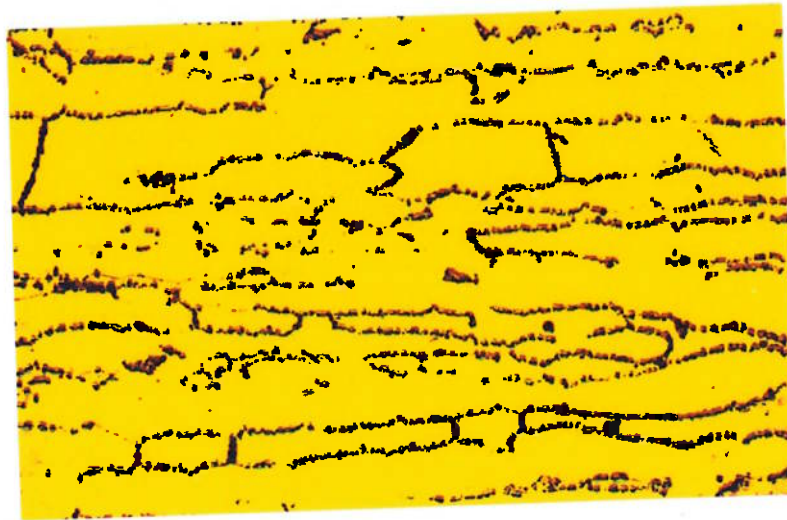
*Fig. 3.7 - Espectro de difração de raios-X da amostra tratada a 850°C por 5 horas. Observam-se quantidades apreciáveis de fase sigma.*



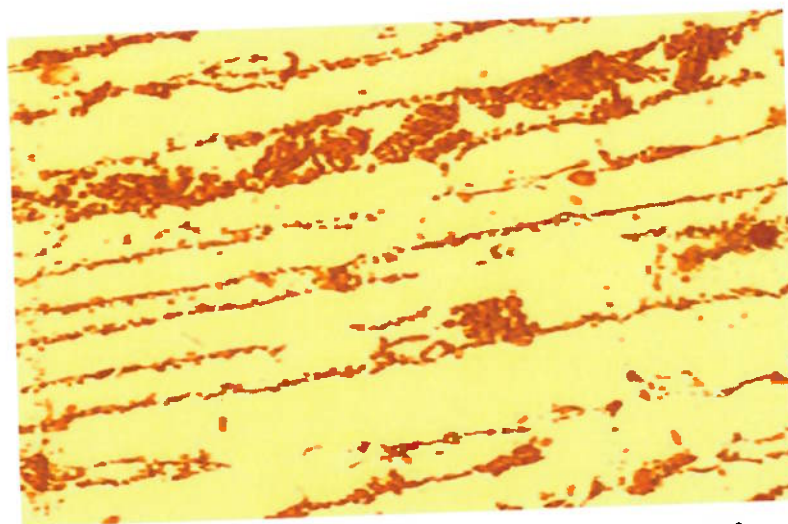
*Fig. 3.8 - Espectro de difração de raios-X da amostra tratada a 850°C por 1 hora.*

### 3.4 - Revelação da fase sigma

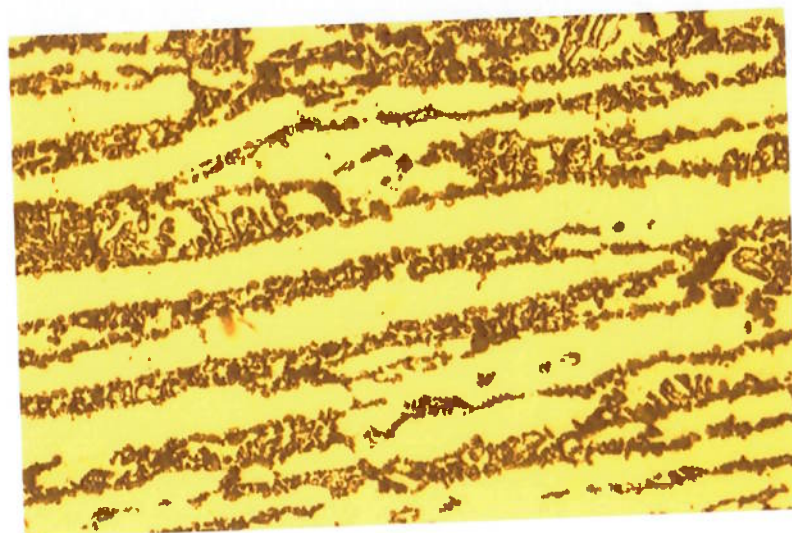
Com o propósito de realizar a determinação da fase sigma nas respectivas amostras solubilizadas e tratadas termicamente nas temperaturas de 750°C e 850°C entre 1h e 30 h, foi aplicado um ataque com 40% KOH, cujo efeito era revelar exclusivamente a referida fase. As microestruturas resultantes deste ataque de algumas das amostras, estão a seguir apresentadas nas Figuras 3.9 a 3.13.



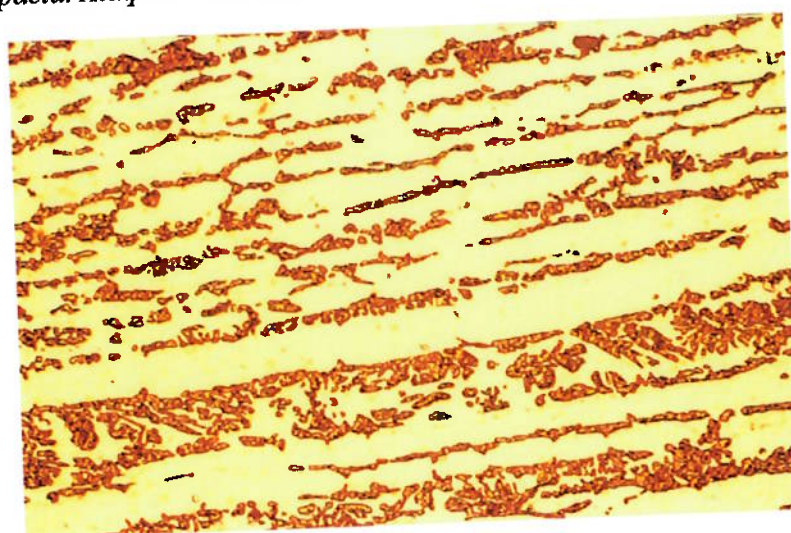
*Fig. 3.9 - Aspecto da amostra tratada a 750°C por 1 h. A fase sigma com coloração avermelhada exibe fina morfologia e nucleia na interface austenita/ferrita. Ataque: 40 % KOH. Aumento: 500X.*



*Fig. 3.10 - Aspecto da amostra tratada a 750°C por 5 h. A fase sigma apresenta-se com coloração avermelhada. Ataque: 40% KOH. Aumento: 500X.*

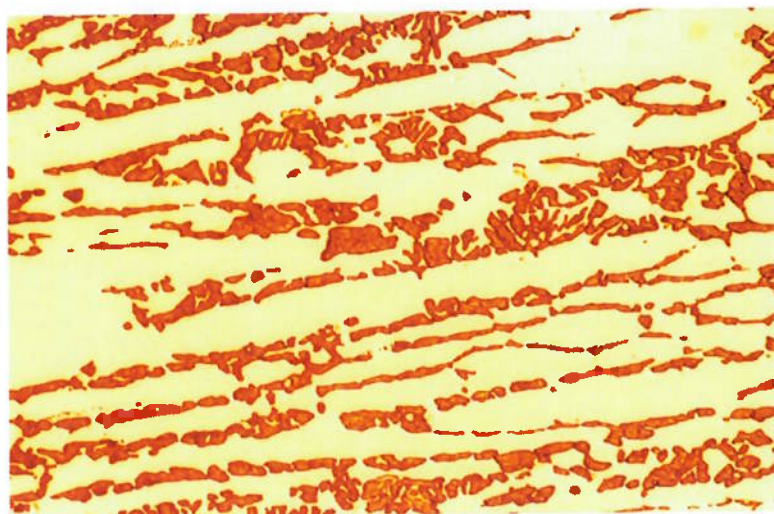


*Fig. 3.11 - Aspecto da amostra tratada a 750°C por 10 h. A fase sigma com coloração marrom apresenta-se em maior quantidade e mais compacta. Ataque: 40% KOH. Aumento: 500X.*



*Fig. 3.12 - Aspecto da amostra tratada a 850°C por 5 h. Observa-se que a fase sigma com coloração avermelhada apresenta-se em cadeia e aglomerada em algumas regiões. Ataque: 40% KOH. Aumento: 500X.*





**Fig. 3.13** - Aspecto da amostra tratada a 850°C por 10 h. Observa-se que a fase sigma com coloração avermelhada apresenta-se mais compacta e com morfologia espessa. Ataque: 40% KOH. Aumento: 500X.

### 3.5 - Determinação da fração volumétrica

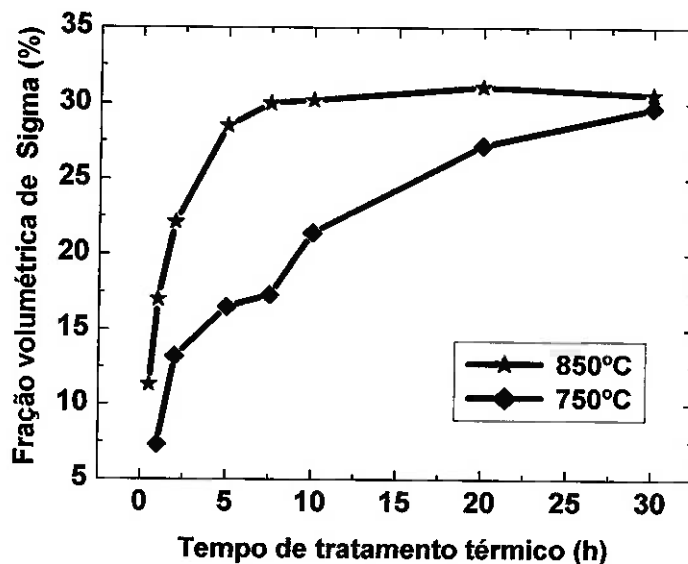
#### Fase Sigma

Os valores da fração volumétrica da fase sigma, determinados para as amostras tratadas a 750°C e 850°C por metalografia quantitativa, segundo a norma ASTM E-562<sup>96</sup>, estão apresentados na *Tabela 3.6*. Estes valores representam a média aritmética de 20 medidas.

**Tabela 3.6** - Fração volumétrica da fase sigma do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado e tratado a 750°C e 850°C.

Tempo de tratamento (h)	Fase Sigma (%)	
	750°C	850°C
0,5	-	11,3 ± 3,7
1	7,3 ± 1,8	17,0 ± 2,6
2	13,2 ± 2,5	22,1 ± 5,1
5	16,5 ± 3,2	28,5 ± 4,1
7,5	17,3 ± 2,8	30,0 ± 4,7
10	21,4 ± 5,6	30,2 ± 5,9
20	27,2 ± 4,0	31,1 ± 3,4
30	29,7 ± 5,8	30,6 ± 4,6

Com os valores da *Tabela 3.6* obteve-se as curvas da *Figura 3.14*.



*Fig. 3.14 - Variação da fração volumétrica da fase sigma com o tempo de tratamento térmico do aço inoxidável duplex UNS S31803 solubilizado e tratado a 750°C e 850°C.*

O exame desta figura mostra que na temperatura mais elevada a fração volumétrica de fase sigma cresce rapidamente com o tempo de tratamento até cerca de 10 horas e, a partir deste tempo, mantém-se praticamente constante. Por outro lado, na temperatura mais baixa ocorre um aumento mais gradativo desta fração com o tempo de tratamento térmico.

### *Ferrita e Austenita*

A fração volumétrica da ferrita foi determinada com ferritoscópio após o tratamento térmico das amostras, em forma de cubo, e antes do embutimento. Os valores obtidos para as amostras tratadas a 750°C e 850°C estão indicados nas *Tabelas 3.7* e *3.8*, respectivamente. A percentagem da austenita foi calculada teoricamente através da equação (2.1).



**Tabela 3.7 - Fração volumétrica das fases austenita e ferrita das amostras do aço inoxidável dúplex UNS S31803 tratadas a 750°C**

Tempo de tratamento (h)	Ferrita (%)	Austenita (%)
Solubilizado	44,0 ± 0,7	56,0
1	33,2 ± 1,2	59,5
2	27,4 ± 3,0	59,4
5	20,5 ± 1,1	63,0
7,5	15,7 ± 0,5	67,0
10	12,2 ± 0,4	66,4
20	6,4 ± 0,3	66,4
30	3,0 ± 0,1	67,3

**Tabela 3.8 - Fração volumétrica das fases austenita e ferrita das amostras do aço inoxidável dúplex UNS S31803 tratadas a 850°C**

Tempo de tratamento (h)	Ferrita (%)	Austenita (%)
Solubilizado	44,0 ± 0,7	56,0
1/2	27,7 ± 0,5	61,0
1	23,3 ± 0,8	59,7
2	18,0 ± 0,7	59,9
5	9,2 ± 0,2	62,0
7,5	7,2 ± 0,2	62,8
10	6,7 ± 0,3	63,1
20	3,4 ± 0,3	65,5
30	2,5 ± 0,2	66,9

Com os dados destas tabelas foram obtidas as Figuras 3.15. e 3.16, respectivamente, nas quais se incluiu também a fração volumétrica da fase sigma.

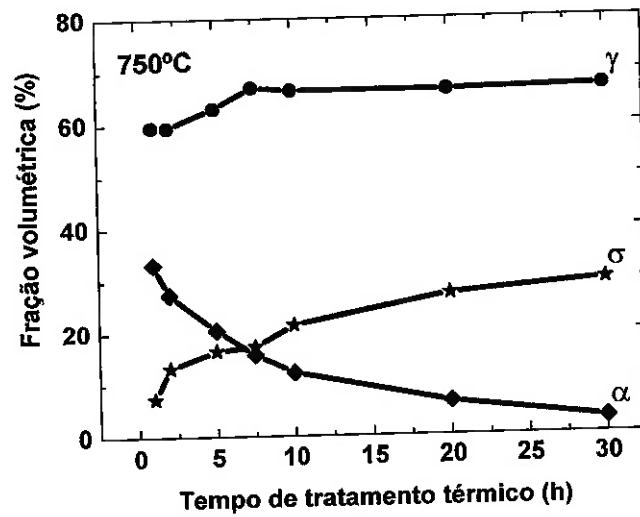


Fig. 3.15 - Variação das fases ferrita ( $\alpha$ ), sigma ( $\sigma$ ) e austenita ( $\gamma$ ) do aço inoxidável duplex UNS S31803 após tratamento térmico a 750°C.

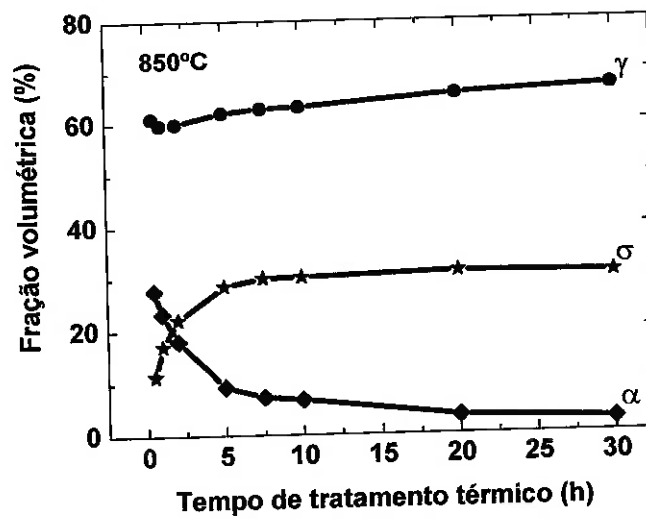


Fig. 3.16 - Variação das fases ferrita ( $\alpha$ ), sigma ( $\sigma$ ) e austenita ( $\gamma$ ) do aço inoxidável duplex UNS S31803 após tratamento térmico a 850°C.

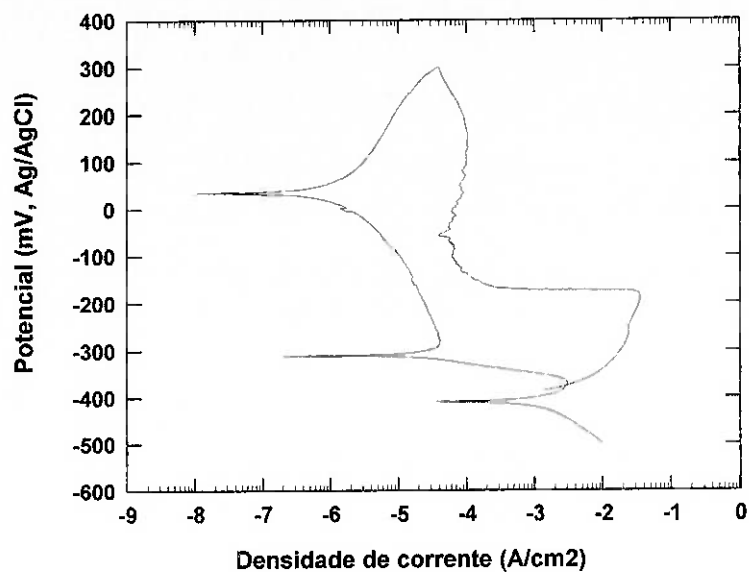
O exame das Figuras 3.15 e 3.16 mostra que a fase alfa sofre uma queda drástica com o aumento do tempo de tratamento térmico e nos períodos finais de tratamento térmico tende praticamente à extinção. Enquanto isto, observa-se um aumento gradativo da fase sigma, a qual, para tratamentos de 30 h atinge valores acima de 30%. Por outro lado, nas amostras tratadas a 750°C a fase gama aumenta mais acentuadamente a partir de 2 h até 7,5 h, seqüencialmente praticamente estabiliza-se num valor praticamente constante. Para amostras tratadas a 850°C, a fase gama apresenta leve crescimento com o tempo de tratamento e, apenas para tratamento de 1,0 h observa-se uma ligeira queda.

### **3.6 - Ensaios de polarização de reativação potenciocinética de ciclo duplo (EPR-DL)**

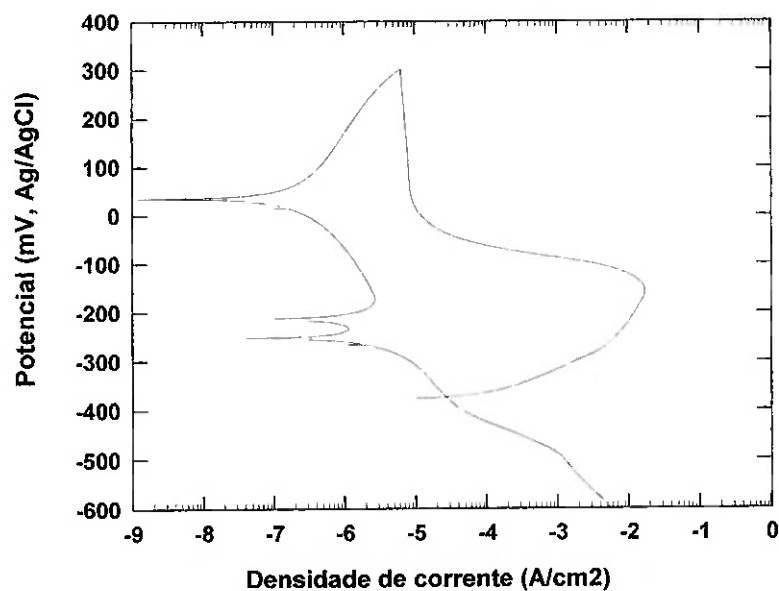
Todos os ensaios eletroquímicos foram repetidos cerca de 5 a 7 vezes para cada tratamento térmico, no entanto, este número variava de acordo com a reprodutibilidade dos mesmos.

Estes ensaios foram conduzidos primeiro na solução A (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M KSCN a 70°C) e, em seguida, na solução B (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C). Na solução A os ensaios foram conduzidos em amostras tratadas a 850°C nos tempos de 0,5 h, 1 h, 2 h, 5 h, 7,5 h e 10 h enquanto, na solução B os ensaios foram realizados em amostras tratadas em temperaturas de 650°C, 750°C e 850 °C. Além disso, nesta última série de ensaios, foram acrescentados tempos de tratamento térmico de 20 h e 30 h nas temperaturas de 750°C e 850 °C.

As curvas típicas obtidas nestes ensaios estão apresentadas nas Figuras 3.17 a 3.22. As Figuras 3.17 e 3.18 mostram as curvas típicas, determinadas nas duas soluções, para amostras solubilizadas, e as outras quatro são de amostras tratadas por 5 h nas temperaturas de 850°C, 750°C e 650°C. Na Figura 3.17 a densidade de corrente de pico de ativação ( $i_a$ ) ocorre a -185 mV(Ag/AgCl), ao passo que, a densidade de corrente pico de reativação ( $i_r$ ) é observada a -375 mV(Ag/AgCl). O que mais chama atenção nessa curva é o fato de que no trecho de polarização anódica a densidade de corrente é sempre positiva, enquanto que na direção de polarização catódica a densidade de corrente torna-se negativa na faixa de potenciais entre +30 mV(Ag/AgCl) a -310 mV(Ag/AgCl).

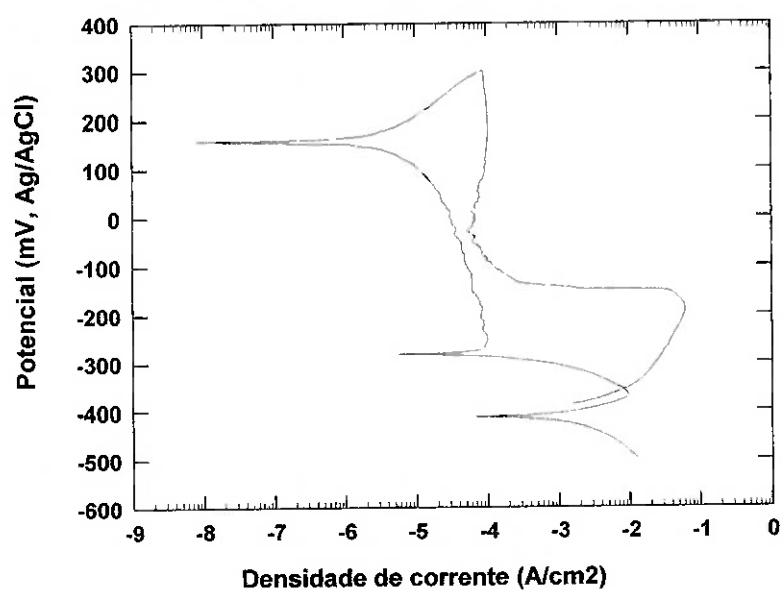


*Fig. 3.17 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução A: 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,01 M KSCN a 70°C. Amostra solubilizada (1050°C/0,5 h). Velocidade de varredura: 1 mV/s.*

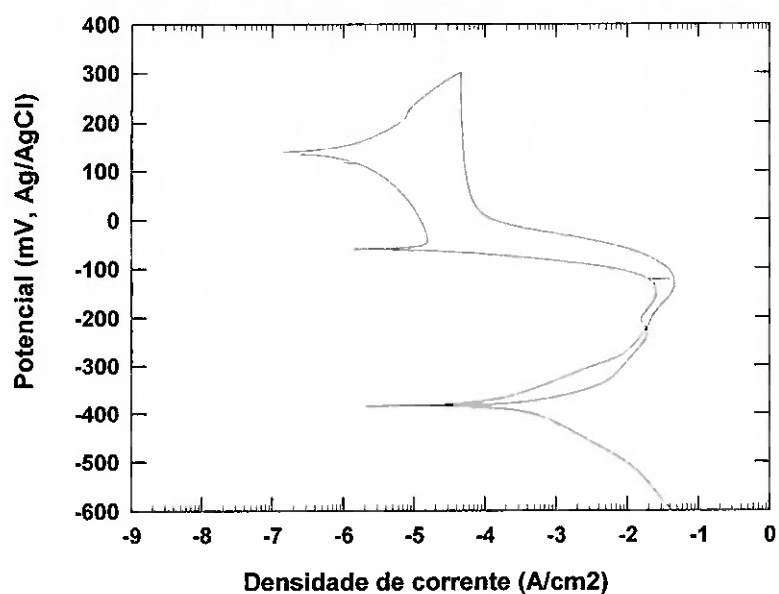


*Fig. 3.18 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra solubilizada (1050°C/0,5 h). Velocidade de varredura: 1 mV/s.*

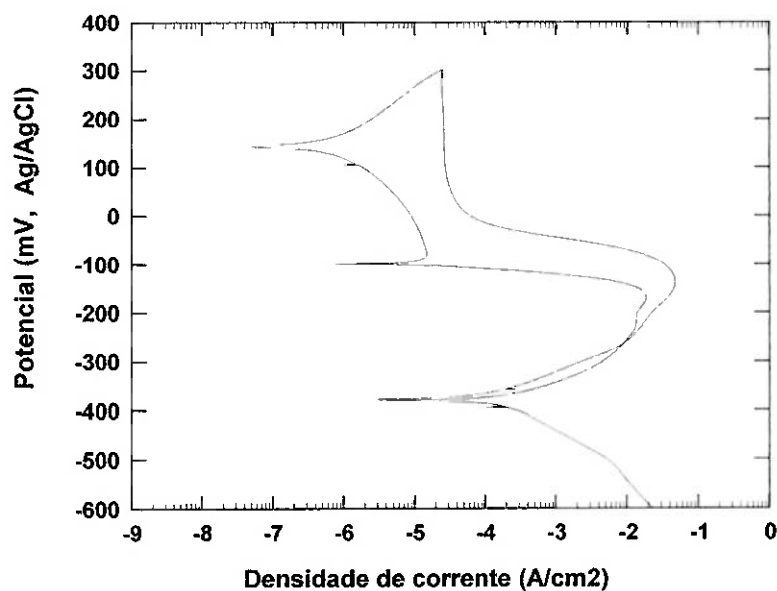
É importante notar (ver *Fig. 3.18*) que a densidade de corrente de pico de reativação na amostra ensaiada na solução B é consideravelmente menor do que aquela obtida no ensaio na solução A. Na solução B a densidade de corrente de reativação ocorre a cerca de  $-235 \text{ mV(Ag/AgCl)}$  e a densidade de corrente do pico de ativação a aproximadamente  $-160 \text{ mV(Ag/AgCl)}$ .



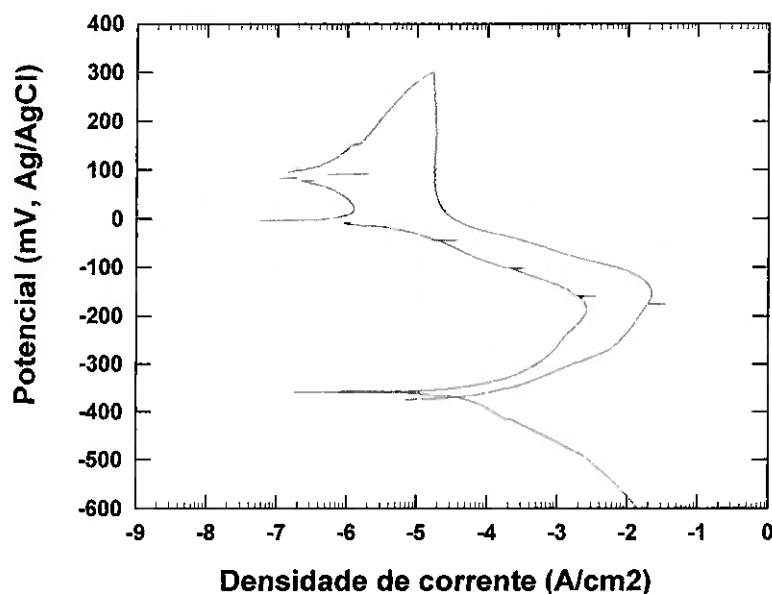
*Fig. 3.19 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução A:  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KSCN}$  a  $70^\circ\text{C}$ . Amostra tratada a  $850^\circ\text{C}$  por 5 h. Velocidade de varredura:  $1 \text{ mV/s}$ .*



*Fig. 3.20 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 750°C por 5 h. Velocidade varredura: 1 mV/s.*



*Fig. 3.21 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 850°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s.*



*Fig. 3.22 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M  $NaCl$  + 0,01 M  $KSCN$  a 30°C. Amostra tratada a 650°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s.*

Verifica-se que a curva da amostra tratada exibida na *Figura 3.19* é similar à da amostra solubilizada, mostrada na *Figura 3.17*, no entanto, a densidade de corrente de pico de reativação se manifesta em  $-365$  mV(Ag/AgCl) e a densidade do pico de ativação em  $-195$  mV(Ag/AgCl).

As curvas das amostras tratadas a 650°C, 750°C e 850°C, e que foram determinadas na solução B (ilustradas nas *Figuras 3.20 a 3.22*), possuem formas análogas entre si e são parecidas com a curva da amostra tratada a 850°C obtida no ensaio na solução B (*Figura 3.19*). Contudo, deve-se ressaltar que nas curvas de reativação obtidas na solução B aparecem dois picos e, além disso, na curva da amostra tratada a 750°C a distinção entre eles é mais nítida. O primeiro desses picos, que nessas figuras aparece com densidade de corrente maior, manifesta-se num potencial da ordem de  $-145$  mV(Ag/AgCl) para 750°C e  $-160$  mV(Ag/AgCl) para 850°C e  $-170$  mV(Ag/AgCl) para 650°C, enquanto o segundo aparece no potencial da ordem de  $-230$  mV(Ag/AgCl) para as duas primeiras temperaturas. Para 650°C este segundo pico não é nítido. As densidades de corrente correspondentes a esses

picos serão designadas, de agora em diante, como  $i_{r1}$  e  $i_{r2}$ , respectivamente. Já o pico da curva de ativação ocorre no potencial de aproximadamente  $-120 \text{ mV(Ag/AgCl)}$ .

Deve-se chamar aqui a atenção para o fato de que o pico de reativação observado na *Figura 3.18* para a amostra solubilizada aparece no mesmo potencial [ $-230 \text{ mV(Ag/AgCl)}$ ] que o segundo pico nas *Figuras 3.20* e *3.21*. Isto implica que para a amostra solubilizada a densidade de corrente  $i_{r1}$  não é detectada. O mesmo foi observado com algumas amostras tratadas por tempos curtos de 0,5 h e 1 h.

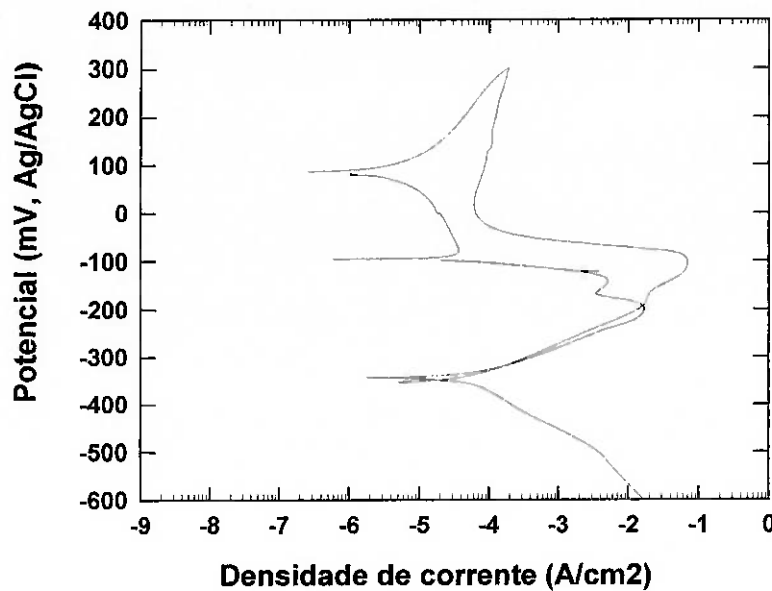
Os ensaios realizados na solução C (2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$  a  $30^\circ\text{C}$ ) foram de caráter exploratório e foram feitos com a amostra solubilizada e com as amostras tratadas a  $850^\circ\text{C}$  por 1 h, 2 h, 5 h, 10 h, 20 h e 30 h. As curvas típicas obtidas para uma amostra tratada a  $850^\circ\text{C}$  por 5 h e uma outra somente solubilizada estão mostradas nas *Figuras 3.23* e *3.24*, respectivamente.

O exame da *Figura 3.23* mostra que a curva de reativação obtida na solução C também apresenta dois picos, sendo que, no caso específico desta figura, o primeiro pico apresenta uma densidade de corrente ( $i_{r1}$ ) menor do que o segundo ( $i_{r2}$ ). O potencial do primeiro pico é da ordem de  $-145 \text{ mV(ECS)}$ , enquanto do segundo é da ordem de  $-230 \text{ mV(ECS)}$ .

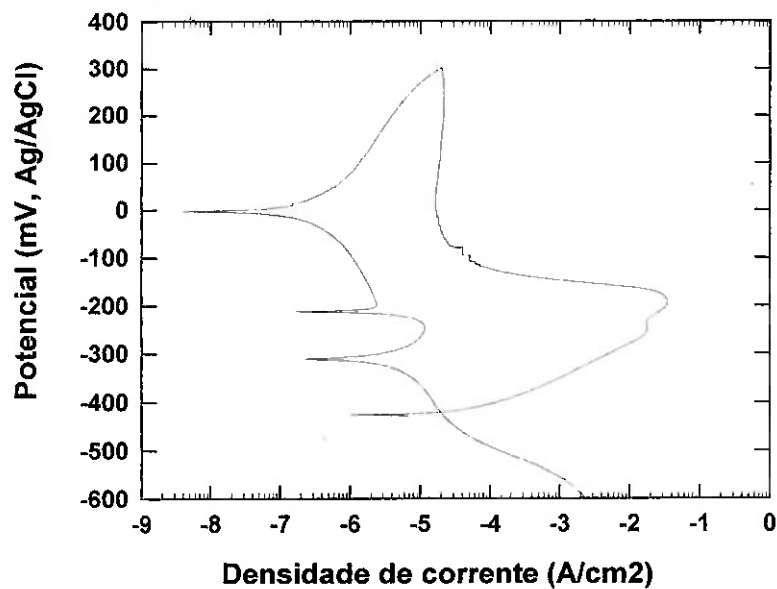
A curva de reativação da amostra solubilizada (*Figura 3.24*) apresenta um único pico no potencial de cerca de  $-300 \text{ mV(ECS)}$ .

Quanto à curva de ativação observa-se que, tanto para a amostra tratada a  $850^\circ\text{C}$  (*Figura 3.23*) como para a solubilizada (*Figura 3.24*), a mesma apresenta dois picos, aparecendo o de densidade de corrente menor em potenciais mais negativos do que o de densidade de corrente maior. Na curva da amostra tratada o pico menos intenso é pouco nítido, de modo que, para efeito da determinação da razão  $i_r/i_a$ , foi utilizada sempre a densidade de corrente  $i_a$  do pico mais intenso.





3.23 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução C: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M  $C_2H_5NS$  a 30°C. Amostra tratada a 850°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s.



3.24 - Curva de polarização típica obtida através da técnica EPR-DL na solução C: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M  $C_2H_5NS$  a 30°C. Amostra solubilizada. Velocidade de varredura: 1 mV/s.

Os valores das densidades de corrente dos picos de ativação e de reativação extraídos das curvas de polarização obtidas através da técnica EPR-DL nas soluções A, B e C encontram-se no *Anexo I*. A determinação da corrente de reativação nos casos em que o pico não se apresentava nítido, como no caso da *Figura 3.23*, foi feita de forma aproximada, levando em conta tanto a forma de variação da curva como o potencial em que se espera a ocorrência do pico.

Os valores médios da razão  $i_r/i_a$ , com os respectivos desvios padrão, para os diversos ensaios realizados, estão apresentados nas *Tabelas 3.9 a 3.12*.

**Tabela 3.9** - Valores médios da razão  $i_r/i_a$ , determinados a partir das curvas obtidas através da técnica EPR-DL na solução A, para a amostra solubilizada e para as amostras tratadas a 850°C.

Tempo de tratamento (h)	$i_r/i_a$
solubilizada	0,056 ± 0,008
0,5	0,12 ± 0,02
1	0,25 ± 0,04
2	0,16 ± 0,03
5	0,15 ± 0,02
7,5	0,14 ± 0,01
10	0,13 ± 0,01

**Tabela 3.10** - Valores médios da razão  $i_{r1}/i_a$ , determinados a partir das curvas obtidas através da técnica EPR-DL na solução B, para a amostra solubilizada e para as amostras tratadas a 650°C, 750°C e 850°C.

Tempo de tratamento (h)	$i_{r1}/i_a$		
	650°C	750°C	850°C
Solubilizada	-		
0,5	-	0,114 ± 0,01	-
1	0,0060 ± 0,0007	0,28 ± 0,01	-
2	0,016 ± 0,003	0,42 ± 0,02	0,124 ± 0,005
5	0,114 ± 0,009	0,55 ± 0,02	0,38 ± 0,02
7,5	-	0,61 ± 0,03	0,44 ± 0,02
10	0,23 ± 0,02	0,65 ± 0,02	0,44 ± 0,03
20	-	0,76 ± 0,01	0,53 ± 0,04
30	-	0,802 ± 0,004	0,53 ± 0,03

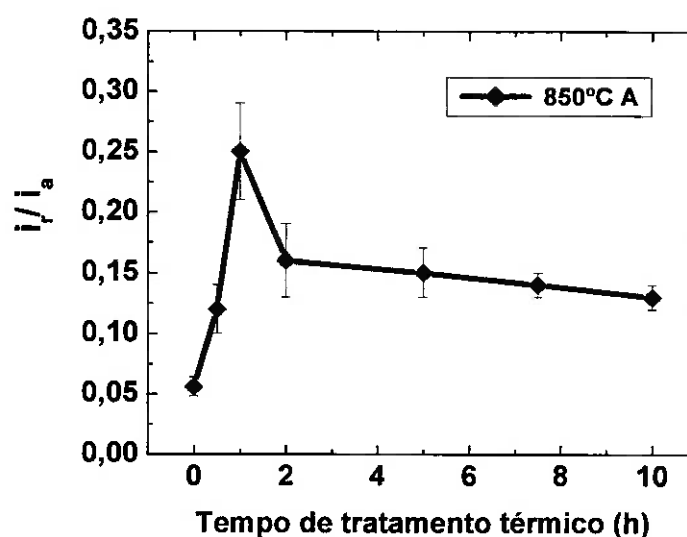
**Tabela 3.11** - Valores médios da razão  $i_{r2}/i_a$ , determinados a partir das curvas obtidas através da técnica EPR-DL na solução B, para a amostra solubilizada e para as amostras tratadas a 650°C, 750°C e 850°C.

Tempo de tratamento (h)	$i_{r2}/i_a$		
	650°C	750°C	850°C
Solubilizada	0,000043 ± 0,000006		
0,5	0,0001 ± 0,0000	0,070 ± 0,007	0,0150 ± 0,0008
1	0,0020 ± 0,0001	0,194 ± 0,005	0,087 ± 0,002
2	0,0066 ± 0,0003	0,28 ± 0,01	0,174 ± 0,005
5	0,04 ± 0,00	0,415 ± 0,005	0,268 ± 0,004
7,5	-	0,44 ± 0,03	0,268 ± 0,007
10	0,09 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,247 ± 0,007
20	-	0,412 ± 0,007	0,23 ± 0,01
30	-	0,37 ± 0,01	0,17 ± 0,01

**Tabela 3.12** - Valores médios da razão  $i_{r1}/i_a$  e  $i_{r2}/i_a$ , determinados a partir das curvas obtidas através da técnica EPR-DL na solução C, para a amostra solubilizada e para as amostras tratadas a 850°C.

Tempo de tratamento (h)	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
solubilizada	-	0,004 ± 0,004
1	0,035 ± 0,001	0,195 ± 0,007
2	0,09 ± 0,03	0,29 ± 0,04
5	0,10 ± 0,03	0,23 ± 0,03
10	0,16 ± 0,02	0,18 ± 0,02
20	0,15 ± 0,03	0,12 ± 0,02
30	0,18 ± 0,05	0,11 ± 0,01

Com os valores médios da razão  $i_r/i_a$  da Tabela 3.9 foi levantado o gráfico da Figura 3.25. O exame desta figura mostra que a razão  $i_r/i_a$  aumenta rapidamente com o tempo de tratamento térmico a 850°C, alcança um máximo após 1 h e depois diminui gradativamente como tempo.



**Fig. 3.25** - Variação da razão  $i_r/i_a$  com o tempo de tratamento térmico de amostras tratadas à 850°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução A: 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,01 M KSCN a 70°C.

Com os valores médios das razões  $i_{r1}/i_a$  e  $i_{r2}/i_a$  das Tabelas 3.10 e 3.11 foram construídos os gráficos das Figuras 3.26 a 3.28.

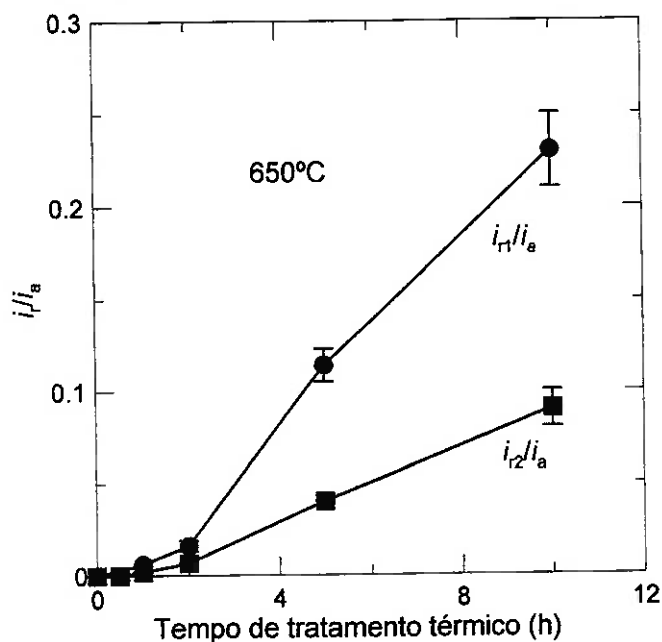


Fig. 3.26 - Variação das razões  $i_{r1}/i_a$  e  $i_{r2}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico de amostras tratadas a 650°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C.

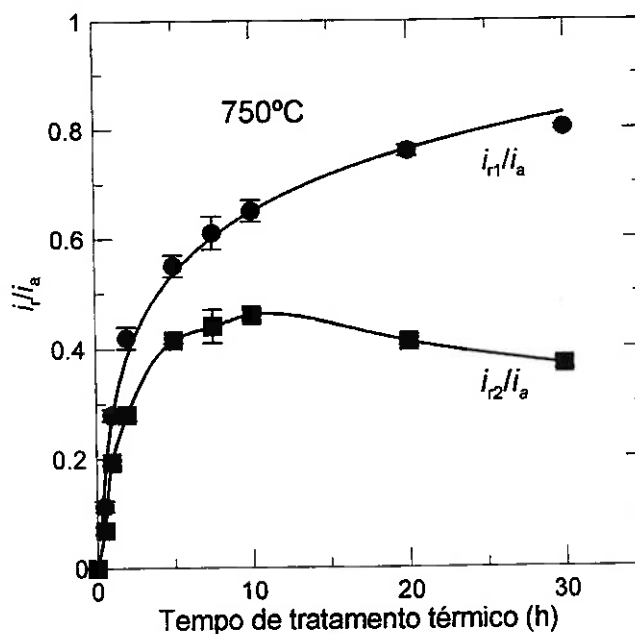
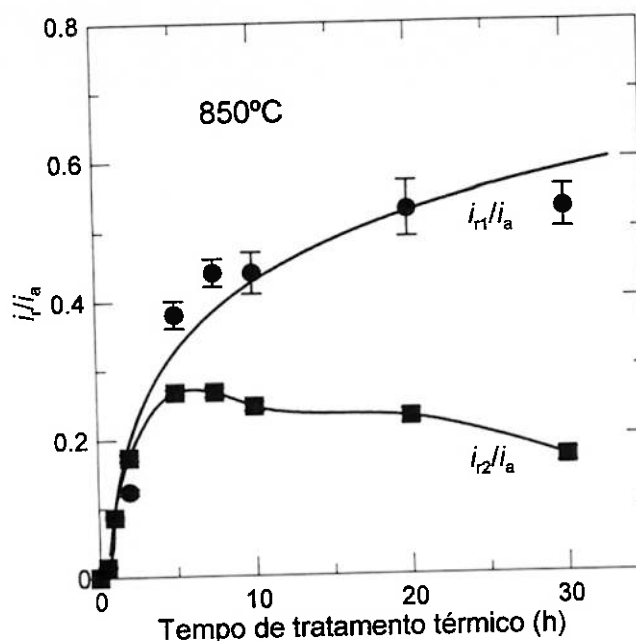


Fig. 3.27 - Variação das razões  $i_{r1}/i_a$  e  $i_{r2}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico de amostras tratadas a 750°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C.



**Fig. 3.28** - Variação das razões  $i_{r1}/i_a$  e  $i_{r2}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico de amostras tratadas a 850°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C.

Nas Figuras 3.26 a 3.28 são comparadas, para os ensaios realizados na solução B, as variações com o tempo de tratamento térmico da razão  $i_{r1}/i_a$  com as da razão  $i_{r2}/i_a$ . Observa-se que nas três temperaturas de ensaio a razão  $i_{r2}/i_a$  assume sempre valores inferiores que a razão  $i_{r1}/i_a$ . Além disso, nas temperaturas de 750°C e 850°C a razão  $i_{r2}/i_a$  inicialmente cresce rapidamente, atinge um máximo, e depois decresce devagar. A 650°C esta razão é sempre crescente, como o é também a razão  $i_{r1}/i_a$  em todas as temperaturas.

Na Figura 3.29 são comparadas as variações com o tempo de tratamento térmico da razão  $i_{r1}/i_a$  nas três temperaturas de ensaio. Observa-se que os maiores valores dessa razão são apresentados pelos ensaios realizados a 750°C, sendo aqueles dos ensaios realizados a 850°C intermediários entre os de 750°C e 650°C.

A representação dos valores experimentais da figura anterior num gráfico mono-logarítmico está apresentada na Figura 3.30.

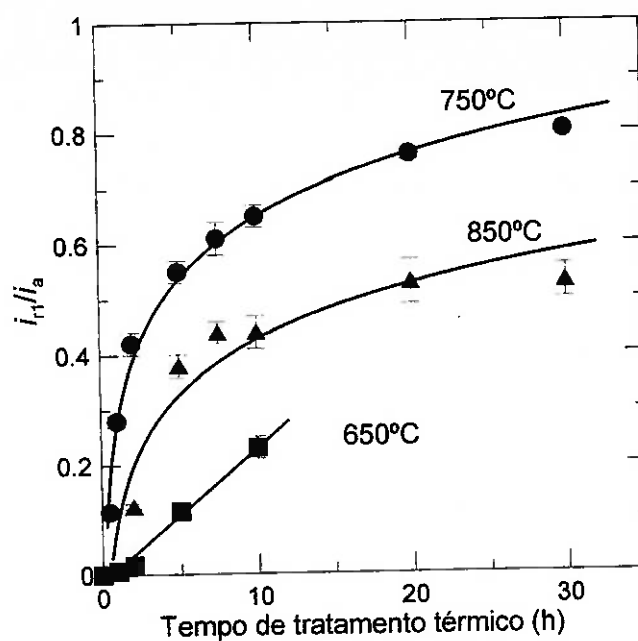


Fig. 3.29 - Comparação das variações da razão  $i_{r1}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico para amostras tratadas a 650°C, 750°C e 850°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C.

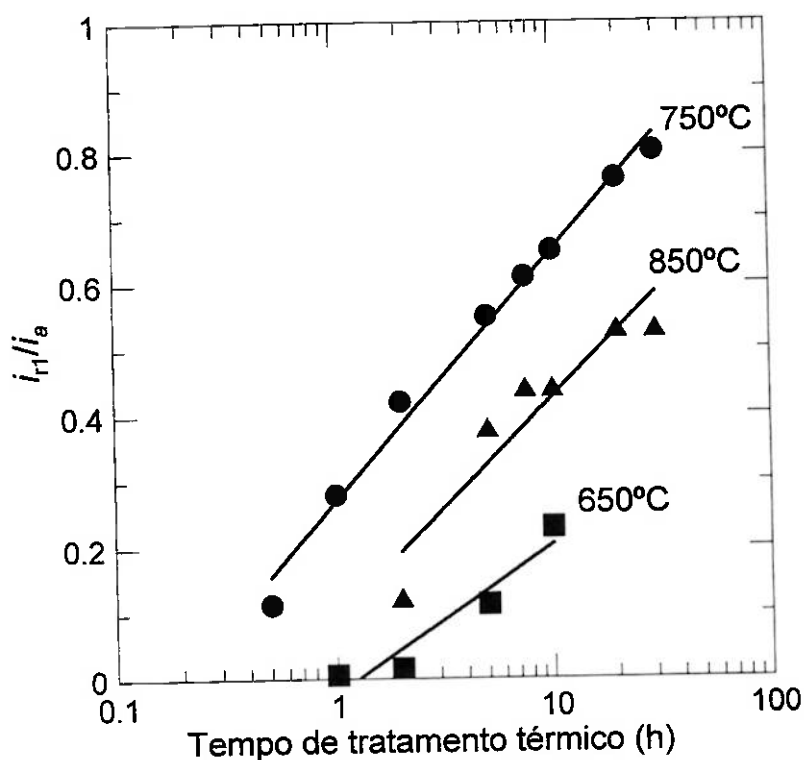
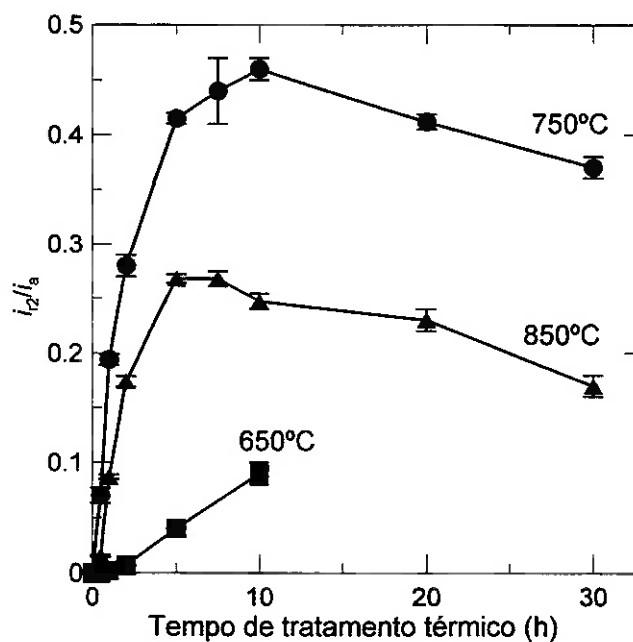


Fig. 3.30 - Representação num gráfico mono-logarítmico dos pontos experimentais da figura anterior.

Observa-se na *Figura 3.30* que os pontos experimentais dos ensaios conduzidos a 750°C são bem alinhados. O ajuste da reta a esses pontos apresenta um coeficiente de correlação  $r^2$  de 0,989. Já os ajustes de retas aos pontos experimentais correspondentes às outras temperaturas conduzem a valores de  $r^2$  iguais a 0,913 para 650°C e de 0,876 para 850°C. Para 650°C, no entanto, o ajuste linear é ainda o mais adequado, conforme pode ser observado na *Figura 3.29*. A reta ajustada a esses pontos apresenta um  $r^2$  de 0,985.

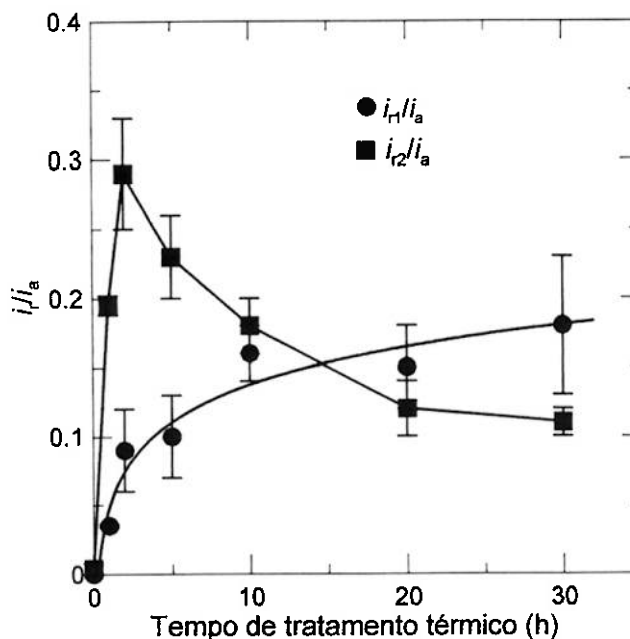
Na *Figura 3.31* são comparadas as variações com o tempo de tratamento térmico da razão  $i_{r2}/i_a$  nas três temperaturas de ensaio. Observa-se, de modo semelhante ao constatado na *Figura 3.29*, que os maiores valores dessa razão são apresentados pelos ensaios realizados a 750°C, sendo aqueles dos ensaios realizados a 850°C intermediários entre os de 750°C e 650°C.



**Fig. 3.31** - Comparação da variação da razão  $i_{r2}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico para amostras tratadas a 650°C, 750°C e 850°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução B: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C.

Com os dados da *Tabela 3.12* foi construído o gráfico da *Figura 3.32*.





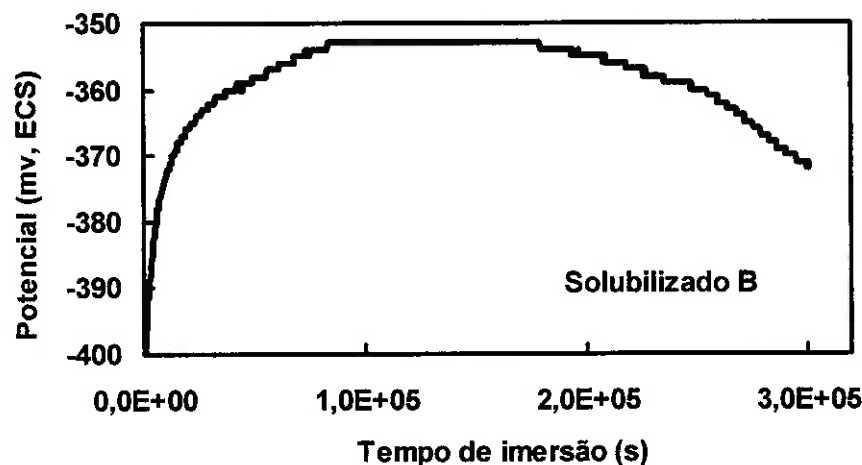
**Fig. 3.32** - Variação das razões  $i_{r1}/i_a$  e  $i_{r2}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico de amostras tratadas a 850°C. Resultados obtidos através da técnica EPR-DL na solução C: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01  $C_2H_5NS$  a 30°C.

O exame da *Figura acima* mostra que o comportamento das curvas correspondentes às duas razões é semelhante ao das curvas obtidas na solução B. No entanto, observa-se que existe uma diferença significativa quanto à diferença relativa entre os valores dessas razões. Enquanto na solução B a razão  $i_{r1}/i_a$  é sempre maior do que a razão  $i_{r2}/i_a$ , na solução C isto somente ocorre para tempos de tratamento térmico superiores à aproximadamente 15 horas.

### 3.6 - Variação do Potencial de Corrosão com o Tempo de Imersão

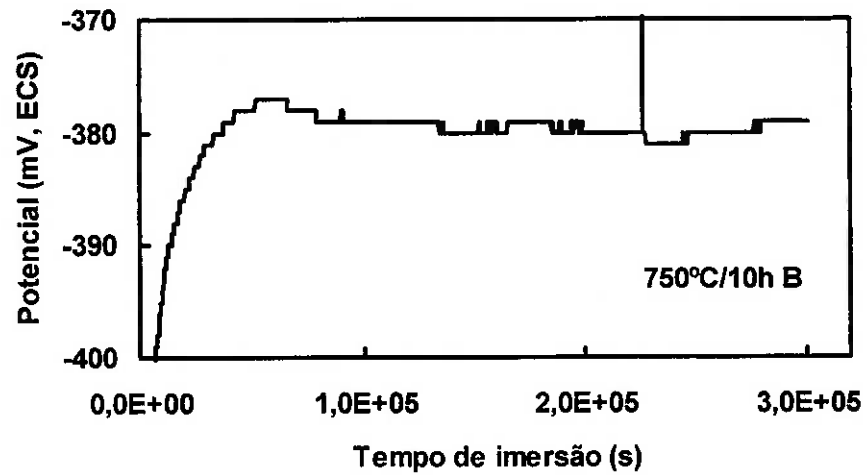
A variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão, além de fornecer importantes informações sobre o comportamento eletroquímico do material, é também relevante na realização dos ensaios de impedância eletroquímica. A variação deste potencial foi determinada nas soluções B e D por períodos de 30.000 s (8,33 h), tanto na amostra apenas solubilizada como nas demais amostras submetidas a tratamentos térmicos para precipitação de fases.

As Figuras 3.33 a 3.35 mostram curvas típicas de variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão na solução B. As curvas das outras amostras diferem muito pouco destas.

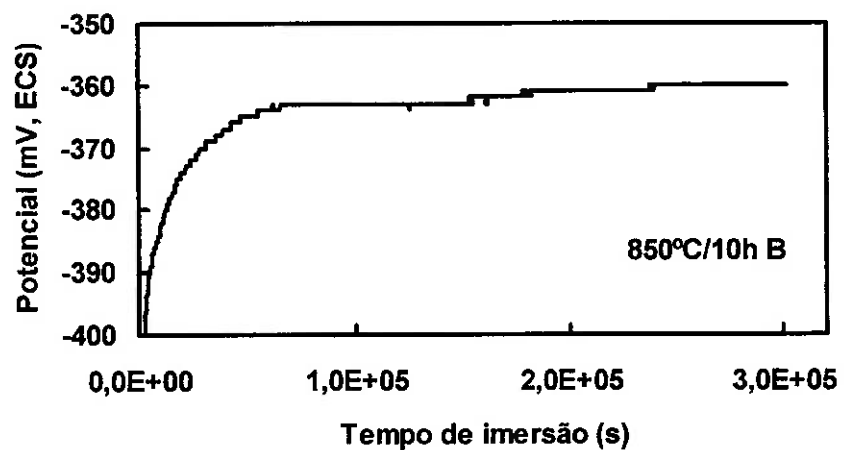


*Fig. 3.33 - Variação do potencial de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 em função do tempo de imersão na solução B: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M  $NaCl$  + 0,01 M  $KSCN$  a 30°C. Amostra solubilizada a 1050°C por 30 min.*

A Figura 3.33 mostra a variação do potencial de corrosão da amostra solubilizada. Observa-se que no instante da imersão o potencial de corrosão é da ordem de -400 mV(ECS). Nos primeiros 9.000 s (2,5 h) este potencial aumenta rapidamente até cerca de -355 mV(ECS). Seqüencialmente o potencial se estabiliza até aproximadamente 18.000 s (5 h) e, em seguida, sofre uma acentuada variação para baixo, atingindo aproximadamente -370 mV(ECS) após 30.000 s (8,33 h) de imersão.



*Fig. 3.34 - Variação do potencial de corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 em função do tempo de imersão na solução B: 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 750°C por 10 h.*

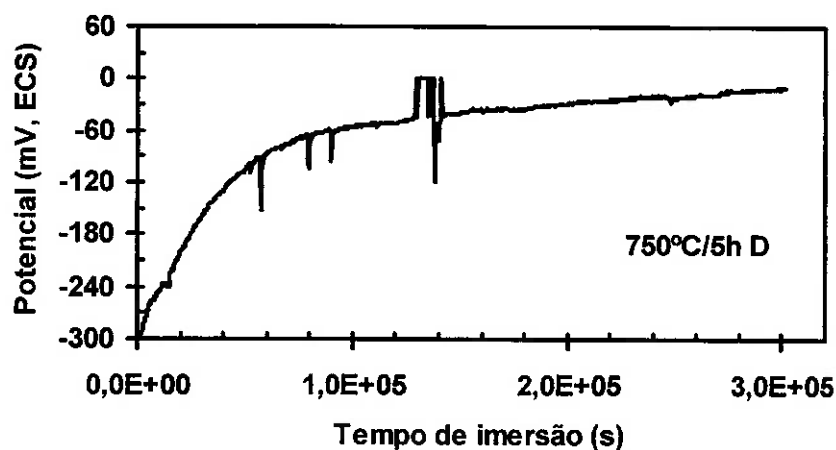


*Fig. 3.35 - Variação do potencial de corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 em função do tempo de imersão na solução B: 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 850°C por 10 h.*

Conforme pode ser observado na *Figura 3.34* o potencial de corrosão da amostra tratada a 750°C por 10 h também cresce rapidamente nos primeiros 5.000 s (1,4 h) de imersão até atingir um máximo em aproximadamente -377 mV(ECS). Em seguida ocorre uma pequena queda para cerca de -380 mV(ECS), potencial no qual a amostra praticamente se estabiliza. No entanto, durante o decorrer de ensaio esta estabilização é acompanhada por pequenas flutuações, tanto para cima como para baixo.

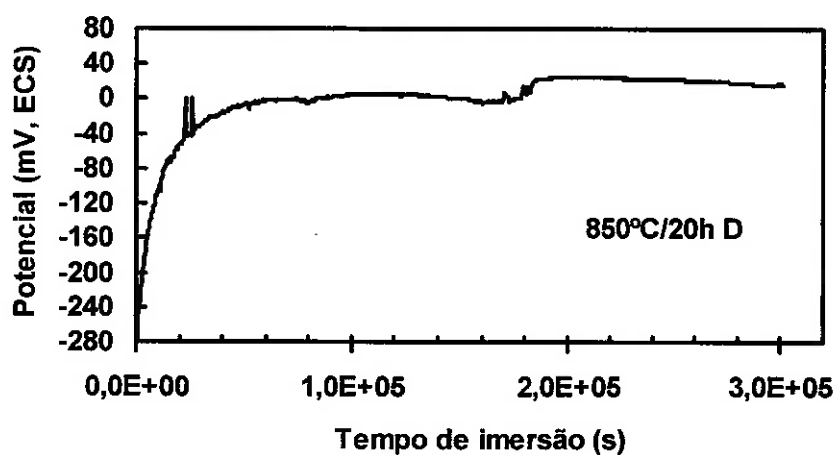
A amostra tratada a 850°C por 10 h apresenta, conforme pode ser notado na *Figura 3.35*, um comportamento ligeiramente diferente. Nos primeiros 6.000 s (1,67 h) o potencial de corrosão aumenta rapidamente até atingir o valor de -363 mV(ECS). O potencial permanece então estável por cerca de 10.000 s (2,78 h) e depois volta a subir ligeiramente, atingindo ao final do ensaio de 30.000 s o valor aproximado de -360 mV(ECS).

Nas *Figuras 3.36* e *3.37* estão ilustradas curvas representativas de variação de potencial de corrosão de amostras ensaiadas na solução D.



*Fig. 3.36 - Variação do potencial de corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 em função do tempo de imersão na solução D: 0,5 M NaCl a 25°C. Amostra tratada a 750°C por 5 h.*

Para a amostra tratada a 750°C por 5 h observa-se na *Figura 3.36* que o potencial de corrosão aumenta nos primeiros 8.000 s ( 2,2 h) de imersão de -300 mV(ECS) até aproximadamente -60 mV(ECS). Depois disso o aumento de potencial é mais lento, atingindo ao final do ensaio (30.000 s) o valor aproximado de -20 mV(ECS). No intervalo de 5.000 s a 15.000 s a curva apresenta algumas flutuações momentâneas de potencial para valores mais negativos, semelhantes às que se observa quando ocorre quebra de película passiva.



*Fig. 3.37 - Variação do potencial de corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 em função do tempo de imersão na solução D: 0,5 M NaCl a 25°C. Amostra tratada a 850°C por 20 h.*

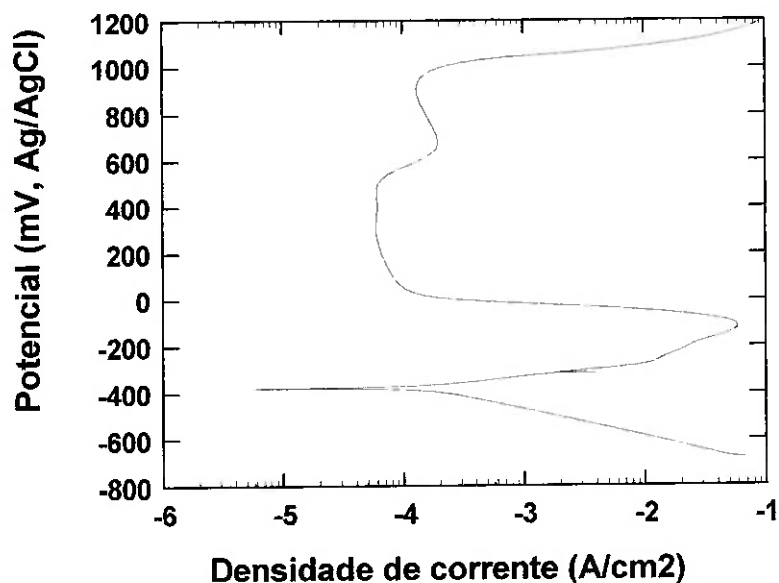
A variação do potencial de corrosão da amostra tratada a 850°C por 20 h, mostrada na *Figura 3.37*, é bem diferente. Nota-se um rápido crescimento do potencial de corrosão de -280 mV(ECS) até aproximadamente -40 mV(ECS) em apenas 2.400 s (0,67 h) e uma estabilização de potencial em torno de 0 mV(ECS) em cerca de 6.000 s (1,67 h). Por volta de 19.000 s (5,3 h) o potencial sofre um ligeiro aumento até aproximadamente +20 mV(ECS) e mantém-se nesse valor até o final do ensaio.

### 3.8 - Polarização potenciodinâmica

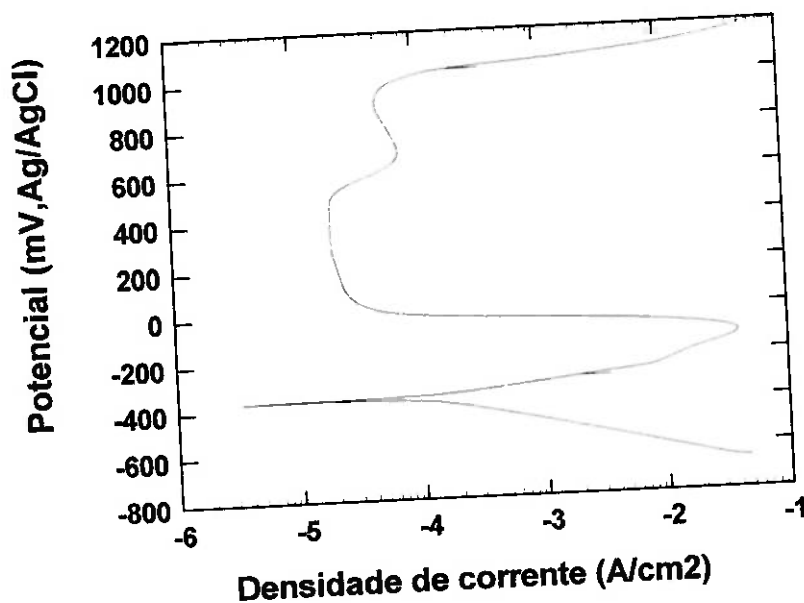
Para se ter uma idéia mais ampla do comportamento eletroquímico do aço investigado, decidiu-se realizar ensaios de polarização potenciodinâmica nas soluções B e D.

#### *Ensaio de polarização potenciodinâmica na solução B*

Os ensaios de polarização potenciodinâmica na solução B foram realizados numa amostra somente solubilizada e nas demais solubilizadas e tratadas após diferentes tempos de tratamentos térmicos. As curvas potenciodinâmicas foram levantadas com velocidade de varredura de 1 mV/s, no intervalo de -700 mV a +1200 mV (Ag/AgCl). Curvas de polarização típicas estão mostradas nas Figuras 3.38 e 3.39.

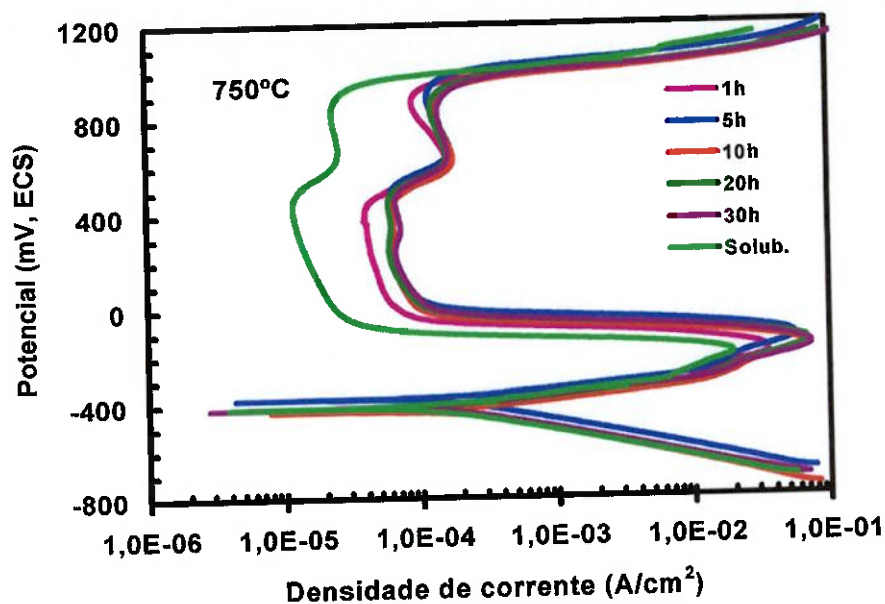


*Fig. 3.38 - Curva de polarização típica obtida através da técnica potenciodinâmica na solução B: 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 750°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s.*

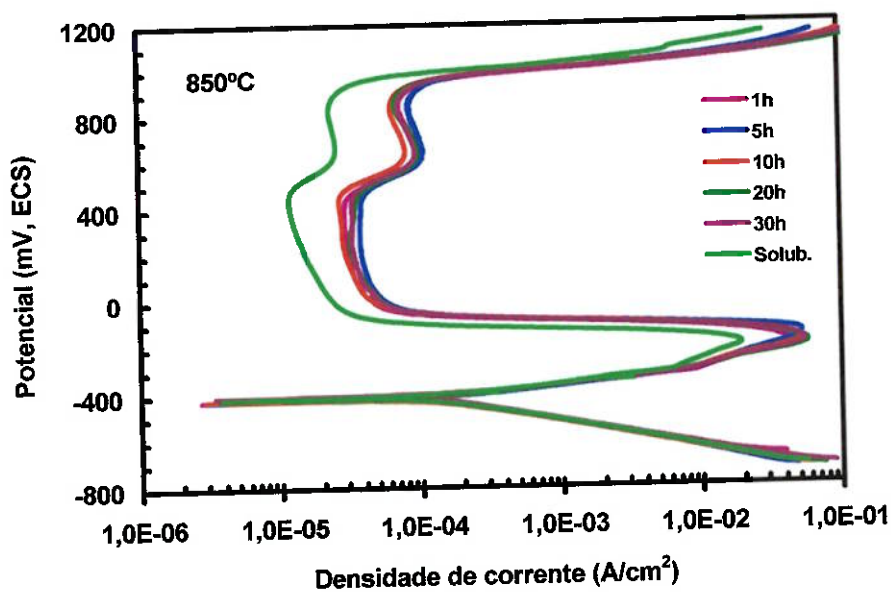


*Fig. 3.39 - Curva de polarização típica obtida através da técnica potenciodinâmica na solução B: 2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C. Amostra tratada a 850°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s.*

Para efeito de comparação estão reunidas, nas Figuras 3.40 e 3.41, as curvas da amostra solubilizada e das demais amostras tratadas isotermicamente a 750°C e 850°C, respectivamente. Nestas figuras o potencial de eletrodo foi convertido para a escala do eletrodo ECS. Observa-se que todas as curvas são típicas de metais cujo potencial de corrosão se encontra na região ativa e que apresentam em potenciais mais anódicos comportamento passivo e transpassivo, seguido da curva de evolução de oxigênio. Nota-se um comportamento diferenciado da amostra solubilizada com relação às demais. Observa-se que a amostra solubilizada apresenta um  $i_{pp}$  (densidade de corrente passiva) inferior ao das demais amostras. Nota-se também que os potenciais de corrosão variam muito pouco entre as diferentes amostras.



*Fig. 3.40 - Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado e tratado a 750°C por diferentes tempos. Solução B. Velocidade de varredura: 1 mV/s.*



*Fig. 3.41 - Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado e tratado a 850°C por diferentes tempos. Solução B. Velocidade de varredura: 1 mV/s.*



Os principais parâmetros eletroquímicos foram determinados a partir das curvas potenciodinâmicas, nas respectivas figuras, estando os mesmos apresentados na *Tabela 3.13*. Os parâmetros determinados foram o potencial de corrosão ( $E^*$ ), o potencial em que aparece a transpassividade ( $E_{tp}$ ), a taxa de corrosão ( $i^*$ ), a densidade de corrente crítica ( $i_{cr}$ ) e a densidade de corrente passiva ( $i_{pp}$ ). A taxa de corrosão foi determinada pelo método de extrapolação da reta de Tafel.

*Tabela 3.13 - Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inoxidável duplex UNS S31803 na solução B.*

Tratamento térmico (°C/h)	$E^*$ (mV, Ag/AgCl)	$E_{tp}$ (mV, Ag/AgCl)	$i^*$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{cr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{pp}$ (μA/cm <sup>2</sup> )
solubilizado	-373 ± 15	+514 ± 6	0,109 ± 0,003	12 ± 2	15 ± 5
750/1	-356 ± 0	+485 ± 6	0,151 ± 0,009	37 ± 0	39 ± 0
750/5	-382 ± 6	+511 ± 0	0,193 ± 0,009	60 ± 0	60 ± 1
750/10	-382 ± 9	+504 ± 9	0,20 ± 0,03	66 ± 6	63 ± 3
750/20	-374 ± 6	+533 ± 0	0,25 ± 0,02	71 ± 2	67 ± 7
750/30	-363 ± 13	+533 ± 0	0,21 ± 0,03	71 ± 1	64 ± 3
850/1	-378 ± 0	+485 ± 17	0,17 ± 0,01	41 ± 3	32 ± 2
850/5	-379 ± 1	+486 ± 23	0,18 ± 0,03	49 ± 8	32 ± 11
850/10	-359 ± 6	+518 ± 13	0,25 ± 0,06	54 ± 3	52 ± 10
850/20	-374 ± 6	+500 ± 11	0,16 ± 0,02	54 ± 3	32 ± 2
850/30	-371 ± 6	+514 ± 6	0,15 ± 0,07	55 ± 0	37 ± 6

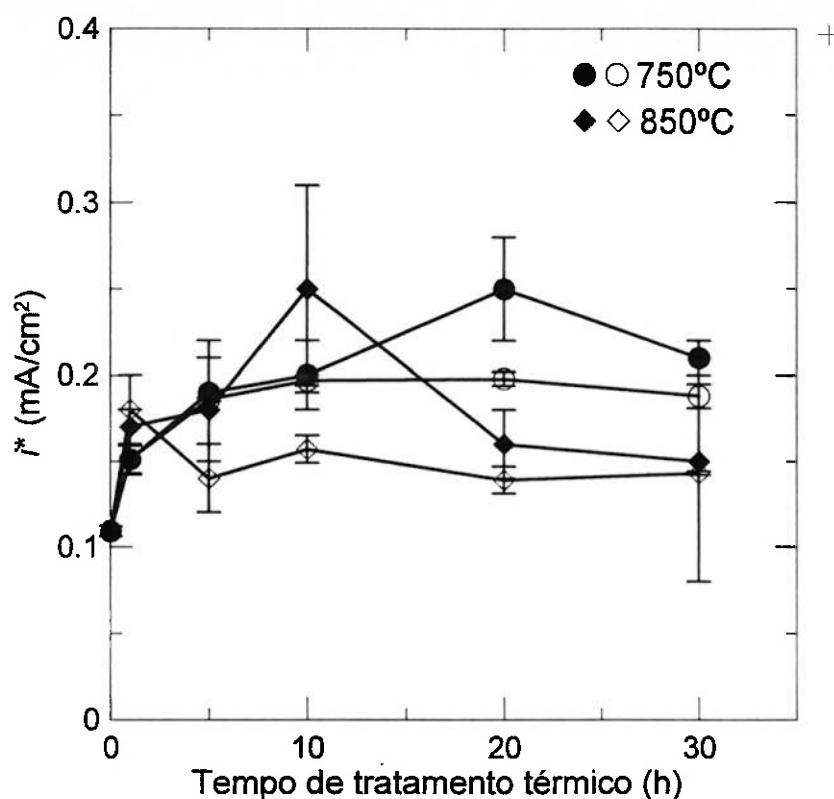
O potencial de corrosão  $E^*$  e a taxa de corrosão  $i^*$  foram também determinados com o auxílio do programa 352 Soft Corr III do potenciostato 283. Os resultados obtidos estão apresentados na *Tabela 3.14*.

**Tabela 3.14** - Parâmetros eletroquímicos das curvas potenciodinâmicas obtidas na solução B, calculados através do programa 352 Soft Corr III.

Tratamento térmico (°C/h)	$E^*$ (mV, Ag/AgCl)	$i^*$ (mA/cm <sup>2</sup> )
solubilizado	-361 ± 16	0,109 ± 0,003
750/1	-367 ± 2	0,151 ± 0,008
750/5	-378 ± 4	0,186 ± 0,001
750/10	-382 ± 1	0,197 ± 0,003
750/20	-367 ± 1	0,198 ± 0,004
750/30	-367 ± 1	0,188 ± 0,007
850/1	-372 ± 7	0,18 ± 0,02
850/5	-369 ± 3	0,14 ± 0,02
850/10	-391 ± 9	0,157 ± 0,008
850/20	-367 ± 2	0,139 ± 0,008
850/30	-371 ± 6	0,43 ± 0,001

Comparando as duas tabelas verifica-se que os valores da taxa de corrosão  $i^*$  calculados pelo programa 352 Soft Corr III são bastante próximos daqueles obtidos pelo método da extrapolação da reta de Tafel.

Com os valores médios das densidades de corrente de corrosão das Tabelas 3.13 e 3.14, foram obtidas as curvas mostradas na Figura 3.42. Observa-se nesta figura que, independentemente do método de determinação da taxa de corrosão, a variação da taxa de corrosão do aço investigado na solução B é pouco afetada com o tempo de tratamento térmico.



**Fig.3.42** - Taxa de corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803 na solução B em função do tempo de tratamento térmico. Pontos cheios determinados pelo método de extrapolação da reta de Tafel. Pontos vazios determinados pelo programa 352 Soft Corr III.

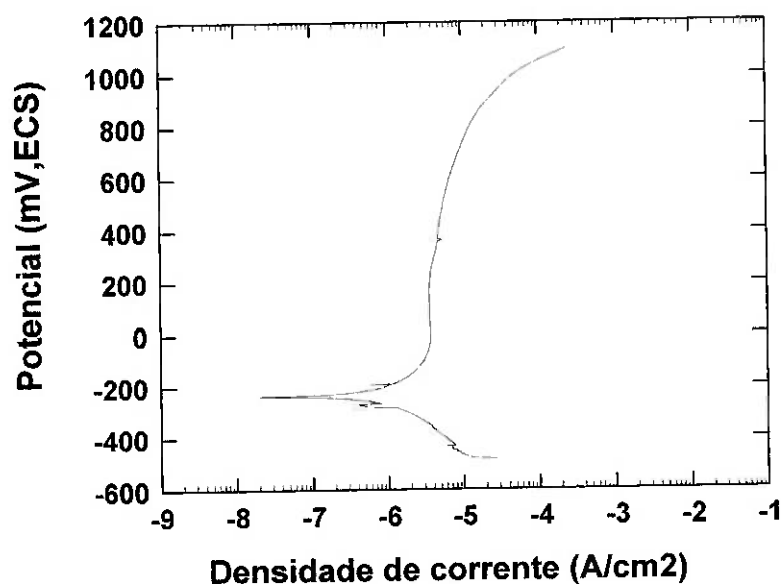
#### **Ensaio de polarização potenciodinâmica na solução D**

Como os eletrólitos até então utilizados eram soluções tipicamente para testes EPR, decidiu-se realizar ensaios também com a técnica potenciodinâmica num meio mais comum, ou seja, a solução D (0,5 M NaCl a 25 °C). Os ensaios foram conduzidos em amostras apenas solubilizada, e solubilizadas e tratadas nas temperaturas de 750°C e 850°C entre 1 h a 30 h. As curvas foram levantadas no intervalo de -500 mV(ECS) a +1200 mV(ECS). Nestes ensaios foi utilizado eletrodo de calomelano saturado.

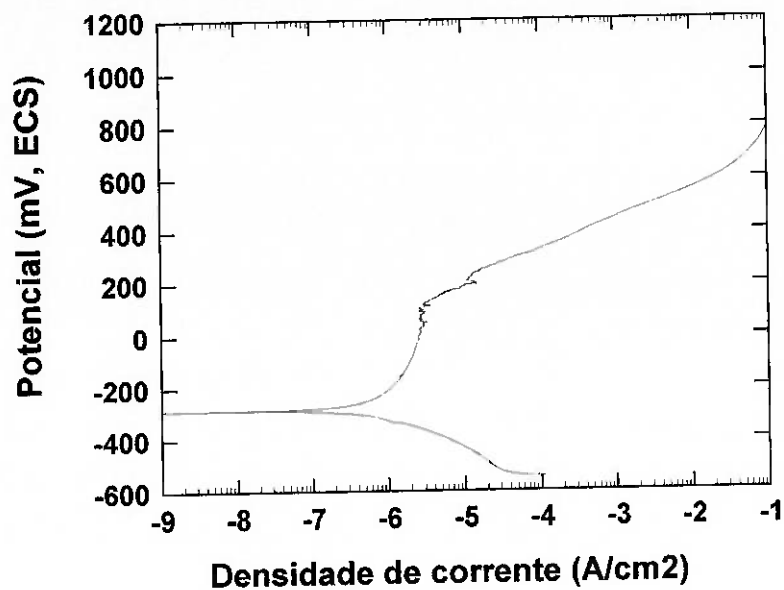
Algumas curvas de polarização características de amostras do aço inoxidável dúplex somente solubilizada e solubilizadas e tratadas estão ilustradas nas *Figuras*

3.43 a 3.45. Percebe-se que se trata de curvas morfologicamente equivalentes à dos aços inoxidáveis comuns em meio contendo cloreto<sup>98</sup>.

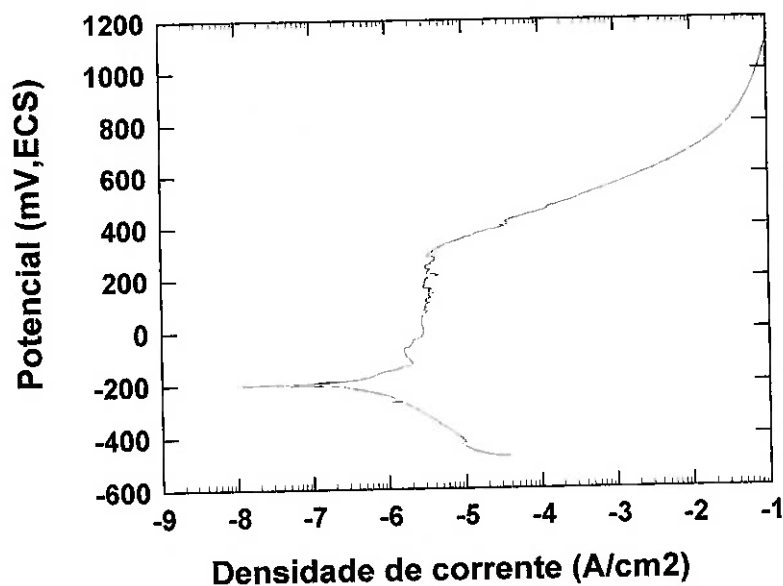
Examinado estas figuras nota-se que, neste meio, tanto o aço solubilizado como os tratados a 750°C e 850°C por 5 horas apresentam uma tendência à passivação, com uma densidade de corrente de passivação ( $i_{pp}$ ) da ordem de  $3 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.



*Fig. 3.43 - Curva de polarização típica obtida através da técnica potenciodinâmica na solução D: 0,5 M NaCl a 25°C. Amostra solubilizada a 1050°C por 0,5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s.*



*Fig. 3.44 - Curva de polarização típica obtida através da técnica potenciodinâmica na solução D: 0,5 M NaCl a 25°C. Amostra tratada a 750°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s.*



*Fig. 3.45 - Curva de polarização típica obtida através da técnica potenciodinâmica na solução D: 0,5 M NaCl a 25°C. Amostra tratada a 850°C por 5 h. Velocidade de varredura: 1 mV/s.*

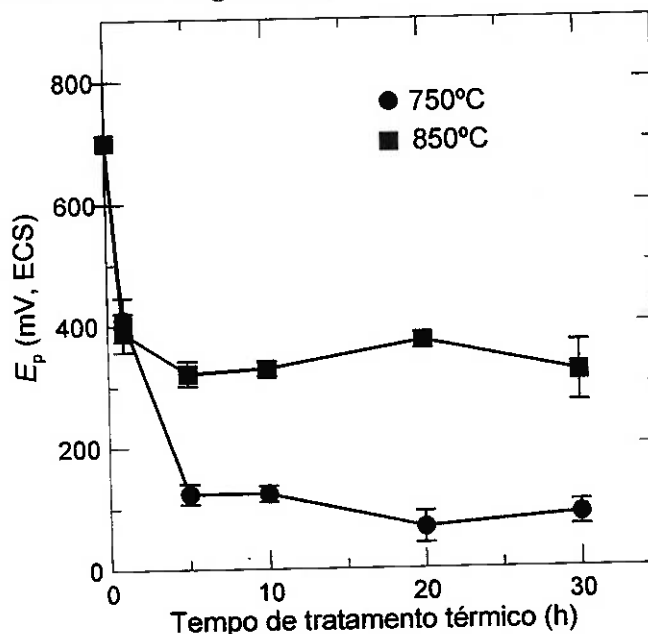
Observa-se nas três últimas figuras que as três amostras apresentam ao final do trecho passivo, em potenciais distintos, um aumento acentuado no valor da densidade de corrente, semelhante ao que se observa durante a formação de pites no potencial de pite. Para a amostra tratada a 750°C por 5 h este potencial é da ordem +120 mV (ECS), para a amostra tratada a 850°C por 5 h ele é da ordem de +300 mV(ECS) e para a amostra solubilizada ele é da ordem de +850 mV(ECS). É provável que neste último caso este aumento de densidade de corrente, que não é muito súbito, seja devido à reação anódica de evolução do oxigênio ( $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$ ). Vale destacar, que as demais amostras ensaiadas em outros tempos exibiram curvas semelhantes.

A partir das curvas de polarização obtidas foram determinados o potencial em que a densidade de corrente sofre um acentuado aumento ( $E_p$ ) e a densidade de corrente de passivação ( $i_{pp}$ ), e com o auxílio do programa 352 Soft Corr III do potenciostato 283, o potencial de corrosão  $E^*$  e a taxa de corrosão  $i^*$ . Os resultados obtidos estão apresentados na *Tabela 3.15*.

*Tabela 3.15 - Parâmetros eletroquímicos das curvas potenciodinâmicas obtidas na solução D.  $E_p$  e  $i_{pp}$  foram determinados a partir das curvas e  $E^*$  e  $i^*$  foram calculados através do programa 352 Soft Corr III.*

Tratamento térmico (°C/h)	$E_p$ (mV, ECS)	$i_{pp}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E^*$ (mV, ECS)	$i^*$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Solubilizado	$700 \pm 100$	$3,9 \pm 0,3$	$-264 \pm 37$	$0,54 \pm 0,02$
750/1	$410 \pm 36$	$3,5 \pm 0,4$	$-276 \pm 7$	$0,53 \pm 0,03$
750/5	$123 \pm 17$	$3,3 \pm 0,2$	$-279 \pm 18$	$0,43 \pm 0,06$
750/10	$123 \pm 13$	$3,0 \pm 0,5$	$-279 \pm 15$	$0,44 \pm 0,08$
750/20	$67 \pm 26$	$3,0 \pm 0,9$	$-291 \pm 28$	$0,4 \pm 0,1$
750/30	$88 \pm 20$	$3,5 \pm 0,7$	$-284 \pm 18$	$0,44 \pm 0,07$
850/1	$388 \pm 32$	$3,6 \pm 0,8$	$-252 \pm 46$	$0,43 \pm 0,06$
850/5	$320 \pm 20$	$2,6 \pm 0,7$	$-237 \pm 5$	$0,43 \pm 0,02$
850/10	$327 \pm 12$	$2,9 \pm 0,4$	$-287 \pm 14$	$0,42 \pm 0,04$
850/20	$372 \pm 13$	$2,6 \pm 0,1$	$-261 \pm 19$	$0,35 \pm 0,07$
850/30	$320 \pm 49$	$3,2 \pm 0,3$	$-263 \pm 20$	$0,42 \pm 0,05$

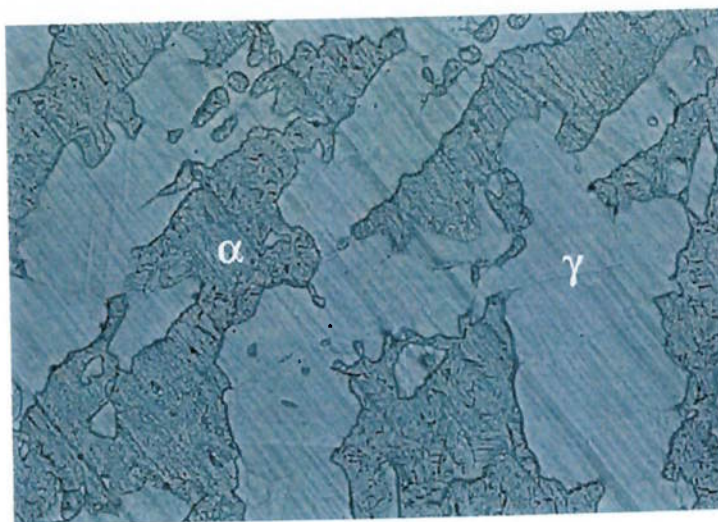
A análise da *Tabela 3.15* mostra que os parâmetros  $E^*$  e  $I^*$  são pouco afetados pelo tratamento térmico. Já o potencial em que a densidade de corrente sofre um acentuado aumento ( $E_p$ ) é afetado de forma significativa pelo tratamento térmico, conforme pode ser observado na *Figura 3.46*.



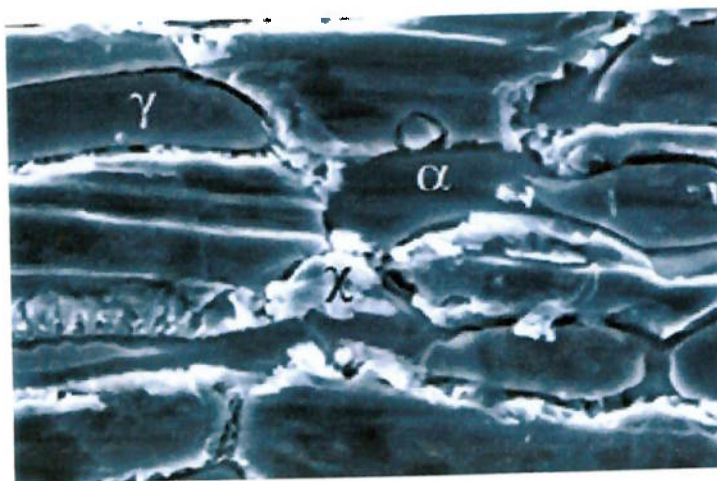
*Fig. 3. 46 - Variação do potencial em que a densidade de corrente sofre um acentuado aumento ( $E_p$ ) com o tempo de tratamento térmico.*

### **3.9 - Exame da morfologia da corrosão no microscópio eletrônico de varredura**

A morfologia da corrosão das amostras após o ensaio com a técnica EPR-DL na solução B (2 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN à 30°C) foi examinada com o microscópio eletrônico de varredura (MEV). O aspecto de algumas dessas amostras está mostrado nas *Figuras 3.47 a 3.55*. A identificação das fases foi feita com o auxílio de análise por dispersão de energia (EDS). Os resultados dessas análises encontram-se no *Anexo II*. Conforme pode ser constatado através dessas figuras a intensidade de ataque das amostras aumenta com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico do aço.

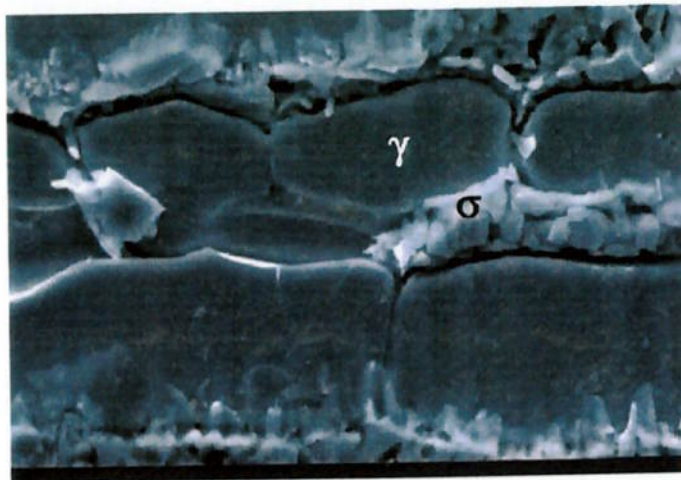


**Fig. 3.47** - Imagem de elétrons retroespalhados do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se leve ataque da ferrita.  $\alpha$  - ferrita e  $\gamma$  - austenita. MEV. Aumento: 2000X.

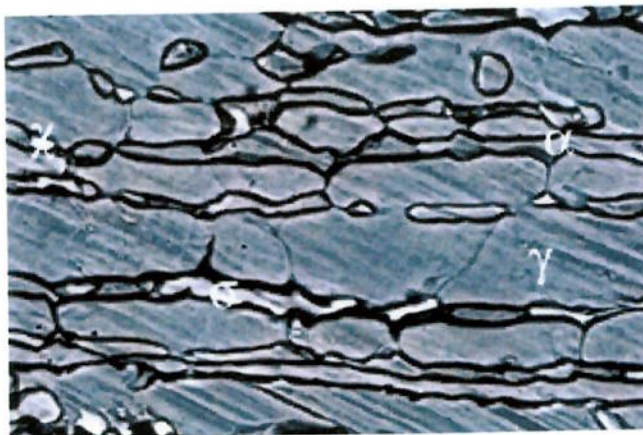


**Fig. 3.48** - Imagem de elétrons secundários do aço UNS S31803 tratado a 750°C por 1 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se que a amostra apresenta-se com leve ataque nas interfaces entre as fases presentes.  $\chi$  - qui. MEV: Aumento: 4000X

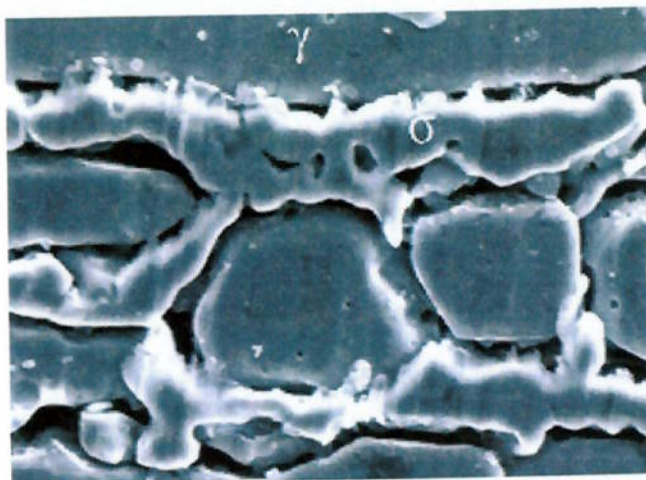




**Fig. 3.49** - Imagem de elétrons secundários do aço UNS S31803 tratado a 750°C por 10 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Observa-se um ataque acentuado entre a fase sigma e a austenita.  $\sigma$ -fase sigma. MEV: Aumento: 4000X.



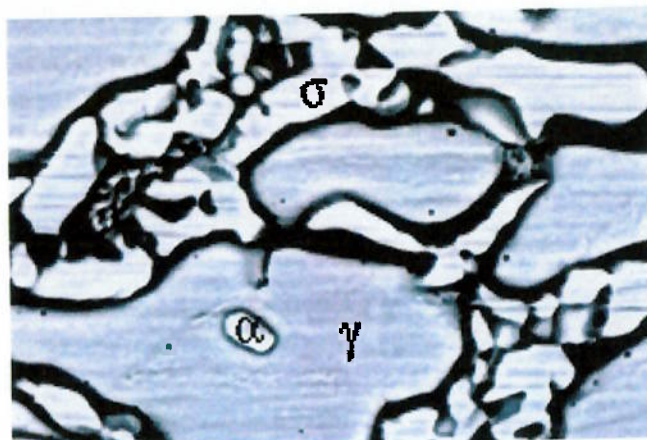
**Fig. 3.50** - Imagem de elétrons retroespalhados do aço UNS S31803 tratado a 850°C por 1 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Observa-se a presença das fases ferrita ( $\alpha$ ), austenita ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ) e qui ( $\chi$ ). Nota-se um ataque acentuado na interface entre a austenita e a fase sigma e também entre a austenita e a fase qui. MEV. Aumento: 1000X.



*Fig. 3.53 - Imagem de elétrons secundários do aço UNS S31803 tratado a 850°C por 10 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se um intenso ataque na interface entre a fase sigma e a austenita. MEV. Aumento: 4000X.*



*Fig. 3.54 - Imagem de elétrons retroespalhados do aço UNS S31803 tratado a 850°C por 20 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se um intenso ataque na interface entre a fase sigma e a austenita. MEV. Aumento: 2000X.*



**Fig. 3.55** - Imagem de elétrons retroespalhados do aço UNS S31803 tratado a 850°C por 30 h após ensaio na solução B com a técnica EPR-DL. Nota-se um intenso ataque na interface entre a fase sigma e a austenita. MEV. Aumento: 2000X.

O exame das figuras acima revela o seguinte:

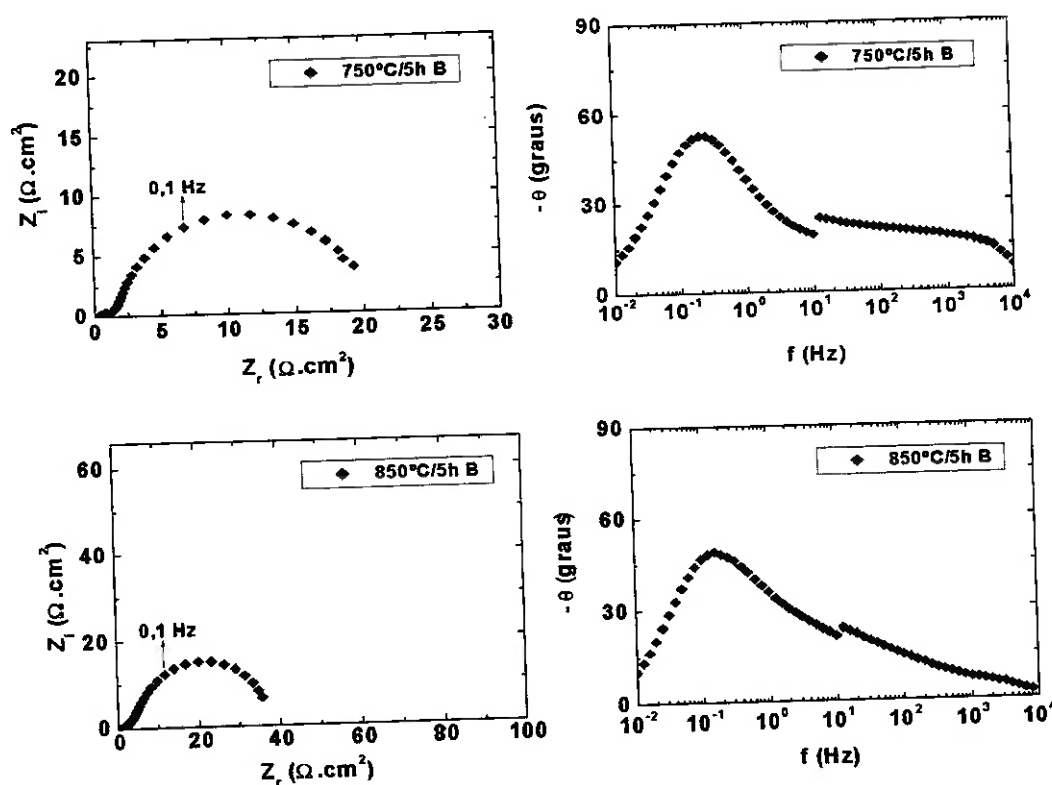
- Na amostra solubilizada (*Figura 3.47*) o ataque é praticamente inexistente, observando-se apenas um leve ataque generalizado da ferrita.
- Para tempo de tratamento de 1 hora, observa-se na amostra tratada a 750°C (*Figura 3.48*) a presença da fase qui e a ocorrência de um ataque na interface entre as fases presentes, que ainda são predominantemente a ferrita e a austenita. Não há ainda evidências visíveis da presença da fase sigma. Na amostra tratada a 850°C (*Figura 3.50*) observa-se a presença, além da ferrita e da austenita, das fases sigma e qui e um ataque acentuado na interface entre estas últimas e a austenita. Nota-se também um certo ataque na interface entre a ferrita e a austenita (*Figura 3.51*).
- Para tempos de tratamento de 5, 10, 20 e 30 horas nas amostras tratadas a 850°C (*Figuras 3.52 a 3.55*) e de 10 horas na amostra tratada a 750°C (*Figura 3.49*) observa-se a presença de uma significativa quantidade de fase sigma e a ocorrência de um ataque acentuado na interface entre esta fase e a austenita.

### 3.10 - Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram conduzidos nas soluções B e D com amostras tratadas nas temperaturas de 750°C e 850°C e tempos variando de 1 h a 30 h. Os ensaios foram realizados após a estabilização do potencial de corrosão por um período de 84 h. Os diagramas foram levantados entre 100 kHz a 10 mHz.

#### Ensaio na solução B

Os diagramas típicos de Nyquist e de Bode de ângulo de fase levantados nesta solução, de amostras de aço inoxidável dúplex tratadas a 750°C e 850°C, estão ilustrados na *Figura 3. 56*.



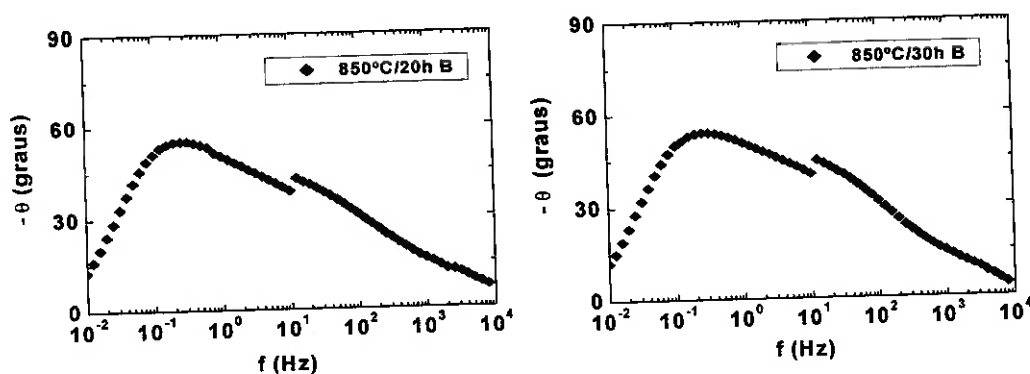
*Fig. 3.56 - Diagramas de Nyquist e de Bode de ângulo de fase, levantados na solução B, de amostras tratadas nas temperaturas de 750°C e 850°C por 5 h.*

O conjunto completo destes diagramas encontra-se no *Anexo III*.

O exame dos diagramas de Nyquist da *Figura 3.56* mostra que no potencial de corrosão o aço inoxidável investigado, tratado tanto na temperatura de 750°C como na de 850°C, apresenta na solução B um arco capacitivo, característico de materiais que sofrem corrosão generalizada. Por outro lado, o exame dos diagramas de Bode de ângulo de fase indica que o ângulo de fase máximo ( $\theta_{\max}$ ) é único (isto é, apresenta uma única constante de tempo) e o mesmo corresponde à frequência de aproximadamente 0,2 Hz.

Nos diagramas de Bode observa-se na frequência de 10 Hz uma descontinuidade. A mesma é aparentemente devida a uma falha do programa que faz esses diagramas.

Nos diagramas de Bode de ângulo de fase obtidos para amostras tratadas a 850°C por 20 h e 30 h, mostrados na *Figura 3.57*, observa-se na faixa de frequências de 10 Hz a 200 Hz que a curva apresenta uma ligeira curvatura para cima, indicando possível presença de um segundo ângulo de fase máximo, isto é, de uma segunda constante de tempo.



*Fig. 3.57 - Diagramas de Bode de ângulo de fase, levantados na solução B, de amostras tratadas na temperatura de 850°C por 20 h e 30 h.*

A partir dos diagramas de Nyquist, apresentados no *Anexo III*, foram determinados os valores da resistência de polarização ( $R_p$ ). Estes valores estão reunidos na *Tabela 3.16*, juntamente com os valores dos potenciais de corrosão ( $E^*$ ) nos quais foram realizados os respectivos ensaios de impedância eletroquímica. Conforme foi mencionado atrás, estes potenciais correspondem aos potenciais de corrosão assumidos pelo sistema após 84 horas de imersão.

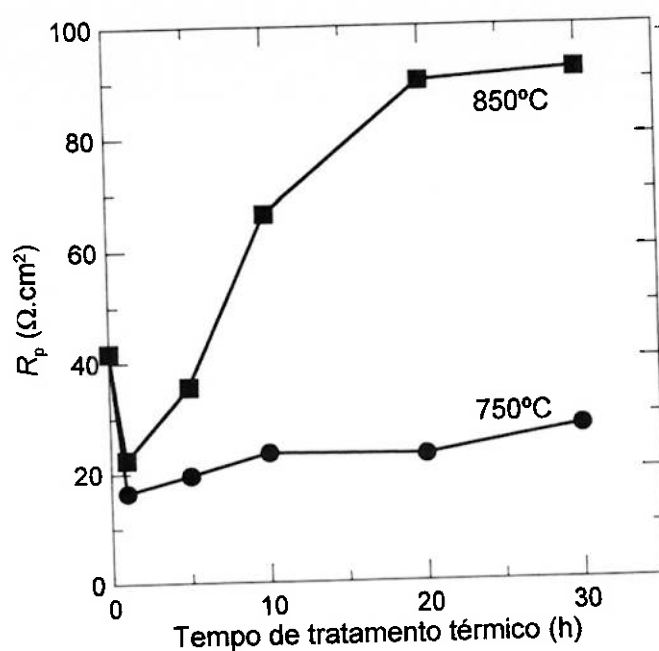
**Tabela 3.16** - Valores da resistência de polarização ( $R_p$ ) na solução B determinados a partir dos diagramas de Nyquist e dos correspondentes potenciais de corrosão ( $E^*$ ) em que foram realizados os ensaios de impedância eletroquímica.

Tratamento térmico (°C/h)	$E^*$ (mV, ECS)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
Solubilizado	-324	41,8
750/1	-338	16,5
750/5	-350	19,5
750/10	-332	23,5
750/20	-409	23,0
750/30	-407	28,0
850/1	-353	22,5
850/5	-340	35,5
850/10	-334	68,5
850/20	-310	90,0
850/30	-306	92,0

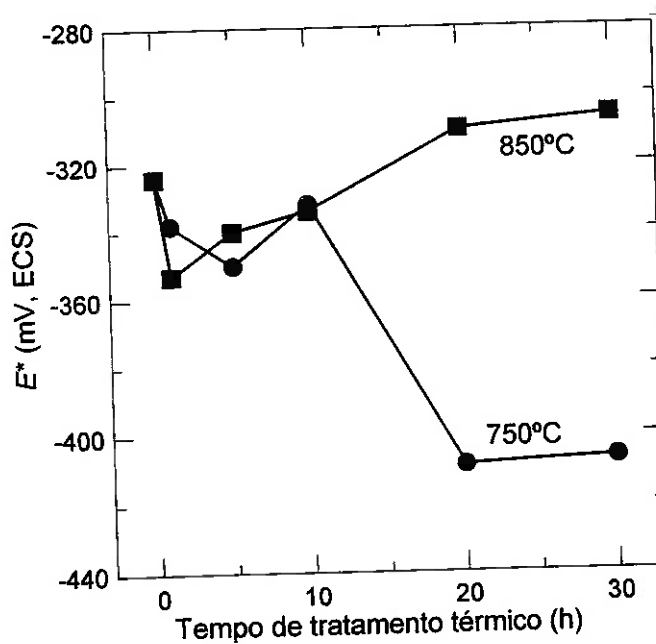
A variação da resistência de polarização ( $R_p$ ) e do potencial de corrosão ( $E^*$ ) com o tempo de tratamento térmico pode ser melhor visualizada nas Figuras 3.58 e 3.59, respectivamente.

É possível constatar na Figura 3.58 que tanto a 750°C como 850°C a resistência de polarização para 1 h de tratamento térmico diminui praticamente pela metade com relação ao valor apresentado pela amostra solubilizada (0 h), porém ela volta a aumentar para tempos de tratamento maiores. Este aumento é pouco acentuado para amostras tratadas a 750°C, todavia para amostras tratadas a 850°C o aumento é acentuado, sendo que em amostras tratadas por mais de 5 h o valor assumido por  $R_p$  ultrapassa aquele da amostra solubilizada, chegando a atingir valores mais de duas vezes superiores em amostras tratadas por 20 e 30 h.





*Fig. 3.58 - Variação da resistência de polarização ( $R_p$ ) na solução B, determinada a partir dos diagramas de Nyquist, com o tempo de tratamento térmico.*

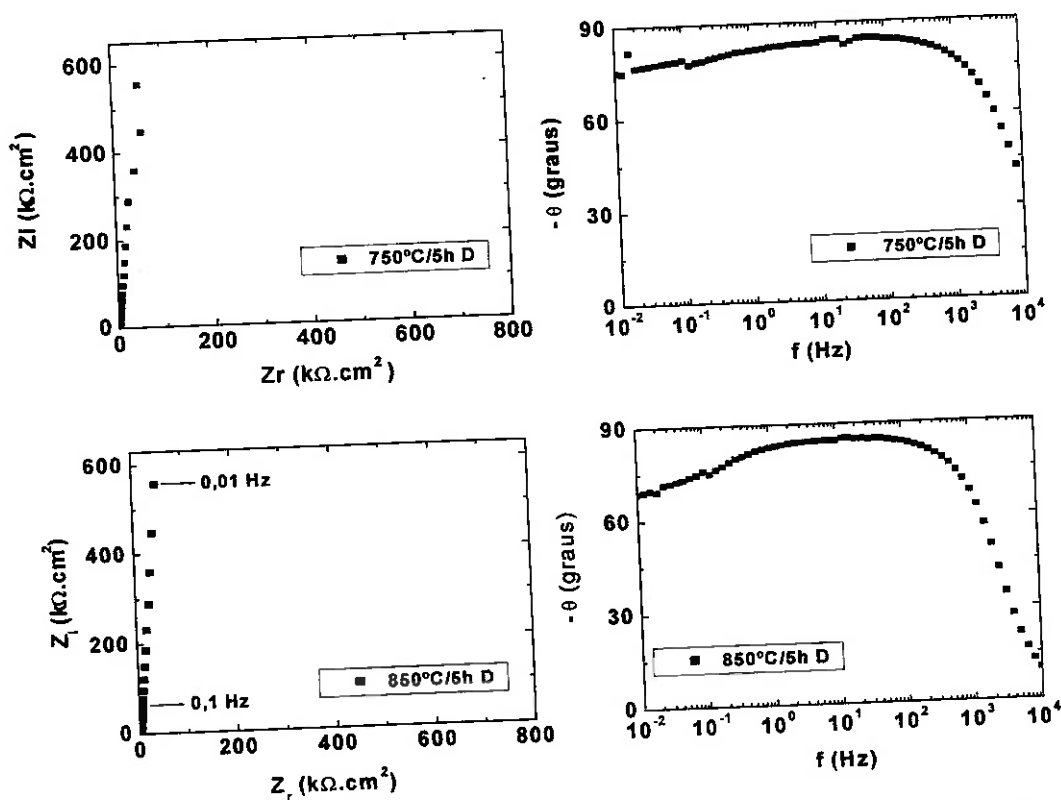


*Fig. 3.59 - Variação com o tempo de tratamento térmico dos potenciais de corrosão ( $E^*$ ) na solução B, nos quais foram realizados os respectivos ensaios de impedância eletroquímica. Estes potenciais foram atingidos após 84 horas de imersão.*

O exame da *Figura 3.59* revela que o potencial de corrosão, assumido pelas amostras após 84 h de imersão, tende, para aquelas tratadas a 750°C, a diminuir com o tempo de tratamento térmico, enquanto que para aquelas tratadas a 850°C ele na primeira hora diminui e depois volta a aumentar, sendo que para 20 h e 30 h de tratamento térmico ele supera o valor da amostra solubilizada.

### Ensaio na solução D

Os diagramas típicos de Nyquist e de Bode de ângulo de fase levantados nesta solução, de amostras de aço inoxidável dúplex tratadas a 750°C e 850°C, estão ilustrados na *Figura 3.60*. O conjunto completo destes diagramas está exibido no *Anexo III*.



*Fig. 3.60 - Diagramas de Nyquist e de Bode de ângulo de fase, levantados na solução D, de amostras tratadas nas temperaturas de 750°C e 850°C por 5 h.*



O exame dos diagramas de Nyquist da *Figura 3.60* mostra que também na solução D forma-se um arco capacitivo porém, ao contrário do observado com a solução B, o arco formado na faixa de frequências ensaiadas é incompleto (o mesmo apresenta-se quase como uma reta). Trata-se de comportamento típico de metais passivos, para os quais a resistência de polarização ( $R_p$ ) é bastante elevada, o que implica numa baixa taxa de corrosão.

Os diagramas de Bode de fase de ângulo, mostrados na *Figura 3.60*, são consistentes com o comportamento passivo, visto que o ângulo de fase máximo apresenta valores próximos de  $90^\circ$  numa ampla faixa de frequências.

Para estimar o valor da resistência de polarização ( $R_p$ ) a partir dos resultados obtidos assumiu-se que os arcos nos diagramas de Nyquist fazem parte de um semi-círculo perfeito, isto é, o circuito elétrico equivalente do processo eletroquímico é um circuito simples constituído por uma resistência de eletrólito ( $R_e$ ) em série com o capacitor de dupla camada ( $C_{dl}$ ) ligado em paralelo a  $R_p$ . Nestas condições tem-se<sup>99</sup>:

$$\left[ Z_r - \left( R_e + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + Z_i^2 = \left( \frac{R_p}{2} \right)^2$$

Como  $R_e$  é desprezível com relação à  $R_p$  esta equação pode ser reescrita como:

$$\left[ Z_r - \frac{R_p}{2} \right]^2 + Z_i^2 = \left( \frac{R_p}{2} \right)^2$$

ou seja

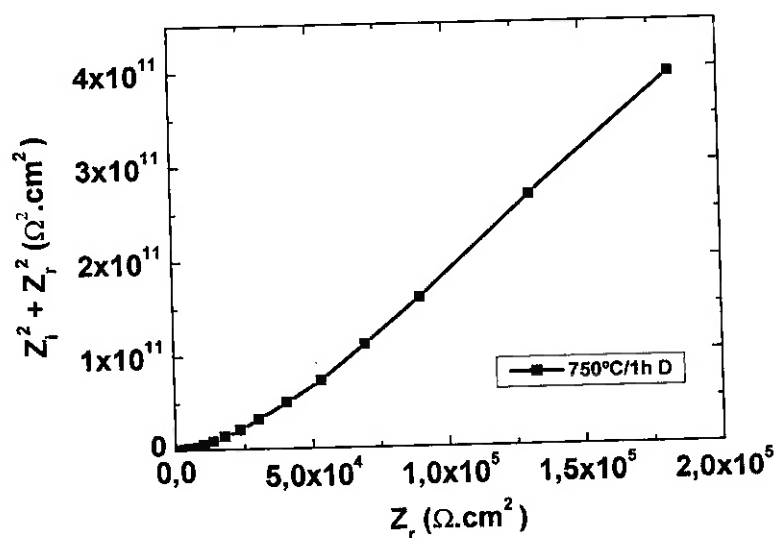
$$Z_r^2 - R_p Z_r + \frac{R_p^2}{4} + Z_i^2 = \frac{R_p^2}{4}$$

e, portanto:

$$Z_i^2 + Z_r^2 = R_p Z_r$$

Assim, num gráfico de  $(Z_i^2 + Z_r^2)$  vs.  $Z_r$ , obtém-se uma reta que passa pela origem e cujo declive é  $R_p$ .

No presente estudo, conforme pode ser notado na *Figura 3.61*, este comportamento não foi observado. Em lugar de uma reta, obtém-se uma curva que passa pela origem que, no entanto, para valores maiores de  $Z_r$  ela se torna linear. Decidiu-se utilizar o declive deste trecho linear para avaliar o valor de  $R_p$ , que se não é o exato, pelo menos deve guardar uma relação com o mesmo.



*Fig. 3.61* - Gráfico de variação de  $(Z_r^2 + Z_i^2)$  com  $Z_r$ . Valores experimentais obtidos no ensaio de impedância eletroquímica na solução D com amostra tratada termicamente a 750°C por 1 h.

Os valores de  $R_p$  assim determinados estão reunidos na *Tabela 3.17*, juntamente com os potenciais de corrosão ( $E^*$ ) em que foram efetuados os ensaios.

**Tabela 3.17** - Valores da resistência de polarização ( $R_p$ ) determinados a partir dos gráficos de variação de  $(Z_r^2 + Z_i^2)$  com  $Z_r$ , e dos correspondentes potenciais de corrosão ( $E^*$ ) na solução D em que foram realizados os ensaios de impedância eletroquímica.

Tratamento térmico (°C/h)	$E^*$ (mV, ECS)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
Solubilizado	106	0,61
750/1	-35	2,58
750/5	-23	2,56
750/10	-37	1,48
750/20	-24	0,48
750/30	-31	0,55
850/1	-84	1,41
850/5	-80	1,04
850/10	-44	0,21
850/20	-32	0,60
850/30	-79	0,70

A variação da resistência de polarização ( $R_p$ ) e do potencial de corrosão ( $E^*$ ) com o tempo de tratamento térmico pode ser melhor visualizada nas Figuras 3.62 e 3.63, respectivamente.

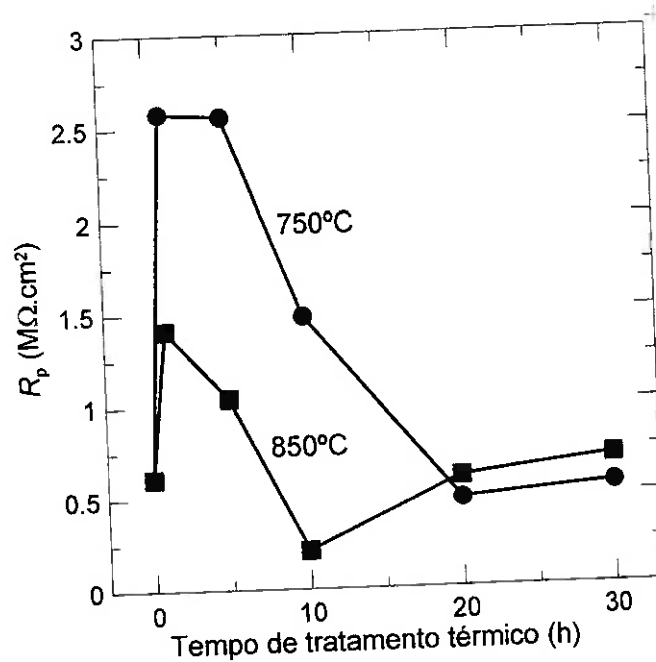


Fig. 3.62 - Variação da resistência de polarização ( $R_p$ ) na solução D, estimada de forma aproximada a partir de curvas como a mostrada na Fig. 3.61.

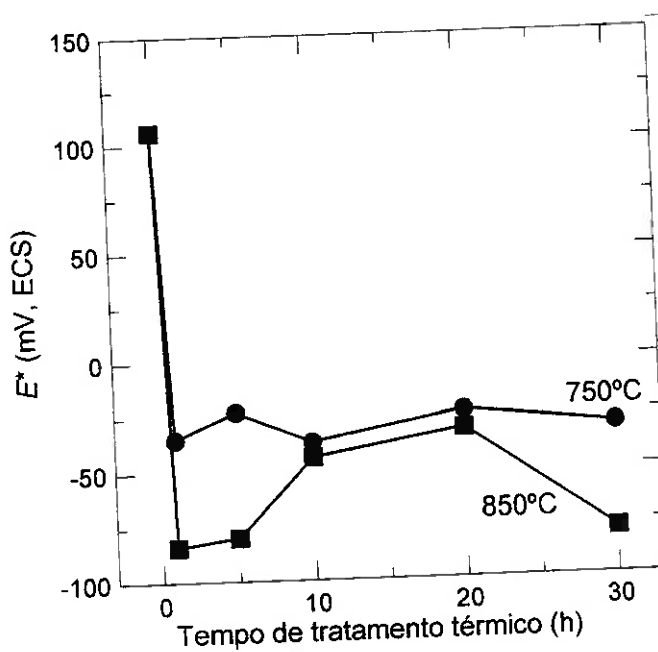


Fig. 3.63 - Variação com o tempo de tratamento térmico dos potenciais de corrosão ( $E^*$ ) na solução D, nos quais foram realizados os respectivos ensaios de impedância eletroquímica. Estes potenciais foram atingidos após 84 horas de imersão.

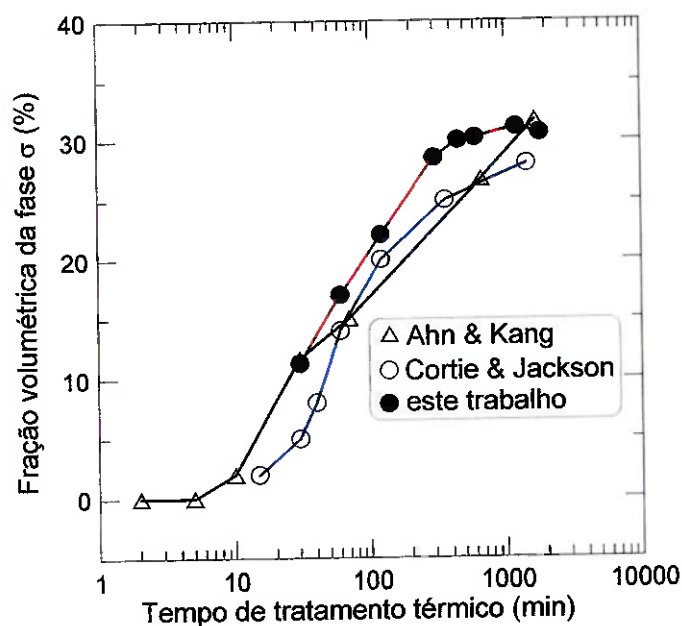
O exame da *Figura 3.62* mostra que o valor da resistência de polarização nas amostras tratadas por 1 h e por 5 h sofre um significativo aumento, principalmente naquelas tratadas a 750°C, com relação ao valor dessa resistência na amostra solubilizada (0 h). Para tempos de tratamentos térmicos maiores ocorre uma diminuição no valor dessa resistência, sendo que em amostras tratadas por 20 h e 30 h este valor é, nas duas temperaturas, praticamente equivalente ao da resistência de polarização da amostra solubilizada. Quanto ao potencial de corrosão, observa-se na *Figura 3.63* que o mesmo sofre uma queda significativa nas amostras tratadas nas duas temperaturas, sendo esta queda maior para aquelas tratadas a 850°C. Após a queda o potencial das amostras tratadas a 750°C se mantém praticamente constante, enquanto o das tratadas a 850°C aumenta nas amostras tratadas por 10 h e 20 h, e depois volta a cair na amostra tratada por 30 h.

## CAPÍTULO 4

### DISCUSSÃO

#### 4.1 - Fração Volumétrica da Fase Sigma

Os valores obtidos da fração volumétrica da fase sigma, para os diferentes tratamentos térmicos, estão indicados na *Tabela 3.6* e nas *Figuras 3.15* e *3.16*. Para verificar se estes dados eram consistentes com os obtidos por outros pesquisadores, comparou-se os resultados obtidos a 850°C com os de Ahn e Kang<sup>45</sup> e de Cortie e Jackson<sup>100</sup>, que investigaram o mesmo aço da presente investigação nessa mesma temperatura. A comparação dos resultados encontra-se na *Figura 4.1*.



**Fig. 4.1** - Comparação das curvas de variação da fração volumétrica da fase sigma com o tempo de tratamento térmico a 850°C do aço inoxidável duplex UNS S31803, obtidas neste trabalho e nos trabalhos de Ahn e Kang<sup>45</sup> e Cortie e Jackson<sup>100</sup>.

O exame da *Figura 4.1* mostra que a curva obtida por Ahn e Kang<sup>45</sup> apresenta em 30 min uma descontinuidade. A partir deste instante o crescimento da fração volumétrica da fase sigma se desvia do trajeto inicial e segue um caminho

praticamente linear, isto é, o crescimento dessa fração estaria seguindo uma lei logarítmica. Observa-se, no entanto, que a curva obtida no presente trabalho, cujas medidas foram iniciadas em 30 min, se adapta de forma quase perfeita à parte inicial da curva de Ahn e Kang<sup>45</sup>, formando o conjunto uma típica curva em S, semelhante à obtida por Cortie e Jackson<sup>100</sup>.

Os valores obtidos por estes últimos denotam uma cinética de precipitação da fase sigma mais lenta. Esta diferença poderia estar associada com uma diferença nas condições experimentais utilizadas. Independentemente das diferenças notadas, pode-se afirmar que os resultados de variação da fração volumétrica da fase sigma, obtidos no presente trabalho, são bastante coerentes com os apresentados na literatura.

#### **4.2 - Ensaios EPR-DL**

Conforme foi constatado no item 3.6, o ensaio EPR-DL, do aço em estudo, é altamente dependente da composição da solução de ensaio. Assim, foi observado que nas soluções B e C o ensaio apresenta dois picos de reativação ( $i_{r1}$  e  $i_{r2}$ ), porém na solução A somente o segundo pico ( $i_{r2}$ ) é detectado. Mais ainda, foi constatado que a razão  $i_{r1}/i_a$  aumenta continuamente com o tempo de tratamento térmico das amostras, enquanto a razão  $i_{r2}/i_a$ , para amostras tratadas nas temperaturas de 750°C e 850°C, cresce rapidamente para tempos de tratamento curto, atinge um máximo, e depois decresce.

A presença dos dois picos de reativação sugere que se formam no material tratado termicamente dois tipos distintos de regiões susceptíveis à corrosão seletiva, como consequência da precipitação de diferentes fases. A precipitação de cada uma dessas fases conduz provavelmente à formação de regiões com diferentes tipos de empobrecimento em elementos de liga.

Goodwin, Quayle, e Noble<sup>101</sup>, investigando o comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos e dúplex através da técnica EPR-DL também constataram, nos aços inoxidáveis dúplex (obtidos por envelhecimento do aço inoxidável austenítico AISI 304L por 100 h a 700°C e do aço utilizado como eletrodo de solda AISI 308L por 1 h a 700°C), a presença de dois picos de reativação. Eles atribuíram o

primeiro pico ( $i_{r1}$ ) ao ataque da austenita empobrecida em cromo, existente na interface  $\gamma/\alpha$ , resultante da decomposição eutetóide da ferrita ( $\alpha$ ) em austenita e  $M_{23}C_6$ , enquanto o segundo pico ( $i_{r2}$ ) eles atribuíram à dissolução da fase sigma.

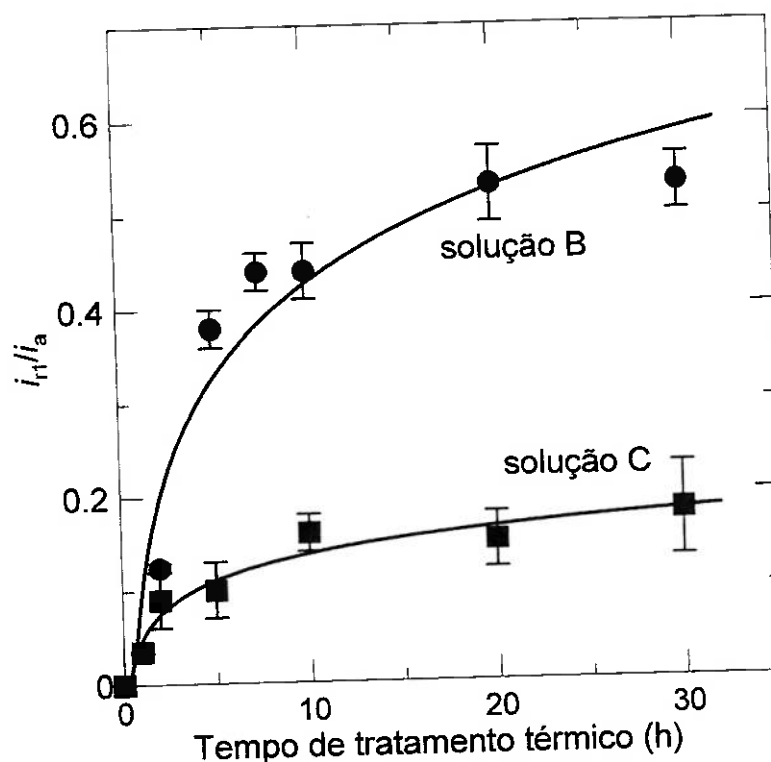
Examinando a *Figura 1.7*<sup>54</sup>, pode-se verificar que no aço inoxidável dúplex, ora pesquisado, tem-se uma precipitação rápida da fase qui ( $\chi$ ), de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e de nitretos do tipo  $Cr_2N$ . Já a precipitação da fase sigma se dá mais lentamente. Assim, levando em conta a forma das curvas de variação das razões  $i_{r1}/i_a$  e  $i_{r2}/i_a$  (ver *Figuras 3.27* e *3.28*), tudo leva a crer que o pico de reativação  $i_{r1}$  estaria relacionado com a precipitação da fase sigma e o pico de reativação  $i_{r2}$  estaria relacionado com a precipitação da fase qui, dos carbonetos e dos nitretos. A semelhança existente, nas temperaturas de 750°C e 850°C, entre as curvas de variação da fração volumétrica da fase sigma (ver *Figura 3.14*) com a das curvas de variação da relação  $i_{r1}/i_a$  reforça o fato do pico de reativação  $i_{r1}$  estar relacionado com a fase sigma. Do mesmo modo, a forma de variação da razão  $i_{r2}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico é consistente com a rápida precipitação da fase qui, dos nitretos e dos carbonetos, o que faz com que esta razão atinja logo no início valores elevados, que posteriormente passam a diminuir devido a uma provável recuperação parcial das regiões empobrecidas, devido à difusão dos elementos responsáveis por este empobrecimento das regiões não empobrecidas para essas regiões.

Na *Figura 4.2* estão comparadas as curvas de variação da razão  $i_{r1}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico, para as amostras tratadas a 850°C, obtidas nas soluções B e C. Verifica-se que a variação com o tempo de tratamento térmico das duas curvas é semelhante, no entanto, os valores da razão  $i_{r1}/i_a$  obtidos na solução B são bem maiores, o que indica uma maior sensibilidade do ensaio nesta solução em comparação com a da solução C.

Na *Figura 4.3* são comparadas as curvas de variação da razão  $i_{r2}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico, para as amostras tratadas a 850°C, obtidas nas soluções A, B e C. Verifica-se uma certa diferença entre estas curvas, principalmente no que se refere ao tempo de tratamento em que se constata o máximo. Assim, na solução A o máximo ocorreu com a amostra tratada por 1 hora, na solução B por 5 horas e na solução C por 2 horas. Não se tem uma explicação clara para essas diferenças, uma



vez que as amostras ensaiadas eram praticamente as mesmas. Uma possível causa seria uma variação nas características da superfície exposta ao ensaio devido à inexistência de uma perfeita homogeneidade no material. Como, antes de cada ensaio, as amostras eram lixadas, é provável que nos diferentes ensaios, a medida que a superfície era desbastada, elas adquiriam características distintas. Quanto à sensibilidade do ensaio, pode-se verificar que os menores valores da razão  $i_{r2}/i_a$  foram detectados na solução A, valores intermediários na solução C, e os maiores valores na solução B. Contudo, a diferença entre esses valores não é muito grande, de modo que qualquer uma delas pode ser usada para avaliar o efeito dos carbonetos e nitretos sobre a tendência à corrosão seletiva.



*Fig. 4.2 - Comparação das curvas de variação da razão  $i_{r1}/i_a$  obtidas nas soluções B e C, respectivamente, das amostras tratadas a 850°C.*

Levando em consideração a resposta de cada uma das soluções ao ensaio EPR-DL e também as dificuldades de realização do ensaio em cada uma delas (na solução A o ensaio é realizado a 70°C, que é uma temperatura que dificulta a realização do ensaio), pode-se concluir que a solução B é das três a mais eficaz para

verificar a susceptibilidade do aço em estudo à corrosão seletiva devido à precipitação de diferentes fases.

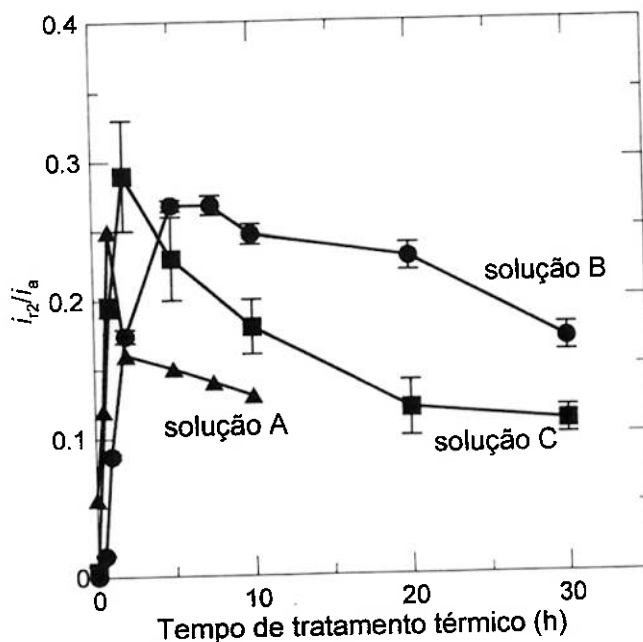


Fig. 4.3 - Comparação das curvas de variação da razão  $i_{r2}/i_a$  obtidas nas soluções A, B e C, respectivamente, das amostras tratadas a 850°C.

#### 4.3 - Relação entre $i_{r1}/i_a$ e a fração volumétrica da fase sigma

Na Figura 4.4 é apresentada, para as amostras tratadas a 750°C e 850°C, a correlação entre a razão  $i_{r1}/i_a$  (valores da Tabela 3.10) e a fração volumétrica da fase sigma ( $F_\sigma$ ) (valores da Tabela 3.6). Observa-se nesta figura uma correlação linear entre essas duas grandezas, sendo que para valores das amostras tratadas a 750°C foi possível ajustar uma reta que passa pela origem. A equação desta reta é:

$$i_{r1}/i_a = 0,02974 F_\sigma \quad (4.1)$$

com  $r^2 = 0,9897$ . Para amostras tratadas a 850°C a equação da reta ajustada é:

$$i_{r1}/i_a = 0,04384 F_\sigma - 0,8531 \quad (4.2)$$

com  $r^2 = 0,9656$ .

A boa linearidade observada entre essas duas grandezas, com coeficientes de correlação superiores a 0,96, reforça a suposição feita acima de que o pico de reativação  $i_{r1}$  estaria relacionado com a fase sigma.

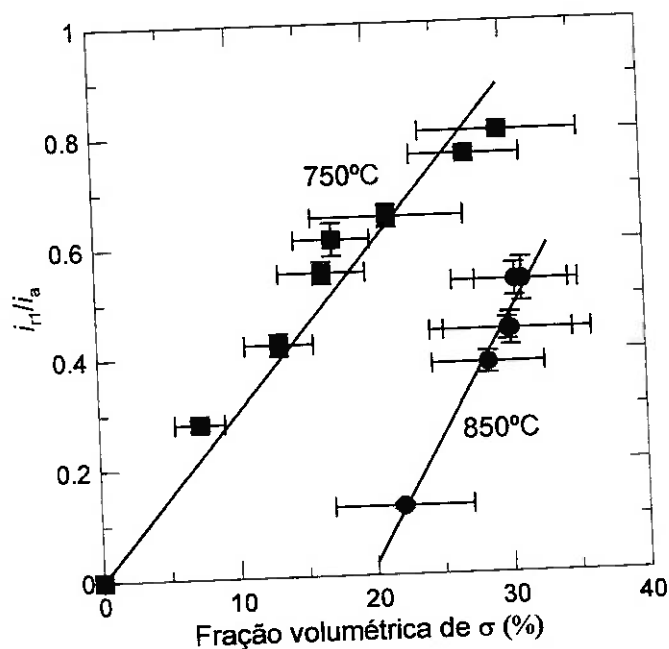


Fig. 4.4 - Correlação entre a razão  $i_{r1}/i_a$  e a fração volumétrica da fase sigma ( $F_\sigma$ ) para amostras tratadas a 750°C e 850°C.

#### 4.4 - Cinética da corrosão seletiva provocada pela precipitação da fase sigma

Os resultados mostrados na Figura 3.29 são consistentes com os obtidos por Ravindranath e Malhotra<sup>72</sup> para o aço inoxidável dúplex UNS S32550, obtidos em ensaios de perda de massa em soluções da prática B e E da norma ASTM A 262 (ver Figuras 1.10 e 1.11). A maior cinética de corrosão, que estes autores consideraram como sendo de caráter intergranular, foi por eles detectada para a temperatura de 700°C, enquanto a 800°C e 900°C esta cinética era sensivelmente inferior. No presente estudo situação análoga ocorre com as amostras tratadas a 750°C com relação àquelas tratadas a 850°C, isto é, a cinética de corrosão das primeiras é sensivelmente superior à das últimas.

A menor cinética de corrosão em temperaturas mais elevadas foi atribuída pelos autores acima ao processo de recuperação das regiões empobrecidas em cromo através da difusão deste último elemento para essas regiões. Levando em conta, no entanto, o trabalho de Kobayashi e Wolyne<sup>102</sup>, pode-se afirmar que esta recuperação envolve também a difusão de molibdênio, visto que este elemento fica praticamente ausente na nova austenita que se forma durante a precipitação da fase sigma e que fica susceptível à corrosão seletiva.

O fato de na *Figura 4.4* a reta ajustada aos pontos das amostras tratadas a 850°C não passar pela origem deve ser atribuído a esse processo de recuperação. Se não houvesse o processo de recuperação, esta reta deveria coincidir com aquela obtida com as amostras tratadas a 750°C.

Por outro lado, o fato da reta ajustada aos pontos das amostras tratadas a 750°C passar pela origem, sugere que a recuperação das regiões empobrecidas, tanto em cromo como em molibdênio, é pouco significativa. No entanto, aparentemente esta recuperação existe, já que Ravindranath e Malhotra<sup>72</sup> constataram uma sensível diminuição na taxa de corrosão de amostras tratadas a 700°C por 100 horas (ver *Figura 1.10*).

Assumindo que a recuperação a 750°C é pouco significativa, pode-se afirmar que se não ocorresse o processo de recuperação a 850°C, o valor da razão  $i_{r1}/i_a$  para 10 h de tratamento [com fração volumétrica da fase sigma igual a  $(30,2 \pm 5,9)$  - ver *Tabela 3.6*] seria, de acordo com a equação (4.1), igual a:

$$i_{r1}/i_a = 0,02974 (30,2 \pm 5,9) = 0,9 \pm 0,2$$

Usando este valor e mais os valores medidos da razão  $i_{r1}/i_a$  para as amostras tratadas a 650°C e 750°C por 10 h (ver *Tabela 3.10*), foi construído o diagrama de Arrhenius indicado na *Figura 4.5*. Observa-se que os pontos não estão bem alinhados. O ajuste de uma reta a estes pontos originou a equação:

$$\log (i_{r1}/i_a) = -3157 (1/T) + 2,8108 \quad (4.3)$$

com um coeficiente de correlação  $r^2 = 0,9413$ . O valor da energia de ativação obtido a partir desta equação é de 165 J/mol. Em princípio esta energia de ativação deveria

tem sido muito pouco comentada na literatura e praticamente não existe nenhuma investigação a respeito.

A ocorrência de uma corrosão seletiva bastante acentuada nas vizinhanças da fase qui pode ser observada nas *Figuras 3.48 e 3.50*. Não se sabe, no entanto, se a região empobrecida que sofre este ataque está relacionada com  $i_{r1}$  ou  $i_{r2}$ , considerando que a formação dessa fase implica no seqüestro tanto do cromo como do molibdênio, de forma semelhante ao que ocorre durante a precipitação da fase sigma. Estudos mais detalhados são necessários para esclarecer esta questão.

A ocorrência de um ataque seletivo entre a ferrita e a austenita, observada na *Figura 3.51*, poderia eventualmente ser devida à precipitação de carbonetos e nitretos. Neste caso também são necessários estudos mais detalhados para confirmar esta hipótese.

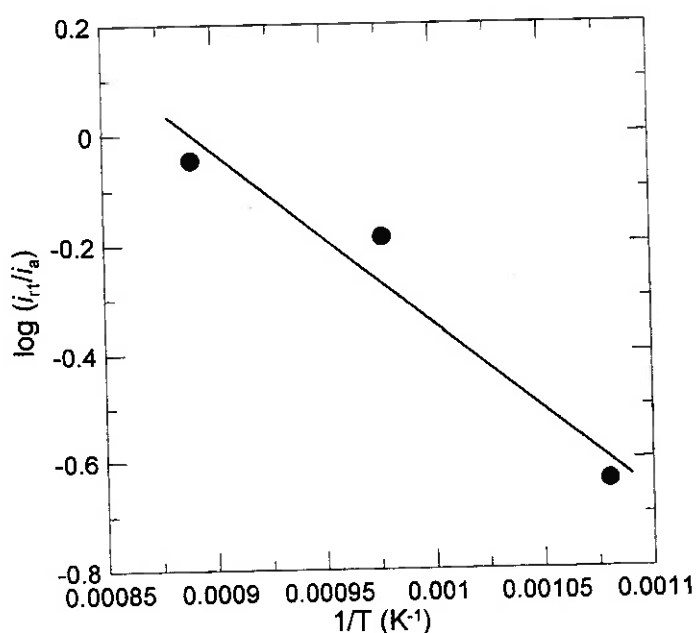
Em termos de cinética, observa-se na *Figura 3.31* a mesma seqüência relativa que no caso da precipitação da fase sigma, isto é, a cinética é maior a 750°C, seguindo-se aquelas a 850°C e 650°C. As razões para esta seqüência devem ser as mesmas que no caso anterior.

#### ***4.6 - Variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão***

Conforme pode ser observado nas *Figuras 3.33 a 3.37* do item 3.7, a variação do potencial de corrosão nos estágios iniciais de imersão, tanto na solução de ensaio B (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C) como na D (0,5 M NaCl a 25°C), é semelhante, isto é, em ambos os casos este potencial cresce rapidamente até atingir um valor relativamente estável. As razões para este crescimento, no entanto, devem ser diferentes. Conforme indicam as curvas de polarização potenciodinâmica e os ensaios de impedância eletroquímica o aço investigado encontra-se na solução B na região ativa, e na solução D na região passiva. Isto é confirmado também pelos próprios valores dos potenciais de corrosão, que na solução B são bem inferiores do que na solução D (comparar entre si as *Tabelas 3.16 e 3.17*).

ser semelhante à da reação de precipitação da fase sigma. Infelizmente não se teve sucesso em localizar na literatura este valor.

A falta de linearidade no diagrama de Arrhenius da *Figura 4.5* era esperada. Para se ter a linearidade seria necessário utilizar valores correspondentes, em cada temperatura, a tempos em que se tem a mesma fração de fase formada, de preferência os correspondentes a 50% de transformação, ou seja, aos pontos intermediários das curvas em S mostradas na *Figura 4.1*. No presente caso, a forma da curva de variação da razão  $i_{r1}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico a 650°C sugere que o tempo de 10 horas ainda se encontra na parte inicial da curva em S e, portanto, o valor medido é ainda bastante pequeno.



*Fig. 4.5 - Diagrama de Arrhenius dos valores da razão  $i_{r1}/i_a$  determinados na solução B para amostras tratadas termicamente por 10 h nas temperaturas de 650°C e 750°C, juntamente com o valor calculado para 10 h a 850°C através da equação (4.1).*

#### **4.5 - Cinética da corrosão seletiva provocada pela precipitação de outras fases**

A constatação de que a densidade de corrente de reativação  $i_{r2}$  estaria relacionada com a precipitação de outras fases, tais como quí, carbonetos e nitretos,

### *Variação do potencial de corrosão na solução B*

Em soluções ácidas é normal o potencial de corrosão de aços inoxidáveis assumir inicialmente um valor mais elevado, devido à presença de uma película passiva formada ao ar. Assim que esta película começa a ser dissolvida pelo ácido, o potencial de corrosão começa a diminuir até o aço atingir a região ativa. É possível que no presente caso, devido à agressividade da solução, esta etapa tenha sido extremamente rápida e não chegou a ser registrada.

O aumento de potencial que se segue, e que também tem sido observado com outros aços inoxidáveis em soluções ácidas por Fenili e Wolyne<sup>103</sup>, não tem uma explicação óbvia. Uma causa possível seria a adsorção na superfície de compostos do tipo  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ , cuja presença tem sido postulada nos processos de corrosão do ferro em soluções ácidas<sup>104</sup>. Ao se adsorverem na superfície, estes compostos provocariam uma diminuição da área exposta do metal e, assim, aumentariam a polarização da curva anódica. Com isto, o potencial de corrosão seria deslocado para valores mais elevados.

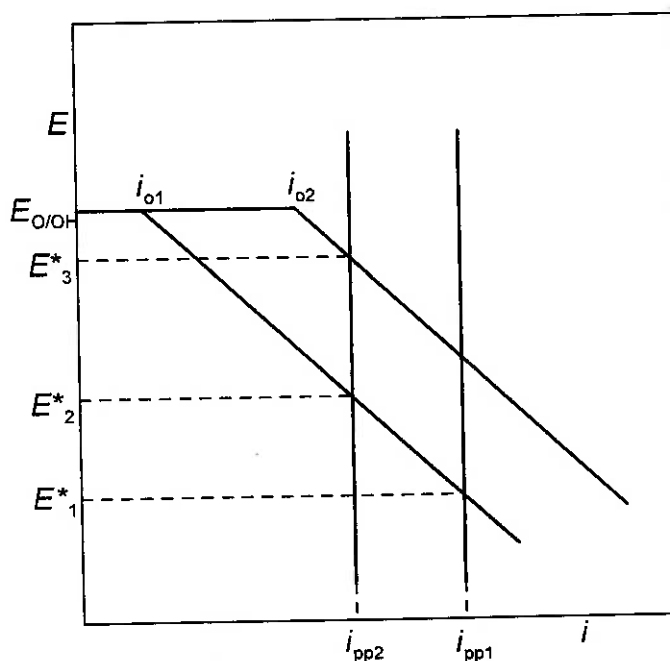
Uma outra possibilidade seria a despolarização da curva catódica. Como se sabe, a densidade de corrente de troca da reação de redução de hidrogênio é altamente sensível à natureza do metal. Assim, a concentração ou mesmo deposição de certas impurezas na superfície do metal, poderia eventualmente provocar esta despolarização e, portanto, causar o aumento do potencial de corrosão.

A variação do potencial de corrosão em tempos maiores do que 2 horas é pouco acentuada, porém com ligeira tendência de crescimento, visto que, conforme pode ser observado na *Tabela 3.16*, os valores atingidos após 84 horas de imersão são superiores àqueles observados durante as primeiras 8 horas de imersão (comparar com os potenciais máximos observados nas *Figuras 3.33 a 3.35*). As razões para este crescimento lento podem ser as mesmas que foram apontadas acima.

Eventuais quedas de potencial de corrosão, como as observadas nas *Figuras 3.33 e 3.34*, parecem ser extemporâneas e podem, eventualmente, estar associadas a variações na superfície provocadas pela dissolução do metal e exposição de novas fases.

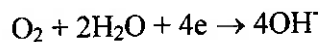
### *Varição do potencial de corrosão na solução D*

Como nesta solução o aço inoxidável dúplex investigado encontra-se passivado, o aumento do potencial de corrosão que ocorre nos estágios iniciais de imersão é devido, aparentemente, ao crescimento da película passiva. Isto pode melhor ser visualizado na *Figura 4.6*.



*Fig. 4.6 - Ilustração esquemática do efeito do crescimento da película passiva sobre o aumento do potencial de corrosão.*

Ao ser imerso na solução de ensaio o aço já possui uma película passiva, caracterizada por uma densidade de corrente passiva  $i_{pp1}$ . A reação disponível dentro da solução é a de redução do oxigênio, isto é:



Assim, o potencial de corrosão que se irá estabelecer resultará da intersecção da curva catódica desta reação com a curva anódica do metal, nesse caso representada por uma reta vertical devido à sua condição do material se encontrar passivado. Portanto, no momento inicial o potencial de corrosão assumirá o valor  $E_1^*$ .



O crescimento da película passiva será responsável por um aumento na proteção contra a corrosão, isto é, diminuição no valor da densidade de corrente passiva. Esse crescimento deverá continuar durante um certo tempo e depois deverá assumir um valor estável, o mesmo ocorrendo com a correspondente densidade de corrente de passivação. Assim, se o valor dessa densidade cair para  $i_{pp2}$ , o potencial de corrosão resultante será, conforme pode ser observado na *Figura 4.6*,  $E^*_2$ , ou seja, maior que o potencial de corrosão inicial. Uma eventual despolarização da reação de redução do oxigênio devido ao aparecimento de novas fases, nas quais a densidade de corrente de troca aumenta de  $i_{o1}$  para  $i_{o2}$ , poderia também contribuir para o aumento do potencial de corrosão, levando-o ao valor  $E^*_3$ .

A variação de potencial para tempos maiores do que 2 horas passa a ser insignificante e, conforme pode ser observado na *Tabela 3.17*, os valores atingidos após 84 horas são pouco diferentes daqueles apresentados após 8 h de imersão (comparar com as *Figuras 3.36 e 3.37*).

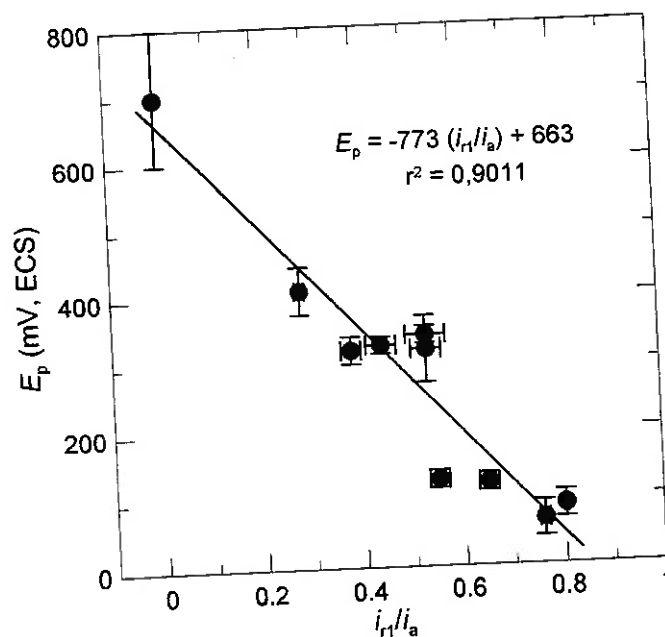
#### **4.7 - Ensaios de polarização potenciodinâmica**

Dentre os parâmetros determinados nos ensaios de polarização potenciodinâmica o único que se mostrou altamente afetado pelos tratamentos térmicos de precipitação das fases foi o potencial em que a densidade de corrente sofre um acentuado aumento ( $E_p$ ) na solução D (0,5 M NaCl a 25 °C), conforme pode ser observado na *Figura 3.46*. Este fato já tinha sido constatado por Kobayshi e Wolyne<sup>102</sup>, os quais constaram que o valor de  $E_p$  numa solução aquosa de 3,5% NaCl diminui com o aumento da fração volumétrica da fase sigma na microestrutura dos aços inoxidáveis dúplex.

Uma correlação entre os valores de  $E_p$  (*Tabela 3.15*) e os da razão  $i_{r1}/i_a$ , determinados na solução B (*Tabela 3.10*), é apresentada na *Figura 4.7*. Verifica-se que esta correlação é razoavelmente linear ( $r^2 = 0,9011$ ), o que sugere que os valores de  $E_p$  podem ser utilizados na avaliação do grau de susceptibilidade à corrosão seletiva devido à precipitação da fase sigma. No entanto, esta avaliação não

discrimina os dois tipos de corrosão seletiva que são detectados nos ensaios EPR-DL em solução B ou C.

Um outro fator que se mostrou sensível aos tratamentos térmicos foi a densidade de corrente passiva ( $i_{pp}$ ) nas curvas levantadas na solução B. Conforme pode ser observado nas Figuras 3.40 e 3.41, e também na Tabela 3.13, esta densidade para a amostra somente solubilizada é significativamente menor do que para as amostras tratadas termicamente. Mais ainda, para as amostras tratadas a 850°C esta grandeza é menor do que para aquelas tratadas a 750°C. No entanto, entre as amostras tratadas a uma mesma temperatura não há praticamente nenhuma discriminação com relação ao tempo de tratamento, o que inviabiliza qualquer possibilidade de avaliação por meio dessa grandeza do grau de susceptibilidade à corrosão seletiva.



**Fig. 4.7** - Correlação entre o potencial em que a densidade de corrente sofre um acentuado aumento ( $E_p$ ) e a razão  $i_r/i_a$ , determinada na solução B, para amostras tratadas a 750°C e 850°C.

As possíveis causas para o aumento do valor de  $i_{pp}$  em amostras tratadas seriam a presença de fases que diminuem a capacidade protetora da película passiva ou, então, o aumento da superfície específica da amostra devido à ocorrência da

corrosão seletiva, ou ambas. Os menores valores de  $i_{pp}$  para amostras tratadas a 850°C do que para aquelas tratadas a 750°C estariam provavelmente relacionados à recuperação parcial das regiões empobrecidas que ocorreu nas amostras tratadas a 850°C.

O valor da densidade de corrente crítica ( $i_{cr}$ ), observado nas curvas de polarização obtidas na solução B (ver *Tabela 3.13*), é compatível com os valores de  $i_{pp}$ , isto é, ele assume o menor valor para a amostra solubilizada, valores intermediários para as amostras tratadas a 850°C, e os maiores valores para as amostras tratadas a 750°C. Isto confirma que este parâmetro constitui uma medida da facilidade de passivação.

Quanto à taxa de corrosão, observa-se que na solução B (ver *Figura 3.42*) ela é ligeiramente inferior para a amostra solubilizada, porém para as amostras tratadas termicamente ela é praticamente a mesma para todos os tempos de tratamento. Já na solução D (ver *Tabela 3.15*), a taxa de corrosão da amostra solubilizada é praticamente idêntica à das amostras tratadas termicamente e é inclusive maior do que das amostras tratadas a 850°C por tempos mais longos. Estes resultados são um tanto conflitantes com os valores da resistência de polarização obtidos por meio da impedância eletroquímica (ver *Figuras 3.58 e 3.59*). De qualquer modo, há uma indicação clara de que no potencial de corrosão assumido a presença de regiões empobrecidas não se constitui em fator que leve à ocorrência de uma significativa corrosão seletiva.

#### ***4.8 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica***

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram conduzidos no potencial de corrosão e, de forma semelhante ao que se constatou nos ensaios de polarização potenciodinâmica, neste potencial não se observou, tanto na solução B como D, que algum dos parâmetros medidos fosse afetado significativamente pelos tratamentos térmicos de precipitação das fases. Aparentemente para se conseguir esta condição, seria necessário realizar os ensaios EIE na solução D em potenciais próximos do potencial em que a densidade de

corrente sofre um acentuado aumento ( $E_p$ ) nos ensaios de polarização potenciocinética.

### ***Ensaio na solução B***

Os resultados obtidos nesta solução com a técnica EIE são consistentes com o caráter agressivo da mesma e com os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciocinética. Assim, os valores obtidos da resistência de polarização ( $R_p$ ) são relativamente baixos, compreendidos na faixa de  $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (ver *Tabela 3.16* e *Figura 3.58*, e a presença de um único ângulo de fase máximo, na frequência próxima de 0,2 Hz, sugere um processo de transferência de carga. Isto implica num processo de corrosão generalizada com uma taxa de corrosão bastante elevada.

Os valores da taxa de corrosão  $i^*$  podem ser estimados através da equação de Stern-Geary:

$$i^* = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (4.4)$$

onde  $b_a$  e  $b_c$  são os declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente. Se assumirmos que os valores extremos de  $b_a$  e  $|b_c|$  são 0,06 V e 0,12 V, o valor médio de  $B$  será 0,0195. Assim, os valores de  $i^*$ , para valores de  $R_p$  compreendidos na faixa de  $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , estarão na faixa de  $0,195 \text{ mA/cm}^2$  a  $1,3 \text{ mA/cm}^2$  (valor médio de  $0,75 \text{ mA/cm}^2$ ). Estes valores são maiores do que aqueles obtidos das curvas de polarização potenciocinética que, segundo a *Tabela 3.13*, variam entre  $0,11 \text{ mA/cm}^2$  a  $0,25 \text{ mA/cm}^2$  (valor médio de  $0,18 \text{ mA/cm}^2$ ), ou seja, eles são cerca de 4 vezes maiores. É preciso, no entanto, lembrar que os ensaios EIE foram efetuados após 84 h de imersão, enquanto os ensaios de polarização potenciocinética eram realizados após cerca de 5 min de imersão.

Esta grande diferença entre os tempos de imersão deve explicar também a diferença de comportamento observada com relação ao efeito do tempo de tratamento térmico. De fato, ao comparar a *Figura 3.58* com a *Figura 3.42*, verifica-se que a taxa de corrosão determinada nos ensaios de polarização potenciocinética é pouco afetada pelo tempo de tratamento térmico, enquanto que para os ensaios de EIE isto é somente verdadeiro para amostras tratadas a  $750^\circ\text{C}$ . Para as amostras

tratadas a 850°C a taxa de corrosão diminui significativamente com o tempo de tratamento térmico (o valor de  $R_p$  aumenta), assumindo para amostras tratadas por mais de 5 horas valores menores do que para a amostra solubilizada, chegando a apresentar taxas de corrosão 50% inferiores para amostras tratadas por 20 h e 30 h.

Trata-se de um comportamento não esperado, já que a precipitação das fases deveria em princípio, mesmo com a recuperação parcial das regiões empobrecidas, tornar o material menos resistente à corrosão. Este comportamento merece uma investigação mais detalhada. O aparecimento de uma segunda constante de tempo nos diagramas de Bode das amostras tratadas a 850°C por 20 h e 30 h deve estar associado a este aumento de resistência à corrosão. É possível que esta constante de tempo seja devida à uma reação que leva à formação na superfície do metal de um produto protetor que recobre parcialmente a sua superfície e, assim, diminui a sua taxa de corrosão global.

#### ***Ensaio na solução D***

Também nesta solução os resultados obtidos com a técnica EIE são consistentes com o caráter menos agressivo da mesma e com os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciocinética. Os elevados valores de  $R_p$  (compreendidos na faixa de  $0,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $1,5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e um ângulo de fase máximo próximo de  $90^\circ$  numa ampla faixa de frequências sugerem um comportamento passivo, o qual foi também indicado pelos ensaios de polarização potenciocinética.

Assumindo que  $b_a$  assume valor infinito (devido ao comportamento passivo) e que os valores extremos de  $|b_c|$  são 0,06 V e 0,12 V, o valor médio de  $B$  será 0,039. Assim, para a faixa de valores de  $R_p$  acima os valores da taxa de corrosão  $i^*$  serão  $0,03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a  $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (valor médio de  $0,115 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Os valores de  $i^*$  determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas variam, conforme pode ser observado na *Tabela 3.15*, entre  $0,35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e  $0,54 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (valor médio de  $0,45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Desse modo, os valores derivados da técnica EIE são cerca de 4 vezes menores.

Esta diferença é também devida ao fato dos ensaios EIE terem sido realizados após um tempo de imersão muito maior do que no caso dos ensaios de polarização potenciodinâmica. A diminuição de  $i^*$  era esperada, uma vez que após a imersão a espessura da película passiva aumenta com o tempo, o que aumenta a sua capacidade protetora e, portanto, diminui a taxa de corrosão. Este efeito foi constatado por Gonçalves<sup>105</sup> que realizou ensaios EIE na solução D com o aço do presente estudo após diferentes tempos de imersão.

## CONCLUSÕES

1. Na investigação do aço inoxidável dúplex UNS S31803 com a técnica de reativação potenciocinética de duplo ciclo (EPR-DL), utilizando como solução de ensaio três diferentes soluções, foi constatada, no ciclo de reativação nas soluções B (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30°C) e C (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl + 0,01 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS a 30°C), a presença de dois picos de corrente, os quais foram designados por  $i_{r1}$  e  $i_{r2}$ , respectivamente. Nos ensaios realizados na solução A (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M KSCN a 70°C) somente o pico de corrente  $i_{r2}$  é detectado.
2. Várias evidências (forma da curva de variação da razão  $i_{r1}/i_a$  com o tempo de tratamento térmico das amostras, o tempo de tratamento térmico em que passa a ser detectado o pico, e a relação linear da razão  $i_{r1}/i_a$  com a fração volumétrica da fase sigma) indicam que o pico de corrente  $i_{r1}$  está relacionado com a precipitação da fase sigma, ou seja, com a nova austenita (região empobrecida em Cr e Mo) que se forma durante esta precipitação.
3. O pico de corrente  $i_{r2}$ , o qual se manifesta logo nos primeiros instantes do tratamento térmico e, inclusive, no ensaio da amostra solubilizada, parece estar relacionado com a precipitação de carbonetos e nitretos de cromo e possivelmente, também, com a da fase qui. Estudos mais detalhados são necessários para confirmar esta correlação.
4. Dentre os ensaios EPR-DL nas três soluções, aquele na solução B mostra-se como a mais eficaz pois, além de apresentar os dois picos de corrente, ele é também o mais sensível às variações provocadas pelo tratamento térmico.
5. A maior cinética de corrosão seletiva, medida através da razão  $i_{r1}/i_a$ , da nova austenita, formada durante a precipitação da fase sigma, ocorre em amostras tratadas a 750°C. A cinética de corrosão seletiva em amostras tratadas a 850°C, apesar de apresentarem na sua microestrutura uma fração volumétrica da fase

sigma superior à das amostras tratadas a 750°C, é intermediária entre as cinéticas das amostras tratadas a 750°C e 650°C.

6. A menor cinética de corrosão seletiva em temperatura mais elevada deve ser atribuída ao processo de recuperação parcial da nova austenita através da difusão de cromo e molibdênio para esta fase.
7. A cinética de corrosão seletiva, medida através da razão  $i_{r2}/i_a$ , das regiões empobrecidas devido à precipitação das outras fases (carbonetos e nitretos de cromo e, possivelmente, também da fase chi) guarda a mesma relação com a temperatura que a cinética de corrosão seletiva da nova austenita, isto é, ela é maior para amostras tratadas a 750°C, seguindo-se aquelas a 850°C e 650°C. As razões para esta seqüência devem ser as mesmas que no caso anterior.
8. Dentre os parâmetros determinados nos ensaios de polarização potenciodinâmica o único que se mostrou altamente afetado pelos tratamentos térmicos de precipitação das fases foi o potencial em que a densidade de corrente sofre um acentuado aumento ( $E_p$ ) na solução D (0,5 M NaCl a 25 °C). Os valores de  $E_p$  poderiam ser utilizados na avaliação do grau de susceptibilidade à corrosão seletiva devido à precipitação da fase sigma. No entanto, esta avaliação não discrimina a dois tipos de corrosão seletiva que são detectados nos ensaios EPR-DL em solução B ou C.
9. Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, realizados no potencial de corrosão e, de modo semelhante ao que se constatou nos ensaios de polarização potenciodinâmica, não se observou neste potencial, tanto na solução B como D, que algum dos parâmetros medidos fosse afetado significativamente pelos tratamentos térmicos de precipitação das fases.
10. As curvas de polarização potenciodinâmica e os ensaios de impedância eletroquímica indicam que o aço investigado encontra-se na solução B na região ativa, e na solução D na região passiva. Isto é confirmado também pelos próprios valores dos potenciais de corrosão, que na solução B são bem inferiores aos da solução D.



## RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Investigar as reações de precipitação de fases e a natureza da região empobrecida resultante, responsável pelo pico de reativação  $i_{r2}$ .
2. Investigar, empregando a técnica EPR-DL na solução B, de forma mais abrangente (em outras temperaturas e com tempos de tratamento mais longos e, em temperaturas mais elevadas, também com tempos de tratamento mais curtos) a cinética de corrosão seletiva decorrente da precipitação da fase sigma.
3. Investigar o comportamento de amostras tratadas termicamente através da espectroscopia de impedância eletroquímica em potenciais diferentes do potencial de corrosão, principalmente na região de potenciais ( $E_p$ ) em que a densidade de corrente sofre um acentuado aumento na solução D (0,5 M NaCl a 25 °C).
4. Investigar na solução B as razões do aumento da resistência à corrosão e do aparecimento de uma segunda constante de tempo nos diagramas de Bode das amostras tratadas a 850°C por tempos mais longos.

## ANEXO I

Densidades de corrente de ativação ( $i_a$ ) e de reativação ( $i_{r1}$  e  $i_{r2}$ ) extraídas das curvas obtidas com a técnica EPR-DL

### SOLUÇÃO B

**Tabela I.1** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas da amostra solubilizada e ensaiada na solução B.

Ensaio	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potencial (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r2}/i_a$ $\times 10^{-4}$
1	0,0009	-230	18,2	0,50
2	0,0015	-232	16,8	0,89*
3	0,0007	-230	18,4	0,38
4	0,0007	-232	18,1	0,39
5	0,0011	-234	16,2	0,68*
6	0,0008	-232	18,2	0,44
Média	$(0,00075)10^{-3}$ $\pm (0,96)10^{-7}$	$-232 \pm 2$	$(18,2 \pm 0,12)10^{-3}$	$(0,43)10^{-4} \pm$ $5,5)10^{-5}$

\*Excluído

**Tabela I.2** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 650°C/0,5h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potencial (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $10^{-3}$	$i_{r2}/i_a$ $\times 10^{-4}$
1	0,0078	-239	19,4	4,0*
2	0,0074	-224	19,2	4,0*
3	0,0012	-220	18,4	1,0
4	0,0012	-221	17,9	1,0
5	0,0016	-215	17,5	1,0
Média	$(0,0013)10^{-3}$ $\pm (0,23)10^{-6}$	$-224 \pm 9$	$(17,9 \pm 0,45) 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$ $\pm 0,0$

\*Excluído

**Tabela I.3** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 650°C/1h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$ir1/ia$ $\times 10^{-2}$	$ir2/ia$ $\times 10^{-2}$
1	0,176	-195	0,056	-274	18,7	0,94	0,30*
2	0,117	-191	0,036	-265	18,0	0,65	0,20
3	0,104	-190	0,037	-261	17,7	0,59	0,21
4	0,092	-190	0,033	-260	18,1	0,51	0,18
5	0,120	-190	0,038	-270	18,1	0,66	0,21
Média	$(0,108)10^{-3}$ $\pm (0,13)10^{-4}$	$-191 \pm$ 2	$(3,60) \pm$ $0,22)10^{-5}$	$-266 \pm$ 6	$(18,0 \pm$ $0,18)10^{-3}$	$(0,63)10^{-2}$ $\pm (0,68)10^{-3}$	$(2,0 \pm$ $0,14)10^{-3}$

**Tabela I.4** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 650°C/2h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$ $\times 10^{-2}$	$i_{r2}/i_a$ $\times 10^{-2}$
1	0,363	-187	0,135	-266	19,5	1,86	0,69
2	0,219	-189	0,137	-230	19,9	1,10	0,69
3	0,348	-190	0,131	-268	20,9	1,67	0,63
4	0,367	-191	0,138	-269	20,6	1,78	0,67
5	0,265	-191	0,126	-240	20,1	1,32	0,63
Média	$(0,312)10^{-3}$ $\pm (0,66)10^{-4}$	$-190 \pm 2$	$(0,133)10^{-3}$ $\pm (0,49)10^{-5}$	$-255 \pm 18$	$(20,2 \pm 0,55)10^{-3}$	$(1,55 \pm 0,30)10^{-2}$	$(0,66)10^{-2} \pm (0,30)10^{-3}$

**Tabela I.5** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 650°C/5h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	2,14	-189	0,816	-266	20,6	0,10	0,04
2	2,56	-185	0,841	-275	21,8	0,12	0,04
3	2,57	-189	0,877	-276	21,4	0,12	0,04
4	2,65	-189	0,898	-277	21,4	0,12	0,04
5	2,31	-187	0,839	-273	21,8	0,11	0,04
Média	$(2,45 \pm 0,21)10^{-3}$	$-188 \pm 2$	$(0,854)10^{-3}$ $\pm (0,38)10^{-4}$	$-273 \pm 4$	$(21,4 \pm 0,49)10^{-3}$	$0,114 \pm 0,008$	$0,04 \pm 0,00$

**Tabela I.6** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 650°C/7,5h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potencial (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$
1	1,27	-190	21,14	0,06
2	1,12	-185	21,5	0,05
3	0,98	-191	21,5	0,05
4	1,71	-190	24,0	0,07
5	0,67	-192	21,3	0,03*
6	1,40	-192	24,1	0,06
Média	$(1,30 \pm 0,28)10^{-3}$	$190 \pm 3$	$(22,4)10^{-3}$ $\pm (0,15)10^{-2}$	$0,06 \pm (0,84)10^{-2}$

\*Excluído

**Tabela I.7** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 650°C/10h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	5,73	-183	2,36	-270	25,1	0,23	0,09
2	6,20	-188	2,67	-271	24,8	0,25	0,11
3	5,89	-180	2,36	-265	24,6	0,24	0,10
4	4,99	-180	2,12	-262	25,4	0,20	0,08
5	4,97	-180	2,08	-262	25,0	0,20	0,08
6	6,51	-179	2,65	-275	27,9	0,23	0,09
Média	$(5,72 \pm 0,63)10^{-3}$	$182 \pm 3$	$(2,37 \pm 0,25)10^{-3}$	$-268 \pm 5$	$(25,5) 10^{-3} \pm (0,12) 10^{-2}$	$0,23 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$

**Tabela I.8** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 750°C/0,5h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	2,33	-173	1,41	-243	21,8	0,11	0,06
2	2,72	-176	1,64	-249	22,7	0,12	0,07
3	2,50	-174	1,58	-240	22,2	0,11	0,07
4	2,33	-175	1,47	-243	22,0	0,11	0,07
5	2,76	-172	1,73	-240	22,1	0,12	0,08
Média	$(2,53 \pm 0,21)10^{-3}$	$-174 \pm 2$	$(1,57 \pm 0,13)10^{-3}$	$-243 \pm 4$	$(22,2 \pm 0,34) 10^{-3}$	$0,114 \pm 0,005$	$0,070 \pm 0,007$

**Tabela I.9** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 750°C/1h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	7,13	-172	5,01	-243	26,2	0,27	0,19
2	8,10	-171	5,31	-248	27,1	0,30	0,20
3	7,17	-173	5,03	-242	25,9	0,28	0,19
4	7,14	-172	5,04	-240	25,2	0,28	0,20
5	7,22	-169	5,06	-241	27,2	0,27	0,19
Média	$(7,35 \pm 0,42)10^{-3}$	$-171 \pm 2$	$(5,09 \pm 0,12)10^{-3}$	$-243 \pm 3$	$(26,3 \pm 0,84) 10^{-3}$	$0,28 \pm 0,01$	$0,194 \pm 0,005$

**Tabela I.10** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 750°C/2h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	13,1	-165	8,67	-245	33,1	0,40	0,26
2	13,0	-163	8,62	-245	31,4	0,41	0,27
3	14,2	-164	9,35	-239	32,3	0,44	0,29
4	13,6	-165	9,23	-243	32,0	0,43	0,29
5	14,9	-156	9,48	-227	33,6	0,44	0,28
Média	$(13,80 \pm 0,79)10^{-3}$	$-163 \pm 4$	$(9,07 \pm 0,39)10^{-3}$	$-240 \pm 8$	$(32,5 \pm 0,88)10^{-3}$	$0,42 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$

**Tabela I.11** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 750°C/5h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	25,1	-148	18,5	-235	43,9	0,57	0,42
2	25,8	-151	18,7	-240	45,3	0,57	0,41
3	25,1	-149	18,6	-232	44,4	0,57	0,42
4	25,1	-146	18,6	-230	44,8	0,56	0,42
5	22,8	-149	18,0	-233	43,5	0,52	0,41
6	23,4	-148	18,0	-232	43,8	0,53	0,41
Média	$(24,6)10^{-3} \pm (0,12)10^{-2}$	$-149 \pm 2$	$(18,4 \pm 0,32)10^{-3}$	$-234 \pm 4$	$(44,3 \pm 0,68)10^{-3}$	$0,55 \pm 0,02$	$0,415 \pm 0,005$

**Tabela I.12** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 750°C/7,5h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	22,6	-156	16,1	-257	41,9	0,54	0,38
2	34,7	-137	24,8	-228	56,0	0,62	0,44
3	29,6	-137	21,5	-222	47,8	0,62	0,45
4	29,5	-136	21,3	-227	45,1	0,65	0,47
5	29,6	-137	22,0	-226	48,1	0,62	0,46
6	29,4	-146	21,9	-231	48,1	0,61	0,46
7	28,3	-144	21,5	-229	47,4	0,60	0,45
Média	$(29,1)10^{-3} \pm (0,35)10^{-2}$	$-142 \pm 7$	$(21,3)10^{-3} \pm (0,28)10^{-2}$	$-231 \pm 12$	$(41,6)10^{-3} \pm (0,17)10^{-1}$	$0,61 \pm 0,03$	$0,44 \pm 0,03$

**Tabela I.13** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 750°C/10h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	32,0	-119	23,1	-202	51,0	0,63	0,45
2	33,8	-135	23,8	-219	49,6	0,68	0,48
3	34,2	-138	24,1	-224	52,9	0,65	0,46
4	32,4	-122	22,9	-212	51,3	0,63	0,45
5	33,9	-138	23,3	-227	50,1	0,68	0,47
Média	$(33,3 \pm 0,99)10^{-3}$	$-130 \pm 9$	$(23,4 \pm 0,50)10^{-3}$	$-217 \pm 10$	$(51,0)10^{-3}$ $\pm (0,13)10^{-2}$	$0,65 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,01$

**Tabela I.14** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 750°C/20h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci- al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	42,6	-137	22,5	-223	55,0	0,77	0,41
2	42,8	-120	23,0	-210	54,3	0,79	0,42
3	44,7	-111	23,7	-215	59,9	0,75	0,40
4	46,2	-127	25,5	-215	61,6	0,75	0,41
5	42,8	-122	23,7	-215	56,4	0,76	0,42
Média	$(43,8)10^{-3} \pm (0,16)10^{-2}$	$-123 \pm 10$	$(23,7)10^{-3} \pm (0,11)10^{-2}$	$-216 \pm 5$	$(57,4)10^{-3} \pm (0,32)10^{-2}$	$0,76 \pm 0,01$	$0,412 \pm 0,007$

**Tabela I.15** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 750°C/30h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	47,6	-121	20,1	-216	58,7	0,81	0,34
2	50,1	-128	23,5	-215	62,5	0,80	0,38
3	50,6	-127	23,7	-216	63,0	0,80	0,38
4	51,1	-124	23,6	-216	63,9	0,80	0,37
5	48,2	-114	21,3	-211	59,9	0,80	0,36
Média	$(49,5)10^{-3} \pm (0,15)10^{-2}$	$-123 \pm 6$	$(22,4)10^{-3} \pm (0,17)10^{-2}$	$-215 \pm 2$	$(61,1)10^{-3} \pm (0,22)10^{-2}$	$0,802 \pm 0,004$	$0,37 \pm 0,01$

**Tabela I.16** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/0,5h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potencial (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r2}/i_a$
1	0,29	-232	21,1	0,01
2	0,33	-234	21,7	0,02
3	0,34	-238	21,5	0,02
4	0,33	-231	21,5	0,02
5	0,98	-234	24,1	0,04*
Média	$(0,32)10^{-3} \pm$ $(0,22)10^{-4}$	$-234 \pm 3$	$(21,5 \pm$ $0,25) 10^{-3}$	$0,02 \pm$ 0,0008

\*Excluído

**Tabela I.17** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/1h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potencial (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r2}/i_a$
1	$(2,43)10^{-3}$	-234	$(28,7)10^{-3}$	0,08
2	$(2,40)10^{-3}$	-232	$(27,3)10^{-3}$	0,09
3	$(2,53)10^{-3}$	-233	$(28,0)10^{-3}$	0,09
4	$(4,09)10^{-3}$	-233	$(31,1)10^{-3}$	0,13*
5	$(2,54)10^{-3}$	-232	$(29,5)10^{-3}$	0,09
Média	$(2,48)10^{-3} \pm$ $(0,70)10^{-4}$	$-233 \pm 1$	$(28,4) 10^{-3} \pm$ 0,0009	$0,087 \pm$ 0,002

\*Excluído

**Tabela I.8** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/2h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	3,99	-179	5,36	-234	31,4	0,13	0,17
2	3,29	-181	4,95	-233	27,6	0,12	0,18
3	3,96	-177	5,78	-231	32,2	0,12	0,18
4	3,84	-184	5,27	-230	31,1	0,12	0,17
5	3,90	-177	5,42	-233	31,1	0,13	0,17
Média	$(3,80 \pm$ $0,29)10^{-3}$	$-180 \pm$ 3	$(5,36 \pm$ $0,30)10^{-3}$	$-232 \pm$ 2	$(30,7) 10^{-3} \pm$ $(0,18) 10^{-2}$	$0,124 \pm$ 0,005	$0,174 \pm$ 0,005

**Tabela I.19** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/5h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	17,7	-170	12,3	-232	45,2	0,39	0,27
2	18,3	-178	12,2	-233	45,0	0,41	0,27
3	15,9	-174	12,0	-235	45,1	0,35	0,27
4	17,2	-174	12,4	-233	45,1	0,38	0,27
5	15,8	-167	11,8	-230	44,9	0,35	0,26
Média	$(17,0)10^{-3} \pm$ $(0,11)10^{-2}$	$-173 \pm$ 4	$(12,1 \pm$ $0,24)10^{-3}$	$-233 \pm$ 2	$(45,1 \pm$ $0,11) 10^{-3}$	$0,38 \pm$ 0,02	$0,268 \pm$ 0,004

**Tabela I.20** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/7,5h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	20,7	-170	12,7	-232	46,4	0,45	0,27
2	18,9	-170	12,2	-230	46,2	0,41	0,26
3	20,2	-179	12,6	-228	47,7	0,42	0,26
4	22,3	-168	13,0	-230	46,7	0,48	0,28
5	20,3	-168	12,7	-227	47,2	0,43	0,27
6	19,9	-170	12,6	-229	47,3	0,42	0,27
Média	$(20,4)10^{-3} \pm$ $(0,11)10^{-2}$	$-171 \pm$ 4	$(12,6 \pm$ $0,24)10^{-3}$	$-229 \pm 2$	$(46,9 \pm$ $0,58) 10^{-3}$	$0,44 \pm$ 0,02	$0,268 \pm$ 0,007

**Tabela I.21** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/10h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	18,6	-168	10,3	-229	42,1	0,44	0,24
2	18,4	-167	10,0	-232	42,2	0,44	0,24
3	16,5	-168	10,4	-225	43,3	0,38	0,24
4	19,7	-177	11,0	-235	42,0	0,47	0,26
5	19,4	-170	10,7	-230	42,0	0,46	0,25
6	18,2	-170	10,5	-227	41,9	0,43	0,25
Média	$(18,5)10^{-3} \pm$ $(0,11)10^{-2}$	$-170 \pm$ 4	$(10,5 \pm$ $0,34)10^{-3}$	$-230 \pm$ 4	$(42,3 \pm$ $0,52) 10^{-3}$	$0,44 \pm$ 0,03	$0,247 \pm$ 0,007



**Tabela I.22** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/20h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	22,0	-170	10,2	-227	40,4	0,54	0,25
2	21,5	-169	9,1	-230	40,5	0,53	0,22
3	24,5	-166	9,8	-232	44,1	0,56	0,22
4	21,2	-171	9,8	-230	41,6	0,51	0,24
5	23,7	-166	9,2	-232	41,1	0,58	0,22
6	20,0	-167	9,0	-228	41,3	0,48	0,22
Média	$(22,2)10^{-3} \pm$ $(0,17)10^{-2}$	$-168 \pm$ 2	$(9,5 \pm$ $0,48)10^{-3}$	$-230 \pm$ 2	$(41,5) 10^{-3} \pm$ $(0,14) 10^{-2}$	$0,53 \pm$ 0,03	$0,23 \pm$ 0,01

**Tabela I.23** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/30h e ensaiadas na solução B.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3}$	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	27,4	-163	8,8	-235	46,7	0,59	0,18
2	24,5	-167	8,6	-235	45,4	0,54	0,19
3	24,9	-174	9,5	-236	47,4	0,53	0,20
4	24,3	-174	9,5	-237	47,6	0,51	0,20
5	22,2	-165	8,7	-231	44,2	0,50	0,20
Média	$(24,7)10^{-3} \pm$ $(0,19)10^{-2}$	$-169 \pm$ 5	$(9,0 \pm$ $0,44)10^{-3}$	$-235 \pm$ 2	$(46,3)10^{-3} \pm$ $(0,14) 10^{-2}$	$0,53 \pm$ 0,03	$0,194 \pm$ 0,008

### Solução C

**Tabela I.24** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras solubilizadas e ensaiadas na solução C.

Ensaio	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potencial (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{r2}/i_a$
1	0,0001	-271	0,0251	0,004
2**	-	-	-	-
3	0,0004	-230	0,0490	0,008
4**	-	-	-	-
5	0,00001	-248	0,0347	0,0003
Média	$0,0002 \pm$ 0,00002	$-250 \pm 21$	$0,04 \pm 0,01$	$0,004 \pm$ 0,0004

\*\*As curvas não exibiram picos de reativação.

**Tabela I.25** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/1h e ensaiadas na solução C.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	0,0004	-153	0,0039	-215	0,005	0,08	0,78
2	0,0019	-137	0,0105	-207	0,056	0,03	0,19
3	0,0025	-144	0,0118	-211	0,058	0,04	0,20
4	0,0003*	-205*	0,0039*	-273*	0,054*	0,006*	0,07*
Média	0,0022 ±0,0004	141 ± 5	0,0112 ±0,0009	-209 ± 3	0,057 ±0,001	0,035 ± 0,007	0,195 ± 0,007

\*Excluído

**Tabela I.26** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/2h e ensaiadas na solução C.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	0,0035	-143	0,0156	-205	0,0622	0,06	0,25
2	0,0042	-140	0,0165	-206	0,0638	0,06	0,26
3	0,0064	-140	0,0203	-207	0,0658	0,09	0,31
4	0,0092	-190	0,0232	-257	0,0701	0,13	0,33
Média	0,006 ±0,003	-153 ± 25	0,018 ±0,003	-219 ± 26	0,066 ±0,003	0,09 ±0,03	0,29 ± 0,04

**Tabela I.27** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/5h e ensaiadas na solução C.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	0,0069	-143	0,0168	-206	0,0832	0,08	0,20
2	0,0099	-142	0,0185	-190	0,0700	0,14	0,26
3	0,0027	-148	0,0119	-208	0,0695	0,04*	0,17*
4	0,0051	-142	0,0166	-201	0,0686	0,07	0,24
5	0,0023	-205	0,0078	-267	0,0560	0,04*	0,14*
6	0,0060	-195	0,0123	-258	0,0596	0,10	0,21
Média	0,0069 ± 0,002	-156 ± 26	0,016 ±0,003	-214 ± 30	0,070 ±0,009	0,10 ± 0,03	0,23 ± 0,03

\*Excluído

**Tabela I.28** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/10h e ensaiadas na solução C.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	0,0123	-199	0,0146	-253	0,0855	0,14	0,17
2	0,0120	-200	0,0140	-253	0,0860	0,14	0,16
3	0,0141	-194	0,0155	-245	0,0777	0,18	0,20
4	0,0135	-196	0,0152	-252	0,0822	0,16	0,18
Média	0,0130 ± 0,0009	-197 ± 3	0,0148 ± 0,0007	-251 ± 4	0,083 ± 0,004	0,16 ± 0,02	0,18 ± 0,02

**Tabela I.29** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/20h e ensaiadas na solução C.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	0,0124	-203	0,0114	-258	0,0794	0,16	0,14
2	0,0092	-200	0,0094	-260	0,0807	0,11	0,12
3	0,0053	-205	0,0076	-264	0,0718	0,07	0,11*
4	0,0053	-204	0,0076	-263	0,0793	0,07	0,10*
5	0,0135	-195	0,0115	-251	0,0791	0,17	0,14
Média	0,012 ± 0,002	-199 ± 4	0,011 ±0,001	-256 ± 5	0,080 ±0,001	0,15 ±0,03	0,13 ± 0,02

\*Excluído

**Tabela I.30** - Densidades de correntes de reativação e de ativação extraídas das curvas obtidas de amostras tratadas a 850°C/30h e ensaiadas na solução C.

Ensaio	$i_{r1}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_{r2}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Potenci -al (mV)	$i_a$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{r1}/i_a$	$i_{r2}/i_a$
1	0,0212	-203	0,0111	-258	0,0930	0,23	0,12
2	0,0155	-200	0,0096	-257	0,0902	0,17	0,11
3	0,0788	-195	0,0069	-253	0,0826	0,95	0,08*
4	0,0125	-204	0,0093	-257	0,0937	0,13	0,10
5	0,0374	-147	0,0099	-274	0,0968	0,38	0,10*
Média	0,016 ±0,004	-202 ± 2	0,010 ±0,009	257 ± 1	0,092 ±0,002	0,18 ± 0,05	0,11 ±0,01

\*Excluído

## ANEXO II

Composição química das fases de amostras tratadas a 750°C e 850°C após ensaio EPR - DL na solução B

*Tabela II.1 - Composição química das fases observadas na Figura 3.48, da amostra tratada a 750°C por 1 h, após ensaio EPR-DL em solução B.*

Fase	Elemento (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
$\alpha$	63,53	24,94	3,87	5,72	0,16	1,77
$\gamma$	66,73	21,98	6,87	2,85	0,17	1,40
$\chi$	56,59	26,75	2,84	11,81	0,23	1,77

*Tabela II.2 - Composição química das fases observadas na Figura 3.49, da amostra tratada a 750°C por 10 h, após ensaio EPR-DL na solução B.*

Fase	Elemento (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
$\gamma$	66,73	21,67	6,86	2,57	0,25	1,91
$\sigma$	57,64	32,52	1,98	6,41	0,21	1,25

*Tabela II.3 - Composição química das fases observadas na Figura 3.50, da amostra tratada a 850°C por 1 h, após ensaio EPR-DL na solução B.*

Fase	Elementos (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
$\alpha$	65,80	26,13	2,73	3,22	0,36	1,77
$\gamma$	66,50	21,54	6,96	2,88	0,13	1,98
$\sigma$	57,10	29,58	3,25	8,08	0,44	1,55
$\chi$	53,52	26,03	2,56	15,92	0,44	1,53

**Tabela II.4** - Composição química das fases observadas na Figura 3.51, da amostra tratada a 850 °C por 1 h, após ensaio EPR-DL na solução B.

Fase	Elemento (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
$\alpha$	64,10	26,74	3,14	4,06	0,24	1,71
$\gamma$	66,75	21,91	6,56	2,65	0,23	1,90

**Tabela II.5** - Composição química das fases observadas na Figura 3.52, da amostra tratada a 850 °C por 5 h, após ensaio EPR-DL na solução B.

Fase	Elemento (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
$\alpha$	63,33	27,42	3,27	4,44	0,20	1,34
$\gamma$	66,45	21,77	6,69	2,74	0,18	2,18
$\sigma$	59,13	28,52	3,43	7,10	0,38	1,44

**Tabela II.6** - Composição química das fases observadas na Figura 3.53, da amostra tratada a 850 °C por 10 h, após ensaio EPR-DL na solução B.

Fase	Elemento (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
( $\gamma$ )	66,89	21,75	6,60	2,59	0,19	1,97
( $\sigma$ )	58,43	30,53	2,36	6,86	0,40	1,42

**Tabela II.7** - Composição química das fases observadas na Figura 3.YY, da amostra tratada a 850°C por 20 h, após ensaio EPR-DL na solução B.

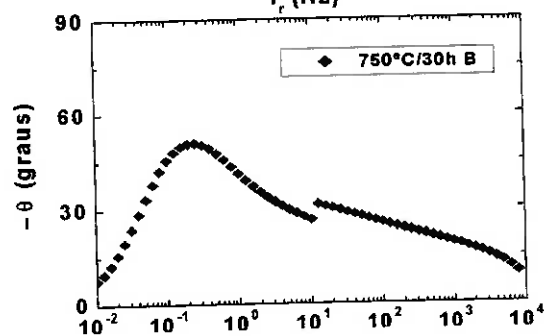
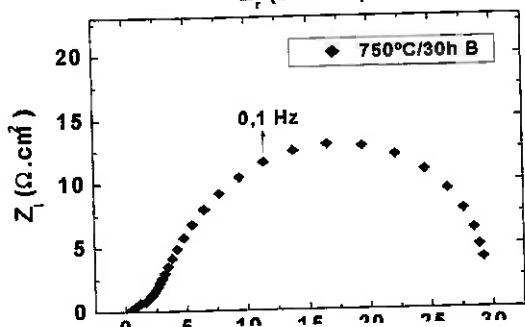
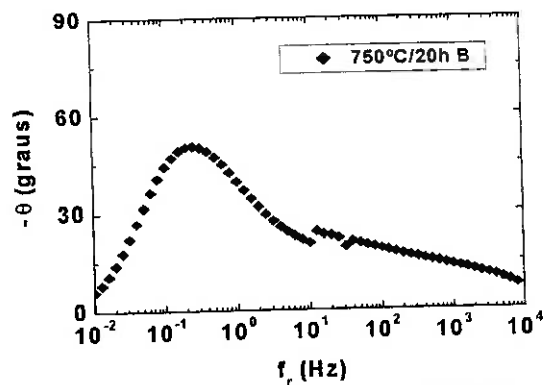
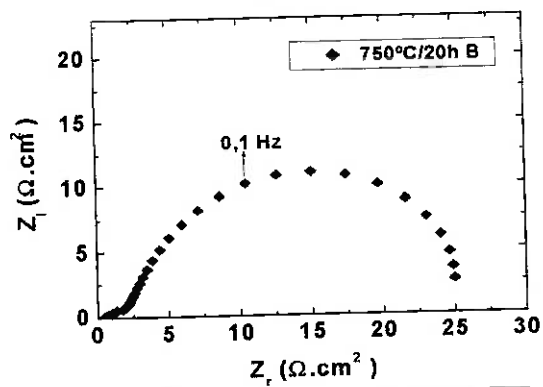
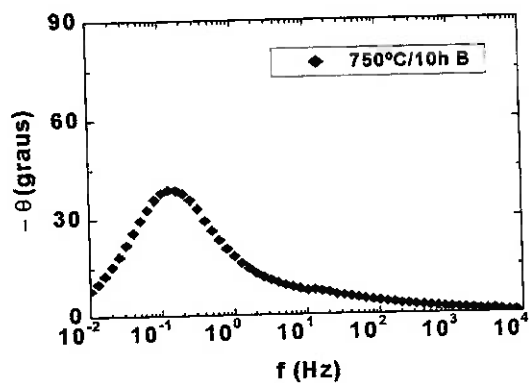
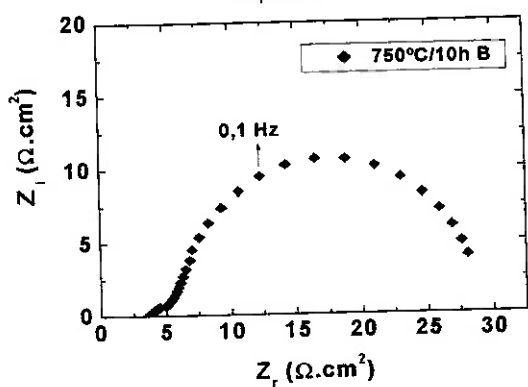
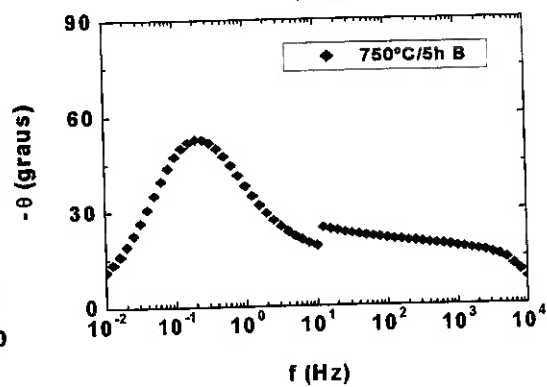
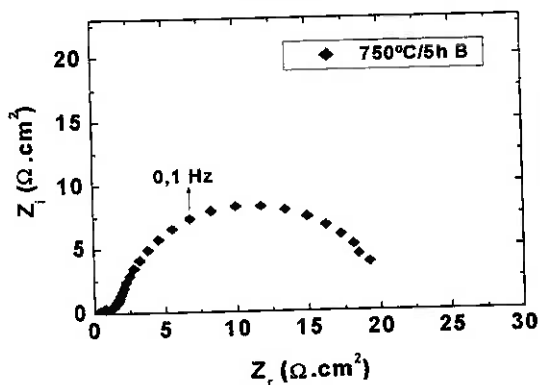
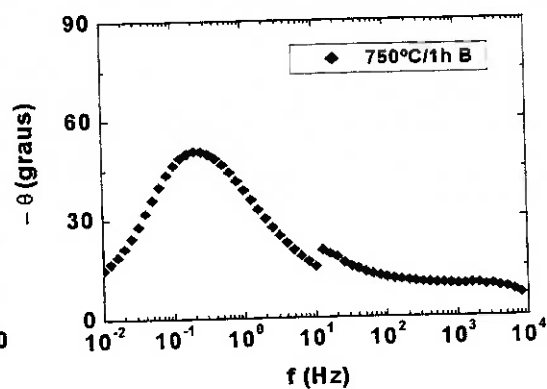
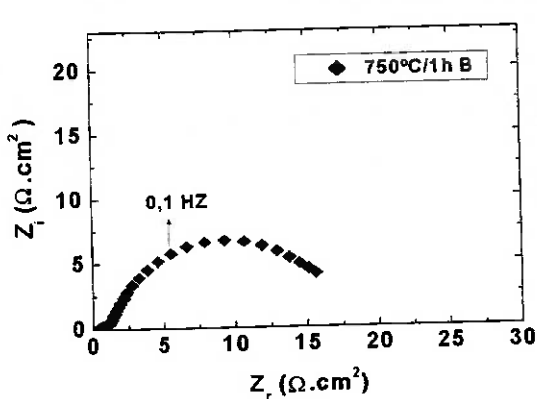
Fase	Elemento (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
$\alpha$	63,22	27,01	3,47	4,77	0,38	1,16
$\gamma$	66,91	21,33	7,35	2,37	0,23	1,81
$\sigma$	57,11	30,55	2,48	8,02	0,30	1,54

**Tabela II.8** - Composição química das fases observadas na Figura 3.ZZ, da amostra tratada a 850°C por 30 h, após ensaio EPR-DL em solução B.

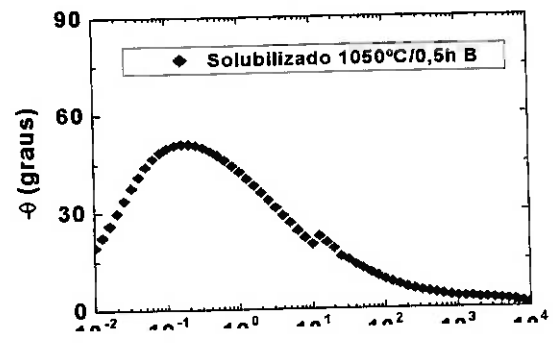
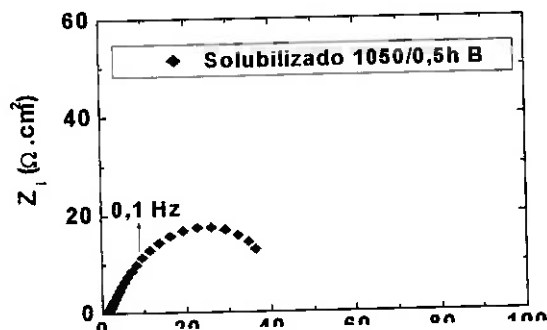
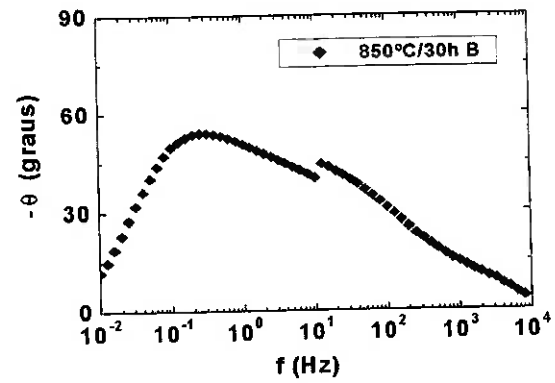
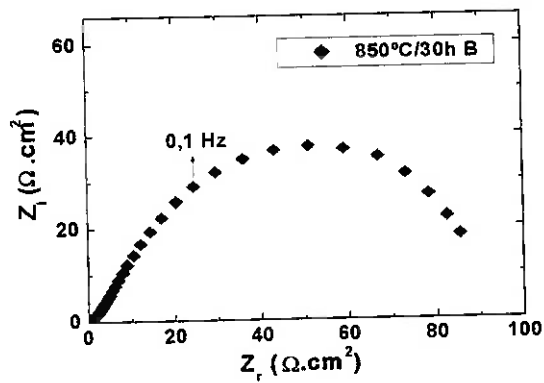
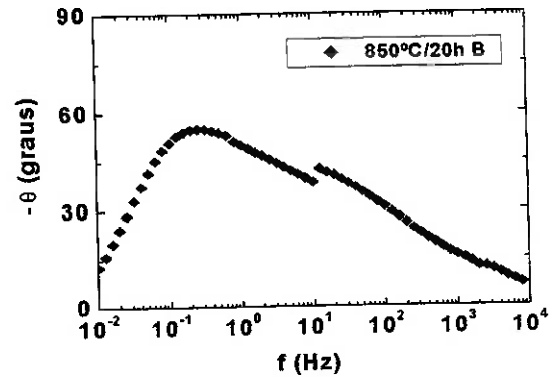
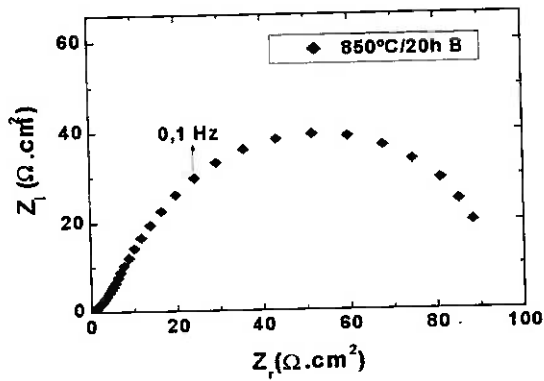
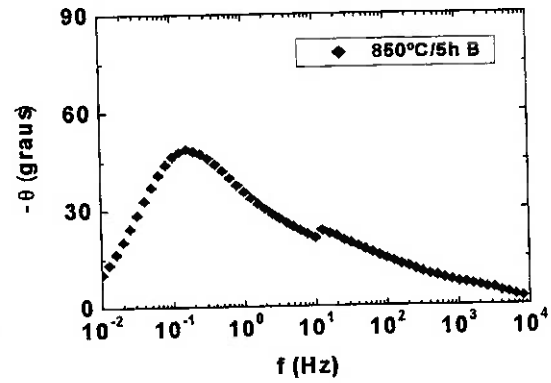
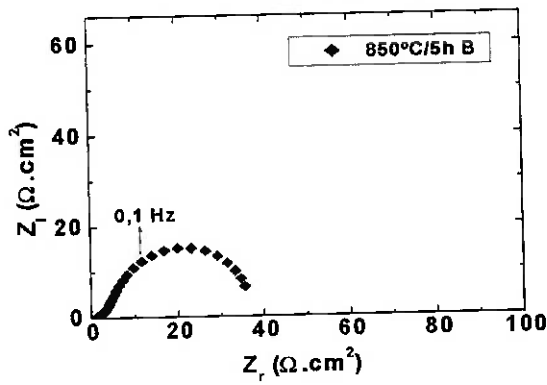
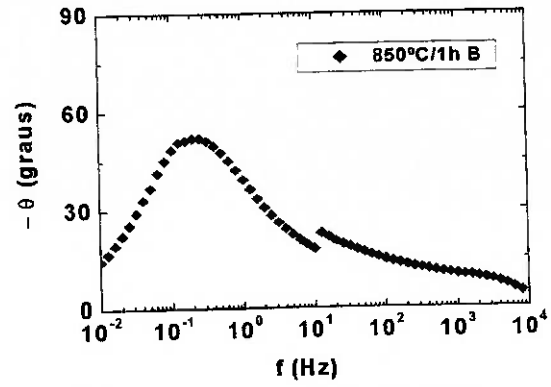
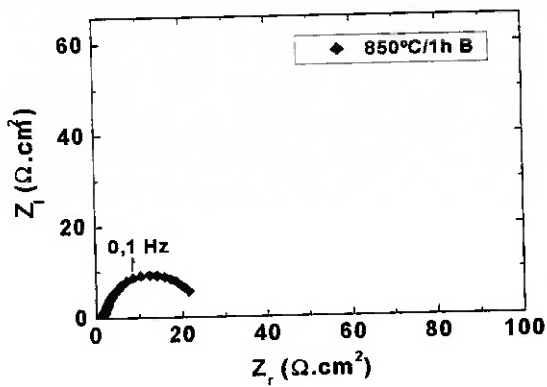
Fase	Elemento (% em peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
$\alpha$	62,72	26,70	3,65	4,94	0,25	1,73
$\gamma$	66,47	21,65	6,92	2,90	0,30	1,76
$\sigma$	57,01	31,09	3,05	7,62	0,30	0,94

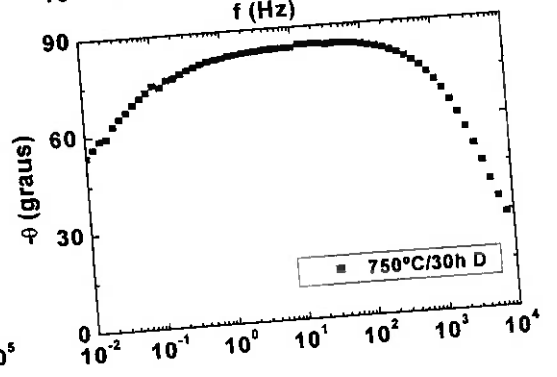
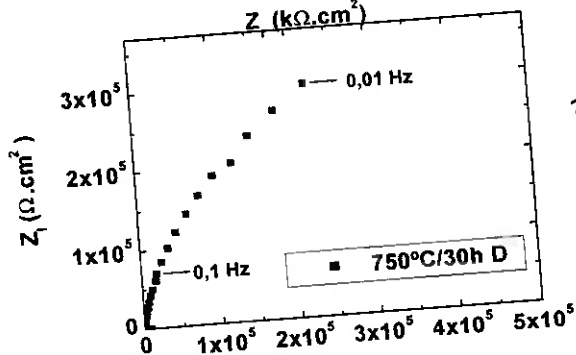
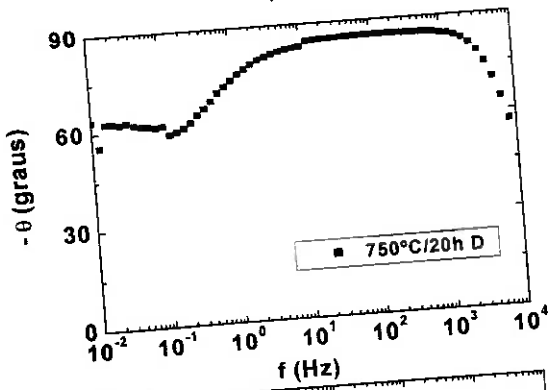
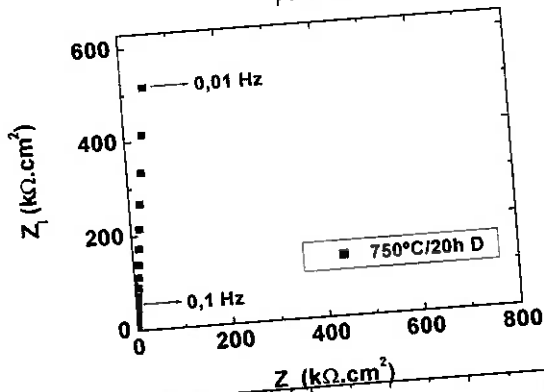
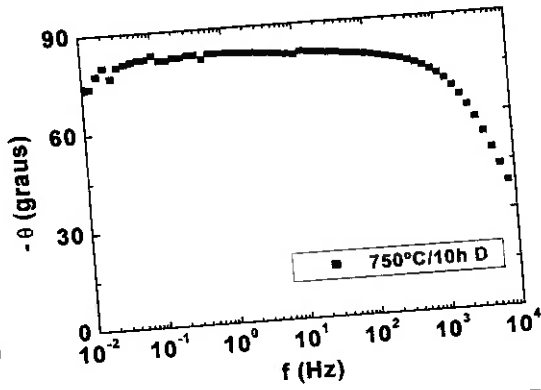
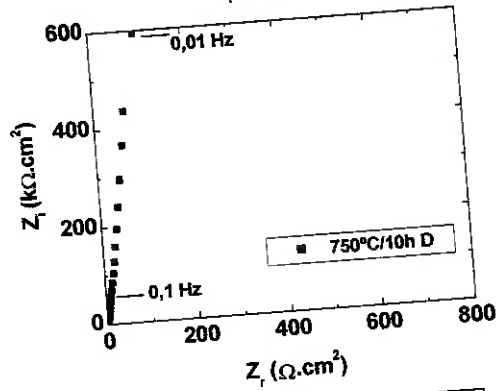
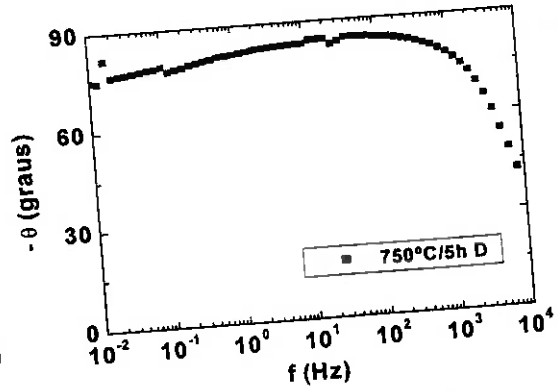
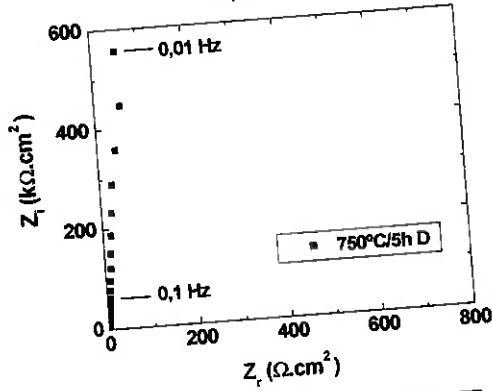
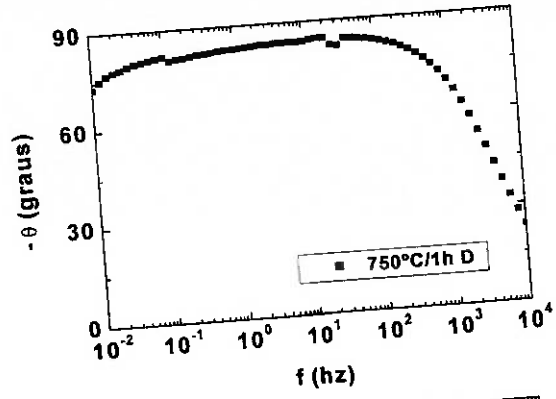
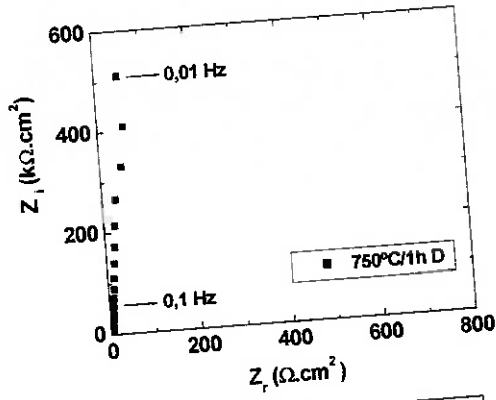
### **ANEXO III**

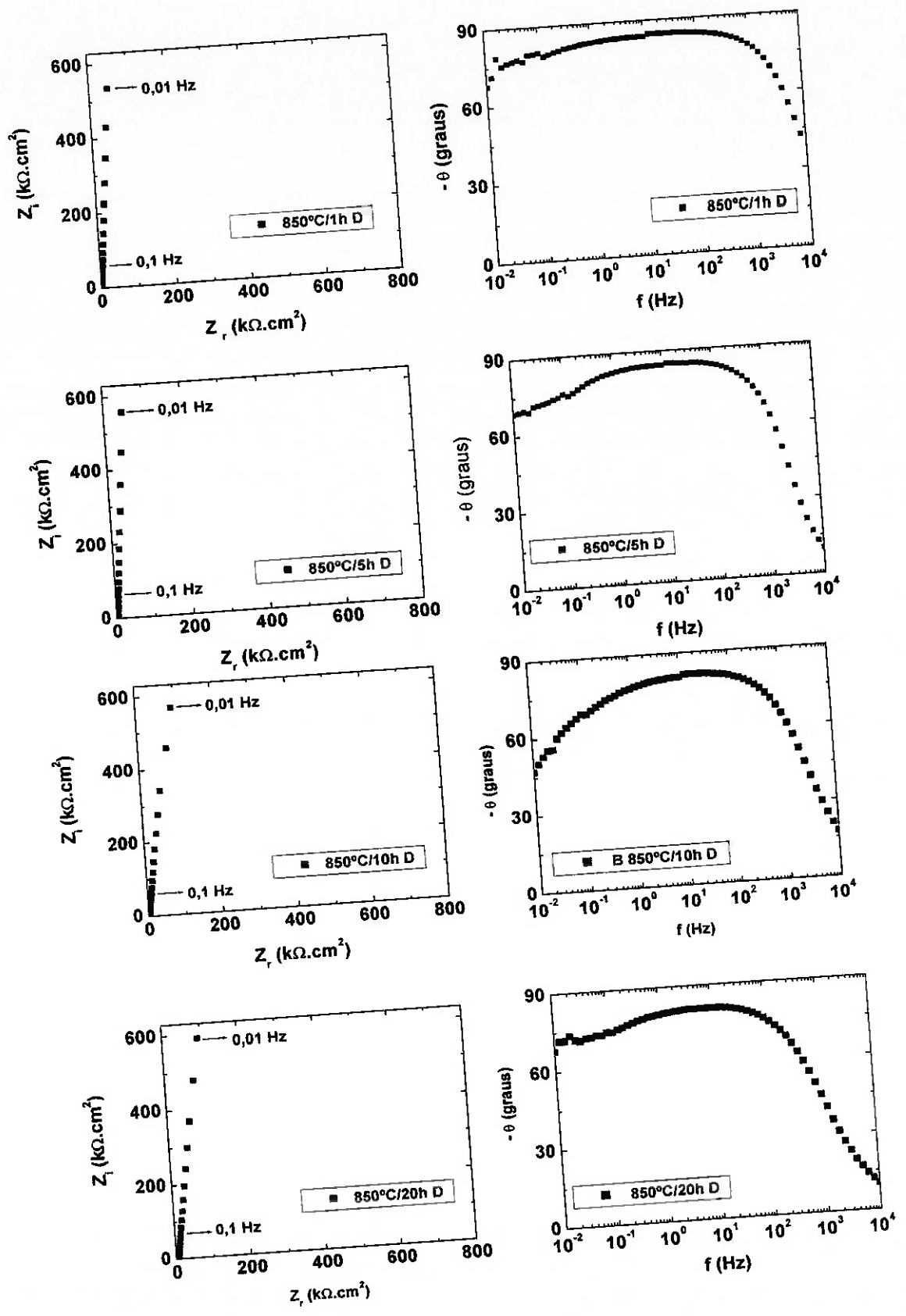
*Diagramas de Nyquist e de Bode de ângulo  
de Fase levantados nas soluções B e D*

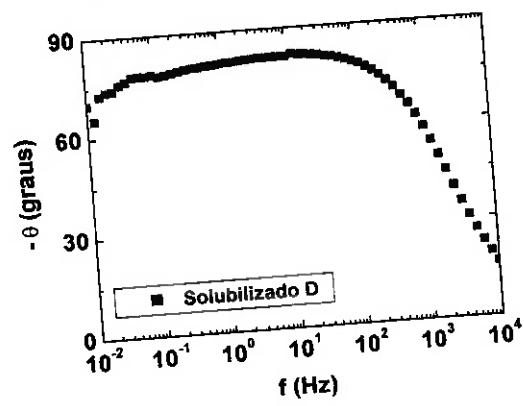
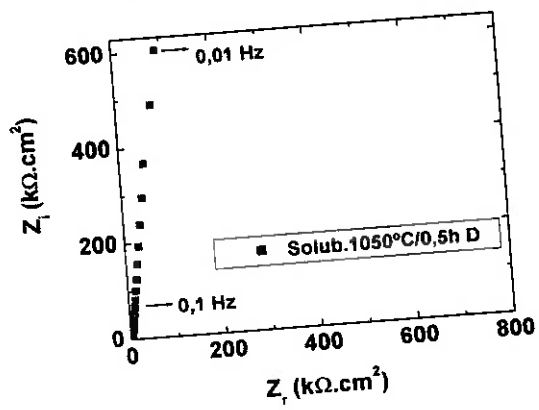
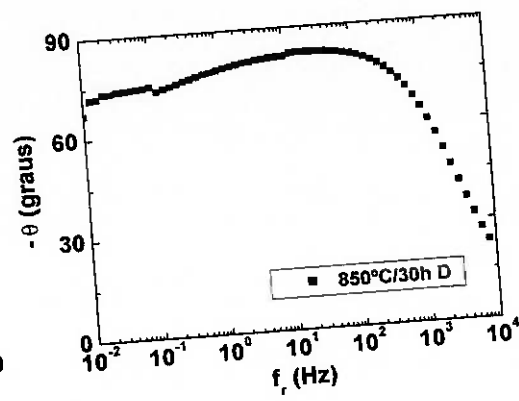
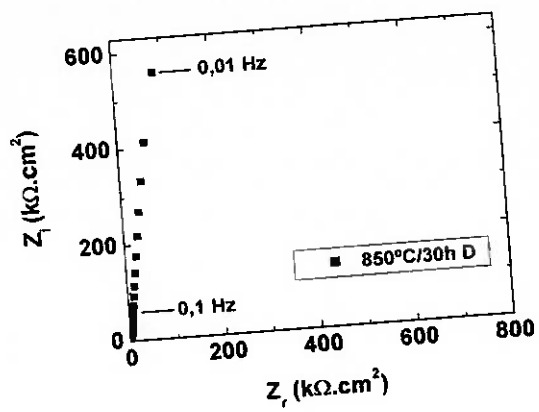












## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura dúplex. Anais. 47º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, ago. 1992, p. 551-563.
2. ASTM A 262 - Detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels. ASTM, p. 1-27, 1995.
3. ASTM G -108 Electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI type 304 and 304L stainless steels, p. 473-481, 1995.
4. SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York, John Wiley & Sons Inc. 1969. cap. 2, p. 47-53.
5. HERBSLEB, G.; SCHWAAB, P. Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids. In: LULA, R. A. ed. **DUPLEX STAINLESS STEEL-CONFERENCE** Proceedings. Metals Park, ASM, 1983. v. 1, p.15-40.
6. SOLOMON, H. D. ; DEVINE, Jr. T. M. Duplex stainless steels - a tale of two phases. In: LULA, R. A. ed. **DUPLEX STAINLESS STEEL-CONFERENCE** Proceedings. Metals Park, ASM, 1983. v. 2, p.693-756.
7. HU, Z. W. et al. Hrem study on precipitated phases in the ferrite of aged wrought c-type duplex stainless steel. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 24, n. 7, p. 1257-1259, 1990.
8. REDJAIMIA, A et al. Identification and characterization of a novel intermetallic compound in a Fe-22%Cr-5%Ni-3%Mo-0,3%C duplex stainless steel. **Philosophical Magazine, A** v.67, n. 5, p.1277-1286, 1993.
9. KUZUCU, V. et al. Investigation of the microstructure of iron based wrought Cr-Ni-Mo duplex alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 69, n. 9, p. 247-256, 1997.
10. KWANG, M. L.; CHO, H. S.; CHOI, D. C. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of  $\delta/\gamma$  interface boundary and growth of austenite. **Journal of alloys and compounds**, v. 285, p.156-161, 1999.
- 11 CHAVES, R.; WOLYNEC, S. Investigação de selective corrosion in duplex stainless steel UNS S31803 using the electrochemical potentiokinetic reactivation method-preliminary results. Anais. **NACE-BRAZIL CORROSION'99**. Polytechnic School of São Paulo University. 1999. São Paulo, Brasil. p. 57-68.

12. ALONSO-F.N.; HAKIM, A.; WOLYNEC, S. Comparison between potentiodynamic and potentiostatic tests for pitting potential measurement of duplex stainless steels. *Corrosion*, v. 55, n. 5, p. 443-448, 1999.
13. MANNING, P. E.; LYMAN, C. E.; DUQUETTE, D. J. A stem examination of the localized corrosion behavior of a duplex stainless steel. *Corrosion*, v. 36, n. 5, p. 246-250, 1980.
14. HIDEAKI, M. et al. 25% Cr containing duplex phase stainless steel for hot sea water application. In: LULA, R. A. ed. **DUPLEX STAINLESS STEEL-CONFERENCE**. Proceedings. Metals Park, ASM, 1983. v.1, p. 95-112.
15. BERNHARDSSON, S. The corrosion resistance of duplex stainless steels. In: CHARLES, J.; BERNHARDSSON, S. ed. **DUPLEX STAINLESS'91 CONFERENCE**, Proceedings, v. 1, BEAUNE BOURGOGNE, France, 28-30, Oct. 1991, p. 185-210.
16. LU, C. X.; LI, S-Z.; JIANG, X-X.; ZHANG, T.-C. Effect of  $\gamma$  phase on corrosive wear of duplex stainless steel in sulfuric acid solution. *Corrosion*, v. 51, n.6, p. 456-462, 1995.
17. POTGIETER, J.H.; BROOKES, H.C. Corrosion behavior of a high-chromium duplex stainless steel with minor additions of ruthenium in sulfuric acid. *Corrosion*, v. 51, n. 4, p. 312-320, 1995
18. SYMNIOTIS, E. Dissolution mechanism of duplex stainless steels in the active-passive transition range and the role of microstructure. *Corrosion*, v. 51, n. 8, p. 571-580, 1995.
19. TSAI, S. T.; YEN, K.P.; SHIH, H. C. The embrittlement of duplex stainless steel in sulfide -containing 3,5 wt% NaCl solution. *Corrosion Science*, v. 40, n. 2/3, p. 281-295, 1998.
20. FRANCIS, R.; BYRNE, G.; WARBURTON, G. R. Effects of cathodic protection on duplex stainless steels in seawater. *Corrosion*, v. 53, n. 3, p. 234-240, 1997.
21. HASHEM, Al. A. et al. Cavitation corrosion of duplex stainless steel in seawater. *Corrosion*, v. 53, n. 2, p. 103-113, 1997.
22. EL-YAZGI, A. A.; HARDIE, D. Stress corrosion of duplex and super duplex stainless steels in sour environments. *Corrosion Science*, v. 40, n. 6, p. 909- 930, 1998.
23. MESIAS-GARFIAS, I. F.; SYKES, J. M. Metastable pitting in 25Cr duplex stainless steel. *Corrosion Science*, v. 41, n. 5, p.959-987, 1999.

24. SYMNIOTIS, E. Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels. **Corrosion**, v. 46, n. 1, p.2-12, 1990.
25. TSAI, W.T.;CHOU, S.L. Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution, **Corrosion Science**, v. 42, p. 1741-1762, 2000.
26. PERREN, R. A et al. Corrosion resistance of duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. influence of precipitates. **Corrosion Science**, v. 43 n. 5, p. 727- 745, 2001.
27. CHEON, J. S.; KIM, S. I. Evaluation of thermal aging embrittlement in CF8 duplex stainless steel by small punch test. **Journal of Nuclear Materials**, v. 278, p. 96-103, 2000.
28. SYMMNIOTIS-BARRDAHL, E. Selective corrosion of duplex stainless steels. In: Stainless Steels'87 Conference Proceedings. **The Institute of Metals**, p. 176-185, 1988.
29. YI, Y. S. ; SHOJI, T. Quantitative evaluation of material degradation of thermally aged duplex stainless steels using chemical immersion test. **Journal of Nuclear Materials**, v. 240, p. 62-69, 1996.
30. WEISS, B.; STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 4, p. 851-866, 1972.
31. TRUMAN, J. E.; PIRT, K.R. Properties of a duplex (austenitic-ferritic) stainless steel and effects of thermal history. In: LULA, R.A. ed. **DUPLEX STAINLESS STEEL-CONFERENCE**. Proceedings. Metals Park, ASM, 1983. v.1, p. 113-142.
32. NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 685-698, 1992.
33. JIANCHUN, L.; WU, T.; RIQUIER, Y.  $\sigma$  phase precipitation and its effect on the mechanical properties of a super duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**, v. A 174, p. 149-156, 1994.
34. BAESLACK, W. A.; DUQUETTE, D. J.; SAVAGE, W. F. The effect of ferrite content on stress corrosion cracking in duplex stainless steel weld metals at room temperature. **Corrosion**, v. 35, n. 2, p. 45-54, 1979.

35. NELSON, D.E.; T.N.; BAESLACK, W. A.III. Characterization of weld structure in a duplex stainless steel using color metallography. **Materials Characterization**, v. 39, p. 467-477, 1997.
36. HERTZMAN, S. et al. Microstructure-properties relations of Mo and W-alloyed super duplex stainless steel weld metals. **Materials Science and Technology**, v. 13, n. 7, p. 604- 613, 1997.
37. EGAN, F. Service experience of super duplex stainless steel in seawater. **Stainless Steel World**, v. 9, n. 10, p. 61-63,65, Dec. 1997.
38. GUNN, R. N. Effect of thermal cycles on the properties of 25%Cr duplex stainless steel plates-preliminary studies. **TWI Journal**, v.7, n.1, p.5-45,1998.
39. YUTAKA, S.; KOKAWA, H. Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 6, p. 659-663,1999
40. LULA, R. **Stainless Steel** cap.4, p.75-76, 1 ed. New York, ASM, Ohio, 1986.
41. BARBOSA, A. C. et al. Formação da fase sigma em aço inoxidável austenítico ferrítico. **XXXI Congresso Anual da ABM**, jul. 1976, Anais p. 669-673, Ouro Preto, Belo Horizonte.
42. OBATA, E.; ITO, K.; IIKUBO, T. **Electric Furnace Steel**, v. 49, p. 242, 1978
43. MAEHARA, Y. et al. Precipitation of  $\sigma$  phase in a 25Cr-7Ni-3Mo duplex phase stainless steel, **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 23, n. 3, p. 240-246, 1983.
44. BRANDY, S. D.; PADILHA, A F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. **II Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável-INOX'90**. ABM, São Paulo, S.P. Brasil, Anais, p. 135-152, 1990.
45. AHN, y. S; KANG, j. P. Effect of aging treatments on microstructure and impact properties tungsten substituted 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 16, n. 4, p. 382-388, 2000.
46. BEETGE, F.E. ; ROBINSON, F.P.A. Formation of sigma phase in 26Cr : 6Ni stainless steel. **Metals and Materials**, p. 408-413, 1973.
47. **METALS Handbook. Metallography and Microstructures**, 9<sup>a</sup> ed. v.9, p. 284-286.



48. GOLDSCHMIDT, H. Interstitial alloys, Plenum Press, New York, 1967.  
Obra citada na referência 30.
49. KASPER, J.S. The ordering of atoms in the chi-phase of the iron-chromium-molybdenum system, *Acta Metalúrgica*, v. 2, n. 5, p. 456-61, 1954
50. KAUTZ, H.R.;GERLACH, H. *Arch. Eisenhüttenw*, 1968, v. 2, p. 151.
51. ANDREWS, K.W. *Nature*, v. 164, p.1015,1949.
52. JACKSON, E. M. et al. Distinguishing between chi and sigma phase in duplex stainless steels using potentiostatic etching. **Materials Characterization**. n. 3. p. 198-190, 1993.
53. SOLOMON, H. D. ; DEVINE, T. M. Influence of microstructure on the mechanical properties and localized corrosion of a duplex stainless steel: Micon 78: Optimization of Processing, Properties, and Service performance through microstructural control, **ASTM STP 672**, Halle Abrams, G. N. Maniar, D. A Nail, and H.D. Solomon, Ed. American Society for Testing and Materials, 1979, p. 430- 461.
54. LOPEZ, N.; et al. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering**, A 229, p. 123-128, 1997.
55. CHARLES, J. Super duplex stainless steels:structure and properties. In: CHARLES, J.; BERNHARDSSON, S. ed. **DUPLEX STAINLESS'91 CONFERENCE**, Proceedings, v. 1, BEAUNE BOURGOGNE, France, 28- 30, Oct. 1991, p. 151-167
56. MAEHARA, Y. et al. Effect of alloying elements on  $\sigma$  phase precipitation in  $\delta$ - $\gamma$  duplex phase stainless steels. **Metal Science**, v. 17, n. 11, p. 541-547, 1983.
57. DeBOLD, T. A. Duplex stainless steel-microstructure and properties. **JOM**, n. 3, p. 12-15, 1989.
58. KOBAYASHI, D. Y. *Efeito da fase sigma na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex*. São Paulo, 1995, 189p. **Tese (Doutorado)** - Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
59. WEBER, L.; UGGOWITZER, P. J. Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content. **Materials Science and Engineering**, v. 242A, p. 222-229, 1998.

60. SANG-BEOM, K.; KYUNG-WOOK, P.; YOUNG-GIL, K. Effect of Mo substitution by W on high temperature embrittlement characteristics in duplex stainless steels. **Materials Science Engineering**, A 247, p. 67-74, 1998.
61. KURODA, T. et al. Precipitation behavior of sigma phase in duplex stainless steels and weld metals, **International Institute of welding Doc. IX- 1933-99**, p.1-8, 1999.
62. HUHTALA, T.; NILSSON, J-O; JONSSON, P. Influence of W and Cu on structural stability in super duplex weld metals. **Duplex Stainless Steels Conference TWI**. paper 43, Nov 1994, 13-16.
63. ADHE, K. N. et al. Influence of sigma-phase formation on the localized corrosion behavior of a duplex stainless steel. **J. Materials Engineering and Performance**, v. 5, n. 4, p. 500-506, 1996.
64. WILMS, M. E. et al. The effect of sigma-phase precipitation at 800 °C on the corrosion resistance in sea-water of a high alloyed duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v. 36. n. 5. p. 871-881, 1994.
65. KOBAYASH, D. Y.; WOLYNEC, S. Influence of sigma on pitting corrosion resistance of duplex stainless steels. In: **BRAZILIAN CORROSION CONGRESS, 18 & International MEETING ON CORROSION SCIENCE AND CONTROL TECHNOLOGIES-IMCORR 95**, Rio de Janeiro, RJ, Brazil Nov. 1995. Proceedings. Rio de Janeiro, ABRACO, 1998. v. 1, p. 265-275.
66. FRANCIS, R. Discussion on influence of sigma phase on general and pitting corrosion resistance of SAF2205 duplex stainless steel. **British Corrosion journal** v.27, n. 4, p. 319-320, 1992.
67. POTIGIETER, J.H. Influence of sigma phase on general and pitting corrosion resistance of SAF2205 duplex stainless steel. **British Corrosion Journal**, v.27, n. 3, p 219-232, 1992.
68. OTERO, E. et al. Effect of secondary phases on the pitting corrosion resistance of a 25Cr-7Ni duplex stainless steel in chloride environments. **8<sup>th</sup> Conference International metallurgy and Materials Congress I**. Istanbul, Turkey, 6-9 Jun.
69. NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF2507 **Materials Science Technology**, v. 9, n. 7, p. 545-554, 1993.

70. FOSCA, C. et al. Influencia de fases secundarias sobre la resistencia a la corrosión por picaduras de un acero inoxidable dúplex. In: **NACE Latin American Region Corrosion Congress, 2.**, Rio de Janeiro, RJ, 9-13 sep. 1996. *CD-ROM Proceedings*. Rio de Janeiro, Goal Promoções e Feiras, 1996. 7 p.
71. ELSHAWESH, F.; ELAHRESH, N.; ELHOUD, A. Effect of sigma phase on the pitting corrosion of 22/5 duplex stainless steel. In: **Duplex Stainless Steel Conference, 5.**, Maatrisht, Holanda, 21-23. Oct. 1997. *Proceedings*. p. 657- 660.
72. RAVINDRANATH, K.; MALHOTRA, S.N. Influence of aging on intergranular corrosion of a 25% chromium-5%nickel duplex stainless steel. **Corrosion**, v. 50, n. 4, p. 318-328, Apr. 1994.
73. SOLOMON, H. D.; KOCH, H. D. High temperature precipitation of alpha' in a multicomponent duplex stainless steel. **Scripta Metall. Mater.** v. 13, n. 10, p. 971-74, 1979.
74. DEVINE, T. M. **J. Electrochemical Soc.** v. 126, p. 374-385, 1979.
75. STEIGERWALD, R. F. The effects of metallic second phases in stainless steels. **Corrosion**, v. 33, n. 9, p. 338-343, 1997.
76. RAVINDRANATH, K.; MALHOTRA, S.N. Influence of aging on intergranular corrosion of 22 chromium - 5 nickel duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 37, n. 1, p. 121-132, Jan. 1995.
77. KURODA, T.; MATSUDA, F. Role of secondary austenite on corrosion and stress corrosion cracking of sensitized duplex stainless steel weldments. **Trans. JWRI**, v. 23, n. 2, p. 205-211, 1994.
78. JAN-OLOF, N. The physical metallurgy of duplex stainlesssteel. **Duplex Stainless Steels 97- 5<sup>th</sup> world Conference**. Book 2. The Netherlands- Maadtrisht, 21-23. Oct. 1997, p. 73-82.
79. CIHAL, V.; DESESTRET, A . Tests d' etude et d' evaluation de lá sensibilité des aciers inoxydables a la corrosion intergranulaire. **Communication au 5 ieme Congress Europeanne de la Corrosion**, Organisé par la Federation Europeanne 9 de la Corrosion, Paris, Sept. 24-28, 1973.
80. NOVAK, P. Testing the susceptibility of stainless steel to intergranular corrosion by a reactivation method. **Corrosion**, v.31, n. 10, p. 344-347,1975.

81. CIHAL, V A potentiokinetic reactivation method for predicting the i.c.c. and i.g.s.c.c. sensitivity of stainless steels and alloys. **Corrosion Science**, v.20, p.737-744, 1980
82. AKASHI, M.; UMEMURA, F. Evaluation of IGSCC susceptibility of austenitic stainless steels using electrochemical reactivation method. **Corrosion Engineering**, v. 29, p. 163, 1980.
83. MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A.; Potentiodynamic reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steels. **Corrosion**, v. 40, n. 8, p. 393-408, 1984.
84. MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. **Corrosion**, v. 40, n. 11, p. 584-593, 1984.
85. MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A. Four nondestructive electrochemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304L stainless steels. **Nuclear Technology**, v. 75, n.12, p. 356-369, 1986
86. MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A. The effect of methods of cutting and grinding on sensitization in surface layers on AISI 304 stainless steel. **Corrosion**, v. 40, n. 9, p. 445-458, 1984.
87. GARZ, I; SCHULTZE, S.; GÖLLNER, J. Investigation of sensitization behavior of duplex stainless steel by electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR). In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON STAINLESS STEELS**, 2, Düsseldorf, Germany, Jun. 1996. Proceedings, p. 284-285.
88. SCHULTZE, S. et al. The modified EPR-test: A new tool for examination of corrosion susceptibility of duplex stainless steels. **DUPLEX STAINLESS STEELS'97 - 5<sup>th</sup> In: world Conference. Book 2**. The Netherlands-Maastricht. 21-23. Oct. 1997. p. 639--647.
89. GARZ, I; SCHULTZE, S.; GÖLLNER, J. Investigation of intergranular corrosion of duplex stainless steels using thiocetamide as an activator for EPR-test **Materials and Corrosion**, v. 48, n. 3, p. 165-170. 1997.
90. LOPEZ, N.; CID, M. PUIGGALI, M. Influence of  $\sigma$ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1615-1631, 1999.
91. ANGELINI, B. et al. Sensitization phenomena on aged SAF 2205 duplex Stainless steel and their control using the electrochemical potentiokinetic reactivation test. **Corrosion**, v. 55, n. 6, p. 606-615, 1999.

92. GOJIC, M.;MARIJAN, D.; KOSEC, L. Electrochemical behavior of duplex stainless Steel in borate buffer solution. **Corrosion**, v. 56, n. 8, p. 839-848, 2000.
93. ALHAJJI, J. Pitting corrosion of stainless steels in acidic environment. **British Corrosion Journal**, v. 32, n. 4, p. 291-296, 1997.
94. BOSCH, R. W. et al. Application of electrochemical impedance spectroscopy for monitoring stress corrosion cracking. **Corrosion**, v. 57, n. 6, p. 532-539, 2001.
95. BELLANGER, G. ;RAMEAU, J.J. Effects of tritiated hydrogen peroxide in tritiated water containing  $\text{Cl}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  on behavior of welded type S32550 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 40, n. 12, p. 1985-2022, 1998.
96. **ASTM E 562** Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count. ASTM, p. 589-594, 1990.
97. MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável duplex SAF 2205. São Paulo, 2001. **Tese (Doutorado)** - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
98. WEST, J. M. **Electrodeposition and Corrosion Processes**. 2. ed. cap.4, Surface Films - Potentiostatic behavior of stainless steel. p. 100-101, 1970.
99. WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. PMT 781, Cap. 6. Escola da Universidade de São Paulo, p. 6.1- 6.31, São Paulo, 1996.
100. CORTIE, M. B. ; JACKSON, E.M.L. E. M. Simulation of the precipitation of sigma phase in duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions**. v. 28A, n. 12, p. 2477-2484, 1997.
101. GOODWIN, S.J.; QUAYLE, B.; NOBLE, F. W. Polarization behavior of austenitic and duplex stainless steels in the double loop reactivation test. **Corrosion**, v. 43, n. 12, p. 743-746, 1987.
102. KOBAYASHI, D. Y. & WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. **Materials Research**, v. 2, n. 4, 239-247, 1999.
103. FENILLI, C.; WOLYNEC, S. Possibilidade de utilização das curvas potencial de corrosão vs. tempo na avaliação do estado de superfície do aço inoxidável austenítico. Encontro Nacional de Corrosão e Eletroquímica 2, São José dos Campos, S.P., 2-3, out. 1973, 9p.

104. HEUSLER, Z. **Electrochem.** v. 62, p. 582, 1958.
105. GONÇALVES, H. C.; Investigação do efeito da fase sigma do aço inoxidável dúplex UNS S31803 sobre a resistência à corrosão através de impedância eletroquímica. **Trabalho de Formatura**, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, S. P. dez. 2000, 57p.