

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROJETO DE GRADUAÇÃO**

**ARTUR PRATTI DE BARROS
FILIPE LUPPI MOREIRA**

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO À 475°C NA
SENSITIZAÇÃO E NOS POTENCIAIS DE PITE E DE PROTEÇÃO DO
AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750**

**VITÓRIA
2013**

**ARTUR PRATTI DE BARROS
FILIPE LUPPI MOREIRA**

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO À 475°C NA
SENSITIZAÇÃO E NOS POTENCIAIS DE PITE E DE PROTEÇÃO DO
AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750**

Projeto de graduação apresentado ao
Corpo Docente do Departamento de
Engenharia Mecânica do Centro
Tecnológico da Universidade Federal do
Espírito Santo, como requisito parcial
para obtenção do grau de bacharel em
Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo
Severo de Macêdo

VITÓRIA
2013

DE BARROS, Artur Pratti; MOREIRA, Filipe Luppi.

Influência do tempo de exposição à 475°C na sensitização e nos potenciais de pite e de proteção do aço inoxidável super duplex UNS S32750 / Artur Pratti de Barros; Filipe Luppi Moreira – 2013.

62f.

Orientador: Marcelo Camargo Severo de Macêdo

Projeto de Graduação – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750. 2. Fase Secundária. 3. Alfa Linha. 4. Fragilização à 475°C. 5. DL-EPR. 6. Polarização Potenciodinâmica Cíclica. I. DE BARROS, Artur Pratti. II. MOREIRA, Filipe Luppi. III. Universidade Federal Do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Influência do tempo de exposição à 475°C na sensitização e nos potenciais de pite e de proteção do aço inoxidável super duplex UNS S32750.

ARTUR PRATTI DE BARROS

FILIPPE LUPPI MOREIRA

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO À 475°C NA
SENSITIZAÇÃO E NOS POTENCIAIS DE PITE E DE PROTEÇÃO DO
AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750**

Projeto de graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Engenharia Mecânica.

Aprovado em 18 de setembro de 2013.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Orientador

Eng. Christiano Honorato Pereira e Silva
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Examinador

Eng. Warlen Alves Monfardini
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DO ESPÍRITO SANTO
Examinador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por nos proporcionar forças para lutar e vencer batalhas impostas pela vida.

Aos pais, por todo amor, carinho e paciência, sempre nos apoiando em todas as decisões tomadas ao longo destes anos.

Aos avós por nos protegerem em quaisquer circunstâncias.

Aos irmãos pelo companheirismo.

Ao Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo pela orientação, oportunidade oferecida e amizade.

Aos professores e amigos de classe, que estiveram presentes por toda trajetória do curso, estudando para provas e compartilhando experiências dentro e fora da universidade.

Aos amigos do mestrado que foram de imensa ajuda, estando sempre à nossa disposição para sanar quaisquer dúvidas.

Aos amigos do Baja, pela amizade e por várias noites hilárias não dormidas para realização de um excelente trabalho em equipe.

À Gabriela, pelo companheirismo e incentivo.

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex possuem excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Atualmente, eles vêm sendo cada vez mais utilizados, principalmente nas indústrias nuclear e petroquímica, como uma alternativa para substituir ligas de níquel, devido ao elevado custo destas últimas. Visto o crescente interesse, estudos estão sendo realizados para compreensão de como as propriedades deste aço se alteram com determinados tempos de exposição à temperaturas específicas. Portanto, este trabalho utilizou amostras de aço inoxidável super duplex UNS S32750 que sofreram tratamento térmico à 475°C por 0h (também chamada de como recebido), 4h, 8h e 12h. Esta temperatura foi escolhida, pois a formação da fase secundária alfa linha se dá, de forma mais acentuada, nela. Esta fase gera fragilização do material, aumentando a dureza e diminuindo a ductilidade dele. Foram realizados ensaios de DL-EPR e polarização potenciodinâmica cíclica para avaliar respectivamente, a sensitização do aço e os potenciais de pite e de proteção. Com o término dos experimentos, concluiu-se que as amostras não sofreram nem sensitização, nem alterações dos potenciais de pite e de proteção.

Palavras-Chave: Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750, Fase Secundária, Alfa Linha, Fragilização à 475°C, DL-EPR e Polarização Potenciodinâmica Cíclica.

ABSTRACT

The duplex stainless steels have excellent mechanical properties and corrosion resistance. Currently, they are being increasingly used, particularly in the nuclear and petrochemical industries, as an alternative to replace nickel alloys, due to the high cost of the latter. Given the growing interest, studies are being conducted to understand how the properties of this steel are altered with certain times of exposure to specific temperatures. Therefore, this study work used samples of super duplex stainless steel UNS S32750 heat-treated at 475 ° C for 0h (also called “as received”), 4h, 8h and 12h. This temperature has been chosen because it is where the sharpest formation of secondary phase α' occurs. This phase produces embrittlement of material, increasing its hardness and decreasing its ductility. Tests of DL-EPR and cyclic potentiodynamic polarization were used to evaluate respectively the sensitization and pitting and protection potential. After the experiments ended, it was concluded that the samples suffered neither sensitization, nor changes in pitting or protection potential.

Keywords: Duplex stainless steel UNS S32750, Secondary Phase, Phase α' , 475°C Embrittlement, DL-EPR, Cyclic Potentiodynamic Polarization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni.....	17
Figura 2 - Diagrama de polarização.....	20
Figura 3: Exemplo de curva de polarização em um aço inoxidável.....	22
Figura 4 – (a) Diagrama de equilíbrio para soluções sólidas; (b) Diagrama da variação da energia livre de Gibbs em função da composição, para determinadas temperaturas.....	23
Figura 5 – Esquema explicativo da decomposição espinoidal da liga.....	24
Figura 6 – Esquema explicativo da decomposição por nucleação e crescimento.....	25
Figura 7 - Principais características cristalográficas das fases presentes em AID e AISD.....	26
Figura 8 – Diagrama de um ensaio de DL-EPR.....	31
Figura 9 – Curva de polarização cíclica típica de uma aço inoxidável.....	32
Figura 10 – Lâminas de AISD recebidas para análise.....	34
Figura 11 – (a) furadeira de bancada, (b) serra copo de 19 mm.....	35
Figura 12 – Amostra cortada e lixada.....	36
Figura 13 – Computador, potenciostato e célula.....	36
Figura 14 – Célula eletroquímica com os 3 eletrodos em destaque.....	37
Figura 15 – MEV do LCSM.....	40
Figura 16 – Amostra não ensaiada está à esquerda, e a ensaiada está à direita.....	41
Figura 17 – Amostra após o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica.....	41
Figura 18 – Curva do ensaio DL-EPR do material como recebido.....	42
Figura 19 - Curva do ensaio DL-EPR do material de 4h.....	43
Figura 20 - Curva do ensaio DL-EPR do material de 8h.....	44
Figura 21 - Curva do ensaio DL-EPR do material de 12h.....	45
Figura 22 – Estufa utilizada para guardar as amostras.....	47
Figura 23 – Microestrutura da amostra como recebido, com aumento de 5000 vezes.....	47
Figura 24 – Microestrutura da amostra de 4h, com aumento de 5000 vezes.....	48
Figura 25 – Microestrutura da amostra de 8h, com aumento de 5000 vezes.....	48
Figura 26 – Microestrutura da amostra de 12h, com aumento de 5000 vezes.....	49
Figura 27 – Curva de polarização cíclica da amostra como recebido.....	50

Figura 28 – Curva de polarização cíclica da amostra 8h.....	50
Figura 29 – Curva de polarização cíclica da amostra 12h.....	51
Figura 30 – Gráfico comparativo do E_{pite} das amostras.....	52
Figura 31 - Gráfico comparativo do E_{prot1} das amostras.....	53
Figura 32 – Gráfico comparativo do E_{prot1} das amostras.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química (em percentual de peso) do aço UNS S32750.....	34
Tabela 2 – Massas moleculares das substâncias contidas na solução.....	38
Tabela 3 – Massas das substâncias contidas em 1 litro da solução.....	39
Tabela 4 – Medidas das substâncias para produção de 1 litro de solução.....	39
Tabela 5 – Resultados dos ensaios de DL-EPR.....	45
Tabela 6 – Medidas obtidas no ensaio de dureza da amostra para carga de 9,81N.....	46
Tabela 7 – Resultados obtidos para o alongamento específico.....	46
Tabela 8 – Curva de polarização cíclica das amostras como recebido.....	51
Tabela 9 – Curva de polarização cíclica das amostras de 8h.....	51
Tabela 10 – Curva de polarização cíclica das amostras 12h.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIA	Aço Inoxidável Austenítico
AID	Aço Inoxidável Duplex
AIF	Aço Inoxidável Ferrítico
AISD	Aço Inoxidável Super Duplex
AIM	Aço Inoxidável Martensítico
C	Carbono
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DL-EPR	Double-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Mo	Molibdênio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
OCP	Open Circuit Potencial
P	Fósforo
PRE	Resistência à Corrosão por pite
S	Enxofre
Si	Silício
SL-EPR	Single-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation
Ti	Titânio
UNS	Unified Numbering System
A	Ferrita
γ	Austenita
γ_2	Austenita Secundária
Σ	Fase Sigma

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	14
3.1.1 Aço Inoxidável Austenítico (AIA)	14
3.1.2 Aço Inoxidável Ferrítico (AIF).....	15
3.1.3 Aço Inoxidável Martensítico (AIM)	15
3.2 AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX.....	15
3.2.1 Elementos de Liga.....	18
3.3 POLARIZAÇÃO	20
3.4 PRECIPITAÇÃO DE FASES EM AID.....	22
3.4.1 Termodinâmica dos Processos de Precipitação	22
3.4.2 Formação de Fases Secundárias.....	26
3.4.3 Fragilização à 475°C.....	29
3.5 CORROSÃO INTERGRANULAR	30
3.6 DL-EPR	30
3.7 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	35
4.2 ENSAIOS DE CORROSÃO.....	36
4.2.1 DL-EPR.....	37
4.2.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica	39
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 DL-EPR	42
5.1.1 Análise Microestrutural.....	46
5.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA.....	49
6 CONCLUSÃO	55

7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	56
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex possuem microestruturas contendo frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita, e apresentam excelente resistência mecânica e à corrosão. Por isso, eles estão ganhando grande destaque no mercado atual, sendo empregados com grande frequência no ramo offshore e em indústrias petroquímica, alimentícia e dentre outras.

Estudos estão sendo realizados para verificar o comportamento destas ligas quando submetidas à diversas situações, pois as suas propriedades originais podem ser alteradas devido à precipitação de fases secundárias, as quais podem ser benéficas ou deletérias para elas.

Algumas fases secundárias formadas tendem a fragilizar o material, aumentando a dureza e diminuindo a tenacidade. Na temperatura de 475°C, a principal responsável por isto é a fase alfa linha, a qual surge da decomposição da ferrita em uma fase rica em Fe e outra rica em Cr (α').

Neste trabalho foram realizados os ensaios de DL-EPR e a polarização potenciodinâmica cíclica para análise das propriedades do aço inoxidável UNS S32750. Eles objetivam, respectivamente, analisar a sensitização no material e as características ligadas à corrosão por pite.

2 OBJETIVOS

Analisar a influência do tempo de exposição à 475°C na sensitização e nos potenciais de pite e de proteção 1 (no qual a curva de polarização cíclica se intercepta) do aço inoxidável super duplex UNS S32750.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão presentes alguns conceitos necessários para a compreensão deste trabalho.

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são conhecidos por terem uma excelente resistência à corrosão, isto se deve ao cromo, o qual reage com o oxigênio presente no meio e gera uma película aderente e impermeável que protege o material do meio corrosivo.

Os principais tipos de aços inoxidáveis são: ferrítico, austenítico e martensítico. Porém, atualmente vem crescendo a representatividade dos aços inoxidáveis duplex, os quais trabalham em atividades bem específicas, como em indústrias nucleares, petroquímicas, de papel e celulose e etc.

3.1.1 Aço Inoxidável Austenítico (AIA)

Aço que possui predominantemente austenita (γ) em sua composição, a qual possui estrutura cristalográfica cúbica de face centrada (CFC). Além disso, este material deve apresentar elementos de liga estabilizadores de austenita, também chamados de gamagêneos, são eles: níquel, cobre, carbono, nitrogênio e manganês. Normalmente, o aço austenítico possui em sua composição: 17% a 25% de cromo e 7% a 20% de níquel em massa.

Estes aços não são magnéticos e apresentam elevada tenacidade e ductilidade. Podem trabalhar em uma ampla gama de temperatura (desde temperaturas abaixo de 0° até 925°), além de serem facilmente soldados e trabalháveis a frio. Sua resistência à corrosão merece destaque, porém materiais desse tipo são susceptíveis à corrosão sob tensão.

Devido à grande quantidade de níquel presente neste tipo de aço, ele possui elevado custo quando comparado com o aço inoxidável ferrítico.

3.1.2 Aço Inoxidável Ferrítico (AIF)

Este aço possui predominantemente ferrita (α) em sua composição, a qual possui estrutura cristalográfica cúbica de corpo centrada (CCC). Além disso, este material deve apresentar elementos de liga estabilizadores de ferrita, também chamados de alfacêneos, são eles: cromo, silício e molibdênio. Este tipo de aço deve possuir em sua composição: 11 a 17% de cromo em massa, para que consigam formar a película passivadora.

Esses aços são magnéticos e possuem menor ductilidade e tenacidade quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, ou seja, são mais frágeis. Apresentam transição dúctil-frágil, logo, não são recomendados para trabalhar a temperaturas baixas, pois podem sofrer fratura por clivagem. Podem ser soldados, tomando cuidados especiais, e conformados a frio. Possuem excelente resistência à corrosão sob tensão.

3.1.3 Aço Inoxidável Martensítico (AIM)

Este aço possui estrutura cristalográfica tetragonal de corpo centrado (martensita) após têmpera, e CCC(a martensita decompõe em ferrita, e surgem precipitados de carboneto de cromo devido ao revestimento). Este tipo de aço deve possuir em sua composição: 12 a 18% de cromo e 0,10 a 1% de carbono em peso.

Esses aços são magnéticos e não podem ser soldados. São extremamente frágeis ao impacto, apresentando baixa tenacidade e ductilidade, porém apresentam os maiores níveis de resistência mecânica e dureza quando comparado com os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos.

3.2 AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX

Este tipo de aço inoxidável surgiu para reunir as vantagens dos ferríticos e dos austeníticos em um só, ou seja, boa resistência mecânica, dureza, ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão sob tensão.

Eles apresentam porções semelhantes de ferrita e austenita em sua composição, além disso, são produzidos através do sistema de descarburização por sopro combinado de oxigênio e argônio, o que garante uma baixa concentração de carbono no aço, o que é importante, visto que uma concentração superior à 0,03% de C pode gerar sensitização no aço, gerando redução local de cromo devido à formação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, deixando a peça mais vulnerável à corrosão.

A composição deles é baseada principalmente no ternário Fe-Cr-Ni. Para escolha correta da composição e da temperatura de solubilização, deve-se, primeiramente, calcular a quantidade de cromo e níquel equivalentes (Cr_{eq} e Ni_{eq}), dadas pelas equações 1 e 2 [1]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5.\%Si \text{ [Equação 1]}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5.\%Mn + 30.(\%C + \%N) \text{ [Equação 2]}$$

Em seguida, utiliza-se o diagrama que tem a seção isotérmica do ternário (Figura 1), e a composição escolhida deve estar dentro da seção que apresentam equilíbrio da ferrita e austenita.

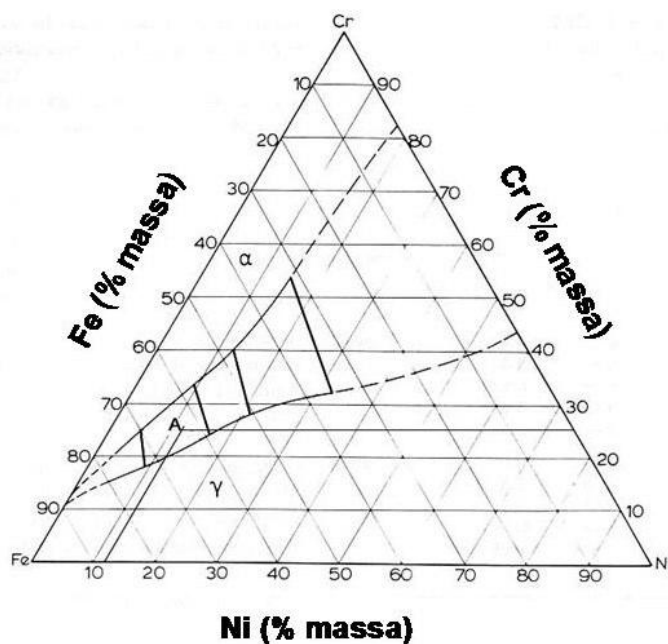


Figura 1 - Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni [2]

Portanto, o aço duplex deve sofrer um tratamento térmico de solubilização, a determinada temperatura, com composição enquadrada dentro da seção de equilíbrio ferrita-austenita e depois deve ser resfriado rapidamente.

Esse aço está sujeito a sofrer precipitações de algumas fases devido a tratamentos térmicos, o que gera alterações na sua estrutura, assim como das suas características.

Utiliza-se a resistência ao pite (PRE – Pitting Resistance Equivalent), dada pela equação 3 [3], para classificar os aços inoxidáveis duplex.

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3[\% \text{Mo}] + 16[\% \text{N}] \text{ [Equação 3]}$$

Se o aço inoxidável obtiver um PRE maior do que 40, ele é considerado superduplex [5].

3.2.1 Elementos de Liga

Elementos de liga são elementos químicos adicionados à matriz de uma liga metálica que geram alterações nas suas propriedades. A seguir, serão apresentados os principais elementos de ligas de aços inoxidáveis duplex, assim como suas principais características.

3.2.1.1 Cromo (Cr)

Responsável pela formação da película passivadora nos aços inoxidáveis, o que confere a resistência à corrosão. Ele reage com o oxigênio e forma um filme impermeável de óxido de cromo (Cr_2O_3) na superfície do material, impedindo o contato da peça com o meio corrosivo, passivando-a.

É necessário ao menos 11% de cromo em peso em uma liga com o ferro para que a película passivadora seja estável. Além disso, esse elemento estabiliza a ferrita [4].

3.2.1.2 Níquel (Ni)

Confere maior tenacidade e ductilidade ao aço. Esse elemento, quando associado ao cromo, também promove o aumento da resistência à corrosão, além de estabilizar a austenita na liga [5].

3.2.1.3 Carbono (C)

Promove o aumento da dureza e da resistência mecânica, porém pode reagir com o cromo, sensitizando o aço quando sua concentração é superior a 0,03% em massa nos aços inoxidáveis duplex. Esse elemento também possui a função de estabilizar a austenita.

3.2.1.4 Titânio (Ti) e Nióbio (Nb)

Evitam a sensitização, pois formam carbonetos mais estáveis do que o cromo.

3.2.1.5 Nitrogênio (N)

Gera o aumento da resistência à corrosão quando está associado com cromo e molibdênio. Além disso, ele promove a estabilização da austenita [6].

3.2.1.6 Manganês (Mn)

Aumenta a resistência à corrosão. Esse elemento também promove a estabilização da austenita [7].

3.2.1.7 Silício (Si)

Apesar de atrapalhar a soldagem, confere maior resistência à tração e corrosão. Além disso, aumenta a resistividade elétrica, ou seja, dificulta a passagem de corrente elétrica no material. Esse elemento também é um dos responsáveis por estabilizar a ferrita no aço [5].

3.2.1.8 Enxofre (S) e Fósforo (P)

São provenientes dos combustíveis fósseis utilizados no processo de fabricação do aço. São elementos de liga indesejáveis, pois tornam o aço frágil. Portanto, devem estar presentes em pequenas quantidades.

3.2.1.9 Molibdênio (Mo)

Aumenta a resistência à corrosão por fresta em meios com cloretos. Além disso, é um forte formador de ferrita [5].

3.3 POLARIZAÇÃO

Fenômeno que gera a alteração do potencial de um eletrodo, quando há a passagem de uma corrente elétrica por ele [8].

Quando têm-se uma pilha eletroquímica, o catodo tende a diminuir seu potencial (polarização catódica), assim como o anodo tende a aumentar o seu potencial elétrico (polarização anódica), conforme pode ser observado na Figura 2. E a diferença de potencial entre eles recebe o nome de sobrepotencial [8].

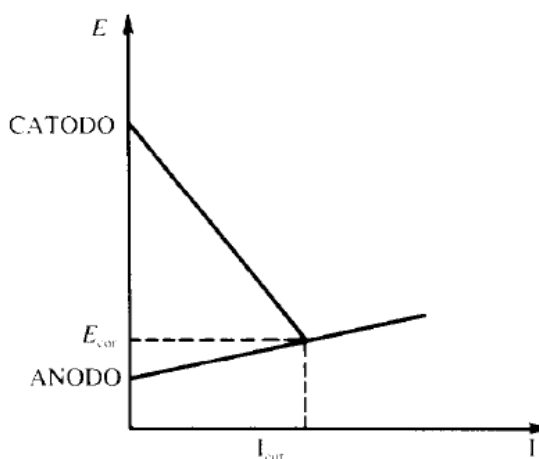


Figura 2 - Diagrama de polarização [8]

Quando a pilha entra em equilíbrio termodinâmico, obtêm-se o potencial de corrosão (E_{cor}) [8].

Ensaio eletroquímico são realizados para análise da variação dos potenciais dos eletrodos devido a passagem de corrente por eles, neles podem-se controlar tanto a corrente quanto os potenciais. E suas representações gráficas chamam-se curvas de polarização.

Segundo GENTIL, V. [8], as curvas de polarização a potencial controlado podem ser de dois tipos:

- Potenciocinética: é aquela onde se tem variação contínua ou em degraus do potencial de eletrodo, em função do tempo. O registro imediato da corrente, em função da variação de potencial, implicará na obtenção de uma curva de polarização, que será a resposta do sistema aquela variação de potencial imposta externamente;
- Potenciostática: é aquela onde se tem variação descontínua do potencial de eletrodo, modificando-o ponto a ponto e medindo-se a corrente correspondente, após sua estabilização. Neste caso, os valores obtidos, chamados valores estacionários, não são função do tempo.

Da mesma forma, as curvas de polarização a corrente controlada podem ser:

- Galvanocinética: varia-se a corrente continuamente ou em degraus e registra-se a resposta em potencial;
- Galvanostática: varia-se a corrente ponto a ponto e espera-se uma resposta estacionária em potencial, para registro.

A Figura 3 representa uma típica curva de polarização de um aço inoxidável. Nota-se que quando realiza-se uma polarização anódica a partir de E_c , existe a ativação da corrosão no material até uma corrente crítica (i_{crit}), a partir da qual ele começa a passivar. A película passivadora está completamente formada quando atinge o potencial de passivação (E_p). Depois começam a surgir pites, quando atinge-se um potencial elevado. Almeja-se que o E_p seja o mais elevado possível, o que dificulta a ocorrência deste tipo de corrosão em condições naturais [8].

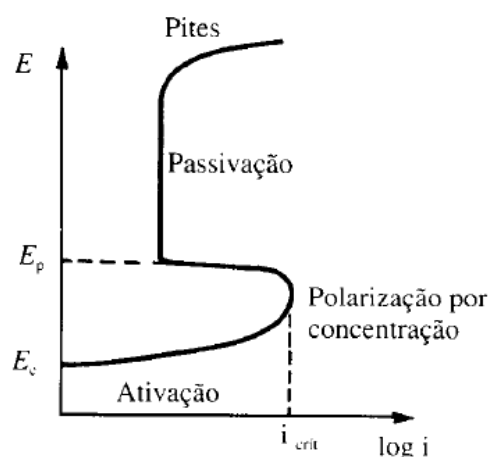


Figura 3: Exemplo de curva de polarização em um aço inoxidável [8]

3.4 PRECIPITAÇÃO DE FASES EM AID

A precipitação de segundas fases em AID se dá por dois mecanismos: decomposição espinoidal ou nucleação e crescimento. Essa alteração gera mudanças nas propriedades do aço, e por isso, é importante estudar como um determinado tratamento térmico afeta a precipitação de um determinado material.

3.4.1 Termodinâmica dos Processos de Precipitação

Na Figura 4a está representado o diagrama de equilíbrio de soluções sólidas a elevadas temperaturas. O limite de solubilidade da solução sólida é dado pela curva MKN, também chamada de curva de estratificação. Quando há o resfriamento do metal até que esta curva seja transpassada, uma nova fase de composição química diferente, mas de mesma rede cristalina, será precipitada [9].

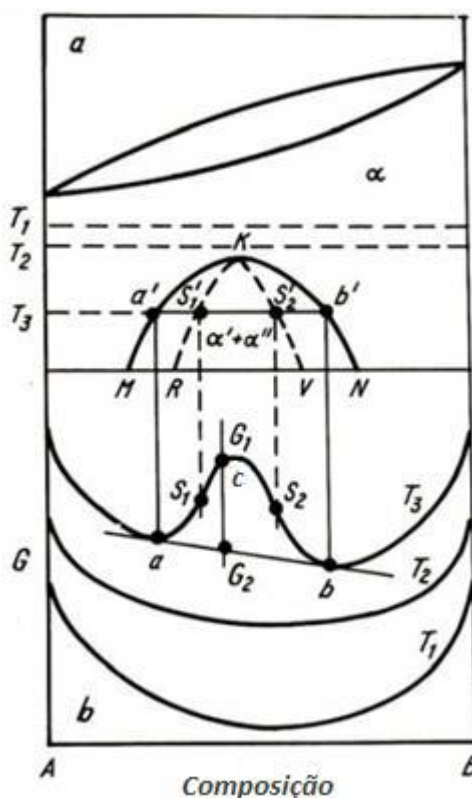


Figura 4 – (a) Diagrama de equilíbrio para soluções sólidas; (b) Diagrama da variação da energia livre de Gibbs em função da composição, para determinadas temperaturas [9]

Na região acima do ponto K, a solução sólida é estável, monofásica e independente da concentração.

Na Figura 4b, têm-se o diagrama de variação da energia livre de Gibbs em função da composição, para determinadas temperaturas. Nota-se que em T_1 , a curva apresenta concavidade virada para cima ao longo de toda a sua extensão. Com a diminuição da temperatura, até chegar em T_2 , há aumento da energia de Gibbs, mas a concavidade permanece virada para cima. Prosseguindo com o resfriamento, até chegar em T_3 , ocorre um abaulamento da curva para cima, o que significa a instabilidade da solução. Para uma determinada composição compreendida nesse abaulamento, a energia de Gibbs sempre será menor para uma mistura de fases (a+b), se comparado à uma solução monofásica, então haverá precipitação no material.

3.4.1.1 Decomposição Espinoidal

O estudo da forma como se processa este tipo de precipitação será dado analisando a decomposição isotérmica da solução instável de energia de Gibbs igual a G_1 , na liga de composição C_0 (Figura 5).

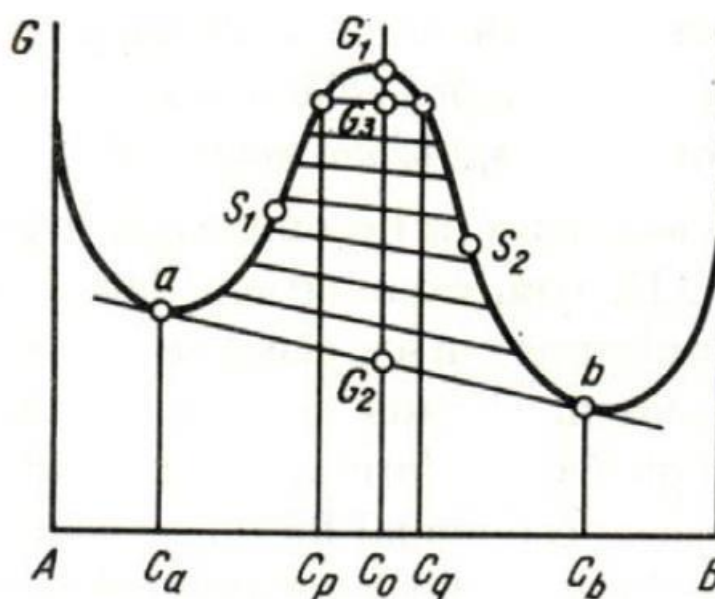


Figura 5 – Esquema explicativo da decomposição espinoidal da liga [9]

O ponto de menor energia é dado por G_2 , para a composição dada (C_0), porém é muito difícil que a solução a alcance diretamente, devido a flutuações na composição. Então é mais provável que ela atinja regiões de composições mais próximas, como C_p e C_q , por exemplo. Por ser uma diferença pequena, não são exigidos embriões críticos para início da decomposição, por isso ela engloba todo volume da fase inicial. Depois, com a diminuição sucessiva da energia de Gibbs (retas da Figura 5), a solução finalmente atinge o equilíbrio entre as concentrações C_a e C_b [10].

A decomposição espinoidal ocorre entre os pontos de inflexão S_1 e S_2 da Figura 6, onde a concavidade está virada para baixo ($\partial^2 G / \partial C^2 < 0$). Estes pontos tendem a se aproximar com o aumento da temperatura, até chegarem ao valor crítico, localizado no ponto K (Figura 4a), a partir do qual a curva que relaciona a energia de Gibbs

com a composição da liga a uma dada temperatura (Figura 4b), passa a ter concavidade virada para cima ($\partial^2 G / \partial C^2 > 0$) ao longo de toda a sua extensão, ou seja, ela deixa de ter pontos de inflexão.

No diagrama de equilíbrio (Figura 4a), para diferentes temperaturas, tem-se os pontos espinoïdas S'_1 e S'_2 . Unindo-os, obtemos a curva espinoïdal RKV. Portanto a solução sólida que for resfriada passando por essa curva, sofrerá decomposição espinoïdal [10].

3.4.1.2 Decomposição por Nucleação e Crescimento

Este tipo de precipitação será explicado através do esquema contido na Figura 6. Analisando a solução sólida que possui energia de Gibbs igual a G_1 , quando ela inicia a precipitação, devido a flutuações da composição, e atinge as composições C_f e C_g , próximas a C_0 , ela adquire a energia G_3 , a qual é maior do que G_1 . A energia da solução só será menor do que G_1 quando a diferença de composições for muito grande, assim como em C_m e C_p (Figura 6), onde $G_4 < G_1$ [10].

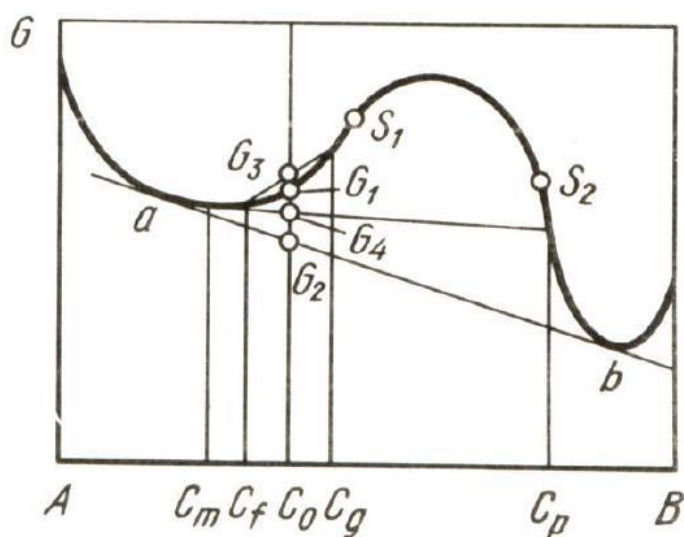


Figura 6 – Esquema explicativo da decomposição por nucleação e crescimento [10]

Diferentemente da decomposição espinoïdal que tem diminuição sucessiva da energia conforme segue a precipitação, a decomposição por nucleação e

crescimento necessita de embriões de precipitação, pois ocorre um aumento da energia para depois ir diminuindo ao longo do processo de precipitação [10].

3.4.2 Formação de Fases Secundárias

Os AID e AISD possuem uma fase ferrítica muito instável devido a alta taxa de difusão dos elementos que possui. Portanto, podem surgir várias fases secundárias nestes aços, as quais modificaram as propriedades dos mesmos. A Figura 7 apresenta as principais fases secundárias dos AID e AISD.

Precipitado	Composição Química	Cr	Ni	Mo	Intervalo de Formação	Estrutura	Parâmetro de Rede (Å)	Localização Preferencial
Ferrita (δ)		27,4	8,7	4,0		CCC	$a = 2,86-2,88$	Matriz
Alfa Linha (α')		65	2,5	13	300-525	CCC	$a = 2,86-2,88$	Intragranular na ferrita (δ)
G	$\geq 14\% \text{ Si}$	25	25	4	300-400			Interfaces (α'/α'')
Austenita (γ)		26,6	9,6	3,3	<1250	CFC	$a = 3,58-3,62$	Intragranular na ferrita (δ)
Austenita Secundária (γ_2)	Tipo 1	27,4	8,7	4,0	650	CFC		Intragranular na ferrita (δ)
	Tipo 2	24,3	11	3,4	>650			Interfaces (δ/γ) e δ
	Tipo 3				700-900			Com σ
Sigma (σ)	Fe-Cr-Mo	30	4	7	600-1000	Tetragonal	$a = 8,79$ $c = 4,54$	Interface δ/γ
Chi (χ)	$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$	25	3	14	700-900	CCC	$a = 8,92$	Interface δ/γ
R ou Laves	Fe-Cr-Mo	25	6	35	550-650	Romboédrica	$a = 9,01$ $\alpha = 74^\circ 30'$	Interface δ/γ e δ
						Hexagonal	$a = 10,903$ $c = 19,34$	
Nitretos de Cromo	Cr_2N	72	6	15	700-950		$a = 4,795$ $c = 4,469$	Intragranular na ferrita (δ)
	CrN					Cúbico	$a = 4,13-4,47$	
Pi (π)	$\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$	35	3	34	550-600	Cúbico	$a = 6,47$	Intragranular na ferrita (δ)
Epsilon (ϵ)	Rica em Cobre				Não Definida			Intragranular na ferrita (δ)
Tau (τ)					550 - 650	Ortorrômbica	$a = 4,05$ $b = 4,84$ $c = 2,86$	
Carbonetos de Cromo	M_7C_3				950-1050		$a = 4,52$ $b = 6,99$ $c = 12,11$	Interface δ/γ
	M_{23}C_6	58	2,5	12	600-950	CFC	$a = 10,56-10,65$	Interface δ/γ

Figura 7 - Principais características cristalográficas das fases presentes em AID e AISD[5,11]

3.4.2.1 Fase G

A fase G ($\text{Ti}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$) atua como um mecanismo de fragilização à 475°C. Ela é formada em baixas temperaturas (entre 300°C e 500°C) e longos tempos (entre 7500 e 70000 horas) de tratamento [11,12]. A decomposição espinoidal da matriz ferrítica favorece a formação do precipitado G, pois há o aumento da concentração local de Si e Ni. Em AID, a substituição do Ti pelo Mo faz com que surja a fase G [1,5].

3.4.2.2 Fase Sigma (σ)

A fase sigma (σ) é uma fase rica em Cr e Mo, sendo formada entre as temperaturas de 600°C e 1000°C [5]. Ela é uma das responsáveis pela fragilização do material, reduzindo a tenacidade ao impacto e a resistência à corrosão [5,11]. Tem-se como exemplo, que a precipitação de 4% desta fase em volume pode resultar em um decréscimo de aproximadamente 90% da tenacidade [11].

3.4.2.3 Austenita Secundária (γ_2)

A austenita secundária é formada junto com a fase σ , a partir da decomposição da ferrita. Sabe-se que a fase σ é rica em Cr e Mo, o que torna suas regiões vizinhas pobres destes elementos, gerando a diminuição da relação $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$, instabilizando a ferrita, consequentemente criam-se condições favoráveis para a formação da austenita secundária. É importante destacar que estas regiões apresentam uma menor resistência à corrosão por pites [13, 14].

3.4.2.4 Fase Chi (χ)

A fase Chi (χ) é formada quando exposta a temperaturas entre 700°C e 900°C e apresenta as mesmas características que a fase σ , que são diminuição da tenacidade ao impacto e da resistência à corrosão [5,11].

Ela apresenta grande similaridade a fase σ , tanto que surgem simultaneamente, porém em menor fração volumétrica, o que se deve ao fato de possuir uma concentração muito maior de Cr e Mo, quando comparada a fase sigma. A austenita secundária (γ_2), pobre em Mo e Cr, também, forma-se simultaneamente com esta fase.

3.4.2.5 Fase R

A fase R precipita-se em pequenas quantidades em temperaturas entre 500°C e 650°C, possui estrutura cristalina romboédrica e uma composição de aproximadamente 30% Fe, 25% Cr, 6% Ni, 35% Mo e 4% Si [5,11].

Esta fase encontra-se em sítios intra e intergranulares da matriz ferrítica. Por ser uma fase rica em Mo, causa o empobrecimento deste nas regiões vizinhas, reduzindo a resistência à corrosão da liga.

3.4.2.6 Fase π

A fase π possui uma estrutura cúbica e é formada quando exposta a tratamentos térmicos de longa duração a uma temperatura de 600°C. Por ter alta concentração de Cr e Mo (35% Cr, 3% Ni, 35% Mo) inicialmente foi confundido com a fase σ . Assim como a fase R, e a fase σ , a fase π contribui para a perda de tenacidade e resistência a corrosão [5,11].

3.4.2.7 Nitretos de Cromo (Cr_2N e CrN)

O nitrogênio é utilizado para estabilização da austenita, além de aumentar a resistência à corrosão dos AID e AISD. Porém, a precipitação de nitretos de cromo, que ocorre entre 700°C e 950°C [5,11], causa o empobrecimento de Cr nas vizinhanças, gerando a formação de austenita secundária (γ_2) e a redução da resistência por pites da liga.

3.4.2.8 Carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3

A formação de carbonetos M_7C_3 ocorre entre temperaturas de 950°C e 1050°C, enquanto que os precipitados de $M_{23}C_6$ surgem entre 650°C e 950°C. Ambos localizam-se, preferencialmente, entre os contornos da austenita e da ferrita. Por possuírem alto teor de Cr, podem gerar corrosão intergranular devido ao empobrecimento de Cr nas zonas vizinhas [5].

3.4.2.9 Fase ϵ

A fase ϵ é rica em partículas extremamente finas de Cu, e é formada após tratamento térmico a 600°C durante 100 horas [5].

O Cu aumenta o potencial de corrosão por pites nos AID e AISD que estão em contato com soluções de NaCl e HCl. Além disso, ele proporciona uma distribuição homogênea de nucleação de sítios na estrutura ferrítica que, posteriormente, formará a austenita, gerando o refinamento do grão austenítico [11].

3.4.3 Fragilização à 475°C

Esta fragilização ocorre devido ao surgimento de uma fase secundária nos aços inoxidáveis, chamada de alfa linha (α'), quando o aço sofre tratamento térmico em temperaturas entre 270°C e 550°C [15, 16, 17], porém o fenômeno é mais acentuado em 475°C. Esta fase surge da decomposição da ferrita em uma fase rica em Fe e outra rica em Cr (α').

Por ter um tamanho reduzido e ser muito semelhante estruturalmente à ferrita, a fase α' é de difícil visualização via microscopia eletrônica ou ótica. Porém, caso o aço sofra tratamento térmico de envelhecimento por um longo período, a estrutura poderá ser observada por microscópios eletrônicos de varredura [18].

O aparecimento da fase alfa modifica as propriedades mecânicas do aço inoxidável, pois diminui a tenacidade, ductilidade, resistência à corrosão e ao impacto, e aumenta dureza e resistência à tração da liga.

3.5 CORROSÃO INTERGRANULAR

É a corrosão que ocorre nos contornos de grãos devido a uma mudança da estrutura, a qual pode ocorrer devido a um tratamento térmico, por exemplo. Os aços inoxidáveis austeníticos, por exemplo, sofrem sensitização quando sofrem tratamento térmico entre 400°C e 850°C. Isto gera um empobrecimento local de cromo devido à formação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos, tornando o aço susceptível à corrosão no local [19].

Uma das formas de mensurar a corrosão intergranular é a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética, também chamada de EPR. Esta pode ser realizada de três formas: ciclo simples (single loop), ciclo duplo (double loop) e simplificada. A grande vantagem desses ensaios é o fato deles não destruírem as amostras [19].

3.6 DL-EPR

É um ensaio potenciocinético que gera uma curva de polarização, até um potencial que garanta que o material esteja completamente passivado sem geração de pites. Depois a polarização é invertida, e a varredura segue até que o potencial inicial seja atingido novamente.

Utiliza-se o potencial de corrosão (E_{corr}) para início do procedimento, e aumenta-se este, com uma velocidade de varredura controlada, até que se alcance um potencial que passive o aço. Nos aços duplex, isso ocorre normalmente em um potencial de +300mV, quando o eletrólito é constituído de H_2SO_4 E KSCN. Em seguida, inverte-se o sentido da varredura, mantendo-se a mesma velocidade [19].

Nota-se na Figura 8, que existem duas curvas com picos de densidade de corrente. Na polarização anódica (do potencial de corrosão para o de passivação) existe a

corrente crítica de ativação (i_a). Enquanto que na polarização catódica (do potencial de passivação para o potencial de corrosão) existe a corrente crítica de repassivação (i_r).

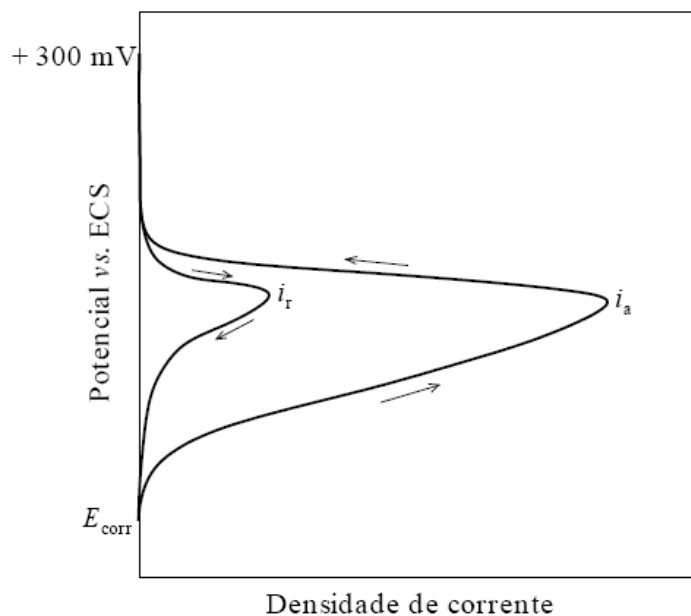


Figura 8 – Diagrama de um ensaio de DL-EPR de um aço sensibilizado[19]

A forma de mensurar o grau de sensitização da amostra ocorre por meio da relação entre as correntes críticas (i_r/i_a).

A vantagem deste ensaio sobre o SL-EPR é que devido à polarização anódica pode-se ter um polimento mais grosseiro, além disso, ela dissolve algumas inclusões metálicas, as quais podem diminuir o potencial de pite das amostras [19].

3.7 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA

Uma forma de analisar a resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis é através do levantamento da curva de polarização cíclica do material. O experimento utiliza íons cloro no seu eletrólito, os quais são responsáveis pela destruição da camada passivadora do aço inoxidável [20].

O ensaio tem início no potencial de corrosão, em seguida há a polarização anódica da amostra até que ela alcance determinada densidade de corrente, a partir da qual, ocorre a polarização reversa do sistema. A Figura 9 apresenta uma curva de polarização cíclica típica de um aço inoxidável.

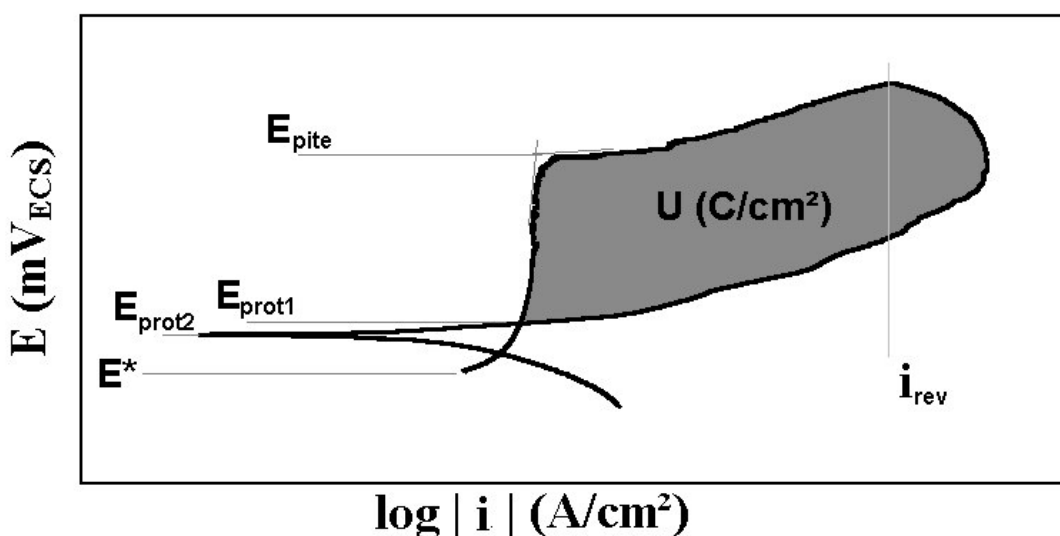


Figura 9 – Curva de polarização cíclica típica de uma aço inoxidável [21].

Da Figura 9, tem-se que E^* é o potencial de corrosão, a partir do qual o ensaio de polarização cíclica é iniciado. O potencial de pite (E_{pite}) representa o momento em que os pites são formados e há o aumento brusco da densidade de corrente. A polarização prossegue até que a corrente de reversão (i_{rev}) seja atingida, então a polarização é revertida. É importante salientar que quanto maior for o potencial de pite, maior será a resistência do material à formação de pites [20].

O ponto em que a curva se cruza representa o potencial de proteção (E_{prot1}). Abaixo dele não existe a possibilidade de degradação química da película passivadora do aço inoxidável, eliminando-se assim a probabilidade de formação de pite nele.

Alguns pesquisadores identificam outro potencial de corrosão ($E_{\text{prot}2}$), onde ocorre a polarização catódica da amostra, garantindo, também, que não se formam pites [22].

A área U representa o trabalho elétrico necessário para repassivação do pite formado. Portanto, quanto maior for a área, menor será a resistência do material à corrosão por pite [23].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho analisou o aço inoxidável super duplex UNS S32750, o qual possui o nome comercial de SAF2507. A empresa fabricante forneceu a composição química do material estudado (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição química (em percentual de peso) do aço UNS S32750

%C (máx.)	%Si (máx.)	%Mn (máx.)	%P (máx.)	%S (máx.)	%Cr	%Ni	%Mo	%N
0,015	0,26	0,78	0,022	0,001	25,3	7,1	3,9	0,3

Aplicando a composição dada pelo fornecedor na Equação 3, obteve-se um PRE igual a 42,97, o que enquadra o aço analisado na categoria de super duplex.

O material foi recebido em forma de lâminas (com espessura de 1,2mm) que foram, anteriormente, ensaiadas à tração conforme pode ser observado na Figura 10.



Figura 10 – Lâminas de AISD recebidas para análise [24]

Haviam amostras do material como recebido e, também, espécimes que sofreram tratamento térmico em um forno à 475°C por 4h, 8h e 12h. Resultando em um total de quatro lâminas.

4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

As amostras foram cortadas em uma furadeira de bancada (Figura 11a) por uma serra copo de 19 mm de diâmetro (Figura 11b). Foi usado fluido de corte para facilitar a usinagem e resfriar as amostras a fim de evitar um possível superaquecimento das mesmas, o que poderia alterar as propriedades alcançadas pelo tratamento térmico realizado anteriormente.



(a)



(b)

Figura 11 – (a) furadeira de bancada, (b) serra copo de 19 mm

Após este processo, as amostras apresentaram diâmetro igual a 14,6 mm, e posteriormente, foram lixadas até a lixa #400 (assim como no trabalho de PARDAL [25]). É importante salientar que as amostras devem ser lixadas pelo menos até uma lixa de #100 [19]. O corpo de prova devidamente preparado pode ser visto na Figura 12.



Figura 12 – Amostra cortada e lixada

4.2 ENSAIOS DE CORROSÃO

Foram realizados dois tipos de ensaios de corrosão, o DL-EPR e a polarização potenciodinâmica cíclica, os quais foram realizados no Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), onde foram utilizados um potenciostato digital Autolab do modelo PGSTAT 302N, uma célula eletroquímica e um computador, conforme pode ser observado na Figura 13. O software utilizado foi o NOVA 1.8.

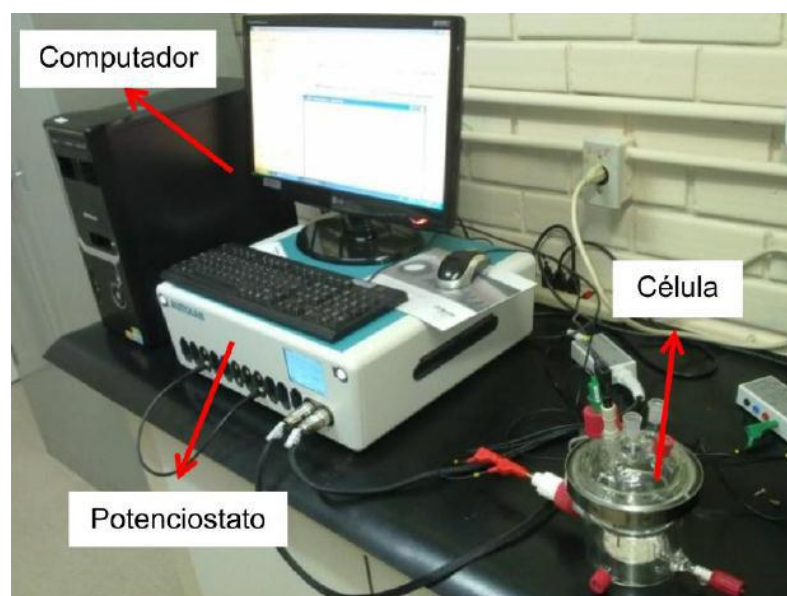


Figura 13 – Computador, potenciostato e célula [26]

A célula eletroquímica possui 3 eletrodos (Figura 14): o eletrodo de trabalho (amostra de AISD estudada), o eletrodo de referência de calomelano e o contra-eletrodo de platina. O eletrodo de referência fica contido no capilar de Luggin, que funciona como uma ponte salina, e deve ficar o mais próximo possível do eletrodo de trabalho (entre 1 e 2 mm), pois há um gradiente de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, o que afeta o potencial do mesmo [19].



Figura 14 – Célula eletroquímica com os 3 eletrodos em destaque

4.2.1 DL-EPR

Após a célula eletroquímica estar preparada e devidamente conectada ao computador, o experimento tem início. A amostra reage com a solução por 30 minutos, tempo necessário para que a reação, praticamente, se estabilize. O último valor de potencial é adotado como sendo o potencial de corrosão ou OCP (Open Current Potential – Potencial de circuito aberto).

Após a determinação do OCP da amostra com o meio, o potenciostato começa a induzir uma polarização anódica na célula, fazendo-a variar do seu potencial de corrosão até um potencial 750 mV maior. Após atingi-lo, há uma polarização reversa até o OCP novamente.

Na polarização anódica, há uma densidade de corrente máxima chamada de corrente de ativação (I_a), a partir dela o filme passivador começa a ser formado, o que gera a diminuição da corrente. Enquanto que na inversão do sentido da taxa de varredura, pode haver um pico de corrente, o qual é chamado de corrente de reativação (I_r).

Estudos anteriores indicaram que o KSCN é o responsável pela destruição da camada passivadora do aço inoxidável, o que gera a reativação do mesmo quando a polaridade é invertida no processo [27].

Os ensaios foram realizados a temperatura de 24°C com variação de 1°C para mais ou menos. A velocidade de varredura adotada foi de 6 V/h, o que equivale a 1,67 mV/s. E o grau de sensitização é dado pela razão de I_r sobre I_a [19].

4.2.1.1 Preparação da Solução

A solução desejada possui a seguinte molaridade (razão entre o número de mols e a quantidade de litros da solução):



As massas moleculares(M) das substâncias estão contidas na Tabela 2:

Tabela 2 – Massas moleculares das substâncias contidas na solução

$\text{H}_2\text{SO}_4[\text{g/mol}]$	$\text{KSCN}[\text{g/mol}]$	$\text{NaCl}[\text{g/mol}]$
98,074	97,18	58,44

Sabendo que a densidade (ρ) de H_2SO_4 é 1,84 [g/ml], consegue-se mensurar as substâncias para produção de 1 litro de solução:

Tabela 3 – Massas das substâncias contidas em 1 litro da solução

2 H_2SO_4	0,01 KSCN	0,5 NaCl
196,158 [g]	0,972 [g]	29,22 [g]

O volume pode ser calculado pela equação 4:

$$V = M/\rho \text{ [Equação 4]}$$

Logo, o volume de H_2SO_4 corresponde à 107 ml. E para completar o restante da solução, há 893 ml de água destilada.

Portanto têm-se as seguintes quantidades de substâncias para produção de 1 litro de solução:

Tabela 4 – Medidas das substâncias para produção de 1 litro de solução

H_2SO_4 [ml]	KSCN[g]	NaCl[g]	H_2O destilada[ml]
107	0,9718	29,22	893

A solução foi fabricada conforme houvesse necessidade, sempre respeitando a molaridade desejada.

4.2.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica realizados obedeceram à norma ASTM G61-86 [28], portanto eles iniciaram no OCP e prosseguiram até que a corrente de $5\text{mA}/\text{cm}^2$ fosse atingida. Logo em seguida a polarização era revertida, mantendo-se a taxa de varredura de 0,6V/h.

O porta-amostra permitia que um diâmetro de 10mm entrasse em contato com a solução de 3,56%NaCl, portanto a corrente de reversão dos nossos ensaios foi de 3,925mA. As amostras foram lixadas até #600 e o experimento foi realizado à 24°C, como é previsto pela norma [28].

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Após os ensaios de DL-EPR, as amostras foram levadas para análise em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do tipo digital EVO 40XVP (Figura 15), o qual está localizado no Laboratório de Caracterização de Superfície de Materiais (LCSM) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).



Figura 15 – MEV do LCSM [26]

A Figura 16 mostra a diferença da amostra antes e depois do ensaio de DL-EPR.



Figura 16 – Amostra não ensaiada está à esquerda, e a ensaiada está à direita

A Figura 17 apresenta o estado que a amostra se apresentou após o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica.



Figura 17 – Amostra após o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DL-EPR

Foram realizados, inicialmente 3 ensaios de DL-EPR para as amostras como recebido. Foi obtido uma corrente de ativação média de 4,0mA, com desvio padrão de 0,96mA, e um OCP médio de -412mV. Além disso, nenhuma amostra foi sensitizada. A Figura 18 apresenta uma curva do material como recebido obtida pelo ensaio.

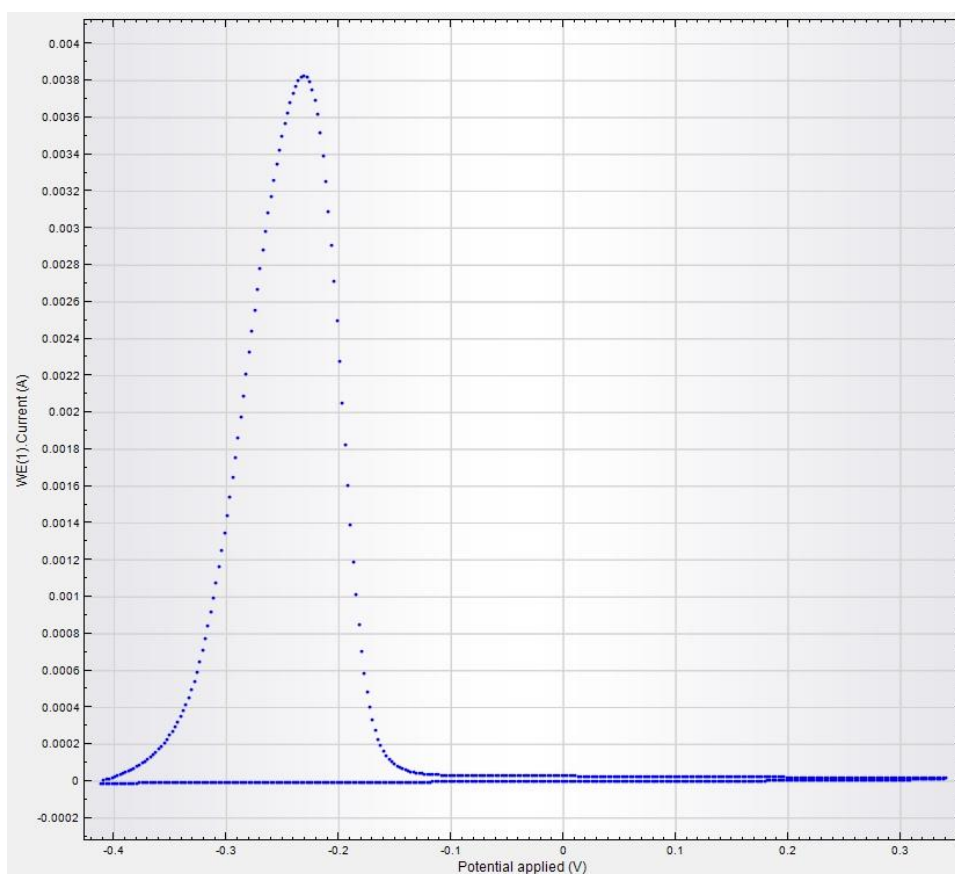


Figura 18 – Curva do ensaio DL-EPR do material como recebido

Em seguida, foram realizados dois ensaios para cada espécime que faltava (4h, 8h e 12h), e notou-se que nenhuma delas havia sensitizado. Além disso, o OCP e a corrente de ativação não oscilaram muito, então não foi realizado o terceiro ensaio para as amostras de 4, 8 e 12h, pois não foi necessária a obtenção da média ou do

desvio padrão dos mesmos, visto que não apresentaram corrente de repassivação(I_r).

A Figura 19 apresenta a curva obtida para uma amostra de 4h.

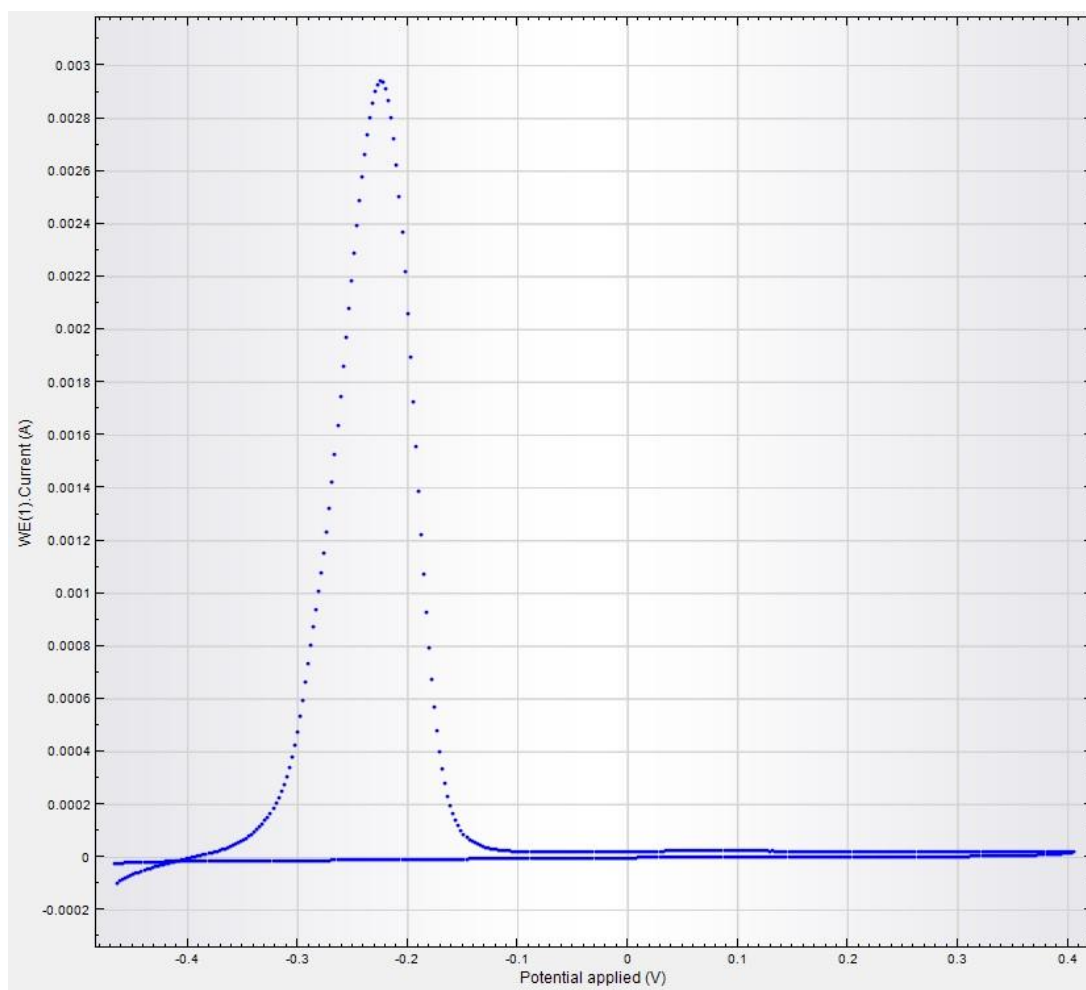


Figura 19 - Curva do ensaio DL-EPR do material de 4h

As amostras de 4h tiveram um OCP médio de -398mV e uma corrente de ativação média de 3,0mA. E também não apresentaram sensitizerização.

A Figura 20 apresenta a curva obtida para uma amostra de 8h.

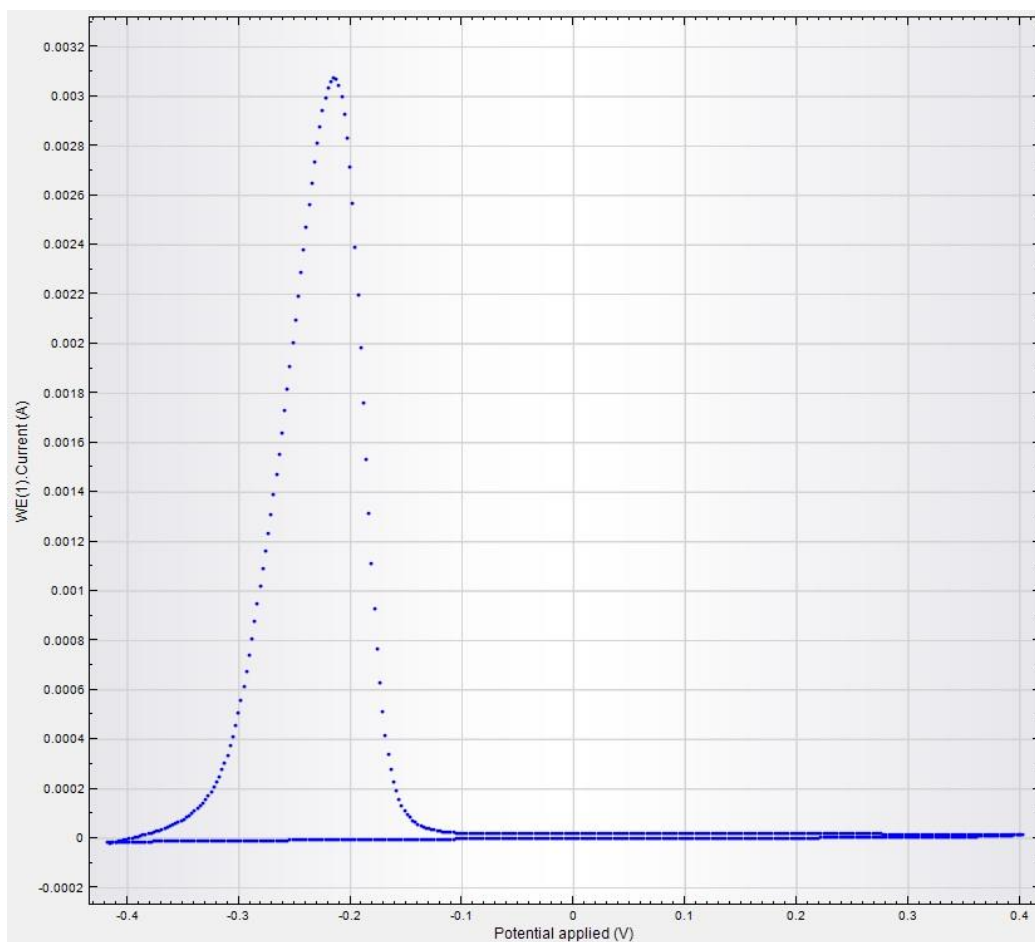


Figura 20 - Curva do ensaio DL-EPR do material de 8h

As amostras de 8h tiveram um OCP médio de -398mV e uma corrente de ativação média de 3,1mA, e também não apresentaram sensitização.

A Figura 21 apresenta a curva obtida para uma amostra de 12h.

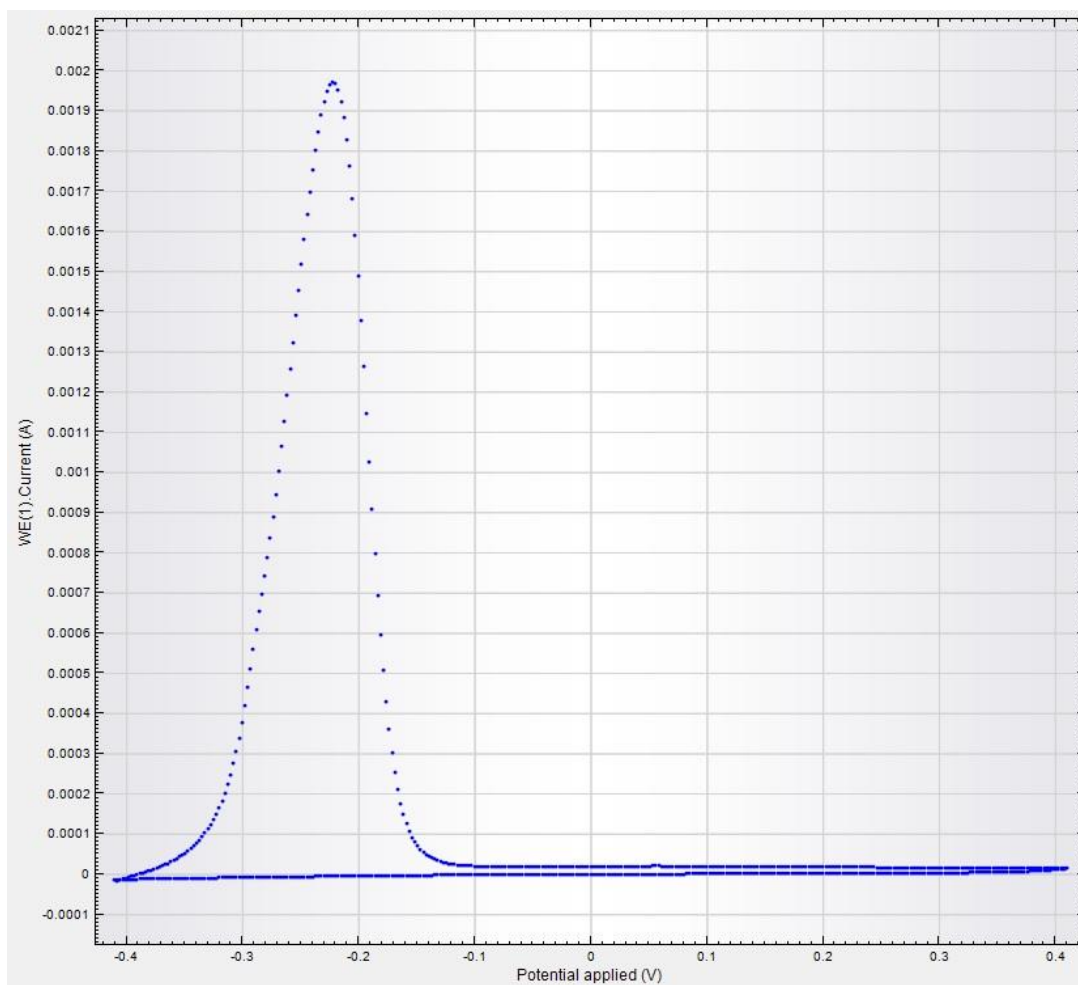


Figura 21 - Curva do ensaio DL-EPR do material de 12h

As amostras de 12h tiveram um OCP médio de -397mV e uma corrente de ativação média de 2,9mA, porém ela variou muito. No entanto, nenhuma amostra apresentou sensitização.

Os resultados dos experimentos encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 – Resultados dos ensaios de DL-EPR

	Como Recebido	4h	8h	12h
OCP _{médio} [mV]	-412	-398	-398	-397
I _{amédio} [mA]	4,0	3,0	3,1	2,9

Apesar de nenhuma amostra ter apresentado sensitização, outro estudo apontou aumento da dureza para mesmos tempos de exposição à 475°C [24].

O aumento de dureza se deu principalmente na ferrita, como era esperado, visto que a sensitização ocorre no contorno de grão da mesma [24]. A Tabela 6 contém os valores da dureza para as amostras do aço UNS S32750 expostas aos mesmos tempos (0h, 4h, 8h e 12h), à temperatura de 475°C.

Tabela 6 – Medidas obtidas no ensaio de dureza da amostra para carga de 9,81N [24]

	Como Recebido	4h	8h	12h
Dureza [HV]	297,82	326,69	348,21	341,07
Desvio Padrão	9,01	6,48	5,76	3,71
Aumento de Dureza	0%	9,69%	16,92%	14,52%

Essas amostras também apresentam diminuição do alongamento. Tais resultados foram obtidos por VALENTIM [29], após a realização de ensaios de tração. A Tabela 7 contém os resultados obtidos por ele.

Tabela 7 – Resultados obtidos para o alongamento específico[29]

	Como Recebido	4h	8h	12h
Alongamento Específico [%]	28,34 $\pm$ 1,13	27,33 $\pm$ 1,38	24,68 $\pm$ 1,47	22,67 $\pm$ 2,30

A diminuição de ductilidade ocorre porque a fase alfa linha atua como barreira para as discordâncias, diminuindo sua mobilidade [10].

5.1.1 Análise Microestrutural

As amostras ensaiadas por DL-EPR foram guardadas em uma estufa (Figura 22) e depois foram analisadas por um MEV.



Figura 22 – Estufa utilizada para guardar as amostras

As Figuras 23, 24, 25 e 26 apresentam as microestruturas, respectivamente, das amostras como recebido, 4h, 8h e 12, observadas ao MEV com elétrons retroespalhados.

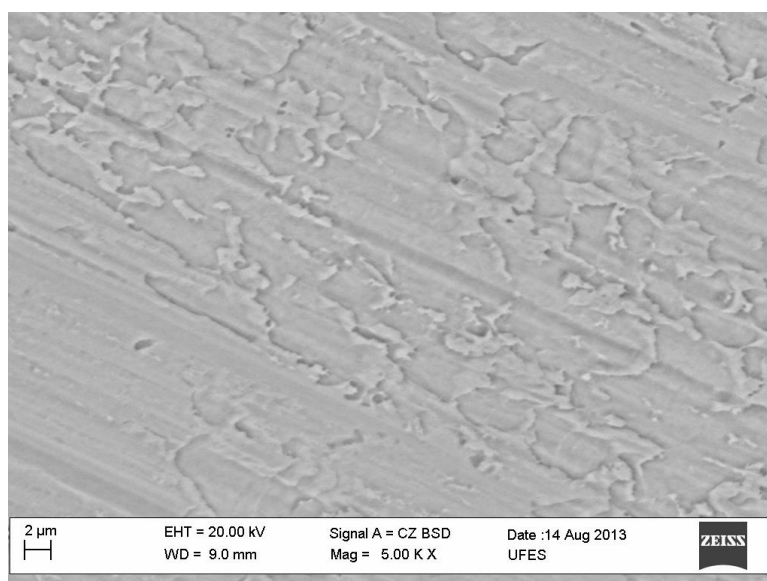


Figura 23 – Microestrutura da amostra como recebido, com aumento de 5000 vezes

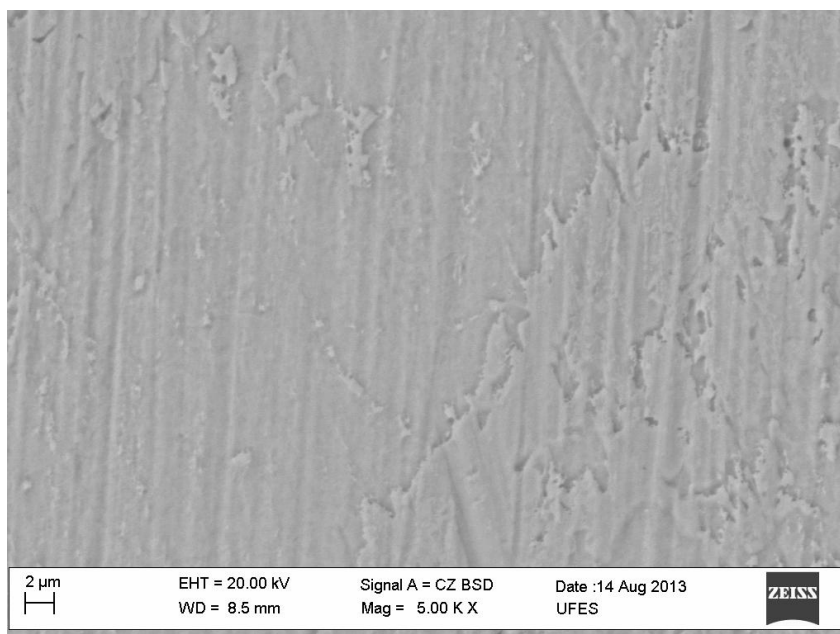


Figura 24 – Microestrutura da amostra de 4h, com aumento de 5000 vezes

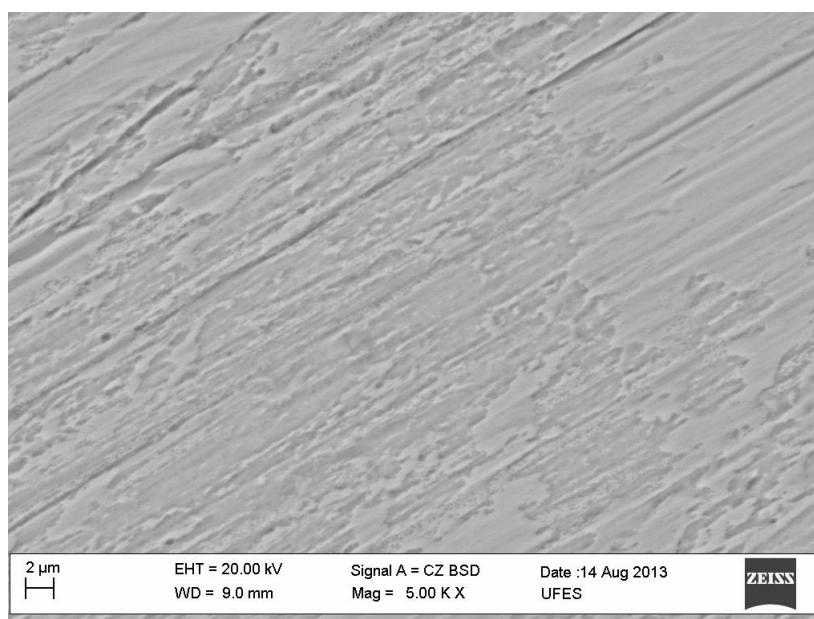


Figura 25 – Microestrutura da amostra de 8h, com aumento de 5000 vezes

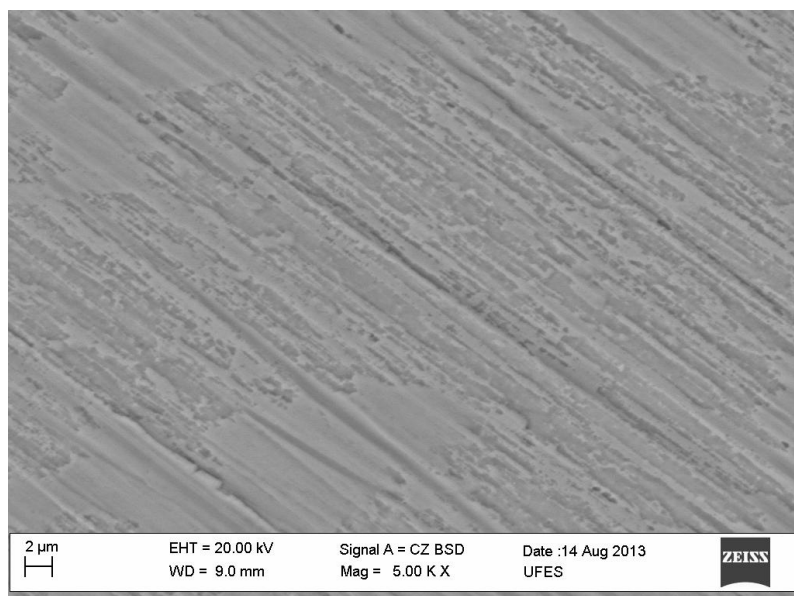


Figura 26 – Microestrutura da amostra de 12h, com aumento de 5000 vezes

Analisando as Figuras 23, 24, 25 e 26 não se observa sinais de corrosão nas amostras de diferentes tratamentos térmicos. O contraste observado é devido a diferença de composição química entre austenita e ferrita, que é destacada pelos elétrons retroespalhados. Tais resultados validam os ensaios de DL-EPR, pois não foi possível visualizar corrosão intergranular, confirmando que não houve sensibilização apreciável em nenhuma amostra.

5.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA

Foram ensaiadas 3 amostras do aço como recebido, tratado por 8h e 12h à 475°C. As amostras de 4h não foram analisadas, pois os valores para potencial de pite e de repassivação dos outros espécimes não apresentaram grande divergência.

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam curvas de polarização obtidas, respectivamente, para amostras como recebido, 8h e 12h.

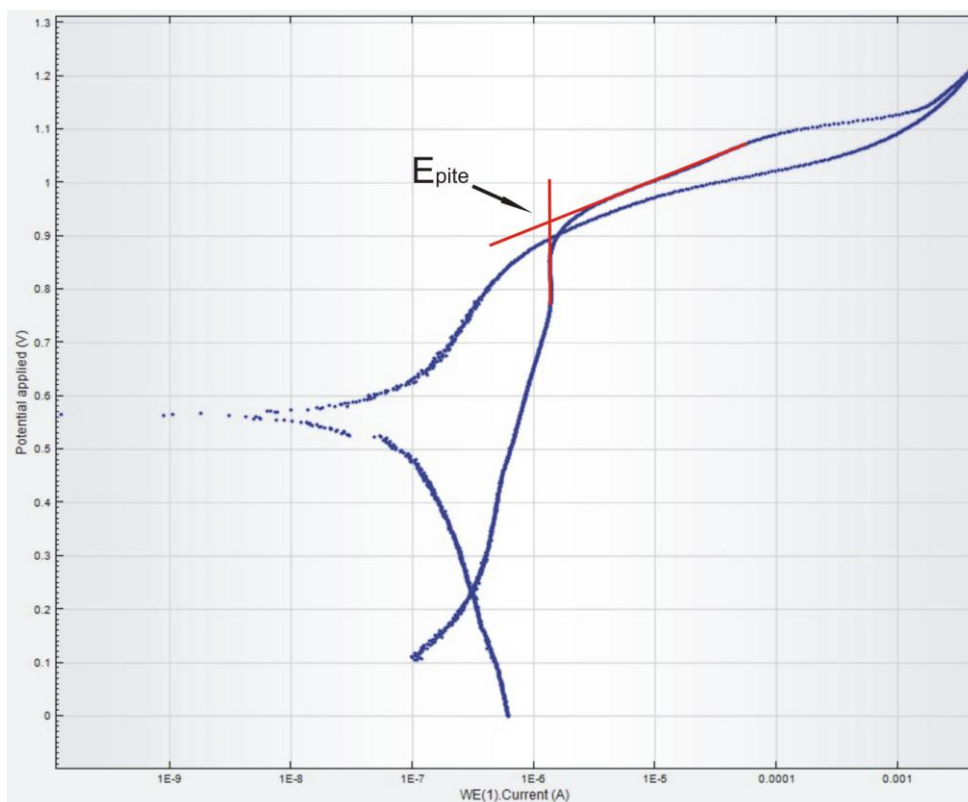


Figura 27 – Curva de polarização cíclica da amostra como recebido

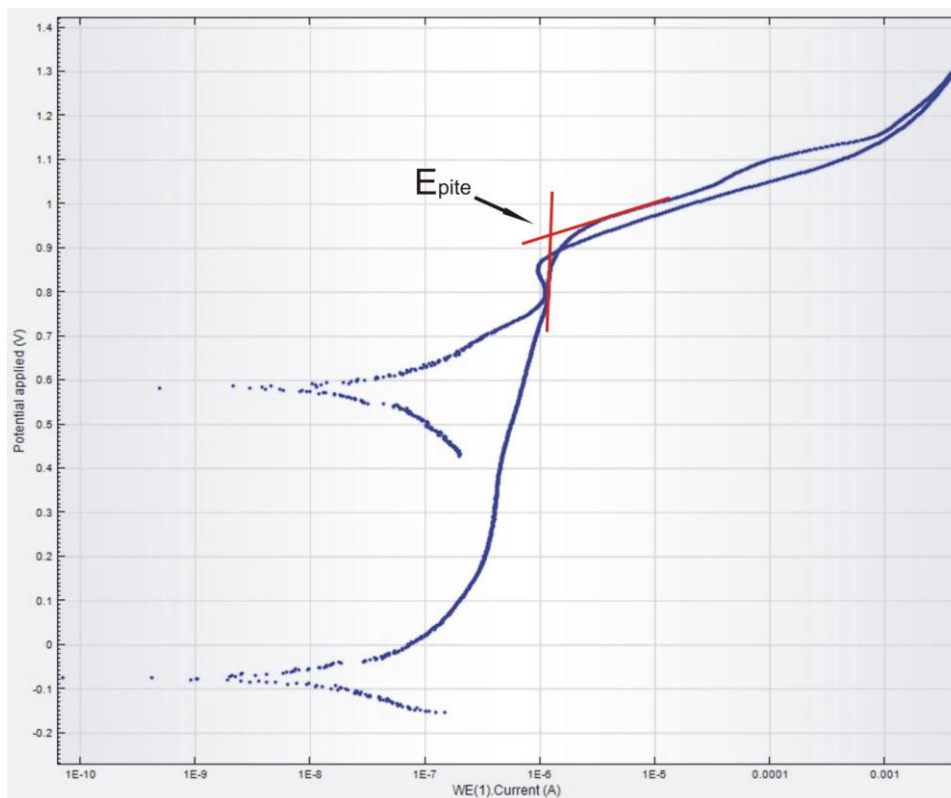


Figura 28 – Curva de polarização cíclica da amostra 8h

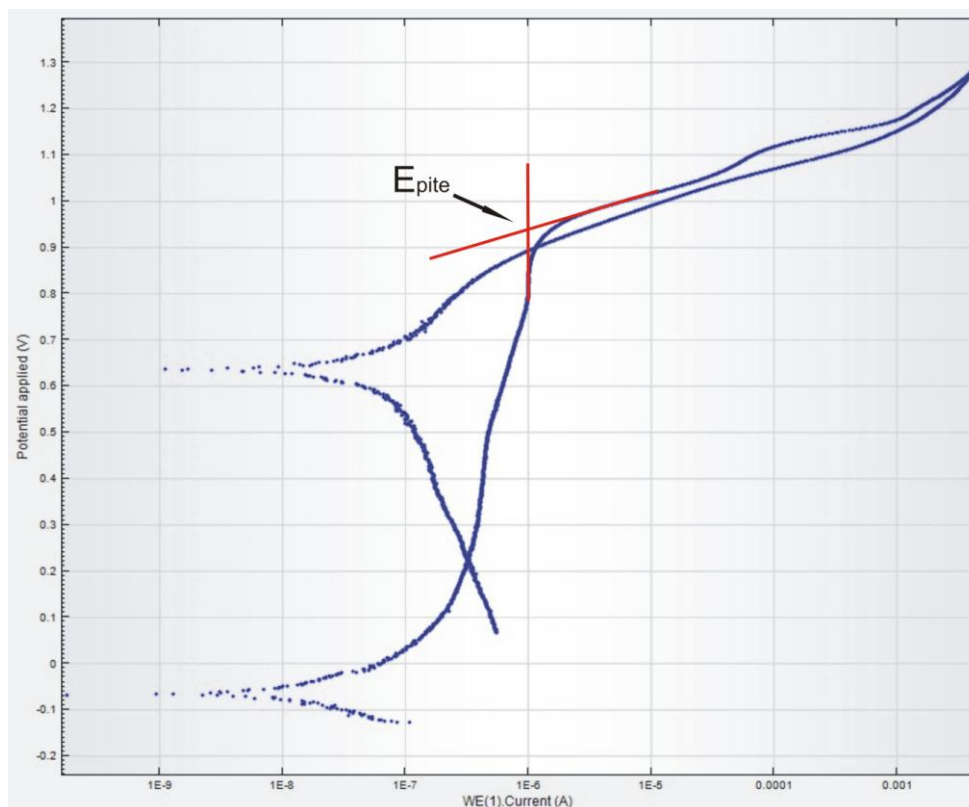


Figura 29 – Curva de polarização cíclica da amostra 12h

As Tabelas 8, 9 e 10 contêm os potenciais de proteção (E_{prot1} e E_{prot2}), potenciais de pite (E_{pite}) e o potencial da corrente de reversão (E_{irev}), respectivamente para as amostras como recebido, 8h e 12h.

Tabela 8 – Curva de polarização cíclica das amostras como recebido

	1º	2º	3º	Média	Desvio Padrão
E_{prot1} [mV]	903	904	889	899	8,39
E_{prot2} [mV]	566	558	549	558	8,50
E_{pite} [mV]	925	950	955	943	16,07

Tabela 9 – Curva de polarização cíclica das amostras de 8h

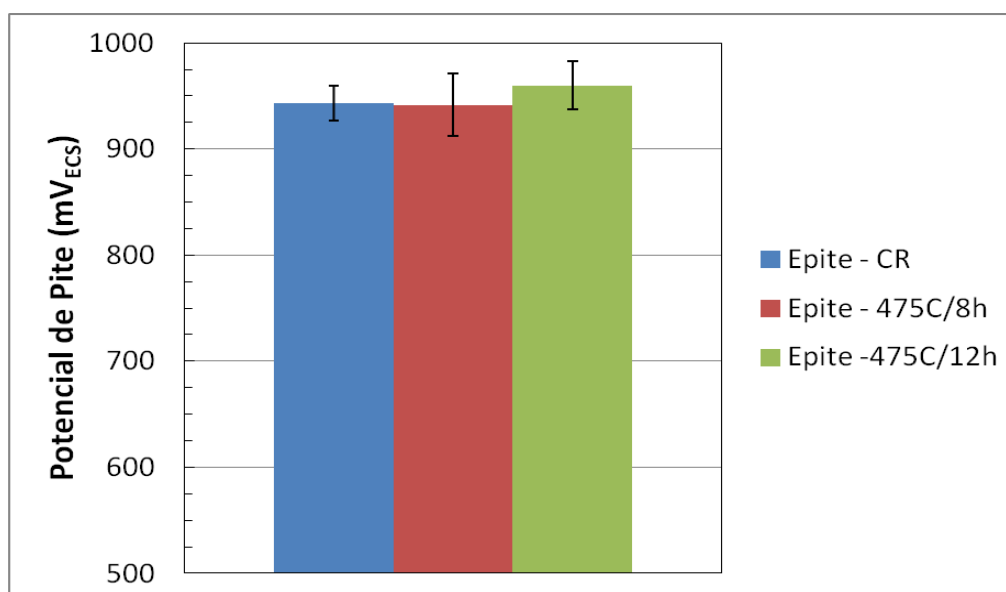
	1º	2º	3º	Média	Desvio Padrão
E_{prot1} [mV]	935	911	896	914	19,67
E_{prot2} [mV]	608	603	582	598	13,80
E_{pite} [mV]	920	975	930	942	29,30

Tabela 10 – Curva de polarização cíclica das amostras 12h

	1º	2º	3º	Média	Desvio Padrão
$E_{\text{prot1}}[\text{mV}]$	923	900	908	910	11,68
$E_{\text{prot2}}[\text{mV}]$		636	553	595	
$E_{\text{pite}}[\text{mV}]$	980	935	965	960	22,91

A Tabela 10 não consta do valor de E_{prot2} do 1º ensaio, pois este foi finalizado antes que tal mensuração fosse alcançada. Portanto, não foi possível obter o desvio padrão do E_{p2} para as amostras que sofreram tratamento térmico à 475°C por 12h.

As Figuras 30 e 31 apresentam os gráficos comparativos de E_{pite} e E_{prot1} , respectivamente, com suas médias e seus desvios padrões.

Figura 30 – Gráfico comparativo do E_{pite} das amostras

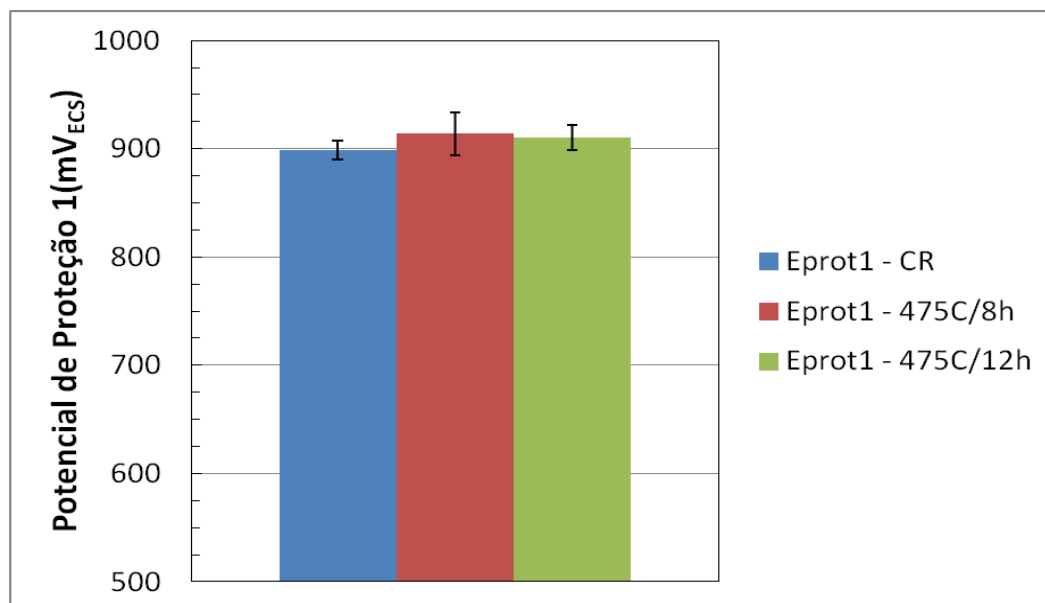


Figura 31 - Gráfico comparativo do E_{prot1} das amostras

Os potenciais de proteção 1 estão compatíveis com os resultados obtidos por estudo anterior [30], porém o potencial de pite está um pouco menor, possivelmente isto ocorreu devido a concentração de íons Cl^- ser maior na solução utilizada e do polimento mais grosseiro das amostras deste trabalho. Este trabalho utilizou uma solução de 3,56% NaCl e um polimento até a lixa #600, enquanto que o outro trabalho utilizou uma solução de 3% NaCl e um polimento até a lixa #1200.

Na Figura 32, notou-se uma pequena diferença do E_{prot2} entre as amostras como recebido e as com 8h e 12h de tratamento térmico. Portanto, ele foi influenciado com o tempo de tratamento térmico, e seria viável a realização do ensaio da amostra de 4h para uma análise mais completa, porém este não é o interesse deste trabalho.

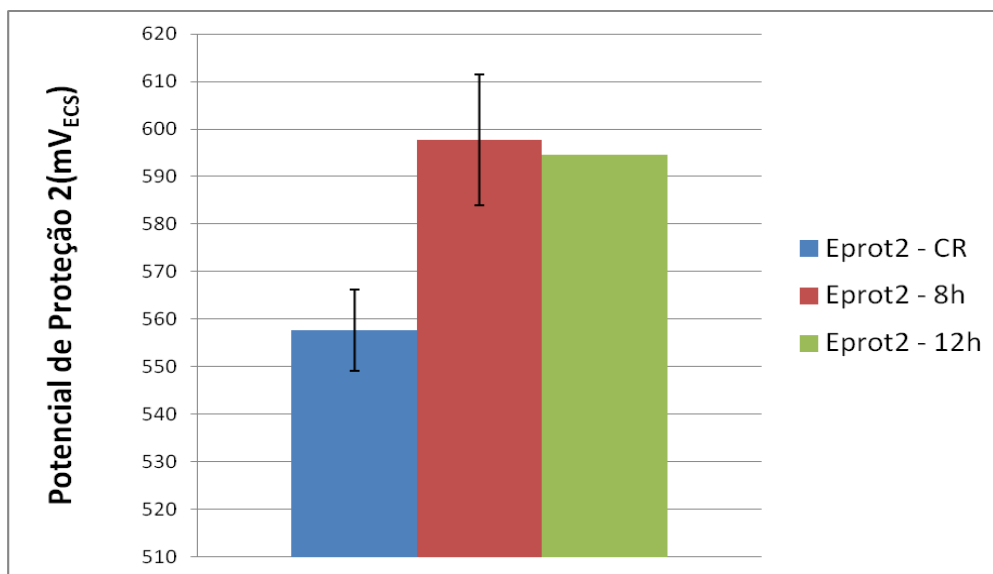


Figura 32 – Gráfico comparativo do E_{prot1} das amostras

Os resultados obtidos por esse estudo foram compatíveis com os de MARQUES, e colaboradores [31], no qual as amostras expostas por 8h e 12h à temperatura de 475°C sofreram endurecimento, sem perda considerável da tenacidade ou da resistência à corrosão.

Segundo a literatura [12, 32, 33], as amostras apresentariam notável fragilização e redução da resistência à corrosão se fossem expostas por longos períodos de tempo. Isto foi o que ocorreu com os experimento de IACOVIELLO e colaboradores [32], nos quais suas amostras sofreram tratamento térmico por 1000h.

6 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos por este trabalho, conclui-se que:

- As amostras não sofreram sensitização, como foi verificado através do ensaio de DL-EPR.
- As amostras foram levadas ao MEV, onde se constatou que não houve corrosão intergranular no aço inoxidável superduplex UNS S 32750, o que validou os resultados obtidos pelo DL-EPR.
- Os potenciais de pite e de proteção 1 (no qual a curva de polarização cíclica se intercepta) não sofreram alteração devido ao tempo de exposição à 475°C.
- O potencial de proteção 2 (ponto no qual há inversão da polarização anódica para a catódica) apresentou diferença entre as amostras como recebido e as que sofreram tratamento térmico por 8h e 12h.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Mensurar a temperatura crítica de pite e a resistência à corrosão sob tensão.
- Realizar estudo alterando a temperatura da solução dos ensaios de DL-EPR.
- Estudar amostras expostas por mais tempo à temperatura de 475°C.
- Realizar ensaios de impedância eletroquímica.
- Realizar os ensaios de polarização cíclica potenciodinâmica para as amostras de 4h para melhor avaliação do E_{prot2} (potencial de repassivação, no qual a polarização torna-se catódica).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EVANGELISTA, E.; Mc QUEEN, H.J.; NIEWCZAS, M.; CABIBBO, M. Hot Workability of 2304 and 2205 Duplex Stainless Steels. Canadian Metalhurgical Quarterly, 2004
- [2] ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams. ASM International ,USA, vol. 3, ISBN 0-87170-381-5, 1992.
- [3] CVIJOVIC, Z.; RADENKOVIC, G. Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel. Corrosion Science 48, 2006.
- [4] SEDRIKS, A. J.; Corrosion of stainless steels, 2.ed. New York: John Wiley, 1996
- [5] GUNN, R.N.; Duplex Stainless steels. Microstructure, properties and applications. Cambridge – England: Abington Publishing, 2003.
- [6] ASM. Metals Handbook. V.1- Properties and Selection:Iron, Steels and Hegh Performance Alloys. 10.ed.Ohio, OH.: Metals Park – ASM International
- [7] ASM. Metals Handbook desk Edition. Ohio, OH.: Metals Park – ASM International, 1985
- [8] GENTIL, V.; Corrosão, 1996.
- [9]NOVIKOV, I. Teoria dos tratamentos térmicos dos metais. Rio de Janeiro – Brasil: UFRJ Editora,. p.550, 1994.
- [10] PARDAL, J. M., Efeitos dos Tratamentos Térmicos nas Propriedades Mecânicas, Magnéticas e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex, 2009.

- [11] SMUK, O. Microstructure and properties of modern P/M super duplex stainless steels. Tese de doutorado, Royal Institute of technology, Stockholm-Sweden, 2004.
- [12] ASTM A479-99a: Standart Specification for Stainless Steel Bars and Shapes for Use in Boilers and Other Pressure Vessels.
- [13] SOLOMON, H.D., DEVINE JR., T.M. (1983). Keynote address : A Tale of Two Phases. In : DUPLEX STAINLESS STEEL CONFERENCE ASM, St. Louis, 1982.
- [14] NILSSON, J.- O.; Super Duplex Stainless Steels, Materials Science and Technology, 1992
- [15] CHUNG, H. M.; CHOPRA, O. K.; Microstructures of cast-duplex stainless steel after long-term aging, 1985.
- [16] GROBNER, P. J.; The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels. Metallurgical Transactions, 1973.
- [17] SOLOMON, H. D.; LEVINSON, L. M.; Mossbauer effect study of 475°C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. Acta Metallurgica, 1978.
- [18] TERADA, M. Estudo da fragilização de 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos DIN W. Nr. 1.4575 (28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb) e INCOLOY MA 956 (20%Cr-5%Al-Ti-Y2O3)., Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.
- [19] WOLYNEC, S., Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, 2002.
- [20] SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. Corrosion n. 7 v. 42 jul. 1986.
- [21] MAGNABOSCO R., Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 1995.

- [22] KELLY, R. G. Pitting In: BABOIAN, R (ed), "Corrosion tests and standards". ASTM Philadelphia 1995.
- [23] POTGIETER, J. H. Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. British corrosion journal v. 27 n. 3 1992.
- [24] BITTENCOURT, F. L. F., PRADO, V.P., Influência do Tempo de Exposição à 475°C nas Propriedades Mecânicas do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750. Projeto de Graduação, Departamento de Engenharia Mecânica, UFES, 2013.
- [25] PARDAL, J.M., Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803, 2007.
- [26] AMORIM, P. A., Análise dos Efeitos da Composição do Eletrólito e Parâmetros de Soldagem GTAW na Sensitização do Aço Inoxidável Ferrítico 11%Cr., Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, UFES, 2012.
- [27] WU, T., CHENG, T., TSAI, W., Effect of electrolyte composition on the electrochemical potentiokinetic reactivation behavior of Alloy 600., 2001.
- [28] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2009). ASTM G61-86 – Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt – Based Alloys.
- [29] VALENTIM, B. L.; Estudo da influência do tempo de tratamento térmico a 475°C nas propriedades mecânicas do aço UNS S32750, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, UFES, 2013.
- [30] FINZETTO, L.; PEREA, E.; SENATORE, M.; Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI304L/316L, 2007.

[31] MARQUES, F.; DA SILVA, W. M.; PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M.; SCANDIAN, C.; Influence of heat treatments on the micro-abrasion wear resistance of superduplex stainless steel, 2010.

[32] IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S.; Effect of “475°C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance, 2004.

[33] SOUZA, J. A.; Avaliação da fragilização a 400 e 475°C do aço inoxidável ferrítico AISI444 utilizado em torres de destilação de petróleo. Dissertação de Mestrado, universidade Federal do Ceará, 2004.