

FERNANDO FUJIHARA

**Estudo sobre ataques potencioestáticos
visando observar a morfologia da fase sigma
em aço inoxidável SAF 2205**



Orientadora
Profa. Dra. Neusa Alonso Falleiros

São Paulo
2000

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às pessoas, às quais, sem elas, não seria possível a realização do presente trabalho:

Em primeiro lugar à Profa. Neusa Alonso Falleiros pela orientação sempre presente e compreensão nos momentos desfavoráveis.

Ao Antônio Lívio da Silva Nunes e à Claudia Patricia Sema pelo apoio e orientação nos ensaios realizados em laboratório.

À Léa Sarita Montagna pela realização dos exames em MEV e espectroscopia de energia dispersiva, e à Dra. Darlene Yuko Kobayashi pela ajuda no entendimento dos resultados.

Ao Prof. Rodrigo Magnabosco pelo fornecimento da amostra e pela sugestão das literaturas.

RESUMO

Os aços inoxidáveis dúplex são susceptíveis a precipitação de fases adicionais que podem ser formadas durante a solidificação, tratamento térmico posterior, processo de deformação plástica, ou mesmo devido ao envelhecimento durante o uso. A fase Sigma é provavelmente a mais indesejáveis entre as fases precipitadas, pois comprometem tanto as propriedades mecânicas (é muito frágil), quanto a resistência à corrosão desses materiais (consequência da diminuição da quantidade de Cr e Mo na matriz, já que a fase Sigma é bastante rica nesses elementos).

O estudo da morfologia da fase Sigma no aço dúplex SAF 2205, tratado termicamente por 1 hora à 850 °C através de ataques profundos (utilizando polarização potencioestática), que atacam as fases da matriz seletivamente, é o objetivo deste trabalho.

Dos dois ataques profundos encontrados na literatura: Symmiotis-Barrdahl, e Fourie e Robinson, somente o primeiro apresentou resultados práticos. Contudo somente foi possível a reprodução parcial do trabalho dos autores, que menciona o ataque seletivo da austenita e da ferrita para dois potenciais diferentes, encontrados através de dois máximos de densidade de corrente em ensaios de polarização potenciodinâmica. Os dois máximos foram encontrados na prática, porém para ambos, além de um potencial intermediário, a fase atacada seletivamente foi somente a ferrita.

O ataque seletivo da ferrita, porém, já foi suficiente para tirarmos algumas conclusões à respeito da fase Sigma precipitada: nucleia a partir da interface ferrita / austenita e cresce em direção à ferrita, apresentando estrutura predominantemente maciça. Lembrando que o resultado somente é válido para o tratamento térmico utilizado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. O sistema Fe-Cr-Ni	5
3.2. Fase Sigma	7
3.3. Técnicas eletroquímicas:.....	10
3.3.1. O Potenciostato:.....	10
3.3.2. Polarização potenciodinâmica:.....	11
3.3.3. Polarização potencioestática:.....	11
4. MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1. Material em estudo	13
4.2. Preparação dos corpos de prova	13
4.3. Exame metalográfico	13
4.4. Ensaio eletroquímico.....	14
4.4.1. Preparação das soluções.....	14
4.4.2. Ensaio de polarização potenciodinâmica.....	14
4.4.3. Ensaio de polarização potencioestática.....	15
4.4.4. Microscópio eletrônico de varredura.....	15
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	16
5.1. Caracterização Microestrutural.....	16
5.2. Ataques profundos:	17
5.2.1. Solução 1: 2 M H ₂ SO ₄ + 2 M HCl, T = 23 ± 2 °C	17
5.2.2. Solução 2: 1 M H ₂ SO ₄ + 0,5 M NaCl, T = 60 ± 2 °C	28
6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	31
7. BIBLIOGRAFIA:	33

1. Introdução

Os aços inoxidáveis são as ligas metálicas mais amplamente utilizadas quando se deseja resistência à corrosão. Esses aços apresentam teores de cromo livre superiores a 11% e tem a capacidade de formar uma película superior aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva, protegendo o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos).

Os aços inoxidáveis com altos teores de elementos estabilizadores de austenita como o níquel, manganês, carbono e nitrogênio são chamados de austeníticos e apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada estabilizada mesmo em temperatura ambiente. Tais aços apresentam como propriedades: alta ductilidade e tenacidade, boa soldabilidade (1), porém apresentam alto custo (devido principalmente ao níquel adicionado), e são muito susceptíveis à corrosão sob tensão (2). Já os aços que apresentam altos teores de elementos estabilizadores de ferrita como o cromo, silício e molibdênio são chamados de ferríticos e apresentam estrutura cúbica de corpo centrado. Esses aços apresentam ductilidade e tenacidade menores que o austenítico, além de transição de fratura dúctil-frágil. Porém são imunes à corrosão sob tensão, além de possuírem baixo custo (3), ao contrário dos austeníticos.

A combinação da resistência à corrosão dos ferríticos e das propriedades mecânicas favoráveis dos austeníticos é possível através de um aço inoxidável constituído por frações volumétricas normalmente iguais de austenita e ferrita, e que é chamado de dúplex.

O primeiro passo para o surgimento do aço inoxidável dúplex aconteceu em 1927, através dos estudos realizados por Bain e Griffiths (4), no diagrama Fe-Cr-Ni, na qual 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) (5). Consolidava-se, assim, a existência desses aços.

Estudos realizados com essa nova liga revelaram que ela apresenta inúmeras vantagens com relação ao aço inoxidável austenítico comum. São mais resistentes à corrosão sob tensão, apresentam excelente resistência à corrosão intergranular, por pites e por frestas, além de apresentar uma resistência mecânica de cerca de duas vezes superior à do aço austenítico usual (6,7,8).

O aço inoxidável dúplex SAF 2205, utilizado em evaporadores de água, tubos de circuitos hidráulicos (9), tanques de transporte marítimo de produtos quimicamente corrosivos (10), nas indústrias químicas em geral e de geração de eletricidade (1), etc é o escopo deste trabalho, particularmente a morfologia da fase sigma precipitada nele.

2. Objetivos

O presente trabalho procura estudar ataques potencioestáticos visando observar a morfologia da fase Sigma precipitada em aços inoxidável dúplex SAF 2205 através de envelhecimento isotérmico a 850 °C por um período de 1 hora. Para tanto, primeiro, foram conduzidos ensaios de polarização potenciodinâmica para definir máximos de densidade de corrente, e os potenciais correspondentes. A seguir, ensaios de polarização potencioestáticas foram realizados nestes potenciais para que ocorra ataque seletivo às fases da matriz, ressaltando a fase Sigma precipitada. Os ensaios de polarização foram feitas em soluções 2 M H₂SO₄ + 2 M HCl em temperaturas de 23 ± 2 °C (23); e : 1 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl , T = 60 ± 2 °C (27).

3. Revisão bibliográfica

3.1. O sistema Fe-Cr-Ni

O estudo da metalurgia física dos aços inoxidáveis dúplex pode ter início no sistema ternário Fe-Cr-Ni, pois é basicamente composto por esses elementos, ou por alguns de comportamento semelhante segundo o conceito de cromo e níquel equivalente (11).

Basicamente, quatro são as fases sólidas encontradas no ternário Fe-Cr-Ni. Três são soluções sólidas: austenita (γ), cúbica de face centrada; ferrita (α), cúbica de corpo centrada; e α' , também cúbica de corpo centrada, porém rica em cromo. A quarta fase sólida é um intermetálico denominado sigma (σ), de estrutura tetragonal que é o objeto de estudo deste trabalho (12).

Adotando-se os critérios de cromo e níquel equivalente propostos por *DeLong* (11):

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5.\%Si + 0,5.\%Nb$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5.\%Mn + 30.(\%C + \%N)$$

e considerando que o aço SAF 2205 tem composição química: 22,0% Cr – 5,5% Ni – 3,0% Mo – 1,7% Mn – 0,8% Si – 0,14% N – 0,03% C, e que todos os elementos estão em solução sólida, temos que $Cr_{eq} = 26,2\%$ e $Ni_{eq} = 11,5\%$. Definindo-se o ponto A a partir disto, e traçando-se as linhas que definem o equilíbrio entre α e γ ("tie-lines") fornecidas por RAYNOR e RIVLIN (12) na isoterma a 1100°C (Figura 3.1), nota-se que o tratamento isotérmico deste aço a aproximadamente 1100°C, seguido de resfriamento rápido, é capaz de formar a estrutura dúplex ferrita-austenita. Supondo que a "tie-line" que passa pelo ponto A da Figura 3.1 seja paralela a direita desta, tem-se que nessas condições o aço SAF 2205 apresenta estrutura contendo aproximadamente 39% em peso de ferrita e 61% de austenita.

O balanço volumétrico entre as fases é determinado pela porcentagem de Cr_{eq} (ferritizante), pela porcentagem de Ni_{eq} (austenitizante) e pela temperatura de conformação a quente que normalmente varia entre 1200°C e 900°C, obtendo uma estrutura de bandas alternadas de ferrita e austenita (2). Atualmente a nomenclatura aço inoxidável dúplex é usado para aqueles nas quais uma das fases não seja inferior a 30% (13).

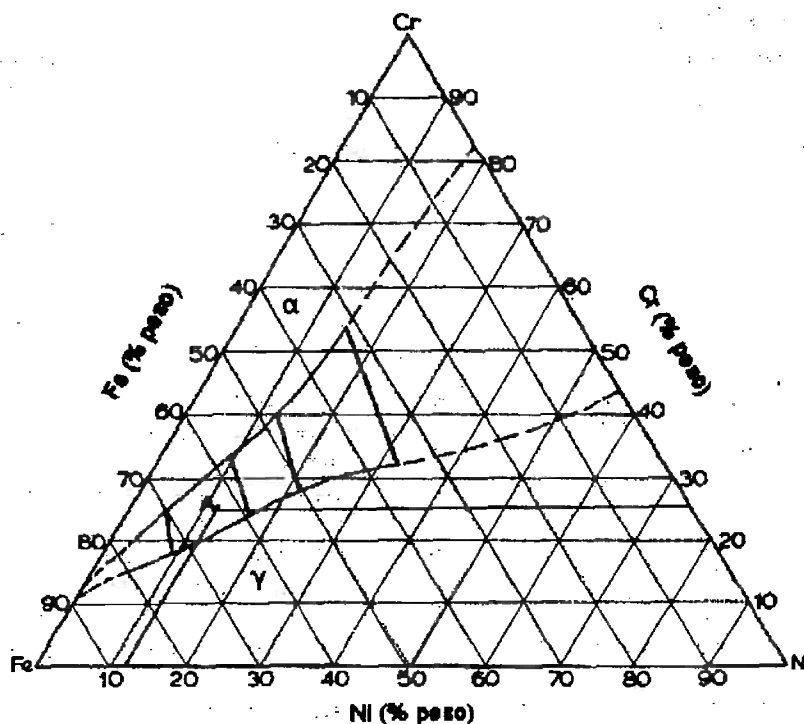


Figura 3.1. Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as "tie-lines" no campo α/γ . O ponto A representa a composição (em cromo e níquel equivalentes) do aço SAF 2205 (12).

3.2. Fase Sigma

Os aços dúplex são susceptíveis a precipitação de fases adicionais que afetam tanto a resistência à corrosão quanto às propriedades mecânicas. Estas fases podem ser formadas durante a solidificação, tratamento térmico posterior, processo de deformação plástica, ou mesmo devido ao envelhecimento durante o uso, o que causa um importante efeito na utilidade e no tempo de vida do material. Uma das fases possíveis é a fase sigma, um intermetálico duro e frágil, não magnético, com uma estrutura tetragonal complexa, rico em Cr e Mo, formada a partir da ferrita (3).

Esta fase foi detectada pela primeira vez por Bain e Griffiths (4) em 1927, em seus estudos sobre o ternário Fe-Cr-Ni. Eles notaram, a presença de uma fase de elevada dureza e fragilidade. A esta fase denominaram de constituinte B (lembrando "brittleness", fragilidade) e, somente mais tarde, seu nome foi mudado para fase sigma.

Na maioria dos aços dúplex, esta fase contém Fe, Cr e Mo, e é formada entre 600°C e 950°C, sendo que a precipitação se torna mais rápida entre 700°C e 900°C (5).

Segundo os trabalhos de Brandi e Padilha (14), três tipos de reação, todas envolvendo a decomposição da ferrita, podem dar origem a fase sigma nestes aços:

- I) precipitação comum: ferrita (α) $\rightarrow$ sigma (σ) + ferrita (α) (empobrecida em Cr e Mo).
- II) precipitação descontínua: ferrita (α) $\rightarrow$ sigma (σ) + ferrita (α) (empobrecida em Cr e Mo).
- III) eutetóide (lamelar ou divorciado): ferrita (α) $\rightarrow$ sigma (σ) + austenita (γ)

É razoável supor que a formação da fase sigma se dê a partir da ferrita e não da austenita, para os aços dúplex. A ferrita tem composição mais próxima de sigma (ambas são ricas em Cr e Mo e pobres em Ni) (14) e a difusão de elementos formadores de sigma, particularmente o Cr, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita, facilitando a sua formação (15). A nucleação da fase sigma ocorre preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita e o seu crescimento ocorre do lado ferrítico. As reações I e III

(divorciado) levam a formação de sigma com morfologia maciça e as reações II e III (lamelar) tem habitualmente como produtos microestruturas lamelares (14). Segundo o trabalho pioneiro de Barbosa et al (16) em um aço dúplex contendo 0,12%C - 31%Cr - 9%Ni, a morfologia maciça predomina em temperaturas mais altas (por exemplo, 900°C), enquanto microestruturas lamelares são dominantes em temperaturas mais baixas (por exemplo, 700°C). A precipitação de fase sigma ocorre em tempos mais curtos em temperaturas mais altas e a quantidade formada é maior quando comparada com os aços inoxidáveis austeníticos (17).

A fase sigma é provavelmente a fase mais indesejável dentre as que pode ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex, pois compromete tanto as propriedades mecânicas como a resistência à corrosão desses materiais (18, 19).

Quanto à resistência mecânica, pode-se dizer que cerca de 1% de fase sigma já causa uma diminuição de 50% na resistência ao impacto desses aços e 10% de sigma reduz a resistência ao impacto à apenas 5% do valor inicial do material solubilizado (18). A gravidade deste problema pode ser avaliada mencionando-se, por exemplo, que a permanência do aço DIN W. Nr. 1.4462 por somente 200 minutos entre 800° e 850°C é suficiente para a precipitação de 15 a 20% de fase sigma (17). Outro exemplo, descrito por Thorvaldsson et alli (21), é a fragilização causada pela precipitação da fase sigma a 850°C no aço SAF 2205, como mostra a Figura 3.2, que indica o aumento da dureza, e a diminuição da tenacidade ao impacto com o tempo de envelhecimento.

A resistência à corrosão é comprometida, de acordo com Truman e Pirt (22), em consequência da diminuição da quantidade de Cr e Mo nas fases da matriz, porque a fase sigma é consideravelmente mais rica nestes elementos que a ferrita e a austenita, como mostra o exemplo da Tabela 3.1. O trabalho de Kobayashi e Wolynech (3) propõe que a precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis dúplex causa uma maior susceptibilidade a corrosão localizada na interface entre a fase sigma e a austenita. Durante a

decomposição eutetóide da ferrita, é formada na interface sigma/austenita, uma lamela de austenita divorciada que não contém Mo e cuja quantidade de Cr é muito pequena. Portanto não é difícil a eliminação da película passiva desta lamela, permitindo a corrosão seletiva desta fase. Uma outra análise feita por Brandi e Padilha (14), indica o efeito da fase sigma na velocidade de corrosão do aço dúplex. O resultado obtido pela prática C da norma ASTM A-262 para o aço dúplex DIN W. Nr. 14462 é mostrado na Tabela 3.2. Comparando os valores médios da velocidade de corrosão do aço dúplex contendo sigma é quase 8 vezes maior que o aço isento de sigma.

Segundo Jackson et alli (20), no aço SAF 2205, a fase sigma pode ser encontrada após envelhecimento entre 700° e 950°C por períodos mínimos variando de 10 a 30 minutos, e assume-se que sua composição química seja Fe - 29%Cr - 3%Ni - 10%Mo - 1%Mn.

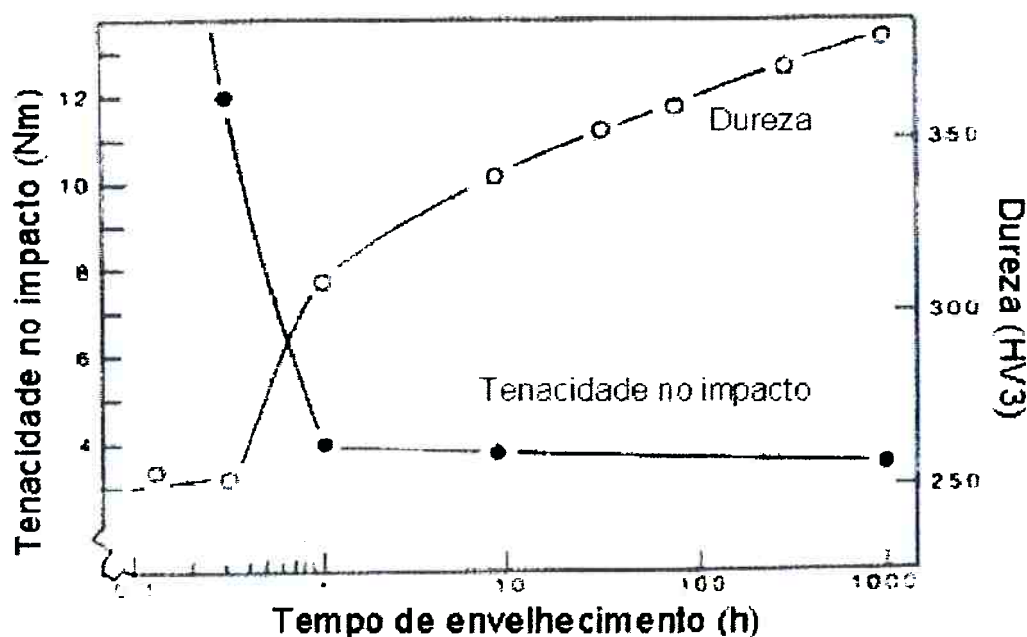


Figura 3.2. Propriedades mecânicas do aço SAF 2205 após envelhecimento a 850°C, que leva a formação de fase sigma com aumento gradativo de sua fração volumétrica com o tempo de envelhecimento, segundo THOVARLDSSON et alli (21)

Tabela 3.1 – Composição química das fases austenita, ferrita e sigma do aço dúplex com composição 26,00%Cr – 5,66%Ni – 1,45%Mo, solubilizado 1 hora em T=750°C (22).

Fase	Cr (% em peso)	Ni (% em peso)	Mo (% em peso)
austenita	16,4	9,4	2,7
ferrita	22,6	5,6	3,3
sigma	28,7	3,3	7,1

Tabela 3.2– Velocidade de corrosão de uma amostra de aço inoxidável dúplex – DIN W. Nr. 1.4462 isenta de sigma, e de uma amostra contendo sigma, submetidas à norma ASTM A-262 Prática C (14).

Amostra	Velocidade de corrosão (g / cm ² h)			
	48h	96h	144h	Média
Isenta de sigma	0,099	0,092	0,107	0,099
Contendo sigma	0,349	0,978	0,954	0,760

3.3. Técnicas eletroquímicas:

3.3.1. O Potenciostato:

O potenciostato é um instrumento para o estudo das reações eletroquímicas de um corpo de prova imerso em uma solução. Para isso, um circuito elétrico é mantido com uma diferença de potencial constante entre o corpo de prova em estudo (eletrodo de trabalho) e um eletrodo inerte (contra-eletrodo), usualmente construído de grafite ou platina. Um eletrodo de referência (por exemplo, calomelano saturado) permite a leitura do potencial a que está submetido o eletrodo de trabalho, que em conjunto com a corrente registrada no sistema, permitem caracterizar as reações eletroquímicas que se estabelecem.

3.3.2. Polarização potenciodinâmica:

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e consiste na varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. O registro desses potenciais em conjunto com as correspondentes correntes (por convenção, corrente / área do exposta do material, chamado de densidade de corrente) geradas nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas), permitem o estudo do comportamento eletroquímico do material (24, 25).

3.3.3. Polarização potencioestática:

A polarização potencioestática é realizada sob um potencial fixo, registrando-se a densidade de corrente em função do tempo de aplicação do potencial. Esta técnica permite o estudo detalhado dos fenômenos que regem as reações eletroquímicas num dado potencial, e em alguns casos, o ataque metalográfico profundo de amostras por ataque seletivo a microconstituintes (26).

O presente trabalho se baseou em ataques profundos, utilizando-se a técnica potencioestática. Os parâmetros utilizados foram retirados de duas referências descritas a seguir:

- Ataque 1 – Symnietis-Barrdahl (23):

O trabalho de Symnietis-Barrdahl apresenta como resultado marcante, a constatação, através de polarização potenciodinâmica, que a posição dos máximos de densidade de corrente da região anódica ativa mostram corrosão seletiva de ferrita em potenciais mais negativos (próximos ao potencial de corrosão), enquanto que a austenita

é corroída seletivamente em potenciais próximos ao de passivação. Além disso, constatou-se que a ferrita é anódica em relação a austenita, levando ao efeito de corrosão galvânica, uma vez que a taxa de dissolução da ferrita no aço dúplex é maior que a do material puramente ferrítico.

O material utilizado no trabalho de Symniotis-Barrdahl foi o SAF 2205, em solução 2 M H_2SO_4 + 2 M HCl .

- Ataque 2 – Fourie e Robinson (27):

O trabalho de Fourie e Robinson constatou, através de polarização potenciodinâmica do aço SAF 2205 em soluções 1 M H_2SO_4 com adições de NaCl de até 1 M sob temperaturas de 60°C e 80°C, a dissolução seletiva da ferrita se a concentração de NaCl é maior que 0,2 M. As duas fases são dissolvidas para concentrações de NaCl de 0,05 M e 0,1 M. E a austenita sofre dissolução seletiva no potencial de corrosão sob as condições estudadas, na ausência de cloretos.

Para a solução de 1 M H_2SO_4 + 0,5 M NaCl a 60°C, através de polarização potenciodinâmica, dois máximos de densidade de corrente foram observados na região anódica ativa, sendo o mais nobre relacionado à dissolução da austenita, e o mais eletronegativo relacionado à dissolução da ferrita.

4. Materiais e métodos

4.1. Material em estudo

O aço SAF 2205, de procedência sueca (Sandvik), foi adquirido como chapa laminada a quente de 3 mm de espessura, recebendo posteriormente tratamento térmico de solubilização a 1120°C, por 30 minutos, com resfriamento a água.

Tabela 4.1. Composição química (% em peso) do aço em estudo.

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	C	P	S
% em peso	22,2	5,7	2,98	1,6	0,44	0,161	0,016	0,020	0,001

4.2. Preparação dos corpos de prova

A partir do material solubilizado, a amostra (chapa) foi submetida à envelhecimento isotérmico a 850°C, por 1 hora, com resfriamento a água.

A seguir foram cortadas amostras e embutidas em baquelite, gerando corpos de prova metalográficos onde a superfície de observação corresponde a seção longitudinal da chapa, com relação a direção de laminação. As amostras foram então lixadas até a obtenção de superfície com o acabamento conferido por lixa de granulação 600 *mesh* e polidas até diamante 1µm. Além disto, todas as amostras foram preparadas com furo de rosca para contato elétrico posterior.

4.3. Exame metalográfico

Foi realizado o exame metalográfico através de microscopia ótica, que permitiu a observação das diferentes fases presentes na amostra após solubilizadas .

As amostras, após polidas, foram atacadas com o reagente Behara II, constituído por 200 ml de ácido clorídrico, 400 ml de água destilada e 6 g de metabissulfato de potássio. Este ataque colore a ferrita de marrom escuro, a austenita de marrom claro, enquanto a fase sigma permanece sem ataque.

4.4. Ensaios eletroquímicos

4.4.1. Preparação das soluções

Para os ensaios de polarização potenciodinâmica e potencioestática foram preparadas 2 soluções:

- Solução 1: 2 M H_2SO_4 + 2 M HCl , $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$
- Solução 2: 1 M H_2SO_4 + 0,5 M NaCl , $T = 60 \pm 2^\circ\text{C}$

As soluções foram descartadas a cada ensaio, para evitar contaminações.

4.4.2. Ensaios de polarização potenciodinâmica

Para o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica, foi utilizado o potencioestato de modelo PAR 273 da Princeton Applied Research, conectado a microcomputador controlado pelo programa Corrosion Measurement Software M-352, que realizou o controle do ensaio e coletou os resultados.

Logo após serem polidas por diamante $1\mu\text{m}$, as amostras foram secas com álcool etílico e jato de ar quente. Em seguida foram imersas na solução, contida na célula eletrolítica, com capacidade de 700 ml. Os ensaios foram programados para que os dados fossem computados após 300 s o seu início, partindo de 300 mV abaixo do potencial de circuito aberto (ou de corrosão) até + 2000 mV_{ECS}, com uma velocidade de varredura de potencial de 1 mV / s.

4.4.3. Ensaios de polarização potencioestática

A intenção da polarização potencioestática é dissolver a matriz sem atacar a fase sigma seguidos de exames em microscópio eletrônico de varredura (MEV). E dessa maneira poder visualizar a morfologia, forma de crescimento e outros aspectos da fase sigma e de outras eventualmente reveladas.

Para o levantamento das curvas de polarização potencioestática, foi utilizado o mesmo equipamento ao ensaio de polarização potencioestática descritos anteriormente.

Quanto ao procedimento, é também similar a menos das condições de entrada. Os ensaios foram computados imediatamente após o início da polarização, no potencial fixo determinados pelas curvas de polarização potenciodinâmica.

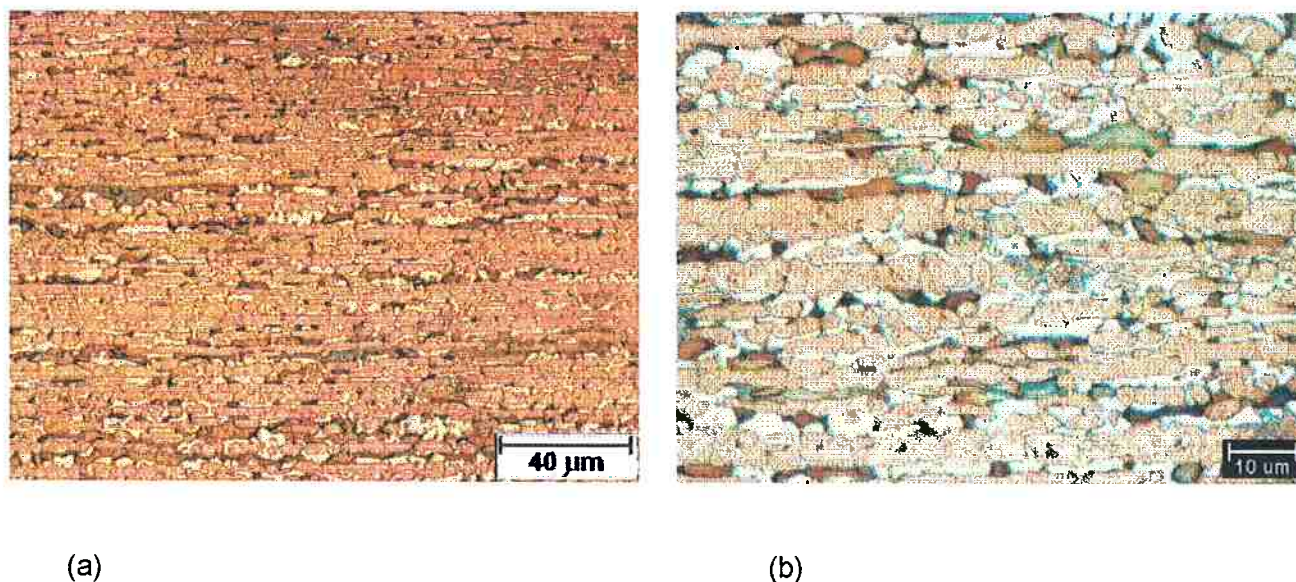
4.4.4. Microscópio eletrônico de varredura

A caracterização visual da microestrutura das amostras foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JXA 6400 da JEOL, com tensão de operação de 0 a 40 kV. Além disso, realizou-se análise semi-quantitativa das fases presentes por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com janela de diamante, acoplado ao MEV.

5. Resultados Experimentais

5.1. Caracterização Microestrutural

Para identificação das fases presentes na amostra após solubilizadas, foi realizado a caracterização microestrutural, através de microscopia óptica. O ataque Behara II foi feito para identificar as fases da matriz: ferrita (coloração mais escura), austenita (coloração mais clara), enquanto a fase sigma permanece sem ataque (tendendo ao branco), como mostra a Micrografia 5.1.



Micrografia 5.1. Superfície da amostra que sofreu tratamento térmico a 850°C por 1 hora. Ferrita (coloração mais escura), austenita (coloração mais clara) e fase sigma (tendendo ao branco). (a) aumento menor para visualizar a distribuição volumétrica das fases. (b) aumento maior para visualizar a morfologia das fases.

5.2. Ataques profundos:

5.2.1. Solução 1: 2 M H₂SO₄ + 2 M HCl, T = 23 ± 2 °C

5.2.1.1. Ensaio de polarização potenciodinâmica

Foram realizados 5 ensaios de polarização potenciodinâmica que geraram curvas de potencial em função da densidade de corrente mostradas nas Figuras 5.1 a 5.5. A presença dos dois máximos de densidade de corrente (-207 mV, e -315 mV) na região anódica é visível, de acordo com o trabalho de Symmiotis-Barrdahl (27), somente no primeiro ensaio, na curva nº1 registrado na Figura 5.1. Os ensaios foram conduzidos sempre nas mesmas condições, com exceção da amostra nº2 correspondente a Figura 5.2, que foi realizada após um tempo de residência na solução de aproximadamente 20 minutos.

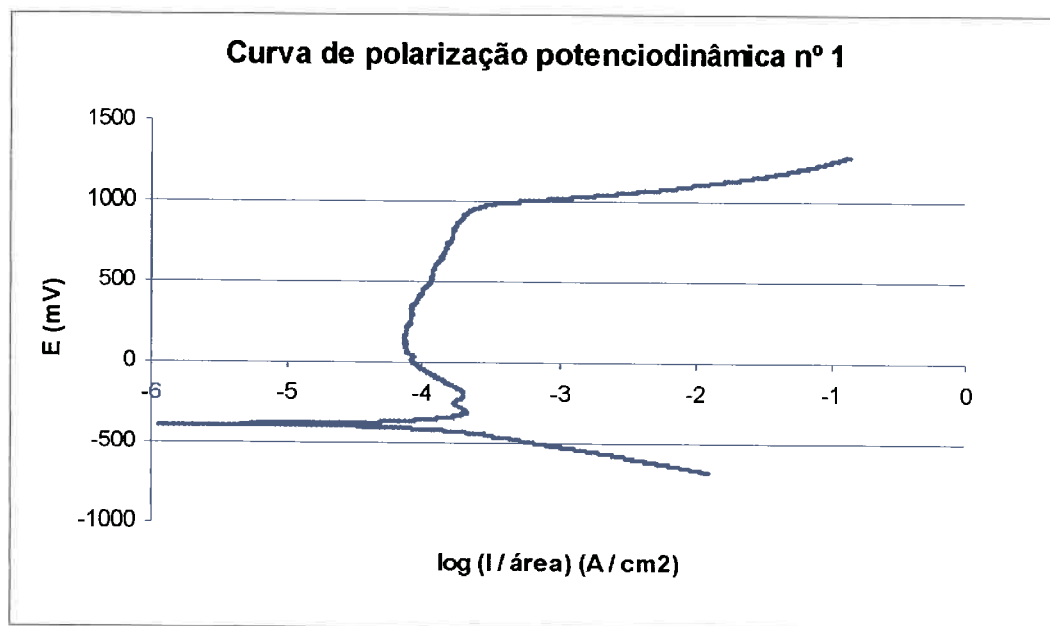


Figura 5.1. Curva de polarização potenciodinâmica nº1, apresentando dois máximos de densidade de corrente na região anódica ativa.

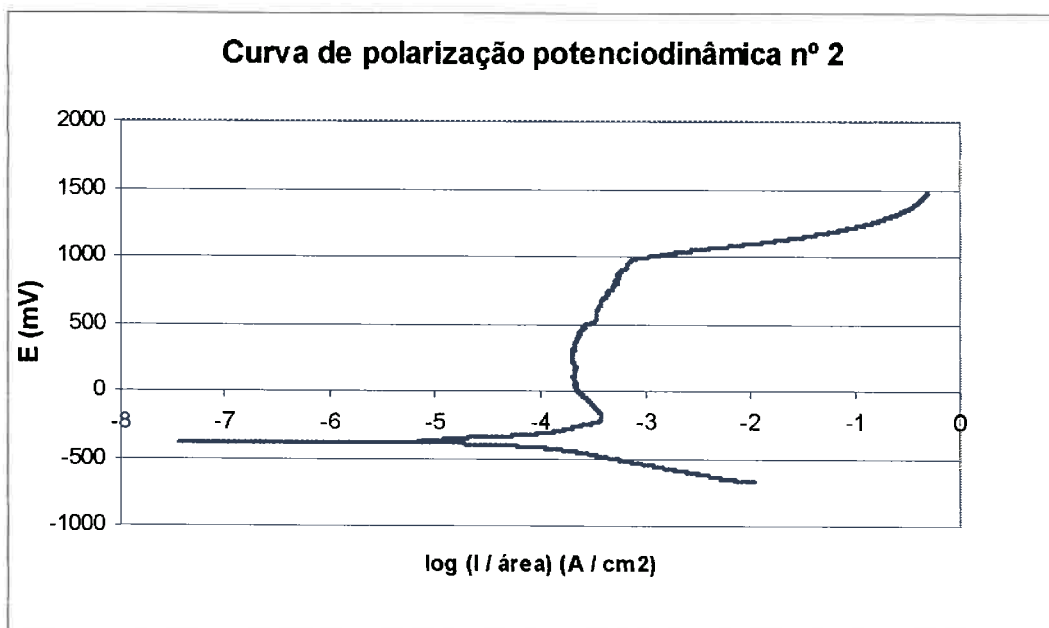


Figura 5.2. Curva de polarização potenciodinâmica nº2, não apresentando máximos de densidade de corrente na região anódica ativa.

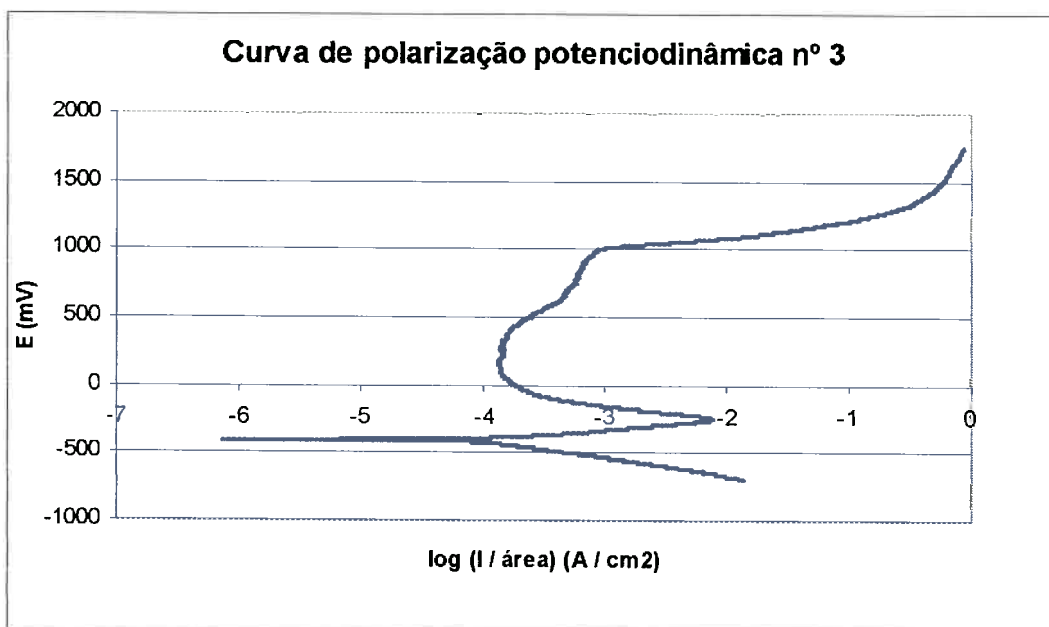


Figura 5.3. Curva de polarização potenciodinâmica nº3, não apresentando máximos de densidade de corrente na região anódica ativa.

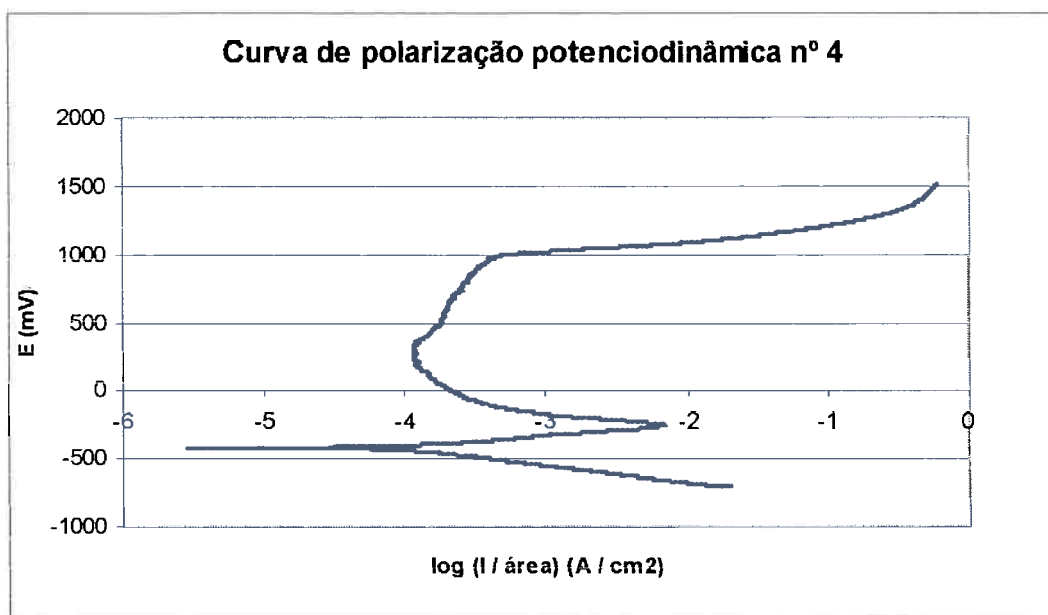


Figura 5.4. Curva de polarização potenciodinâmica nº4, não apresentando máximos de densidade de corrente na região anódica ativa.

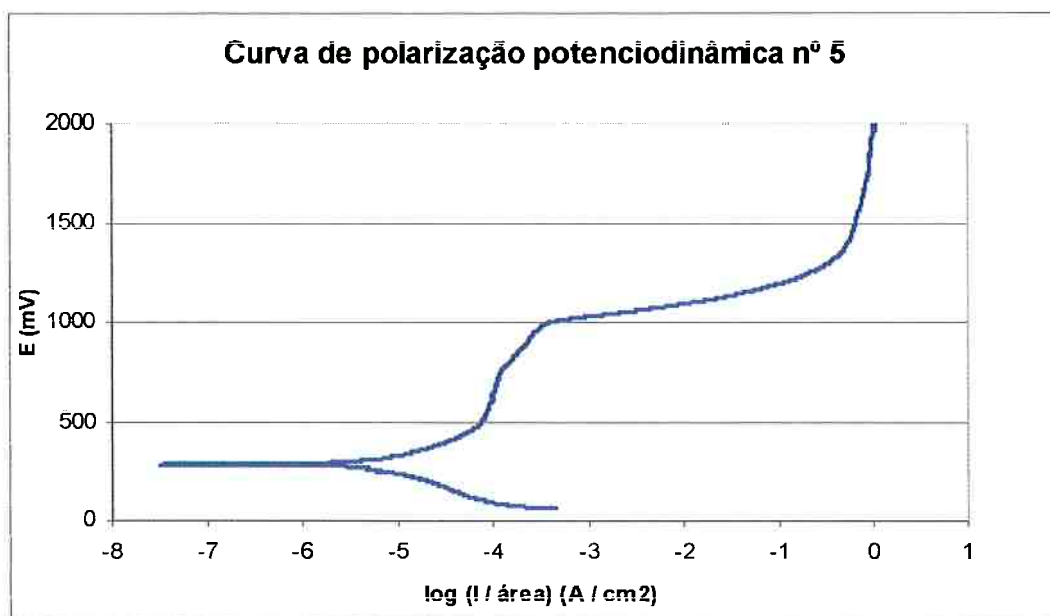


Figura 5.5. Curva de polarização potenciodinâmica nº5, não apresentando máximos de densidade de corrente na região anódica ativa.

5.2.1.2. Ensaios de polarização potencioestática

Os ensaios foram feitos com base somente na curva de polarização potenciodinâmica nº 1, pois foi a única que revelou dois máximos de densidade de corrente na região anódica ativa, que ocorreram nos potenciais -207 mV e -315 mV.

Realizou-se ensaios de 30 min para os dois potenciais citados, e por um potencial intermediário: -270 mV. E um ensaio de 90 min para o potencial de -207 mV.

- Ensaio de 30 min em um potencial de -315 mV

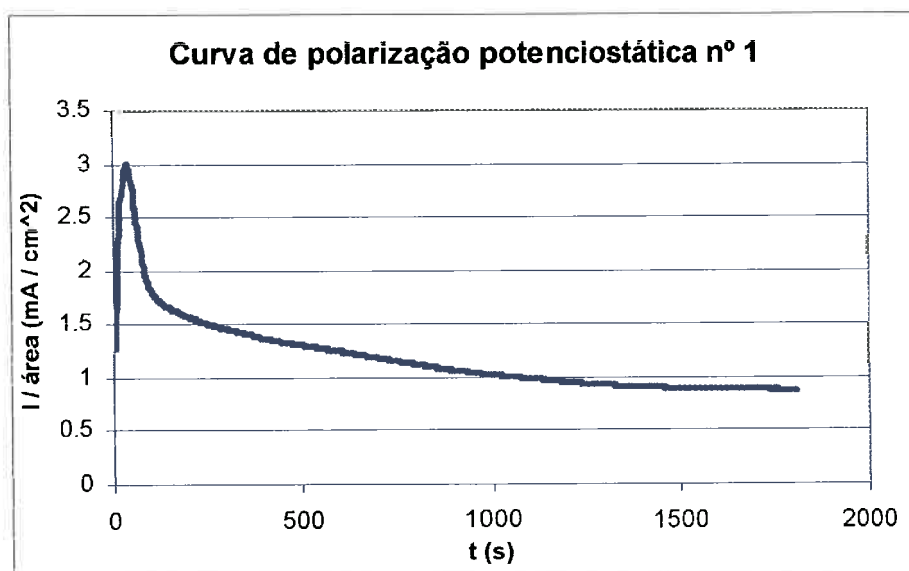


Figura 5.6. Curva de polarização potencioestática nº1, no potencial de -315mV no intervalo de 30 min.

- Ensaio de 30 min em um potencial de -270 mV

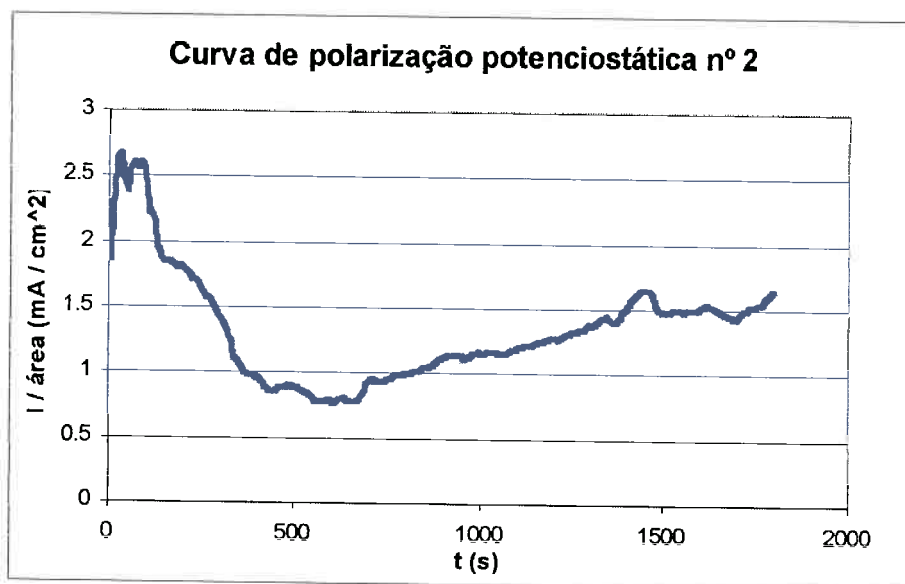


Figura 5.7. Curva de polarização potencioelástica nº2, no potencial de -270mV no intervalo de 30 min.

- Ensaio de 30 min em um potencial de -207 mV

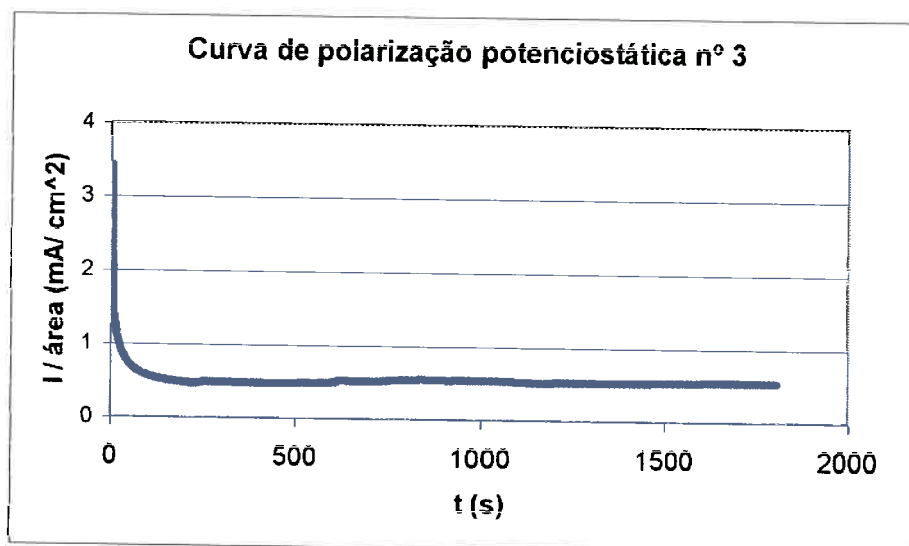


Figura 5.8. Curva de polarização potencioelástica nº3, no potencial de -207mV no intervalo de 30 min.

- Ensaio de 90 min em um potencial de -207 mV

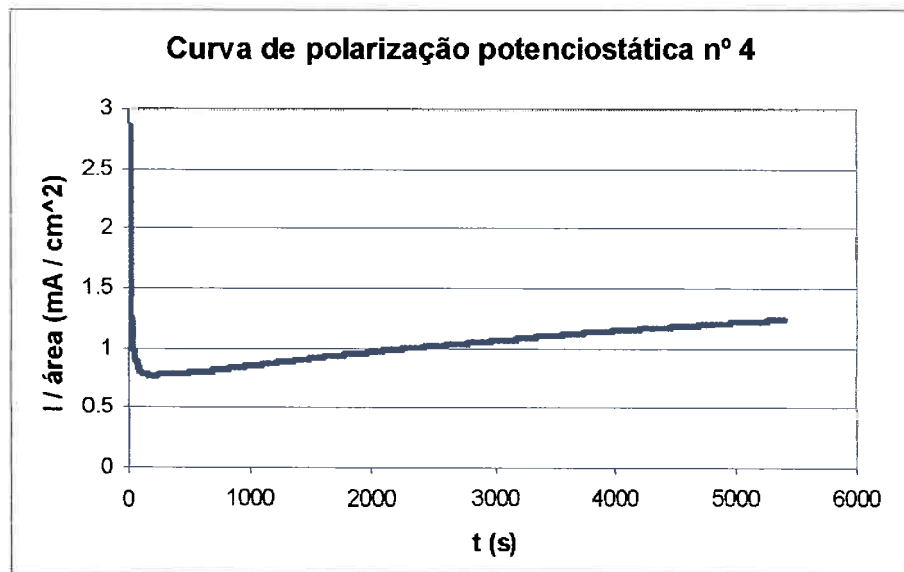


Figura 5.9. Curva de polarização potencioestática n°4, no potencial de -207mV no intervalo de 90 min.

5.2.1.3. Microscopia eletrônica de varredura

Após a polarização potencioestática, foi feita a caracterização visual da microestrutura da amostra de cada um dos ensaios, através de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados estão apresentados nas micrografias 5.2 a 5.5.

(a)

(b)

Micrografia 5.2. Superfície da amostra que sofreu tratamento térmico a 850°C por 1 hora. E polarização potencistática de 30 min em um potencial de -315 mV (a) aumento menor para visualizar a distribuição volumétrica das fases. (b) aumento maior para visualizar a morfologia das fases

(a)

(b)

Micrografia 5.3. Superfície da amostra que sofreu tratamento térmico a 850°C por 1 hora. E polarização potencistática de 30 min em um potencial de -270 mV (a) aumento menor para visualizar a distribuição volumétrica das fases. (b) aumento maior para visualizar a morfologia das fases

(a)

(b)

Micrografia 5.4. Superfície da amostra que sofreu tratamento térmico a 850°C por 1 hora.

E polarização potencioestática de em um potencial de -207 mV (a) por 30 minutos. (b) por 90 minutos.

5.2.1.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para a identificação das fases através do EDS foi utilizada como base o aço AV2205 – muito semelhante ao SAF 2205, como mostra a Tabela 5.1 - tratado termicamente a 850°C por 1 hora, cuja composição química das fases se encontra no trabalho de Kobayashi (5) e é mostrado na Tabela 5.2.

Tabela 5.1. Comparação da composição química (% em peso) dos aços SAF 2205 e AV 2205, solubilizados a 850°C por 1 hora. () este trabalho, (**) trabalho de Kobayashi (5)*

Liga	Elemento de liga (% em peso)								
	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	C	P	S
SAF 2205 (*)	22,2	5,7	2,98	1,6	0,44	0,161	0,016	0,020	0,001
AV 2205 (**)	21,93	5,65	2,78	1,48	0,48	0,188	0,03	0,020	0,008

Tabela 5.2. Composição química das fases ferrita, austenita e sigma do aço AV 2205 tratado a 850°C por 1 hora (5).

Fase	Elemento de liga (% em peso)						
	Fe	Cr	Ni	Mo	Cu	Mn	Si
α	66,91	25,55	2,60	2,56	0,19	1,47	0,52
γ	66,41	21,93	6,42	2,56	0,25	1,91	0,53
σ	57,24	31,16	2,41	6,93	0,04	1,52	0,71

Quatro ensaios de polarização potencioestática foram realizados:

- Ensaio de 30 min em um potencial de -315 mV
- Ensaio de 30 min em um potencial de -270 mV

- Ensaio de 30 min em um potencial de -207 mV
- Ensaio de 90 min em um potencial de -207 mV

Por comparação à composição química do aço AV 2205 tratado a 850°C por 1 hora, as duas fases restantes no aço SAF 2205 com tratamento térmico similar, foram, para todos os quatro ensaios realizados, a austenita (mais escura), e a fase sigma (mais clara), como mostra a Tabela 5.3. E a fase atacada foi, consequentemente, a ferrita.

Tabela 5.3. Comparação da composição química (% em peso) das fases restantes no aço SAF 2205 (tratado a 850°C, por 1 hora), após ataque profundo através de polarização potencioestática (), com a austenita e fase sigma do aço AV 2205 (tratado a 850°C por 1 hora) (**) (5).*

Aço	Ataque (tempo, potencial)	Fase	Elementos de liga (% em peso)					
			Fe	Cr	Ni	Si	Mo	Mn
SAF 2205 (*)	30 min, -315mV	Escura	66,70	22,41	5,92	0,49	2,36	2,11
	30 min, -270 mV		67,07	22,30	6,02	0,54	2,28	1,78
	30 min, -207mV		65,97	22,25	6,44	0,31	2,41	2,20
	90 min, -207 mV		65,38	22,75	6,70	0,57	2,22	2,38
AV 2205 (**)	-	Austenita	66,41	21,93	6,42	0,53	2,56	1,91
SAF 2205 (*)	30 min, -315mV	Clara	56,66	30,70	2,67	0,77	7,57	1,62
	30 min, -270 mV		57,81	30,11	2,56	0,78	6,65	2,09
	30 min, -207mV		59,58	27,93	3,65	0,65	5,78	1,83
	90 min, -207 mV		56,61	31,80	2,44	0,77	6,93	1,44
AV 2205 (**)	-	Sigma	57,24	31,16	2,41	0,71	6,93	1,52

5.2.2. Solução 2: 1 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl, T = 60 ± 2 °C

5.2.2.1. Ensaio de polarização potenciodinâmica

Foram realizados 4 ensaios de polarização potenciodinâmica que geraram curvas de potencial em função da densidade de corrente mostradas nas Figuras 5.10 a 5.13. Não foram encontrados máximos de densidade de corrente na região anódica ativa, de acordo com o que menciona o trabalho de Fourie e Robinson (28), impossibilitando a realização dos ensaios de polarização potencioestática para ataque seletivo profundo.

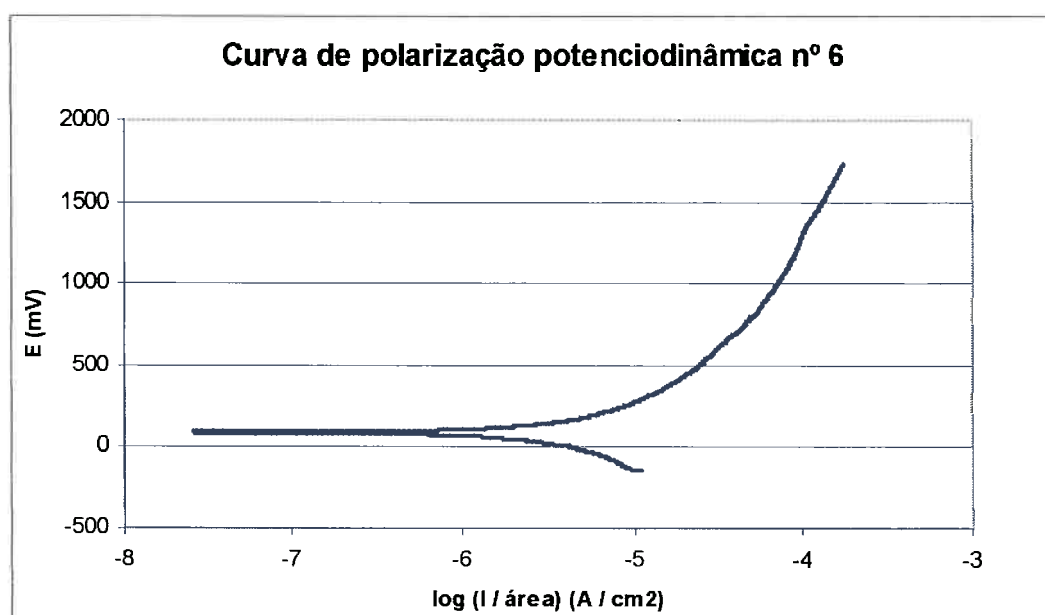


Figura 5.10. Curva de polarização potenciodinâmica nº6, não apresentando máximos de densidade de corrente na região anódica ativa

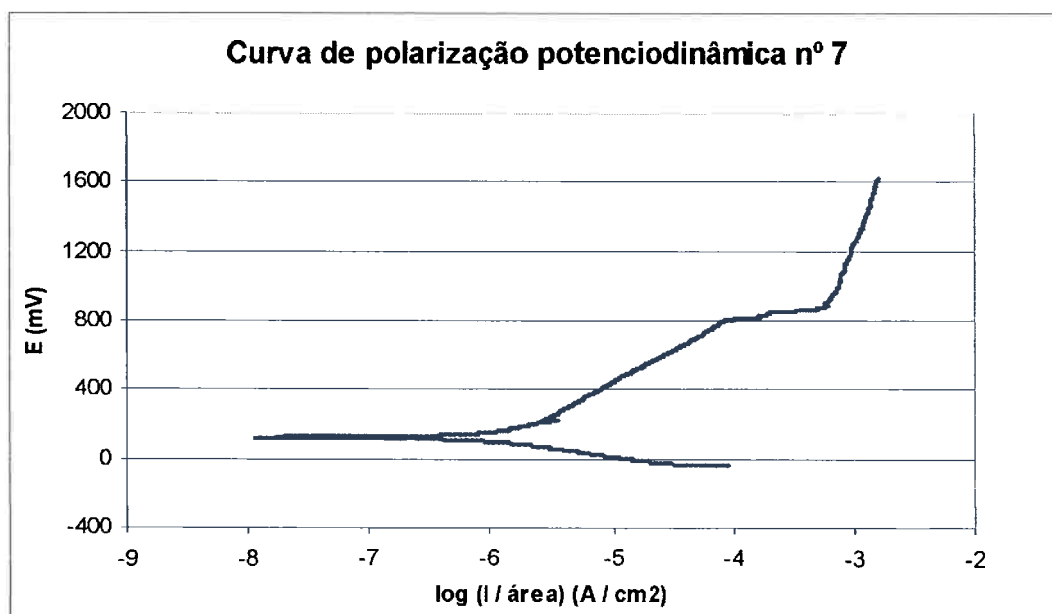


Figura 5.11. Curva de polarização potenciodinâmica nº7, não apresentando máximos de densidade de corrente na região anódica ativa

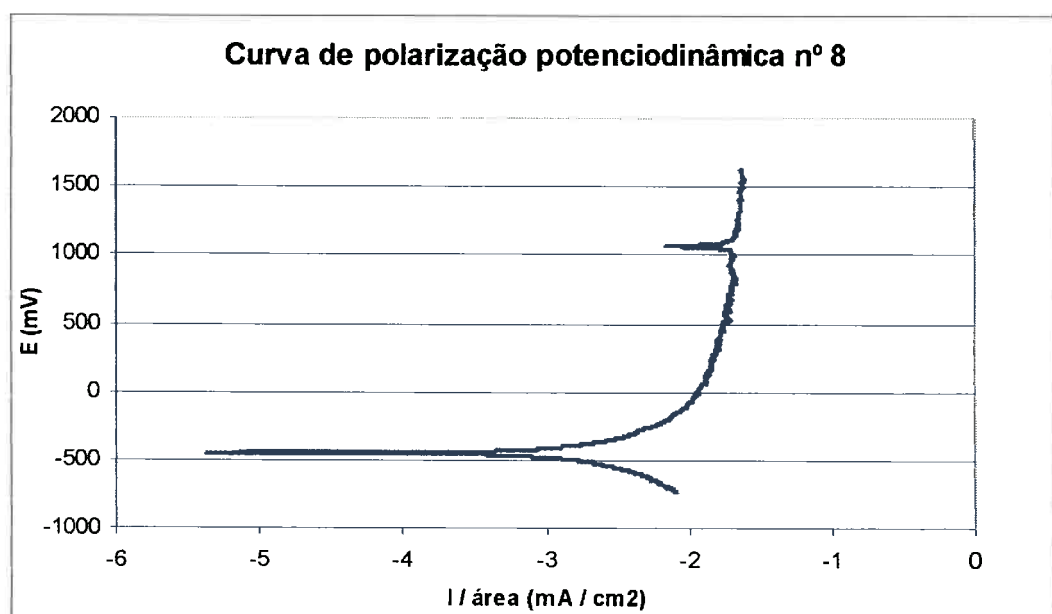


Figura 5.12. Curva de polarização potenciodinâmica nº8, não apresentando máximos de densidade de corrente na região anódica ativa

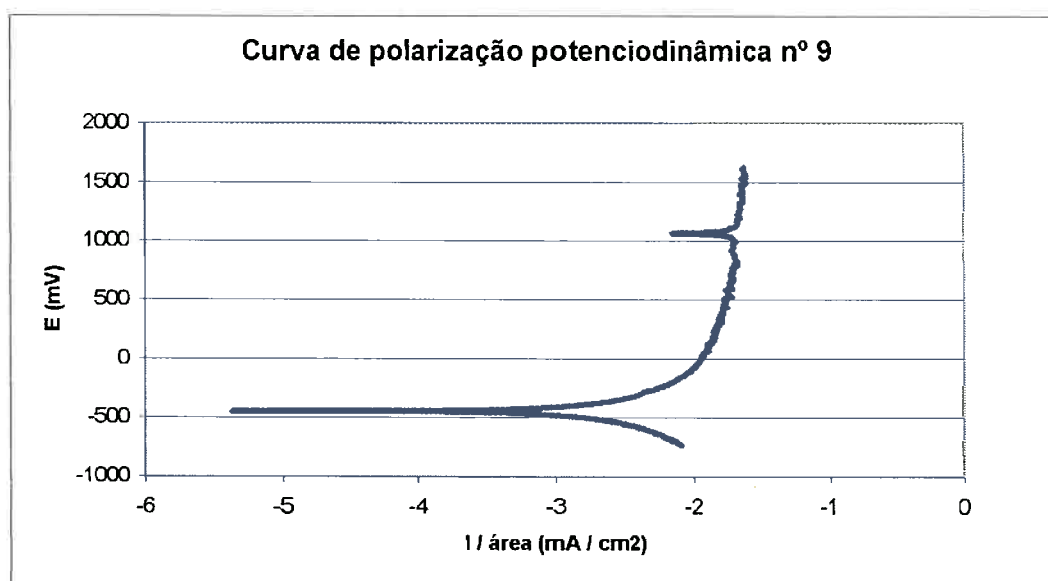


Figura 5.13. Curva de polarização potenciodinâmica nº9, não apresentando máximos de densidade de corrente na região anódica ativa

6. *Discussão e Conclusões*

1. Os ensaios de polarização potenciodinâmica na primeira solução (2 M H₂SO₄ + 2 M HCl, T = 23 ± 2 °C), apresentou dois máximos de densidade de corrente de acordo com a literatura, Symniotis-Barrdahl (23), somente no primeiro ensaio (-315 mV, e -207 mV). Não foi encontrada uma explicação racional para este fato, pois as condições de ensaio foram as mesmas, com exceção do ensaio nº 2, que foi realizada após um tempo de residência de aproximadamente 20 minutos.
2. Os ensaios de polarização potenciodinâmica na segunda solução (1 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl, T = 60 ± 2 °C) não apresentou qualquer máximo de densidade de corrente, contradizendo totalmente a literatura, Fourie e Robinson (27). Em razão disso, não foram realizados os ensaios de polarização potencioestática, para esta solução.
3. A caracterização visual da microestrutura das amostras, após os ensaios de polarização potencioestática revelaram duas fases de acordo com a análise de composição química por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS): uma mais escura (austenita) e outra mais clara (fase Sigma). A ferrita sofre corrosão seletiva em todos os potenciais testados (-315 mV, -270 mV, e -207 mV), contradizendo parcialmente a literatura, Symniotis-Barrdahl (27), que menciona corrosão seletiva da ferrita em potenciais mais negativos, próximos ao potencial de corrosão (que seria o potencial de -315 mV) enquanto a austenita é corroída seletivamente em potenciais próximos ao de passivação (que seria o potencial de -207 mV).
4. Para o mesmo tempo de ensaio de 30 minutos, todos os potenciais testados (-315 mV, -270 mV, e -207 mV) não apresentaram diferença quanto à profundidade da corrosão seletiva. Isso somente aconteceu para o ensaio de 90 minutos em potencial -207 mV, que apresentou maior profundidade de corrosão.

5. Quanto a morfologia da fase Sigma, algumas conclusões podem ser tiradas com base nas micrografias:

- A fase Sigma nucleia na interface austenita / ferrita e cresce para dentro da ferrita, ocupando o seu lugar.
- Apresenta uma estrutura predominantemente maciça, com pequena tendência à forma lamelar, que é coerente com o trabalho de Barbosa et al (16) que menciona a predominância de estruturas maciças para temperaturas mais altas (por exemplo, 900 °C) de tratamento térmico, que é o caso das amostras do presente trabalho que foi tratado termicamente a temperatura de 850 °C por 1 hora. De acordo com os trabalhos de Brandi e Padilha (14), as reações predominantes neste caso são: precipitação comum: ferrita (α) $\rightarrow$ sigma (σ) + ferrita (α) (empobrecida em Cr e Mo), e eutetóide divorciado: ferrita (α) $\rightarrow$ sigma (σ) + austenita (γ).

6. Conforme mencionado acima, tanto a precipitação comum como a reação de eutetóide divorciado, geram novas fases ferrita (α) e austenita (γ), ambas empobrecidas em Cr e Mo. No presente trabalho, estas fases não foram visíveis, mas ambas ou pelo menos uma delas deve estar presente. Acredita-se que os ataques potencioestáticos possam tê-las removido juntamente com a fase ferrita (α) original das amostras.

7. **Bibliografia:**

1. ECKENROD, J. J. & PINNOW, K. E. *Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel.* In: New developments in stainless steel technology. Detroit 1984 p. 77-87.
2. POTGIETER, J. H. *et alli Duplex: complex or simplex.* FWP journal v.31 jan.1991 p. 17-29.
3. KOBAYASHI, D. Y. & WOLYNEC, S. *Evaluation of the low corrosion resistance phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels.* Materials Research v.2 n. 4 1999. p. 239-247.
4. BAIN, E. C. & GRIFFITHS, W. E. *An introduction to the iron-chromium-nickel alloys.* The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. v. 75 1927 p. 166-211.
5. KOBAYASHI, D. Y. *Efeito da fase sigma na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex.* 1995 p. 3-14.
6. GUHA, P. & CLARK, A. *Properties and applications oh high chromium duplex stainless steels.* In: LULA, R. A., ed. DUPLEX STAINLESS STEEL. Oct. 25-28, 1982, St Louis. Proceedings. Ohio: ASM, 1983. p. 355-69
7. SRIDAR, N.; KOLTS, J.; SRIVASTAVA, S. K. & ASPHANI, A. I. *Physical metallurgy, properties, and industrial applications of "Ferralium" alloy 255.* In: LULA, R. A., ed. DUPLEX STAINLESS STEEL. Oct. 25-28, 1982, St Louis. Proceedings. Ohio: ASM, 1982. p. 481-502.
8. HERBSLAB, G. & SCHWAAD, P. *Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids.* In: LULA, R. A., ed. DUPLEX STAINLESS STEEL. Oct. 25-28, 1982, St Louis. Proceedings. Ohio: ASM, 1983. p. 15-40.

9. ERBING, M. L. & GROTH, H. L. *Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore*. L'acciaio inossidabile, n. 2, 1993, p.10-3.
10. LEFFLER, B. *Alloy 2205 for marine chemical tankers* Materials performance, abr. 1990, p. 60-3.
11. SOLOMON, H. D. & DEVINE Jr., T. M. *Duplex stainless steels – a tale of two phases*. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park, Ohio, 1982, p. 693-759.
12. RAYNOR, G. V. & RIVLIN, V. G. *Phase equilibria in iron ternary alloys*. The Institute of Metals, London, 1985, p. 316-32.
13. DAVISON, R. M. & REDMOND, J. D. *Practical guide to using duplex stainless steels*. Materials Selection & Design, jan. 1990, p.57-62.
14. BRANDI, S. D. & PADILHA, A. F. *Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex*. II Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis – INOX 90. ABM, São Paulo, SP, Brasil, p. 135-152, 1990.
15. LANGEBOG, R. *The physical metalurgy of stainless steels*. Proceedings of international conference on stainless steels, 1991, Chiba, Japan, jun. 1991, p. 11-24.
16. BARBOSA, C. A.; MORI, F. Y.; SOUZA, M. H. C. & FALLEIROS, I. G. S. *Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico*. Metalurgia (ABM), p. 669-73, 1976.
17. HERBSLEB, G. & SCHWAAB, P. *Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behaviour in acids*. ASM, p. 15-18, 1983.
18. NORSTROM, L. A.; PETTERSSON, S. & NORDIN, S. *Sigma phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steels*. Zeitsch. Werkstoff., vol. 12, p. 229-34, 1981.
19. WALKER, R. A. *Duplex and high alloy stainless steels – corrosion resistance and weldability*. Mat. Sc. & Tech., p. 78-84, 1988.

20. JACKSON, E. M. L. E. M. et alli *Distinguishing between chi and sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching.* Materials characterization. N. 31, p. 190-98, 1993.
21. THORVALDSSON, T. et alli *Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel.* Stainless steels'84, Conference Proceedings, The Institute of Metals, London, p.101-5, 1985.
22. TRUMAN, J. E. & PIRT, K. R. *Duplex Stainless Steel.* Ed. Lula, R. A., ASM, Metals Park, OH, USA, p. 113-42, 1983.
23. SYMNIOTIS-BARRDAHL, E. *Selective corrosion of duplex stainless steels.* In: Stainless steels'87, Conference Proceedings, The Institute of Metals, p. 176-85, 1988.
24. STANSBURY, E. E. *Potentiostatic etching.* In: METALS Handbook 9, Ed. Metals Park: ASM, v. 9: Metallography and microstructures, p. 143-7, 1985.
25. SEDRICKS, A. J. *Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steel.* Corrosion n. 7, v. 42, p. 376-89, jul. 1986.
26. MAGNABOSCO, R. *Estudo do comportamento eletroquímico do aço AISI M2 em NaOH utilizando técnicas de polarização potenciodinâmica e potencioestática.* 133p. Dissertação (Mestrado em engenharia) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, p. 48-9, 1996.
27. FOURIE, J. W. & ROBINSON, F. P. A. *Mechanistic aspects of seletive corrosion of a 22% Cr duplex stainless steel in acid ahloride mixtures.* Proceedings of international conference on stainless steels, Chiba, Japan, p. 11-24, jun. 1991.