

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA



Trabalho de Formatura

Professor Responsável : Professor Stephan Wolynech

PMT - 594

**“Efeito do Tempo de Tratamento Isotérmico na
Resistência à Corrosão por Pite em Aços Inoxidáveis
Dúplex AV-2205”**

Professora Orientadora : Neusa Alonso-Falleiros

Aluno Orientado : Maurício Munhoz

NºUSP : 1628068

ÍNDICE

<u>RESUMO</u>	2
<u>OBJETIVO</u>	2
<u>INTRODUÇÃO</u>	3
1 - CORROSÃO	5
1.1 - Eletrodo.....	6
1.2 - Potencial de Eletrodo	7
1.3 - Polarização	7
1.4 - Potencial de Corrosão	8
2 - CORROSÃO POR PITE.....	9
3 - AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX.....	11
3.1 - Histórico.....	11
3.2 - Metalurgia Física do Aço Inoxidável Dúplex	14
3 - FASE SIGMA	20
3.1 - Histórico.....	20
3.2 - Influência da fase Sigma na resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis dúplex.....	22
<u>MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</u>	26
1 - MATERIAL.....	26
2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS	28
2.1 - Avaliação da resistência à corrosão por pite	28
2.2 - Exame das amostras corroídas	30
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	50

RESUMO

A influência do tempo de tratamento isotérmico na formação da fase sigma, e conseqüentemente, sua influência na resistência à corrosão por pite do aço inoxidável dúplex AV 2205 foi investigada através de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5% NaCl. A base do material estudado é uma liga Fe-Cr-Ni. As amostras foram inicialmente solubilizadas, a 1050°C por 30 minutos, seguindo-se envelhecimentos a 850°C por 10 minutos, 1h, 10h e 100h para precipitação de fase sigma. Os principais parâmetros de estudo foram o Potencial de Pite, o Potencial de Proteção e a Área de Histerese, que permitiram avaliar a influência do aumento do tempo de tratamento térmico na resistência à corrosão por pite. Sabe-se que a presença da fase sigma é extremamente prejudicial, causando uma queda acentuada no potencial de pite. A causa da susceptibilidade à corrosão por pite nos aços contendo a fase sigma é a presença, neste local, de uma nova fase austenítica, com composição básica Fe-Ni. Esta fase resulta da reação de precipitação da fase sigma e, dentre todas as fases presentes, é a que apresenta a menor resistência à corrosão por pite, pois o seu teor de Cr é baixo, ou inexistente e o Mo encontra-se ausente.

O presente trabalho mostrou, através das curvas de polarização potenciodinâmicas em 3,5% NaCl, que é possível recuperar a resistência à corrosão por pite do aço AV2205 que contém fase sigma. A recuperação se dá através de tratamento térmico, suficientemente longo para permitir a homogeneização da fase austenítica nova, inicialmente pobre em Cr e Mo.

OBJETIVO

Embora a fase sigma seja considerada extremamente nociva à resistência à corrosão do aço inoxidável dúplex, as informações disponíveis quanto à verdadeira extensão e magnitude deste efeito negativo são bastante limitadas, sendo o assunto sempre tratado de modo superficial, principalmente no que se refere a corrosão por pite. Em vista disso, decidiu-se investigar qual o efeito que

o tempo de tratamento isotérmico apresenta sobre a resistência à corrosão por pite do aço AV2205.

INTRODUÇÃO

A interferência da fase sigma tem grande interesse para os aços inoxidáveis, pois a ela associam-se efeitos prejudiciais às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Historicamente, sigma foi observada primeiramente em estudos sistemáticos, em ligas Fe-Cr-Ni, realizados por Bain e Griffiths (1). Eles reportaram dureza dessa fase de até 68 HRC e observaram que o próprio ensaio de dureza podia induzir trincas, refletindo em grande fragilidade. O nome original do constituinte metalográfico, observado por Bain e Griffiths, foi "constituente B" (lembrando fragilidade "brittleness"). Hoje sabe-se que fases sigma, com propriedades eletrônicas e físicas semelhantes e com estrutura cristalina característica ocorrem em uma série de sistemas envolvendo metais de transição (2).

As ligas comerciais mais importantes, onde ocorre sigma, baseiam-se no sistema Fe-Cr. O diagrama de equilíbrio correspondente a este sistema está na Fig. 1 (3), mostrando que sigma é uma fase intermetálica de estrutura complexa tetragonal (22), com composição aproximadamente Fe-Cr e que se forma abaixo de aproximadamente 815°C a partir da fase alfa (ferrita). Em torno de 600°C pode-se formar sigma com cerca de 25% de cromo. A introdução de outros elementos numa liga Fe-Cr altera os valores mencionados e, naturalmente, esta é a situação em ligas comerciais. O silício, em particular, além dos outros estabilizadores de ferrita (Mo, Ti, V, W e Nb), facilitam a formação de sigma (2). Há aumento do campo de existência de sigma (4), e também efeito cinético, que sempre deve ser levado em conta, pois a formação de sigma em ligas "puras" é muito lenta (2).

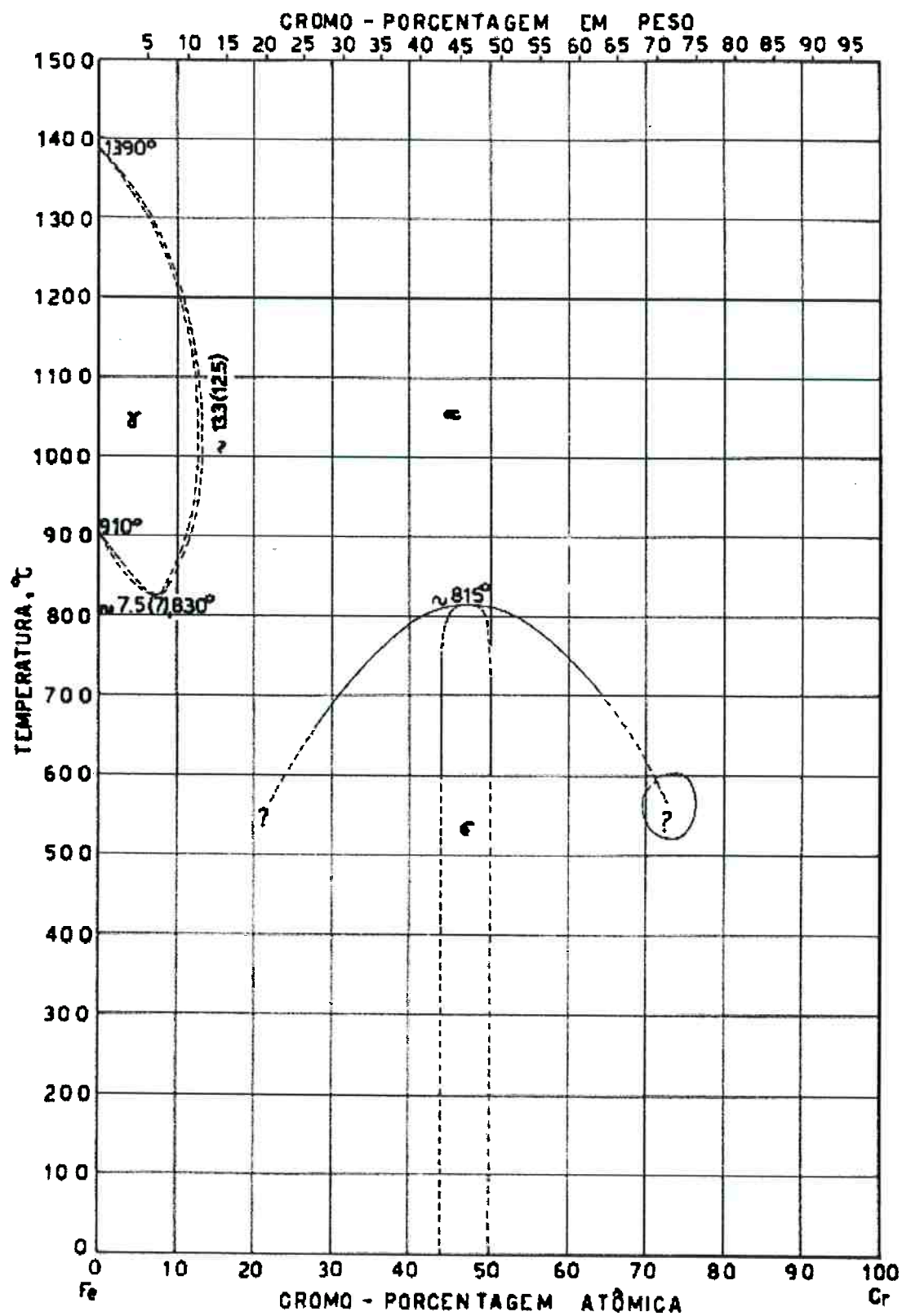


Figura 1- Diagrama de equilíbrio Fe-Cr.

Os aços inoxidáveis austeníticos são freqüentemente usados em serviços a altas temperaturas e podem apresentar fase sigma (5). Neste caso, mesmo com a cinética difícil, pode ocorrer fragilidade após tempos longos, durante a aplicação. A presença de ferrita (6) acelera a formação de sigma, mas o efeito de carbonetos não é claro (7).

Nos últimos anos tem havido preocupação com o desenvolvimento de aços inoxidáveis austenítico-ferríticos (8, 9), sendo constituídos de um sistema Fe-Cr-Ni, com a microestrutura composta de austenita e ferrita na relação de aproximadamente 1/1. Eles se particularizam por terem conseguido conciliar as características favoráveis de resistência à corrosão dos inoxidáveis austeníticos com uma boa resistência mecânica (1).

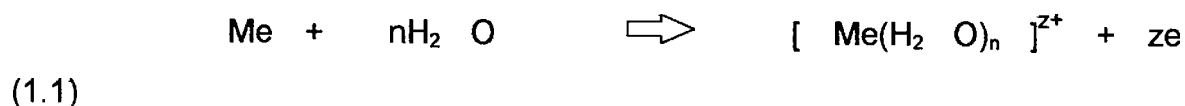
Como no presente trabalho a preocupação básica é com o tipo de corrosão em meio aquoso, é essencial uma revisão de certos fundamentos envolvidos.

1 - CORROSÃO

Atualmente, corrosão pode ser definida como a destruição ou inutilização para o uso de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra, contemplando desde os casos de destruição total do material até simples manchas de superfície (10).

Na maioria das reações eletroquímicas, os íons se movimentam através de eletrólito líquido, normalmente aquoso, porém podendo ocorrer também pelo movimento de íons através de películas de óxidos metálicos, os quais funcionam como eletrólitos sólidos (11).

As reações eletroquímicas podem ser classificadas como sendo *catódicas* ou *anódicas*. A reação anódica é tida como uma reação de oxidação, visto que os elétrons são produtos na reação, sendo sua forma mais correta do tipo:

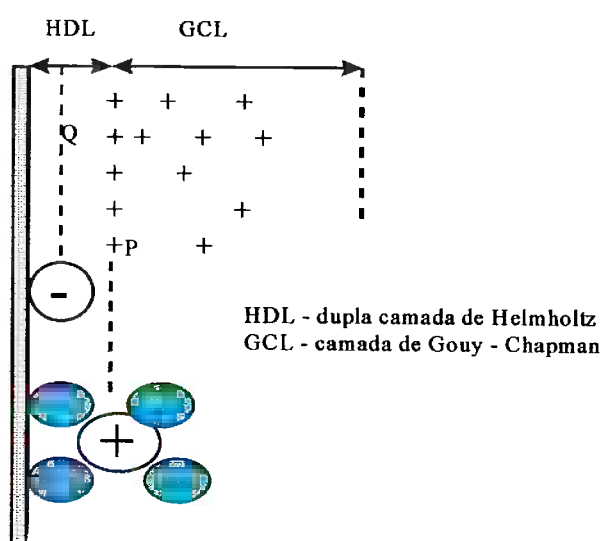


Já as reações catódicas são tidas como reações de redução, uma vez que os elétrons são reagentes na reação (12).

1.1 - Eletrodo

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação (1.1), com formação dos íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, com o que os íons, que são carregados positivamente, tendem a ficar retidos na vizinhança da interface metal/solução. Após um tempo relativamente curto (fração de segundo), estabelece-se uma situação de equilíbrio caracterizada pela formação da chamada *dupla camada elétrica* (13).

A estrutura mais aceita de uma dupla camada elétrica é a indicada na Fig.2.



Nota-se nesta configuração a presença da *dupla camada de Helmholtz*, a qual se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difusa, conhecida como *camada de Gouy - Chapman*, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micron (1 μm). O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de *plano de Helmholtz externo*,

Figura 2 - Estrutura da dupla camada elétrica (13)

enquanto que o plano Q, que constitui a região em que os íons não solvatados ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o *plano de Helmholtz interno* (13).

Um metal que forma uma dupla camada elétrica é chamado de *eletrodo*.

1.2 - Potencial de Eletrodo

O exame de uma dupla camada elétrica mostra claramente que na interface metal/solução há uma distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução. A magnitude dessa diferença de potencial é dependente do sistema em consideração e a sua determinação apresenta muito interesse, tanto de ordem científica como técnica (13).

A medida deste valor é inviável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, o mesmo implicará na imersão dentro da solução de um terminal metálico que irá dar origem a um outro eletrodo. Assim, o que se faz é medir uma diferença de potencial *relativa* com relação a um *eletrodo de referência*. Um exemplo é o *Eletrodo de Calomelano*, o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl (15).

Qualquer potencial de um eletrodo cuja medida tenha sido feita em relação a um eletrodo de referência é designado como *potencial de eletrodo* (13).

1.3 - Polarização

A reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica procede, tanto no sentido de oxidação como no de redução, com a mesma

velocidade i_0 (densidade de corrente de troca) e que, através desta camada, estabelece-se um potencial de equilíbrio E_e característico dessa reação (14).

Se agora, por um processo qualquer este potencial for alterado, diz-se que o eletrodo sofreu *polarização*. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de *sobretensão* ou *sobrepotencial*, e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E , então:

$$\eta = E - E_e \quad (1.2)$$

Se η for positivo tem-se uma *polarização anódica* e se η for negativo, uma *polarização catódica* (14).

1.4 - Potencial de Corrosão

Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos pois, caso contrário, a mesma tenderá rapidamente ao equilíbrio. Por outro lado, para que a reação catódica ocorra (por exemplo a redução de hidrogênio $2H^+ + 2e = H_2(g)$), é necessário que ela receba elétrons. Assim sendo, se as duas reações ocorrerem simultaneamente, teremos que a carga elétrica transferida na unidade de tempo da reação anódica seja igual à carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela reação catódica (16).

Ora, isto somente é possível quando a densidade de corrente anódica i_a da dissolução do metal for igual à densidade de corrente catódica i_c da redução do hidrogênio. Para tanto, o sistema terá que assumir um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio, sendo denominado de

potencial de corrosão. A densidade de corrente correspondente a este potencial é a *densidade de corrosão* ou *taxa de corrosão* ou *velocidade de corrosão*, normalmente expressa em A/cm^2 ou em suas sub-unidades (16).

2 - CORROSÃO POR PITE

A corrosão por pite é bastante nociva devido à sua forma extremamente localizada de ataque, podendo causar falhas de equipamentos devido a perfurações com perda de material pouco significativa em relação à massa total da estrutura. O ataque acontece em presença de íons halogênios, sendo limitado a pequenas áreas da superfície metálica, enquanto que o resto permanece inalterado (17).

Acontece apenas em metais que estão no estado passivo(18) e somente em potenciais superiores a um dado potencial crítico, denominado potencial de pite (E_{pite}), que varia de acordo com a liga, solução corrosiva e condições ambientais(19). O potencial de pite é o potencial no qual ocorre a quebra da película passiva, dando origem ao pite. Quanto maior este potencial, mais resistente é o material a este tipo de ataque.

A Fig. 3 ilustra o mecanismo de ataque por pite de um metal, Me, em solução de $FeCl_3$. A dissolução do metal restringe-se ao interior do pite, sendo que a reação catódica ocorre no restante do metal exposto ao meio. Neste caso, a reação catódica é a redução do íon Fe^{3+} , mas na ausência de íons metálicos redutíveis, a reação catódica é a redução do oxigênio(17).

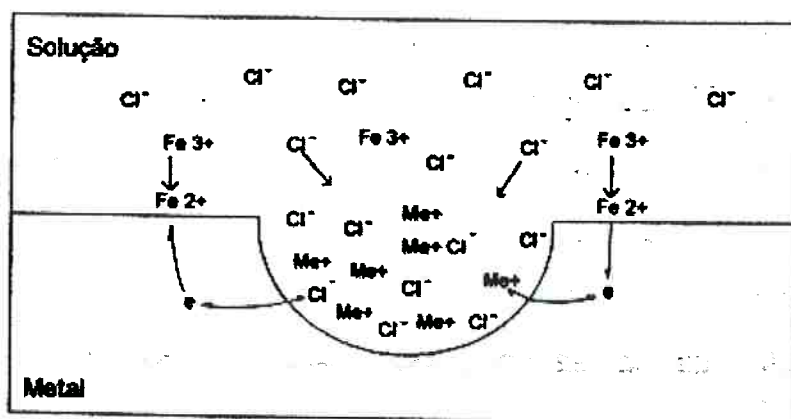
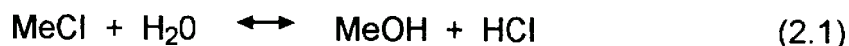


Figura 3 - Ilustração esquemática do crescimento de um pite (19).

Com a dissolução do metal dentro do pite há um acúmulo de íons Me, que atraem os íons Cl^- . De acordo com Fontana e Greene(20), os íons metálicos e os cloretos reagem para formar um sal MeCl , que se hidrolisa segundo a reação:



Como resultado da hidrólise há a formação de ácido clorídrico e de um hidróxido que precipita. O ácido clorídrico dissocia-se em H^+ e Cl^- , estimulando a dissolução da maioria dos metais (19). A dissolução do HCl provoca ainda o abaixamento do pH, impedindo a repassivação do metal. Deste modo, tem-se que a corrosão por pite é um processo auto-catalítico, pois o processo de corrosão dentro do pite produz condições que estimulam e são necessárias para o seu progresso.

As pesquisas realizadas nos estudos de corrosão por pite (18,19,21) dividem-se em dois ramos. Num deles o pite está relacionado a

heterogeneidades estruturais que dariam origem a sítios mais propensos à sua nucleação. Seriam eles: contornos de grão (18,19), inclusões não metálicas, em particular o sulfeto de manganês, no caso dos aços inoxidáveis (18,19,21). Neste caso, as heterogeneidades seriam responsáveis pela formação de uma película passiva menos protetora, na qual seria fácil a quebra e a origem do pite. O outro ramo estuda a formação de pites em películas passivas livres de defeitos.

Esta linha está relacionada com a interação dos ânions, tais como Cl^- , com a película passiva e subdivide-se em duas teorias. A cinética, que apresenta a quebra da película passiva como sendo o resultado da adsorção competitiva entre Cl^- e o oxigênio, e a termodinâmica, na qual, abaixo do potencial de pite a película passiva é estável, e acima dele, um sal do tipo MeCl seria mais estável(18,19,21).

3 - AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX

3.1 - Histórico

O termo aço inoxidável dúplex surgiu para designar os aços inoxidáveis que, na condição recozida, apresentavam em sua estrutura partes iguais da fase austenita e ferrita, mas na atualidade é usado para indicar os aços nos quais uma dessas fases não seja inferior a 30% (22), sendo isso conseguido com aços onde os teores de Cr variam de 19% a 26% e os teores de Ni de 4% a 8%.

O primeiro passo para o surgimento do aço inoxidável dúplex aconteceu em 1927, através de estudos realizados por Bain e Griffiths (23), no diagrama Fe-Cr-Ni, onde descobriram uma região bifásica composta de austenita e ferrita. As primeiras pesquisas para a produção deste aço foram realizadas em 1930 pela empresa sueca, Avesta, que produziu inicialmente duas ligas: 453E (25%Cr - 5%Ni) e 453S (25%Cr - 5%Ni - 1,5%Mo). Em 1933 a empresa francesa J.

Holtzer produziu por acaso um aço dúplex quando, ao se preparar para fundir a liga 18%Cr - 9%Ni - 2,5%Mo, produziu uma outra com 20%Cr - 8%Ni - 2,5%Mo e que apresentava em sua estrutura as fases austenita e ferrita (24). Consolidava-se assim a existência desses aços.

De um modo geral, para que um aço inoxidável apresente um bom desempenho quando em serviço, quatro características são de grande importância: resistência à corrosão, resistência mecânica, tenacidade e baixo custo. Infelizmente estas quatro propriedades não caminham numa mesma direção, pois esforços no sentido de melhorar uma delas acaba por prejudicar outras.

Por exemplo, a resistência à corrosão é melhorada com o aumento de Cr e Mo, mas o uso desses elementos deve ser limitado, pois em grandes quantidades faz com que a liga tenha uma microestrutura ferrítica que, em determinadas condições de trabalho, torna-se bastante frágil. A adição de Ni para garantir uma estrutura austenítica tenaz faz com que o custo da liga seja muito alto, pois o Ni é um elemento caro, além do que causa diminuição da resistência mecânica (25).

A descoberta dos aços inoxidáveis dúplex veio, de uma certa maneira, criar um compromisso entre as quatro propriedades, pois ele nada mais é que o resultado de um balanceamento entre os elementos ferritizantes (Cr e Mo) e austenitizantes (Ni, C, N) de tal modo a se obter uma estrutura mista de ferrita e austenita, que resulta numa resistência mecânica superior aos dos aços austeníticos da série AISI 300 e também resistência à corrosão superior devido aos maiores teores de Cr e Mo. Outra vantagem é que a ferrita deste aço será mais tenaz que aquela da liga Fe-Cr, devido à presença do Ni. A existência da austenita no inoxidável dúplex tem ainda a vantagem de impedir a propagação das trincas frágeis que eventualmente possam ser geradas na ferrita.

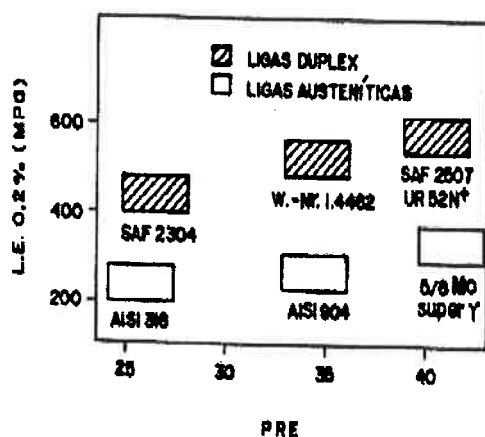
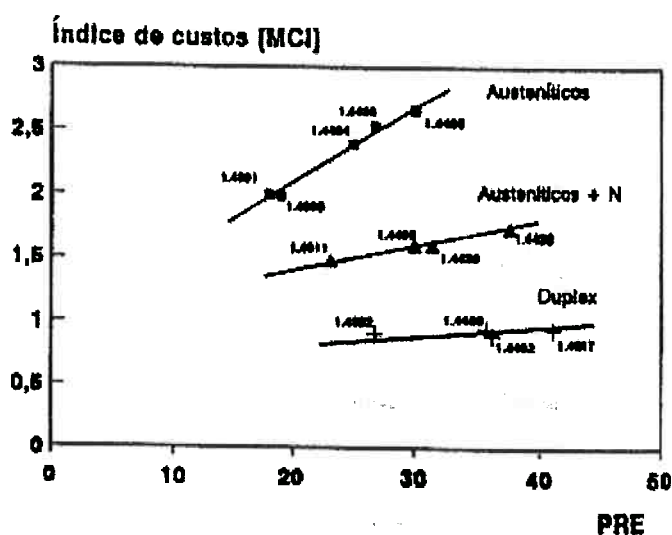


Figura 4- Correlação entre o limite de escoamento e o índice de resistência à corrosão por pite, para as ligas austeníticas e dúplex (26)

Estudos realizados com esta nova liga mostraram que ela apresenta inúmeras vantagens com relação ao aço inoxidável austenítico comum.

Elas são mais resistentes à corrosão-sob-tensão (CST), apresentam excelente resistência à corrosão intergranular, por pites e por frestas, além de mostrar uma resistência mecânica de cerca de duas vezes superior à do aço austenítico usual (27,28,29).

A Fig. 4 correlaciona a resistência à corrosão por pite (PRE) com o limite de escoamento, para as ligas austeníticas e dúplex, podendo-se perceber a vantagem desta última (24). Estes aços apresentam ainda a vantagem de um custo mais baixo em função do menor teor de Ni, e isto pode ser verificado através da Fig.5, onde são apresentados índices de custo de componentes metálicos em função da resistência à corrosão por pite (PRE), para aços austeníticos e dúplex (24).



PRE = Resistência à corrosão por pito

MCI = Preço dos componentes/limite de escoamento

Figura 5 - Correlação entre custo e desempenho para as ligas inoxidáveis austeníticas e duplex (24).

A produção do aço inoxidável duplex vem crescendo de modo significativo desde 1986 e está sendo previsto para os próximos anos uma taxa anual de crescimento de 20%, isto implica em que está havendo uma substituição de outros tipos de aços inoxidáveis, principalmente os austeníticos (24).

3.2 - Metalurgia Física do Aço Inoxidável Duplex

Um entendimento do comportamento dos aços inoxidáveis inicia-se com o conhecimento da metalurgia física dessas ligas. Em vista disso, serão apresentados aqui os aspectos fundamentais dos sistemas binário Fe-Cr e ternário Fe-Cr-Ni, que contém os constituintes básicos dos inoxidáveis duplex.

3.2.1 - O sistema Fe-Cr

O diagrama Fe-Cr, mostrando as fases presentes nesse sistema, foi inicialmente proposto por Hansen em 1958 (30) e sofreu, ao longo do tempo, várias modificações à medida que as pesquisas no ramo foram sendo realizadas. A Fig. 6 apresenta um diagrama mais recente, proposto por Yakawa et al (31).

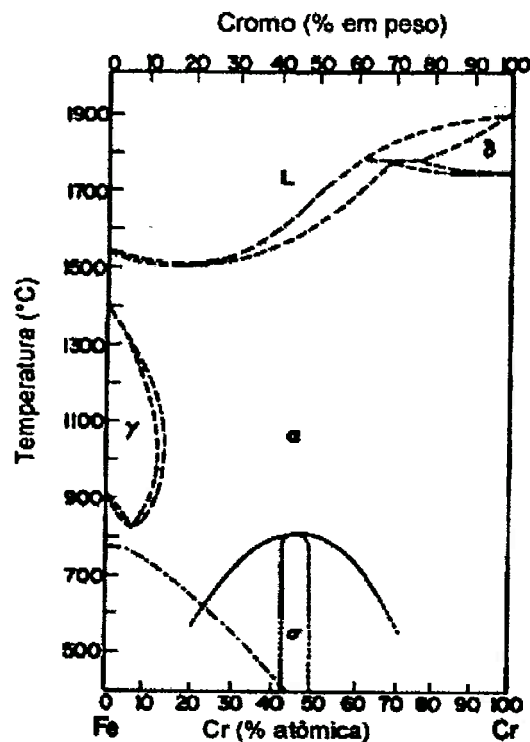


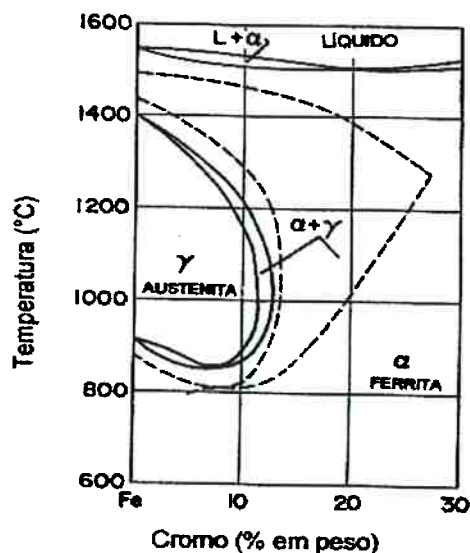
Figura 6 - Diagrama de fases Fe-Cr (26)

Ao examinarmos o diagrama, na região onde as fases estão no estado sólido, há um fato que chama atenção: a presença de uma grande região onde a fase ferrítica (alfa) reina quase com exclusividade, confinando a fase austenítica (gama) num campo estreito entre 830°C e 1390°C.

Isso ocorre por causa do Cr que, por ter estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), estabiliza a ferrita (alfa), que também apresenta estrutura CCC, limitando a faixa de existência da austenita (gama) de estrutura cúbica de face centrada (CFC). Devido a isso o Cr é denominado ferritizante.

A solubilidade máxima do Cr na austenita é cerca de 12 átomos % a 1000°C (32), não sendo possível a existência desta fase à temperatura ambiente. É interessante notar que, na interface entre os campos austenítico e ferrítico, existe uma faixa estreita onde são estáveis as duas estruturas; uma ampliação desse campo dá origem aos aços inoxidáveis dúplex.

A presença de pequenas quantidades de C e N, que são potentes estabilizadores da austenita, por isso denominados de austenitizantes, causa um aumento tanto do campo da austenita como da região onde convivem a austenita e a ferrita, como pode ser observado na Fig. 7. O Ni também é um elemento austenitizante e sua adição tem um efeito similar, embora necessite de teores bem superiores para produzir o mesmo efeito que o C e N.



linha cheia: C ou N < 0,01%

linha tracejada: C ou N de 0,1% a 0,2%

Figura 7 - Detalhe do diagrama Fe-Cr (33)

A parte inferior do diagrama Fe-Cr foi estudada por William (34), Fig. 8, que promoveu modificações no diagrama inicialmente proposto por Fisher et al(26). Esta porção inferior mostra a existência de três fases, sigma(σ), ferrita (α) (rica em Fe) e α' (rica em Cr). Das três, as que são de interesse no presente trabalho são as duas primeiras.

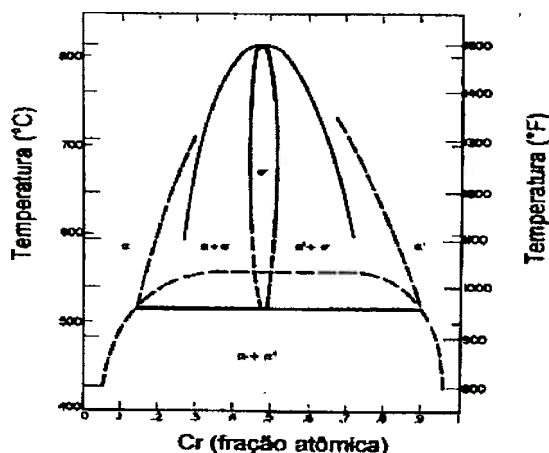


Figura 8 - Parte inferior do diagrama Fe-Cr (34)

de composição de aproximadamente 46 a 53 átomos % de Cr. Abaixo de 520°C, a fase sigma sofre decomposição eutetóide em ferrita e alfa linha (33).

A fase alfa linha contém cerca de 90 átomos % de Cr e sua precipitação resulta de um fenômeno denominado de fragilização a 475°C, que como o próprio nome traduz, resulta em intensa fragilização da liga(33,35-38).

Embora a decomposição da fase sigma em ferrita e alfa linha seja termodinamicamente favorável, não o é cineticamente, por isso, uma vez formada a fase sigma, ela não se decompõe a baixas temperaturas. A fase alfa linha só se formará no caso onde o resfriamento é rápido o suficiente para evitar a precipitação de sigma.

3.2.2 - O sistema Fe-Cr-Ni

Neste sistema existem dois elementos que apresentam efeitos opostos, o Cr ferritizante e o Ni austenitizante; isso fará com que as combinações dos seus teores gerem campos nos quais convivam diferentes fases a cada temperatura.

Como a visualização de um diagrama ternário na sua totalidade só pode ser

feita numa montagem tridimensional e isso dificulta sua análise, são realizados cortes isotérmicos, como aquele da Fig. 9, no qual são mostradas as fases presentes nessa temperatura, que neste caso são gama, alfa e alfa linha.

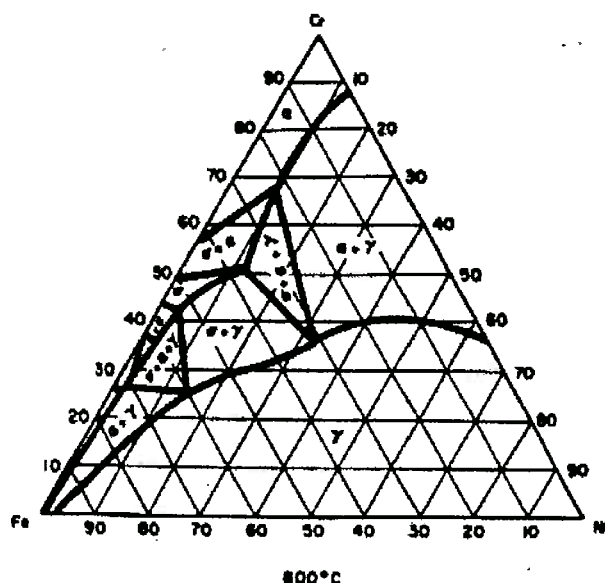


Figura 9 - Seção isotérmica a 800 °C do diagrama Fe-Cr-Ni (39).

A desvantagem do corte isotérmico é que não se tem uma visão geral do comportamento da liga com a variação da temperatura. Para contornar esse problema foram traçados os diagramas pseudo-binários (Fig. 10), onde um dos elementos é mantido constante e no qual se apresentam os campos de estabilidade das fases com a variação da temperatura. Mantendo-se o teor de Fe constante enquanto Cr e Ni são variáveis, existe um extenso campo onde convivem as fases austenita e ferrita e no qual se localizam os aços inoxidáveis dúplex.

O diagrama ternário é fundamental no entendimento dos aços inoxidáveis, mas é incompleto uma vez que, as ligas comerciais que possuem como constituintes básicos o Fe, Cr e Ni, sofrem influência de vários outros elementos que estão presentes por terem sido adicionados intencionalmente ou porque estão presentes como impurezas.

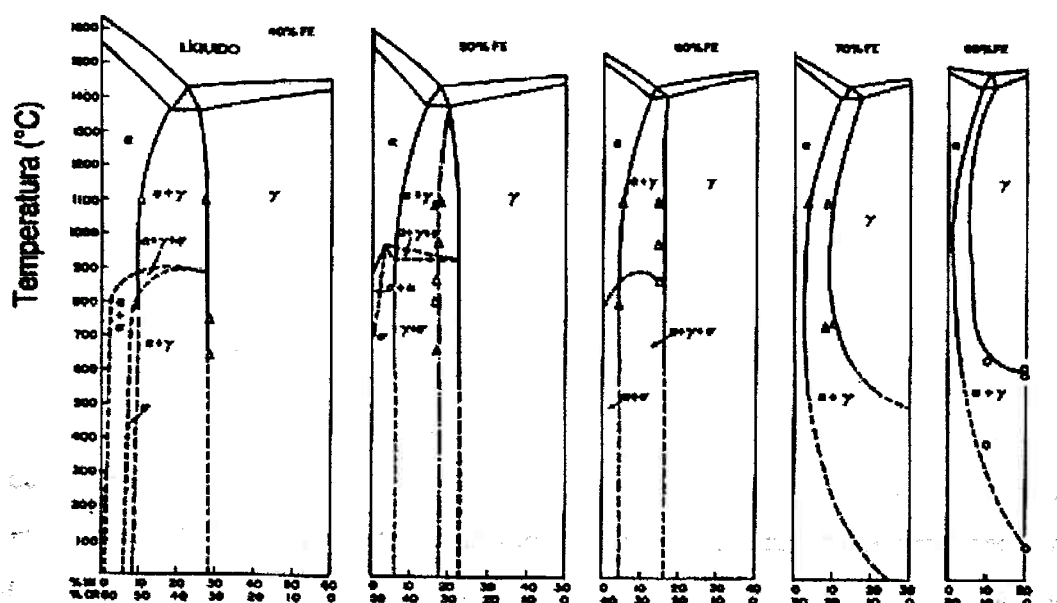


Figura 10 - Sistema Fe-Cr-Ni, para teores de Fe constante (40).

Esses elementos, que podem ser austenitizantes ou ferritizantes, tiveram seus efeitos previstos por diversos pesquisadores, através de diagramas criados empiricamente. Nestes diagramas as grandezas utilizadas são o Cr equivalente, que engloba todos os elementos ferritizantes e o Ni equivalente, que por sua vez reflete o efeito dos elementos austenitizantes. O diagrama mais difundido é o de Schaeffier (39), desenvolvido para prever microestruturas em depósitos de solda, mas este sofreu modificações introduzidas por Delong (41), que adicionou o efeito do N, conforme indicado na Fig. 11.

Nesta figura são mostradas duas séries de valores da porcentagem de ferrita, a de 1956, que é a medida original, e a de 1973 realizada posteriormente com equipamentos de maior precisão.

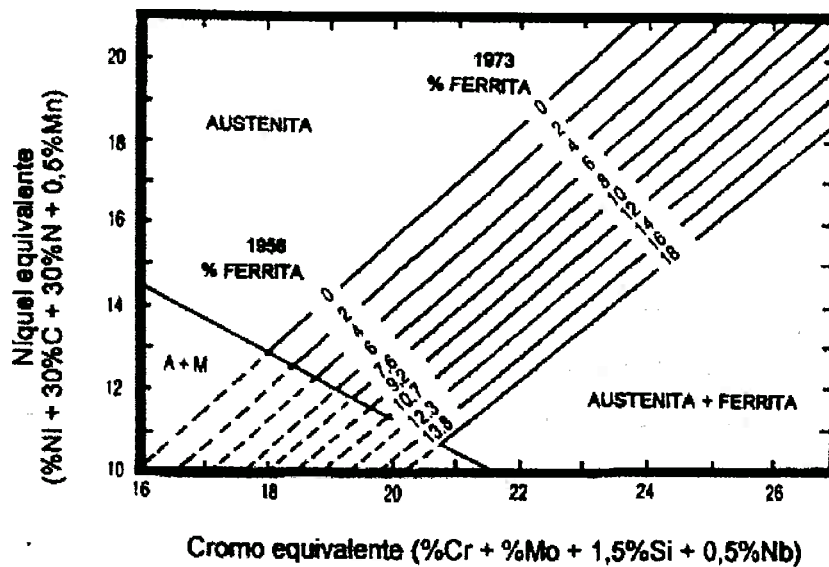


Figura 11 - Diagrama de Long e Delong (41).

3 - Fase Sigma

3.1 - Histórico

Esta fase foi detectada pela primeira vez por Bain e Griffiths (17) em 1927, ao fazerem um estudo sistemático das ligas Fe-Cr-Ni. Eles notaram, em certos intervalos de composição, a presença de uma fase dura e frágil, que causava a fratura da amostra durante os ensaios de dureza. A esta fase denominaram de constituinte B e, somente mais tarde, seu nome foi mudado para fase sigma.

A fase sigma em aços inoxidáveis, é um composto intermetálico, não magnético(17,36) com estrutura tetragonal complexa e, quando presente, tem efeitos nocivos tanto nas propriedades mecânicas quanto na resistência à corrosão (27).

Na maioria dos aços dúplex, esta fase contém Fe, Cr e Mo, e é formada entre 600°C e 950°C. A fragilização de algumas ligas, devido à precipitação de sigma, pode ocorrer em tempos muito pequenos, da ordem de 3 minutos(42,43).

Brandi & Padilha(44) e Maehara et al(45) verificaram que, ao promoverem a precipitação de fase sigma em aços dúplex, à medida que o teor de sigma aumentava, havia uma diminuição da quantidade de ferrita até esta tender a zero. A partir daí foi possível concluir que a fase sigma se formava consumindo a fase ferrita. O mecanismo proposto para tal reação é a decomposição eutetóide da ferrita de acordo com:



É consenso entre estes pesquisadores(44,45) que a nucleação da fase sigma ocorre na interface austenita/ferrita para depois crescer para dentro da ferrita.

Brandi & Padilha(44) e Barbosa et al(46) verificaram que inicialmente a fase sigma se precipita na forma de uma película, formando um halo na interface austenita/ferrita. Em temperaturas da ordem de 700°C a 800°C, esta película aumenta de espessura até que haja a formação de austenita na frente de crescimento, permitindo a cooperação para crescimento eutetóide lamelar.

Para temperaturas superiores, o estabelecimento de uma cooperação no crescimento é mais difícil, pois implicaria num consumo de potencial termodinâmico para formar a interface sigma/austenita; além disso, os átomos conseguem se difundir para distâncias maiores, o que favoreceria a formação de sigma maciça, ou seja, a formação de um eutetóide divorciado(46).

O crescimento da fase sigma a partir da ferrita e não da austenita é fácil de entender, uma vez que a fase sigma é rica em elementos ferritizantes, como mostra a Tab.1, e a difusão na ferrita é mais rápida que na austenita(44).

Tabela 1 - Composição química das fases austenita, ferrita e sigma do aço dúplex com composição 26,00%Cr - 5,66%Ni - 1,45%Mo(25).

Condição	Fase	Cr (% em peso)	Ni (% em peso)	Mo (% em peso)
solubilizado	austenita	16,4	9,4	2,7
	ferrita	22,6	5,6	3,3
4h a 850°C	sigma	28,7	3,3	7,1

3.2 - Influência da fase Sigma na resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis dúplex

A presença da fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos, tem um efeito negativo bastante pronunciado na resistência à corrosão intergranular, quando o meio de ataque é a solução 65% HNO₃ em ebulição. Mas este efeito deletério só se faz sentir quando ela está presente na forma de um filme contínuo nos contornos de grão. Nos casos em que ela forma partículas discretas, seu efeito negativo deixa de existir(50,51).

Cita-se também aumento de corrosão devido à fase sigma quando a liga é exposta à solução de H₂SO₄ concentrado a quente(50). Excluindo-se esses dois meios, não há evidências de que a presença da fase sigma seja necessariamente prejudicial à resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico.

No caso de aços dúplex a presença da fase sigma provoca uma queda na sua resistência à corrosão por pite, como ilustra a Fig. 12, onde está mostrada a

variação da fração volumétrica da fase sigma com o tempo de tratamento em aço com 25%Cr - 7%Ni - 3%Mo.

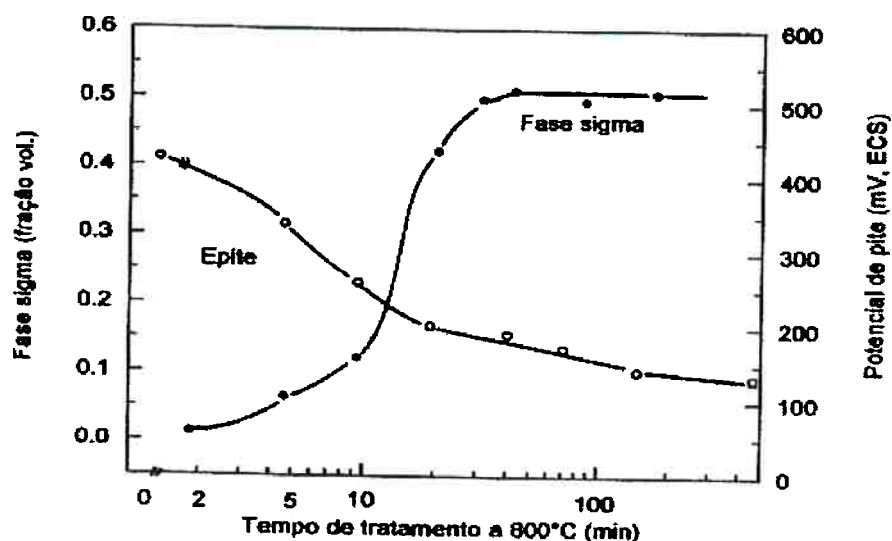


Figura 12 - Variação da fração volumétrica da fase sigma e sua influência na resistência ao pite, em água do mar, do aço 25%Cr - 7%Ni - 3%Mo (52).

Potgieter(53), tomando o aço SAF2205, com 21,7%Cr - 5,5%Ni - 3,0%Mo - 0,14%N, solubilizado, realizou tratamentos térmicos a 850°C por períodos de até 3,5 h com o objetivo de precipitar a fase sigma. Realizou, então, ensaios potenciodinâmicos em solução 3,5% de NaCl para determinar o efeito dessa precipitação. Os resultados encontrados estão mostrados na Tab.2.

Houve uma queda drástica tanto do potencial de corrosão (E_{corr}) quanto do potencial de pite (E_{pite}), mesmo para níveis tão baixos quanto 6% de fase sigma.

Tabela 2. - Efeito da fase sigma nos ensaios potenciodinâmicos

Fase Sigma (%)	E_{corr} (mV,ECS)	E_{pite} (mV,ECS)
0	461	1183
6	-150	151
21	-375	25

Segundo Truman e Pirt(25), a substancial perda na resistência à corrosão, quando da formação da fase sigma, é devido à redução de Cr e Mo na matriz, uma vez que ela é mais rica nesses elementos, comparando-se com a austenita e ferrita, como se pode observar na Tab.1. Nela estão mostradas as composições químicas da ferrita e austenita no estado solubilizado e também a da fase sigma após tratamento térmico a 850°C durante 4h.

Kobayashi (54) estudou a influência à corrosão por pite de várias ligas de aço inoxidável duplex, dentre elas a AV2205, através de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em meio à solução 3,5% NaCl. Constatou-se que, nas ligas tratadas termicamente, houve a formação da austenita nova, de composição básica Fe-Ni.

Através de análises de composição nesta nova fase (austenita nova), Kobayashi (57) constatou a existência de baixos teores de Cr e a ausência de Mo na austenita nova, fazendo com que esta nova fase apresente uma baixa resistência à corrosão por pite.

Os estudos feitos por esta pesquisadora(54), mostram claramente que os pites nucleiam preferencialmente sobre a austenita nova, razão pela qual eles estão localizados preferencialmente na interface austenita/ferrita.

A Fig. 13 mostra a micrografia de uma amostra do aço AV2205 solubilizada a 1050°C por 30 minutos, onde a fase mais clara é a austenita e a mais escura é a ferrita. Pode-se notar que a austenita e a ferrita apresentam-se em forma

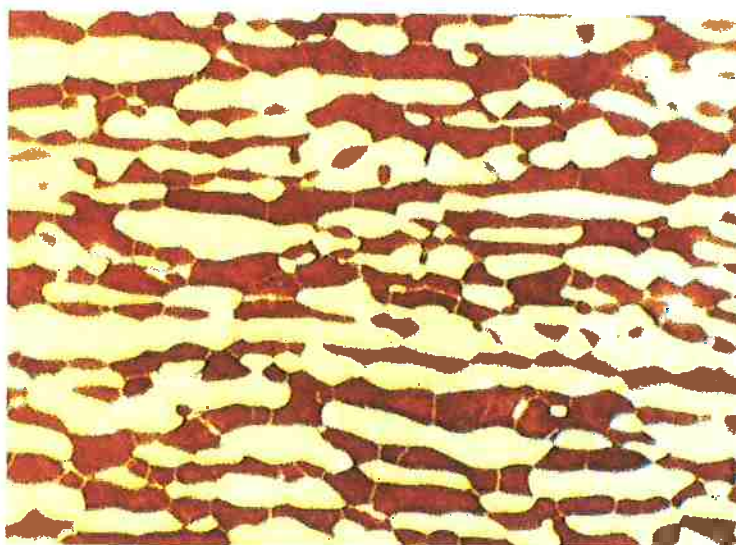


Figura 13 - Microestrutura da liga AV2205 solubilizada.
Ataque: Behara II - M.O . - 811X. (54)

de lamelas alongadas e intercaladas entre si.

A microestrutura da mesma liga (AV2205) é mostrada na Fig.14, após tratamento térmico para precipitação da fase sigma a 850°C por 1 hora.

Nesta micrografia, a fase sigma aparece como a fase branca, a ferrita com coloração azulada e a austenita, que é a fase em maior volume, apresenta-se amarelada.

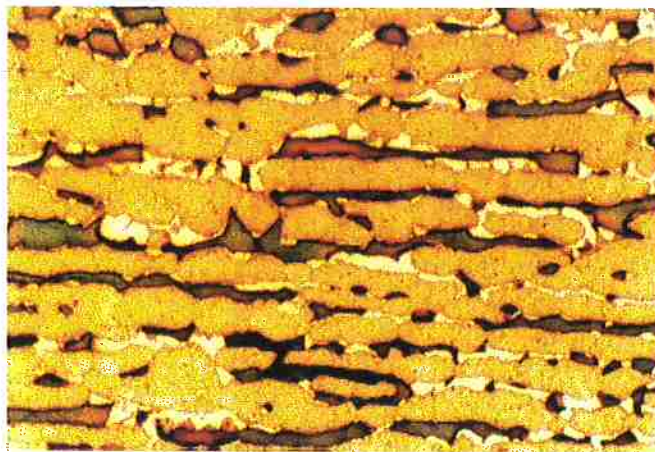


Figura 14 - Microestrutura da liga AV2205 tratada a 850 C por 1 hora.

Ataque: Behara II M.O. - 811X. (54)

Na Fig. 15, mostra-se a nucleação preferencial da fase sigma na interface austenita/ferrita, com posterior crescimento para dentro da fase ferrita, ocupando o seu lugar, na liga AV2205.

Na imagem de composição, sigma é a fase branca, a austenita é a fase cinza claro, a ferrita é a fase cinza escuro e, o pite, é a fase preta (em interface).

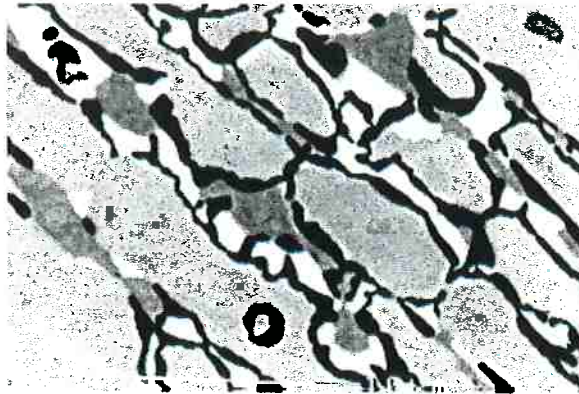


Figura 15 - Aspecto do crescimento de um pite (fase contínua e preta em interface) nucleado na liga AV2205 tratada termicamente a 850 C por 1 hora.

Acabamento superficial: polido

MEV - imagem de composição 3000X. (54)

MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

1 - Material

Para a realização deste trabalho, foi utilizado o aço inoxidável dúplex AV2205, que encontrava-se de início laminado em forma de chapa com espessura de aproximadamente 5mm.

A chapa do aço inoxidável foi cortada em pedaços de 1 cm² com o uso de uma serra manual e do Cut-Off. Sua composição química, segundo o fabricante, é apresentada abaixo:

Elemento de Liga (% em peso)

Cr	Ni	Mo	N	Cu	Mn	Si	C	P	S
21,93	5,65	3,17	0,188	0,13	1,48	0,48	0,03	0,020	0,008

Todos os pedaços foram inicialmente solubilizados a 1050°C durante 30 minutos, seguidos de resfriamento em água. Após esta solubilização, foram separados grupos de três corpos-de-prova para tratamentos térmicos a $(850 \pm 10)^\circ\text{C}$, também seguidos de resfriamento em água, por tempos variados para cada grupo de peças:

- 10 minutos;
- 60 minutos;
- 600 minutos, e;
- 6000 minutos.

Após os tratamentos térmicos, com os quais ocorre precipitação da fase sigma em quantidades crescentes diretamente ligada ao aumento do tempo de tratamento, os corpos-de-prova foram lixados em todas as suas faces até lixa de grana 600, sendo a seguir submetidos a um tratamento de passivação para evitar corrosão em frestas durante o ensaio potenciodinâmico.

O tratamento de passivação consistiu em manter os corpos-de-prova em uma solução de HNO_3 , 20% em volume, a uma temperatura de $(35 \pm 5)^\circ\text{C}$, durante um período de 1h 20min, tomando-se o cuidado para que todas as faces ficassem em contato em intervalos de tempo iguais com a solução, fazendo-se para isso, mudanças nas posições dos corpos-de-prova de cinco em cinco minutos.

Uma vez passivados, os corpos-de-prova foram embutidos em baquelita, de tal modo que ficasse exposta a superfície transversal à direção de laminação.

2 - Métodos Experimentais

2.1 - Avaliação da resistência à corrosão por pite

Os estudos para este trabalho foram feitos através de ensaios eletroquímicos, consistindo no levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas estando um exemplo apresentado na Fig. 16, sendo E_{pite} o potencial de pite, E_{prot} o potencial de proteção e E_{corr} o potencial de corrosão.

Há também a percepção da área de histerese que, segundo Kobayashi (54), fornece a tendência de repassivação do metal (para uma dada densidade de corrente máxima atingida, quanto menor a área, maior a facilidade de repassivação do metal).

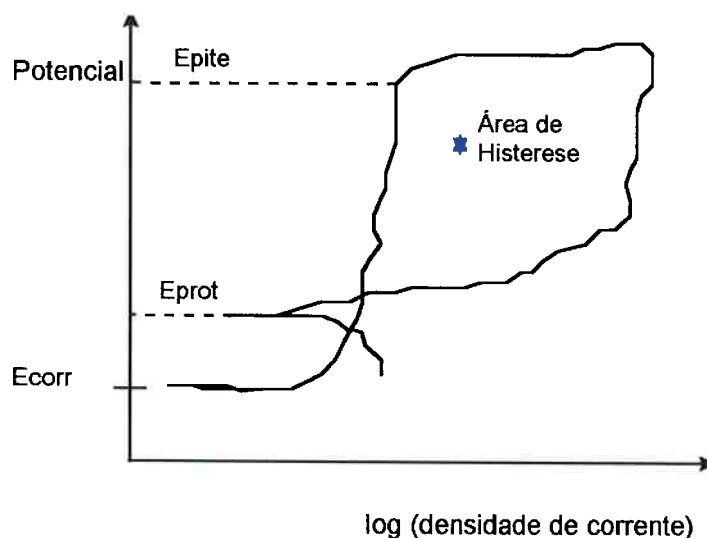


Figura 16 - Representação de uma curva de polarização potenciodinâmica anódica cíclica.

Estas curvas são obtidas através da varredura do potencial, a partir de um potencial pré-determinado, a uma velocidade constante em direção a potenciais

maiores, sendo registrados os valores de densidade de corrente resultantes. Uma vez atingida a densidade de corrente desejada, procede-se ao retorno do potencial, à mesma velocidade, em direção ao potencial de corrosão inicial.

Durante os ensaios, os corpos-de-provas ficaram imersos em aproximadamente 500 mL de solução de NaCl 3,5% em peso, preparada com água destilada e deionizada. O cloreto de sódio utilizado foi de pureza analítica (PA).

A temperatura dos ensaios no laboratório de corrosão foi controlada em $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

O tempo de imersão no eletrólito, antes do início do levantamento das curvas de polarização, foi de 300 segundos e a velocidade de varredura do potencial foi de 1 mV/s. Esta velocidade foi adotada em função do trabalho de Alonso (55), no qual esta é a velocidade de varredura com maior probabilidade para obtenção de curvas com potencial de pite bem definido.

Todas as curvas de polarização foram iniciadas no potencial de corrosão e a reversão era feita até este potencial inicial.

Foram, ao todo, levantadas 26 curvas de polarização anódica a fim de se obter um erro aceitável para os dados analisados.

Antes de cada experimento de polarização, os corpos-de-prova foram novamente lixados da lixa de grana 180 até a de grana 600.

Foi feito um exame superficial das amostras, após o levantamento das curvas de polarização, em microscopia óptica, para caracterizar a morfologia da corrosão ocorrida.

Para a obtenção dos valores dos potenciais de pite, foi utilizado o método das tangentes, a fim de se reduzir ao máximo o erro cometido na sua leitura. Tal método é apresentado a seguir na Fig.17.

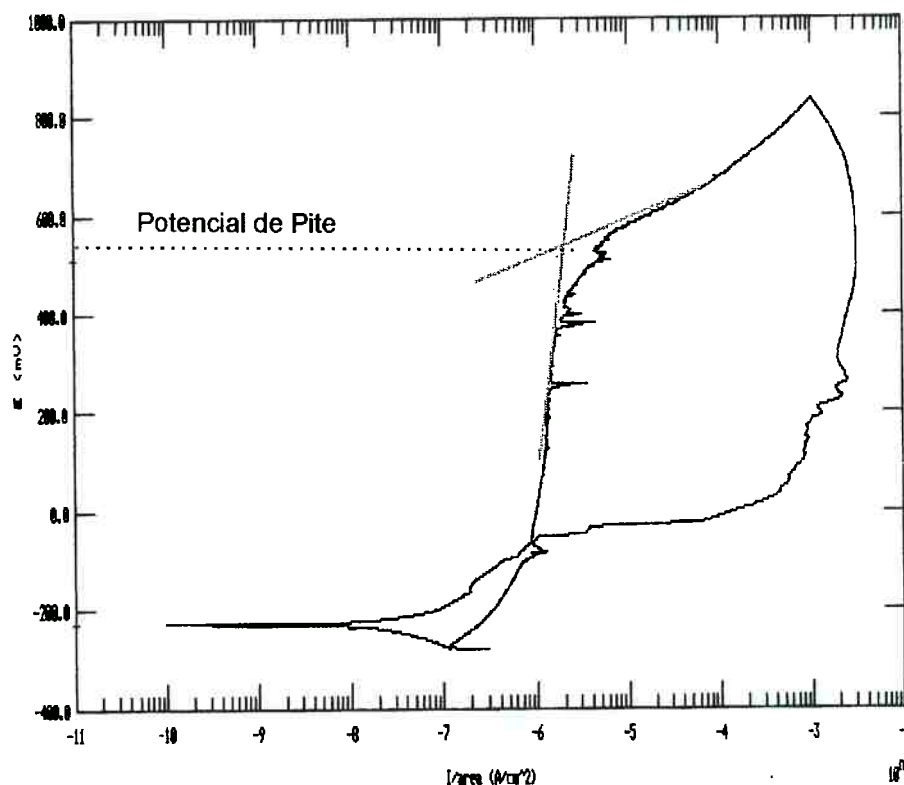


Figura 17 - Método utilizado para a determinação do valor do potencial de pite.

2.2 - Exame das amostras corroídas

Após os ensaios de polarização cíclica, foram feitos exames superficiais através de microscopia óptica, para se verificar a existência dos pites, bem como a morfologia apresentada.

3 - Equipamentos

Para este trabalho foi utilizado como equipamento principal o potenciostato, porém com o auxílio de equipamentos usuais para tratamentos térmicos (forno de indução), preparação de corpos-de-prova e exames de microscopia óptica.

Detalhando mais sobre o equipamento de obtenção das curvas anódicas, o potenciostato é do modelo PAR 273 da Princeton Applied Research, acoplado a um microcomputador, através do qual eram introduzidos os parâmetros de ensaio e obtidos os resultados das curvas anódicas. A célula eletrolítica apresentava uma capacidade de 700 mL, tendo sido utilizado um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina, como contra-eletródo, como pode ser esquematizado a seguir na Fig.18.

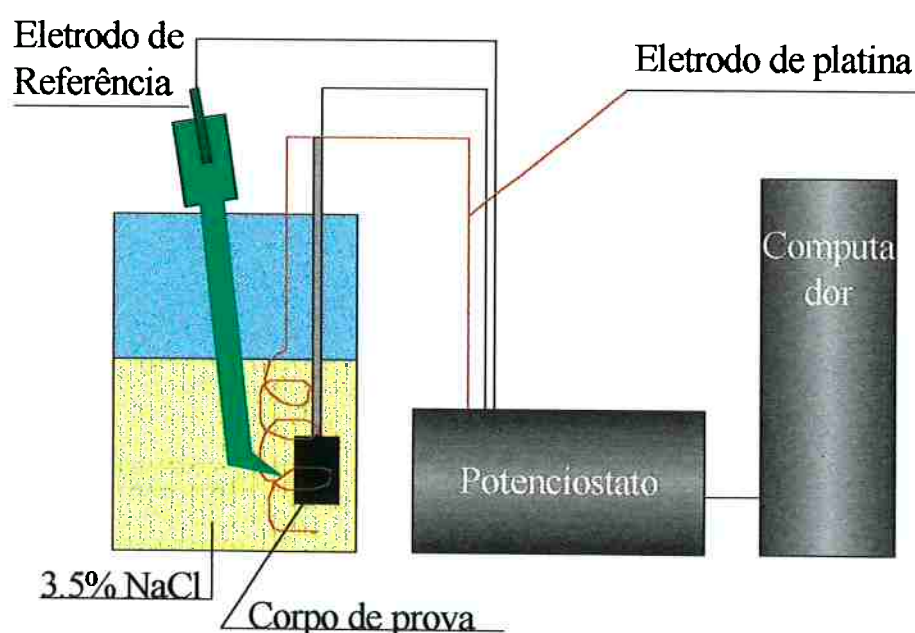


Figura 18 - Arranjo experimental esquemático com a disposição da célula eletrolítica, do microcomputador e do potenciostato.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente, levantando-se hipóteses que possam explicar os fenômenos observados.

Como já mencionado, os principais dados a serem analisados são as médias dos potenciais de pite e de proteção, assim como as médias dos valores das áreas de histerese de cada corpo-de-prova utilizado.

Um aspecto importante a ser também esclarecido neste capítulo, é o de que foram utilizados até aqui técnicas, e até mesmo conceitos, que estão intimamente ligados à resistência à corrosão por pite. Tal procedimento foi feito devido à morfologia apresentada nas superfícies corroídas, que são tipicamente de pites.

Porém, vale frisar que, embora a evolução da corrosão nos corpos-de-prova do aço inoxidável dúplex AV2205 tenha se dado pelo desenvolvimento de pites, o início da corrosão se dá pela corrosão seletiva de uma fase não resistente à corrosão. No caso estudado neste trabalho, a fase que serve como sítio para a corrosão seletiva é justamente a austenita nova, derivada da formação da fase sigma.

Para a obtenção destes dados, foram analisadas as curvas de polarização anódicas apresentadas a seguir. Devido à alta reprodutibilidade encontrada em todos os ensaios, será apresentada apenas uma curva anódica para cada corpo-de-prova ensaiado. Nas Figuras 19 a 23 estão apresentadas as curvas de polarização anódicas, representativas dos diferentes corpos-de-prova, ensaiados nas condições previamente descritas.

•Corpo-de-prova solubilizado a 1050 °C por 30 minutos

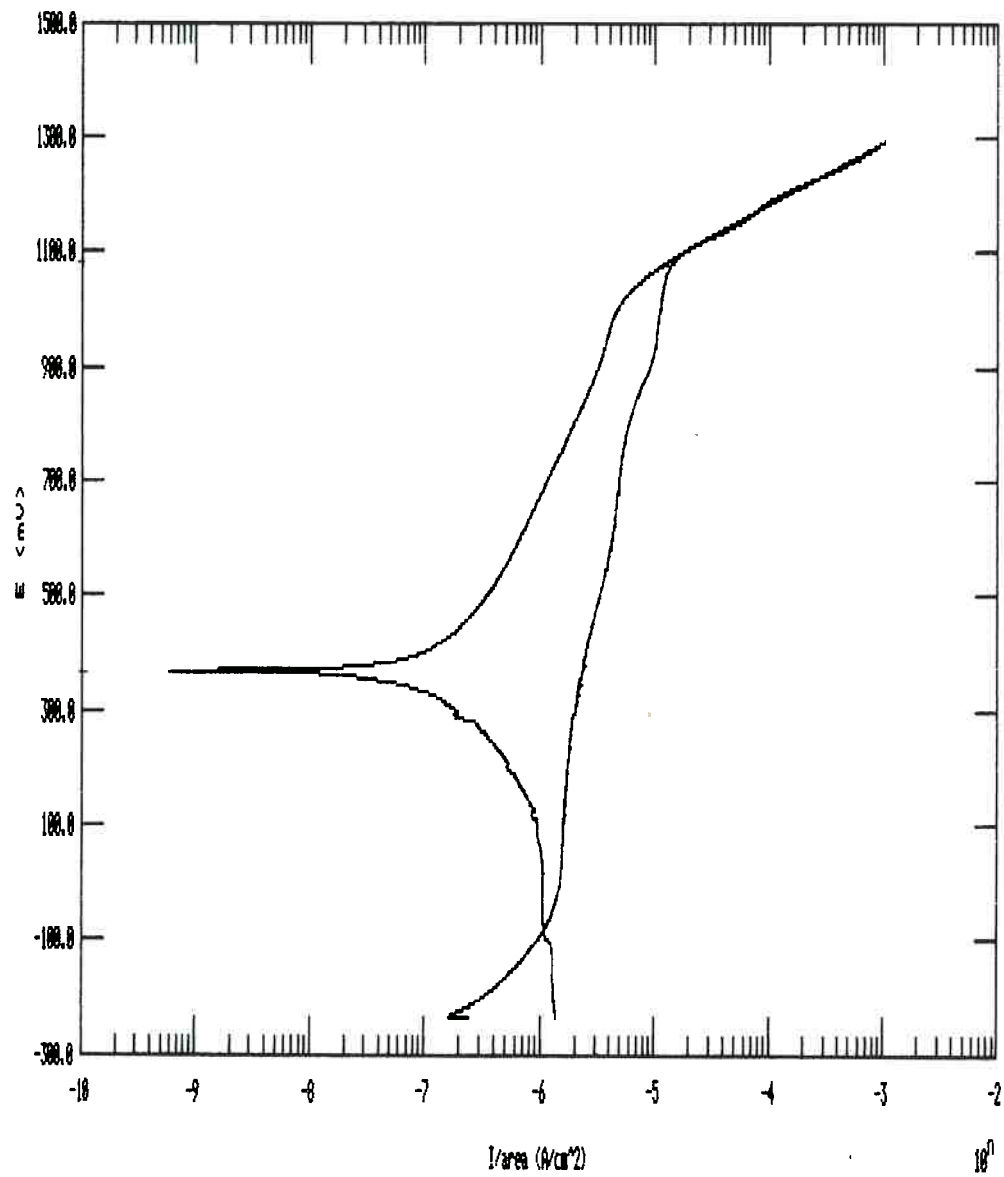


Figura 19 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica do aço AV2205 solubilizado a 1050 °C por 30 minutos.

Corpo-de-prova envelhecido a 850°C por 10 minutos

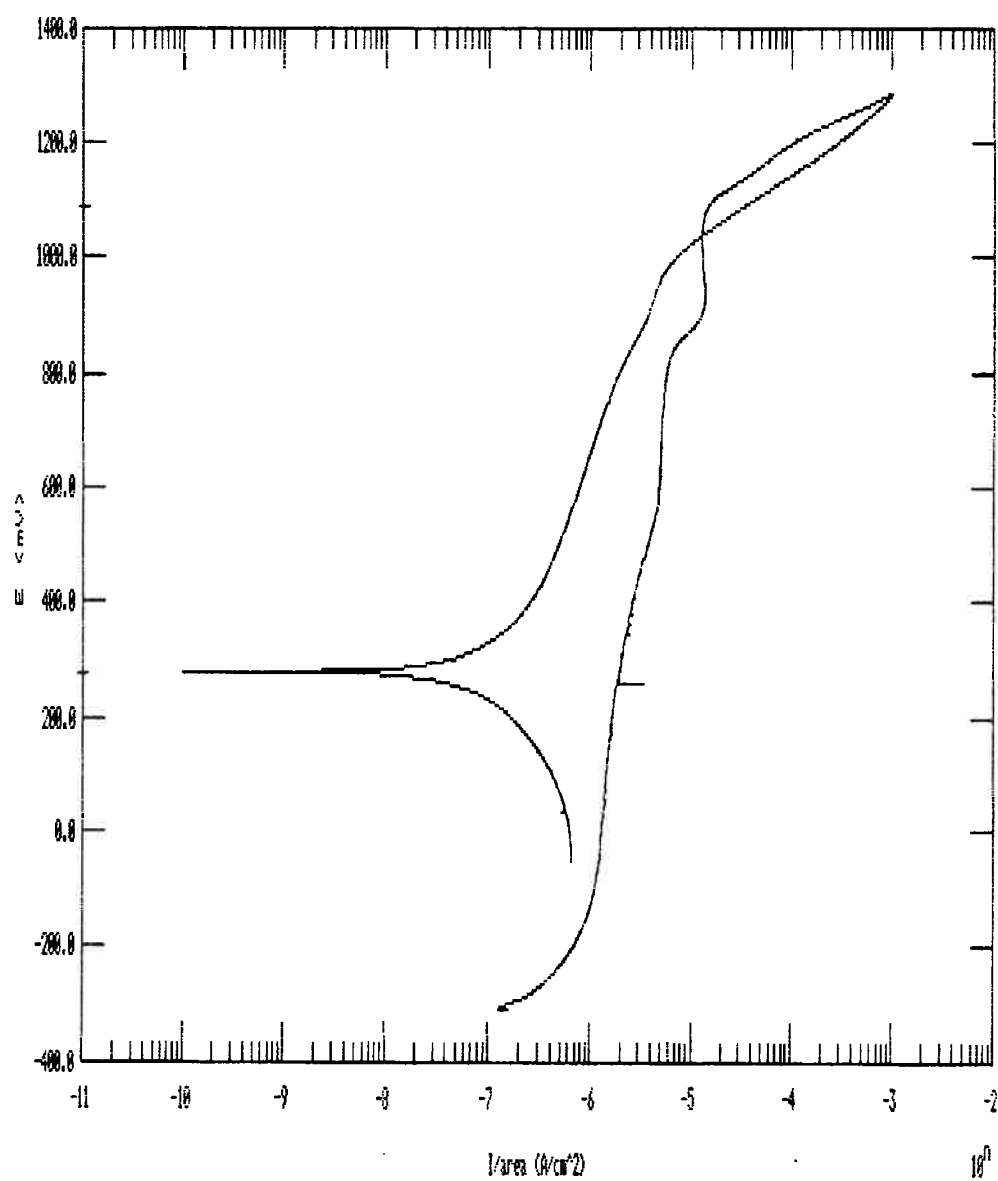


Figura 20 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica do aço AV2205 envelhecido a 850°C por 10 minutos.

- Corpo-de-prova envelhecido a 850°C por 60 minutos

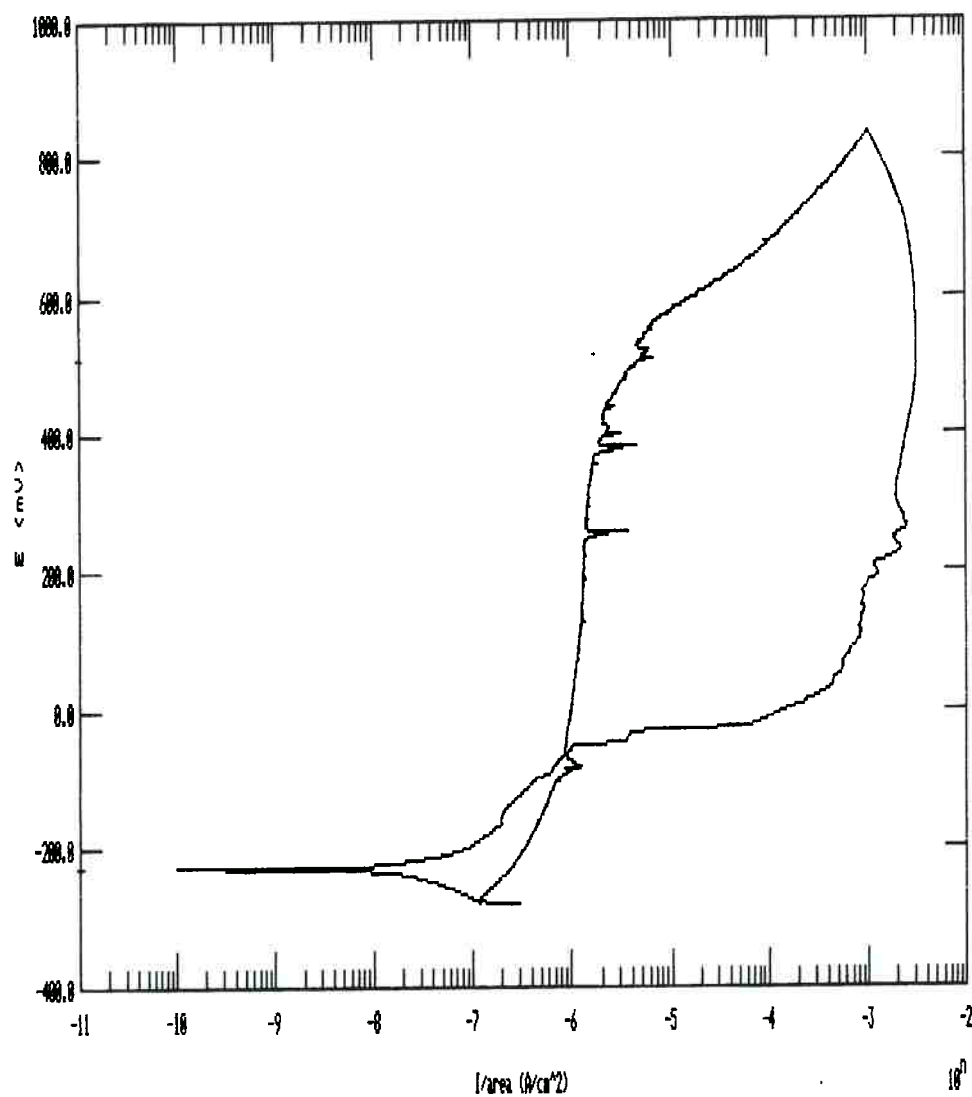


Figura 21 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica do aço AV2205 envelhecido a 850°C por 60 minutos.

- *Corpo-de-prova envelhecido a 850 °C por 600 minutos*

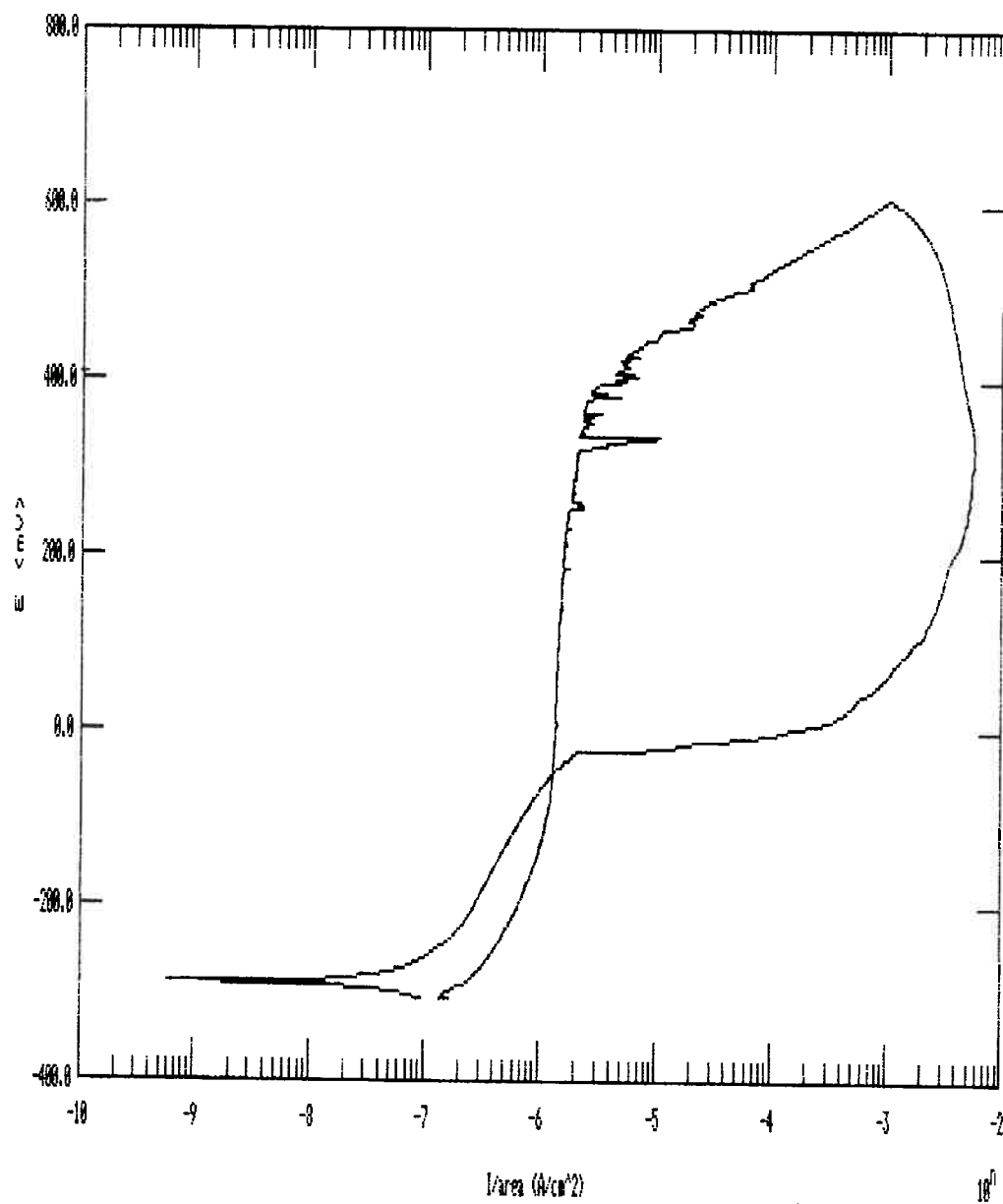


Figura 22 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica do aço AV2205 envelhecido a 850 °C por 600 minutos.

- *Corpo-de-prova envelhecido a 850°C por 6000 minutos*

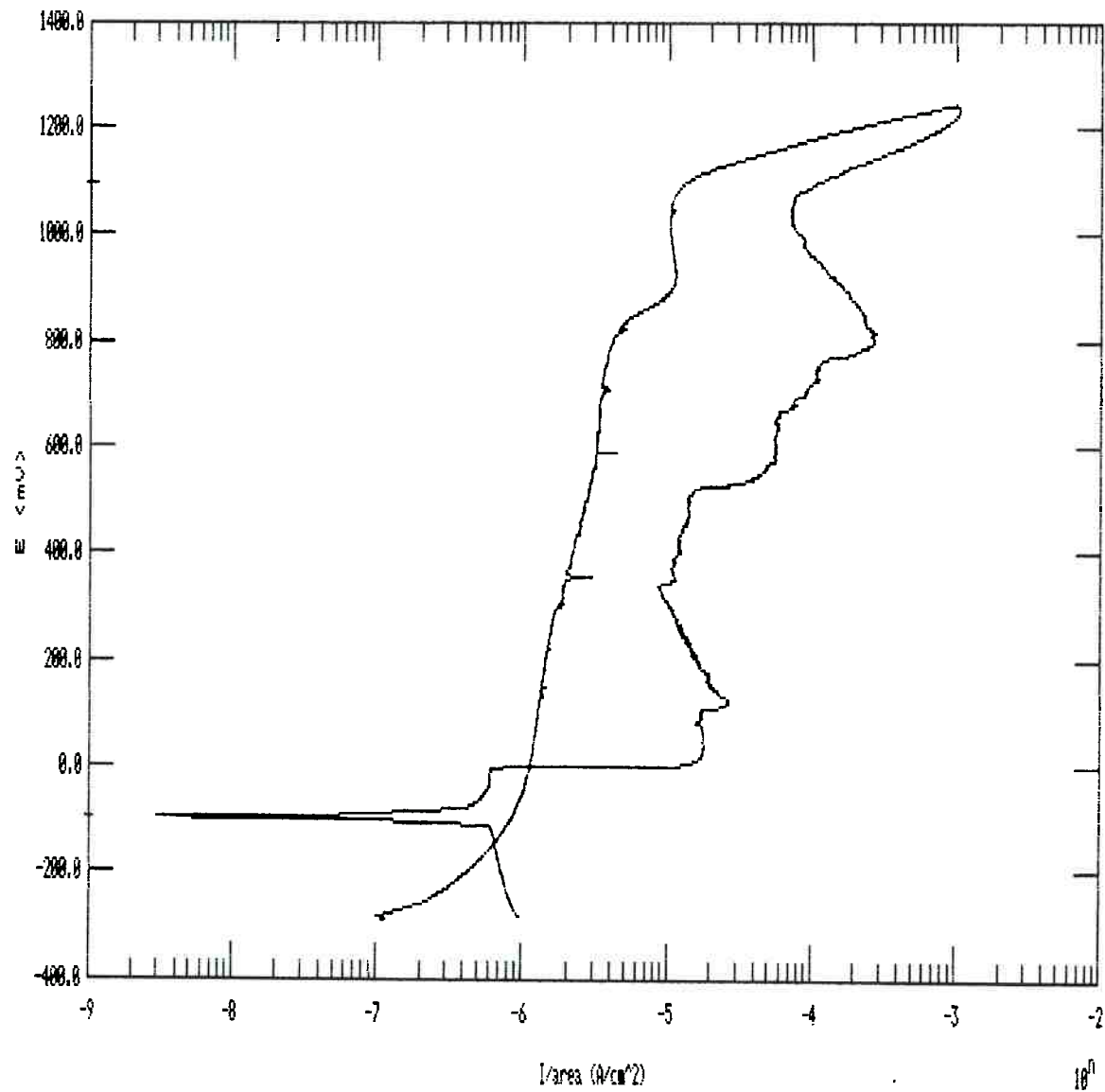


Figura 23 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica do aço AV2205 envelhecido a 850°C por 6000 minutos.

Afim de se facilitar o processo de comparação para estudo entre as várias curvas anódicas representativas obtidas para os diferentes corpos-de-prova, faz-se necessária a Figura 24, na qual se é possível visualizar todas as curvas plotadas usando-se o mesmo referencial como base.

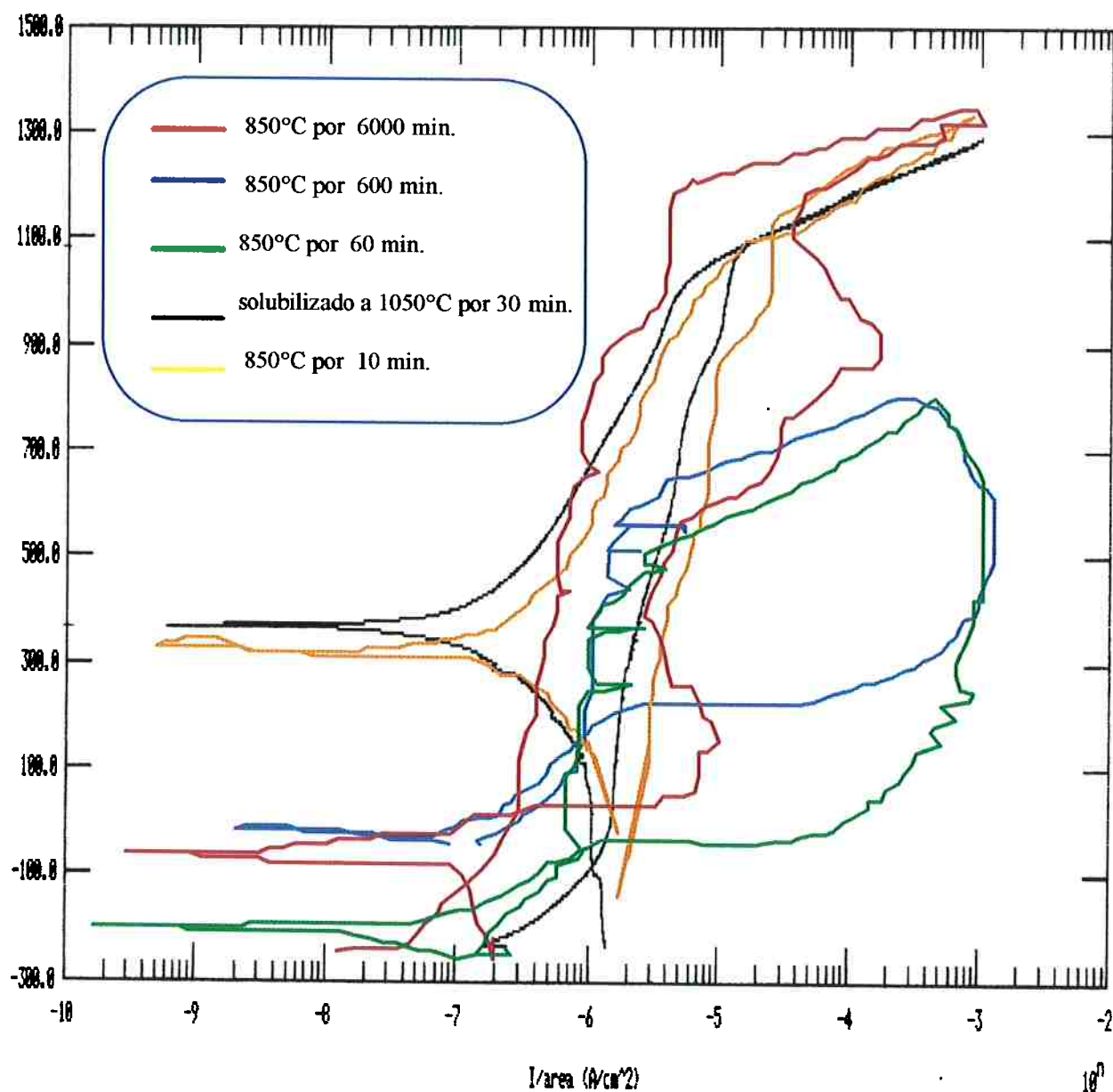


Figura 24 - Comparação das curvas de polarização anódica potenciodinâmicas (Figs. 19 a 23)

Uma vez levantadas as curvas de polarização, foi possível obter a partir delas os dados referentes aos potenciais de pite, de proteção e das áreas de histerese, dados estes que são as referências para a conclusão deste trabalho.

As tabelas de 1 a 5, mostram os valores encontrados em cada um dos 26 ensaios potenciodinâmicos realizados.

Tabela 1 - Valores obtidos para as áreas de histerese, para os potenciais de pite e de proteção do corpo-de-prova solubilizado.

	potenciais de pite (mV)	potenciais de proteção (mV)	áreas de histerese (mC/cm ²)
1	1080	390	127
2	1152	377	127
3	1136	-26	115
4	1100	358	105
5	1081	365	98
6	1065	329	83

Tabela 2 - Valores obtidos para as áreas de histerese, para os potenciais de pite e de proteção do corpo-de-prova envelhecido por 10 minutos.

	potenciais de pite (mV)	potenciais de proteção (mV)	áreas de histerese (mC/cm ²)
1	1087	280	110
2	1083	300	117
3	1092	328	95
4	1079	342	109
5	1080	364	127

Tabela 3 - Valores obtidos para as áreas de histerese, para os potenciais de pite e de proteção do corpo-de-prova envelhecido por 60 minutos.

	potenciais de pite (mV)	potenciais de proteção (mV)	áreas de histerese (mC/cm ²)
1	576	-79	1843
2	435	-87	1890
3	461	Epp < Einicial	1797
4	513	225	1714
5	544	-169	1535

Tabela 4 - Valores obtidos para as áreas de histerese, para os potenciais de pite e de proteção do corpo-de-prova envelhecido por 600 minutos.

	potenciais de pite (mV)	potenciais de proteção (mV)	áreas de histerese (mC/cm ²)
1	408	-215	1816
2	426	-241	1728
3	409	-286	2059
4	462	-243	2098
5	435	-255	2240

Tabela 5 - Valores obtidos para as áreas de histerese, para os potenciais de pite e de proteção do corpo-de-prova envelhecido por 6000 minutos.

	potenciais de pite (mV)	potenciais de proteção (mV)	áreas de histerese (mC/cm ²)
1	1065	-118	253
2	1084	-40	273
3	1077	95	185
4	1093	-94	185
5	1087	-187	615

Com a relação destes dados disponíveis para análise, e para uma melhor compreensão das relações entre os potenciais de pite, os potenciais de proteção e as áreas de histerese com o tempo de tratamento térmico, daqui por diante serão utilizadas como referências as médias dos valores acima, sendo estas mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Médias dos valores obtidos para as áreas de histerese, para os potenciais de pite e de proteção dos respectivos corpos-de-prova.

	Média dos potenciais de pite (mV)	Média dos potenciais de proteção (mV)	Média das áreas de histerese (mC/cm ²)
solubilizado	1102 ± 34	299 ± 160	109 ± 17
850°C por 10 minutos	1084 ± 5	322 ± 33	113 ± 11
850°C por 60 minutos	506 ± 57	-140 ± 85	1756 ± 139
850°C por 600 minutos	428 ± 22	-248 ± 25	1988 ± 210
850°C por 6000 minutos	1081 ± 11	-107 ± 72	302 ± 160

Dos dados apresentados aqui, percebemos que os corpos-de-prova solubilizado e envelhecido por 10 minutos, Figs. 19 e 20, apresentam praticamente as mesmas características de resistência à corrosão por pite durante os ensaios.

Seus potenciais de pite são aproximadamente iguais, o mesmo sendo verificado para os potenciais de proteção e as áreas de histerese. Tais informações indicam que o tempo de 10 minutos de tratamento térmico a 850°C, não foi suficiente para que ocorresse a formação da fase sigma.

Porém, percebe-se uma sensível mudança no aspecto das curvas por volta do potencial de 900 mV. No corpo-de-prova tratado termicamente por dez minutos a 850°C, o que parece ser o início do aumento de corrente devido à formação de pites estáveis a este potencial, após alguns minutos revela-se como um pico de corrente existente antes mesmo que seja atingido o potencial de pite (Figs. 19 e 20). Para o tratamento de 6000 minutos, este aumento de corrente continua ocorrendo (Fig. 23).

Tal efeito é muito provavelmente decorrente de uma mudança microestrutural do material durante o tratamento térmico submetido, efeito este passível de futuros estudos mais detalhados.

Quando observada a curva anódica característica do material tratado a 850°C por 60 minutos (Fig. 21), percebe-se uma variação acentuada no comportamento desta com relação às duas primeiras (material solubilizado e tratado termicamente por dez minutos), ocorrendo uma diminuição brusca no potencial de pite, que passa de 1083 mV para 506 mV.

Tal queda nos valores do potencial de pite é explicada pela formação da fase sigma na microestrutura do material.

O aumento observado na área de histerese, que variou de 113 mC/cm^2 para 1756 mC/cm^2 , é explicada pela maior dificuldade que o material tem para repassivar-se, fato este devido à composição química que a austenita nova formada a partir da precipitação da fase sigma apresenta. É sabido que esta nova fase é extremamente pobre em Cr e com teor inexistente de Mo (54).

Analisando-se um pouco mais a curva anódica do aço envelhecido por 60 minutos, observa-se um comportamento interessante. A partir do potencial de 300 mV observa-se a existência de picos de corrente, provavelmente devido à formação de pites instáveis durante a elevação do potencial (Fig. 21). O que ocorre é que o material sofre repassivação momentos depois da formação destes pites, impedindo assim o seu crescimento de maneira estável.

Na curva característica do aço inoxidável dúplex envelhecido por 600 minutos (Fig. 22), estes picos de corrente na parte anódica crescente, se dão de maneira muito mais pronunciada a partir do potencial de 200 mV.

A Fig. 25 mostra com maior clareza os efeitos do tratamento térmico a 850°C , realizado por diversos tempos, sobre os parâmetros Potencial de pite, Potencial de proteção e Área de histerese.

Primeiramente, o potencial de pite mostra-se pouco afetado com o tratamento térmico por 10 minutos. Com os tratamentos feitos por 60 e 600 minutos, o potencial de pite diminui significativamente, voltando a assumir o valor da condição solubilizada para tempos de 6000 minutos.

Este resultado mostra que é possível recuperar a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex AV2205 em solução de 3,5% NaCl no que se refere à quebra da película passiva para a iniciação do processo de corrosão, seja ele corrosão por pite ou corrosão seletiva da fase austenítica nova.

Esta recuperação que ocorre com o aumento do tempo de tratamento térmico pode ser explicada pela homogeneização das fases austeníticas, isto é, a austenita remanescente e a austenita nova homogeneizam-se nos teores de Cr e Mo através do processo de difusão.

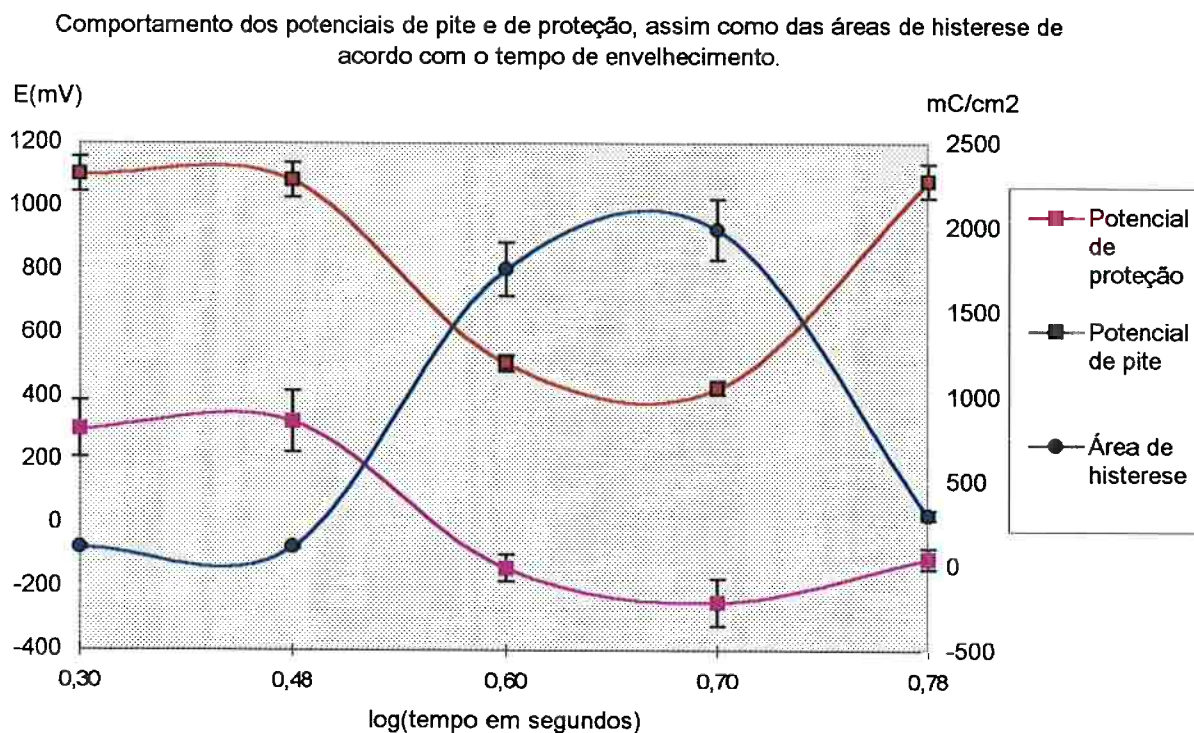


Figura 25 - Evolução dos potenciais de pite e proteção e das áreas de histerese de acordo com o tempo de tratamento térmico.

Utilizando-se as informações disponíveis no trabalho de Kobayashi (56), pode-se fazer uma estimativa do tempo necessário para esta homogeneização.

Assumindo que as lamelas de austenita nova tenham a forma cilíndrica, com diâmetros de 3 μm a 10 μm (56), a distância de difusão mínima para a homogeneização é de 1,5 μm a 5 μm .

De acordo com Shewmon(58), a distância de difusão de um elemento pode ser calculada através da expressão:

$$X = \sqrt{Dt} \quad (1)$$

onde:

X = distância de difusão(cm);

D = coeficiente de difusão($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

t = tempo(s).

Com os coeficientes de difusão, apresentados na tabela 7, podem ser calculadas as distâncias de difusão a 850°C e, conseqüentemente o tempo para que ocorra a homogeneização dos elementos Cr e Mo.

Tabela 7 - Coeficientes de difusão dos elementos Cr e Mo.

Elementos	Coeficiente de Difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Referência
Cr	$D = 0,19 \exp(-58800/RT)$	56
Mo	$D = 2 \cdot 10^{-13}$ (a 850°C)	56

onde:

R = 1,986 (cal/mol);

T = temperatura (K).

Com a tabela acima, obtemos os valores apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Valores dos coef. de difusão.

Elemento	Coef. De Difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Cr	$6,743 \cdot 10^{-13}$
Mo	$2,000 \cdot 10^{-13}$

Tendo em mãos estes valores, podemos calcular os tempos necessários para que ocorra a homogeneização das fases austeníticas, com relação aos teores de Cr e Mo, usando a fórmula (1).

Este procedimento fornece que o tempo necessário para homogeneizar o Cr deve ser de 556 minutos a 6179 minutos e, para o Mo, deve ser de 1875 minutos a 20833 minutos.

Portanto, com o tratamento térmico de 6000 minutos e, supondo que a espessura assumida para as lamelas de austenita nova sejam de 3 μ m a 5 μ m, é provável que o teor de Cr tenha sido totalmente homogeneizado e o de Mo, pode ter sido totalmente ou parcialmente homogeneizado.

A recuperação do potencial de pite pode, portanto, ser explicada pela difusão de Cr e de Mo, homogeneizando as fases austeníticas do aço contendo fase sigma.

Por sua vez, a Fig.25 também apresenta a área de histerese e o potencial de proteção em função do tempo de tratamento térmico.

A área de histerese tem um comportamento que concorda muito com o observado para o potencial de pite. Seu valor aumenta muito para os tempos de 60 e 600 minutos, vindo a diminuir para 6000 minutos. No entanto, o valor obtido para o material recuperado ainda é um pouco distante daquele obtido para o material solubilizado. O potencial de proteção também apresenta este mesmo comportamento, ou seja, a recuperação ocorre, mas não é total.

Estes dois parâmetros estão relacionados com a capacidade de repassivação do material no interior do pite formado. Uma explicação para este comportamento de recuperação parcial, pode estar relacionado ao empobrecimento da matriz nos elementos Cr e Mo, como consequência da precipitação da fase sigma.

Ou seja, o processo de repassivação depende das características da matriz onde a corrosão está se desenvolvendo. Como a nova matriz, após a precipitação da fase sigma, fica empobrecida nos elementos Cr e Mo, sua capacidade de repassivação fica prejudicada e, portanto, a recuperação não é total.

Após o levantamento das curvas de polarização cíclica, os corpos-de-prova foram examinados em microscópio óptico. A Fig.26 mostra o aspecto de um pite observado para a amostra tratada termicamente por 60 minutos a 850°C.



Figura 26 - Aspecto da liga AV2205 envelhecida por 60 minutos após ensaio potencioestático. 1000X.

Outro detalhe que chamou a atenção durante as observações em microscopia óptica foi que, ao se lixar os corpos-de-prova tratados termicamente por 600 e 6000 minutos, procedimento este adotado entre os levantamentos de cada curva de polarização, foi a observação do aspecto sub-superficial dos pites, com um simples passar da lixa de grana 180, como evidenciado na Fig.27.



Figura 27 -Aspecto da parte inferior de um pite. 200X.

Para a observação dos pites, eram necessários aumentos bastantes grandes (a Fig.26 está com 1000X de aumento). Apesar desta dificuldade de visualização da corrosão após o levantamento das curvas de polarização, foi possível perceber que a densidade de pites aumentou para tempos crescentes de tratamento térmico de 10, 60 e 600 minutos. Por sua vez, para 6000 minutos de tratamento térmico, a densidade de pites observada foi bem menor. O que também é uma indicação qualitativa da recuperação da resistência à corrosão do material.

CONCLUSÃO

O tratamento térmico por tempos prolongados (6000 minutos) a 850°C mostrou-se capaz de recuperar a resistência à corrosão do aço inoxidável dúplex AV2205 em 3,5% NaCl, sendo o mecanismo mais provável para esta recuperação, o processo de homogeneização da austenita nova, proveniente da reação de precipitação da fase sigma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E.C. BAIN, "Pionering in Steel Research - A Personal Record" pp. 72-74, American Society for Metals, Metals Park, 1974.
2. E.O. HALL e S.H. ALGIE "The Sigma Phase", Metallurgical Reviews, v. 11, pp. 61-88, 1966.
3. M. HANSEN e K. ANDERKO, "The Constitution of Binary Alloys", p. 527, Mc Graw Hill, New York, 1958.
4. F.J. SHORTSLEEVE e M. E. NICHOLSON, "Transformations in Ferritic Chromium Steels between 1100 and 1500°F (595 and 815°C)", Trans. ASM, v. 51, pp. 142-156, 1957.
5. M.E. NICHOLSON, C.H. SAMANS e F.J. SHORTSLEEVE, "Composition limits of Sigma Formation in Nickel-Chromium Steels at 1200°F (650°C)" Trans. ASM, v. 44, pp., 601-642, 1952.
6. J.J. GILMAN, "Delta Formation and its Influence on the Formation of Sigma in Wrought Heat Resisting Steels", Trans. ASM, v. 41, pp. 1371-1399, 1949.
7. J. NUTING, "The Physical Metallurgy of Alloy Steels", J. Iron and Steel Institute, v. 207, pp. 872-893, 1969.
8. R.C. GIBSON, H.W. HAYDEN e J.H. BROPHY, "Properties of Stainless Steels with a Microduplex Structure", Trans. ASM, v. 61, pp. 85-93, 1968.
9. H.F. MERRICK, H.W. HAYDEN e R.C. GIBSON, "The Effect of Carbon and titanium on the Hot Workability of 25Cr-6Ni Stainless Steels", Met. Trans., v.-4, pp. 827 -832, 1973.

10. WOLYNEC, S.. Curso de Corrosão e Proteção - PMT - 592, 1991, Cap.1, pag.1.2. (Notas didáticas do curso PMT - 592).
11. WOLYNEC, S.. Apostila do curso de Corrosão e Proteção - PMT - 592, 1991, Cap.2, pag.2.1. (Notas didáticas do curso PMT - 592).
12. WOLYNEC, S.. Apostila do curso de Corrosão e Proteção - PMT - 592, 1991, Cap.2, pag.2.3. (Notas didáticas do curso PMT - 592).
13. WOLYNEC, S.. Apostila do curso de Corrosão e Proteção - PMT - 592, 1991, Cap.2, pag.2.5 - 2.7. (Notas didáticas do curso PMT - 592).
14. WOLYNEC, S.. Apostila do curso de Corrosão e Proteção - PMT - 592, 1991, Cap.3, pag.3.1. (Notas didáticas do curso PMT - 592).
15. WOLYNEC, S.. Apostila do curso de Corrosão e Proteção - PMT - 592, 1991, Cap.6, pag.6.2 (Notas didáticas do curso PMT - 592).
16. WOLYNEC, S.. Apostila do curso de Corrosão e Proteção - PMT - 592, 1991, Cap.4, pag.4.1 - 4.2. (Notas didáticas do curso PMT - 592).
17. GREENE, N. D. & FONTANA, M. G. A critical analysis of pitting corrosion. Corrosion, 15(1): 25t-44t, Jan. 1959.
18. SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. The pitting of iron-chromium-nickel alloys. IN: CONFERENCE ON LOCALIZED CORROSION, Williamsburg, Dec. 6-10, 1971. Houston, NACE, 1974. (Internacional Corrosion Conference Series, 3). p.312-41.
19. SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27(6): 223-33, June, 1971.

20. FONTANA, M. G. & GREENE. N. D. Corrosion Engineering. New York, McGraw-Hill Book Company, 1967. p.48-58.
21. SEDRIKS, A.J. Role of sulfide inclusions in pitting and crevice corrosion of stainless steels. *International Metals Reviews*, 28(5):295-307, 1983.
22. DAVISON, R. M. & REDMOND, J. D. Practical guide to using dúplex-stainless steels. Materials Selection & design. p. 57-62, Jan. 1990.
23. BAIN, E. C. & GRIFFITHS, W. E. An introduction to the iron-chromium-nickel alloys. The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. vol. 75 p.166-211, 1927.
24. REICK, W.; POHL, M. & PADILHA. A. F. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura dúplex. *Metalurgia & Materiais - ABM*, 48(409): 551-63, set. 1992.
25. TRUMAN, J. E. & PIRT, K. R. Properties of a dúplex (austenitic-ferritic) stainless steel and effects of thermal history. IN: LULA, R. A., ed. DÚPLEX STAINLESS STEEL
26. CHARLES, j. Super dúplex stainless steels - structure and properties, Conference Dúplex Stainless steel, Baune, France, p.3-48, 1991. Obra citada na referência 13.
27. GUHA, P.& CLARK, A. Properties and applications of high chromium dúplex stainless steels. IN: LULA, R. A., ed. DÚPLEX STAINLESS STEEL. Oct. 25-28, 1982, St Louis. Proceedings. Ohio: ASM, 1983. p.355 - 69.

28. SRIDHAR, N.; KOLTS, J.; SRIVASTAVA, S. K. & ASPHANI, A.L Physical metallurgy, properties, and industrial applications of "Ferralium" alloy 255. IN: LULA, R. A., ed. DÚPLEX STAINLESS STEEL. Oct. 25-28, 1982, St Louis. Proceedings. Ohio: ASM, 1983. p.481-502.

29. HERBSLAB, G. & SCHWAAD, P. Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 dúplex steel and their influence on corrosion behavior in acids. IN: LULA, R. A., ed. DÚPLEX STAINLESS STEEL. Oct. 25-28, 1982, St Louis. Proceedings. Ohio: ASM, 1983. p-15-40.

30. HANSEN, M. Constitution of binary alloys. New York, McGraw-Hill, 1958, 2ed. Obra citada na referência 22.

31. YAKAWA, N.; HIDA, M.; IMURA, T.; KAWAMURA, M. & MIZUNO, Y. Structure of chromium-rich Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-Co and Cr-Ni-Fe alloy particles made by evaporation in argon. Metallurgical Transactions A, 3(4): 887, April 1972.

32. KICHNER, G.; NISHIZAWA, T. & UHRENIUS, B. The distribution of chromium between ferrite and austenite and the thermodynamics of the equilibrium in the Fe-Cr and Fe-Mn system. Metallurgical Transactions A, 4(1): 167-174, Jan. 1973.

33. GORDON, G. M. Physical metallurgy of Fe-Cr-Ni alloys. IN: STRESS CORROSION CRACKING AND HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF IRON BASE ALLOYS, Unifex-Firmin, June 12-16, 1973. Houston, NACE, 1977. (International Corrosion Conference Series) p. 893-945.

34. WILLIAMS, R.O. Further studies of the iron-chromium system. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 212(10): 497- 502, Aug. 1958.

35. GROBNER, P.J. The 885°F (475°C) Embrittlement of ferritic stainless steel. Metallurgical Transactions A, 4(1): 251-260, Jan. 1973.

36. SOLOMON, H. D. & LEVINSON, M. Mössbauer effect study of 475°C Embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. *Acta Metallurgica*, 26(1): 429-42, Jan. 1978.
37. NICHOL, T. J.; DATTA, A. & AGGEN, G. Embrittlement of ferritic stainless steels. *Metallurgical Transactions A*, 11 (4): 573-85, April, 1980.
38. VRINAT, M.; COZAR, R. & MEYZAND, Y. Precipitated phases in the ferrite of aged cast duplex stainless steels. *Scripta Metallurgica*, 20(8): 1101-6, Aug. 1986.
39. SCHAEFFLER, A. L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. *Metal Progress*, 56(5): 680, Nov. 1949.
40. PUGH, J. W. & NISBET, Y. D. A study of iron-chromium-nickel ternary system. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 188: 268-276, Feb. 1950.
41. LONG, C. J. & DELONG, W. T., The ferrite of austenitic stainless steel. *Welding Journal*, 52(7): 281 s-97s, July 1973.
42. HALL, E. O. & ALGIE, S. H. The sigma phase. *Metallurgical Reviews*, 11: 6188, 1966.
43. DeBOLD, T. A. Duplex stainless steel - microstructure and properties. *Journal of Metals*, N.3, p.12-5, Mar. 1989.
44. BRANDI, S. D. & PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. IN: 11 SEMINÁRIO BRASILEIRO SOBRE AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX - INOX* 90 - ABM, 26 - 28 nov. 1990.

45. MAEHARA, Y.; KOIKE, M.; JUJIRO, N. & KUNITAKE, T. Precipitation of sigma phase in a 25Cr-7Ni-3Mo dúplex phase stainless steel. Transactions of the Iron and Steel of Japan, 23(3): 240-246, Mar. 1983.

46. BARBOSA, C. A.; MORI, F. Y.; SOUZA, M. H. C. & FALLEIROS, G. S. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico ferrítico. Metalurgia -ABM, 32(227): 669-73, out. 1976.

47. GREENE, N. D. & FONTANA, M. G. A critical analysis of pitting corrosion. Corrosion, 15(1): 25t-44t, Jan. 1959.

48. SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. The pitting of iron-chromium-nickel alloys. IN: CONFERENCE ON LOCALIZED CORROSION, Williamsburg, Dec. 6-10, 1971. Houston, NACE, 1974. (Internacional Corrosion Conference Series, 3). p.312-41.

49. SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27(6): 223-33, June, 1971.

50. WARREN, D. The effect of sigma phase vs. Chromium carbides on the intergranular corrosion of type 316 and 316L stainless steel. Corrosion, 15(5): 221t-2t, May 1959.

51. Metals Handbook: Corrosion. 9 ed. Metals Park, American Society for Metals, 1987 vol. 13, p.125.

52. HIDEAKI, M.; KUDO, T.; KOSO, M.; MIURA, M. & MOROISHI, T. 25%Cr containing dúplex phase stainless steel for hot sea water application. IN: LULA, R. ^a ed. DÚPLEX STAINLESS STEEL. Oct. 25-28, 1982, St. Louis. Proceedings. Ohio: ASM, 1983. P.95-112.

53. POTIGIETER, J.H. Influence of sigma phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel. British Corrosion Journal, 27(3): 219-232, 1992.

54. KOBAYASHI, D. Y.. Efeito da fase sigma na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex, 1995. (Tese se doutorado em engenharia - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).

55. ALONSO, N.. Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992. (Tese se doutorado em engenharia - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).

56. KOBAYASHI, D. Y.. Efeito da fase sigma na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex, pg.162,163, 1995. (Tese se doutorado em engenharia - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).

57. KOBAYASHI, D. Y.. Efeito da fase sigma na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex, pg.155-161, 1995. (Tese se doutorado em engenharia - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).

58. SHEWMON, P. G. Transformations in metals. New York, Mc Graw-Hill, 1969. Cap.2, pg.36-68.