UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 6A

MARCELO MARTINS

Tese de Doutorado apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

USP/IFSC/SBI

São Carlos
2006

8-2-001744

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Martins, Marcelo

Ccaracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 6A"
Marcelo Martins – São Carlos, 2006

Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2006 – páginas: 242
Área: Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

1. Aço Inoxidável 2. Corrosão

1. Título

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Universidade de São Paulo
Ciência e Engenharia de Materiais

Fone (16) 3373-9589 - Fax (16) 3373-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARCELO MARTINS**, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22/05/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti (Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Helio Goldenstein (EP / USP)

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano (USF)

Profa. Dra. Maria Clara Filipini Ierardi (UNICAMP)

Profa. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale (EESC / USP)

USP - Educação para o Brasil

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

À minha esposa Suzan, aos meus filhos: Marcela, Ana e Bruno pelo amor e pela infinita compreensão nas minhas ausências, durante o período de dedicação a este trabalho.
Aos meus pais: Wilson Martins (in memorian) e Arilde Varella, por terem me proporcionado a oportunidade de estudar.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

"Nenhuma mente que se abre para uma nova idéia, voltará a ter o tamanho original".

Albert Einstein.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti (EESC-USP), meu orientador, pela amizade desenvolvida durante o convívio acadêmico e também pela confiança em mim depositada, as quais foram de fundamental importância para a elaboração deste trabalho.

- Ao Eng. Antonio Moscon, ex-diretor presidente da SULZER BRASIL S/A pelo incentivo inicial e pela concordância com o tema desenvolvido.

- À SULZER BRASIL S/A, na pessoa do Eng. Martin Thomas Valentim, atual diretor presidente, pelo apoio financeiro para execução desse trabalho.

- Ao Dr. Sergio Mazzer Rossitti, pelas constantes discussões técnicas, estímulo e sugestões de como abordar os assuntos mais polêmicos.

- Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri (DeMa – UFSCar), pelo apoio e suporte dado na execução dos ensaios de corrosão, bem como nas interpretações dos resultados.

- À Dra. Rosamel M. Muñoz Riofano, pela formatação de todo trabalho em Word.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS I
LISTA DE TABELAS VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS VII
LISTA DE SÍMBOLOS VIII
RESUMO X
ABSTRACTS XI
1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVO 7
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 8
3.1 - HISTÓRICO 8
3.2 PRECIPITAÇÕES EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX NA FAIXA DE TEMPERATURAS ENTRE 550°C E 1000°C 15
3.3 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS 21
3.4 PRECIPITAÇÃO DURANTE RESFRIAMENTO CONTÍNUO 24
3.5 MECANISMOS DE PRECIPITAÇÃO DA FASE SIGMA 26
3.6 EFEITO DO NITROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS 36
3.7 O NITROGÊNIO E O EQUILÍBRIO DE FASES NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX 45
3.8 PROCESSO DE CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX 52
3.8.1 O Efeito do Gás Carbônico (CO_2) 56
3.8.2 Teoria Eletroquímica da Corrosão 58
3.8.3 Teoria da Passivação 60
3.9 INFLUÊNCIA DO NITROGÊNIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO 68
3.10 EFEITO DO COBRE NA PASSIVIDADE E NO COMPORTAMENTO À CORROSÃO 69
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 76
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA METALOGRAFIA 82
4.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES 82
4.3 REALIZAÇÃO DO ATAQUE QUÍMICO 83
4.4 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS DAS AMOSTRAS 84
4.5 ENSAIO DE DUREZA (HB) 85
4.6 ENSAIO DE IMPACTO 86
4.7 DIFRAÇÕES DE RAIOS X 87
4.8 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS 87
4.8.1 Ensaio de Determinação do Potencial de Pite 88
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 95
5.1 ANÁLISE QUÍMICA VIA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA 95
5.2 ANÁLISES POR MICROSCOPIAS ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA 97

5.3 ANÁLISES POR MEIO DE MICROSSONDA ELETRÔNICA *111*
5.4 MICRODUREZAS *118*
5.4.1 Análises de Dureza *124*
5.5 TENACIDADE AO IMPACTO *128*
5.6 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X *153*
5.6.1 Amostras Solubilizadas *153*
5.7ENSAIOS DE CORROSÃO *176*

6 CONCLUSÕES **234**

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **237**

8 TRABALHOS PUBLICADOS **241**

8.1 PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS: *242*
8.2 PUBLICAÇÃO EM REVISTA NACIONAL: *242*

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS **242**

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Representação esquemática de uma plataforma "Offshore" do tipo semi-submersa. 4
FIGURA 2 - Vista em corte de uma bomba de injeção, com os bocais de sucção e recalque paralelos....5
FIGURA 3 - Efeito da adições de nitrogênio no diagrama pseudo-binário Cr-Ni-68%Fe. CHARLES (1991). 21
FIGURA 4 - Variação do teor de ferrita com o aumento da temperatura para aços inox duplex contendo 25%Cr. CHARLES (1991). 22
FIGURA 5 - Possíveis precipitações em aços inoxidáveis super duplex, CHARLES (1991). 24
FIGURA 6 - Diagrama de resfriamento contínuo para aquecimento a 1080°C, CHARLES (1991)....25
FIGURA 7 - Diagrama esquemático mostrando a evolução microestrutural da precipitação lamelar e a migração da interface. 35
FIGURA 8 - Diagrama esquemático para precipitação do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ em forma de larva, na interface δ/γ. 36
FIGURA 9 - Modelo de defeito para a quebra do filme de óxido. 55
FIGURA 10 - Representação esquemática do processo de corrosão eletroquímica. 58
FIGURA 11 - Representação esquemática da formação e do crescimento do filme de óxido, segundo CHAO et al. (1981)....61
FIGURA 12 - Curva de Polarização esquemática, segundo SEDRIKS (1996). 63
FIGURA 13 - Influência da concentração de íons cloreto no potencial de pite, segundo SEDRIKS (1996). 65
FIGURA 14 - Desenho esquemático mostrando a formação de um pite, conforme proposto por FONTANA (1987)....66
FIGURA 15 – Representação Esquemática do Procedimento Experimental....77
FIGURA 16 - Vista em três dimensões do sistema de alimentação dos corpos de prova....78
FIGURA 17 - Ilustração da simulação do processo de solidificação no software SOLSTAR. 79
FIGURA 18 - Ciclo de tratamento térmico de solubilização....81
FIGURA 19 - Gráficos dos tratamentos isotérmicos das amostras. 81
FIGURA 20 - Representação esquemática de uma curva de polarização anódica..89
FIGURA 21 - Equipamento Solartron 1287....90
FIGURA 22 - Cela eletroquímica utilizada. 91
FIGURA 23 - pH em função do tempo de borbulhamento do CO_2, realizado em meio marinho sintético contendo íons cloretos, em temperatura ambiente, cuja saturação da solução foi conseguida após aproximadamente 45 minutos. 92
FIGURA 24 - Amostra no estado bruto de fundição. Reagente Beraha II. 98
FIGURA 25 - Amostra no estado bruto de fundição. Reagente Beraha II. 99
FIGURA 26 - Estado Bruto de Fundição. Reagente de Murakami. 99
FIGURA 27 - Estado bruto de fundição. Reagente de Murakami. 100
FIGURA 28 - Estado solubilizado a 1160°C e resfriado em água. Beraha II. 101
FIGURA 29 - Amostra tratada a 900°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 102
FIGURA 30 - Amostra tratada a 920°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 103
FIGURA 31 - Amostra tratada a 940°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 103
FIGURA 32 - Amostra tratada a 960°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 104
FIGURA 33 - Amostra tratada a 980°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 104

FIGURA 34 - Amostra tratada a 1040°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 105
FIGURA 35 - Amostra tratada a 1060°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 105
FIGURA 36 - Amostra tratada a 820°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 106
FIGURA 37 - Amostra tratada a 920°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 106
FIGURA 38 - Amostra tratada a 940°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 107
FIGURA 39 - Amostra tratada a 520°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 108
FIGURA 40 - Amostra tratada a 1060°C por duas horas. Ataque: Beraha II. 109
FIGURA 41 - Proporções entre as fases presentes versus temperatura de tratamento térmico. 110
FIGURA 42 - Material tratado a 980°C durante 2H, após Solubilização e resfriamento em água. 114
FIGURA 43 – Valores de microdurezas da fase sigma em função da temperatura de tratamento térmico. 121
FIGURA 44 – Comportamento funcional das microdurezas da fase austenítica versus temperatura de tratamento térmico 122
FIGURA 45 – Variação da dureza do material em função da temperatura de tratamento térmico. 125
FIGURA 46 – Variação de dureza Brinell em função da temperatura de tratamento térmico. 127
FIGURA 47 – Variação da dureza em função da concentração de fase sigma. 128
FIGURA 48 - Energia absorvida no ensaio Charpy versus percentagem volumétrica de fase sigma. 129
FIGURA 49 - Valores da Energia Absorvida versus Temperatura de Tratamento Térmico 130
FIGURA 50 - Energia absorvida no ensaio de impacto (Charpy), versus temperatura de tratamento térmico, para ensaios realizados a – 46°C. 1131
FIGURA 51 - Aspecto da fratura para a amostra solubilizada a 1160°C e aliviada a 520°C por 2H. 132
FIGURA 52 - Análise qualitativa da partícula da figura anterior. 133
FIGURA 53 - Aspecto da fratura para o material tratado a 980°C. 133
FIGURA 54 - Aspecto da fratura da amostra solubilizada a 1160°C, seguida por resfriamento em água. 134
FIGURA 55 - Aspecto da fratura a -46°C para a amostra solubilizada a 1160°C. 135
FIGURA 56 - Aspecto da fratura para a amostra solubilizada e aliviada, ensaiada a -46°C 136
FIGURA 57 - Amostra tratada a 640°C por 2H. Ataque: Água Régia. 138
FIGURA 58 - Amostra tratada a 640°C por 2H. Ataque: Água Régia. 138
FIGURA 59 - Amostra tratada a 640°C por 2H. Ataque: Água Régia. 139
FIGURA 60 - Amostra tratada a 680°C por 2H. Ataque: Água Régia. 139
FIGURA 61 - Amostra tratada a 680°C por 2H. Ataque: Água Régia. 140
FIGURA 62 - Amostra tratada a 680°C por 2H. Ataque: Água Régia. 140
FIGURA 63 - Difratograma das amostras tratadas a 640°C e 680°C. 141
FIGURA 64 - Parte do difratograma da figura anterior, com maior ampliação nas escalas dos eixos x e y. 142
FIGURA 65 - Parte do difratograma das amostras tratadas a 640°C e 680°C, com ângulos de difração entre 62° e 93°. 143
FIGURA 66 - Região do difratograma compreendida entre os ângulos de difração 90° e 120°. 144
FIGURA 67 - Região do difratograma compreendida entre os ângulos de difração 92° e 102°. 145
FIGURA 68 - Partículas precipitadas na matriz ferrítica após "envelhecimento" a 680°C por duas horas. 147
FIGURA 69 - Precipitado na matriz ferrítica apresentando subestrutura interna. 148
FIGURA 70 - Figura de difração da matriz ferrítica. 149

FIGURA 71 - (a) SAEDP de precipitado apresentando subestrutura, (b) SAEDP da matriz e do precipitado e (c) SAEDP correspondente a precipitados na ferrita. 150
FIGURA 72 - (a) precipitado na borda da área fina, (b) SAEDP correspondente ao precipitado de (a) e (c) SAEDP correspondente ao mesmo precipitado, porém com diferente orientação em relação à figura (b). 151
FIGURA 73 - Difratograma das amostras solubilizadas a 1160°C e1130°C, seguidas por resfriamento em água. 154
FIGURA 74 - Parte do difratograma com ângulo 2θ compreendido entre 40° e 55°. 155
FIGURA 75 - Parte do difratograma compreendida entre os ângulos $62° < 2\theta < 85°$. 155
FIGURA 76 - Parte do difratograma compreendida entre $85° < 2\theta < 120°$. 156
FIGURA 77 - Difratogramas das amostras: somente solubilizada a 1160°C e solubilizada a 1160°C, seguida por um alívio a 520°C. 158
FIGURA 78 - Parte do difratograma compreendida entre $40° < 2\theta < 55°$. 159
FIGURA 79 - Parte do difratograma compreendida entre $62° < 2\theta < 85°$. 159
FIGURA 80 - Parte do difratograma compreendido entre $85° < \theta < 120°$. 160
FIGURA 81 - Difratograma completo, comparando as amostras: solubilizada a 1130°C e solubilizada a 1160°C e aliviada a 520°C. 161
FIGURA 82 - Parte do difratograma compreendida entre $40° < 2\theta < 55°$. 162
FIGURA 83 - Parte do difratograma compreendida entre $62° < 2\theta < 85°$. 162
FIGURA 84 - Parte do difratograma compreendida entre $85° < 2\theta < 120°$. 163
FIGURA 85 - Desenho esquemático do empacotamento atômico para a estrutura CCC. 164
FIGURA 86 - Desenho esquemático de uma solução sólida substitucional entre cromo e ferro. 166
FIGURA 87 - Exemplo de solução sólida com um átomo de cromo no centro da cela. 167
FIGURA 88 - Representação esquemática de uma solução sólida substitucional, onde dois átomos de cromo estão colocados em dois vértices diagonalmente opostos na cela unitária. 168
FIGURA 89 - Representação esquemática de uma cela unitária CFC, mostrando as direções da família <110> como sendo as mais compactas. 170
FIGURA 90 - Representação esquemática de uma cela unitária CFC contendo um átomo de níquel em um dos vértices. 171
FIGURA 91 - Representação esquemática de uma solução sólida substitucional, numa cela CFC. 172
FIGURA 92 - Representação esquemática de uma solução sólida envolvendo uma cela CFC. 173
FIGURA 93 - Representação esquemática de uma solução sólida substitucional, com um átomo de cromo no centro da face de uma cela unitária CFC. 174
FIGURA 94 - Fluxograma esquemático dos ensaios de corrosão realizados. 177
FIGURA 95 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 20000ppm de íons cloreto, 5°C. 178
FIGURA 96 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 20000ppm de íons cloreto, 5°C. 179
FIGURA 97 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 20000ppm de íons cloreto, 25°C. 180
FIGURA 98 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 20000ppm de íons cloreto, 25°C. 181
FIGURA 99 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 20000ppm de íons cloreto, 60°C. 182

FIGURA 100 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 20000ppm de íons cloreto, 60°C. 182
FIGURA 101 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 40000ppm de íons cloreto, 5°C. 183
FIGURA 102 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 40000ppm de íons cloreto, 5°C. 183
FIGURA 103 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 40000ppm de íons cloreto, 25°C. 184
FIGURA 104 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 40000ppm de íons cloreto, 25°C. 185
FIGURA 105 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 40000ppm de íons cloreto, 60°C. 186
FIGURA 106 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 40000ppm de íons cloreto, 60°C. 186
FIGURA 107 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 80000ppm de íons cloreto, 5°C. 187
FIGURA 108 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 80000ppm de íons cloreto, 5°C. 188
FIGURA 109 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 80000ppm de íons cloreto, 25°C. 189
FIGURA 110 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 80000ppm de íons cloreto, 25°C. 190
FIGURA 111 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 80000ppm de íons cloreto, 60°C. 191
FIGURA 112 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 80000ppm de íons cloreto, 60°C. 191
FIGURA 113 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução aerada a 5°C. 194
FIGURA 114 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução saturada com CO_2 a 5°C. 194
FIGURA 115 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução aerada a 25°C. 195
FIGURA 116 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução saturada com CO_2 a 25°C. 196
FIGURA 117 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução aerada a 60°C. 197
FIGURA 118 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução saturada com CO_2 a 60°C. 198
FIGURA 119 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 20000ppm de cloreto. 199
FIGURA 120 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 20000ppm de cloreto. 200
FIGURA 121 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 40000ppm de cloreto. 201
FIGURA 122 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 40000ppm de cloreto. 201
FIGURA 123 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 80000ppm de cloreto. 202
FIGURA 124 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 80000ppm de cloreto. 203
FIGURA 125 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 20000ppm de cloreto 204
FIGURA 126 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 20000ppm de cloreto. 205

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

FIGURA 127 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 40000ppm de cloreto.....206
FIGURA 128 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 40000ppm de cloreto.....207
FIGURA 129 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 80000ppm de cloreto.....208
FIGURA 130 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 80000ppm de cloreto.....208
FIGURA 131 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 20000ppm de cloreto.....210
FIGURA 132 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 20000ppm de cloreto.....211
FIGURA 133 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 40000ppm de cloreto.....212
FIGURA 134 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 40000ppm de cloreto.....212
FIGURA 135 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 80000ppm de cloreto.....213
FIGURA 136 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 80000ppm de cloreto.....214
FIGURA 137 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 20000ppm de cloreto a 5°C.....219
FIGURA 138 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 40000ppm de cloreto a 5°C.....220
FIGURA 139 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 80000ppm de cloreto a 5°C.....221
FIGURA 140 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 20000ppm de cloreto a 25°C.....222
FIGURA 141 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 40000ppm de cloreto a 25°C.....223
FIGURA 142 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 80000ppm de cloreto a 25°C.....224
FIGURA 143 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 20000ppm de cloreto a 60°C.....225
FIGURA 144 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 40000ppm de cloreto a 60°C.....226
FIGURA 145 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 80000ppm de cloreto a 60°C.....227
FIGURA 146 - Variação do potencial de pite com a concentração de íons cloreto na solução, para uma temperatura de ensaio de 5°C.....228
FIGURA 147 - Variação do potencial de pite com a concentração de íons cloreto na solução, para uma temperatura de ensaio de 25°C.....229
FIGURA 148 - Variação do potencial de pite com a concentração de íons cloreto na solução, para uma temperatura de ensaio de 60°C.....230
FIGURA 149 - Variação do potencial de pite em relação à temperatura de ensaio, para uma solução aerada contendo 20000ppm de cloreto.....231
FIGURA 150 - Variação do potencial de pite em relação à temperatura de ensaio, para uma solução aerada contendo 40000ppm de cloreto.....232
FIGURA 151 - Variação do potencial de pite em relação à temperatura de ensaio, para uma solução aerada contendo 80000ppm de cloreto.....233

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composições químicas típicas de alguns aços inoxidáveis duplex, trabalhados termomecanicamente (valores em % em peso)..... 12
TABELA 2 - Composições químicas típicas de alguns aços inoxidáveis duplex, desenvolvidos para componentes fundidos (valores em % em peso). 13
TABELA 3 - Lista dos aços inoxidáveis duplex contendo no mínimo 25% de cromo nas suas composições químicas..... 23
TABELA 4 - Estruturas cristalinas, parâmetros de rede e estequiometria das fases esperadas, CEYLAN et al (1997)..... 32
TABELA 5 - Parâmetros de interação obtidos a 1600°C e a uma faixa de temperaturas entre 1550°C e 1650°C, usando-se ambos: ferro puro e uma liga de Fe-(20%)Cr como estados de referências..... 40
TABELA 6 - Propriedades de corrosão dos aços inoxidáveis duplex do tipo 26%Cr, 6%Ni, 3%Mo, 0,2%N, com teores diferentes de cobre..... 74
TABELA 7 - Composições químicas das soluções estoque usadas na preparação da água do mar sintética. Concentrações em g/L. 93
TABELA 8 - Quantidades dos componentes para a preparação de um litro de água do mar sintética. 93
TABELA 9 - Composição química da água do mar sintética, mostrando as quantidades em g/L. 94
TABELA 10- Composição química do material versus Norma ASTM A890. 95
TABELA 11 - Valores das análises químicas obtidas por meio de microssonda eletrônica. 111
TABELA 12 - Valores comparativos entre dois métodos diferentes de análises químicas. 113
TABELA 13 - valores obtidos por meio de microssonda eletrônica. 115
TABELA 14 - Valores comparativos entre dois métodos diferentes de análises químicas. 117
TABELA 15 - Valores de microdurezas das amostras tratadas em algumas temperaturas..... 119
TABELA 16 – Comparação entre os valores das microdurezas e das macrodurezas. 123
TABELA 17 - Composição química das partículas precipitadas na fase ferrítica. . 146
TABELA 18 - Valores dos parâmetros de rede das fases austenítica e ferrítica em função das posições atômicas simuladas nos reticulados cristalinos..... 176
TABELA 19 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de corrosão para as amostras solubilizadasa 1130°C..... 216
TABELA 20 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de corrosão para as amostras solubilizadas a 1130°C e aliviadas a 520°C..... 218

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACI	Alloy Casting Institute
VOD	Vacuum Oxygen Decarburization
AOD	Argon Oxygen Decarburization
ZTA	Zonas Termicamente Afetadas
AISI	American Iron and steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
PREN	Pitting Resistance Equivalent
EDX	Energy Dispersive X-ray
CFC	Cúbica de Face Centrada
TTT	Tempo, Temperatura, Transformação
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
HNS	High Nitrogen Steels
PESR	Pressured Electro Slag Remelting
LNS	Low Nitrogen Steels
L.E.	Limite de Escoamento
ddp	Diferença de potencial
V	Voltagem
ZRA	Amperimetria de Resistência Zero
CTP	Critical Pitting Temperature
VID	Vacuum Induction Degassing
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
M.E.T	Microscopia Eletrônica de Transmissão

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Ferrita alfa
γ	Austenita
MPa	Mega Pascal (unidade de tensão no sistema internacional)
%	Percentagem
μm	Microns metro (unidade de comprimento)
rpm	Revoluções por minuto
ppm	Parte por Milhão (unidade de concentração)
δ	Ferrita delta
σ	Fase sigma
Cr_2N	Nitreto de cromo
γ_2	Austenita secundária
χ	Fase "Chi"
R	Fase R
π	Nitretos π
ε	Precipitados ricos em cobre
Å	Angström
G	Fase "Gê"
h_N	Atividade de 1,0% em peso
f_N	Coeficiente de atividade
P_{N2}	Pressão parcial de nitrogênio
$\%N$	Concentração de nitrogênio dissolvido
atm	Atmosfera
f_N	Coeficiente de atividade do nitrogênio
$r^{j}_{N_{Fe}}$ e $r^{j,k}_{N_{Fe}}$	Parâmetros de intervalo
T	Temperatura absoluta
log	Logaritmo natural
m/s	Metros/segundo (unidade de velocidade)
N_2	Símbolo Químico da Molécula de Nitrogênio

"σ"	Variação da tensão de tração
"x"	Concentração de nitrogênio
f_δ e f_γ	Frações volumétricas de ferrita e de austenita
P_δ e P_γ	Propriedades da ferrita e da austenita
"P_{PAR}"	Propriedade do Par ferrita/austenita
X_C	Concentração crítica de nitrogênio
H^+	Íons de hidrogênio
pHs	Valor de saturação do pH
pCa	Valor do logaritmo negativo da concentração de cálcio
pAlk	Logaritmo negativo da alcalinidade
pK2	Constante de ionização do íon HCO_3
pKs	Produto de solubilidade do $CaCO_3$
ΔG	Variação de energia livre
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação da entropia
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{pp}	Potencial de passivação
i_{pass}	Densidade de corrente passiva
E_{O2}	Potencial de evolução de oxigênio
E_t	Potencial de transpassivação
E_P	Potencial de pite
E_{PROT}	Potencial de proteção
μA	micro Ampere
Kg	Quilograma
Hz	Hertz
KW	Quilowatt
ml	Mili Litros
g	Gramas
HB	Dureza Brinell
KV	Kilo Volts
A	Ampere
HRC	Dureza Rockwell C
HV	Microdureza Vickers

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com o intuito principal de adquirir "know how" na fabricação de componentes fundidos e usinados de bombas centrífugas, para aplicações em plataformas "offshore". Os materiais utilizados para esse destino - aços inoxidáveis super duplex - constituem sistemas termodinamicamente meta estáveis, que buscam o estado de estabilidade termodinâmica quando excitados termicamente. Por outro lado, esses materiais apresentam uma grande instabilidade dimensional, devido às tensões residuais desenvolvidas no resfriamento do tratamento térmico e durante o processo de usinagem, principalmente quando se trabalha com tolerâncias extremamente pequenas (10μm a 15μm). Nesse contexto, foram realizados tratamentos térmicos a partir de 520°C, variando-se de 20°C em 20°C até a temperatura limite de 1180°C, com o objetivo de verificar-se a influência dessas temperaturas na microestrutura, dureza e tenacidade ao impacto do material. O enfoque principal foi dado na dinâmica de precipitação da fase sigma, que é o intermetálico mais conhecido e estudado nessa categoria de aços. Sua precipitação é inevitável, durante o processo de solidificação, porém, pode ser minimizada controlando-se a composição química e a taxa de resfriamento. Partindo-se de uma estrutura solubilizada, foi possível determinar as temperaturas a partir das quais a fase sigma começa a precipitar e dissolve-se por completo, bem como a influência de sua presença na dureza e na energia absorvida no ensaio de impacto Charpy. Técnicas de microscopias óptica, eletrônica de varredura, eletrônica de transmissão e difração de raios-x foram utilizadas para caracterização microestrutural do material nas várias condições de tratamento térmico. Ensaios eletroquímicos utilizando-se água do mar sintética, aerada e saturada com CO_2, contendo 20000ppm, 40000ppm e 80000ppm de íons cloreto, a temperaturas de 5°C, 25°C e 60°C foram realizados somente para o material solubilizado a 1130°C, 1160°C e solubilizado a 1130°C, seguido por alívio de tensões a 520°C. Os resultados mostraram que o tratamento térmico de alívio de tensões a 520°C, não promoveu precipitação de fases intermetálicas na microestrutura e tampouco prejudicou a resistência à corrosão do material, indicando a possibilidade prática de seu uso.

ABSTRACTS

The present work was developed to acquire know how in manufacturing of castings and machined components for centrifugal pumps for offshore platform applications. Normally, the materials used to do them are the super duplex stainless steels that are thermodynamically metastable systems which tend to equilibrium when thermally activated. On the other hand, these materials show a great dimensional instability due to the residual stresses developed during the cooling from heat treatment process and also after machining process. This is crucial when working with very small dimensional tolerances, typical for these components. It were made stress relief heat treatments from 520°C, increasing the temperatures in 20°C steps until 1180°C to check the influence of these temperatures on microstructures, hardness and absorbed energy in Charpy test of this materials.The main focus was given on sigma phase precipitation dynamic, because it is the most common and studied intermetalic in this kind of stainless steels. It is impossible to avoid its precipitation during the cooling from solidification process, but it can be minimized by controlling the chemical composition and the cooling rate from solidification. Starting with a solution annealed structure, it was possible to determine the temperature where the sigma phase begins to precipitate and also its dissolution temperature. The influence of sigma phase content on hardness and absorbed energy in impact test was evaluated. Microstructure characterization was made using optical, scanning and transmission electron microscopy, as well as X-ray diffraction analysis for each different temperature. The electrochemical corrosion tests using synthetic sea water with 20000ppm, 40000ppm and 80000ppm of chlorine ions, at 5°C, 25°C and 60°C were made. Samples solution annealed such at 1130°C and at 1160°C and solution annealed at 1130°C followed by aging at 520°C were tested electrochemically. The results showed that the stress relief heat treatment at 520°C did not promote the intermetalic phase precipitation on material's microstructure and also, did not diminish the material's corrosion resistance.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex são ligas Fe-Cr-Ni-Mo, contendo até 0,30% em peso de nitrogênio na forma atômica, que apresentam microestruturas bifásicas compostas por uma matriz ferrítica e pela fase austenítica precipitada com morfologia arredondada. A concentração volumétrica de ferrita aproxima-se de 50% ± 5% para um material corretamente balanceado do ponto de vista microestrutural.

A resistência equivalente à corrosão por pite (PREN) dos aços inoxidáveis duplex varia de 35 a 40 e suas aplicações são limitadas em função dessa propriedade.

Por outro lado, os aços inoxidáveis super duplex, além de reunirem todos os pré-requisitos dos aços inox duplex, possuem uma resistência equivalente à corrosão por pite (PREN) maior que 40. Isso significa que esses materiais resistem mais a ataques químicos, principalmente aqueles provocados por soluções aquosas contendo íons halogênios (elementos pertencentes à família 7A da tabela periódica), destacando-se dentre eles o íon cloreto, muito freqüente na água do mar.

As características mecânicas dessa categoria de material são relativamente altas, isto é, apresentam limite de escoamento superior a 480MPa e limite de resistência superior a 650MPa, com alongamento de 25% mínimo.

Devido a esses fatores, essas ligas ferrosas são comumente utilizadas como elementos estruturais e componentes rotativos nas plataformas de exploração de petróleo em mar aberto.

Aços inoxidáveis que apresentam elevadas características mecânicas e bom comportamento à corrosão por pite não são muito comuns, uma vez que os inoxidáveis austeníticos e austeno-ferríticos possuem moderada resistência à corrosão e propriedades mecânicas relativamente pobres, e os aços inox martensíticos exibem propriedades contrárias às dos aços acima citados, o mesmo acontecendo para os aços inox endurecíveis por precipitação.

Especificamente para o caso do aço inox super duplex da norma ASTM A 890, grau 6A, sua aplicação é recomendada em bombas centrífugas, válvulas reguladoras de fluxos e tubos sem costura, que trabalham pressurizados (280 Bar), transportando água do mar em temperaturas acima de 40°C e com concentrações de íons cloreto de até 120.000ppm.

A grande dificuldade na obtenção de componentes fundidos em aço inox super duplex, é exercer um controle eficaz sobre a precipitação da fase sigma durante o resfriamento de solidificação, uma vez que teores da mesma acima de 12% em volume ocasionam o trincamento do fundido.

Os componentes obtidos pelo processo de fundição, que apresentam paredes relativamente espessas (acima de 5 polegadas), resfriam-se, durante a solidificação, de forma muito lenta favorecendo com isso a precipitação em grande escala (superior a 15% em volume) da fase sigma.

Apesar desses materiais apresentarem um bom desempenho em serviço, o processo de obtenção de uma peça por meio de fundição é bastante difícil, devido ao fato das transformações de fases desses sistemas serem muito complexas.

Além da fase sigma, precipitam na microestrutura dessas ligas outras fases tais como: "Chi" (χ), fase "R", fase "G", fase "Tal" (τ), Nitretos de cromo com estequiometrias CrN e Cr_2N, carbonetos complexos dos tipos: $Cr_{23}C_6$ e Cr_7C_3, dentre outras, formam-se durante a exposição ao calor.

Os aços inoxidáveis super duplex constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição solubilizado e resfriado em água, uma vez que a estrutura estável em altas temperaturas passou a ser metaestável à temperatura ambiente, e qualquer insumo de energia na forma de calor que receberem sempre haverá uma forte tendência termodinâmica de "buscar" uma condição de equilíbrio mais estável, e isso implica em precipitações de fases secundárias, que podem comprometer a fabricação e desempenho em serviço dos componentes.

Um exemplo de aplicação em situação crítica dos aços inoxidáveis super duplex é na fabricação de bombas centrífugas, que operaram em pressões elevadas (aproximadamente 280 bar) e em altas rotações (3500 rpm, ou mais), cujas tolerâncias dimensionais são extremamente pequenas, variando de 10μm a 15μm para áreas usinadas. O motivo principal de se projetar equipamentos com tolerâncias dimensionais "apertadas", reside no fato de obter-se um bom funcionamento do mesmo como um todo e atingir um desempenho elevado.

A aplicação de equipamentos rotativos, na forma de bombas de injeção, e bombas "booster", dá-se no mercado de óleo e gás, principalmente em plataformas "offshore". A Figura 1 ilustra esquematicamente uma plataforma marítima, semi submersa, para extração de petróleo em mar aberto.

A função das bombas de injeção é bombear água do mar no lençol petrolífero, localizado no subsolo marinho, aumentando assim a pressão do mesmo e forçando o óleo e o gás nele contido a subirem para a plataforma. Esse óleo vem misturado com um pouco de água, que após o processo de separação por diferença de densidade, é novamente injetada no poço.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

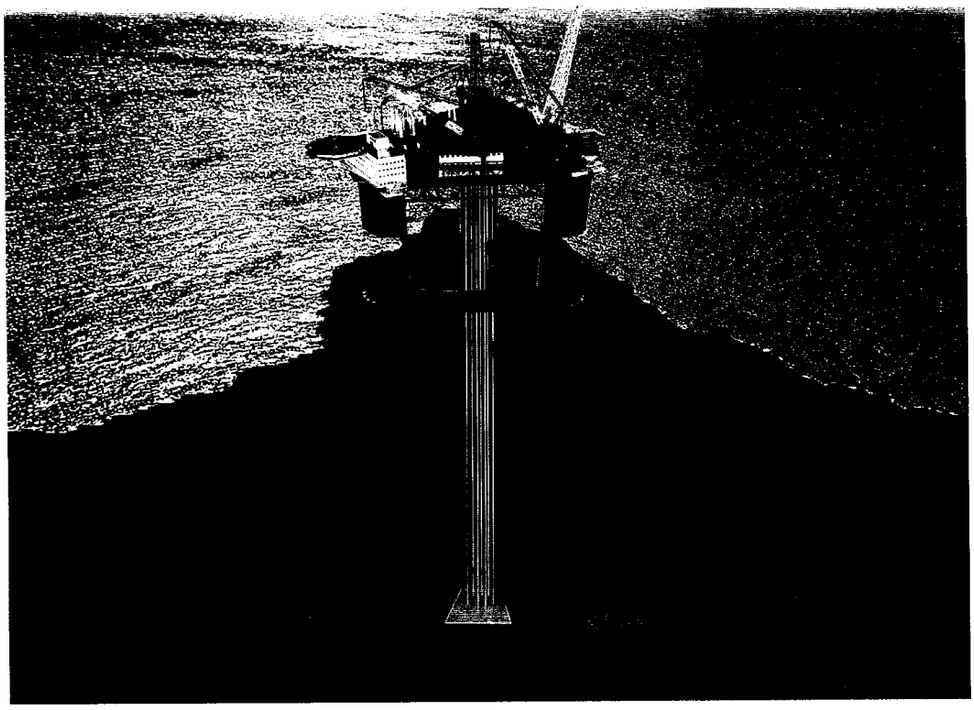


FIGURA 1 - Representação esquemática de uma plataforma "Offshore" do tipo semi-submersa.

A composição dessa água de injeção, chamada de água produzida, é rica em íons cloreto (Cl^-), em concentrações que atingem valores da ordem de 80000ppm, íons sulfeto (HS^-, S^{--}), além de gases tais como: H_2S, CO_2 e O_2, acrescido do fato das temperaturas algumas vezes atingem valores acima de 40°C.

Nesse ambiente, os materiais dos quais são construídos os equipamentos (aços inoxidáveis duplex e super duplex), ficam sujeitos à corrosão por pite, que nucleiam principalmente nas interfaces ferrita/austenita e crescem para o interior da ferrita. Por isso, a grande preocupação dos projetistas de aços inoxidáveis duplex e super duplex, é a obtenção de um balanceamento composicional adequado, de tal forma que a resistência equivalente à corrosão por pite (PREN) seja elevada, sem comprometer a distribuição volumétrica das fases.

A Figura 2 mostra um desenho em corte de uma bomba de injeção, com empuxo axial nulo, também denominada "back to back".

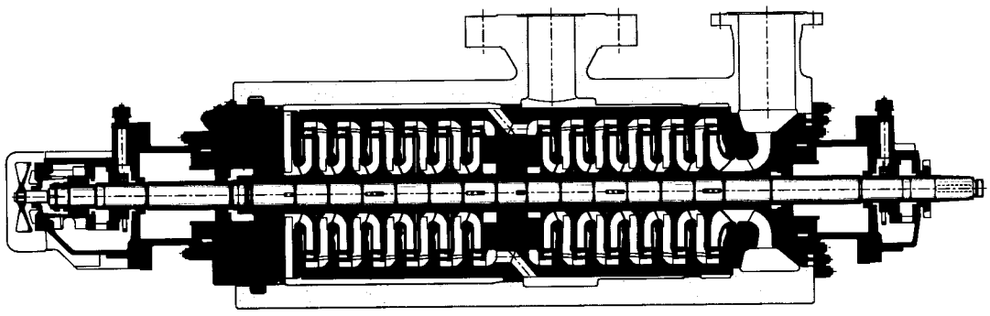


FIGURA 2 - Vista em corte de uma bomba de injeção, com os bocais de sucção e recalque paralelos.

Dependendo da concentração de sal na água, bem como da temperatura da mesma, torna-se necessário o uso dos aços inoxidáveis super duplex, que além de apresentarem uma excelente resistência à corrosão por pite, reúnem também excelentes propriedades mecânicas.

O processo de fabricação, conformação mecânica por fundição, desses componentes em aços inoxidáveis super duplex é muito complicado, pelo fato de apresentarem regiões com grande concentração de massa (até 10 polegadas de espessura), onde o processo de resfriamento é relativamente lento, fazendo com que ocorra de forma inevitável a precipitação de fase sigma, que fragiliza demasiadamente o material. A precipitação desse intermetálico pode ser minimizada, controlando-se a composição química e a velocidade de resfriamento, durante o processo de solidificação.

O efeito da presença de fase sigma na microestrutura é tão problemático, que acima de 12% em volume, pode causar a fragmentação do componente fundido, durante a desmoldagem do mesmo, ou durante o processo de aquecimento no tratamento térmico, visto que, essa fase possui coeficiente de dilatação térmica diferente das outras que constituem a microestrutura.

A disponibilização de informações metalúrgicas a respeito dessa categoria de material é de extrema importância para fabricação, bem como para sua

utilização em campo, visando sempre a durabilidade dos equipamentos e também a integridade física dos mesmos durante o uso.

2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho consistiu na obtenção, caracterização microestrutural, mecânica e estudo do comportamento à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 Grau 6A, submetido a condições variáveis de tratamentos térmicos uma vez que não existem disponíveis na literatura, os dados completos a respeito desse material, necessários à fabricação com sucesso de componentes de alto desempenho para aplicações em situações críticas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - HISTÓRICO

Segundo CHARLES (1991) a origem dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos ocorreu na França por volta de 1933, quando um erro de adição de elementos de liga durante a fusão de um aço do tipo 18%Cr – 9%Ni – 2,5%Mo, na Companhia Jacob Holtzer, resultou numa composição química contendo 20%Cr – 8%Ni – 2,5%Mo, que promoveu uma alta fração volumétrica de ferrita numa matriz austenítica. Esse tipo de aço inoxidável com características magnéticas foi estudado num laboratório de pesquisa Francês chamado Unieux, onde se descobriu rapidamente que, qualquer que fosse o tratamento térmico empregado, a liga bifásica α/γ não era sensível ao ataque intergranular em vários meios corrosivos. Essa propriedade pôde ser associada ao fato de que a formação de carbonetos era descontínua, em contraste com a precipitação contínua observada nos aços inoxidáveis austeníticos. A descoberta foi patenteada em 1935 como Ets JACOB HOLTZER – brevets Français, com a referência 803-361. Em 1937 foram patenteados os aços inoxidáveis duplex contendo cobre como elemento de liga, para melhorar a resistência à corrosão em muitos meios agressivos, denominado Novas Ligas Inoxidáveis, referência 49.211. Já em 1940, outra patente (referência 866-685) foi registrada, dessa vez referente a aços inoxidáveis duplex contendo cobre e molibdênio na forma de elementos de liga, descrevendo um novo processo, envolvendo tratamento térmico na faixa de 400°C a 500°C, possibilitando o

endurecimento desses materiais, sem afetar sua resistência à corrosão ou causar fragilidade.

Durante o mesmo período (1930 – 1940), as pesquisas e as produções industriais de aços inoxidáveis duplex foram praticamente realizadas somente na Suécia (com os antecessores do material patenteado como 3 RE 60 SANDVICK).

Nos Estados Unidos, encontraram-se registros da mesma época sobre aços inoxidáveis austeníticos contendo grandes frações volumétricas de ferrita. Assim, essa nova família de aços inoxidáveis foi estudada, patenteada e comercializada simultaneamente na França, Suécia e Estados Unidos. Uma das razões para se usar aços inoxidáveis austeníticos com grandes quantidades de ferrita foi a melhoria das propriedades mecânicas dos componentes fundidos, apesar de ser possível controlar o tamanho de grão austenítico por meio de tratamento térmico em ligas predominantemente austeníticas. Essa possibilidade (aumentar a quantidade de ferrita) não causou grande interesse no caso de chapas laminadas a quente, devido à baixa trabalhabilidade dos aços inoxidáveis duplex e a possibilidade de ter seu tamanho de grão refinado por processamento termomecânico. Essas ligas bifásicas ainda tinham uma matriz austenítica, contendo menos que 50% de ferrita.

A "Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire" desenvolveu o aço de grau UR 50, com uma estrutura bifásica α/γ, cujo alto valor para o limite de escoamento (maior que 400MPa) e excelente resistência à corrosão fez dele o principal candidato para aplicações em campos tais como: produção de sal, refinamento de petróleo, indústria alimentícia, indústrias de papel e celulose, indústrias farmacêuticas, etc. Naquela época já era possível produzir componentes forjados, fundidos e estruturas soldadas desses aços.

Em 1947 o grau UR 50 foi padronizado pela marinha francesa como: IT 47 cat. 16b para a condição endurecida e o grau cat. 28b para a condição solubilizada.

Nessa mesma época, foi desenvolvido também um aço inoxidável duplex, de nome comercial URANUS CH, com um teor de nitrogênio da ordem de 0,2% em peso e com um limite de escoamento da ordem de 530MPa na condição solubilizada, devido ao efeito de endurecimento causado pelas adições de nitrogênio e de carbono.

Todos esses aços foram produzidos em fornos a indução de alta freqüência (1200Hz), os quais serviram somente para fundir as matérias-primas, sem um refinamento adequado. Um vácuo parcial era usado para promover a remoção de carbono e uma desoxidação rudimentar, evitando que o "banho" fosse contaminado pelo oxigênio e nitrogênio da atmosfera.

Naquela época, não era possível respeitar faixas analíticas estreitas e teores muito baixos de oxigênio, enxofre e carbono. Os aços inoxidáveis duplex principalmente na forma de produtos planos, poderiam ser facilmente identificados por suas quantidades elevadas de trincas. O efeito da adição de nitrogênio na estabilidade estrutural dos aços austeno-ferríticos também era ainda desconhecido.

De 1950 a 1970, foram realizados extensivos estudos sobre trabalhabilidade a quente, soldabilidade e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex, e sobre a resposta estrutural a tratamentos térmicos e termomecânicos. Entretanto, as aplicações industriais permaneceram, a princípio, limitadas e foi a crise do níquel no início dos anos 50 que os conduziu novamente à posição de interesse. O desconhecimento da metalurgia dos aços inoxidáveis duplex, especialmente com relação à necessidade de resfriamentos rápidos, ou mesmo, solubilização seguida de resfriamento em água, explica a baixa ductilidade e baixa tenacidade das peças produzidas na época.

No final da década de 1950 foi desenvolvido nos Estados Unidos o grau CD4MCu (25%Cr-5%Ni-2%Mo-3%Cu) pelo ACI (Alloy Casting Institute). Entretanto, devido à fragilidade dos fundidos obtidos, o teor de cromo foi reduzido para a faixa

de 22% até 23%, e o tratamento térmico de solubilização seguido por resfriamento em água foi adotado para melhorar a ductilidade. Todavia, as aplicações práticas desses materiais ocorreram na França, com o primeiro sino de mergulho submarino, construído com o material UR50 para a COMEX em 1964.

Os três primeiros navios para transporte de produtos químicos, chamados: Zambeze, Zelande e Zeebrugge, construídos no estaleiro Dunkerque em 1970, foram confeccionados com o aço UR50. Nessa mesma época, uma nova escassez de níquel serviu como incentivo para a produção dos aços inoxidáveis duplex em escala industrial, que pelas suas excelentes características mecânicas e pela resistência à corrosão tornaram-se bem conhecidos.

A introdução dos processos de refinamento VOD e AOD nos anos 70, e o desenvolvimento contínuo até os dias de hoje, levaram a uma melhoria significativa nas propriedades desses materiais. De fato, tornou-se possível obter reduções consideráveis nos níveis de elementos residuais tais como: oxigênio, enxofre, carbono, etc., e ao mesmo tempo assegurar faixas composicionais estreitas, incluindo a do nitrogênio.

A precisão e a reprodutibilidade na composição química possibilitaram que as quantidades de fases α e γ fossem precisamente ajustadas. Além disso, o controle efetivo dos níveis de nitrogênio permitiu aumentar a resistência à corrosão e a estabilidade em altas temperaturas da estrutura duplex, particularmente nas Zonas Termicamente Afetadas (ZTA's) pelos processos de soldagem.

Finalmente, a redução nos níveis de residuais resultou numa grande melhoria na trabalhabilidade a quente, tornando possível a produção de chapas de inoxidável duplex, e mais recentemente, na produção de bobinas. Atualmente, várias fundições estão equipadas com modernas unidades de refino a vácuo e/ou argônio (VOD/AOD) com capacidades de processamento entre 1 e 20 toneladas. Mesmo para pequenas tonelagens, é possível obter aços com composições

químicas precisas e baixos níveis de residuais, que são de extrema importância para as propriedades funcionais dos aços inoxidáveis duplex.

A Tabela 1 resume os diferentes graus de aços inoxidáveis duplex comercializados na forma de produtos trabalhados termomecanicamente, isto é, produtos planos, laminados ou forjados, enquanto que a Tabela 2 inclui as ligas particularmente projetadas para componentes fundidos, isto é, peças obtidas pelo processo de fundição.

TABELA 1 - Composições químicas típicas de alguns aços inoxidáveis duplex, trabalhados termomecanicamente (valores em % em peso), CHARLES (1991).

NORMA	NOME COMERCIAL	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	OUTROS (%)	PRE
UNS S32304							
WNr 1.4362	SAF 2304	23	4,0	0,20	0,10	-	25
Z3CN 2304 AZ							
UNS S 32404	UR 50	21	7,0	2,5	0,07	1,5 Cu	31
Z3CNDU 2107							
UNS S 31500	3 RE 60						
W Nr 1.4417	VEW A903	18,5	5,0	2,7	0,07	1,5 Si	23
UNS S 31803	UR 45N						
W Nr 1.4462	SAF 2205						
NFA 36209	223 FAL	22	5,3	3,0	0,16	-	35
Z3CND 2205 AZ	AF22, VS22						
UNS S 32900	10 RE 51	25	4,5	1,5	-	-	30
UNS S 31200	44LN	25	6,2	1,7	0,17	-	33
W Nr 1.4460							
UNS S 31260	N.A.R. DP-3	25	6,5	3,0	0,16	0,5 Cu	38
						0,3 W	
UNS S 32550	UR52N						
Z3CNDU2507 AZ	FERRALIUM 255	25	6,5	3,0	0,18	1,6 Cu	38
UNS S 32200	UR47N	25	6,5	3,0	0,18	-	38
Z3CND 2507 AZ							
-	VEW A 905	26	3,7	2,3	0,34	6,0 Mn	39
UNS S 32760	ZERON 100	25	7,0	3,6	0,25	0,7 Cu	41
						0,7 W	
UNS S 32550	UR52N+	25	6,0	3,8	0,26	1,5 Cu	42
Z3CNDU 2506							
UNS S 32750	SAF 2507	25	7,0	3,8	0,27	-	42

TABELA 2 - Composições químicas típicas de alguns aços inoxidáveis duplex, desenvolvidos para componentes fundidos (valores em % em peso), CHARLES (1991).

FABRICANTE	NOME COMERCIAL	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	OUTROS (%)	PRE
	COR 28	21	8,0	2,5	0,03	1,3Cu	30
FISCHER	COR 29	26	7,0	3,0	0,2	1,2 / 3,0Cu	39
	COR 25	25	7,0	4,5	0,18	-	43
PLEISSNER	4462	25	5,5	3	0,20	1,0 Cu	38
	MARESIST G2205	22	6,0	2,5	0,15	1,0 Cu	33
SCMIDT +	MARESIST G4468	26	6,0	3,0	0,20	3,0 Cu	39
CLEMENS	MARESIST G4460	26	6,0	3,0	0,20	-	39
	MARESIST G2507	26	7,0	4,5	0,20	-	43
	ZERON 25	24	5,5	2,5	0,12	4,5 Mn	34
MATER +	ZERON 26	24	6,0	2,2	0,25	0,7W+0,7Cu	35
PLATT	ZERON 26	25	7,0	3,5	0,25	-	41
	FM S	19,5	8,0	2,8	-	0,8 Nb	30
FIRTH –	FM X	23	9,0	3,4	-	-	35
VICKERS	FM N	25	5,0	2,2	0,2	-	36
MANOIR	UR 50 M	25	7,0	3,0	0,15	-	33
Ind.	UR 55 M	26	6,0	2,5	0,20	2,5 Cu	37
LANGLEY	FERRALIUM 288	27	8,0	3,0	0,15	2,0 Si	39
ALLOY	FERMANEL	27	8,5	3,0	0,22	1,0 Cu	41
ATLAS	ATLAS 958	25	7,0	4,5	0,20	-	42

Alguns pontos devem ser ressaltados no histórico dos aços inoxidáveis duplex:

1. A mudança dos fornos elétricos de refusão para o refino em conversores AOD/VOD proporcionou menores teores de elementos residuais tais como:

S, P, C, N e O, e um controle analítico mais rigoroso, resultando numa melhor trabalhabilidade a quente.

2. Os progressos nos fornos de tratamentos térmicos permitiram aquecimentos mais uniformes, conduzindo a propriedades mais homogêneas e mais reprodutíveis.
3. A demanda por maior resistência à corrosão exigiu um aumento nos teores de molibdênio, cromo e nitrogênio.
4. A descoberta dos efeitos benéficos da adição de nitrogênio acarretou numa melhor resistência à corrosão localizada, maior resistência mecânica e maior estabilidade da estrutura bifásica, particularmente na zona termicamente afetada.
5. Melhorias contínuas na soldabilidade, principalmente devido aos crescentes teores de nitrogênio. Esse elemento promove a estabilidade da fase austenítica nas regiões de altas temperaturas, próximas a poça de solda.

No caso dos aços trabalhados termo-mecanicamente, existem hoje essencialmente três principais graus:

1. Os aços inoxidáveis do tipo 23%Cr-4%Ni-0,10%N, isentos de molibdênio, são materiais menos dispendiosos, que para a maioria das aplicações podem ser usados para substituir os aços AISI 304 e/ou 316.
2. Os de composições 22%Cr-5%Ni-3%Mo-0,17%N (SAF 2205, UR45N, etc.), que podem ser considerados como aços inoxidáveis duplex padrões, e cujo teor de nitrogênio foi aumentado recentemente com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão em meio ácido oxidante rico em cloretos. A resistência à corrosão desses materiais situa-se entre a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 316 e a dos aços inoxidáveis super austeníticos do tipo 5%-6% de molibdênio.

3. Os aços inoxidáveis super duplex, com uma resistência equivalente à corrosão por pite acima de 40 (PREN > 40), cuja composição básica é: 25%Cr, 6,8%Ni, 3,7%Mo e 0,27%N, com ou sem cobre (Cu) e/ou tungstênio (W) (SAF 2507, UR52N+ e ZERON 100). Esses são os tipos mais altamente ligados para produtos trabalhados mecanicamente, e são especialmente projetados para aplicações que envolvem água do mar, indústrias químicas e petroquímicas, requerendo altas resistências mecânicas e resistência à corrosão em ambientes extremamente agressivos (ácidos contendo cloretos). A resistência à corrosão dessa categoria de aços é equivalente a dos super austeníticos do tipo 5%-6%Mo.

Essa categoria de materiais está sendo usada com muito sucesso em ambientes contendo íons da família VII A da tabela periódica, tais como: cloro, flúor e bromo principalmente, onde a corrosão por pite é o principal motivo de falha de componentes.

3.2 PRECIPITAÇÕES EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX NA FAIXA DE TEMPERATURAS ENTRE 550°C E 1000°C

Além da austenita (γ) e da ferrita (δ) uma variedade de fases secundárias pode se formar nos aços inoxidáveis duplex, submetidos a tratamentos térmicos de "envelhecimento" em temperaturas entre 600°C e 1000°C. Dentre elas destacam-se: a fase sigma (σ), nitreto de cromo (Cr_2N), austenita secundária (γ_2), fase "Chi" (χ), fase R, nitretos π, precipitados ricos em cobre (ε) e carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Talvez, o precipitado mais importante desses seja a fase sigma, devido à grande fração volumétrica freqüentemente observada na microestrutura e sua influência nas propriedades mecânicas e de corrosão, JOSEFSSON et al. (1991).

Do ponto de vista termodinâmico, essas fases podem precipitar sob condições específicas, tais como:

- **Fase Sigma** - Devido ao fato dos aços inoxidáveis duplex conterem Molibdênio (Mo) em suas composições químicas, que acelera a precipitação da fase sigma, a faixa de temperaturas de estabilidade termodinâmica desse intermetálico é bem maior que a equivalente para os aços inoxidáveis sem molibdênio, isto é, aços inoxidáveis ligados somente ao cromo. Elementos como cromo e molibdênio aumentam tanto a taxa de precipitação quanto a quantidade de fase sigma na microestrutura.

Segundo MAEHARA et al, apud JOSEFSSON et al*, à medida que se aumenta a concentração de níquel, acelera-se a cinética de precipitação da fase sigma, muito embora a fração volumétrica de equilíbrio diminua. A razão para isso é de natureza indireta e pode ser explicada em termos da redução na fração volumétrica de ferrita delta na microestrutura, antes do tratamento térmico de "envelhecimento". Com isso, acentua-se ainda mais a concentração dos elementos estabilizadores da fase sigma na matriz ferrítica, aumentando dessa forma a força motriz para a sua precipitação.

A temperatura de tratamento térmico também influencia a precipitação da fase sigma. Assim, quanto maior a temperatura de solubilização, maior a concentração de ferrita e conseqüentemente, mais elementos como cromo e molibdênio podem ser acomodados em solução sólida substitucional, dificultando dessa forma, a precipitação de fase sigma durante o resfriamento rápido.

- **Nitreto de Cromo (Cr_2N)** - Devido ao aumento do uso do nitrogênio como elemento de liga, a precipitação de nitretos do tipo Cr_2N na faixa de temperaturas

---

* MAEHARA, Y.; OHMORI, Y.; MURAYAMA, J.; FUJINO, N. and KUNIKATE, T. Metal Science, v. 17, p. 541 – 547, 1983, apud JOSEFSSON, B.; NILSSON, J.-O. and WILSON, A.; Phase Transformations in Duplex Steels and Relation Between Continuous Cooling and Isothermal Heat Treatment. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de Physique, v. 1, p. 66 – 78.

de 700°C a 900°C aumenta significativamente. Esses nitretos normalmente precipitam após longos tempos de envelhecimento a 850°C, mas eles também se formam durante o resfriamento rápido a partir de temperaturas elevadas de solubilização. Para o caso desses últimos, a morfologia típica consiste de partículas arredondadas com diâmetros entre 200Å e 500Å, precipitadas nos contornos δ/δ. Devido à maior solubilidade do nitrogênio na ferrita delta em maiores temperaturas, as chances de precipitação do Cr_2N são maiores quando a temperatura de solubilização torna-se mais elevada, JOSEFSSON et al. (1991).

Os nitretos de cromo também precipitam intragranularmente na ferrita na forma de placas finas, com morfologias alongadas, logo após o resfriamento a partir de altas temperaturas de solubilização.

Os efeitos da precipitação de nitreto de cromo nas propriedades mecânicas e químicas são muito similares àqueles da fase sigma, uma vez que tanto a fase sigma quanto o nitreto de cromo coexistem freqüentemente. Algum efeito detrimental sobre a resistência à corrosão é esperado, uma vez que a precipitação de Cr_2N provoca um "empobrecimento" de cromo nos contornos de grãos e nos próprios grãos de ferrita.

Os nitretos de cromo podem formar-se na Zona Termicamente Afetada (ZTA) durante o processo de soldagem dos aços inoxidáveis duplex e super duplex. Porém, a soldagem parece favorecer a precipitação dos nitretos cúbicos do tipo CrN, que também interferem na resistência à corrosão e na tenacidade ao impacto.

- Austenita Secundária - A decomposição da ferrita em austenita pode ocorrer numa ampla faixa de temperaturas e existem, aparentemente, três mecanismos diferentes pelos quais a austenita pode se formar na matriz ferrítica:

a) Pela reação eutetóide: $\delta \rightleftarrows \sigma + \gamma_2$.

b) Como precipitados de Widmanstätten.

c) Num processo similar ao da martensita.

A reação eutetóide ocorre por uma difusão rápida pelas interfaces delta/gama e freqüentemente resulta num típico produto eutetóide, composto por fase sigma e austenita secundária precipitados nos contornos de grãos da ferrita pré-existente.

SOUTHWICK and HONEYCOMBE, apud JOSEFSSON et al* descobriram que abaixo de 650°C, a ferrita num aço inoxidável duplex transformou-se em austenita via um mecanismo que mostrou grande similaridade com a formação da martensita. Assim, a austenita precipitou-se isotermicamente e não mostrou nenhuma diferença na composição quando comparada com a matriz ferrítica, indicando dessa forma que a transformação foi adifusional, com relação aos elementos substitucionais.

Em temperaturas acima de 650°C, onde a difusão é mais rápida, a austenita formou-se como precipitados de Widmanstätten com várias morfologias. Essa austenita obedece a uma relação de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs e também possui um teor de níquel maior que o da matriz ferrítica, indicando que na transformação ocorreu o processo de difusão.

- Fase "Chi" (χ) - Embora não seja tão comum quanto a fase sigma, esse intermetálico precipita normalmente na faixa de temperaturas compreendida entre 700°C e 900°C para alguns aços inoxidáveis duplex. Essa fase produz alta

---

* SOUTHWICK, P.D. and HONEYCOMB, R.W.K. Metal Science, p. 253, 1980, apud JOSEFSSON, B.; NILSSON, J.-O. and WILSON, A.; Phase Transformations in Duplex Steels and Relation Between Continuous Cooling and Isothermal Heat Treatment. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de Physique, v. 1, p. 66 – 78.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

fragilidade no material, de forma semelhante à fase sigma, sendo por isso indesejável sua presença.

Análises por intermédio de EDX, de acordo com THORVALDSSON et al, apud JOSEFSSON et al*, indicaram uma composição química para a fase χ de aproximadamente 50% de ferro, 25% de cromo e 20% de molibdênio (o restante sendo Mn e Ni). Portanto, aços inox duplex com maiores concentrações de molibdênio, apresentam uma fase χ contendo mais cromo e mais molibdênio também, uma vez que aumenta o número de substituições atômicas no reticulado cristalino desse composto. Devido ao elevado consumo de molibdênio pela fase "Chi", é de se esperar que a resistência à corrosão do material seja reduzida de forma considerável, pelo simples fato de ocorrer um "empobrecimento" desse elemento nas imediações dos precipitados.

- **Fase R** - É uma fase intermetálica rica em molibdênio, que precipita na faixa de temperaturas de 550°C a 650°C. Num aço inox duplex, do tipo 22%Cr, 8%Ni e 3%Mo, a fase R apresentou uma composição química aproximadamente de 31%Fe, 25%Cr, 6%Ni, 34%Mo e 4%Si, que além de comprometer a resistência à corrosão, diminui a tenacidade ao impacto de forma substancial, por formar precipitados intragranular e intergranular.

- **Nitreto π** - Descobertos recentemente por NILSSON & LIU apud JOSEFSSON et al.*, os nitretos π nos aços inox duplex precipitam intragranularmente e têm uma

---

* THORVALDSSON, T.; ERIKSSON, H.; KUTKA, J. and SALWÉN, A. Proceedure Conference "Stainless Steels", The Institute of Metals, 101, 1985, apud JOSEFSSON, B.; NILSSON, J.-O. and WILSON, A.; Phase Transformations in Duplex Steels and Relation Between Continuous Cooling and Isothermal Heat Treatment. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de Physique, v. 1, p. 66 – 78.

* NILSSON, J-O. and LIU, P., manuscript accepted for publication in Materials Science and Technology, apud JOSEFSSON, B.; NILSSON, J.-O. and WILSON, A.; Phase Transformations in Duplex Steels and Relation Between Continuous Cooling and Isothermal Heat Treatment. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de Physique, v. 1, p. 66 – 78.

influência prejudicial na tenacidade ao impacto. Esses nitretos contêm aproximadamente 28%Fe, 35%Cr, 3%Ni e 34%Mo, mostrando que a fórmula química ideal para representá-los ($Fe_7Mo_{13}N_4$) é apenas uma aproximação grosseira.

- **Precipitados de Cobre** - Ainda existem muitas dúvidas na identificação de partículas ricas em cobre, precipitadas na matriz dos aços inox duplex e super duplex, pois como a austenita, elas possuem uma estrutura CFC e obedecem a uma relação de Kurdjumov-Sachs. Em aços inox duplex e super duplex contendo cerca de 3,0% de cobre, a precipitação dessas partículas é mais comum. Tais partículas normalmente precipitam num estágio anterior à nucleação da austenita, promovendo um refinamento na microestrutura, conforme proposto por NILSSON & LIU apud JOSEFSSON et al.*

- **Carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$** - Os carbonetos do tipo M_7C_3, normalmente precipitam na faixa de temperaturas de 950°C a 1050°C, ao passo que os carbonetos com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$, precipitam em temperaturas abaixo de 950°C. Ambos os tipos de carbonetos precipitam, predominantemente, nas interfaces ferrita/austenita, podendo também aparecer nos contornos de grãos da ferrita. Nos aços inox duplex e super duplex atuais, onde o teor de carbono é extremamente baixo (300ppm), os carbonetos de uma maneira geral não têm um papel tão importante como já tiveram no passado, onde os teores de carbono nos aços inox eram relativamente bem maiores (até 1000ppm).

---

* NILSSON, J-O. and LIU, P., manuscript accepted for publication in Materials Science and Technology, apud JOSEFSSON, B.; NILSSON, J.-O. and WILSON, A.; Phase Transformations in Duplex Steels and Relation Between Continuous Cooling and Isothermal Heat Treatment. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de Physique, v. 1, p. 66 – 78.

3.3 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS

A maioria dos aços inoxidáveis duplex e super duplex solidificam-se no campo bifásico Líquido + Ferrita, passando pelo campo monofásico ferrítico, e é durante o resfriamento desse sólido que parte da ferrita transforma-se em austenita, conforme representado esquematicamente na Figura 3 para um aço inox super duplex, contendo aproximadamente 25%Cr e 7%Ni, CHARLES (1991). Os diagramas pseudobinários são representações esquemáticas de um corte do diagrama ternário Fe-Cr-Ni numa composição fixa de ferro. A região hachurada mostra o efeito da adição de nitrogênio no campo bifásico.

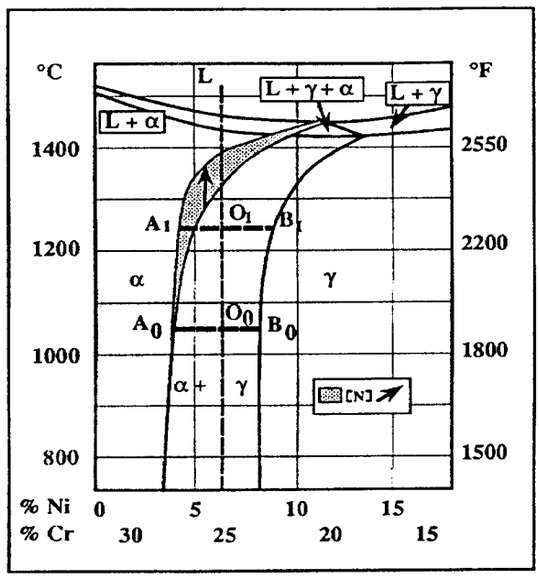


FIGURA 3 - Efeito de adições de nitrogênio no diagrama pseudo-binário Cr-Ni-68%Fe. CHARLES (1991).

A Figura 4 mostra a variação do teor de ferrita com a temperatura de solubilização para vários materiais, sendo que um deles (S 32550) apresentou duas concentrações diferentes de nitrogênio, segundo CHARLES (1991).

Com relação à estabilidade da estrutura duplex em altas temperaturas, é importante notar o efeito do nitrogênio comparado aos efeitos do cromo e do molibdênio principalmente.

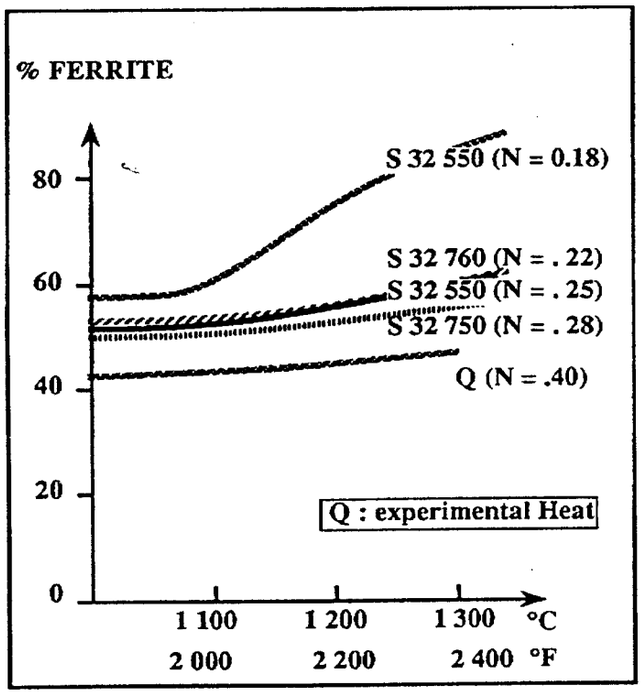


FIGURA 4 - Variação do teor de ferrita com o aumento da temperatura para aços inox duplex contendo 25%Cr. CHARLES (1991).

A ação estabilizadora da fase austenítica proporcionada pelo nitrogênio pode ser claramente observada no material UNS S32550, onde o material contendo 0,18%N apresentou em torno de 59% de ferrita na microestrutura final, quando solubilizado a 1050°C, ao passo que o mesmo material com 0,25%N e solubilizado à mesma temperatura, apresentou 50% de ferrita na microestrutura.

Essa diferença torna-se ainda maior à medida que a temperatura de solubilização aumenta. A estabilização da estrutura duplex em altas temperaturas, devido à presença de nitrogênio, é de interesse particular na ZTA de estruturas soldadas.

As concentrações dos principais elementos de liga dos aços citados na Figura anterior são mostradas na Tabela 3.

TABELA 3 - Lista dos aços inoxidáveis duplex contendo no mínimo 25% de cromo nas suas composições químicas, CHARLES (1991).

NOME COMERCIAL	NORMA	Cr(%)	Ni(%)	Mo(%)	N(%)	OUTROS (%)
JESSOP 2507	UNS S32550	25,5	6,0	3,5	0,18	1,8%Cu
CLI UR52N+	UNS S32550	25,0	6,5	3,6	0,26	1,6%Cu
SANDVIK SAF 2507	UNS S32750	25,0	7,0	3,8	0,28	-
MATER + PLATT ZERON 100	UNS S32760	25,0	7,0	3,4	0,25	0,7%Cu 0,7%W

Para o caso específico dos tratamentos isotérmicos, a natureza das fases precipitadas varia amplamente nos diferentes graus de aços inoxidáveis super duplex, sendo que nenhuma delas foi totalmente estudada, CHARLES (1991). A Figura 5 mostra de forma resumida os possíveis precipitados, bem como o efeito de alguns elementos de liga nos seus respectivos campos de estabilidade.

Segundo esse autor, concentrações elevadas de cromo e molibdênio podem produzir o endurecimento da ferrita por decomposição espinodal e/ou por precipitação convencional. Os produtos solubilizados e resfriados em água não são afetados por essas precipitações, mas o fenômeno pode ocorrer em peças de seções espessas tais como certos fundidos e forjados, ou em reaquecimentos.

Adições de cobre e tungstênio podem acelerar o endurecimento e ampliar o campo de estabilidade dos precipitados, particularmente para temperaturas superiores a 400°C. Esse efeito de endurecimento foi utilizado para melhorar a resistência à abrasão de aços inox duplex, que constituem componentes fundidos

de bombas hidráulicas. O fenômeno é bem conhecido e não conduz a uma redução significativa na resistência à corrosão, enquanto que a tenacidade ao impacto permanece em níveis elevados.

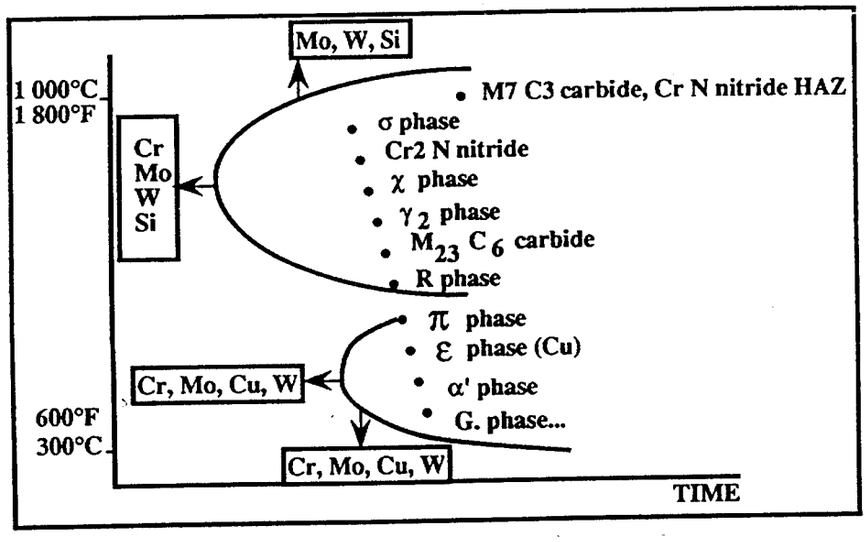


FIGURA 5 - Possíveis precipitações em aços inoxidáveis super duplex, CHARLES (1991).

3.4 PRECIPITAÇÃO DURANTE RESFRIAMENTO CONTÍNUO

Os diagramas isotérmicos TTT são conservativos, uma vez que o tempo mínimo requerido para iniciar a precipitação de uma fase, é menor que o tempo observado no caso de resfriamentos contínuos.

Segundo CHARLES (1991) existe na literatura, poucos resultados obtidos sob condições de resfriamento contínuo para aços inox super duplex. A Figura 6 mostra os diagramas de resfriamento contínuo para os aços UNS S32760 e S32550 (UR52N+), com superposição de algumas curvas mostrando taxas de resfriamento constantes.

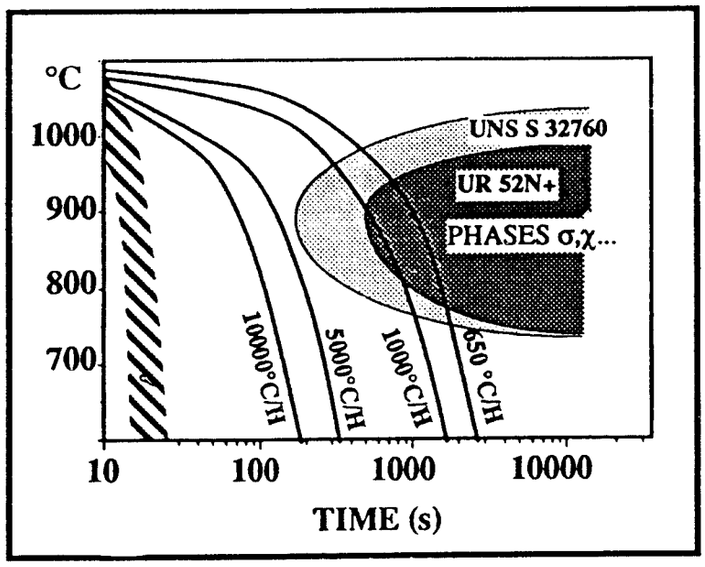


FIGURA 6 - Diagrama de resfriamento contínuo para aquecimento a 1080°C, CHARLES (1991).

O grau UNS S32760 é mais susceptível à precipitação de fases intermetálicas, tais como fase sigma e fase "Chi", do que o grau UNS S32550 UR52N+. O motivo da ampliação do campo de estabilidade dessas fases é a presença do tungstênio na composição química do material UNS S32760. A região hachurada representa taxas de resfriamentos típicas para as zonas termicamente afetadas pelo calor nos processos de soldagem.

A taxa de resfriamento limite para precipitação de fases intermetálicas, após tratamento de solubilização a 1080°C parece ser 5000°C/h para o material UNS S32760 e 1000°C/h para o material UR 52N+. Essas taxas são muito menores que as taxas medidas durante o resfriamento em água, que é de 100.000°C/h para placas de aproximadamente 20mm de espessura, CHARLES (1991).

Durante o processo de soldagem, particularmente para cordões de um único passe, as taxas de resfriamento são muito maiores. Segundo CHARLES (1991), para temperaturas de interpasse entre 120°C e 150°C, não há riscos de precipitação na zona termicamente afetada.

Paradoxalmente, os graus de aços inoxidáveis super duplex mais antigos, contendo 25% Cr e apenas de 0,15% a 0,18% de nitrogênio, e apesar de apresentarem um menor teor de molibdênio, são mais propícios às precipitações na ZTA, devido principalmente às mudanças nas frações volumétricas de ferrita e austenita e nas suas respectivas composições químicas.

3.5 MECANISMOS DE PRECIPITAÇÃO DA FASE SIGMA

A precipitação da fase sigma a partir da ferrita delta é devida à partição de elementos de liga tais como: cromo e molibdênio na própria ferrita delta. Do ponto de vista da estrutura cristalina da matriz, a ferrita com menor densidade atômica, também facilita a difusão de átomos de soluto para a formação da fase sigma a partir dos vazios no seu reticulado cristalino. As áreas de ferrita delta adjacentes à precipitação da fase sigma podem transformar-se em "nova" austenita, devido ao empobrecimento de elementos estabilizadores da fase ferrítica, como os citados acima. Os tratamentos de envelhecimento isotérmicos promovem uma decomposição eutetóide da ferrita em "nova" austenita e fase sigma, em forma de lamelas alternadas, porém, os tratamentos com resfriamento contínuo não produzem essa estrutura eutetóide lamelar.

As áreas adjacentes à precipitação de fase sigma são mais atacadas por reagentes químicos, quando comparadas com outras áreas da matriz ferrítica, situadas em regiões afastadas dos precipitados e com a própria fase sigma, porque esse intermetálico contém maiores concentrações de elementos resistentes à corrosão do que a própria matriz.

No trabalho de CHEN e YANG (2001), foi constatado, por intermédio de microscopia óptica, que a precipitação da fase sigma nos aços inox duplex do tipo 2205 foi consideravelmente retardada quando a temperatura de solubilização aumenta de 1080°C para 1200°C. Esse efeito pode estar associado à remoção (através da dissolução) dos sítios de nucleação, tais como carbonetos e gradientes composicionais locais, oriundos do processo de solidificação. Além disso, a dissolução da fase sigma em altas temperaturas fornece cromo e molibdênio para a matriz ferrítica, os quais se difundem livremente na estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, e durante o resfriamento suas difusividades diminuem devido ao abaixamento brusco da temperatura, provocando o retardamento na precipitação da fase sigma novamente.

Segundo CHEN e YANG (2001), para o aço inox duplex 2205 solubilizado a 1080°C e resfriado continuamente a uma taxa de 0,25°C/s, a fase sigma precipita a partir da ferrita delta e cresce em direção a austenita, com a seguinte relação de orientação: direção $[1\,\bar{1}\,7]$ da fase sigma paralela à direção $[1\bar{2}3]$ da fase austenítica. Para o mesmo aço, na mesma condição de tratamento térmico, foi encontrada fase sigma precipitada a partir da interface δ/γ e com crescimento em direção a ferrita delta e apresentando morfologia piramidal. Neste caso, a relação de orientação na interface σ/γ é a seguinte: a direção [032] da fase sigma é paralela à direção [011] da fase austenítica. A interface δ/γ com alta energia interfacial é considerada o local mais favorável à precipitação desse intermetálico. A nucleação da fase sigma também ocorre nos contornos de maclas da fase austenítica e nos empilhamentos de discordâncias.

Pequenas partículas de carboneto de cromo do tipo $M_{23}C_6$ com aproximadamente 0,1μm, também podem ser encontradas associadas com a fase sigma nas interfaces δ/γ. A precipitação interfacial de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ está

associada com a partição de carbono e cromo, respectivamente nas fases austenita e ferrita. Algumas vezes foram encontradas partículas de carbonetos $M_{23}C_6$ totalmente envolvidas por partículas de fase sigma em forma de bastões. O fato do carboneto precipitar antes da fase sigma pode ser explicado pela alta difusividade dos átomos de carbono nos reticulados cristalinos da austenita e da ferrita em altas temperaturas. O papel das partículas pré-formadas de $M_{23}C_6$ na precipitação da fase sigma, em aços inox duplex vem sendo muito investigado, e conforme CHEN e YANG (2001), usando-se técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, as partículas de $M_{23}C_6$ podem ser um local preferencial para a nucleação da fase sigma.

Em geral, a ferrita delta da estrutura duplex é uma fase meta-estável em temperaturas abaixo de 1000°C. A fase austenítica cresce espontaneamente em direção a regiões de ferrita delta quando o material for resfriado lentamente após o tratamento de solubilização.

Partículas de $M_{23}C_6$, inicialmente precipitadas na interface δ/γ podem ser "aprisionadas" nas regiões da nova austenita recentemente crescida. Conseqüentemente, uma estrutura lamelar composta por partículas de $M_{23}C_6$ e γ pode desenvolver-se isotermicamente nos aços inox duplex do tipo 2205. Entretanto, nenhuma mistura lamelar de γ e $M_{23}C_6$ poderia ser encontrada para o mesmo material resfriado continuamente, principalmente se o teor de carbono for muito baixo. A preservação das partículas de $M_{23}C_6$ dentro da fase sigma pode ser atribuída à baixa solubilidade do carbono nessa fase.

O fenômeno de precipitação de fases intermetálicas durante o período de resfriamento contínuo, de aços inox duplex do tipo 2205 solubilizados, sugerido por CHEN e YANG (2001), dá-se conforme segue: primeiramente, pequenas partículas de $M_{23}C_6$ precipitam na interface δ/γ e dentro da ferrita delta por intermédio de eventos de nucleação separados. Posteriormente, a fase sigma nucleia

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

seletivamente nas interfaces δ/γ de alta energia, bem como nas partículas pré-formadas de $M_{23}C_6$ e em seguida a fase sigma cresce em direção à ferrita delta. Enquanto isso, a ferrita delta metaestável localizada nas vizinhanças da interface δ/γ transforma-se em nova austenita. Como resultado, as partículas de $M_{23}C_6$ pré-formadas na interface δ/γ são envolvidas dentro da região crescida da nova fase austenítica.

Os parâmetros de rede da fase sigma, determinados por difração de raios X por CHEN e YANG (2001), foram a = 8,828Å e c = 4,586Å, que são moderadamente maiores que os parâmetros de rede da fase sigma precipitada numa liga binária com cerca de 50%Cr e 50%Fe, onde a = 8,797Å e c = 4,558Å. Os aumentos nos parâmetros de rede, supostamente constantes, são devidos à adição de átomos intersticiais como o nitrogênio e átomos substitucionais como o molibdênio e níquel. Segundo os autores, todos os padrões de difração tomados na interface σ/γ não apresentaram relação de orientação, contrariamente ao que acontece com os aços inoxidáveis austeníticos, onde o plano $(111)\gamma$ é paralelo ao plano $(001)\sigma$ e a direção $[\bar{1}01]\gamma$ é paralela à direção $[110]\sigma$. Outra relação de orientação entre o precipitado (fase sigma) e a fase austenítica adjacente é a seguinte: os planos $(100)\sigma$ e $(100)\gamma$ são paralelos e que as direções $[032]\sigma$ e $[011]\gamma$, bem como, as direções $[100]\sigma$ e $[100]\gamma$ são também paralelas. Além disso, existem muitas relações de paralelismo aproximado entre planos da fase sigma e da fase austenítica.

CHEN e YANG (2001), determinaram que na interface σ/δ as direções $[332]\sigma$ e $[\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{3}]\delta$ são paralelas e que os planos $(\bar{1}10)\sigma$ e $(1\bar{1}0)\delta$ são também paralelos. Porém, o espaçamento interplanar para planos da família {110} da fase sigma é cerca de três vezes maior que o espaçamento interplanar para os planos da família {110} da ferrita (δ).

A relação de orientação entre a fase sigma e o carboneto $M_{23}C_6$ ainda não foi encontrada. O papel do carboneto $M_{23}C_6$ na formação da fase sigma, sugerido por CHEN e YANG (2001), é o seguinte: a nucleação preferencial da fase sigma dá-se na interface carboneto/ferrita delta (ao invés da interface carboneto/austenita), ou propriamente dentro da ferrita delta. Isso poderia ser atribuído a maior energia na interface $\delta/M_{23}C_6$ do que na interface $\gamma/M_{23}C_6$. À medida que as partículas de $M_{23}C_6$ precipitam na interface δ/γ, a interface $\gamma/M_{23}C_6$ torna-se mais estável, devido às características cristalinas similares entre a fase γ e o carboneto $M_{23}C_6$(CFC), muito embora o parâmetro de rede deste último seja cerca de três vezes maior que o parâmetro de rede da austenita. Assim, a nucleação heterogênea da fase sigma na interface $\delta/M_{23}C_6$ seria retardada devido à coerência cristalina da interface $\gamma/M_{23}C_6$.

CEYLAN et al. (1997), estudaram o aço inoxidável duplex do tipo 25,0%Cr, 3,9%Ni, 0,9%Mo e 0,019%C, nos estados: bruto de fundição e tratado termicamente a 950°C, seguido de resfriamento em água. A matriz consistiu basicamente de ferrita contendo austenita precipitada na forma de "ilhas", além de vários intermetálicos e carbonetos complexos. Os locais preferenciais para a precipitação foram as interfaces ferrita/austenita e apesar do tratamento de "solubilização" a 950°C, seguido de resfriamento rápido em água, os carbonetos complexos, bem como as fases intermetálicas não desapareceram das regiões de precipitação devido à temperatura de "solubilização" ser insuficiente.

Parte dos grãos de austenita na matriz ferrítica, apresentou morfologia acicular que pôde ser obtida por intermédio de uma baixa taxa de resfriamento, tal qual aquela oriunda do resfriamento em ar, a partir de temperaturas acima da linha "solvus".

Os carbonetos complexos, ricos em cromo e molibdênio, do tipo $M_{23}C_6$ geralmente precipitam de forma contínua nos contornos de grãos ao passo que

carbonetos do tipo M_6C precipitam intragranularmente com morfologia arredondada, da mesma forma que as inclusões intermetálicas. Esses carbonetos (M_6C) têm uma faixa de precipitação entre 540°C e 950°C nos aços inoxidáveis duplex. Além disso, a microestrutura é também composta por fase de Laves precipitada intergranularmente e por carbonetos do tipo M_7C_3, precipitados intragranularmente.

Segundo CEYLAN et al. (1997), em análises por meio de microscopia óptica, as fases "Chi" e "G" foram identificadas ao lado da fase sigma, de inclusões e em carbonetos precipitados em contornos de grãos. Preferencialmente, a fase G é formada nos contornos de grãos e na matriz ferrítica, enquanto que a fase "Chi" é formada nos contornos de grãos da austenita. As partículas da fase G na matriz ferrítica são maiores que aquelas precipitadas nos contornos de grãos tanto da ferrita quanto da austenita e são localizadas sobre as deslocações na matriz ferrítica. A fase G é rica em elementos tais como: níquel, manganês e silício.

A Tabela 4 ilustra as prováveis fases e carbonetos, que podem precipitar na microestrutura de um aço inoxidável duplex, bem como suas estruturas cristalinas e os respectivos parâmetros de rede, conforme CEYLAN et al (1997).

A temperatura na qual a homogeneização é completada, a partir do estado bruto de fusão, foi determinada por CEYLAN et al (1997) como sendo de 1124°C. Acima dessa temperatura, a microestrutura consiste apenas de ferrita e austenita e à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, o teor de ferrita também aumenta. A austenita começa a ceder energia para o sistema durante a reação de transformação $\alpha + \gamma \rightleftharpoons \alpha$, devido à nucleação da nova fase ferrítica no contorno de grão, e a temperatura onde se obtém a maior concentração de ferrita na microestrutura, a partir do estado bruto de fusão, situa-se em torno de 1180°C.

TABELA 4 - Estruturas cristalinas, parâmetros de rede e estequiometria das fases esperadas, CEYLAN et al (1997).

Fase	Estrutura Cristalina	Parâmetro de Rede (Å)	Fórmula
Ferrita	CCC	a = 2,8665	α-Fe
Austenita	CFC	a = 3,6467	γ-Fe
Sulfeto Complexo	-	-	$FeCr_2S_4$
Fosfeto	Tetragonal	a = 9,107, c = 4,460	Fe_3P
Fase G	Cúbica	a = ≈11,3	$(Mn,Cr)_{5,9}(Ni,Fe)_{16,4}Si_{6,7}$
$M_{23}C_6$	CFC	a = 10,57 – 10,68 varia com a comp.	$(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$ $(Fe,Cr)_{23}C_6$
Fase Chi (χ)	CCC	a = 8,862 – 9,188. Varia com a comp.	$M_{18}C$, $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$, $(Fe,Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$
Fase Sigma (σ)	Tetragonal	a = 8,799 – 9,188 c = 4,50 – 4,60. Varia com a comp.	FeCr, FeMo, FeCrMo, CrNiMo, CrFeMoNi
Fase Laves	Hexagonal	a = 4,70 – 4,95 c = 7,70 – 8,15. Varia com a comp.	Fe_2Mo, $Fe_{50}Cr_5Si_5$
Fase Mi (μ)	Hexagonal	a = 4,751 c = 25,28	Fe_7Mo_6
Fase R (R)	Hexagonal	a = 10,910 c = 19,354	$Fe_{52}Mn_{16}Mo_{32}$, Mn_6Si
Fe_3C	Ortorrômbico	a = 5,099, b = 6,744 c = 4,5255	Fe_3C
Fe_7C_3	Hexagonal	a = 6,882 c = 4,540	Fe_7C_3
Sulfeto de Ferro	Cúbica	-	FeS_2
M_7C_3	Hexagonal	a = 13,98 c = 4,525	Cr_7C_3
M_6C	CFC	a = 10,85 – 11,75. Varia com a comp.	M_6C
Sulfeto de Manganês	CFC	a = 5,224	MnS

Os tratamentos térmicos dos aços inox duplex conduzem a uma série de transformações metalúrgicas que ocorrem na ferrita ou nos seus contornos de grãos, devido às taxas de difusão dos elementos de liga na ferrita serem da ordem de cem (100) vezes mais rápidas que os correspondentes valores na austenita.

Conforme relatado por LEE et al. (1999), estudando o aço inox duplex to tipo 2205 solubilizado e envelhecido a 800°C e 900°C, devido à alta mobilidade dos

átomos de carbono em direção à interface δ/γ, carbonetos precipitam anteriormente à formação de outras fases em estágios iniciais do processo de envelhecimento.

Os mesmos autores mostraram, por intermédio de microscopia eletrônica de transmissão, que em estágios preliminares de precipitação dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, em amostras do aço inox duplex 2205 envelhecido a 800°C por quinze minutos, as interfaces δ/γ apresentam curvaturas com a parte convexa movendo-se em direção à ferrita δ, com os carbonetos nas regiões côncavas produzindo um comportamento semelhante ao efeito "pinning", entre linhas de discordâncias e partículas pequenas, no fenômeno de endurecimento por precipitação. À medida que os carbonetos crescem e as interfaces movem-se em direção a ferrita delta vai se desenvolvendo, uma estrutura lamelar.

A relação de orientação entre a austenita e o carboneto é uma relação cúbica-cúbica, com os planos (100) da fase austenítica e (100) do carboneto paralelos e a direção [100] da austenita paralela à direção [100] do carboneto. Os parâmetros de rede de ambas as fases foram também determinados a partir de padrão de difração, com a relação $a_\gamma : a_{carboneto} = 3,6Å : 10,65$ Å. O carboneto $M_{23}C_6$ tem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) complexa. A parte metálica do carboneto $M_{23}C_6$ inclui cromo, ferro e molibdênio com um pouco de níquel, mas o teor de cromo, analisado via EDX, apresentou acima de 60% em peso.

Não houve relação de orientação específica entre os carbonetos e a fase ferrítica, com base nas análises de difração.

O crescimento específico do carboneto $M_{23}C_6$ nas interfaces δ/γ nos aços inox duplex envelhecidos a 800°C durante uma hora, é caracterizado como uma forma de precipitação lamelar, que pode ser formada pela reação eutetóide: $\delta \rightleftarrows M_{23}C_6 + \gamma_2$, durante o tratamento isotérmico. Os carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados na

interface austenita/ferrita δ crescem continuamente a partir da austenita em direção a ferrita, o mesmo acontecendo com as interfaces, que acompanham os movimentos dos carbonetos.

Os carbonetos precipitados nas interfaces δ/γ têm um alto teor de cromo, que levam a ferrita adjacente a um empobrecimento desse elemento. Isso promove o crescimento da austenita na direção da ferrita delta e dessa forma a região ferrítica, empobrecida em cromo, transformar-se-á em austenita secundária, enquanto as vizinhanças da austenita secundária crescente têm um alto teor de cromo, uma vez que o crescimento de γ_2 rejeita o excesso de cromo para a ferrita adjacente. Esse fenômeno favorece o crescimento dos carbonetos em direção a ferrita delta.

Segundo LEE et al. (1999), a fase sigma precipitada num aço inox duplex do tipo 2205 durante envelhecimento a 800°C por duas horas, aparece após a precipitação lamelar.

Suspeita-se que a fase sigma recentemente formada esteja associada com a limitação do crescimento do carboneto de estrutura lamelar, devido ao baixo teor de carbono do aço duplex 2205 (máximo de 300ppm).

A Figura 7 mostra um diagrama esquemático, sugerindo a evolução microestrutural da precipitação lamelar e a migração da interface proposta por LEE et al. (1999).

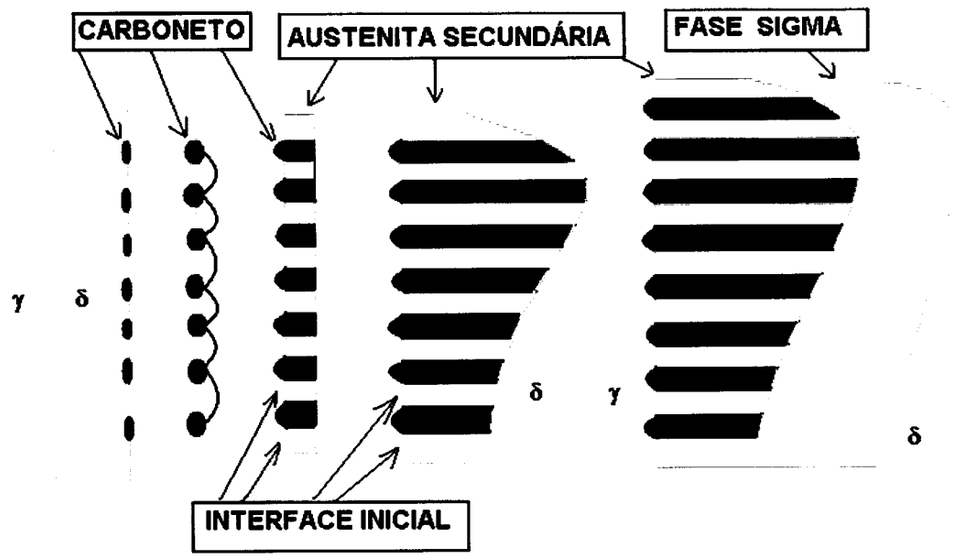


FIGURA 7 - Diagrama esquemático mostrando a evolução microestrutural da precipitação lamelar e a migração da interface.

Após a nucleação dos carbonetos, a interface passa a curvar-se, então, os carbonetos precipitados na interface anterior austenita/ferrita delta crescem continuamente a partir da austenita em direção à ferrita delta. A preferência dos carbonetos crescerem em direção a ferrita delta é devida ao fato, da fase ferrítica possuir maior quantidade de átomos de cromo e oferecer uma maior difusividade para esse elemento do que a fase austenítica.

Assim, a migração da interface em direção à ferrita está associada com o crescimento dos carbonetos $M_{23}C_6$ e a austenita secundária (γ_2). Após a precipitação lamelar completar-se, a fase sigma é formada na frente dos precipitados lamelares como resultado da segunda decomposição eutetóide.

A Figura 8 mostra um outro tipo de migração de interface sem precipitação lamelar no aço 2205, envelhecido a 800°C durante uma hora, conforme proposto por LEE et al. (1999).

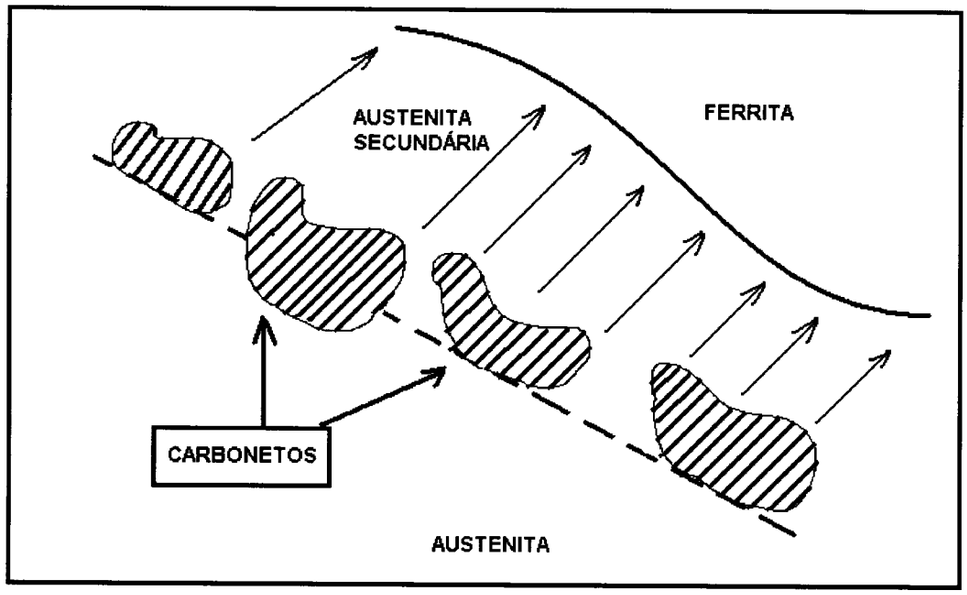


FIGURA 8 - Diagrama esquemático para precipitação do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ em forma de larva, na interface δ/γ, LEE (1999).

Os carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados nas interfaces têm forma de "larva" e apenas a austenita secundária cresce em direção à ferrita delta. O motivo pelo qual a austenita secundária cresce em direção à ferrita delta, dá-se pelo fato dos átomos de carbono e cromo estarem difundindo-se em direção aos carbonetos, que também estão crescendo. Assim, a relação Cr_{equiv}/Ni_{equiv} na ferrita fica reduzida a tal ponto que favorece a expansão da austenita secundária, conforme exposto no modelo acima.

3.6 EFEITO DO NITROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Segundo PEHLKE e ELLIOTT, apud ANSON et al*, desde os anos 30, têm sido realizadas pesquisas com o intuito de se medir a solubilidade do nitrogênio no ferro líquido, bem como numa ampla faixa de ligas binárias e ternárias. Além disso,

* PEHLKE, R.D. & ELLIOTT, J.F.; Trans. Metall. Soc. AIME. Vol. 218, p.1088 (1960). apud ANSON, Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel. ISIJ International, vol. 36, No. 7, pp.750 – 758, 1996.

várias equações foram desenvolvidas para possibilitar o entendimento da previsão da solubilidade do nitrogênio no ferro puro e nos aços ligados, principalmente nos aços inoxidáveis duplex contendo de 20% a 30% em peso de cromo e em torno de 5% em peso de níquel.

De acordo com ANSON et al. (1996), a equação mais apropriada para descrever a solubilidade do nitrogênio no ferro líquido e em ligas de ferro, também no estado líquido, é dada pela reação:

$$\frac{1}{2}N \rightarrow \bar{N}_{\text{ dissolvido no ferro líquido}}$$

A constante K para essa reação pode ser escrita como mostrado na Equação 1.

$$K = \frac{h_N}{\sqrt{P_{N2}}} = \frac{(f_N).(\%N)}{\sqrt{P_{N2}}}, \qquad (1)$$

onde h_N é a atividade de 1,0% em peso, f_N é o coeficiente de atividade, P_{N2} é pressão parcial de nitrogênio e $\%N$ é a concentração de nitrogênio dissolvido.

Conforme estabelecido pelos autores, o nitrogênio dissolve-se no ferro puro no estado líquido, de acordo com a Lei de Sieverts para pressões de até 1 atm, e o coeficiente de atividade f_N do nitrogênio em soluções binárias Fe-N pode ser considerado como igual a unidade. Assim, para uma liga onde f_N não é igual à unidade, e para resultados experimentais em 1 atm de pressão, a relação pode ser derivada considerando-se o estado padrão como 1,0% em peso de nitrogênio no ferro líquido puro, conforme mostrado na Equação 2.

$$K = (f_N^{liga}).(\%N^{ferro}) \qquad (2)$$

com o termo f_N^{liga} a ser calculado a partir de medidas de solubilidades experimentais.

Para ligas multicomponentes, WAGNER apud ANSON et al*, mostrou, usando uma expansão da série de Taylor e ignorando termos de ordens maiores, que o coeficiente de atividade poderia ser expresso como:

$$\log f_N^{liga} = \left[\log f_N^N + \left(\frac{\partial \log f_N^N}{\partial(\%N)} x(\%N) \right) + \left(\frac{\partial \log f_N^j}{\partial(\%J)} x(\%J) \right) + \left(\frac{\partial \log f_N^K}{\partial(\%K)} x(\%K) \right) \right] \quad (3)$$

onde cada derivada é chamada de parâmetro de interação de energia livre de primeira ordem, comumente escritas:

$$e_N^J = \left(\frac{\partial \log f_N^J}{\partial(\%J)} \right)_{\%J \to 0} \quad (4)$$

O coeficiente de atividade f_N^{Fe} é igual à unidade e, assim, o primeiro termo da Equação 4 desaparece. A relação de Wagner é, entretanto, aplicável para diluir soluções que se aproximam de zero por cento de elementos de liga. Esse fator limitante foi superado pela proposta de LUPIS & ELLIOTT apud ANSON et al*, os quais sugeriram que a série de Taylor fosse expandida para termos de maiores ordens, resultando em:

---

* WAGNER, C.; Z. Electrochemie, vol. 65, p. 44 – 50, 1961 apud ANSON, Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel. ISIJ International, vol. 36, No. 7, pp.750 – 758, 1996.

* LUPIS,C.H.P. & ELLIOTT, J.F.; Acta Metallurgica, Vol.14, p.529, 1966, apud ANSON, Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel. ISIJ International, vol. 36, No. 7, pp.750 – 758, 1996.

$$\log f_N^{liga} = \sum_{j=2}^{m} e_{N_{Fe}}^{j} x(\%J) + \frac{1}{2}\sum_{j=2}^{m} r_{N_{Fe}}^{j} x(\%J)^2 + \sum_{j=2}^{m} r_{N_{Fe}}^{j,k} x(\%J)x(\%K) + ...etc \qquad (5)$$

onde os parâmetros de interação $r_{N_{Fe}}^{j}$ e $r_{N_{Fe}}^{j,k}$ são definidos como:

$$r_{N_{Fe}}^{j} = \left[\frac{\partial^2 \log f_N^{j}}{\partial(\%j)^2}\right]_{(\%j)\to 0} \quad \text{e} \quad \left[\frac{\partial^2 \log f_N^{j,k}}{\partial(\%j)\partial(\%k)}\right]_{[(\%j),(\%k)]\to 0} \qquad (6)$$

Conforme descrito por ANSON et al. (1996), nos experimentos de pequeno porte - 50g de liga fundida num cadinho de alumina, tratada com hidrogênio entre 1600°C e 1650°C para remoção do oxigênio presente, e em seguida submetida a um fluxo de argônio durante 20 minutos para a remoção do hidrogênio, após o qual o material fora estabilizado a 1 atm numa atmosfera de nitrogênio – a solubilidade do nitrogênio no ferro líquido, pode ser expressa como uma função da temperatura absoluta T, conforme equação abaixo:

$$\log(\%N) = \frac{-322}{T} - 1{,}182 \qquad (7)$$

Segundo os mesmos autores, a solubilidade do nitrogênio varia à medida que se adiciona elementos de liga no ferro puro. A partir de dados experimentais, obtiveram os valores dos parâmetros de interação de primeira e segunda ordens, que se encontram exibidos na Tabela 5.

TABELA 5 - Parâmetros de interação obtidos a 1600°C e a uma faixa de temperaturas entre 1550°C e 1650°C, usando-se ambos: ferro puro e uma liga de Fe-(20%)Cr como estados de referências, ANSON (1996).

j	e_N^j **(Ferro puro, como estado de referência).**	r_N^j **(Ferro puro, como estado de referência).**	e_N^j **(Liga Fe-20%Cr, como estado de referência).**
Cr a 1600° C	0,04523	0,000568	-0,02961
Ni a 1600° C	0,00895		0,00912
Mn a 1600° C	-0,0248	$-1,7 \times 10^{-5}$	-0,0130
Mo a 1600° C	-0,00985	-0,00015	-0,00776
C a 1600° C			0,119
Cr	- (361,924/T)+0,148	(9,71/T)-0,0049	-(185,45/T)+0,0694
Ni	(110,23/T)-0,0499		(86,569/T)-0,0371
Mn	-(279,46/T)+0,1244	-(2,3463/T)+0,0011	-(155,68/T)+0,0701
Mo	-(298,28/T)+0,1494	(21,507/T)-0,0115	(49,89/T)-0,0344
C			(358,87/T)-0,0724

Com esses dados, é possível calcular a dependência do coeficiente de atividade $\log f_N^{liga}$ com a composição química.

De uma maneira similar, mudando-se o estado padrão, para uma solução contendo 1% em peso de nitrogênio na liga líquida composta por Fe-20%Cr, a solução ainda permanece diluída para este estado padrão. Assim, a partir dos resultados experimentais obtidos por ANSON et al. (1996), a dependência da solubilidade do nitrogênio com a temperatura na liga Fe-20%Cr no estado líquido, é dada por:

$$\log(\%N) = \frac{1467,6}{T} - 1,28 \qquad (8)$$

Os parâmetros de interação de primeira ordem, somente para Cr, Mn, Ni, Mo e C foram obtidos pelos autores, os quais também se encontram na Tabela 5.

Usando-se esses valores, o termo $\log f_N^{liga}$, foi calculado como uma função da adição de elementos de liga a 1600°C. Dessa forma, ANSON et al. (1996), propuseram duas equações para descreverem a solubilidade do nitrogênio em ligas de ferro no estado líquido:

$$\log(\%)N_{T,P_{N_2}}^{liga} = \frac{1}{2}\log P_{N_2} + \left[\frac{-322}{T} - 1{,}182\right] - \left[\sum_{j=2}^{m} e_{N_{Fe}}^{j}\, x(\%j) + \frac{1}{2}\sum_{j=2}^{m} r_{N_{Fe}}^{j}\, x(\%j)^2\right]_{T,P_{N_2}} \quad (9)$$

onde o estado de referência é o ferro puro no estado líquido, e

$$\log\left((\%)N_{T,P_{N_2}}^{liga}\right) = \frac{1}{2}\log P_{N_2} + \left[\frac{1467{,}6}{T} - 1{,}28\right] - \left[e_{N_{Fe20Cr}}^{Cr}\, x(\%Cr - 20) + \sum_{j=1,\, j\neq Cr}^{n} e_{N_{Fe20Cr}}^{j}\, x\%j\right]_{T,P_{N_2}} \quad (10)$$

onde o estado de referência é a liga Fe20%Cr.

Com essas duas equações e os dados da Tabela 5 é possível calcular a solubilidade do nitrogênio em ligas contendo Cr, Ni, Mo, Mn e até carbono. Isso constitui uma importante ferramenta para prever a solubilidade do nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex e super duplex, variando-se os teores dos elementos tabulados de acordo com as composições de interesse.

O fato da solubilidade do nitrogênio aumentar com o aumento da temperatura, no ferro líquido puro, parece ser consenso entre vários pesquisadores. Algumas divergências ocorrem com relação aos efeitos quantitativos da temperatura, onde os resultados obtidos por ANSON et al. (1996), a 1600°C

escritos na equação: $\log(\%N) = \frac{-322}{T} - 1{,}182$, são muito próximos dos valores obtidos por PEHLK & ELLIOTT apud ANSON et al[1], por meio da equação:

$$\log(\%N) = \frac{-247}{T} - 1{,}22 \qquad (11)$$

Adições de cromo, molibdênio e manganês aumentam a solubilidade do nitrogênio, enquanto que níquel e carbono provocam o efeito inverso. Em ligas Fe-Cr, a solubilidade do nitrogênio aumenta com o decréscimo da temperatura. Isso significa que a reação de solubilização é exotérmica. À medida que elementos tais como níquel e carbono são adicionados, a reação torna-se mais endotérmica, conforme sugerido por PEHLKE & ELLIOTT apud ANSON et al[2].

As Equações 10 e 11 são muito úteis na previsão da solubilidade do nitrogênio no ferro puro e na liga Fe-20%Cr, para condições atmosféricas muito controladas. Porém, a aplicabilidade dessas equações para as condições normais de fundição é limitada, principalmente em ambientes onde os teores de oxigênio são muito elevados (atmosferas desprotegidas). Essa limitação dá-se não pelo efeito do oxigênio no limite de solubilidade do nitrogênio, embora o oxigênio apresente essa característica - segundo PEHLKE & ELLIOTT apud ANSON et al.* - mas pelo efeito do oxigênio na taxa através da qual o nitrogênio dissolve-se em cada liga.

---

[1] PEHLK, R.D. & ELLIOTT, J.F.; Transaction of Metallurgical Society AIME, Vol.218, p.1088, 1960, apud ANSON, Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel. ISIJ International, vol. 36, No. 7, pp.750 – 758, 1996.

[2] PEHLK, R.D. & ELLIOTT, J.F.; Transaction of Metallurgical Society AIME, Vol.227, p.844, 1963, apud ANSON, Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel. ISIJ International, vol. 36, No. 7, pp.750 – 758, 1996.

De acordo com PEHLKE & ELLIOTT apud ANSON et al.* e INOUYE & CHOH apud ANSON et al.* a taxa na qual o nitrogênio dissolve-se no ferro puro, no estado líquido, é controlada por um processo de transferência de massa, com um parâmetro de transferência de 0,3m/s a 1600°C, e essa taxa aumenta com o aumento da temperatura.

Elementos de superfície ativa tais como o oxigênio e o enxofre, inibem o processo de solubilização, e que em concentrações da ordem de 0,02% até 0,04% em peso, podem ter o efeito de interromper a reação.

Segundo os mesmos autores, para a adição de nitrogênio gasoso (molécula N_2) na liga fundida (no estado líquido), a taxa de solubilização do nitrogênio diminui com o aumento da concentração de cromo, isto é, conforme o teor de cromo aumenta, o tempo necessário para a absorção do nitrogênio pelo metal líquido também será maior. Porém, esse ainda é um tema discutível e com muitas opiniões contraditórias, visto que de acordo com INOUYE & CHOH apud ANSON et al.*, à medida que se aumenta o teor de cromo no ferro puro no estado líquido, aumenta-se também a taxa de absorção de nitrogênio. O mecanismo para a reação, pelo fato de remover oxigênio da superfície e assim, aumentar o teor proposto para isso baseia-se no efeito "antídoto" que os átomos de cromo exercem sobre a liga. O cromo aumenta a área superficial livre disponível em oxigênio crítico, requerido para extinguir a reação de absorção.

Embora a adição de nitrogênio, como elemento de liga nos aços inoxidáveis, fosse considerada promissora desde há muito tempo, o desenvolvimento dos aços inoxidáveis de altos teores desse elemento (HNS, "High Nitrogen Steels") é relativamente recente. As duas razões que podem explicar esse atraso são: a

---

* PEHLK, R.D. & ELLIOTT, J.F.; Transaction of Metallurgical Society AIME, Vol.227, p.844, 1963, apud ANSON, Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel. ISIJ International, vol. 36, No. 7, pp.750 – 758, 1996.

* INOUYE, M. & CHOH, T., Trans. Iron Steel Inst. Jpn, Vol. 8, p. 134, 1968 e Vol. 12, p. 189, 1972, apud ANSON, Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel. ISIJ International, vol. 36, No. 7, pp.750 – 758, 1996.

caracterização de elementos leves na microestrutura é freqüentemente difícil, e segundo, o limite de solubilidade do nitrogênio no aço, na pressão atmosférica é muito baixo. Porém, trabalhos de FOCT et al. (1991), provaram que essas dificuldades podem ser sobrepujadas e que o nitrogênio ocupando posições intersticiais na estrutura cristalina, é responsável por uma grande melhoria nas propriedades dos aços inoxidáveis. Pode-se citar particularmente o caso dos aços inoxidáveis austeníticos, para os quais o limite de escoamento excede 1000MPa, após tratamento de solubilização, com uma tenacidade à fratura relativamente alta, $K_{IC} \approx 300 MPa\sqrt{m}$.

Para aumentar o teor de nitrogênio no aço líquido, os aciaristas utilizam freqüentemente duas maneiras:

- Adicionar elementos de liga substitucionais (Cr, Mo e Mn) ao aço, que diminuem o potencial químico do nitrogênio nos estados líquido e sólido, promovendo um aumento na solubilidade do mesmo.
- Manter uma atmosfera de nitrogênio de alta pressão em equilíbrio com o aço no estado líquido. Essa alta pressão de nitrogênio é intencionalmente usada para evitar o escape desse elemento do aço, ao invés de servir como fonte de nitrogênio para o banho metálico, o qual é geralmente fornecido por uma escória nitretante.

Essas duas maneiras não são mutuamente exclusivas, e quando usadas em conjunto em fornos de refino secundário pressurizado ("Electro Slag Remelting"), sob pressão de até 40 Bars, teores de nitrogênio acima de 1,0% são obtidos em aços inox austeníticos ligados ao cromo e ao manganês. Quando a adição de nitrogênio é executada num conversor AOD, por um processo de borbulhamento de nitrogênio, os teores de cromo e manganês têm de ser altos o suficiente, para evitar porosidades ou bolhas de nitrogênio.

Segundo a definição de SPEIDEL apud FOCT et al.*, um aço nitrogenado pode ser considerado de alto teor de nitrogênio (HNS), quando a concentração de nitrogênio for maior que 0,4% em aços austeníticos e maior que 0,12% em aços martensíticos. Essa classificação separa aproximadamente os aços obtidos pelo processo AOD daqueles elaborados em processo PESR (Pressured Electro Slag Remelting).

Se essa nomenclatura for aceita, aços inoxidáveis duplex de alto teor de nitrogênio teriam também uma concentração de nitrogênio superior a 0,4% em peso. Tal divisão é, entretanto mais difícil definir para misturas austenítico-ferríticas, porque a transferência de nitrogênio para a austenita ocorre quando as regiões bifásicas: líquido + δ e α + γ são atravessadas durante a solidificação e o resfriamento do aço.

3.7 O NITROGÊNIO E O EQUILÍBRIO DE FASES NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Quando o teor de nitrogênio aumenta, a estabilidade da austenita aumenta e outras fases tais como os nitretos de cromo com estequiometria Cr_2N e CrN aparecem. A solubilidade do nitrogênio em alguns sistemas complexos do tipo: Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mn, Fe-Cr-Ni-Mo, Fe-Cr-Ni-Ti, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni-Mo-C, tem sido muito estudada experimentalmente e como conseqüência, fornece informações úteis para aprimorar os cálculos teóricos.

---

* SPEIDEL, M.O, in High Nitrogen Steels, Proceedings of the HNS 90 Conference, Aachen, Germany, Stahl und Eisen Düsseldorf, 1990, apud FOCT, J., MAGNIN, T., PERROT, P. e VOGT, J.B.; Nitrogen Alloying of Duplex Stainless Stels. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v. 1, p.49 – 65, 1991.

Devido ao fato das solubilidades nas fases austenítica e ferrítica serem diferentes, ocorrerá um pouco de partição dos elementos de liga. Dependendo de suas posições como estabilizadores da austenita e da ferrita, a partição pode ser genericamente denotada por: $X\alpha/X\gamma$, ou $Y\alpha/Y\gamma$.

Segundo DESESTRET & CHARLES apud FOCT et al.*, os valores típicos para os coeficientes de partição são: 0,1 para o nitrogênio, 0,8 para o manganês, 0,6 para o níquel, 1,2 para o cromo e 1,6 para o molibdênio. Dessa forma fica claro que a partição dos elementos de liga é importante para a determinação das propriedades dos aços inoxidáveis duplex.

Afinidade do nitrogênio por elementos químicos.

Para entender o comportamento do nitrogênio nos vários processos de aciaria, é necessário conhecer os diagramas de Hellingham determinando diretamente a afinidade do nitrogênio por elementos puros, ou por aqueles elementos que se encontram em solução num determinado solvente $\mathbf{a_j}$, tal como ferro no estado sólido ou líquido, bem como os parâmetros de interação de Wagner $\mathbf{e_N}$, dando a influência de um elemento **"j"** no coeficiente de atividade do nitrogênio e na energia de Gibbs de formação do nitreto. Segundo WRIEDT, GOCKEN e NAFZIGER apud FOCT et al.* as seguintes relações empíricas podem ser usadas, para dar a solubilidade do nitrogênio no ferro puro:

---

* DESESTRET, A. & CHARLES, J., Les Aciers Inoxidables, Editions de Physique, P. Lacombe, B. Barroux and G. Beranger Eds, p.631, 1990, apud FOCT, J., MAGNIN, T., PERROT, P. e VOGT, J.B.; Nitrogen Alloying of Duplex Stainless Stels. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v. 1, p.49 – 65, 1991.

* WRIEDT, H.A., GOCKEN, N.A. and NAFZIGER, R.H., Bull. Alloy Phase Diagram, Vol. 8, p. 355, 1987, apud FOCT, J., MAGNIN, T., PERROT, P. e VOGT, J.B.; Nitrogen Alloying of Duplex Stainless Stels. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v. 1, p.49 – 65, 1991.

Ferro α-δ: $$\log_{10}\left(\frac{C_N}{\%at.N}\right) = -2{,}647 - \frac{1920}{T} + (0{,}5).\log_{10}\left(\frac{P_{N2}}{Pa}\right) \quad (12)$$

Ferro γ: $$\log_{10}\left(\frac{C_N}{\%at.N}\right) = -3{,}900 + \frac{539}{T} + (0{,}5).\log_{10}\left(\frac{P_{N2}}{Pa}\right) \quad (13)$$

Ferro líquido: $$\log_{10}\left(\frac{C_N}{\%at.N}\right) = -3{,}118 - \frac{255{,}4}{T} + (0{,}5).\log_{10}\left(\frac{P_{N2}}{Pa}\right) \quad (14)$$

Considerando-se a Lei de Sieverts, essas relações seriam precisas para pressões de nitrogênio menores que 0,1MPa.

A presença de outro metal dissolvido no ferro exerce uma drástica influência na posição dos contornos α-γ e γ-δ do diagrama de fases e na linha de concentração de nitrogênio, por meio dos parâmetros de interação.

Os parâmetros de interação de primeira ordem para o nitrogênio, na ferrita, na austenita e no ferro líquido contendo cromo e níquel são dados por:

Ferro α e δ: $$e_N^{Cr} = +0{,}159 - \frac{(297)}{T} + (0{,}014).\log_{10}(T) \quad (15)$$

Ferro α e δ: $$e_N^{Ni} = -(0{,}00055) + \frac{(22)}{T} \quad (16)$$

Ferro γ: $$e_N^{Cr} = -0{,}056 - \frac{(145{,}8)}{T} + (0{,}017).\log_{10}(T) \quad (17)$$

Ferro γ: $$e_N^{Ni} = -0{,}0056 + \frac{(32{,}4)}{T} \quad (18)$$

Ferro Líquido: $$e_N^{Cr} = +0{,}031 - \frac{(153{,}8)}{T} \quad (19)$$

Ferro Líquido: $$e_N^{Ni} = +0{,}0007 + \frac{(12{,}6)}{T} \quad (20)$$

Essas relações, limitadas aos parâmetros de interação de primeira ordem, facilitam os cálculos da solubilidade do nitrogênio na ferrita, na austenita e nos domínios do líquido e no vértice rico em ferro do sistema. Para altos valores das concentrações de elementos "J", é necessário usar termos de ordens maiores da série. Os cálculos estão em concordância com os valores experimentais para as ligas no estado líquido. Entretanto, elas apresentam teores de nitrogênio maiores que os observados nas fases sólidas, como conseqüência da precipitação de nitretos. A alta solubilidade do nitrogênio nas ligas Fe-Cr ou Fe-Mn é o resultado da falta de precipitação de nitreto.

Segundo FOCT et al. (1991), o nitrogênio em solução sólida na austenita, desloca as curvas de transformação relacionadas com a fase Chi (χ), com as fases Laves do tipo Fe_2Mo e com carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ para tempos maiores e que a precipitação de nitretos, especialmente os do tipo Cr_2N, é acelerada. O fenômeno de fragilização a 475°C direciona a aplicação dos aços inox duplex somente em baixas temperaturas, especificamente abaixo de 350°C. Dessa forma, o papel do nitrogênio, na cinética da decomposição espinodal da ferrita é crucial. De acordo com WALHBERG apud FOCT et al.*, resultados experimentais mostraram que a microdureza da ferrita aumenta consideravelmente mais rapidamente em baixos teores de nitrogênio (aproximadamente 0,05%), do que com altos teores de nitrogênio (da ordem de 0,20%). Essas variações nas microdurezas da fase ferrítica estão diretamente relacionadas à formação da fase α' rica em cromo, e que promove uma redução na tenacidade ao impacto por atuarem como concentradores de tensões na microestrutura. Segundo FOCT et al. (1991), a adição de nitrogênio reduz a decomposição espinodal e como conseqüência disso, estimula a fragilização a 475°C de aços inox duplex.

---

* WALHBERG, G., Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, 1989, apud FOCT, J., MAGNIN, T., PERROT, P. e VOGT, J.B.; Nitrogen Alloying of Duplex Stainless Stels. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v. 1, p.49 – 65, 1991.

Uma das considerações mais importantes, analisando-se as propriedades de deformação plástica dos aços inox duplex, refere-se ao comportamento das discordâncias de cada fase e os efeitos mecânicos entre as duas fases. Na temperatura ambiente e na ausência de nitrogênio, a fase austenítica é mais mole que a fase ferrítica. A relação (razão) entre as tensões de escoamento, chega a atingir valores da ordem de 2 a 3, dependendo do teor de níquel na fase ferrítica. Contudo, adições de nitrogênio aumentam drasticamente a dureza da fase austenítica, que se torna a fase mais dura quando o teor de nitrogênio atinge valores da ordem de 0,2% em peso. Isso conduz a uma mudança completa nos efeitos mecânicos entre as duas fases.

Conforme explicado por FOCT et al. (1991), baseando-se em resultados de fadiga de baixo ciclo de aços inox austeníticos, alternando em baixas amplitudes de deformação, o nitrogênio induz um endurecimento inicial da austenita, seguido por moderado amolecimento. Em maiores amplitudes de deformação, os aços inox austeníticos endurecem antes da tensão estabilizar-se. Esse comportamento é observado sobre uma ampla faixa de temperaturas, evitando que a austenita transforme-se em martensita (α'), como é o caso da liga 18Cr-8Ni (AISI 304).

De acordo com FOCT et al. (1991), os aços nitrogenados suportam um aumento na amplitude da tensão de carregamento cíclico no ensaio de fadiga, quando comparados a um aço sem adição de nitrogênio, devido ao endurecimento por solução sólida intersticial. Isso é uma boa indicação de que as evoluções microestruturais são dependentes do nitrogênio. Um efeito benéfico do nitrogênio é observado na resistência à fadiga de baixo ciclo, onde a vida a fadiga de um aço de alto teor de nitrogênio (HNS, com 0,25%N) pode chegar a três vezes a vida a fadiga de um aço de baixo teor de nitrogênio, para a mesma amplitude total de deformação.

O nitrogênio modifica completamente os arranjos de discordâncias, devido a sua ação no modo de deslizamento das mesmas. Particularmente, a presença de arranjos de discordâncias em baixa amplitude de deformação, ou a ocorrência de labirintos de paredes dipolares, que são freqüentemente encontrados em aços de baixo teor de nitrogênio, não são encontrados nos aços de alto teor de nitrogênio.

Ao invés disso, arranjos planares de discordâncias são observados, nos quais elas permanecem empilhadas nos seus planos de deslizamento. Além disso, o comportamento em baixas temperaturas (-196°C a –270°C) difere grandemente daquele em temperaturas acima de 27°C, e a diferença entre os aços de baixos teores de nitrogênio (LNS) e os de altos teores de nitrogênio (HNS) é mais importante em baixas temperaturas. Isso significa que o papel de nitrogênio no mecanismo de plasticidade cíclica é dependente da temperatura. A origem do deslizamento planar devido à presença de elementos intersticiais, foi motivo de controvérsia, mas agora se admite que esse deslizamento planar a 27°C não é atribuído à redução na energia de falha de empilhamento, causada pelo nitrogênio.

Por introduzir expansão e distorção local na rede, os átomos de soluto intersticiais exercem um efeito de reforçamento muito maior que os átomos substitucionais, principalmente na ferrita. De acordo com FOCT et al. (1991), na austenita, é o nitrogênio que parece ser o elemento de liga mais eficiente porque nesse cristal (CFC) a disponibilidade de interstícios octaedrais é grande. Essa variação da tensão de tração versus concentração de nitrogênio, isto é, "σ" vs "x", pode bem ser uma variação de "σ" vs "$x - y_i$", devido à forte interação entre o nitrogênio e elementos de liga substitucionais, tais como: Cr, Mo, Mn, etc. Nesse caso, o efeito de endurecimento por solução sólida não pode ser separado de outras conseqüências do nitrogênio como elemento de liga, tais como: sua influência na energia de falha de empilhamento, ordem de curto alcance e sobre as tensões de fricção.

Os aços inoxidáveis duplex são caracterizados por uma "textura geométrica" do ponto de vista da forma tridimensional, da distribuição das fases e uma orientação de textura. Se uma dada propriedade "P" é considerada para um aço inox duplex, para o qual as frações volumétricas de ferrita e de austenita são respectivamente f_δ e f_γ, bem como as respectivas propriedades P_δ e P_γ de cada fase, então, a propriedade "P_{AID}" não é simplesmente dada pela lei das misturas.

Assim sendo, espera-se que um termo "P_{PAR}" (Propriedade do Par ferrita/austenita) seja adicionado à relação:

$$P_{AID} = f_\delta . P_\delta + f_\gamma . P_\gamma + P_{PAR} \qquad (21)$$

A importância do termo P_{PAR} é claramente evidenciada por medidas do Limite de Escoamento (L.E.) e de tenacidade à fratura de aços inox duplex de baixo teor de nitrogênio, onde, conforme relatado por SOLOMON & DEVINE apud FOCT et al. *, o comportamento do Limite de Escoamento aproxima-se ao da ferrita e que a tenacidade à fratura é muito mais influenciada pela presença da austenita. Nesses casos, o comportamento diferente à deformação plástica das fases delta (δ) e gama (γ) devem ser considerados e o estado de tensão tri-axial da fase austenítica (mais mole) deve ser enfatizado. Uma vez que pela adição de nitrogênio como elemento de liga, a natureza das fases mole e dura é invertida, as propriedades dos aços inox duplex podem ser completamente mudadas. A interface entre esses dois casos foi determinada por meio de medidas de microdurezas e mostrou-se situada aproximadamente em concentrações ao redor de 0,13% em

* SOLOMON, H.D. & DEVINE, T.M.; Proc. Conf. on DSS, R.A. Lula Ed, ASM, 1983, p.693, 1989, apud FOCT, J., MAGNIN, T., PERROT, P. e VOGT, J.B.; Nitrogen Alloying of Duplex Stainless Stels. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v. 1, p.49 – 65, 1991.

peso de nitrogênio, segundo WALHBERG apud FOCT et al.*. A concentração crítica de nitrogênio X_C depende da propriedade sendo considerada e X_C pode bem ser 0,2% ou mesmo 0,4%, dependendo de qual propriedade está sendo considerada (tensão de ruptura, fadiga, ductilidade) e se a amostra está ou não encruada. O termo P_{PAR} depende da textura, mas também das interfaces entre as fases ferrítica e austenítica, uma região que seria altamente modificada pela adição de nitrogênio.

3.8 PROCESSO DE CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Por constituírem sistemas termodinamicamente metaestáveis no estado solubilizado, os aços inoxidáveis super duplex são passíveis de mudanças microestruturais quando submetidos à exposição de calor, seja ela por tratamentos térmicos em temperaturas menores com o objetivo de aliviar tensões residuais, ou por intermédio do processo de soldagem, principalmente em componentes fundidos que normalmente apresentam alguns tipos de defeitos nas operações de usinagem final.

A tendência de se alcançar uma condição termodinamicamente estável nesses aços significa a precipitação de fases intermetálicas e/ou carbônicas ricas em cromo e molibdênio principalmente. O efeito dessas precipitações resulta em regiões adjacentes aos precipitados extremamente pobres nesses elementos, atingindo valores tão baixos que acabam sendo menores que o mínimo para garantir o fenômeno da passivação, que se aproximam de 12 a 13% de cromo em peso em solução sólida.

---

* WALHBERG, G., Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, 1989, apud FOCT, J., MAGNIN, T., PERROT, P. e VOGT, J.B.; Nitrogen Alloying of Duplex Stainless Stels. In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v. 1, p.49 – 65, 1991.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Regiões com quantidades inferiores à faixa citada sofrem dissolução ativa e geralmente corroem a taxas muito próximas àquelas dos aços carbono e do ferro puro. Os aços inoxidáveis com altos teores de cromo, como é o caso dos duplex e super duplex, são pouco ativos e corroem a taxas bem menores que aquelas das ligas de baixos teores de cromo.

A concentração crítica de cromo permite a formação de um fino filme de óxido protetor, cuja espessura é da ordem de grandeza de Angstrons. Esse filme isola o material do ambiente no qual se encontra imerso. O teor de oxigênio desses filmes passivos é constituído pelo próprio oxigênio dissolvido na solução ou pela decomposição da própria água, através da reação química:

$$2H_2O \rightleftarrows O_2^- + 4H^+ + 4e^- \qquad (22)$$

Segundo SOLOMON & DEVINE (1982), nas ligas contendo cromo, a região passiva é iniciada em potenciais menores que as ligas que não contêm esse elemento, tais como os aços carbono e o ferro puro. As regiões transpassivas das ligas contendo cromo originam-se da facilidade de oxidação do íon cromo de Cr^{+3} para Cr^{+6} no filme passivo.

Conforme os mesmos autores, nos meios aquosos que contêm íons da família dos halogênios: Cl^-, Br^- ou I^-, a taxa de corrosão de um aço inoxidável pode aumentar significativamente em potenciais inferiores ao potencial transpassivo. O grau de corrosão é limitado a pequenos orifícios, que podem ser rasos ou aprofundados no material. Esses pequenos buracos, oriundos do processo de corrosão local são chamados de pites, que resultam da degradação localizada do filme em pontos fracos do mesmo, tais como: inclusões não metálicas, deslocações, contornos de grãos, sulfetos, etc. Nas regiões onde o filme passivo é danificado, o metal de base fica exposto de forma desprotegida à solução corrosiva.

Se a solução local tiver baixa concentração de oxigênio ou apresentar altas concentrações de íons cloreto, a passivação fica comprometida e o filme passivo torna-se incapaz de reconstruir-se, facilitando dessa maneira a formação do pite.

No processo de formação dos pites, existe uma alta taxa de dissolução local resultando num aumento de íons metálicos carregados positivamente na solução. Conseqüentemente, os íons cloreto migram para o ponto, com o intuito de equilibrar a carga elétrica, formando os cloretos metálicos que se hidrolisam e resultam na formação de ácido clorídrico.

Segundo LAYCOCK. & NEWMAN (1997), o efeito do íon cloreto na corrosão aquosa de aços inoxidáveis, deve-se ao fato desses íons aumentarem a condutividade elétrica da solução e penetram facilmente no filme de óxido protetor, causando a quebra da passividade. À medida que a concentração desses íons aumenta, a densidade de corrente também aumenta, uma vez que os íons cloreto apresentam altas densidades de cargas.

Conforme sugerido por OKAMOTO & SHIBATA (1978), altas concentrações de íons cloreto provocam quebras localizadas do filme passivo na superfície do metal e para descrever esse fenômeno foi proposto um modelo, esquematizado na Figura 9, o qual considera o referido filme de óxido como sendo hidratado.

Na condição de estabilidade do filme passivo, os íons metálicos que são produzidos pela dissolução anódica, formam hidróxidos metálicos com estequiometria MOH^+ (Figura 9a). Esses íons são capturados pelas moléculas de água adjacentes e se ligam ao filme, liberando íons de hidrogênio H^+ (Figura 9b). A presença de íons cloreto na solução desloca as moléculas de água (Figura 9c) e formam-se os cloretos metálicos solúveis, que provocam um rompimento do filme local, causando a quebra da passividade e a iniciação do pite (Figura 9d).

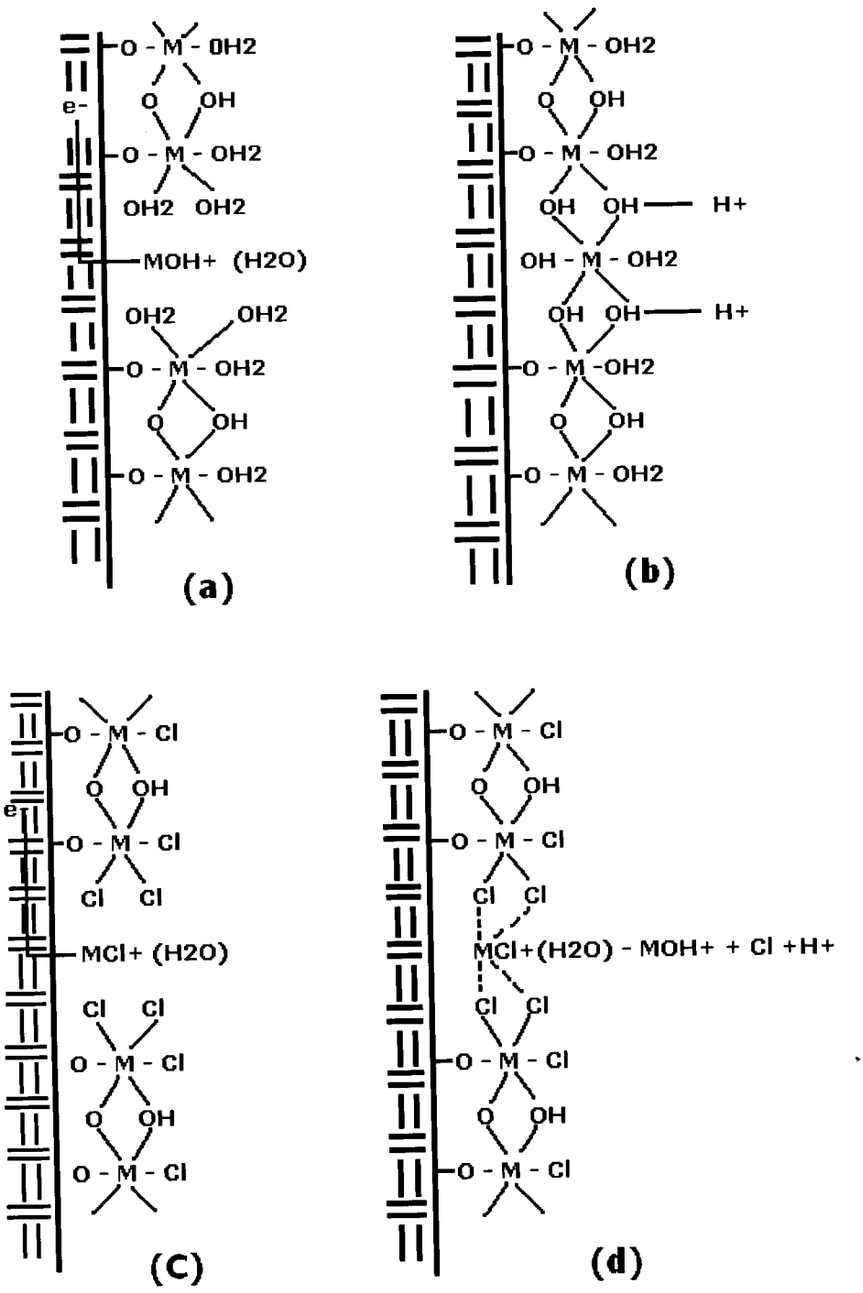


FIGURA 9 - Modelo de defeito para a quebra do filme de óxido, SEDRIKS (1996).

Conforme proposto por esse modelo, os íons cloretos adsorvidos na superfície metálica favorecem a hidratação dos íons metálicos, causando a dissolução e o aumento do pH por meio da formação de ácido clorídrico, de acordo com a reação:

$$MCl + H_2O \rightarrow MOH + HCl \qquad (23)$$

3.8.1 O Efeito do Gás Carbônico (CO_2)

Apesar do gás carbônico não ser considerado um agente corrosivo para os metais, sua presença em meio aquoso promove a ionização e a formação do ácido carbônico, que diminui o pH do meio. A reação química que simboliza esse fenômeno é expressa por:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \qquad (24)$$

A presença de determinados sais na solução, tais como os sais de cálcio, faz com que haja reações com o ácido carbônico e ocorra a formação de bicarbonato de cálcio, com estequiometria [$Ca(HCO_3)_2$], através da reação:

$$[Ca(HCO_3)_2] \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2 \qquad (25)$$

A decomposição deste composto em carbonato de cálcio, que é um sal insolúvel, promove a sua aderência à superfície metálica e ao mesmo tempo atua como uma barreira à difusão dos íons cloreto do meio para o metal. Se o depósito de carbonato de cálcio for contínuo e aderente, a superfície metálica estará protegida do meio corrosivo.

Conforme LANGELIER (1936), a precipitação de carbonato de cálcio depende do teor de cálcio, da alcalinidade e do total de sólidos dissolvidos. Várias equações matemáticas, envolvendo esses fatores, foram desenvolvidas com o

objetivo de calcular o índice de saturação bem como a precipitação do carbonato de cálcio. O índice de Langelier é uma dessas equações e expressa a diferença entre o valor do pH da água natural e o valor do pHs (pH de saturação) com o carbonato de cálcio. Assim,

$$\mathbf{I.S. = pH - pHs.} \qquad (26)$$

Segundo o mesmo autor, o pH de saturação (pHs) relaciona-se com as concentrações de gás carbônico (CO_2), de bicarbonato de cálcio [$Ca(HCO_3)_2$] e de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) conforme a equação empírica:

$$\mathbf{pHs = pCa + pAlk + (pK_2 - pKs),} \qquad (27)$$

onde:

pHs é o valor de saturação do pH,

pCa é o valor do logaritmo negativo da concentração de cálcio em ppm de $CaCO_3$,

pAlk é o logaritmo negativo da alcalinidade,

pK2 é a constante de ionização do íon HCO_3^-,

pKs é o produto de solubilidade do $CaCO_3$.

Um valor positivo para o índice de Langelier indica a possibilidade de precipitação de carbonato de cálcio, e um índice negativo indica que a água está com excesso de CO_2 e desta forma não ocorre precipitação de carbonato de cálcio.

De acordo com UHLIG (1966), para o caso de precipitação de carbonato de cálcio, o valor limite do Índice de Langelier, para o qual ocorre a formação de uma película protetora de $CaCO_3$, é de I.S. = + 0,5. Valores maiores que + 0,5 podem causar depósitos excessivos de $CaCO_3$ e provocar corrosão por frestas, devido às

diferenças entre os potenciais de oxigênio entre o metal abaixo da película de carbonato de cálcio e a solução.

3.8.2 Teoria Eletroquímica da Corrosão

O mecanismo da maioria dos casos de corrosão metálica em meio aquoso pode ser descrito pela teoria eletroquímica, que envolve reações de transferência de cargas na interface metal/solução. A corrosão metálica em meio ácido envolve as seguintes reações parciais e pode ser representada pela Figura 10.

$Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ (reação anódica de dissolução do metal)

$nH^+ + ne^- \rightarrow H_n$ (reação catódica de evolução de hidrogênio)

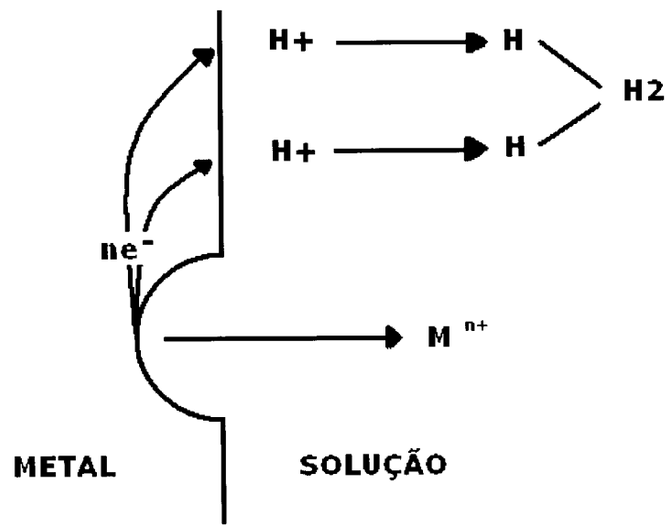


FIGURA 10 - Representação esquemática do processo de corrosão eletroquímica, JONES (1992).

A reação anódica é caracterizada pela dissolução do metal, isto é, a corrosão propriamente dita, com a produção de íons metálicos para a solução e de elétrons que ficam no próprio metal.

Por outro lado, a reação catódica é caracterizada pelo consumo dos elétrons produzidos na reação anódica.

A reação global de transferência de cargas é o resultado da soma das reações: a anódica e a catódica, conforme esquematizado pelas equações seguintes:

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne^- \Rightarrow e_a$$

$$nH^+ + ne^- \rightarrow H_n \Rightarrow e_c$$

$$Me + nH^+ \rightarrow Me^{n+} + H_n \Rightarrow E$$

A espontaneidade da reação global de transferência de carga é verificada pela lei da termodinâmica, que relaciona a variação de energia livre (ΔG) com as variações de entalpia (ΔH), com a variação da entropia (ΔS) e a temperatura do sistema termodinâmico, constituído pelo metal e pela solução aquosa. Essa expressão, que se aplica também a outros sistemas termodinâmicos diferentes e que constitui uma lei universal, é descrita pela expressão:

$$\Delta G = \Delta H - T.\ \Delta S. \qquad (28)$$

Os processos acontecem espontaneamente quando ocorre a diminuição de energia livre, ou seja, a variação dessa variável de estado for negativa. No caso de uma célula eletrolítica, a energia livre é a energia elétrica que é produzida durante o processo de corrosão.

3.8.3 Teoria da Passivação

A passivação é um fenômeno característico dos metais que reduz a taxa de corrosão. Em determinados casos, essa taxa é tão pequena que pode ser considerada desprezível, como no caso dos aços inoxidáveis, de ligas de titânio, de alumínio e outras, onde normalmente o produto de corrosão é um filme de óxido protetor e aderente à superfície metálica.

Das teorias propostas para explicar o fenômeno da passivação, duas delas são mais aceitas: a teoria do filme de óxido e a teoria da adsorção de oxigênio e íons passivantes pela superfície metálica.

Segundo FRANKEL, G.S. (2002), os filmes que se formam devido às altas concentrações de elementos passivantes, tais como cromo e molibdênio, principalmente nos aços inoxidáveis, são camadas extremamente finas de óxidos, formados naturalmente sobre a superfície metálica, que atuam como uma nova fase estável entre o metal e a solução, dificultando a difusão iônica e eletrônica.

A teoria da adsorção baseia-se no desalojamento de moléculas adsorvidas de água, por íons passivantes. Essas moléculas de água são necessárias para a hidratação dos íons metálicos e para a dissolução anódica. Os metais que passivam, de acordo com essa teoria, são metais que contêm lacunas eletrônicas ou elétrons desemparelhados nos orbitais "d" do átomo, tais como: cromo, molibdênio e níquel. Esses elétrons participam na formação de ligações de caráter iônico, extremamente fortes, com o oxigênio do meio, resultando nos óxidos metálicos.

A adsorção do oxigênio do meio é favorecida porque os átomos metálicos são mantidos fortemente ligados no retículo cristalino espacial.

A Figura 11 ilustra esquematicamente a formação e crescimento do filme de óxido em meio aquoso e também em meio atmosférico.

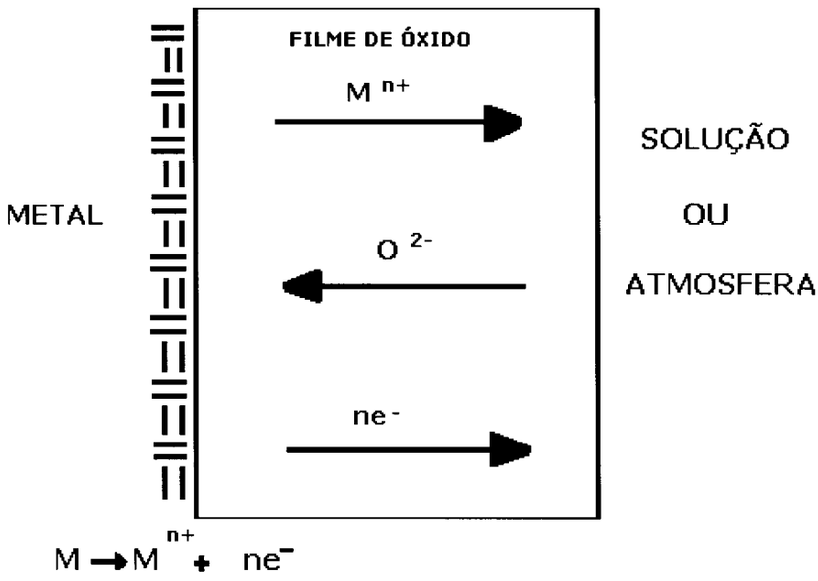


FIGURA 11 - Representação esquemática da formação e do crescimento do filme de óxido, segundo CHAO et al. (1981).

As reações com a solução ou com a atmosfera podem ser representadas por:

$$nH_2O \rightarrow O^{2-} + nH^+ + ne^- \text{ (meio aquoso)}, \qquad (29)$$

$$(n/4)\ O_2 + ne^- \rightarrow (n/2)\ O^{2-} \text{ (atmosfera)}. \qquad (30)$$

A passividade conferida ao metal pelo filme de óxido depende de suas propriedades química, física e mecânica, tais como:

- Filmes com baixa condutividade iônica aceleram a passivação inicial e dificultam a difusão de cátions metálicos para o ambiente e de ânions para o metal, ao passo que os filmes de alta condutividade iônica mantêm os processos anódicos como, por exemplo, a evolução de oxigênio.

- O transporte catiônico, controlado pela quantidade de vazios existentes na rede catiônica, influencia proporcionando maior condutividade à medida que o número de vazios aumenta.
- Trincas mecânicas existentes nos filmes de óxidos expõem o metal ao meio agressivo.

Para que a passividade possa ser conferida ao metal de base, o filme de óxido deve apresentar as seguintes características:

- Baixa condutividade iônica.
- Boa condutividade eletrônica para reduzir a diferença de potencial (ddp) através do filme e possibilitar a adsorção química do oxigênio nas interfaces filme/solução ou filme/atmosfera.
- O filme de óxido deve apresentar baixa solubilidade no eletrólito e uma lenta dissolução.
- Boa estabilidade sobre uma ampla faixa de potencial.
- Excelente resistência mecânica e aderência ao metal.

Segundo SEDRIKS (1996), a Figura 12 mostra uma curva de polarização esquemática para os aços inoxidáveis. Essa curva mostra alguns parâmetros para o entendimento do comportamento a corrosão desses materiais.

À medida que o potencial eletroquímico é aumentado para valores acima do potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente aumenta até atingir um potencial chamado potencial de passivação (E_{pp}). Conseqüentemente, a densidade de corrente aumenta até atingir um valor crítico, normalmente chamado de densidade de corrente de transição ativa-passiva. É justamente nesse intervalo, tanto de potencial quanto de corrente, que ocorre a formação do filme de óxido, proveniente dos produtos de corrosão.

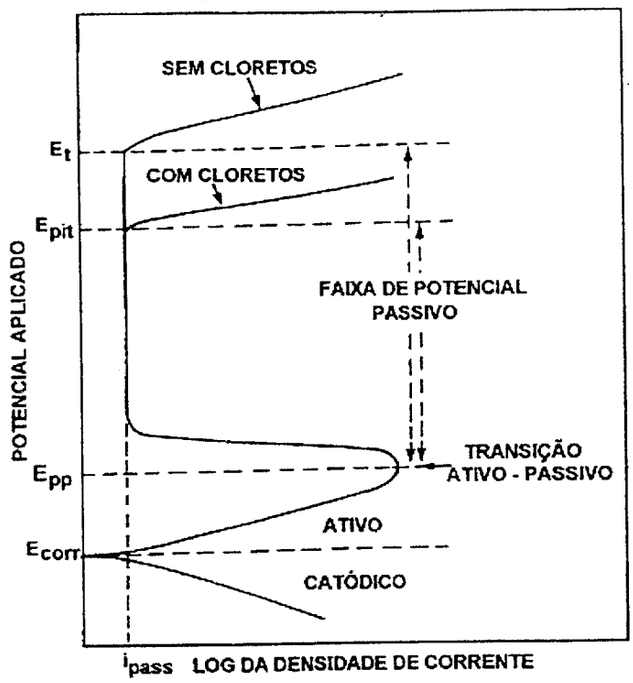


FIGURA 12 - Curva de Polarização esquemática, segundo SEDRIKS (1996).

Para potenciais maiores que o de passivação, a densidade de corrente diminui abruptamente para um valor conhecido como densidade de corrente passiva (i_{pass}), permanecendo nesse valor por uma ampla faixa de potenciais, chamado de potencial passivo, onde o filme de óxido permanece inalterado, fazendo com que a corrosão seja muito lenta.

Aumentando-se ainda mais o potencial eletroquímico, acima da faixa do potencial passivo, a densidade de corrente voltará a crescer acentuadamente. Esse comportamento pode ser explicado por três fenômenos diferentes, conforme descrito a seguir:

1) Ocorrência do desprendimento de oxigênio devido à eletrólise da água, quando o potencial de evolução de oxigênio (E_{O2}) for atingido. A situação física do filme passivo é de baixa resistividade elétrica, e a superfície metálica intacta comporta-se como um eletrodo inerte.

2) Decomposição eletroquímica do filme passivo causando novamente o fenômeno da corrosão, quando o potencial de transpassivação (E_t) for atingido. É o caso que acontece quando aços inoxidáveis em geral, são passivados na presença de ácido sulfúrico e a camada protetora de Cr_2O_3 transforma-se em Cr_2O_7 com a transpassivação.
3) Destruição do filme passivo em pontos discretos, quando o potencial eletroquímico atingir o valor do potencial de pite. Aços inoxidáveis, ligas de alumínio e ligas de cromo são susceptíveis à corrosão por pite em ambientes contendo íons da família dos halogênios.

As presenças de espécies iônicas agressivas, como os íons halogênios formados por elementos pertencentes à coluna 7A da tabela periódica, podem promover um forte efeito sobre a passivação. Metais que passivam em ambientes contendo concentrações dessas espécies de íons, apresentam potenciais de passivação muito reduzidos, fazendo com que o potencial de pite se aproxime do potencial de passivação à medida que a concentração desses íons aumenta, conforme estudado por SEDRIKS, A.J. (1996) e mostrado na Figura 13.

À medida que a concentração de íons cloreto aumenta, o potencial de pite diminui e esse comportamento é devido à diminuição na resistência do filme de óxido promovida pela introdução de defeitos no filme, bem como o aumento da densidade de carga dos íons cloreto.

Outros parâmetros também importantes no entendimento do processo de corrosão por pite são a susceptibilidade ao pite e o potencial de proteção, ou potencial de repassivação. A susceptibilidade está relacionada com a área formada pelo "laço" de histerese sob a curva. Assim, o material torna-se mais susceptível quanto maior for a área do laço sob a curva.

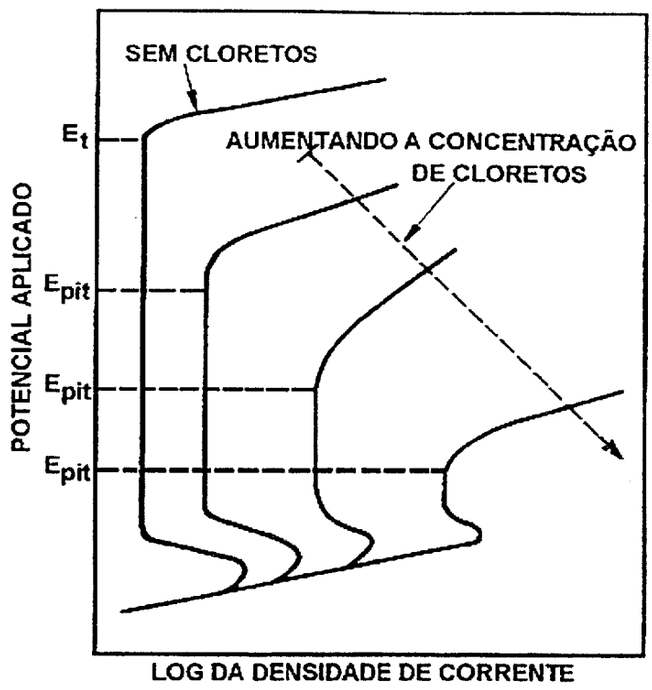


FIGURA 13 - Influência da concentração de íons cloreto no potencial de pite, segundo SEDRIKS, A.J. (1996).

O potencial de proteção indica o potencial abaixo do qual os pites formados sofrem passivação, isto é, os pites tornam-se inativos.

Em potenciais acima do potencial de pite (E_P), ocorre a nucleação e o crescimento dos pites, e em potenciais entre o potencial de pite (E_P) e o potencial de proteção (E_{PROT}) ocorre somente o crescimento dos pites já formados.

Conforme proposto por UHLIG (1977), os pites começam com a interrupção da passividade por meio da nucleação sobre a superfície metálica. Essa interrupção é seguida pela formação de uma célula eletrolítica, onde o anodo é uma minúscula área ativa do metal e o catodo é uma considerável área passiva do mesmo.

Essa célula ativo-passiva possui uma grande diferença de potencial característica – da ordem de 0,5V para os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 – que causa considerável fluxo de corrente com rápida corrosão do pequeno anodo.

A resistência à corrosão do metal passivo adjacente ao anodo e a característica ativa dos produtos de corrosão, no interior do pite, causa a tendência da corrosão penetrar no metal antes de se estender por toda a superfície.

A Figura 14 mostra um diagrama esquemático geral do mecanismo de corrosão localizada por pite.

Os pites são considerados autocatalíticos por natureza, uma vez que os mesmos quando são iniciados, podem continuar a crescer através de um processo auto-sustentável, isto é, o processo de corrosão no interior de um pite produz condições que induzem e são necessárias para a continuação da atividade do pite.

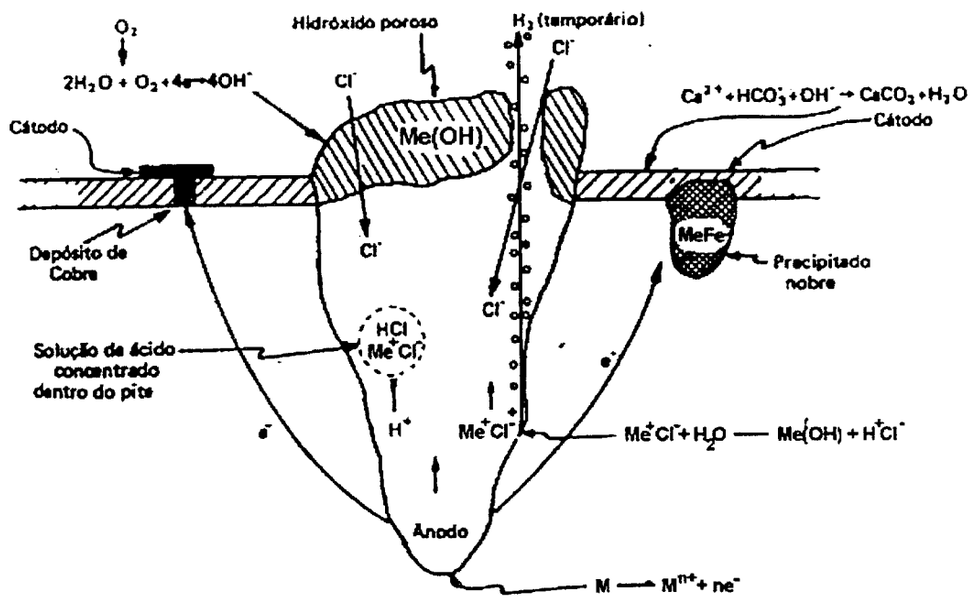


FIGURA 14 - Desenho esquemático mostrando a formação de um pite, conforme proposto por FONTANA (1987).

A propagação dos pites envolve a dissolução do metal, bem como a permanência de um alto grau de acidez no interior dos pites, processo esse obtido através da hidrólise dos íons metálicos dissolvidos. As reações eletroquímicas anódica e catódica, que compreendem a corrosão separam-se durante a formação

do pite e tornam o ambiente local esgotado de reagente catódico, como por exemplo, o oxigênio, que desloca mais a reação catódica para a superfície exposta onde esse reagente é mais abundante.

O ambiente no interior do pite torna-se enriquecido de cátions metálicos e a espécie anódica (cloreto) migra eletronicamente para dentro do pite para manter a neutralidade de carga, por intermédio do equilíbrio das mesmas associado com a concentração de cátions.

A reação de dissolução anódica no interior do pite ($M \rightarrow M^{n+} + ne$) é equilibrada pela reação catódica na superfície adjacente ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$). O cloreto metálico formado (M^+Cl^-) é hidrolizado pela água como hidróxido e ácido livre ($M^+Cl^- + H_2O \rightarrow MOH + H^+Cl^-$). A geração desse ácido diminui o valor do pH no interior do pite, enquanto o pH do volume da solução permanece neutro.

Segundo BATISTA (2002), que estudou a resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A 890/A 890M Grau 6A, em água do mar sintética, nas temperaturas 5°C, 25°C, 50°C e 80°C em soluções contendo 20000ppm, 40000ppm, 80000ppm e 120000ppm de íons cloreto, aeradas e saturadas com CO_2, foi constatado que conforme a concentração de íons cloreto aumentava a susceptibilidade ao pite também aumentava, ao passo que os potenciais de pite e de proteção diminuíram. O mesmo comportamento foi verificado quando se aumentou a temperatura de ensaio e essa variável foi mais significativa do que propriamente a concentração de íons cloreto.

Conforme descrito por BATISTA (2002), as variações, tanto da susceptibilidade ao pite quanto dos potenciais de pite e de proteção, não foram significativas nas temperaturas de 5°C e 25°C, porém, nas temperaturas de 50°C e de 80°C essas mesmas grandezas são fortemente afetadas. Assim, a susceptibilidade ao pite foi da ordem de três vezes maior a 50°C e de cinco vezes maior a 80°C quando comparadas aos valores obtidos a 5°C e 25°C.

Por outro lado, o potencial de pite foi da ordem de 100mV menor a 50°C e 950mV menor a 80°C quando comparados aos potenciais de pite na temperatura de ensaio de 25°C. Isso ocorre porque a solubilidade do oxigênio na água do mar diminui à medida que se aumenta a concentração dos íons cloretos e mais ainda quando se aumenta a temperatura de ensaio. Como o oxigênio é uma espécie fundamental na formação, crescimento e estabilidade do filme passivo, sua diminuição compromete a capacidade protetora e a integridade física do filme.

Outra variável estudada por BATISTA (2002), foi o efeito do potencial de hidrogênio (pH) na susceptibilidade ao pite, bem como nos potenciais de pite e de proteção, e conforme verificado pelo autor, a resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 Grau 6A, diminuiu com a redução do pH da solução.

3.9 INFLUÊNCIA DO NITROGÊNIO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

O nitrogênio tem sido amplamente utilizado nos aços inoxidáveis austeníticos e nos aços inox duplex com o objetivo de estabilizar a fase austenítica e proporcionar maior resistência à corrosão. Entretanto, o nitrogênio pode formar precipitados prejudiciais (CrN e Cr_2N) na fase ferrítica desses aços, quando não respeitado o limite de solubilidade e, dessa forma, pode reduzir a resistência à corrosão do material, conforme GARFIAS-MESIAS & SYKES (1998).

O nitrogênio altera o pH local no interior do pite através da formação de íons amônia. Devido à baixa reatividade desse elemento com prótons durante a dissolução anódica, os átomos de nitrogênio residuais enriquecem a superfície, a qual inibe a dissolução anódica.

A presença de nitrogênio na forma atômica na composição química do aço inox duplex provoca a formação de amônia, que pode combinar-se com oxidantes ativos formando compostos menos ativos, inibindo dessa maneira o crescimento do pite.

De acordo com os mesmos autores, deve haver uma sinergia entre os elementos molibdênio e nitrogênio de tal forma que promovam uma melhoria na resistência à corrosão localizada. A explicação baseia-se na segregação do nitrogênio na superfície do aço, auxiliando a repassivação do pite e interrompendo o processo autocatalítico do mesmo. Entretanto, em soluções ácidas, o ferro puro nitretado normalmente dissolve-se mais rápido do que o ferro puro sem sofrer o processo de nitretação. Nas ligas contendo cromo e molibdênio, cujos nitretos são mais estáveis, uma camada superficial mais resistente pode desenvolver-se na região do pite e evitar sua nucleação.

3.10 EFEITO DO COBRE NA PASSIVIDADE E NO COMPORTAMENTO À CORROSÃO

Conforme BANAS & MAZURKIEWICZ (2000), a presença do cobre nos aços inoxidáveis ligados ao níquel e cromo facilita as suas passivações. Embora o efeito desse elemento e de outros metais nobres na transição ativa/passiva seja bem conhecido, a influência do cobre na estabilidade do filme passivo ainda não é suficientemente entendida.

O cobre é um dos elementos que aumenta a energia de falha de empilhamento da fase austenítica e essa grandeza determina a susceptibilidade da austenita à fratura intercristalina durante a corrosão sob tensão.

Segundo esses autores, a presença de altas concentrações de cobre em aços inoxidáveis austeníticos fundidos do tipo 22Cr23NiMo3Cu, promove a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ nos espaços interdendríticos. A precipitação de carbonetos reduz os teores de cromo e molibdênio nas interfaces carboneto/austenita e prejudica as propriedades de proteção que o filme passivo possui. Esse efeito indireto do cobre aparece de forma muito expressiva nos materiais fundidos no estado bruto de fundição, bem como no material envelhecido. O tratamento térmico de solubilização seguido por resfriamento em água diminui esse efeito, porém não o elimina.

A solubilidade do cobre na ferrita é da ordem de 0,2% em peso. Dependendo do teor de cobre e do tratamento térmico, a precipitação da fase ε ocorre freqüentemente nos aços inox ferríticos e ferríticos-austeníticos. Os pequenos precipitados da fase ε, menores que 300Å, contêm até 96% em peso de cobre.

O cobre pertence ao conjunto de elementos que impedem a difusão do carbono; dessa forma, altas concentrações desse elemento facilitam a segregação de carbono para determinadas regiões. Nas zonas de baixas intensidades de carbonetos as concentrações de cobre aumentam e os teores de cromo diminuem.

O aumento da concentração de cobre nos aços inoxidáveis com estrutura bruta de fundição, diminui a densidade de corrente na região do pico da curva E x I e estimula a transição ativa/passiva nesses materiais. Esse efeito está interligado com a presença de precipitados catódicos da fase ε dispersos na matriz ferrítica, estimulando a polarização anódica da ferrita e melhorando o processo de passivação.

BANAS & MAZURKIEWICZ (2000), estudaram três aços inoxidáveis ferríticos com praticamente as mesmas composições químicas, porém, contendo três teores diferentes de cobre: zero, 0,7% e 1,6%. O aço que continha precipitados

da fase ε, mostrou uma maior densidade de corrente na região passiva e um maior potencial negativo de repassivação, quando comparado aos aços inoxidáveis, que no estado bruto de fundição não apresentaram os precipitados.

A presença da fase ε muda o tamanho e a distribuição dos pites nas superfícies dos materiais, de tal forma que nos aços onde não existiam tais precipitados os pites apresentaram-se grandes e localizados nos contornos de grãos, enquanto que no aço contendo precipitados dessa fase os pites configuraram-se menores e dispersos intragranularmente.

Segundo os mesmos autores, após o tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água do aço que apresentou precipitados da fase ε, a densidade de corrente na região passiva diminui devido à dissolução dos precipitados ricos em cobre.

O envelhecimento a 600°C promove uma alta concentração de partículas da fase ε dispersas na microestrutura, além de um aumento significativo na dureza do material e um aumento da susceptibilidade à corrosão por pite.

Os aços inoxidáveis duplex do tipo 26%Cr, 6%Ni, 3%Mo, com teores de cobre de 1,3% e 3,3%, sem adição de nitrogênio, também estudados por BANAS & MAZURKIEWICZ (2000), tanto para a condição bruta de fundição quanto para a condição solubilizada não apresentaram precipitados da fase ε, apesar da concentração de cobre exceder o limite de solubilidade desse elemento na fase ferrítica. Isso pode estar ligado à alta solubilidade do cobre na austenita e ao fato do níquel impedir a precipitação dessa fase. Porém, tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas entre 500°C e 600°C promovem a precipitação de partículas coerentes da fase ε na ferrita. O mecanismo de precipitação baseia-se no gradiente de cobre existente entre as duas fases da microestrutura duplex. Assim, durante o tratamento de envelhecimento, o calor fornecido atua como energia de

ativação para a difusão do cobre da austenita, onde a sua solubilidade é maior, para a ferrita, onde a solubilidade é menor.

O cobre, dissolvido em solução sólida na austenita ou na ferrita, não influencia a estabilidade do filme passivo formado nos aços inoxidáveis duplex. Elevadas concentrações de cobre na ferrita conduzem a precipitações da fase ε na fase α dos aços inox duplex. As pequenas partículas da fase ε dispersas na matriz ferrítica, aumentam sua dureza e diminuem a resistência à corrosão da ferrita. Essas partículas constituem os pontos fracos da superfície que fica susceptível ao ataque local.

De acordo com estudos publicados por GARFIAS-MESSIAS & SYKES (1998), o cobre pode aumentar a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis duplex em soluções ácidas contendo íons cloreto. O mecanismo pelo qual o cobre influencia essa propriedade deve-se a um acúmulo desse elemento na superfície, o qual reage com o íon cloreto para formar um filme de sal insolúvel e ao mesmo tempo protetor.

Ainda hoje, a influência do cobre na resistência à corrosão de ligas inoxidáveis ferrosas, é motivo de controvérsias, uma vez que adições desse elemento nos aços inox mais comuns, não produziram efeito em soluções aquosas altamente oxidantes contendo íons cloreto, tal como $FeCl_3$ 10%. No entanto, apesar da presença de cobre nos aços inox austeníticos e nos ferríticos fazer com que houvesse uma redução na corrente de pico, a estabilidade do filme passivo foi prejudicada fortemente, quando testados na presença de H_2SO_4, NaCl e na mistura de ambos.

Conforme relatado pelos autores, o cobre acelera a dissolução de aços austeníticos, deslocando o potencial de pite (E_P) para a direção catódica e o potencial de passivação para a direção anódica.

O cobre aumenta a resistência às trincas oriundas da corrosão sob tensão, aumenta a resistência à corrosão intergranular e por fresta para uma grande variedade de aços inoxidáveis.

BERNHARDSSON (1991), descobriu que adições de cobre da ordem de 1,8% em peso a um aço do tipo UNS S32550 (25%Cr, 5%Ni), aumentou a faixa de aplicabilidade desse material para concentrações intermediárias de H_2SO_4 em temperaturas até 45°C. Entretanto, ele relatou o efeito do cobre como marginalmente positivo ou negativo, dependendo da concentração na liga.

COMBRADE & AUDOUARD (1991), relataram que o cobre é benéfico como elemento de liga nos aços inox duplex, por causa da sinergia entre cobre e molibdênio na ferrita, e entre cobre e nitrogênio na austenita.

GARFIAS-MESSIAS & SYKES (1998), mostraram que para dois aços inox duplex do tipo 26%Cr, 6%Ni, 3%Mo, 0,2%N, sendo que um deles continha 1,6%Cu e o outro 0,5%Cu, as temperaturas críticas de formação de pite não apresentaram diferenças significativas, sendo 62,3°C para a liga de maior concentração de cobre e 61.9°C para a de menor teor desse elemento. O método usado pelos autores foi a amperimetria de resistência nula (ZRA), com um eletrodo de calomelano saturado numa solução aquosa contendo 10% de $FeCl_3$, preparada de acordo com a norma ASTM G 48 (1992), utilizando-se como critério para a determinação da CTP (Critical Pitting Temperature) sendo a temperatura na qual a corrente medida aumentou para o valor de 5μA. Segundo os mesmos autores, o ensaio de polarização anódica em solução 1M de HCl a 65°C, para os aços anteriormente mencionados mostrou que o pico ativo ocorreu para potenciais na faixa de –330mV e –250mV e a densidade de corrente de pico foi de aproximadamente 3.300μA/cm^2 para o aço de baixo teor de cobre e menor que 2.500μA/cm^2 para o aço de alto teor de cobre. Também, o potencial de pite para o aço contendo maior teor de cobre foi da ordem de 230mV e para o aço com menor teor de cobre foi de 110mV.

Repetindo-se o ensaio a uma temperatura de 70°C, a altura do pico ativo também decresceu com o aumento no teor de cobre, com valores da ordem de 3.300μA/cm^2 para o aço com menor teor de cobre e de 2900μA/cm^2 para o de maior teor desse elemento.

Para o caso do potencial de pite (E_P) o comportamento foi exatamente o inverso, pois à medida que se aumentou a concentração de cobre no aço o potencial de pite também aumentou, apresentando valores de aproximadamente 110mV para o material com menor concentração do elemento e aproximadamente 290mV para o aço com maior concentração.

Conforme relatado por GARFIAS-MESSIAS & SYKES (1998), quando utilizada uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a 3,5% a 65°C não ocorreu pico ativo nas curvas E x I e a corrente passiva foi menor que 3,0 μA/cm^2 para ambos materiais (com baixo e alto teores de cobre). A Tabela 6 representa de forma sintética os valores das propriedades acima citadas para os aços inox duplex com teores diferentes de cobre, conforme GARFIAS-MESSIAS & SYKES (1998).

TABELA 6 - Propriedades de corrosão dos aços inoxidáveis duplex do tipo 26%Cr, 6%Ni, 3%Mo, 0,2%N, com teores diferentes de cobre GARFIAS-MESSIAS (1998).

SOLUÇÃO	CONCENTR. DE COBRE (%)	TEMP. ENSAIO(°C)	DENSIDADE CORRENTE PICO (μA/cm^2)	DENSIDADE CORRENTE PASSIVA (μA/cm^2)	E_P (mV)
1M HCl	0,5	65	≅ 3.300	20 - 30	110
		70	≅ 3.300	20 - 30	110
	1,6	65	< 2.500	20 - 30	230
		70	≅ 2.900	20 - 30	290

3,5% NaCl	0,5	65	NÃO HOUVE PICO	3,0	150
		70	NÃO HOUVE PICO	5,0	180
	1,6	65	NÃO HOUVE PICO	3,0	220
		70	NÃO HOUVE PICO	3,0	180

Os potenciais de pite foram de aproximadamente 220mV e 150mV para os aços contendo alto e baixos teores de cobre, respectivamente. Quando a temperatura da solução foi alterada para 70°C os potenciais de pite foram de aproximadamente 180mV para ambos os materiais e a corrente passiva foi de aproximadamente 5,0 $\mu A/cm^2$ para o aço com menor teor de cobre e de aproximadamente 3,0 $\mu A/cm^2$ para o aço com maior teor de cobre.

Conforme publicado pelos autores, a adição de cobre no aço inox duplex contendo 25%Cr, resultou num aumento no potencial de pite para soluções 1M de HCl e 3,5% de NaCl, em ensaios potenciodinâmicos realizados acima da temperatura crítica de formação de pite.

Contrariamente, medidas da temperatura crítica de formação de pite em solução ácida contendo $FeCl_3$, não indicaram influência benéfica do cobre como elemento de liga no aço inoxidável duplex contendo 25%Cr.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para ter-se uma visão geral de toda parte experimental desenvolvida durante a elaboração desse trabalho, foi criado um fluxograma envolvendo as etapas principais desde a concepção até os ensaios finais, usados para a caracterização microestrutural, mecânica, bem como o comportamento à corrosão em água do mar sintética.

A Figura 15 ilustra de forma resumida a seqüência de procedimentos adotada, sendo que os ensaios foram realizados em vários locais diferentes a saber: no laboratório da SULZER BRASIL S/A – DIVISÃO FUNDINOX, no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), nos Laboratórios de Corrosão e Microscopia Eletrônica de Transmissão do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA – UFSCar) e no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física de São Carlos (IFSC – USP).

A obtenção de corpos de prova isentos de defeitos de fundição, tais como: rechupes (vazios), bolhas de gás, inclusões de escória e/ou areia, dobras frias e outros, é de fundamental importância para a credibilidade nos resultados dos ensaios realizados.

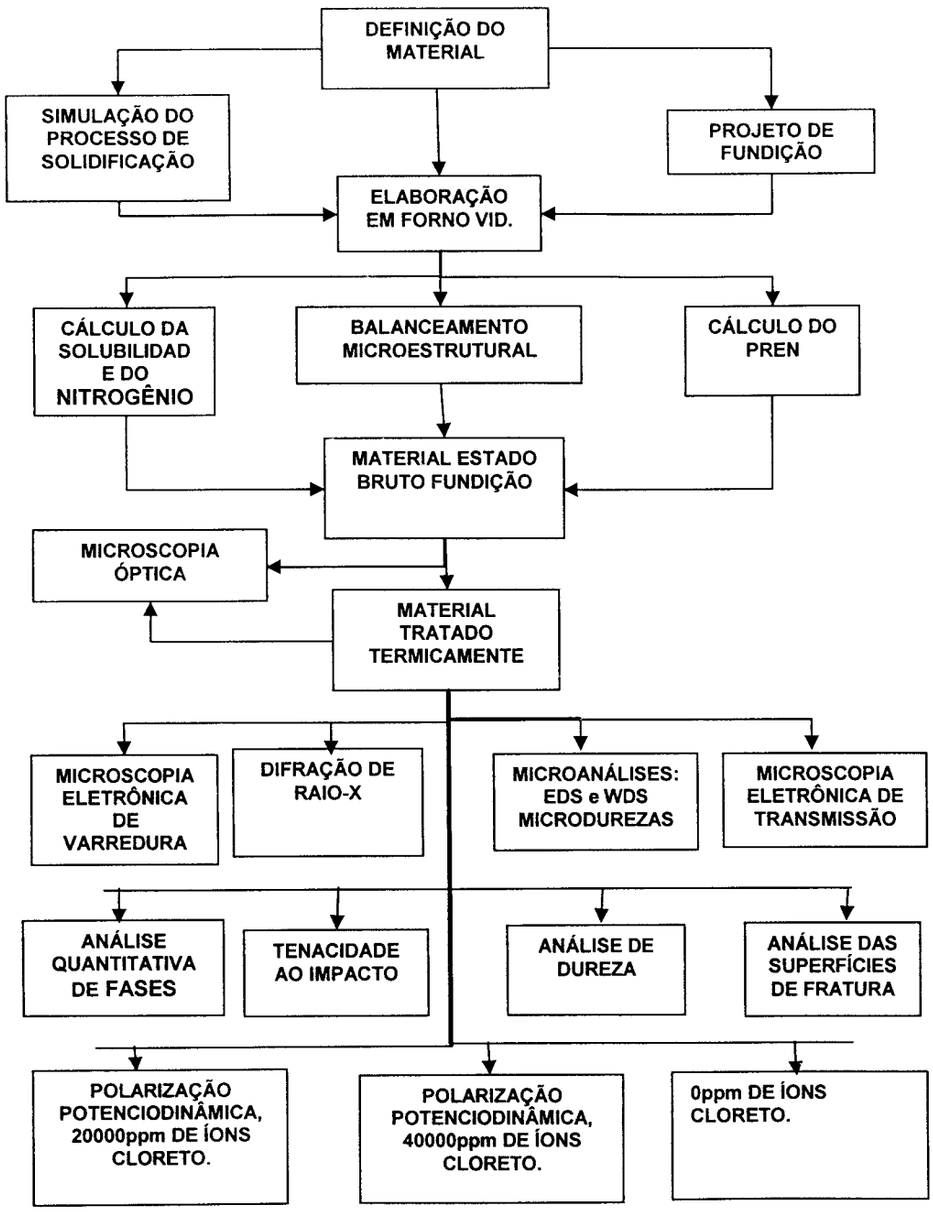


FIGURA 15 - Representação esquemática do procedimento experimental.

Os corpos de prova foram confeccionados na forma cilíndrica, medindo 25,4mm de diâmetro e 300mm de comprimento. O projeto de fundição foi executado usando-se o software Autocad 2000 e em seguida foi criada uma vista em três dimensões (3D) por meio do software de nome Mechanical Desktop, conforme mostrado na Figura 16.

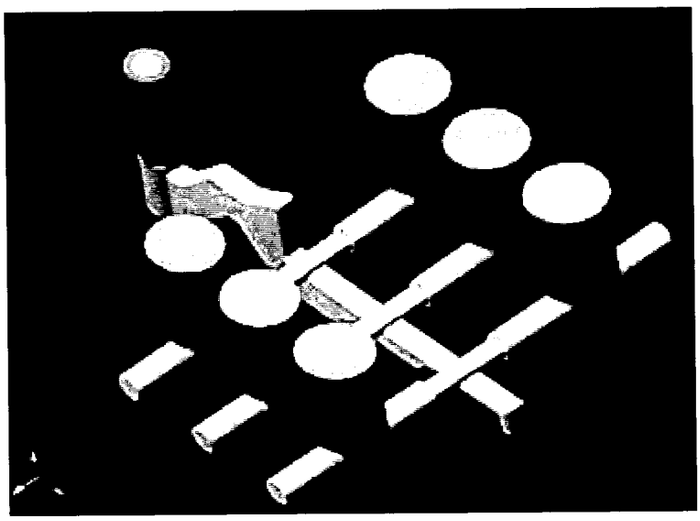


FIGURA 16 - Vista em três dimensões do sistema de alimentação dos corpos de prova.

O modelo foi construído com um canal de descida, um único canal de distribuição e vários canais de ataque. A placa foi desenhada com seis (06) modelos numa única "árvore", de tal forma que cada molde fosse responsável por gerar seis corpos de prova.

O molde foi confeccionado com areia de granulometria entre 45 e 50 meshes, aglomerada com resina orgânica do tipo fenólica-uretânica.

Na Figura 16, os cilindros de coloração azulada são os corpos de prova, propriamente ditos e os cilindros verdes são as luvas exotérmicas, que consistem em reservatórios de metal líquido destinados a suprirem as peças (corpos de prova) quando de suas contrações volumétricas (perto de 8%), durante a mudança de estado no processo de solidificação.

Após dimensionamento do sistema de alimentação esse projeto foi testado num simulador de solidificação, que consistiu de um software denominado Solstar, desenvolvido pela empresa inglesa de nome Fosseco, o qual se baseia na transferência de calor por meio de elementos finitos.

O objetivo do uso do processo de simulação é analisar a eficácia do projeto de fundição, isto é, antes do vazamento dos corpos de prova é possível saber se ocorrerão defeitos de fundição tais como rechupes, "center lines", etc.

A Figura 17 mostra uma vista de "raio X" de todos os corpos de prova pertencentes a uma mesma árvore.

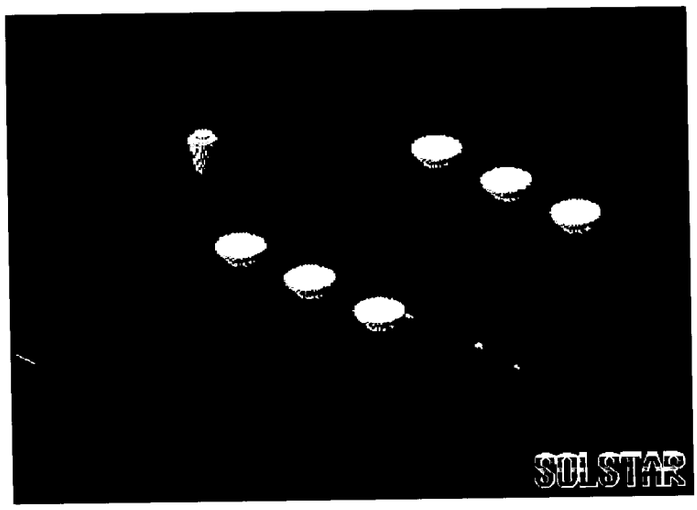


FIGURA 17 - Ilustração da simulação do processo de solidificação no software SOLSTAR.

Os defeitos de fundição são representados como áreas brancas na figura, e observa-se que todos os corpos de prova estão livres de tais defeitos, que aparecerem somente nos entroncamentos entre o canal de distribuição e os canais de ataques, os quais não fazem parte dos corpos de prova.

As regiões brancas no topo das luvas exotérmicas representam as quantidades de metal líquido fornecidas para suprirem as contrações volumétricas dos corpos de prova.

O material foi preparado num forno de indução a vácuo, Vacuum Induction Degassing (VID), com capacidade para 1200Kg de metal por corrida, potência máxima de 400KW e freqüência de rede (60Hz).

Foram preparados em torno de 600Kg de material para ensaio em uma única corrida de forno, e logo após o vazamento e a solidificação nos respectivos moldes de areia, os mesmos foram desmoldados a quente, com a finalidade de minimizar a precipitação de fase sigma.

As análises químicas da corrida foram realizadas o laboratório metalúrgico da SULZER BRASIL S/A DIVISÃO FUNDINOX, por intermédio de um espectrômetro de emissão óptica de marca BAIRD, modelo DV2, com vinte e três (23) diferentes canais para análises com amostragem sólida.

Os tratamentos térmicos foram executados no laboratório de metalurgia da SULZER BRASIL S/A DIVISÃO FUNDINOX num forno elétrico de marca BRASIMET, do tipo câmara, modelo K –150, com capacidade volumétrica de 6,7 litros e temperatura máxima de 1300°C. As amostras foram carregadas com o forno a uma temperatura de 600°C e aquecidas até os patamares de solubilização de acordo com a Figura 18.

Após tratamento térmico de solubilização, os corpos de prova foram submetidos a vários tratamentos isotérmicos por duas horas, com temperaturas variando desde 520°C até 1180°C seguidos por resfriamentos em água, conforme mostra a Figura 19. O objetivo desses tratamentos térmicos foi verificar a influência de cada temperatura na microestrutura e nas propriedades mecânicas de dureza e tenacidade ao impacto.

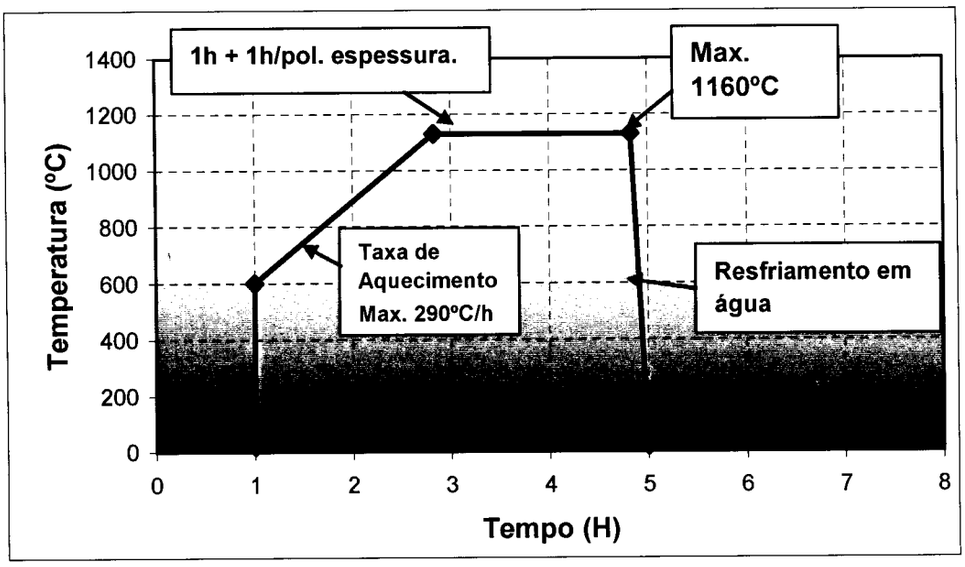


FIGURA 18 - Ciclo de tratamento térmico de solubilização.

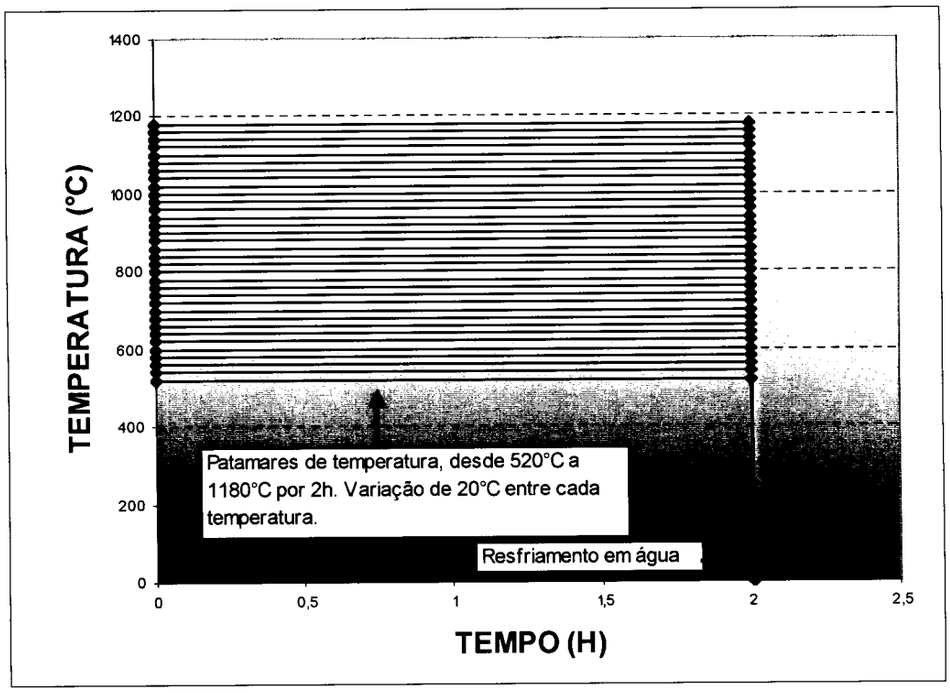


FIGURA 19 - Gráficos dos tratamentos isotérmicos das amostras.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA METALOGRAFIA

Após os tratamentos térmicos, iniciou-se a preparação das amostras para análise metalográfica, sendo lixadas numa seqüência de lixas com granulometrias: 180, 220, 320, 400 e 600 meshes e polidas com pasta diamantada de granulometrias entre: 4 – 8 μm; 2 – 4 μm, 1 – 2μm e 0 – 1μm.

Após as amostras serem polidas realizou-se o ataque químico. O reagente mais indicado para os aços inoxidáveis super duplex é a solução denominada BERAHA – II. Este ataque revelou uma matriz ferrítica em azul e austenita em amarelo; para amostras com grande quantidade de precipitados o ataque algumas vezes não foi muito eficaz, e foi utilizada uma solução alternativa chamada reagente de MURAKAMI. Esse reagente revelou uma matriz ferrítica em azul ou bege, austenita branca e fase sigma escura (preta).

Também foram feitas metalografias das amostras no estado bruto de fusão, que revelou uma matriz ferrítica em azul, austenita em bege e algumas zonas com precipitados de fase sigma em branco, utilizando-se o reagente BEHARA II.

4.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

a) BERAHA – II.

Primeiramente foi preparada a solução estoque, constituída de uma mistura de 1000ml de água com 200ml de ácido clorídrico. Esta solução pode ser armazenada por um bom tempo, já o metabissulfito de potássio deve ser adicionado somente no momento do ataque, pois seu período de atuação na

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

solução é bastante curto; para cada 100ml de solução estoque foi adicionado de 0,5 –1,0g de metabissulfito de potássio.

A solução química foi depositada num Becker, no qual foram mergulhadas sob agitação as amostras devidamente polidas.

As amostras foram polidas pouco antes do ataque para que não ocorresse oxidação das superfícies preparadas.

O tempo necessário para o ataque depende da temperatura e do tempo de exposição da amostra na solução. Para uma coloração azul da ferrita a temperatura da solução deve estar em torno de 25^{o}C e o tempo de ataque deve ser maior que 5 segundos, para uma coloração marrom da ferrita a temperatura deve ser a mesma, mas o tempo de ataque situa-se entre 3 e 5 segundos.

Após ataque as amostras foram lavadas em água para interromper a reação. Finalmente, foram lavadas em álcool etílico e secadas com ar quente.

b) REAGENTE DE MURAKAMI.

Componentes: água (H_2O), ferrocianeto de potássio [$K_3Fe(CN_6)$] e hidróxido de sódio (KOH).

A preparação desta solução foi na proporção de 2:1:1, ou seja, foram utilizados: 30g de água, 15g de ferrocianeto de potássio e 15g de hidróxido de potássio.

4.3 REALIZAÇÃO DO ATAQUE QUÍMICO

Por medida de segurança, este ataque também foi realizado em "capela", a solução foi depositada num "vidro de relógio" e as faces polidas das amostras foram

colocadas em contato com a solução. O tempo necessário para este ataque foi em média vinte segundos por amostra e após isto, todas foram lavadas com álcool etílico e secadas em ar quente.

4.4 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS DAS AMOSTRAS

Para as análises microestruturais foi utilizado um microscópio óptico da marca Unimet modelo Union 7247. Esse microscópio estava equipado com lentes oculares com aumento de 10 vezes e quatro lentes objetivas planares Nikon, nos respectivos aumentos: 5, 10, 20 e 40 vezes, pertencente à SULZER BRASIL S/A DIVISÃO FUNDINOX.

O registro das microestruturas foi feito por meio de fotos em filmes de 35mm, que foram obtidas com a utilização de uma câmera fotográfica Nikon, e de um fotômetro da marca Unimet modelo Union Exposure Meter EM – 2, acoplados ao microscópio.

Para verificar a porcentagem de cada fase na microestrutura foi realizado o método de contagem por meio de rede de pontos.

No método adotado utilizou-se uma rede contendo 100 pontos e um aumento de 200x segundo a norma ASTM E-564 (1988).

Em temperaturas de tratamentos térmicos inferiores a 1000°C a microestrutura mostrou-se muito refinada, e como a norma determina contagem de pontos com aumento de 200x, algumas áreas onde a ferrita e a fase sigma coexistiam em equilíbrio só observou-se uma única fase. Devido a essa imprecisão, foi determinado que cada ponto que se encontrava nessas áreas seria considerado

como 0,5%, já que este mesmo método leva em consideração este tipo de contagem quando o ponto encontra-se na interface de duas fases.

Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Stereoscan 440 – LEO, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e as imagens por elétrons secundários, foram tomadas de forma digital. Esse equipamento dispunha de um detector EDS (Energy Dispersive Spectrometer) do tipo 3PC Microspec.

4.5 ENSAIO DE DUREZA (HB)

O ensaio de dureza teve como objetivo a verificação da influência das quantidades de fases nas propriedades mecânicas do material. Para a realização do ensaio foi utilizada uma Máquina Universal de Ensaios, de marca Tinius Olsen, modelo Super L com capacidade para 300.000 Newtons e uma esfera de 10 mm de diâmetro com uma carga de 3000 Kgf, pertencente à SULZER BRASIL S/A DIVISÃO FUNDINOX. Os diâmetros das impressões de durezas foram medidos com o auxílio de uma luneta com um escalonamento de 0,05 mm, o que fornece uma precisão de ± 5 HB e a conversão do diâmetro da impressão de milímetros para HB, foi feita segundo a Tabela 6 da norma ASTM 370/A370M (Brinell Hardness Numbers).

4.6 ENSAIO DE IMPACTO

A tenacidade ao impacto é definida como sendo a habilidade de um material em absorver energia até a fratura. Essa propriedade decorre da combinação das propriedades de resistência e ductilidade e é determinada pelo trabalho absorvido durante a propagação de uma trinca através de um corpo de prova padronizado.

O teste mais conhecido e mais prático para se determinar a tenacidade do material, isto é, a quantidade de energia absorvida que o material suporta, é o ensaio de impacto Charpy.

O ensaio de impacto Charpy com entalhe V, é um teste dinâmico, no qual um corpo de prova entalhado é golpeado e quebrado por uma pancada simples em uma máquina especialmente projetada para o ensaio, conforme norma ASTM A370.

Os valores medidos no ensaio podem ser: a energia absorvida, a porcentagem da fratura com escorregamento cisalhante, a expansão lateral oposta ao entalhe ou a combinação disso tudo.

A temperatura tem um efeito muito acentuado na resistência dos metais ao choque mecânico. A energia absorvida por um corpo de prova varia sensivelmente com a temperatura de ensaio, sendo que, para baixas temperaturas alguns metais mudam do comportamento dúctil para o comportamento frágil.

Os ensaios de impacto (teste Charpy) com entalhe em "V" foram realizados no laboratório da SULZER BRASIL S/A DIVISÃO FUNDINOX, utilizando-se uma máquina marca OTTO WOLPERT - WERKE – GMBH, tipo PW 30K, número 442, capacidade máxima de 294J.

A temperatura criogênica de -46°C foi obtida por meio de uma mistura de nitrogênio líquido e álcool etílico desidratado (98%), numa cuba hermética, onde os corpos de prova foram mantidos por aproximadamente 20 minutos, com monitoração da temperatura por meio de termopares. Os corpos de prova foram

retirados um a um e colocados no porta-amostra da máquina, sendo o tempo médio para essa operação de quatro segundos (4s).

4.7 DIFRAÇÕES DE RAIOS X

As análises por difração de raios X foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP), utilizando-se um equipamento de marca RIGAKU ROTAFLEX, modelo RU200B câmara multipurpuser.

A radiação utilizada foi a do cobre (CuKα1) com comprimento de onda de 1,5406Å, com uma fonte de 50KV, 100mA e uma velocidade de varredura de 1°/min.

Os dados foram obtidos através de uma tabela contendo a intensidade da reflexão e os seus respectivos ângulos 2θ, medidos pelo goniômetro.

Os difratogramas foram construídos utilizando-se um software chamado "Oringing", versão 7.5, pertencente à SULZER BRASIL S/A DIVISÃO FUNDINOX, e os resultados foram apresentados na forma gráfica com as intensidades no eixo das ordenadas e os ângulos de difração no eixo das absissas.

4.8 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

4.8.1 Ensaio de Determinação do Potencial de Pite

Foram analisadas, quanto ao potencial de pite, amostras solubilizadas em duas diferentes temperaturas (1130°C e 1160°C), além de amostras solubilizadas a 1130°C e aliviadas por 2h a 520°C. Utilizou-se uma solução de água do mar sintética com diferentes teores de íons cloretos (20000, 40000 e 80000ppm de Cl^-) e três diferentes temperaturas de ensaio: 5°C, 25°C e 60°C. A razão dessas escolhas reside no fato de que em águas profundas (próximo de 3000m) as temperaturas atingem 5°C e a temperatura de 60°C foi escolhida para simular o bombeamento de água produzida, que é a água injetada no poço de petróleo para aumentar a pressão do mesmo e arrastar para a plataforma o óleo que estava no sub-solo marinho. Pelo fato do petróleo encontrar-se em temperaturas entre 140°C e 160°C, a água que foi arrastada juntamente com ele e que após a separação é re-injetada no poço, atinge valores próximos a 60°C.

Com relação às diferentes concentrações de íons cloreto, a justificativa da escolhas foi tentar simular as diferentes profundidades onde são encontrados os lençóis petrolíferos, uma vez que a salinidade depende da profundidade onde se encontra o poço de petróleo.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em ambientes aerados e saturados em CO_2 após 45 minutos de borbulhamento de gás na solução contendo íons cloreto (Cl^-), com o objetivo de simular as condições operacionais dos equipamentos rotativos utilizados nas plataformas. Assim, a solução aerada simula as aplicações a bordo das plataformas e a solução saturada, simula as aplicações de componentes submersos em grandes profundezas (acima de 500m), onde a presença de CO_2 é muito freqüente.

A Figura 20 ilustra uma representação esquemética de uma curva de polarização anódica, mostrando os critérios usados para a determinação das grandezas obtidas nesse ensaio.

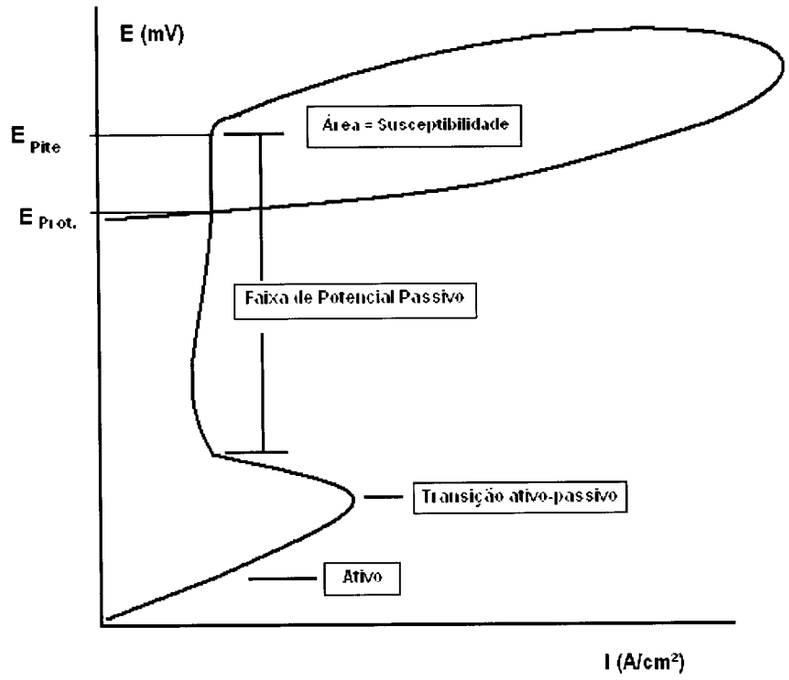


FIGURA 20: Representação esquemática de uma curva de polarização anódica.

O potencial de pite foi obtido junto ao ponto da curva onde a densidade de corrente elétrica começa a aumentar abruptamente, significando que o filme passivo apresentou rupturas localizadas e que a solução atacou quimicamente o material, aumentando a concentração de íons metálicos em solução e por conseguinte, a corrente elétrica através do eletrólito assim formado, SEDRIKS (1996).

O potencial de proteção foi tomado no ponto onde a parte posterior do "laço" intercepta a região de potenciais de passivação, significando quimicamente que os pites tornaram-se inativos, ou repassivados, segundo SEDRIKS (1996).

Com relação à susceptibilidade à corrosão, que ainda não existe um concenso sobre o tema, considerou-se como sendo a área do "laço" da curva de polarização. Seu signific ado, como o próprio nome diz, sugere quão susceptível a corrosão or pite o material apresentou-se, em diferentes concentrações de íons cloreto e em difrentes temperaturas.

As amostras foram embutidas em resina acrílica com quantidade reduzida de catalisador, visando diminuir a retração de cura, bem como eliminar problemas de frestas na interface metal/resina.

Utilizou-se uma interface eletroquímica Solartron 1287, Figura 21, para a realização das curvas de polarização anódicas objetivando-se medir o potencial de pite.

A taxa de varredura adotada foi de 1mV/s, para obter-se boa resolução nas curvas de polarização, segundo ALONSO, N. (1992) e o tempo de imersão em circuito aberto foi de 1h, antes de iniciar a varredura. Todas as varreduras foram iniciadas a partir do potencial de corrosão estabelecido durante a primeira hora inicial de imersão e foram finalizadas quando atingiram $1x10^{-2}A/cm^2$ de corrente.

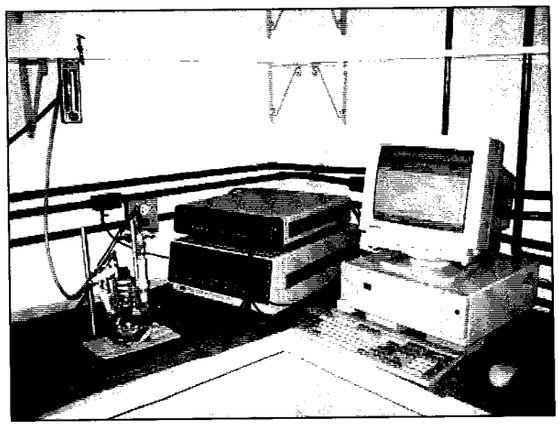


FIGURA 21 - Equipamento Solartron 1287.

Foi realizada polarização cíclica com o intuito de determinar a susceptibilidade ao pite e cada curva apresentada representa uma média de oito ensaios executados visando obter-se uma boa reprodutibilidade. A cela eletroquímica consistiu de um contra eletrodo de platina e um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como referência, conforme ilustrado na Figura 22.

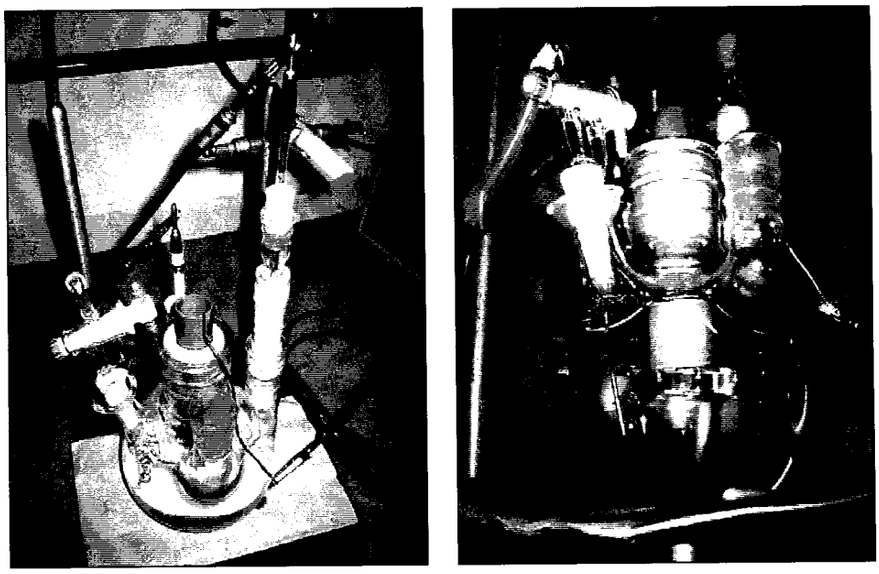


FIGURA 22 - Cela eletroquímica utilizada.

A Figura 23 indica que somente após 45 minutos de climatização com borbulhamento de CO_2 o pH do meio atinge o equilíbrio, isto é, em torno de 5,2 e 5,3. Isso ocorre devido a ionização do dióxido de carbono na presença de água e a conseqüente formação de ácido carbônico (H_2CO_3), que é considerado um ácido fraco e por isso a diminuição do pH foi relativamente lenta (ASM, 1987).

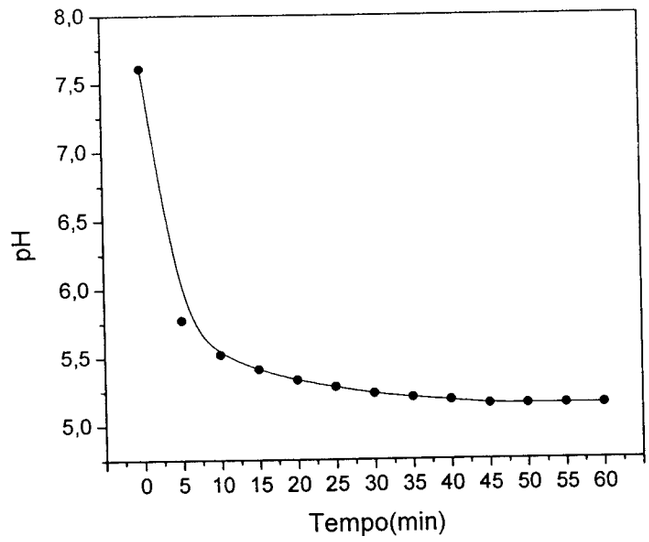


FIGURA 23 - pH em função do tempo de borbulhamento do CO_2, realizado em meio marinho sintético contendo íons cloretos, em temperatura ambiente, cuja saturação da solução foi conseguida após aproximadamente 45 minutos.

A saturação de CO_2 na solução foi controlada por um regulador de pressão R-8 de dois estágios, com pressão de entrada de 300Kgf/cm^2 e pressão de saída variando entre zero e 16Kgf/cm^2, e por um regulador de vazão de um único estágio, com pressão de entrada de 3atm e vazão de saída de 200 a 800 cm^3/min.

A água do mar sintética foi obtida conforme especificado na norma ASTM D 1141, a partir de duas soluções estoques preparadas para as respectivas concentrações de íons cloretos. A Tabela 7 mostra a composição química dessas soluções.

TABELA 7 - Composições químicas das soluções estoque usadas na preparação da água do mar sintética. Concentrações em g/L.

Concentração de Cloretos	Solução Estoque 01			Solução Estoque 02				
	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	KCl	$NaHCO_3$	KBr	H_3BO_3	NaF
20000ppm	555,6	57,9	2,1	69,5	20,1	10,0	2,7	0,3
40000ppm	1111,2	115,8	4,2	139,0	40,2	20,0	5,4	0,6
80000ppm	2222,4	231,6	8,4	278,0	80,4	40,0	10,8	1,2

Para preparar um litro de água do mar sintética, dissolveu-se em 800mL de água destilada, os compostos NaCl e Na_2SO_4 em quantidades adequadas para as respectivas concentrações de íons cloretos. Em seguida, adicionou-se lentamente 25mL da solução estoque 01 e 12,5mL da solução estoque 02. O pH foi ajustado com solução 0,1N de hidróxido de sódio (NaOH). A Tabela 8 mostra a quantidade necessária de cada componente para a preparação de um litro de água do mar sintética, com as respectivas concentrações de cloretos.

TABELA 8 - Quantidades dos componentes para a preparação de um litro de água do mar sintética.

Componente Químico	Concentração de Íons Cloreto		
	20000ppm	40000ppm	80000ppm
Água Destilada	800mL	800mL	800mL
NaCl	30,66g	61,32g	122,64g
Na_2SO_4	5,16g	10,32g	20,64g
Solução 01	25mL	25mL	25mL
Solução 02	12,5mL	12,5mL	12,5mL

A água do mar sintética, preparada de acordo com as concentrações da Tabela anterior apresentou uma composição química que foi proporcional às quantidades das soluções 01 e 02, conforme ilustrado na Tabela 9.

TABELA 9 - Composição química da água do mar sintética, mostrando as quantidades em g/L.

Componente Químico	**Concentração de Íons Cloreto**		
	20000ppm	**40000ppm**	**80000ppm**
NaCl	24,53g/L	49,06 g/L	98,12 g/L
$MgCl_2$	5,20 g/L	10,4 g/L	20,8 g/L
Na_2SO_4	4,09 g/L	8,18 g/L	16,36 g/L
$CaCl_2$	1,16 g/L	2,32 g/L	4,64 g/L
KCl	0,695 g/L	1,39 g/L	2,78 g/L
$NaHCO_3$	0,201 g/L	0,402 g/L	0,804 g/L
KBr	0,101 g/L	0,202 g/L	0,404 g/L
H_3BO_3	0,027 g/L	0,054 g/L	0,108 g/L
$SrCl_2$	0,025 g/L	0,05 g/L	0,10 g/L
NaF	0,003 g/L	0,006 g/L	0,012 g/L

Para os ensaios eletroquímicos, essas soluções foram utilizadas em temperaturas de 5°C, 25°C e 60°C. Para cada temperatura e cada concentração de solução, obteve-se os respectivos potenciais de pite, de proteção e as susceptibilidades à corrosão por pite.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE QUÍMICA VIA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA

A composição química do material, obtida via espectrometria de emissão óptica por amostragem sólida, é mostrada na Tabela 10.

TABELA 10- Composição química do material versus Norma ASTM A890.

ELEMENTOS	Si(%)	Nb(%)	W(%)	C(%)	Mo(%)	Al(%)	Pb(%)
AMOSTRA	0,74	0,014	0,736	0,016	3,8	0,016	0,0018
NORMA ASTM A890	1,00 MÁX.	NÃO ESPEC	0,50 - 1,00	0,03 MÁX.	3,00 - 4,00	NÃO ESPEC	NÃO ESPEC
ELEMENTOS	**Cr(%)**	**S(%)**	**Co(%)**	**Sn(%)**	**Ni(%)**	**P(%)**	**V(%)**
AMOSTRA	25,69	0,008	0,055	0,0069	7,18	0,027	0,049
NORMA ASTM A890	24,00 26,00	0,03 MÁX.	NÃO ESPEC	NÃO ESPEC	6,50 - 8,50	0,030 MÁX.	NÃO ESPEC
ELEMENTOS	**Mn(%)**	**Cu(%)**	**Ti(%)**	**N(%)**	**Zr(%)**	**Sb**	**Fe(%)**
AMOSTRA	0,52	0,716	0,005	0,22	0,065	<0,001	60,37
NORMA ASTM A890	1,00 MÁX.	0,50 - 1,00	NÃO ESPEC	0,20 - 0,30	NÃO ESPEC	NÃO ESPEC	REST.

Verifica-se que todos os elementos analisados estão dentro dos limites estabelecidos pela norma, que padroniza essa categoria de material.

Com os resultados da análise química, é possível prever as percentagens volumétricas de cada fase de acordo com a norma ASTM A800/A800M, por meio das expressões:

$$Cr_{eq.} = (\%)\ Cr + [(1,5).(\%)Si] + [(1,4).(\%)Mo] + (\%)Nb - 4,99 \quad (31)$$

$$Cr_{eq.} = (25,69) + (1,5 \times 0,74) + (1,4 \times 3,8) + 0,014 - 4,99 \quad (32)$$

$$Cr_{eq.} = 27,14$$

$$Ni_{eq.} = (\%)Ni + [30.(\%)C] + [(0,5).(\%)Mn] + [26((\%)\ N - 0,02)] + 2,77 \quad (33)$$

$$Ni_{eq.} = (7,18) + (30 \times 0,016) + (0,5 \times 0,52) + [26(0,22 - 0,02)] + 2,77 \quad (34)$$

$$Ni_{eq.} = 15,89$$

A relação entre os elementos estabilizadores da fase ferrítica e os estabilizadores da fase austenítica, isto é, Cr_{eq}/Ni_{eq}, fornece as frações volumétricas estimadas de cada uma delas. Assim,

$$Cr_{eq.}/Ni_{eq} = 27,14/15,89 \quad (35)$$

$$Cr_{eq.}/Ni_{eq} = 1,71.$$

De acordo com a norma ASTM A 800/A800M, esse quociente proporciona um teor de ferrita da ordem de 48,2% em volume e consequentemente 51,8% também em volume de austenita. Os valores das concentrações volumétricas de ferrita delta e austenita, obtidos experimentalmente por meio de contagem em rede

de pontos, conforme norma ASTM E562 (1988), foram de 43% e 57%, respectivamente para a ferrita e a austenita. Os desvios obtidos entre os dois métodos foram de 12% para o caso da ferrita e 9% para o caso da austenita. É possível aumentar a concentração de ferrita delta em até 10% na microestrutura do material, através da elevação da temperatura do tratamento térmico de solubilização, mas essa é uma prática de deve ser executada com critério dependendo da espessura de parede do fundido.

Muitas vezes opta-se por fazer um balanceamento microestrutural a favor da maior concentração volumétrica de austenita, para fundidos com espessura de parede superior a cinco polegadas, com o intuito principal de minimizar a precipitação de fase sigma durante a solidificação, e posteriormente corrige-se esse desbalanceamento com temperaturas de soloubilização maiores.

Além da proporção entre as fases da microestrutura, com os valores da composição química é possível calcular a resistência equivalente à corrosão por pite, conceito teórico que classifica os aços inoxidáveis em duplex e super duplex, conforme a equação 36.

$$PRE_N = 25,69 + (3,3 \times 3,8) + (16 \times 0,22) \quad (36)$$

$$PRE_N = 41,75.$$

De acordo com a norma ASTM A890/A890M, aços inoxidáveis com PRE_N acima de 40 são considerados super duplex e são destinados a aplicações mais severas do ponto de vista químico.

5.2 ANÁLISES POR MICROSCOPIAS ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microestrutura do material no estado bruto de fundição, após resfriamento em molde de areia está representada pela seqüência de Figuras (24 a 27).

Microestrutura composta por uma matriz ferrítica de coloração azulada, contendo austenita precipitada na forma acicular com coloração amarela e observa-se também uma precipitação de fase sigma (cor branca) nas interfaces ferrita/austenita na Figura 24; porém, com essa ampliação fica um pouco prejudicada a sua definição.

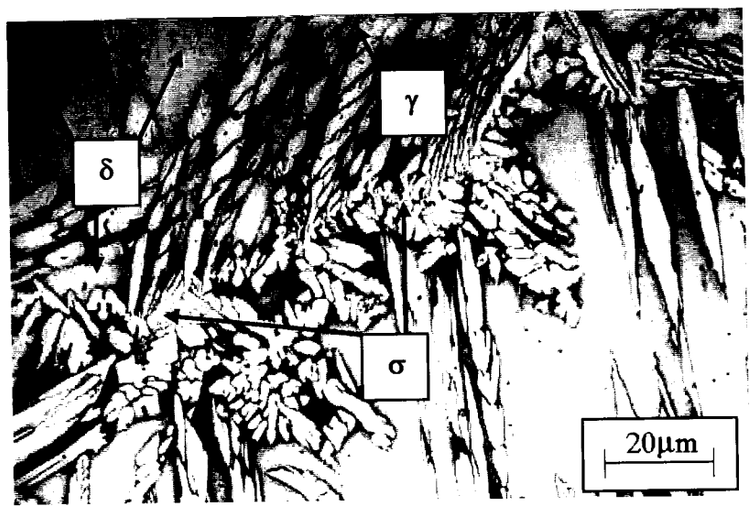


FIGURA 24 - Amostra no estado bruto de fundição. Reagente Beraha II.

Na Figura 25, a austenita apresenta-se com morfologia de Widmanstäten e a precipitação da fase sigma, fica praticamente impossível de ser identificada devido a menor ampliação.

Devido à morfologia dendrítica da austenita, suspeita-se que esse aço solidificou-se atravessando uma região trifásica, composta por: líquido, ferrita e austenita.

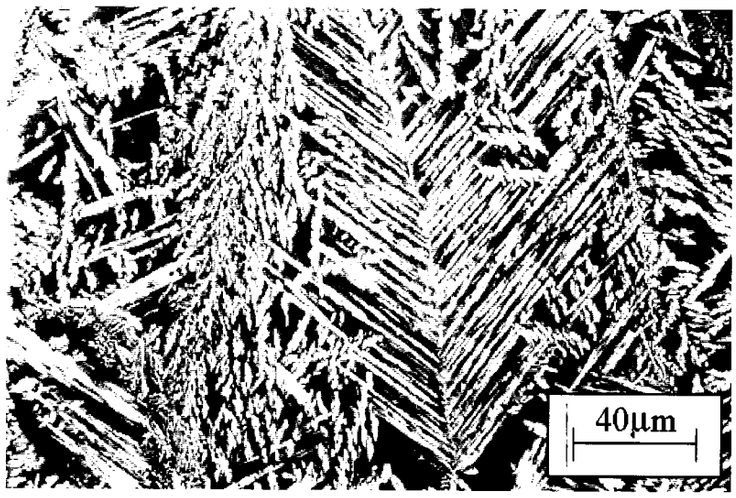


FIGURA 25 - Amostra no estado bruto de fundição. Reagente Beraha II.

Utilizando-se um reagente mais apropriado e maiores ampliações, torna-se possível identificar com nitidez a fase sigma por intermédio da microscopia óptica, conforme ilustrado nas Figuras 26 e 27.

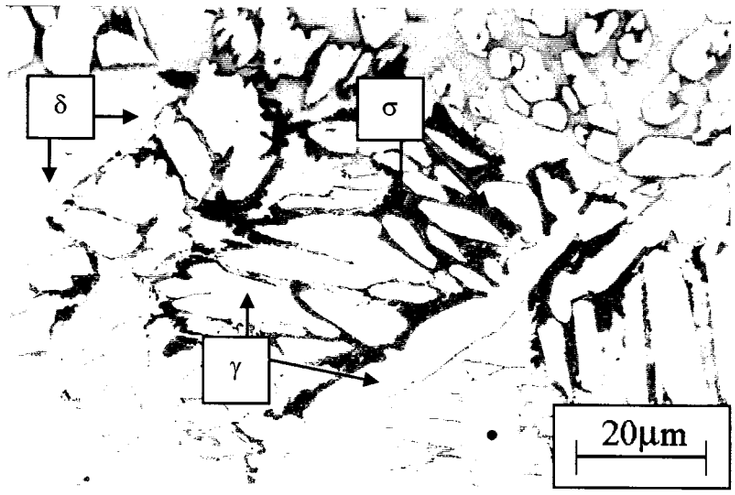


FIGURA 26 - Estado bruto de fundição. Reagente de Murakami.

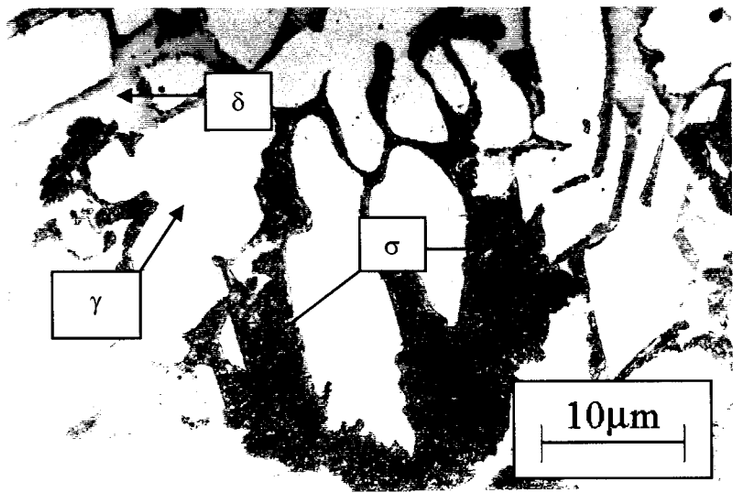


FIGURA 27 - Estado bruto de fundição. Reagente de Murakami.

A fase sigma nucleia nas interfaces ferrita/austenita e cresce em direção a fase ferrítica, que é a fase fornecedora de elementos estabilizadores da mesma. Durante o resfriamento dentro do molde de areia, as solubilidades de elementos de liga tais como: cromo, molibdênio e níquel diminuem na matriz ferrítica, favorecendo as concentrações nas interfaces, que são regiões de alta energia, promovendo a posterior nucleação da fase sigma e da austenita secundária. A precipitação da fase sigma durante o resfriamento oriundo do processo de solidificação é inevitável, isso porque a composição química do material favorece o seu aparecimento. O que se consegue fazer é a minimização da quantidade precipitada, controlando-se a própria composição química através da limitação das faixas de concentração de cada elemento e também da taxa de resfriamento, que pode ser maximizada por meio de ar forçado ou água. Uma vez formada, a fase sigma só pode ser dissolvida por meio de tratamentos térmicos em altas temperaturas (cerca de 1130°C a 1160°C), seguidos por resfriamentos em água. O tempo de permanência nessas temperaturas deve ser suficiente para que todo material esteja numa condição isotérmica, isto é, superfície e núcleo estejam isentos de gradientes térmicos. Além disso, é preciso garantir que a difusão atômica seja eficaz durante essa exposição,

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

a tal ponto de dissolver todos os precipitados indesejáveis e conferir ao material uma estrutura composta apenas por ferrita e austenita.

A Figura 28 ilustra a microestrutura do material após tratamento térmico de solubilização a 1160°C, seguido de resfriamento em água. Como pode ser observado, somente existem duas fases: a ferrita e a austenita, que se mantêm em proporções aproximadamente iguais.

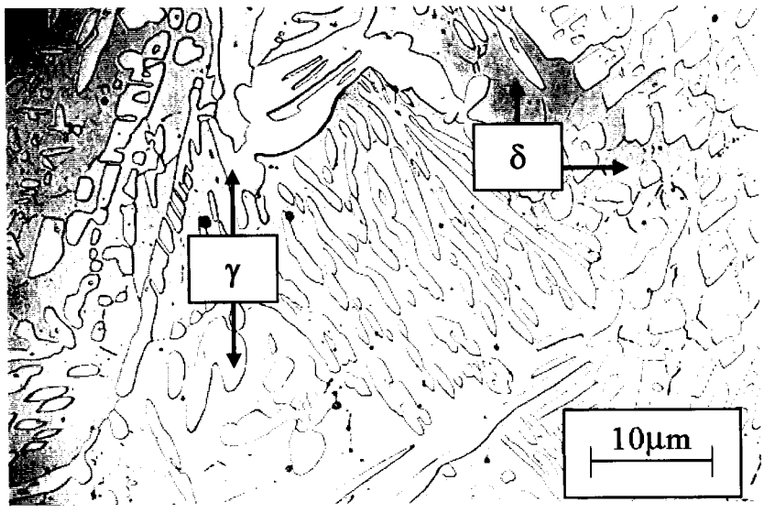


FIGURA 28 - Estado solubilizado a 1160°C e resfriado em água. Beraha II.

Nota-se que não existem precipitados de fases secundárias intermetálicas ou carbônicas, nas interfaces ferrita/austenita e tampouco intragranularmente na ferrita. Verifica-se também que o tratamento térmico não consegue "quebrar" toda estrutura bruta de fundição, pois ainda permanecem regiões com a austenita na forma dendrítica. Isso é normal para uma peça obtida pelo processo de fundição, pois para homogeneizar toda estrutura deveria realizar-se um tratamento termomecânico, que se torna inviável para um fundido.

Todo componente fundido nesse material é utilizado na condição solubilizado, seguido por resfriamento em água, conforme estabelecido pela norma ASTM A890/A890M (1999).

Vários tratamentos térmicos em temperaturas na faixa de 520°C a 1180°C, após solubilização a 1160°C com resfriamento em água, variando-se de 20°C em 20°C, foram realizados com o intuito de se verificar as temperaturas de início e final de precipitação da fase sigma. O objetivo principal foi verificar os sítios de precipitação bem como as morfologias dessa fase, além de sua influência em algumas propriedades mecânicas, tais como: dureza e energia absorvida no ensaio de impacto (Charpy). As Figuras 29 e 30 ilustram as microestruturas do material tratado a 900°C e 920°C por duas horas.

Como pode ser observado, a fase sigma precipita de forma intensa na matriz ferrítica, nessas temperaturas de tratamento térmico. Com essa resolução, não é possível identificar de forma clara as duas fases (ferrita e fase sigma), porém, é possível identificar indícios da estrutura bruta de fundição, pela precipitação de austenita com morfologia dendrítica. Tratamentos térmicos não fornecem energia suficiente para "quebrar" completamente estruturas brutas de fundição. Normalmente são necessários tratamentos termomecânicos, onde as deformações plásticas imprimidas, fornecem "caminhos" para a difusão atômica mesmo de átomos substitucionais.

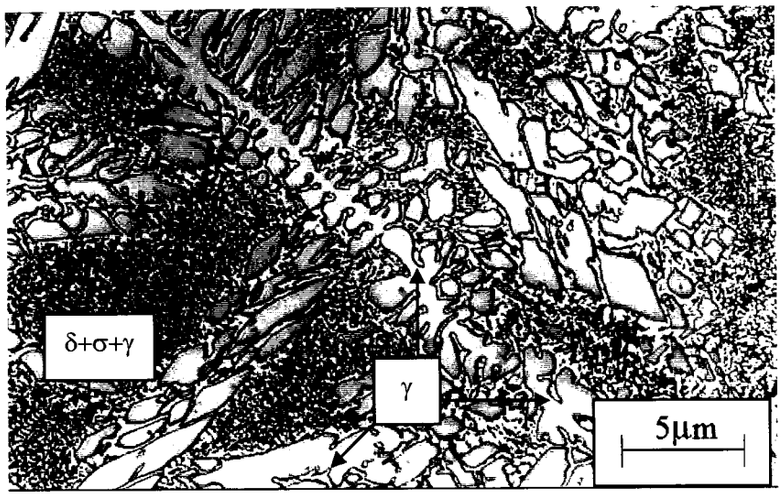


FIGURA 29 - Amostra tratada a 900°C por duas horas. Ataque: Beraha II.

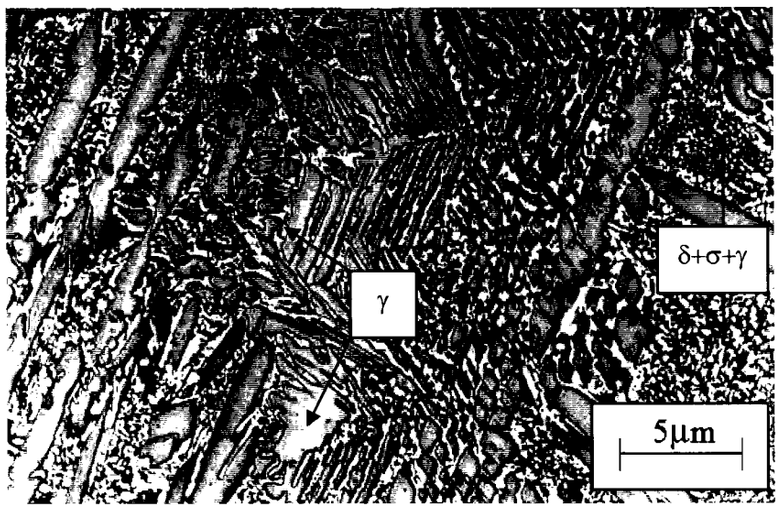


FIGURA 30 - Amostra tratada a 920°C por duas horas. Ataque: Beraha II.

Para as temperaturas de tratamento térmico de 940°C e 960°C (Figuras 31 e 32) verifica-se que a fase sigma apresenta duas morfologias distintas: uma precipitada em conjunto com a fase ferrítica, com aparência rendilhada, e a outra na forma de blocos, concentrada nas interfaces ferrita/austenita. A quantidade de fase sigma precipitada conjuntamente com a ferrita diminuiu em detrimento da precipitação nas interfaces.

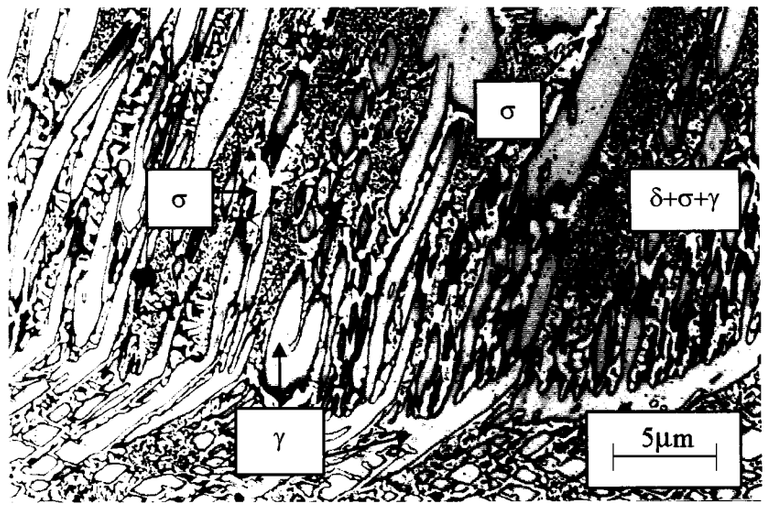


FIGURA 31 - Amostra tratada a 940°C durante duas horas. Ataque: Beraha II.

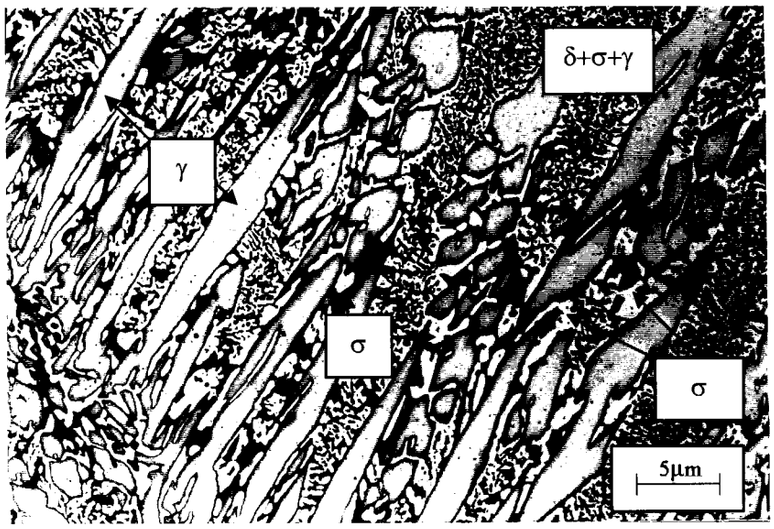


FIGURA 32 - Amostra tratada a 960°C durante duas horas. Ataque: Beraha II.

Conforme pode ser observado (Figuras 33 e 34), à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, diminui-se a proporção da mistura ferrita/fase sigma. A formação da fase sigma com morfologia de bloco torna-se mais evidente nas interfaces. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, diminui-se também a quantidade total de fase sigma.

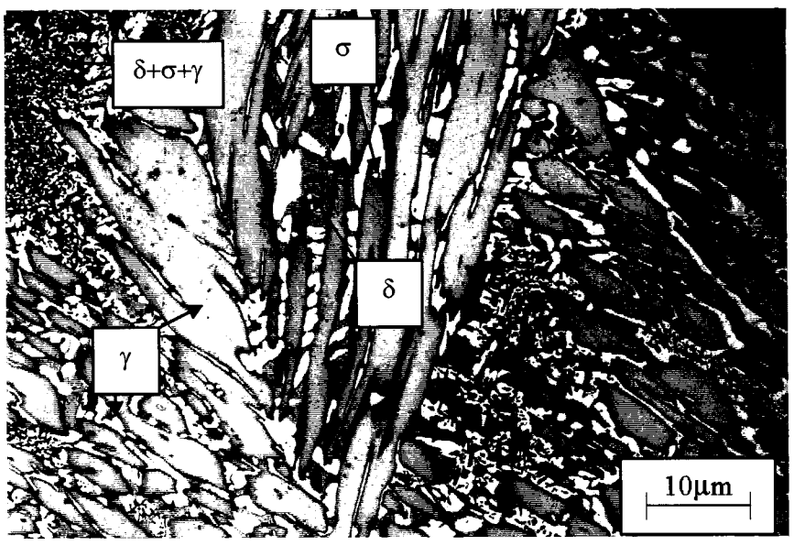


FIGURA 33 - Amostra tratada a 980°C por duas horas. Ataque: Beraha II.

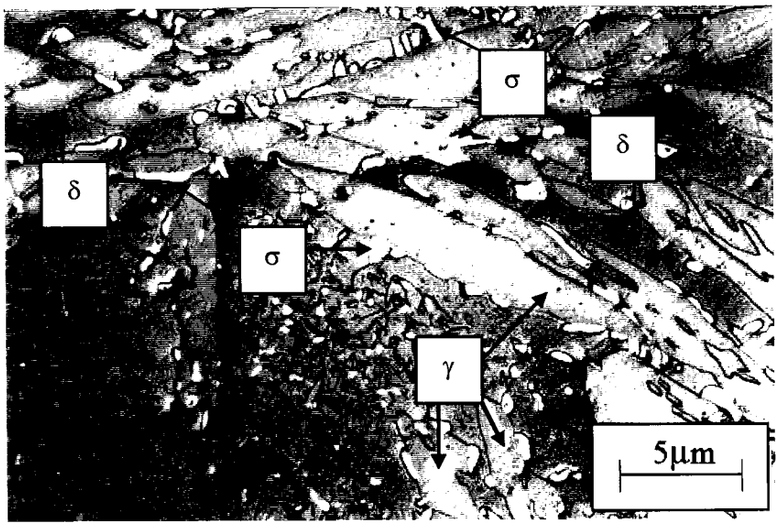


FIGURA 34 - Amostra tratada a 1040°C por duas horas. Ataque: Beraha II.

Para tratamentos térmicos a 1060°C, seguido por resfriamento em água a microestrutura é composta apenas por ferrita e austenita (Figura 35), pois a fase sigma dissolveu-se totalmente. Vê-se claramente que as interfaces ferrita/austenita, locais propícios para precipitações, estão isentas de fases intermetálicas. Também, não foram encontradas precipitações no interior da matriz ferrítica.

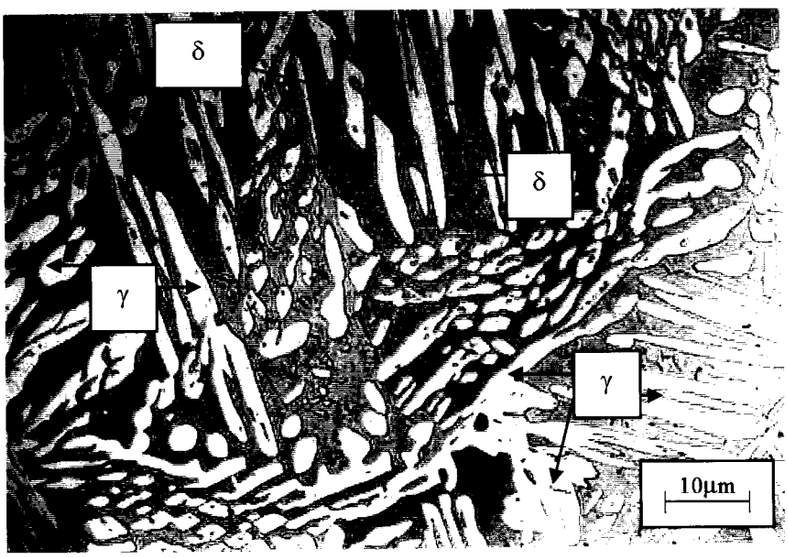


FIGURA 35 - Amostra tratada a 1060°C por duas horas. Ataque: Beraha II.

Uma análise com maior resolução, por meio de microscopia eletrônica de varredura, foi realizada em algumas amostras, para melhor definição das fases precipitadas (Figuras 36 e 37), principalmente na região onde existem misturas de fases (ferrita e fase sigma), bem como para melhor visualizar a morfologia desta última.

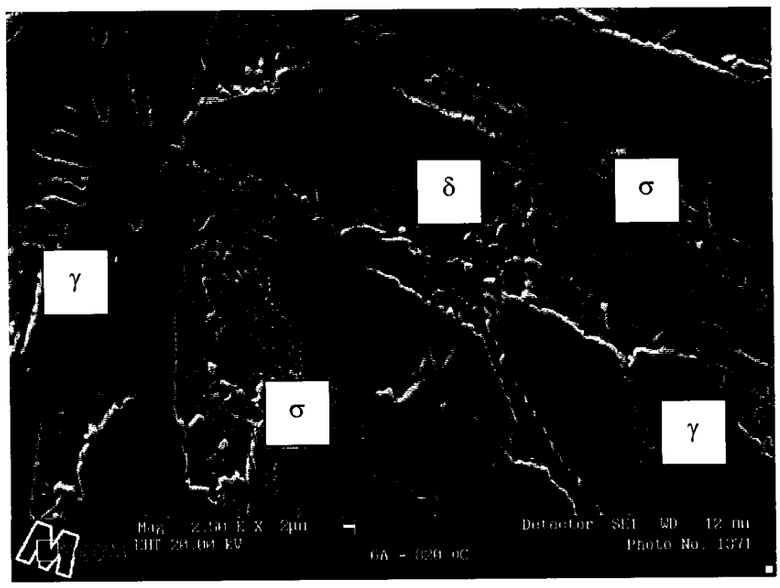


FIGURA 36 - Amostra tratada a 820°C por duas horas. Ataque: Beraha II.

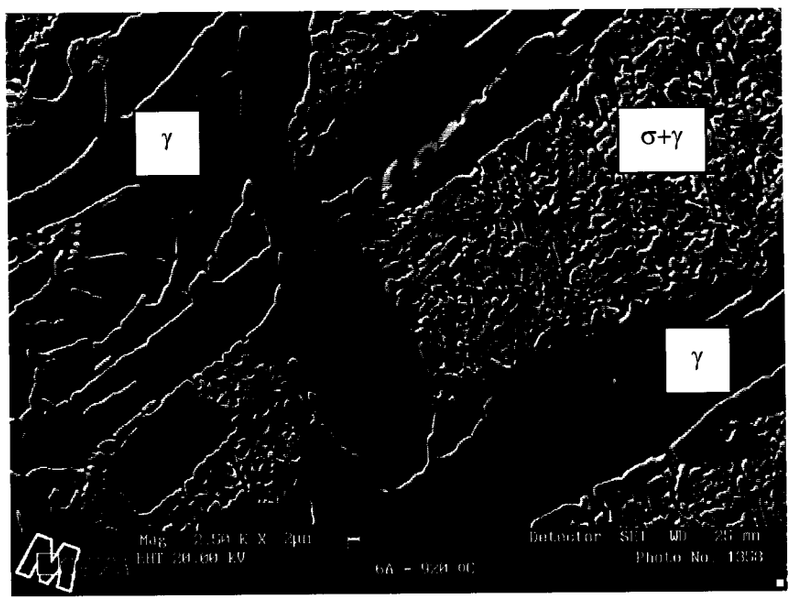


FIGURA 37 - Amostra tratada a 920°C por duas horas. Ataque: Beraha II.

Observa-se que a fase sigma nucleia nas interfaces ferrita/austenita e cresce em direção à matriz ferrítica, chegando até a consumir totalmente a matriz, conforme pode ser observado em todo campo da micrografia eletrônica da Figura 37. Nota-se também, que a morfologia da fase sigma é predominantemente rendilhada para a amostra tratada a 920°C.

Por apresentar-se de forma interligada e ser um precipitado duro – apresentando em média 800HV – a fase sigma promove alta fragilidade ao material. Uma eventual trinca nucleada propagar-se-ia de maneira muito fácil e rápida pelos precipitados relativamente duros e contínuos.

Para o caso da amostra tratada a 940°C (Figura 38), a fase sigma precipitou-se em duas morfologias: na forma de rede ocupando boa parte da matriz ferrítica e na forma de blocos, nas interfaces ferrita/austenita.

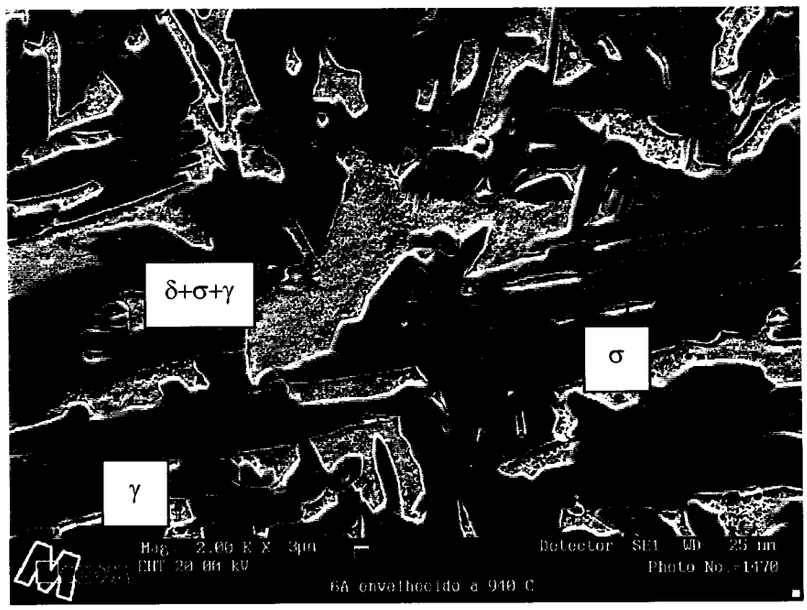


FIGURA 38 - Amostra tratada a 940°C por duas horas. Ataque: Beraha II.

A precipitação da fase sigma originou-se a partir da reação isotérmica de decomposição da ferrita em fase sigma (propriamente dita) e austenita secundária,

em que a matriz ferrítica é a fonte provedora de elementos como cromo e molibdênio para sua precipitação.

Os tratamentos isotérmicos em amostras do material na condição solubilizada e resfriada em água, foram realizados com o intuito de precipitar a fase sigma visando sua caracterização morfológica, composicional e seus efeitos em algumas propriedades mecânicas. Porém, o escopo principal deste trabalho foi verificar o efeito do alívio de tensões a 520°C nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do material, visto que esse tratamento térmico aumenta a estabilidade dimensional durante e após o processo de usinagem, conforme já mencionado no capítulo 2 de forma mais detalhada.

As Figuras 39 e 40 ilustram os efeitos de duas temperaturas críticas nas características microestruturais do material, sendo uma delas a temperatura de alívio (520°C) e a outra, a temperatura mínima (1060°C) a partir da qual não se tem mais fase sigma precipitada.

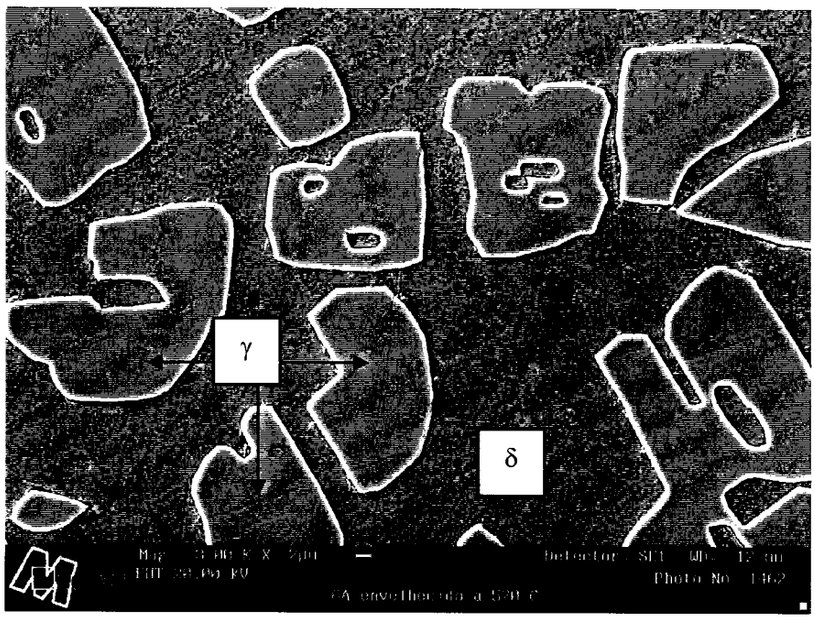


FIGURA 39 - Amostra tratada a 520°C por duas horas. Ataque: Beraha II.

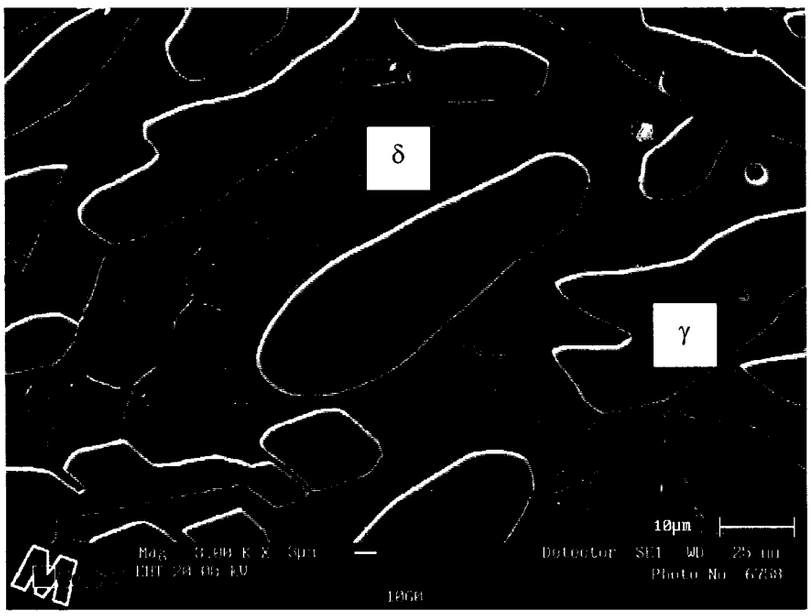


FIGURA 40 - Amostra tratada a 1060°C por duas horas. Ataque: Beraha II.

Em ambos os casos as microestruturas são compostas por uma matriz ferrítica contendo austenita precipitada na forma de "ilhas" aproximadamente nas mesmas proporções. Observa-se que não existem precipitados nas interfaces δ/γ e nem nos contornos de grãos da ferrita. A amostra tratada a 1060°C revelou contornos de grãos da ferrita, devido à intensidade do ataque químico, porém os mesmos estão isentos de precipitados. Apesar da Figura 40 mostrar que não existem compostos intermetálicos na microestrutura da amostra tratada a 1060°C, essa temperatura ainda é relativamente baixa para adotar-se como a temperatura de solubilização, pois numa prática industrial de tratamento térmico deve-se considerar o tempo para a abertura da porta do forno, a movimentação do carro hidráulico de dentro para fora do forno, o içamento da carga e a imersão em água. Todas essas etapas promovem um esfriamento das peças e isso pode provocar a precipitação de intermetálicos, principalmente a fase sigma.

A Figura 41 mostra o relacionamento entre as proporções das fases presentes e as diversas temperaturas de tratamento térmico.

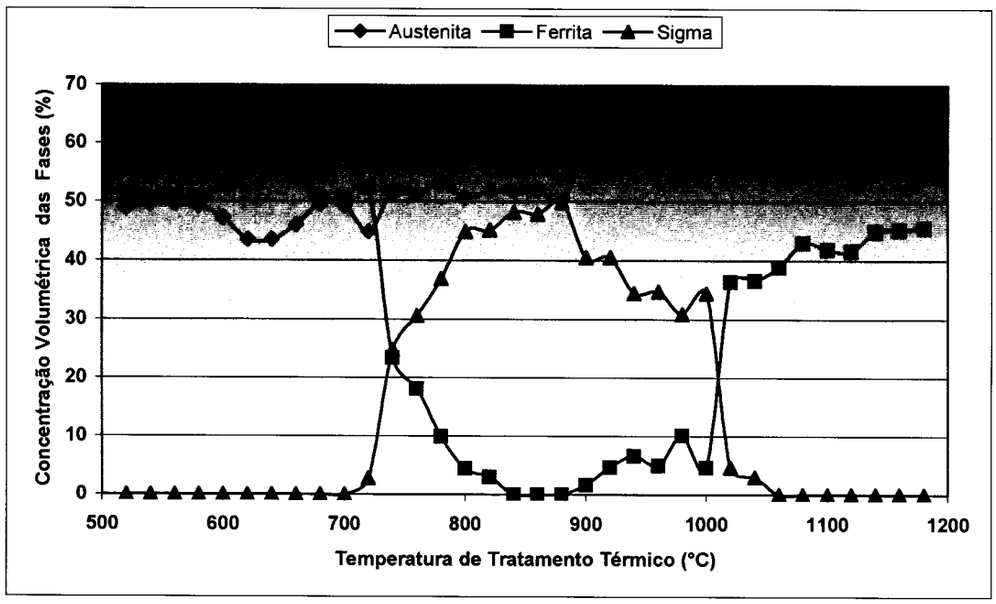


FIGURA 41 - Proporções entre as fases presentes versus temperatura de tratamento térmico.

Verifica-se que a fase sigma começa a precipitar a 720°C e aumenta sua concentração abruptamente até 800°C, atingindo em torno de 45% em volume nessa temperatura. O pico de concentração dessa fase ocorre próximo a 880°C, com concentração volumétrica de 50%. Entre 880°C e 900°C a percentagem de fase sigma se reduz a 10% em volume. De 900°C até 1000°C a concentração volumétrica de fase sigma diminui suavemente e entre 1000°C e 1020°C a queda é acentuada.

A fase sigma dissolve-se na microestrutura do material, em temperaturas de tratamentos térmicos maiores ou no mínimo igual a 1060°C.

A curva que mostra a variação na concentração volumétrica de ferrita, exibe um comportamento inverso comparado àquela que representa a concentração de fase sigma. Quando a concentração da fase sigma aumenta, a concentração de ferrita diminui, porque os elementos formadores da fase intermetálica (Cr e Mo) são rejeitados da ferrita, onde possuem maior solubilidade. Isso provoca o empobrecimento desses elementos na ferrita e a relação Cr_{equiv}/Ni_{equiv} diminui muito,

favorecendo a transformação para austenita secundária. Assim, a reação eutetóide: $\delta \rightleftharpoons \sigma + \gamma_2$ é desequilibrada para o lado direito.

Quando a temperatura de tratamento térmico aumenta a partir de 1000°C para 1020°C, a concentração volumétrica de ferrita aumenta abruptamente de 5% para 38%, e entre 1140°C e 1180°C a concentração de ferrita estabilizou-se em torno de 46%.

5.3 ANÁLISES POR MEIO DE MICROSSONDA ELETRÔNICA

Com o objetivo de caracterizar-se do ponto de vista composicional a fase sigma, foram realizadas análises por meio de microssonda eletrônica numa amostra "envelhecida" a 980°C por duas horas, após o tratamento de solubilização e resfriamento em água. Os resultados das microanálises são mostrados na Tabela 11.

TABELA 11 - Valores das análises químicas obtidas por meio de microssonda eletrônica (EDS).

FASE	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Mn (%)	W (%)	Cu (%)
Austenita	25,66 ± 0,14	8,02 ± 0,13	2,83 ± 0,48	0,61 ± 0,04	0,52 ± 0,07	0,83 ± 0,06
Ferrita	27,02 ± 0,28	4,66 ± 0,09	3,75 ± 0,19	0,49 ± 0,03	0,56 ± 0,04	0,78 ± 0,04
Fase Sigma	30,44 ± 0,40	4,63 ± 0,10	8,55 ± 0,34	0,52 ± 0,04	1,23 ± 0,17	0,31 ± 0,04

As concentrações de cromo e molibdênio na fase sigma são relativamente altas, 18,5% maior que o teor de cromo da liga (que foi de 25,69%) e 125% maior que o teor de molibdênio também da liga (3,8%). Isso mostra que a fase sigma retém os principais elementos que proporcionam resistência à corrosão ao material. Assim, as regiões adjacentes ao precipitado (σ) ficam "empobrecidas" nesses

elementos e a resistência à corrosão local diminui sensivelmente. Por isso, esses elementos devem estar em solução sólida e não precipitados na forma de compostos intermetálicos ou fases carbônicas, isto é, compostos que possuem átomos de carbono em suas estequiometrias.

Considerando-se as proporções das três fases na temperatura de 980°C e as composições de cada uma individualmente, pode-se calcular a concentração de cada elemento químico na liga e posteriormente compará-los com os valores obtidos por meio da análise através de espectrometria de emissão óptica. As equações seguintes ilustram as médias ponderadas dos elementos químicos principais do material.

$$\%Cr = \frac{\left[(\%Cr_{\sigma}).(\%\sigma) + (\%Cr_{\delta}).(\%\delta) + (Cr_{\gamma}).(\%\gamma)\right]}{100} \quad (37)$$

$$\%Cr = \frac{\left[(30,44).(30,85) + (27,02).(10,2) + (25,66).(58,95)\right]}{100} = 27,27\% \quad (38)$$

$$\%Ni = \frac{\left[(\%Ni_{\sigma}).(\%\sigma) + (\%Ni_{\delta}).(\%\delta) + (Ni_{\gamma}).(\%\gamma)\right]}{100} \quad (39)$$

$$\%Ni = \frac{\left[(4,63).(30,85) + (4,66).(10,2) + (8,02).(58,95)\right]}{100} = 6,63\% \quad (40)$$

$$\%Mo = \frac{\left[(\%Mo_{\sigma}).(\%\sigma) + (\%Mo_{\delta}).(\%\delta) + (Mo_{\gamma}).(\%\gamma)\right]}{100} \quad (41)$$

$$\%Mo = \frac{\left[(8,55).(30,85) + (3,75).(10,2) + (2,83).(58,95)\right]}{100} = 4,68\% \quad (42)$$

$$\%Mn = \frac{\left[(\%Mn_{\sigma}).(\%\sigma) + (\%Mn_{\delta}).(\%\delta) + (Mn_{\gamma}).(\%\gamma)\right]}{100} \quad (43)$$

$$\%Mn = \frac{\left[(0,52).(30,85) + (0,49).(10,2) + (0,61).(58,95)\right]}{100} = 0,57\% \quad (44)$$

$$\%W = \frac{\left[(\%W_{\sigma}).(\%\sigma) + (\%W_{\delta}).(\%\delta) + (W_{\gamma}).(\%\gamma)\right]}{100} \quad (45)$$

$$\%W = \frac{\left[(1,23).(30,85) + (0,56).(10,2) + (0,52).(58,95)\right]}{100} = 0,74\% \quad (46)$$

$$\%Cu = \frac{\left[(\%Cu_{\sigma}).(\%\sigma) + (\%Cu_{\delta}).(\%\delta) + (Cu_{\gamma}).(\%\gamma)\right]}{100} \quad (47)$$

$$\%Cu = \frac{\left[(0,31).(30,85) + (0,78).(10,2) + (0,83).(58,95)\right]}{100} = 0,66\% \quad (48)$$

As diferenças entre os métodos de análise química por espectrometria de emissão óptica e por microanálise são mostradas na Tabela 12.

TABELA 12 - Valores comparativos entre dois métodos diferentes de análises químicas.

Método/Elemento	**Cr(%)**	**Ni(%)**	**Mo(%)**	**Mn(%)**	**W(%)**	**Cu(%)**
Espectrometria E. Óptica	25,69	7,18	3,80	0,52	0,736	0,716
Microanálise (EDS)	27,27	6,63	4,68	0,57	0,74	0,66
Desvios (%)	6,2	7,7	23,2	9,6	0,3	7,8

A partir dos dados apresentados na Tabela 12, verifica-se que o elemento que apresentou o maior desvio entre os dois métodos foi o molibdênio (23,2%). Uma possível razão para isso reside no fato de que, provavelmente, quando se

analisou o teor desse elemento tanto na ferrita quanto na austenita, o feixe de elétrons atingiu partículas de fase sigma que estavam logo abaixo da superfície e dentro da faixa de penetração do feixe.

A Figura 42 ilustra uma micrografia eletrônica de varredura, utilizando-se elétrons retro-espalhados, que possuem maior poder de penetração, para mostrar as diferenças nas tonalidades de cores cinzas referentes às fases presentes e facilitar dessa forma a microanálise.

Observa-se a fase ferrítica em relevo, por ser um pouco mais dura, a fase austenítica no fundo (num plano inferior) e a fase sigma, precipitada preferencialmente nas interfaces δ/γ. O polimento mecânico desgastou a fase mais mole (austenita), promovendo uma estrutura em forma de relevo na microestrutura.

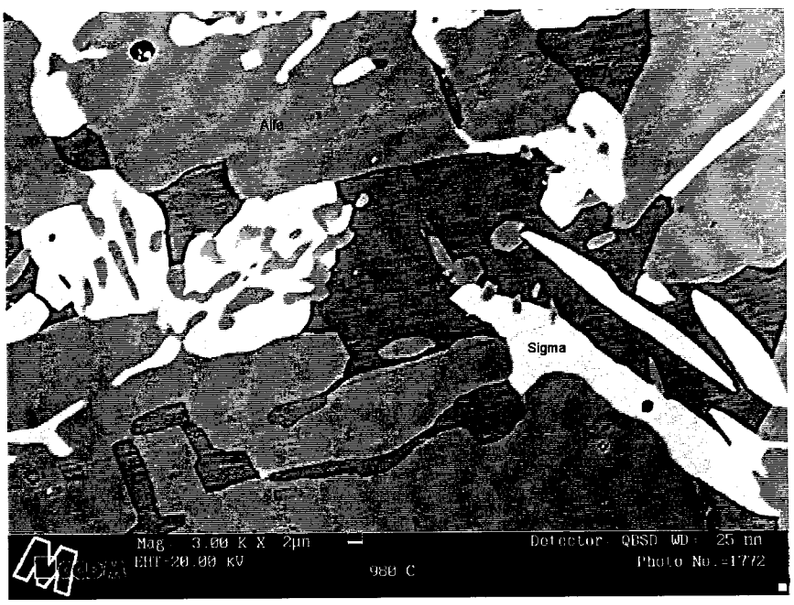


FIGURA 42 - Material tratado a 980°C durante 2H, após Solubilização e resfriamento em água.

Também foram realizados ensaios com microssonda eletrônica da amostra solubilizada e posteriormente aliviada a 520°C por duas horas, pois nessa temperatura de tratamento térmico a microestrutura mostrou apenas contendo duas

fases, isto é, ferrita e austenita. A Tabela 13 mostra os valores encontrados para alguns elementos químicos.

TABELA 13 - valores obtidos por meio de microssonda eletrônica (WDS).

FASE	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Mn (%)	W (%)	Cu (%)
Austenita	24,23±0,14	8,57±0,13	2,95±0,30	0,59±0,03	0,40±0,11	0,94±0,02
Ferrita	27,38±0,28	5,53±0,13	4,78±0,28	0,54±0,05	0,75±0,03	0,76±0,04
Coeficiente de Partição	$K_{Cr}^{\delta}=1,13$	$K_{Ni}^{\delta}=0,65$	$K_{Mo}^{\delta}=1,62$	$K_{Mn}^{\delta}=0,92$	$K_{Wr}^{\delta}=1,88$	$K_{Cu}^{\delta}=0,81$

Os coeficientes de partição δ/γ dos elementos indicam que os estabilizadores da fase ferrítica estão dissolvidos em maiores proporções nessa fase e os estabilizadores da austenita dissolveram-se também em maiores proporções nela.

Considerando-se as proporções das duas fases na temperatura de 520°C e as composições de cada uma individualmente, pode-se calcular a concentração de cada elemento químico na liga e posteriormente compará-los com os valores obtidos por meio da análise através de espectrometria de emissão óptica. As equações seguintes ilustram as médias ponderadas dos elementos químicos principais do material.

$$\%Cr=\frac{[(\%Cr_{\gamma}).(\%\gamma)+(\%Cr_{\delta}).(\%\delta)]}{100}=\frac{\{[(24,23).(57)]+[(27,38).(43)]\}}{100} \tag{49}$$

$$\%Cr=25,58\%$$

$$\%Ni = \frac{[(\%Ni_{\gamma}).(\%\gamma) + (\%Ni_{\delta}).(\%\delta)]}{100} = \frac{\{[(8,57).(57)] + [(5,53).(43)]\}}{100}$$

(50)

$$\%Ni = 7,26\%$$

$$\%Mo = \frac{[(\%Mo_{\gamma}).(\%\gamma) + (\%Mo_{\delta}).(\%\delta)]}{100} = \frac{\{[(2,95).(57)] + [(4,78).(43)]\}}{100}$$

(51)

$$\%Mo = 3,74\%$$

$$\%Mn = \frac{[(\%Mn_{\gamma}).(\%\gamma) + (\%Mn_{\delta}).(\%\delta)]}{100} = \frac{\{[(0,59).(57)] + [(0,54).(43)]\}}{100}$$

(52)

$$\%Mn = 0,569\%$$

$$\%W = \frac{[(\%W_{\gamma}).(\%\gamma) + (\%W_{\delta}).(\%\delta)]}{100} = \frac{\{[(0,40).(57)] + [(0,75).(43)]\}}{100} \quad (53)$$

$$\%W = 0,551\%$$

$$\%Cu = \frac{[(\%Cu_{\gamma}).(\%\gamma) + (\%Cu_{\delta}).(\%\delta)]}{100} = \frac{\{[(0,94).(57)] + [(0,76).(43)]\}}{100}$$

(54)

$$\%Cu = 0,863\%$$

As diferenças entre os métodos de análise química por espectrometria de emissão óptica e por microanálise são mostradas na Tabela 14.

TABELA 14 - Valores comparativos entre dois métodos diferentes de análises químicas.

Método/Elemento	Cr(%)	Ni(%)	Mo(%)	Mn(%)	W(%)	Cu(%)
Espectrometria E. Óptica	25,69	7,18	3,80	0,520	0,736	0,716
Microanálise WDS (médias)	25,58	7,26	3,74	0,569	0,551	0,863
Desvios (%)	0,4	1,1	1,6	9,4	25,1	20,5

Pela análise da Tabela 14 observa-se que os elementos principais tais como: cromo, níquel e molibdênio apresentaram uma variação muito pequena entre as análises por espectrometria e por microssonda eletrônica.

Por outro lado, para os elementos tungstênio e cobre, que se apresentam em concentrações pequenas, as variações foram da ordem de 25,1% e 20,5% respectivamente. Essas diferenças são mais acentuadas, provavelmente porque as concentrações são menores, quando comparadas as de outros elementos de maiores concentrações.

Entre os dois métodos, a análise química por meio de espectrometria de emissão óptica é mais precisa, quando comparada a microanálise, uma vez que a área de ensaio é mais representativa por ser maior. Assim sendo, ela abrange uma região que envolve boa parte da microestrutura duplex.

Por outro lado, a microanálise é executada nas fases individuais e, devido à penetração do feixe eletrônico, o valor encontrado pode não ser representativo de uma única fase.

5.4 MICRODUREZAS

Análises de microdurezas foram realizadas em cada fase presente na microestrutura do aço inox super duplex ASTM A 890 Grau 6A em várias condições de tratamento térmico. No caso da fase sigma, que apresentou uma dureza maior, utilizou-se uma carga de 100gf e para a austenita e a ferrita, que são fases menos duras, utilizou-se a carga de 50gf. Em algumas amostras não foi possível medir-se a microdureza da fase ferrítica, porque a área disponível era menor que a área da base do indentador.

Na Tabela 15 são apresentados os valores encontrados para algumas amostras tratadas em diferentes temperaturas.

Nas amostras onde foi possível medir a dureza da fase ferrítica, isto é, aquela envelhecida a 1060°C e a solubilizada a 1160°C, os valores encontrados das microdurezas foram 316,75HV (31,77HRC) e 307,14HV (30,57HRC) respectivamente. Isso não representa uma variação significativa, isto é, 3,1% na escala Vickers, mostrando que a dureza da fase ferrítica não variou muito em função das temperaturas de solubilização. Uma possível explicação para isso é que o envelhecimento a 1060°C durante duas horas, não promoveu precipitações de fases secundárias na matriz a tal ponto de reduzir o efeito de endurecimento por solução sólida substitucional.

Onde a fase sigma está presente, a dureza do aço como um todo é elevada, atingindo valores da ordem de 35HRC a 40HRC, dependendo da fração volumétrica dessa fase na microestrutura. Valores normais de dureza para um aço inox super duplex não ultrapassa 24HRC na condição solubilizado e resfriado em água, conforme norma ASTM A890 / A890M (1999).

TABELA 15 - Valores de microdurezas das amostras tratadas em algumas temperaturas.

Amostra ASTM A890 6A	Fase	Médias das Durezas	Valor Mínimo	Valor Máximo	Desvio Padrão
Tratamento a 800°C	Sigma (σ)	808HV	681HV	894HV	80,84HV
Tratamento a 800°C	Sigma (σ)	64HRC	59HRC	67HRC	2,84HRC
Tratamento a 800°C	Gama (γ)	292HV	280HV	328HV	7,69HV
Tratamento a 800°C	Gama (γ)	29HRC	27HRC	33HRC	0,969HRC
Tratamento a 840°C	Sigma (σ)	776HV	697HV	813HV	31,02HV
Tratamento a 840°C	Sigma (σ)	63HRC	60HRC	64HRC	1,15HRC
Tratamento a 840°C	Gama (γ)	280HV	246HV	303HV	14,40HV
Tratamento a 840°C	Gama (γ)	27HRC	22HRC	30HRC	2,18HRC
Tratamento a 880°C	Sigma (σ)	798HV	724HV	870HV	52,13HV
Tratamento a 880°C	Sigma (σ)	64HRC	61HRC	66HRC	1,78HRC
Tratamento a 880°C	Gama (γ)	284HV	262HV	313HV	18,7HV
Tratamento a 880°C	Gama (γ)	28HRC	24HRC	32HRC	2,57HRC
Tratamento a 900°C	Sigma (σ)	628HV	599HV	698HV	29,23HV
Tratamento a 900°C	Sigma (σ)	57HRC	55HRC	60HRC	1,44HRC

Tratamento a 900°C	Gama (γ)	294HV	274HV	332Hv	17,50HV
Tratamento a 900°C	Gama (γ)	29HRC	26HRC	34HRC	2,22HRC
Solubilização a 1060°C	Delta (δ)	317HV	306HV	327HV	8,05HV
Solubilização a 1060°C	Delta (δ)	32HRC	31HRC	33HRC	0,96HRC
Solubilização a 1060°C	Gama (γ)	279HV	260HV	297HV	9,35HRC
Solubilização a 1060°C	Gama (γ)	27HRC	24HRC	29HRC	1,36HRC
Solubilização a 1160°C	Delta (δ)	307HV	292HV	327HV	14,71HV
Solubilização a 1160°C	Delta (δ)	31HRC	29HRC	33HRC	1,79HRC
Solubilização a 1160°C	Gama (γ)	284HV	268HV	292HV	8,41HV
Solubilização a 1160°C	Gama (γ)	28HRC	25HRC	29HRC	1,19HRC

A curva de variação da dureza da fase sigma com a temperatura de tratamento térmico é mostrada na Figura 43. Observa-se que a dureza permanece praticamente constante (808HV, 776HV e 798HV) numa faixa de temperaturas (800°C, 840°C e 880°C) e a 900°C o valor diminui para 628.5HV. Essas alterações nas microdurezas da fase sigma, normalmente ocorrem uma vez que a composição química da mesma intermetálico pode variar com a temperatura de tratamento térmico.

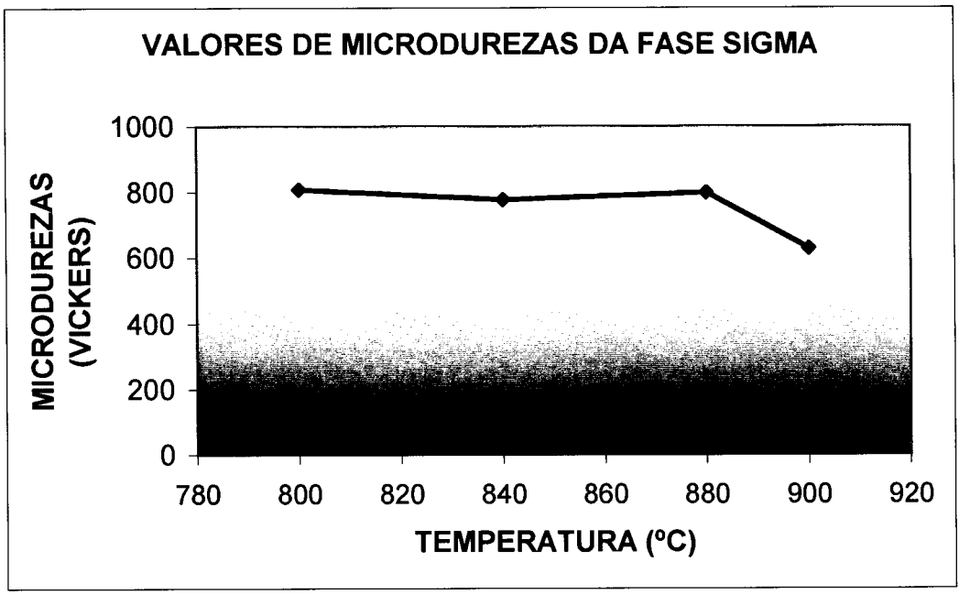


FIGURA 43 – Valores de microdurezas da fase sigma em função da temperatura de tratamento térmico.

Para as amostras tratadas a 840°C e 880°C, onde só foram detectadas a fase austenítica e a fase sigma, o cálculo teórico da dureza da amostra pode ser expresso em função das microdurezas conforme as expressões abaixo:

Para a amostra tratada a 840°C:

$$Dureza(HV) = \frac{[(Dureza_{\sigma}).(\%\sigma) + (Dureza_{\gamma}).(\%\gamma)]}{100} \quad (55)$$

$$Dureza(HV) = \frac{\{[(776{,}08).(48{,}2)] + [(279{,}82).(51{,}8)]\}}{100} = 519\text{HV} \quad (56)$$

Para a amostra tratada a 880°C:

$$Dureza(HV) = \frac{[(Dureza_{\sigma}).(\%\sigma) + (Dureza_{\gamma}).(\%\gamma)]}{100} \quad (57)$$

$$Dureza(HV) = \frac{\{[(797{,}81).(49{,}86)] + [(284{,}2).(50{,}14)]\}}{100} = 540\text{HV} \quad (58)$$

A variação da dureza da fase austenítica em função de algumas temperaturas de tratamentos térmicos é mostrada na Figura 44.

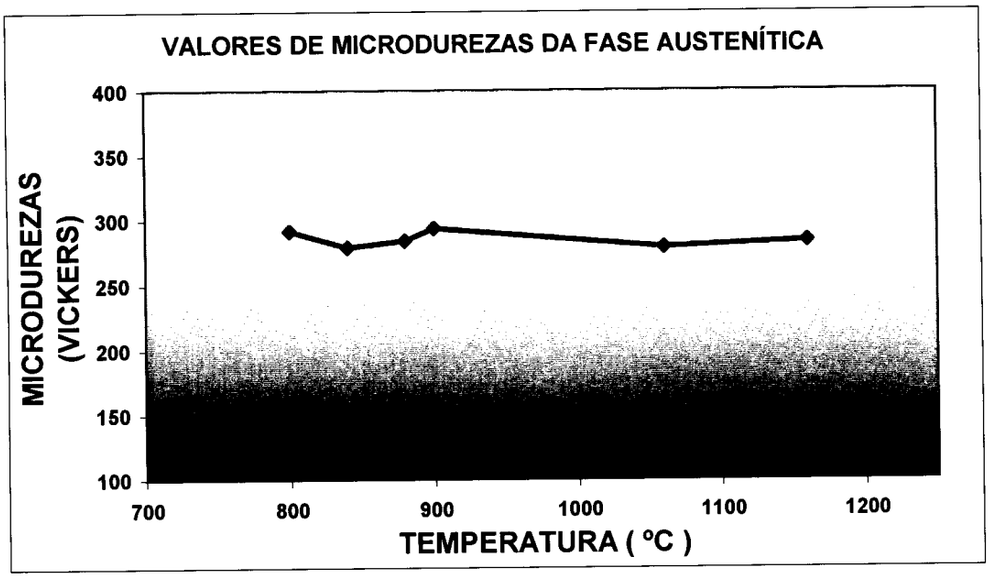


FIGURA 44 – Comportamento funcional das microdurezas da fase austenítica versus temperatura de tratamento térmico.

Observa-se que as microdurezas da fase austenítica permanecem praticamente constantes no intervalo de temperaturas de tratamento térmico, mesmo naquelas temperaturas onde está presente a fase sigma, isto é, temperaturas inferiores a 1060°C. O valor mínimo encontrado para essa propriedade foi de 279HV para o material solubilizado a 1060°C e o valor máximo encontrado foi de 293,8HV para o material tratado a 900°C por duas horas. Isso representa uma variação de 5,3% entre máximo e mínimo, que é absolutamente admissível pela própria limitação do ensaio.

Especificamente para o caso das amostras solubilizadas a 1060°C e 1160°C, onde só existem ferrita e austenita na microestrutura, as médias ponderadas das microdurezas são dadas por:

Amostra solubilizada a 1060°C:

$$Dureza(HV) = \frac{[(Dureza_{\delta}).(\%\delta) + (Dureza_{\gamma}).(\%\gamma)]}{100} \qquad (59)$$

$$Dureza(HV) = \frac{\{[(316,75).(38,84)] + [(279).(61,16)]\}}{100} = 293,66\text{HV} \quad (60)$$

Amostra solubilizada a 1160°C:

$$Dureza(HV) = \frac{[(Dureza_{\delta}).(\%\delta) + (Dureza_{\gamma}).(\%\gamma)]}{100} \quad (61)$$

$$Dureza(HV) = \frac{\{[(307,14).(45,18)] + [(283,77).(54,82)]\}}{100} = 294,32\text{HV} \quad (62)$$

Os valores das médias ponderadas das microdurezas na escala Vickers podem ser transformados na escala Brinell, por meio de interpolação linear, conforme norma ASTM A370/A370M (2004). A Tabela 16 compara os valores obtidos por meio das médias ponderadas das microdurezas com os valores das durezas, obtidos com esfera de 10 mm de diâmetro na escala Brinell, ensaio convencional feito com durômetros de bancada ou portáteis, também padronizado pela norma ASTM A370 / A370M (2004).

TABELA 16 – Comparação entre os valores das microdurezas e das macrodurezas.

Tratamento Térmico	Médias Ponderadas das Microdurezas (HV)	Equivalente em Brinell das Médias Ponderadas (HB)	Durezas Medidas com esfera de 10mm (HB)	Desvios em relação às durezas Brinell (%)
Envelhecimento a 840°C	519	488	388	25,7
Envelhecimento a 880°C	540	508	415	22,4
Solubilização a 1060°C	294	279	255	9,3
Solubilização a 1160°C	294	279	255	9,4

Os desvios existentes entre os métodos utilizados, para as amostras tratadas a 1060°C e 1160°C (somente ferrita e austenita na microestrutura), são devidos aos erros acumulados entre os processos, acrescidos pela interpolação linear ao fazer-se a conversão da escala Vickers para a escala Brinell.

Por outro lado, os desvios encontrados entre os valores das durezas para as amostras tratadas a 840°C e 880°C são devidos ao fato de haver fase sigma na microestrutura, que é uma fase dura, precipitada através de uma reação de decomposição eutetóide da matriz ferrítica, resultando em fase sigma e austenita.

Como a concentração volumétrica de austenita é muito alta e em se tratando de uma fase mole, a resistência à penetração do indentador no ensaio Brinell é relativamente baixa. Assim, quando a carga é aplicada o material deforma-se mais facilmente pelo fato de a fase austenítica não oferecer muita resistência a penetração. Além disso, pelo fato da fase sigma ser pequena em relação a austenita, quando a esfera Brinell penetra no material, ela depara-se com uma maior quantidade de austenita do que propriamente com a fase sigma, daí o fato da dureza (usando-se a esfera de 10mm de diâmetro) ser menor que a média ponderada das microdurezas.

Porém, as medidas mais representativas dessa propriedade são aquelas obtidas pelo ensaio Brinell, uma vez que as áreas ensaiadas são mais representativas das amostras como um todo, comparando com as médias ponderadas das microdurezas.

5.4.1 Análises de Dureza

Uma propriedade muito comum de ser analisada em nível de "chão de fábrica" é a dureza do material. Trata-se de um ensaio prático e orientativo, principalmente para o caso dos aços inoxidáveis duplex e super duplex, onde o

valor dessa propriedade é geralmente da ordem de 240 Brinell a 260 Brinell (em torno de 22 HRC a 24 HRC) para microestruturas compostas de aproximadamente iguais concentrações volumétricas de ferrita e austenita.

Valores de dureza acima dessa faixa indicam a presença de um micro constituinte mais duro, além das duas fases que a compõem. Normalmente, esse agente endurecedor é a fase sigma, que chega a apresentar durezas da ordem de 63HRC (798HV), promovendo assim, uma elevação na dureza total do material como um todo.

A Figura 45 exibe o comportamento da dureza em função da temperatura de tratamento térmico.

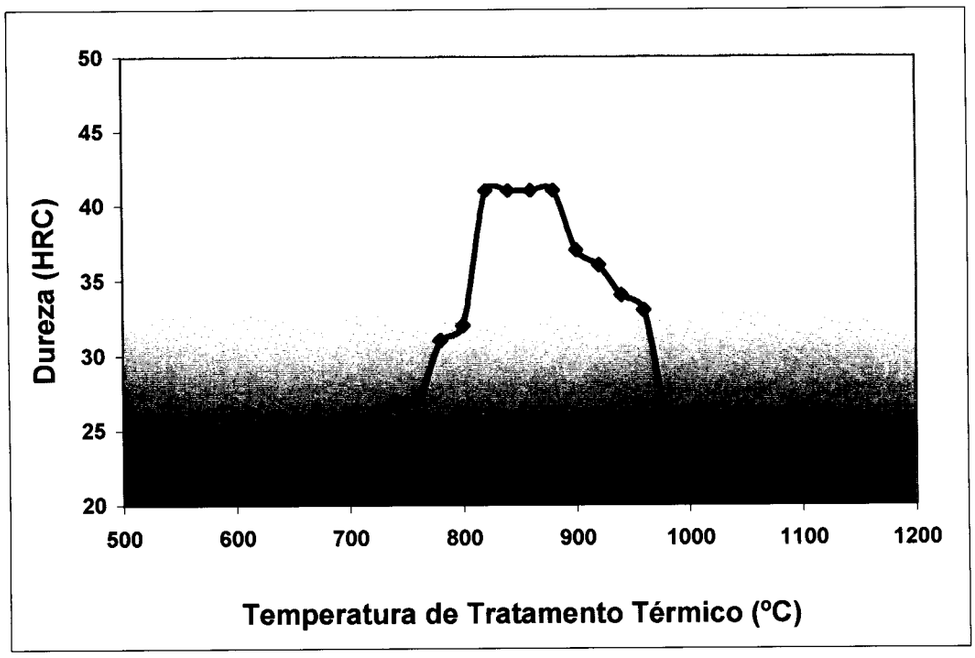


FIGURA 45 – Variação da dureza do material em função da temperatura de tratamento térmico.

Observa-se que a dureza do material tratado termicamente até 580°C, praticamente não sofreu alteração. A partir desse ponto, a dureza começa a aumentar de forma suave com a temperatura até que se atinja o valor de 700°C.

Conforme mostrado anteriormente na Figura 41, a fase sigma só começa a precipitar-se em temperaturas acima de 720°C e solubiliza-se em temperaturas superiores a 1060°C. Assim sendo, a modesta elevação de dureza entre o intervalo de temperaturas de 580°C e 720°C é referente à precipitação de um outro composto diferente da fase sigma.

À medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, a partir de 720°C, a curva de dureza mostra uma elevação mais acentuada, devido à precipitação da fase sigma em grandes quantidades.

Os valores de dureza atingem 41HRC nas temperaturas de tratamento térmico desde 820°C até 880°C, onde as concentrações volumétricas de fase sigma são maiores, conforme ilustrado na Figura 41.

Para temperaturas de tratamentos térmicos superiores a 880°C, as durezas começam a diminuir uma vez que a concentração volumétrica de fase sigma também diminui. Em temperaturas acima de 1060°C, onde a fase sigma foi totalmente dissolvida, a dureza do material estabilizou-se em torno de 22HRC, que é o valor previsto para uma microestrutura composta por ferrita e austenita, em proporções aproximadamente iguais.

A Figura 46 mostra a curva de dureza versus temperatura de tratamento térmico, porém na escala Brinell. Verifica-se que o comportamento é praticamente o mesmo daquele visto na Figura 45, onde a escala adotada foi a Rockwell C.

O ensaio de dureza na escala Brinell é mais significativo comparado com o ensaio na escala Rockwell C, porque a porção ensaiada da amostra tem uma área maior e dessa forma leva em consideração regiões representativas da microestrutura.

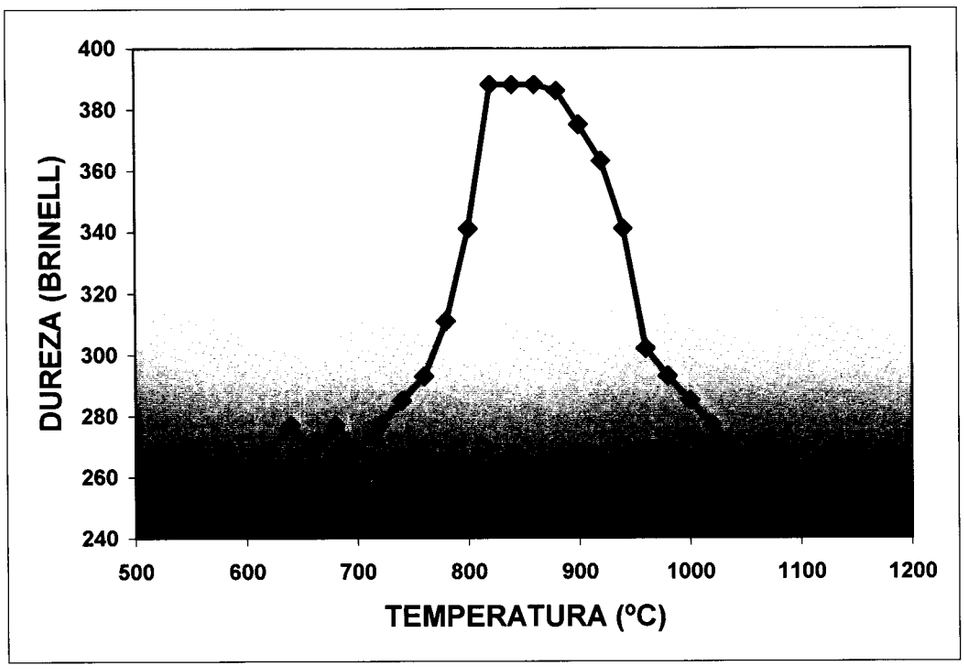


FIGURA 46 – Variação de dureza Brinell em função da temperatura de tratamento térmico.

O comportamento da dureza em função da concentração volumétrica de fase sigma pode ser visto na Figura 47, onde cada ponto na curva representa a média aritmética de duas medidas.

À medida que se aumenta a concentração de fase sigma na microestrutura, aumenta-se também a dureza do material como um todo, pois esse composto intermetálico apresenta uma dureza elevada, promovendo dessa forma um aumento geral dessa propriedade. Assim, com um simples ensaio de dureza realizado em nível de "chão de fábrica", pode-se ter uma estimativa do teor de fase sigma presente na microestrutura. Esse método não é tão preciso quanto a metalografia quantitativa, mas tem a vantagem de ser prático e proporciona tomada de decisões rápidas com relação à velocidade de aquecimento do tratamento térmico de solubilização.

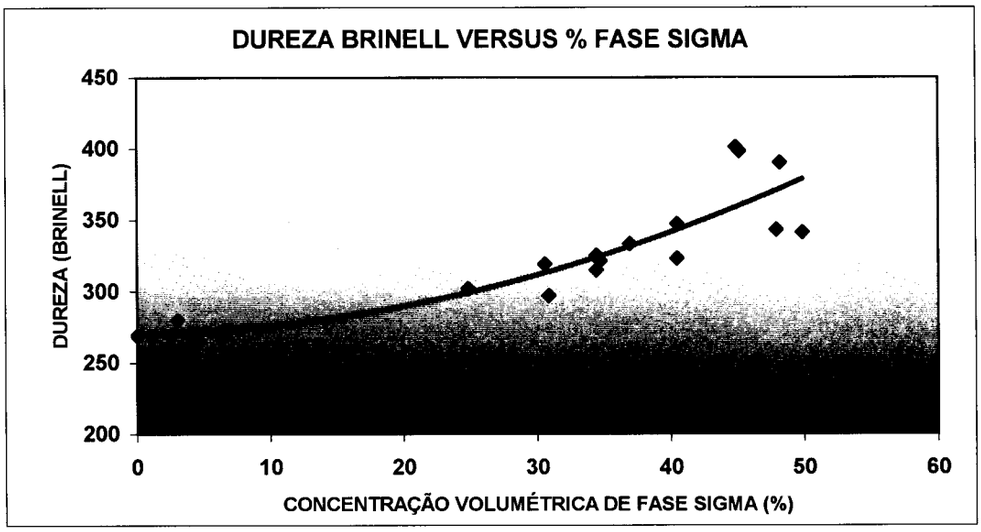


FIGURA 47 – Variação da dureza em função da concentração de fase sigma.

5.5 TENACIDADE AO IMPACTO

A tenacidade ao impacto do material foi medida por meio do ensaio Charpy com entalhe em V, conforme padronizado pela norma ASTM A370/A370M (2004).

Os corpos de prova ensaiados foram previamente solubilizados a 1160°C e em seguida, tratados termicamente a partir de 520°C até 1180°C, com variação de 20°C em 20°C e mantidos nas respectivas temperaturas por duas horas. Cada ponto nas curvas de energia absorvida (Figuras 48, 49 e 50) representa a média aritmética de três (03) corpos de prova, conforme estabelecido pela norma ASTM A370.

O comportamento da energia absorvida a temperatura ambiente em função da concentração de fase sigma é mostrado na Figura 48.

Nota-se que a energia absorvida no ensaio reduz-se a 10% do valor original, com apenas 3% em volume de fase sigma na microestrutura. Isso mostra que a presença de pequenas concentrações dessa fase, pode reduzir drasticamente a capacidade do material em absorver energia no ensaio de impacto. Uma possível explicação para esse fenômeno deve-se ao fato de que a fase sigma atua como concentradora de tensões, quando presente mesmo em pequenas concentrações nas interfaces ferrita/austenita (δ/γ).

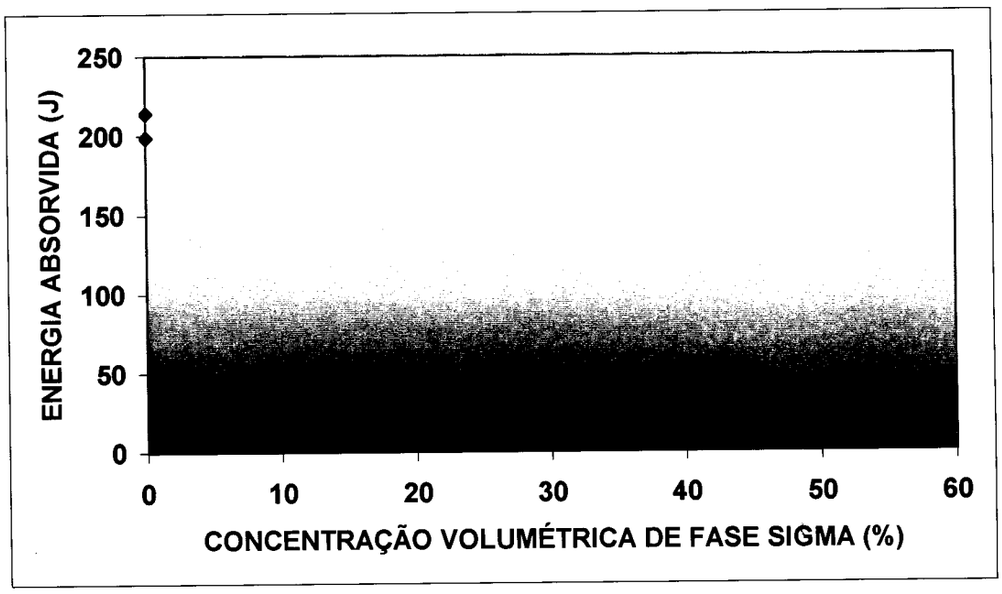


FIGURA 48 - Energia absorvida no ensaio Charpy versus percentagem volumétrica de fase sigma.

Quando a fase sigma está presente em grandes concentrações, desenvolve-se uma morfologia rendilhada e contínua dessa fase dura, favorecendo a propagação de uma eventual trinca. Durante o desenvolvimento da fratura, a trinca propaga-se através da interface entre a fase sigma e a austenita ou a ferrita – dependendo da concentração volumétrica desse intermetálico – sem demandar muita energia para tal, daí o fato de ser um constituinte fragilizante.

A Figura 49 ilustra o comportamento da energia absorvida a temperatura ambiente, em função da temperatura de tratamento térmico. Observa-se que a

energia absorvida no ensaio, começa a decrescer abruptamente a partir de 540°C, atinge o valor de 20J a 640°C, permanece em valores baixos (menores que 10J) até 1040°C e "salta" rapidamente para o patamar de 200J a partir de 1060°C, e mantém-se em torno desse valor para temperaturas maiores.

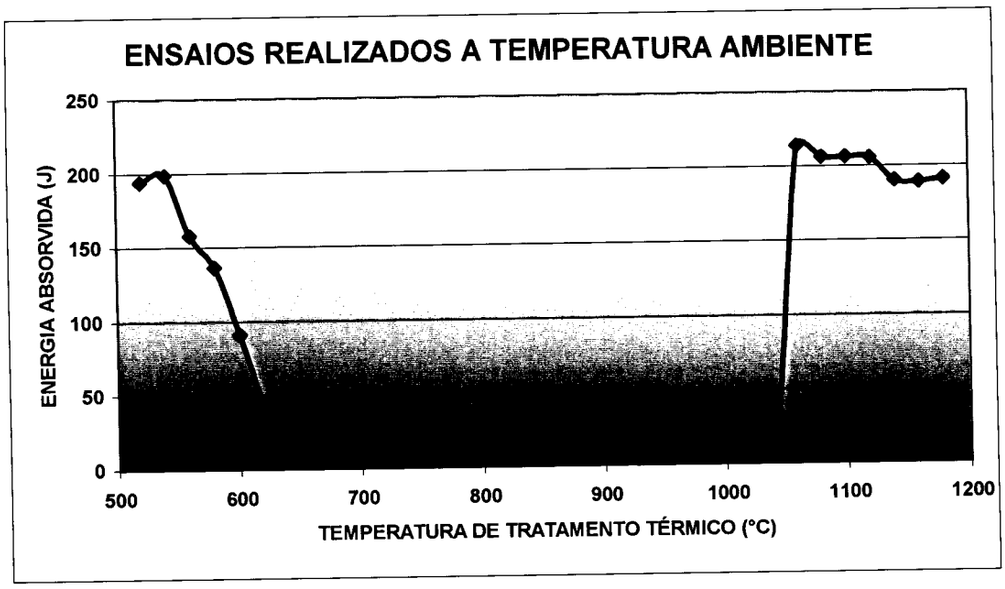


FIGURA 49 - Valores da Energia Absorvida versus Temperatura de Tratamento Térmico.

Para temperaturas acima de 1120°C, a energia absorvida no ensaio de impacto a temperatura ambiente, diminui sutilmente devido ao fato da concentração volumétrica de ferrita na microestrutura aumentar discretamente, conforme pode ser confirmado pela Figura 41. Um comportamento semelhante foi observado para os ensaios realizados a temperatura criogênica (-46°C), onde a energia absorvida foi plotada em função da temperatura de tratamento térmico na Figura 50.

Nota-se que os formatos das curvas são muito semelhantes e que as temperaturas onde as energias começam a diminuir e aumentar são praticamente as mesmas. Também, o patamar de energias onde os valores são baixos, coincide com o da curva obtida à temperatura ambiente.

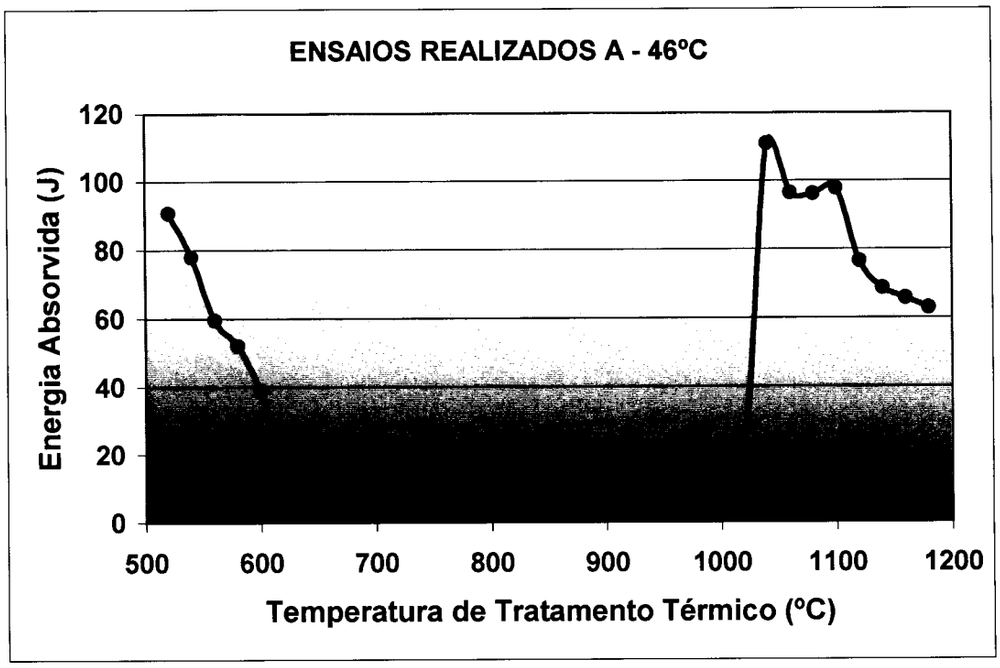


FIGURA 50 - Energia absorvida no ensaio de impacto (Charpy), versus temperatura de tratamento térmico, para ensaios realizados a – 46°C.

A única diferença entre os valores de energia, referentes aos ensaios realizados à temperatura ambiente e a -46°C está nos valores absolutos da grandeza, onde a temperatura criogênica reduziu-os consideravelmente.

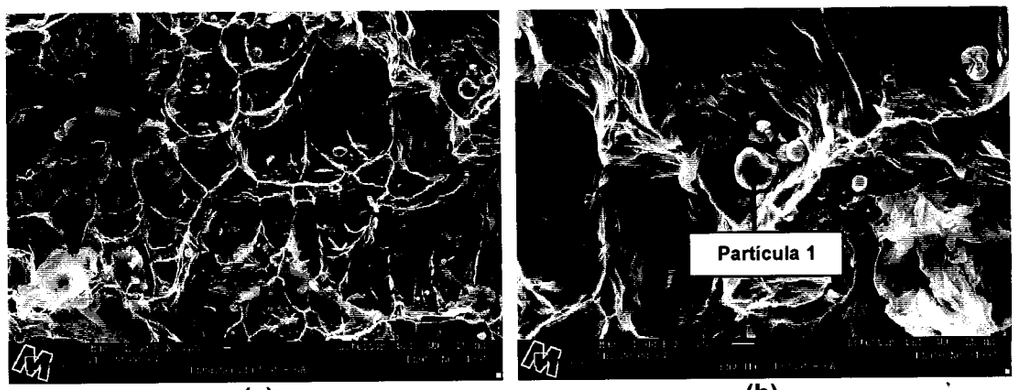
A escolha da temperatura criogênica de -46°C não foi aleatória, pois ela é tomada como padrão nos países nórdicos, principalmente na Noruega através da norma NORSOK, que regulariza condições de ensaios e requisitos de qualidade para fornecimento de componentes para plataformas "offshore" no mar do norte.

Com o objetivo de analisar as superfícies de fratura, para os ensaios realizados a temperatura ambiente, selecionou-se amostras que fossem representativas dos vários tratamentos térmicos realizados, de tal forma que uma delas representasse o efeito do alívio de tensões a 520°C, outra representasse o aspecto de fratura típico da presença de fase sigma na microestrutura (980°C) e finalmente a outra, retratasse a condição de fornecimento desses materiais, isto é,

o aspecto da fratura de uma amostra solubilizada a 1160°C, seguido por resfriamento em água, conforme exemplificado nas figuras seguintes.

As Figuras 51(a) e (b) mostram os aspectos das fraturas para as amostras tratadas a 520°C, ensaiadas a temperatura ambiente. Nota-se um aspecto predominantemente fibroso, típico de materiais com alta tenacidade. Isso significa que essa temperatura de tratamento, não alterou a tenacidade ao impacto. Isso também pode ser confirmado analisando-se a curva de energia absorvida versus temperatura (Figura 49).

Nessa superfície de fratura, é possível ver partículas inclusionárias, oriundas provavelmente do processo de desoxidação, bem como os vazios ao redor das mesmas.



(a) (b)

FIGURA 51 - Aspecto da fratura para a amostra solubilizada a 1160°C e aliviada a 520°C por 2H.

A Figura 52 mostra os picos de uma análise qualitativa da partícula 1, obtida por meio de um detector de EDS. Trata-se de uma partícula inclusionária de óxido complexo de silício, zircônio e alumínio, originária do processo de desoxidação.

O aparecimento dos picos de cromo, manganês, ferro e níquel deve-se provavelmente ao fato que o "bulbo" formado pelo feixe de elétrons atingiu parte da matriz, logo abaixo da partícula de inclusão.

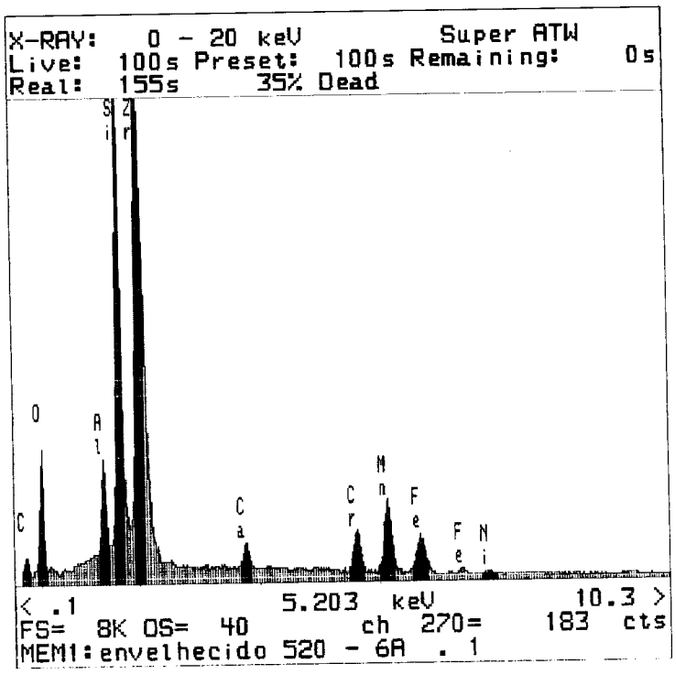
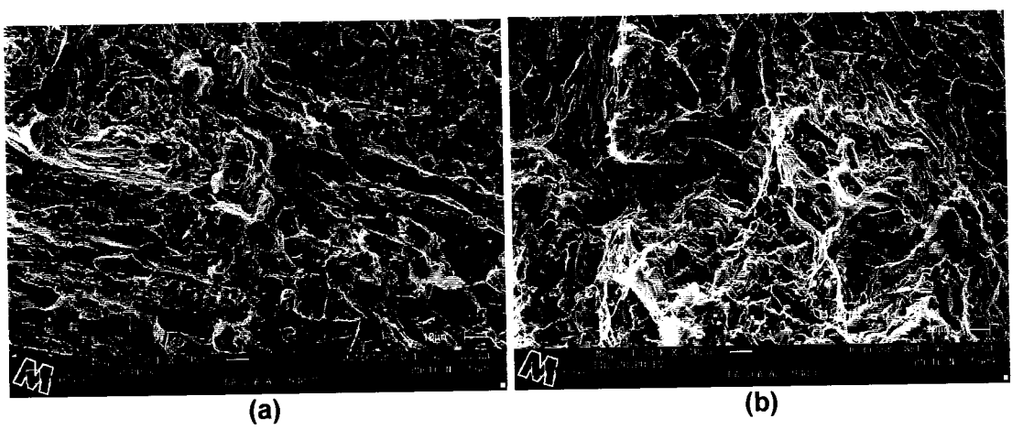


FIGURA 52 - Análise qualitativa da partícula 1 da figura anterior.

A Figura 53(a) e (b) ilustra o aspecto da fratura da amostra tratada a 980°C, durante 2H. Para essa temperatura de tratamento térmico, o material exibe um comportamento frágil, devido à presença de grande quantidade (aproximadamente 31%) de fase sigma na microestrutura.



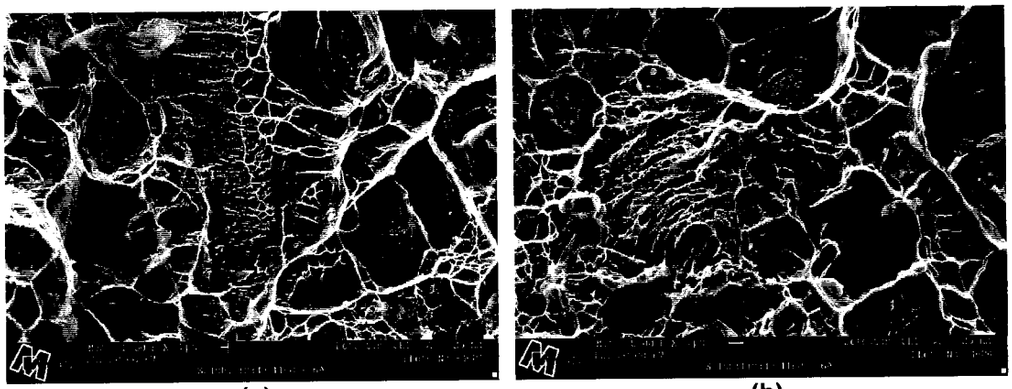
(a) (b)

FIGURA 53 - Aspecto da fratura para o material tratado a 980°C.

As fratografias são totalmente diferentes daquelas da figura anterior, observando-se a presença de apenas pequenas áreas com estruturas fibrosas.

É possível notar o aparecimento de trincas intergranulares, provavelmente devido à precipitação de fase sigma nessa região. A aparência da fratura é um pouco diferente do padrão típico para materiais frágeis, porque neste caso, existe uma alta fração volumétrica de austenita precipitada (58%) em detrimento da redução da fração volumétrica de ferrita. Esse elevado teor de uma fase dúctil e tenaz altera o padrão de aparência da fratura de materiais frágeis.

As Figuras 54(a) e (b) mostram os aspectos das fraturas para amostras solubilizadas a 1160°C.



(a) (b)

FIGURA 54 - Aspecto da fratura da amostra solubilizada a 1160°C, seguida por resfriamento em água.

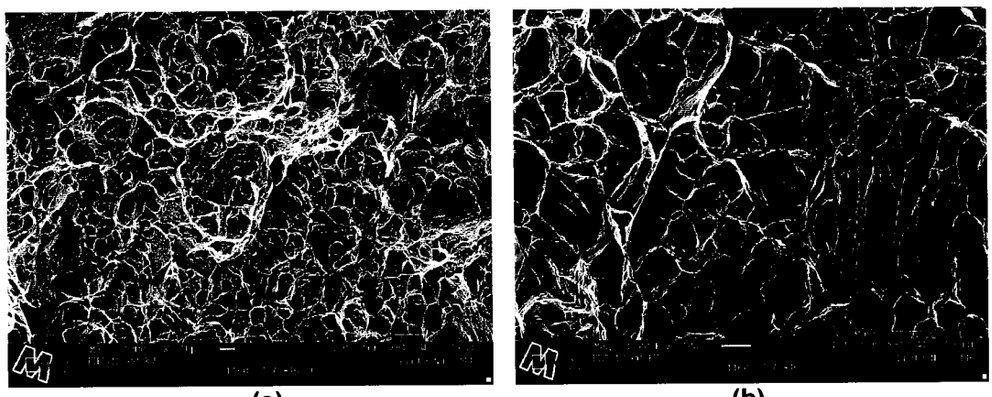
Nota-se a presença de uma estrutura fibrosa para essa temperatura de tratamento, típica de material dúctil. Isso significa que não existem fases intermetálicas influenciando negativamente na tenacidade ao impacto.

A presença de fases tenazes na microestrutura, faz com que parte da energia necessária para romper o corpo de prova, seja absorvida para deformar plasticamente o material, dificultando dessa forma a propagação de trincas.

A fim de comparação, realizou-se também a análise das superfícies de fratura da amostra solubilizada a 1160°C, seguida por resfriamento em água, e da

amostra solubilizada à mesma temperatura e aliviada a 520°C por duas horas, com ensaios feitos a temperatura criogênica de -46°C.

As Figuras 55(a) e (b) ilustram as superfícies de fratura para a amostra solubilizada a 1160°C e resfriada em água, com ensaio realizado a -46°C.



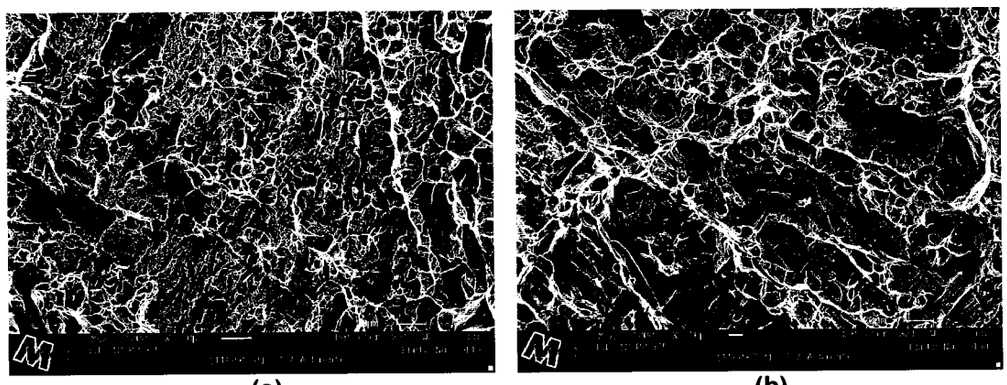
(a) (b)

FIGURA 55 - Aspecto da fratura a -46°C para a amostra solubilizada a 1160°C.

Com menor resolução a Figura 55(a) mostra uma visão "panorâmica" da superfície fraturada, onde se pode constatar a presença predominantemente maciça de uma estrutura fibrosa, típica de fraturas dúcteis. Porém, com maior resolução, a Figura 55(b) mostra também uma estrutura fibrosa, mas com algumas áreas contendo facetas de clivagem características de comportamento frágil. A presença dessas áreas de clivagem, explica o motivo pelo qual a energia absorvida no ensaio Charpy com entalhe em V, reduziu de 198J para 82J, para as amostras solubilizadas a 1160°C, ensaiadas a temperatura ambiente e a -46°C respectivamente.

Os aspectos das fraturas para as amostras solubilizadas a 1160°C e aliviadas a 520°C por duas horas são mostradas nas Figuras 56(a) e (b).

Em ambas as figuras, nota-se um aspecto predominantemente fibroso característico de fratura dúctil, porém, aparecem pequenas áreas localizadas contendo facetas de clivagem, típicas de fraturas frágeis.



(a) (b)

FIGURA 56 - Aspecto da fratura para a amostra solubilizada e aliviada, ensaiada a -46°C.

A mudança na temperatura de ensaio de 25°C (temperatura ambiente) para -46°C provocou uma redução na energia absorvida de 194J para 91J respectivamente. Provavelmente, esses resultados possam ser explicados pelo aparecimento das referidas facetas de clivagem, oriundas da estrutura cúbica de corpo centrado (C.C.C.) da ferrita, que deve apresentar uma transição dúctil/frágil à medida que a temperatura diminui, visto que a estrutura austenítica não apresenta esse comportamento.

Nota-se que tanto para as amostras solubilizadas, quanto para as amostras aliviadas, ensaiadas a temperatura ambiente e a -46°C, os aspectos das fraturas são tipicamente fibrosos, diferenciando apenas nas presenças de áreas com facetas de clivagem, que apareceram nas amostras ensaiadas à temperatura criogênica (-46°C).

Portanto, o tratamento térmico de alívio de tensões a 520°C por duas horas não promoveu mudança no comportamento ao impacto, tanto nas amostras

ensaiadas a temperatura ambiente quanto a temperatura de -46°C. A diferença nos valores de energia absorvida deveu-se à temperatura de ensaio e não ao tratamento térmico de alívio de tensões, pois as amostras somente solubilizadas, também apresentaram uma diferença significativa nos valores da energia absorvida.

Apesar de a fase sigma precipitar na microestrutura somente a partir de 720°C, nota-se nas figuras 49 e 50 que a energia absorvida começa a diminuir nas amostras tratadas termicamente a partir de 540°C. Isso significa que na faixa de temperaturas de tratamento térmico entre 540°C e 720°C, a queda no valor da energia absorvida no ensaio de impacto não se deu devido à presença de fase sigma.

Análises por meio de microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se elétrons secundários, mostraram a presença de uma precipitação intensa de partículas intragranularmente e nas interfaces ferrita/austenita. A morfologia angular dessas partículas promove o efeito de concentração de tensões na microestrutura, fazendo com que a energia absorvida no ensaio de impacto reduza de forma significativa.

Para a amostra tratada a 640°C verifica-se que a precipitação é mais intensa na ferrita do que nas interfaces ferrita/austenita, Figura 57. Com maior resolução, pôde-se destacar os contornos de grãos da ferrita delineados pelas partículas (Figuras 58 e 59).

Para a amostra tratada a 680°C (Figuras 60 - 62), nota-se uma considerável precipitação na interface ferrita/austenita, com as partículas de precipitado crescendo em direção a ferrita, conforme pode ser visto nas morfologias alongadas nesse sentido. O motivo para esse comportamento deve-se provavelmente ao fato de que a ferrita fornece elementos, tais como cromo e molibdênio para a precipitação dessas partículas.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

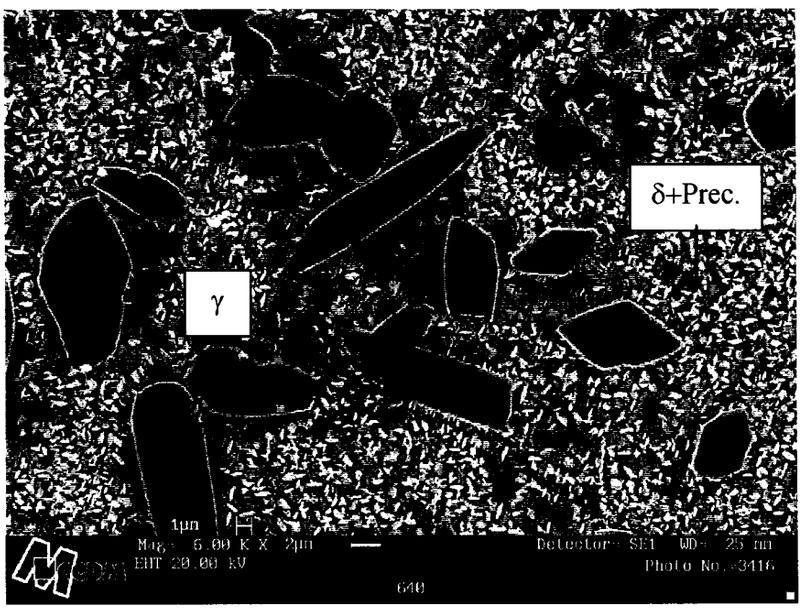


FIGURA 57 - Amostra tratada a 640°C por 2H. Ataque: Água Régia.

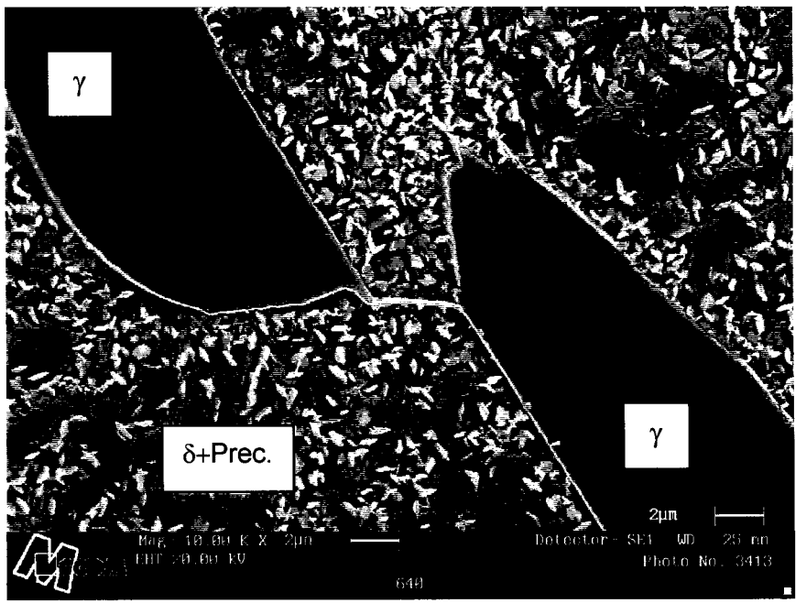


FIGURA 58 - Amostra tratada a 640°C por 2H. Ataque: Água Régia.

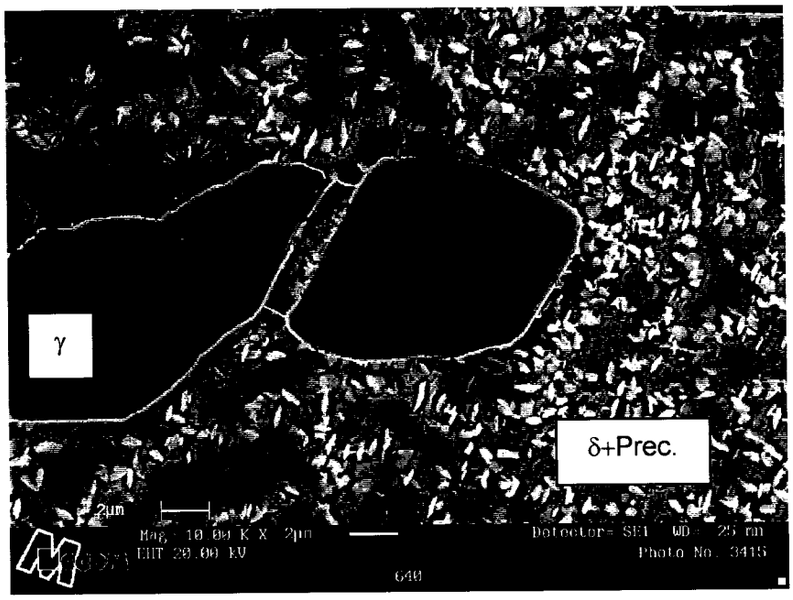


FIGURA 59 - Amostra tratada a 640°C por 2H. Ataque: Água Régia.

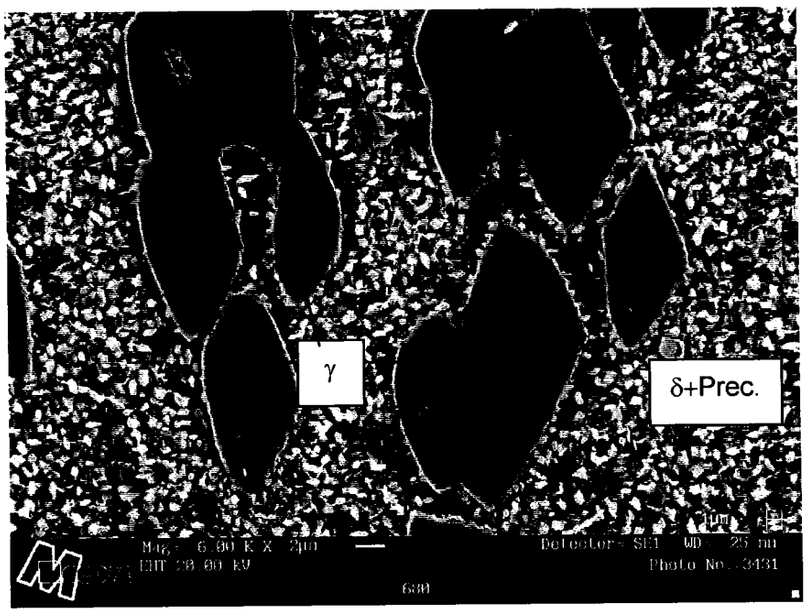


FIGURA 60 - Amostra tratada a 680°C por 2H. Ataque: Água Régia.

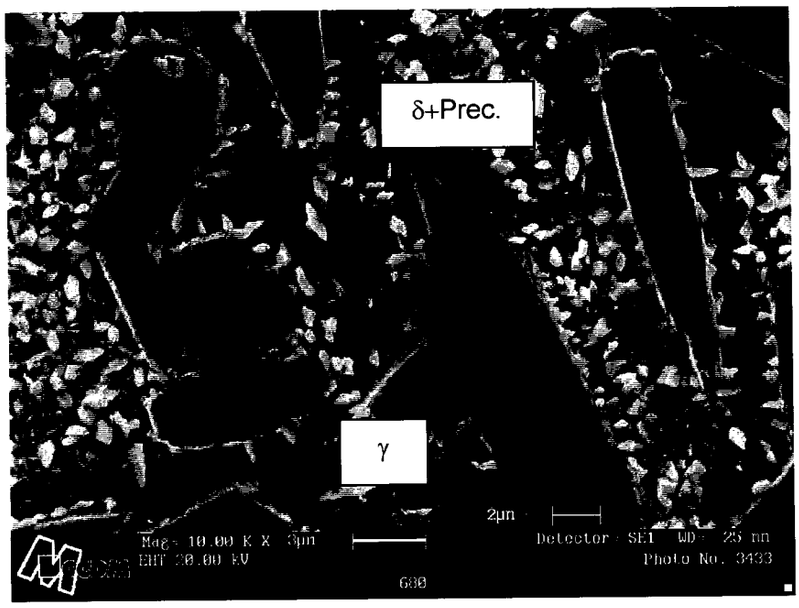


FIGURA 61 - Amostra tratada a 680°C por 2H. Ataque: Água Régia.

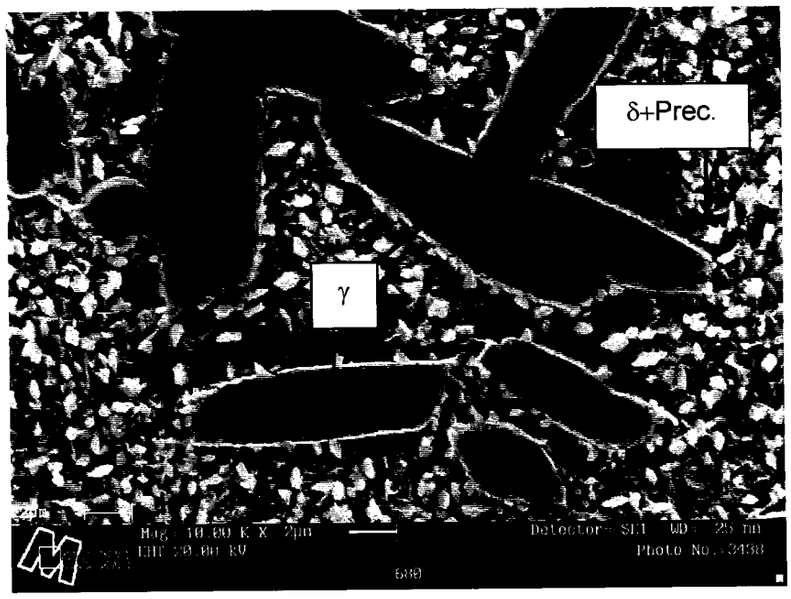


FIGURA 62 - Amostra tratada a 680°C por 2H. Ataque: Água Régia.

Análises por difração de raios X das amostras tratadas a 640°C e 680°C são mostradas nas Figuras 63 a 67, juntamente com as possíveis fases que possam estar presentes.

A radiação utilizada foi do cobre (CuKα1) com comprimento de onda de 1,5406Å, com uma fonte de 50KV, 100mA e uma velocidade de varredura de 1°/min.

Observa-se que há uma sobreposição de picos, porém com intensidades diferentes. Em alguns casos, as intensidades difratadas por determinados planos da amostra tratada a 640°C são maiores que as da amostra tratada a 680°C. O fato dos picos estarem sobrepostos, significa que em ambas as amostras estão presentes as mesmas fases cristalinas. Os picos das fases ferrítica e austenítica são normalmente os de maiores intensidades e em alguns casos nota-se a existência de picos muito próximos, necessitando-se de uma ampliação da escala para melhor visualizá-los.

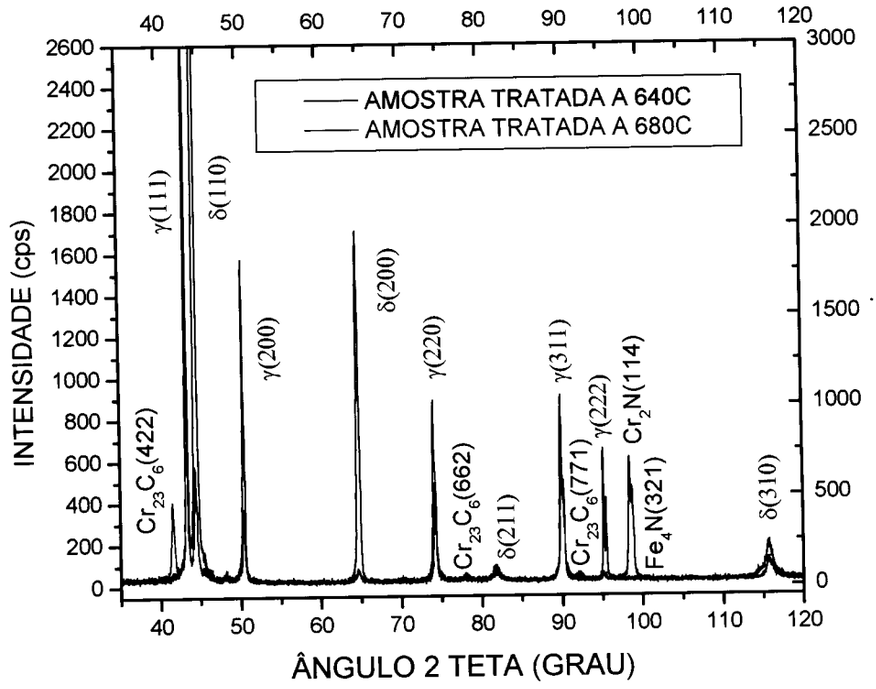


FIGURA 63 - Difratograma das amostras tratadas a 640°C e 680°C.

Reduzindo-se o intervalo dos ângulos difratados e de suas respectivas intensidades, provoca-se uma ampliação das escalas nos eixos x e y, tornando-se mais nítidos os picos de menores intensidades.

Uma parte do difratograma é vista na Figura 64, onde o intervalo para os ângulos difratados varia entre 35° e 55°. Além dos picos da ferrita e da austenita, aparecem outros indicando a provável presença de carbonetos complexos do tipo $M_{23}C_6$, bastante pronunciado, fase "Chi" (χ) e nitreto de cromo com estequiometria Cr_2N.

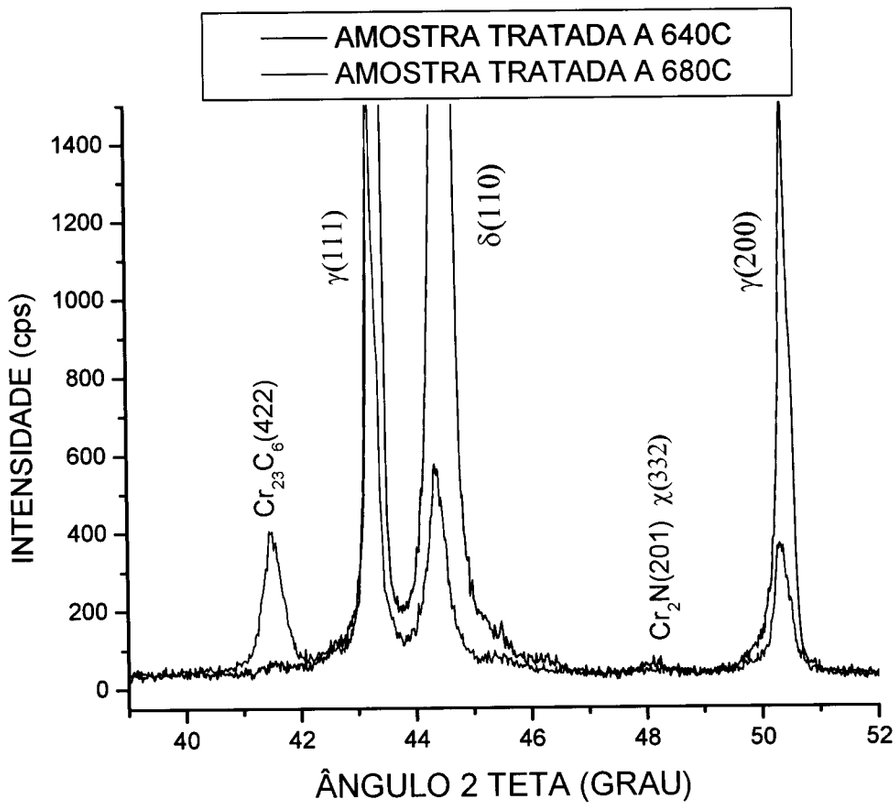


FIGURA 64 - Parte do difratograma da figura anterior, com maior ampliação nas escalas dos eixos x e y.

Numa outra fração do difratograma, para a faixa de ângulos de difração entre 62° e 92° (Figura 65), constata-se a presença de possíveis picos originários de carbonetos complexos do tipo $Cr_{23}C_6$ entre os picos da ferrita e da austenita.

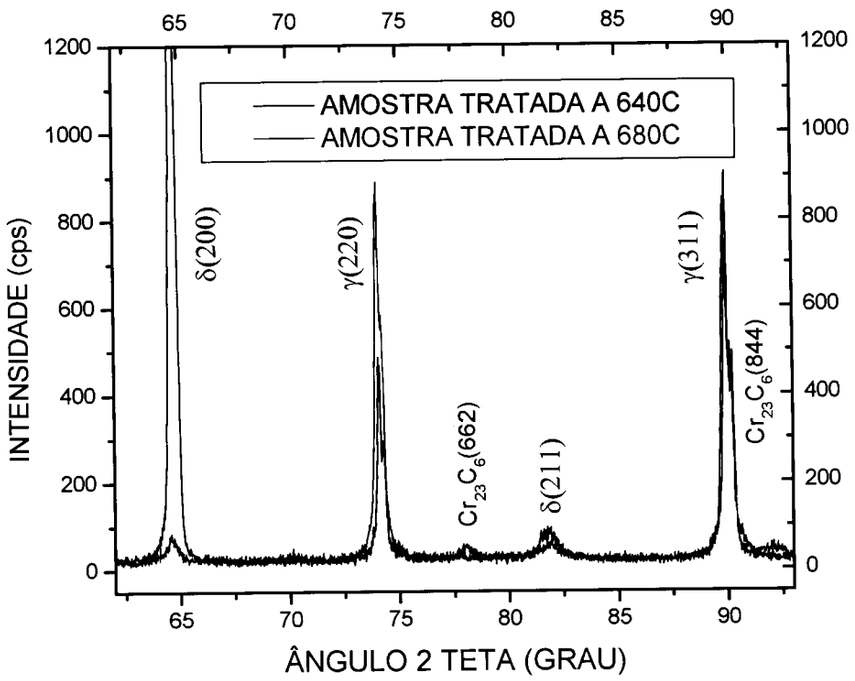


FIGURA 65 - Parte do difratograma das amostras tratadas a 640°C e 680°C, com ângulos de difração entre 62° e 93°.

No intervalo de 90° até 120° aparecem picos indicando a provável presença de fases Laves dos tipos Fe_2W e Fe_2Mo, além de carbonetos complexos ($Cr_{23}C_6$), nitretos de ferro e cromo (Fe_4N e Cr_2N), austenita e ferrita, Figura 66. Verifica-se que existem picos de compostos diferentes difratados com ângulos muito próximos.

Os picos de difração para as amostras tratadas nas temperaturas de 640°C e 680°C não possuem as mesmas intensidades. Isso pode ser devido provavelmente ao fato dos compostos estarem presentes em concentrações diferentes nas amostras, ou devido à posição relativa dos mesmos na massa da amostra.

A Figura 66 mostra a região de ângulos de difração compreendidos entre 92° e 102°, onde existem picos de compostos diferentes muito próximos uns dos outros.

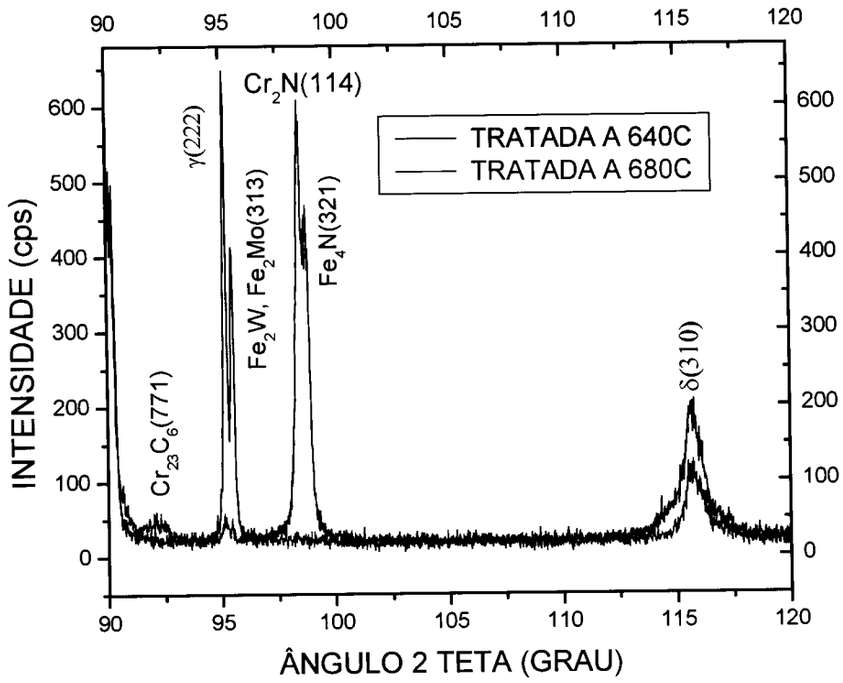


FIGURA 66 - Região do difratograma compreendida entre os ângulos de difração 90° e 120°.

Essa vista mostra os quatro picos bem caracterizados, os quais numa escala menor não poderiam ser notados com nitidez, prejudicando dessa forma a indexação. Fica evidente que os picos ocorreram somente para a amostra tratada a 640°C (linha preta), não tendo reciprocidade para a amostra tratada a 680°C (linha vermelha). Porém, para o conjunto formado pelos dois primeiros picos, a amostra tratada a 680°C exibiu dois pequenos picos, cujas intensidades são menores que as da outra amostra.

Análises por difração de raios X de materiais contendo vários compostos na microestrutura são complexas, uma vez que esses diferentes compostos podem difratar em ângulos muito próximos, dificultando dessa forma a identificação. Para

minimizar a possibilidade de erros na indexação, deve-se utilizar outras técnicas específicas para análise de partículas, tais como microscopia eletrônica de varredura com microanálise e microscopia eletrônica de transmissão.

Ampliando ainda mais a escala no intervalo compreendido entre 92° e 102° para os ângulos de difração, pode-se ver com maior nitidez a presença de picos muito próximos de compostos diferentes, conforme Figura 67.

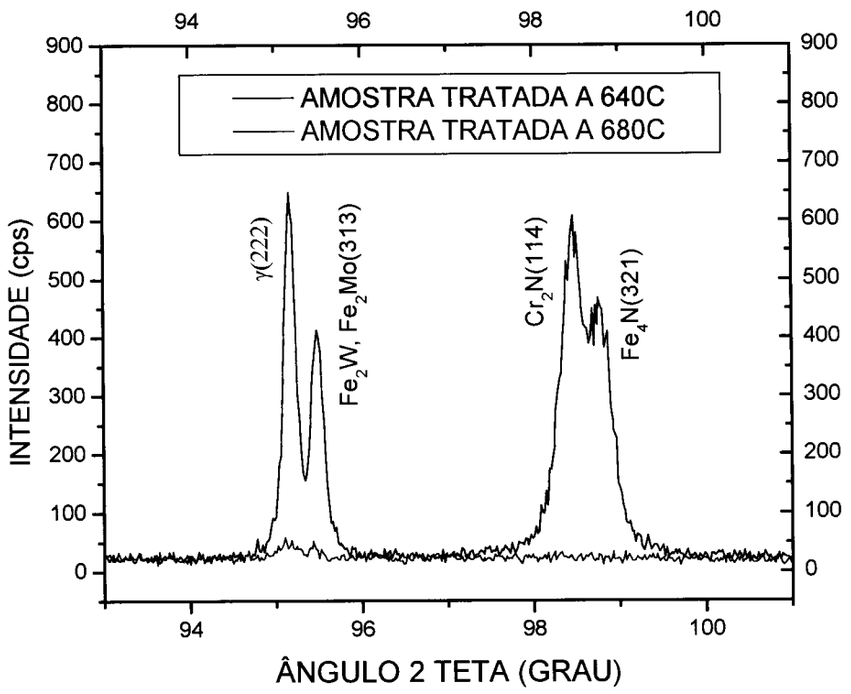


FIGURA 67 - Região do difratograma compreendida entre os ângulos de difração 92° e 102°.

Os prováveis candidatos para as reflexões são as fases Laves, formadas entre os átomos de ferro e molibdênio e ferro e tungstênio com estequiometrias Fe_2Mo e Fe_2W. Esses picos aparecem muito próximos ao pico do plano (222) da fase austenítica, que sem o recurso da ampliação da escala não poderiam ser percebidos. O mesmo raciocínio pode ser usado para os casos referentes aos picos dos nitretos de ferro e cromo, que aparecem à direita na figura.

Análises por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.) e utilizando-se microanálises com espectroscopia por energia dispersiva (E.D.S), revelaram altas concentrações de cromo, molibdênio, ferro e tungstênio na composição química das partículas precipitadas nas Figuras 57 a 62. A Tabela 17 mostra os resultados das microanálises em percentuais atômico.

TABELA 17 - Composição química das partículas precipitadas na fase ferrítica.

ELEMENTO	VALORES MÉDIOS (% ATÔMICA)
Fe	60,3
Cr	28,0
Ni	6,9
Mo	3,8
W	1,2
Si	-

Apesar de se determinar as concentrações dos elementos de liga maiores e mais pesados no precipitado, outros tais como: carbono e nitrogênio, que possuem raios atômicos e massas atômicas pequenas não foram identificados pela microanálise.

Quanto menor for o raio atômico do elemento, maior a força eletrostática Coulombiana entre núcleo e elétron, fazendo com que esses últimos fiquem mais fortemente presos aos núcleos. Assim, a energia do feixe tem mais dificuldade para remover os elétrons mais internos dos elementos, que emitem radiações ionizantes como os raios X e, além disso, as janelas de berílio dos detectores de radiação absorvem os fótons emitidos pelos elétrons mais internos, daí a dificuldade de se indexar tais compostos. Dessa forma, a identificação do precipitado fica comprometida, pois as análises por difração de raios X com relação a carbonetos e nitretos complexos, não podem ser comprovadas pela microanálise.

Análises por meio de microscopia eletrônica de transmissão (M.E.T.), utilizando-se técnicas de campo claro (B.F.) e eventualmente campo escuro (D.F.),

sempre associadas ao padrão de difração de área selecionada (SAEDP), evidenciaram as partículas de maior fração volumétrica precipitada na ferrita, conforme Figura 68.

FIGURA 68 - Partículas precipitadas na matriz ferrítica após "envelhecimento" a 680°C por duas horas.

Essas partículas apresentaram freqüentemente uma subestrutura interna, conforme pode ser visto na Figura 69, onde se nota a presença de outras partículas menores, que podem ter atuado como substrato para a nucleação das partículas maiores.

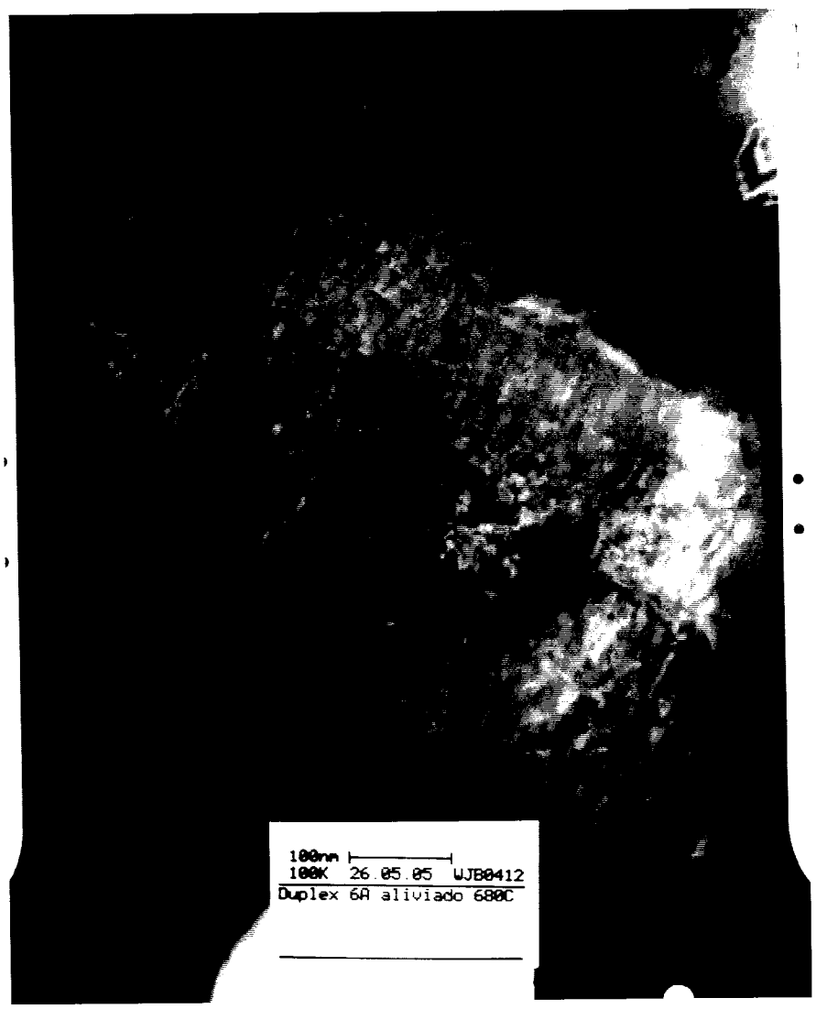


FIGURA 69 - Precipitado na matriz ferrítica apresentando subestrutura interna.

A Figura 70 representa uma SAEDP, onde podem ser vistas reflexões fortes associadas à matriz ferrítica. Esse diagrama de difração foi indexado como referência e corresponde a ferrita, com eixo de zona paralelo à direção [001].

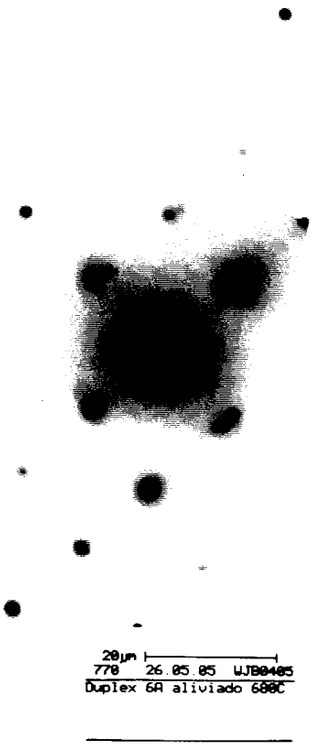
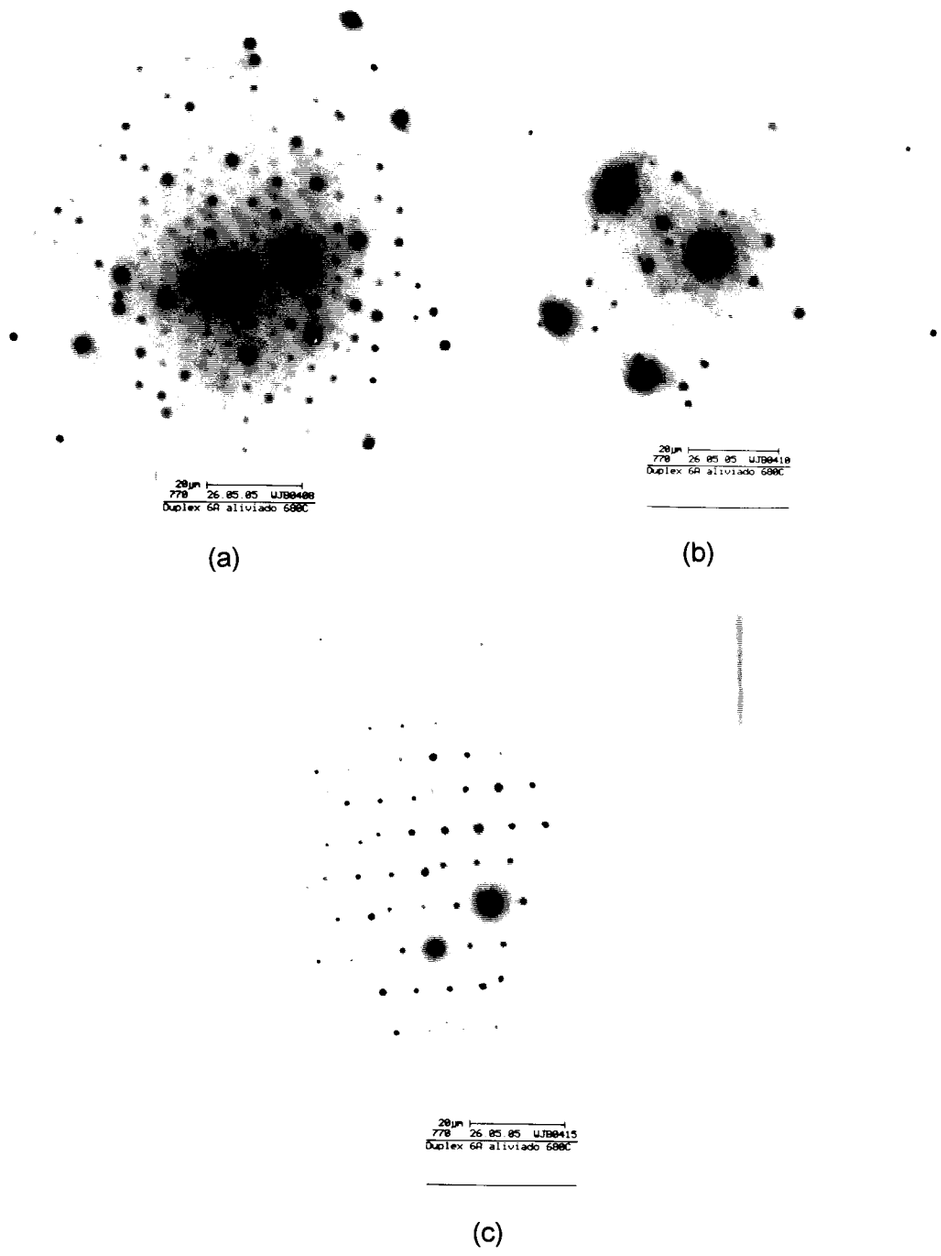


FIGURA 70 - Figura de difração da matriz ferrítica.

Devido à elevada fração volumétrica de precipitados oriundos do "envelhecimento" a 680ºC, os SAEDP's apresentaram reflexões de mais de uma fase, tornando impossível a identificação de cada uma delas. Tal dificuldade pode ser mostrada nos SAEDP's da Figura 71(a), (b) e (c), onde se vê claramente uma imagem de difração impregnada de "black spots", não seguindo algum padrão de difração.

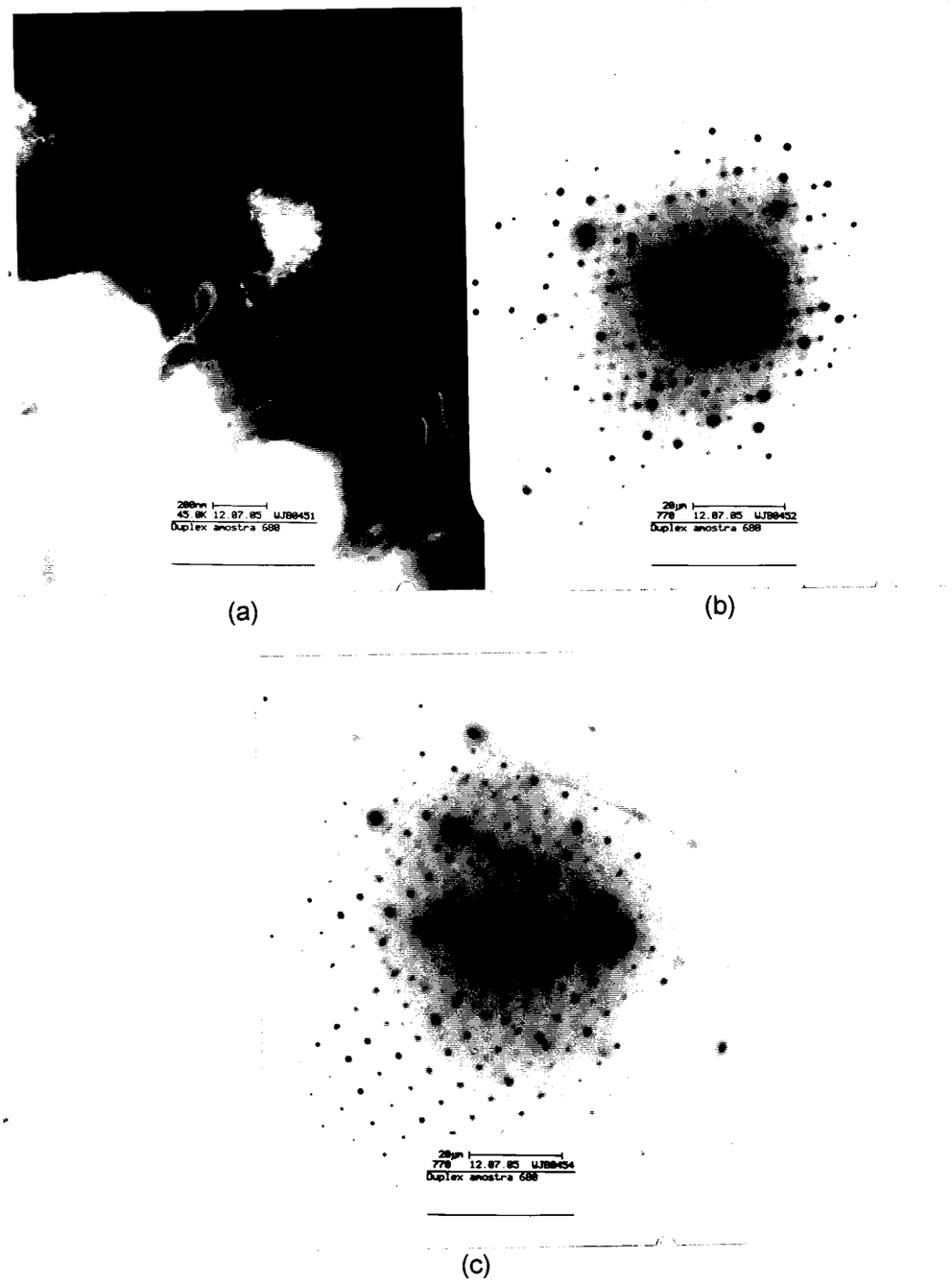


(a) (b)

(c)

FIGURA 71 - (a) SAEDP de precipitado apresentando subestrutura, (b) SAEDP da matriz e do precipitado e (c) SAEDP correspondente a precipitados na ferrita.

Devido a grande quantidade de diferentes precipitados na matriz ferrítica, as observações foram dirigidas aos precipitados localizados nas bordas das áreas finas, e que pudessem gerar padrões de difração sem a interferência de outras fases, conforme ilustrado na Figura 72(a), (b) e (c).



(a) (b)

(c)

FIGURA 72 - (a) precipitado na borda da área fina, (b) SAEDP correspondente ao precipitado de (a) e (c) SAEDP correspondente ao mesmo precipitado, porém com diferente orientação em relação à figura (b).

Pela morfologia e a distribuição dos precipitados na matriz ferrítica as análises por meio de microscopia eletrônica de transmissão indicaram inicialmente

uma forte tendência de tratar-se ou da fase sigma (σ) ou da fase Chi (χ). A fase sigma forma-se no sistema Fe-Cr com composição FeCr e em aços inoxidáveis duplex pode ser promovida por excesso de cromo e sua composição torna-se variável, por exemplo: FeCrMo, ou $(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$, com estrutura tetragonal, grupo p42/mnm (136).

A fase Chi (χ) é cúbica pertencente ao grupo I-43m (217) e sua composição química também pode ser bastante modificada, como por exemplo: $Cr_{12}Fe_{32}Mo_7Ni_7$, ou $Cr_{12}Fe_{36}Mo_{10}$.

Os resultados das indexações, utilizando-se o software desenvolvido pelo Centre Interdépartemental de Microscopie Electronique da École Polytechnique Fédérale de Lausanne conduziram a soluções sempre associadas a uma fase cúbica. Em nenhum dos casos analisados foi identificada simetria tetragonal, que indicaria a presença da fase sigma.

Assim, os resultados de difração de elétrons, obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET), sugerem que as partículas grosseiramente precipitadas na ferrita correspondem a uma fase do tipo Chi (χ). Porém, a microanálise revelou tratar-se de um precipitado não muito rico em molibdênio (3,8%at) e pela estequiometria do composto esperava-se 12% atômico para um caso ($Cr_{12}Fe_{32}Mo_7Ni_7$), ou 18,5% atômico em outro ($Cr_{12}Fe_{36}Mo_{10}$). Dessa forma, não se pode afirmar que tais partículas sejam pertencente à fase Chi (χ), pois a relação estequiométrica teórica entre cromo e molibdênio é de praticamente 2:1 e 1:1 respectivamente e pela microanálise essa relação é de 7:1.

A técnica de análise por microscopia eletrônica de transmissão, aliada à microanálise por meio de EDS e à difração de raios X contribuem nas identificações dos precipitados, pois a difração de raios X elenca uma série de possíveis candidatos cujos ângulos de difração (2θ) podem ser muito próximos. Dessa forma, o fato do ensaio de difração de raios X ter detectado vários compostos tais como:

Fe_2Mo, Fe_2W, $Cr_{23}C_6$, Cr_2N, Fe_4N, não significa que sejam essas partículas com dimensões de aproximadamente 0,5μm a 1,0μm, que predominam na microestrutura. Os compostos acima citados devem estar precipitados na microestrutura misturados com outras partículas. Foram observadas outras partículas com diferentes morfologias por toda a área de observação. O interesse maior consistiu em identificar as partículas mais grosseiras, que chamou a atenção pelo volume em que se deu a precipitação.

5.6 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

5.6.1 Amostras Solubilizadas

Com o objetivo de caracterizar as fases presentes nas amostras solubilizadas a 1160°C e 1130°C e resfriadas em água, bem como nas amostras aliviadas a 520°C, realizou-se um ensaio de difração de raios X, isto é, um difratograma, cujos gráficos de intensidade versus ângulo de difração (2θ) são mostrados nas Figuras 73 - 76. A indexação foi feita através da comparação direta com difratogramas de metais puros com estruturas: cúbica de corpo centrada (cromo) e cúbica de faces centradas (cobre).

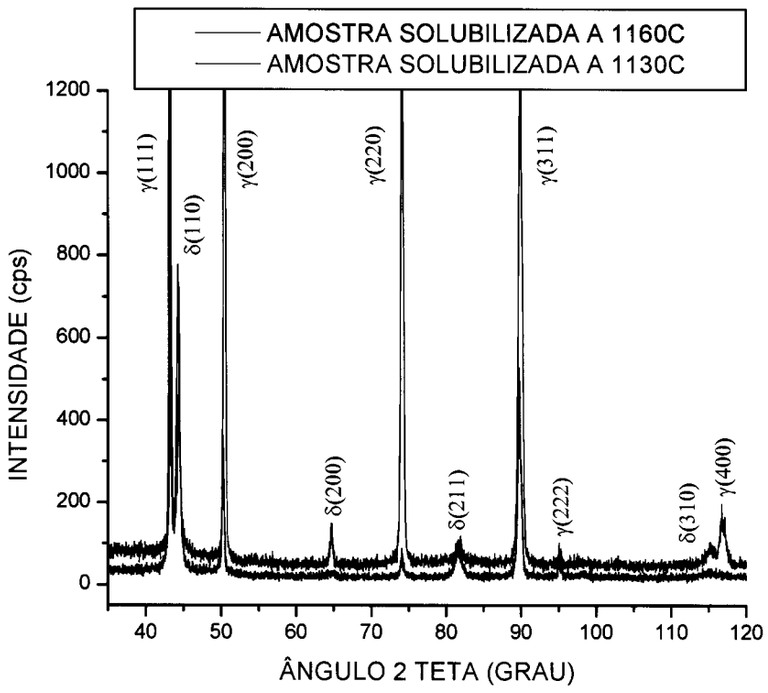


FIGURA 73 - Difratograma das amostras solubilizadas a 1160°C e1130°C, seguidas por resfriamento em água.

Com o objetivo de analisar-se de forma mais precisa o espectro de difração, fez-se uma ampliação da escala para vários intervalos de reflexão. O primeiro deles está no intervalo de $40^\circ < 2\theta < 55^\circ$, Figura 74.

Verifica-se que os mesmos picos exibidos pela amostra solubilizada a 1160°C também foram exibidos pela amostra solubilizada a 1130°C.

O segundo intervalo de ângulos de difração está compreendido entre 62° e 85° para o mesmo difratograma, Figura 75.

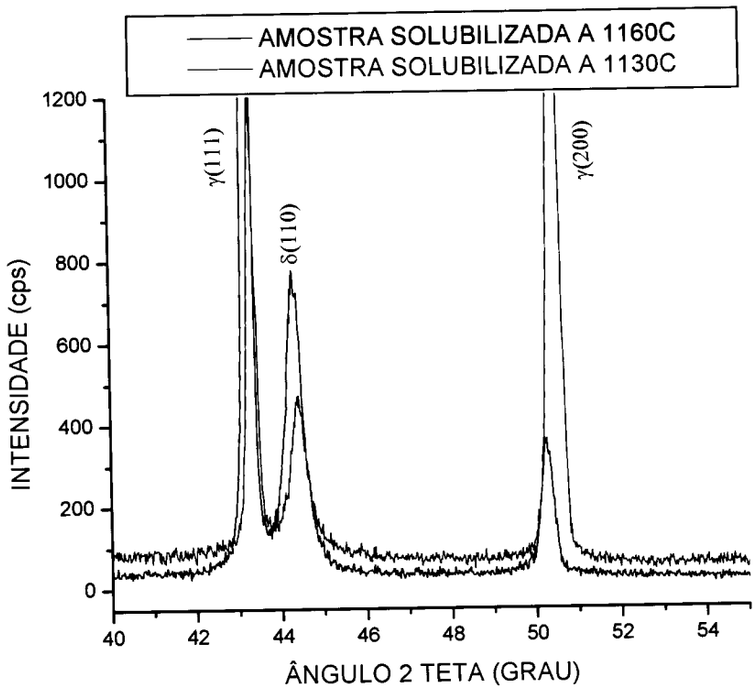


FIGURA 74 - Parte do difratograma com ângulo 2θ compreendido entre 40° e 55°.

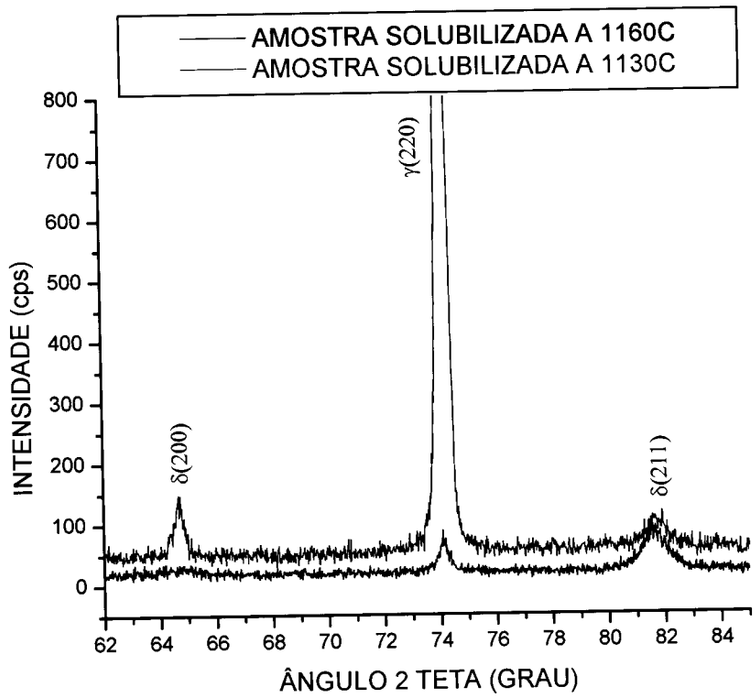


FIGURA 75 - Parte do difratograma compreendida entre os ângulos 62° < 2θ < 85°.

Novamente, os mesmos picos presentes no difratograma da amostra solubilizada a 1160°C, estão também presentes no difratograma da amostra solubilizada a 1130°C, porém, somente as intensidades dos picos são diferentes. Especificamente, para o caso da reflexão do plano (200) da ferrita delta, a intensidade do pico referente à amostra solubilizada a 1160°C foi muito fraca, tornando sua percepção possível somente com uma ampliação muito significativa da escala.

A última parte do difratograma ficou compreendida de 85° a 120° para os ângulos de difração 2θ, conforme mostrada na Figura 76.

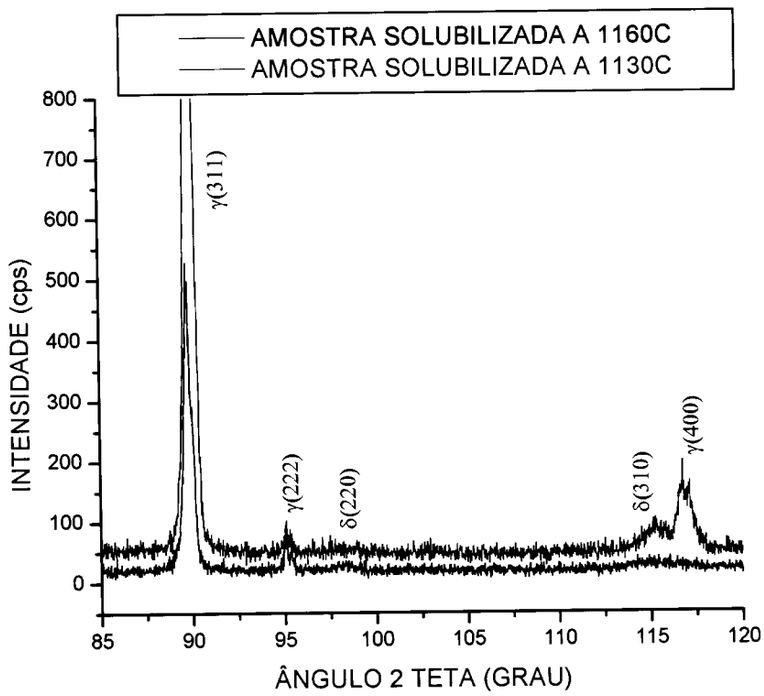


FIGURA 76 - Parte do difratograma compreendida entre 85° < 2θ < 120°.

Novamente, os picos são coincidentes para ambas as amostras solubilizadas em temperaturas diferentes, porém, sempre com maior intensidade para a amostra solubilizada a 1130°C e para o caso dos picos referentes aos

planos (310) da ferrita delta e (400) da austenita, as diferenças de intensidades são mais intensificadas.

Analisando-se o difratograma como um todo, verifica-se que somente duas fases (ferrita e austenita) estão presentes na microestrutura das amostras solubilizadas tanto a 1130°C quanto a 1160°C. Nenhuma outra fase ou compostos intermetálicos foram identificados nos difratogramas, significando que as temperaturas de solubilização, bem como os tempos de encharque, foram suficientes para dissolver os precipitados formados durante o resfriamento de solidificação.

Dessa forma, esse intervalo de temperaturas pode ser adotado para realizar-se os tratamentos térmicos de solubilização em escala industrial, sem prejuízos para a microestrutura do material.

As amostras solubilizadas e posteriormente aliviadas a 520°C, por duas horas, foram também submetidas a ensaios de difração de raios X com o intuito de verificar-se a influência desse tratamento térmico de alívio na microestrutura do material.

Apesar das amostras terem sido previamente examinadas por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura, utilizando-se elétrons secundários, optou-se pelo ensaio de difração de raios X como sendo a terceira técnica para confirmação dos resultados prévios.

O tratamento de alívio a 520°C por duas horas, tem como principal objetivo minimizar as tensões residuais desenvolvidas pelo choque térmico durante o resfriamento rápido da solubilização, bem como as tensões introduzidas durante o processo de usinagem. Essas tensões residuais provocam uma considerável instabilidade dimensional nos componentes obtidos pelo processo de fundição, comprometendo a performance do equipamento.

As Figuras 77 - 84 mostram no mesmo sistema cartesiano, os difratogramas das amostras solubilizadas a 1160°C, a 1130°C e aliviada a 520°C, superpostos dois a dois.

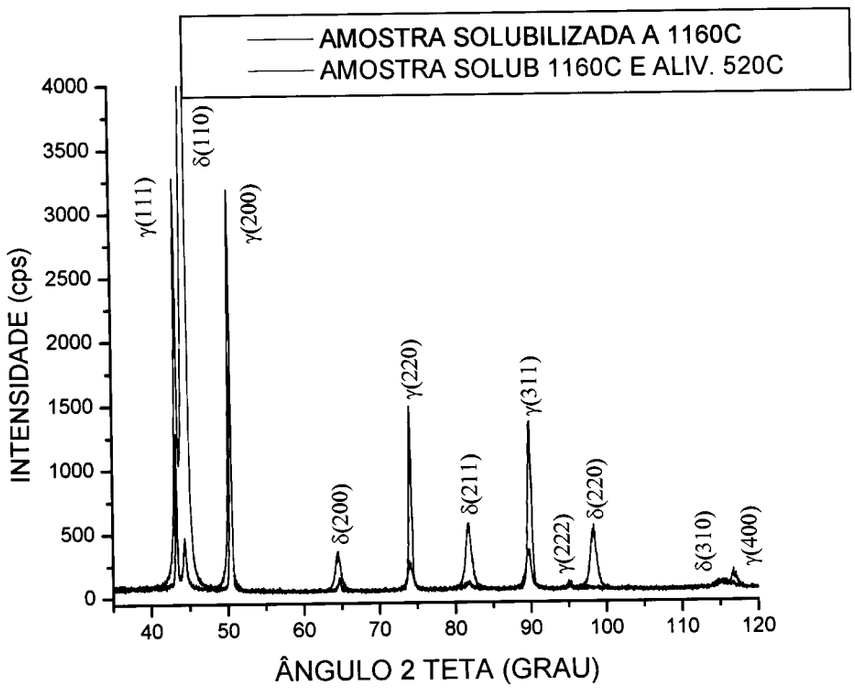


FIGURA 77 - Difratogramas das amostras: somente solubilizada a 1160°C e solubilizada a 1160°C, seguida por um alívio a 520°C.

Verifica-se que os picos apresentados pela amostra solubilizada são coincidentes com aqueles apresentados pela amostra aliviada, porém, as diferenças estão somente nas intensidades.

Com o objetivo de analisar de forma mais precisa, o difratograma foi dividido em várias partes com escalas ampliadas conforme figuras seguintes. A primeira parte compreende ângulos de difração 2 θ entre 40° e 55°, Figura 78.

Nessa primeira parte, ambas as amostras apresentaram os mesmos planos das mesmas fases refletindo o feixe de raio X. Não há indícios de nenhuma outra fase refletindo nesse intervalo de ângulos 2θ. Somente as intensidades dos picos são diferentes no difratograma, mas os ângulos são coincidentes.

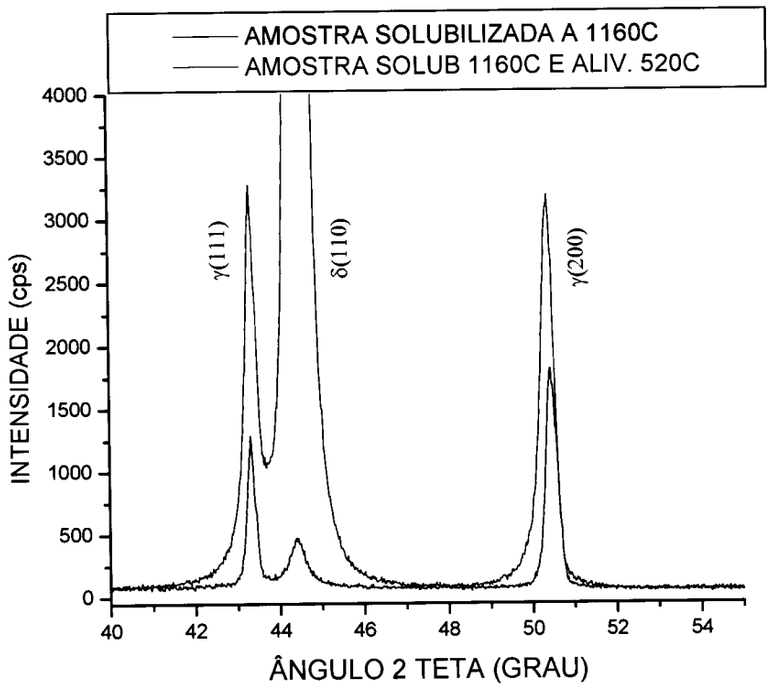


FIGURA 78 - Parte do difratograma compreendida entre 40° < 2θ < 55°.

A segunda parte do difratograma compreende ângulos 2θ entre 62° e 85°, que é mostrada na Figura 79.

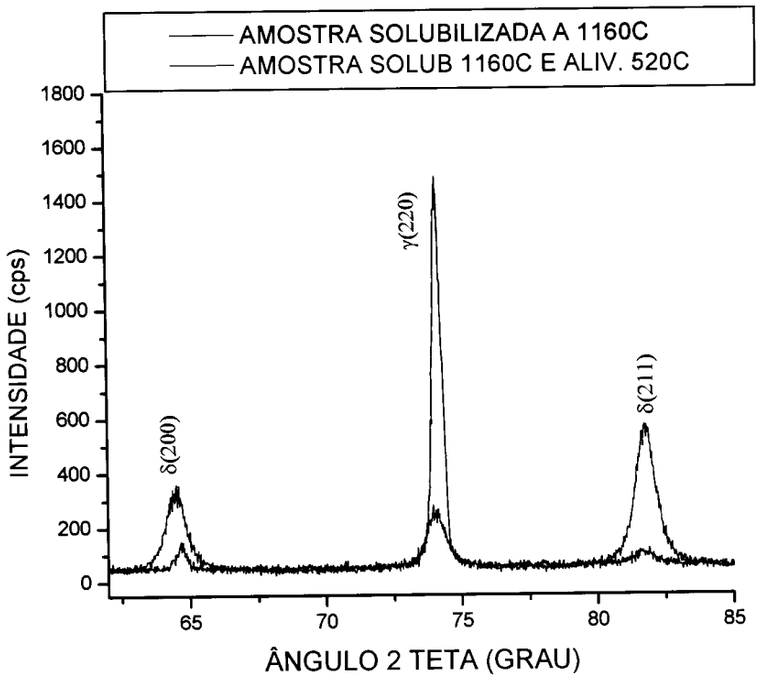


FIGURA 79 - Parte do difratograma compreendida entre 62° < 2θ < 85°.

Novamente, ambas as amostras apresentaram os mesmos picos de difração nessa parte do difratograma, mantendo-se as diferenças apenas nas intensidades dos picos difratados.

A última parte do difratograma está compreendida entre os ângulos 2θ variando desde 85° até 120°, conforme pode ser visto na Figura 80. Mais uma vez, somente os picos referentes às fases ferrítica e austenítica estão presentes no difratograma e as diferenças entre as amostras foram nas intensidades do feixe refletido.

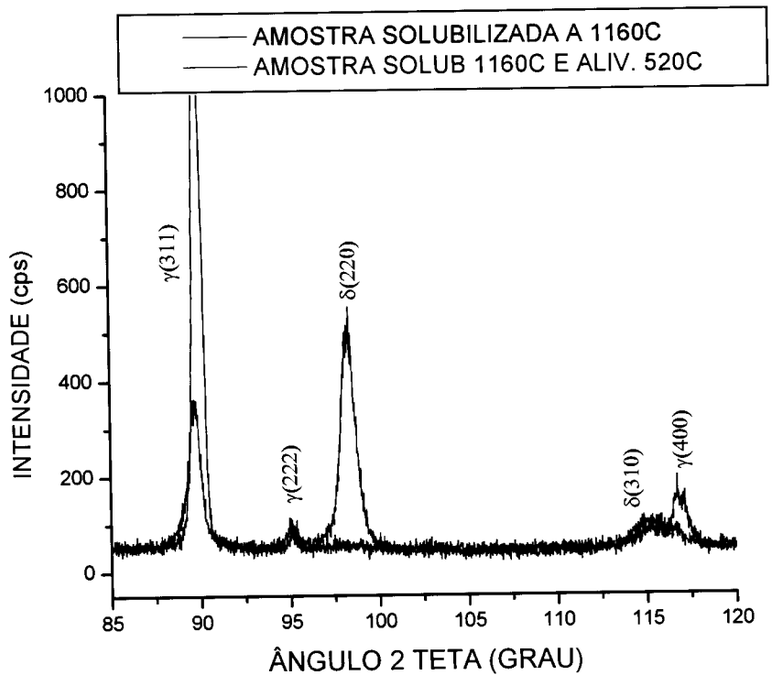


FIGURA 80 - Parte do difratograma compreendido entre 85° < θ < 120°.

Da análise de todas as partes do difratograma, pode-se verificar que o tratamento térmico de alívio de tensões a 520°C, não proporcionou precipitação de fases intermetálicas ou carbônicas na microestrutura e em quantidades detectáveis por difração de raio X, isto é, acima de 3% em concentração volumétrica. Essa

mesma observação foi constatada por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Uma análise semelhante, comparando a amostra solubilizada a 1130°C e a amostra solubilizada a 1160°C e aliviada a 520°C pode ser vista nas Figuras 81 - 84.

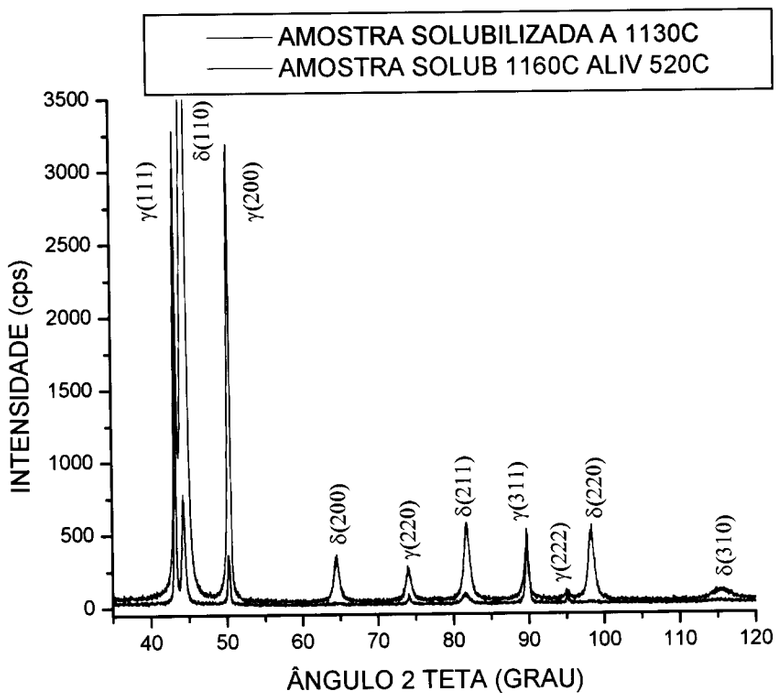


FIGURA 81 - Difratograma completo, comparando as amostras solubilizada a 1130°C e solubilizada a 1160°C e aliviada a 520°C.

Para melhor visualização e interpretação desse ensaio, o difratograma foi subdividido em partes convenientes com maiores ampliações das escalas nos dois eixos cartesianos.

A primeira parte compreende o intervalo entre os ângulos 2θ variando desde 40° até 55° e o resultado mostrou (Figura 82), que só houve reflexões para planos da ferrita e da austenita nas mesmas posições, porém, com intensidades diferentes.

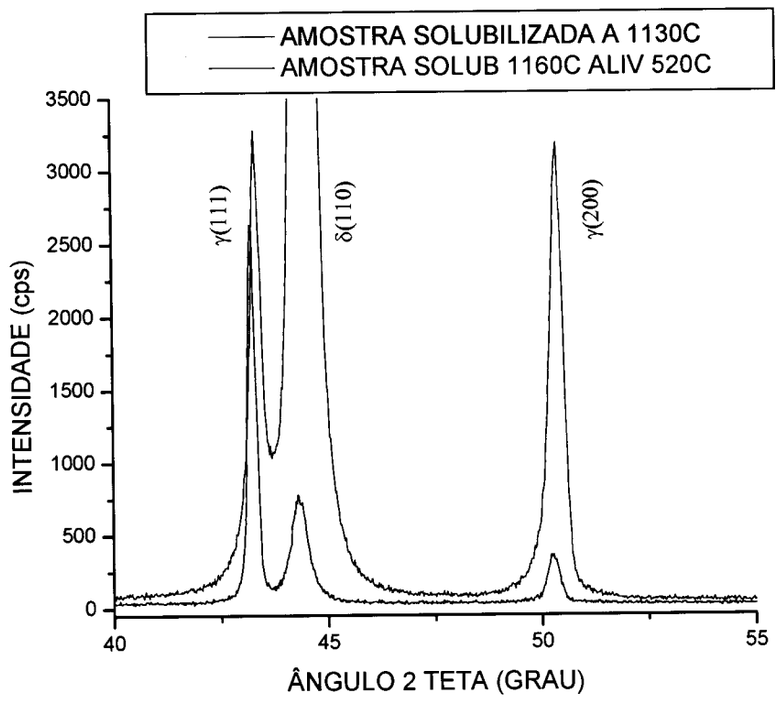


FIGURA 82 - Parte do difratograma compreendida entre $40^{\circ} < 2\theta < 55^{\circ}$.

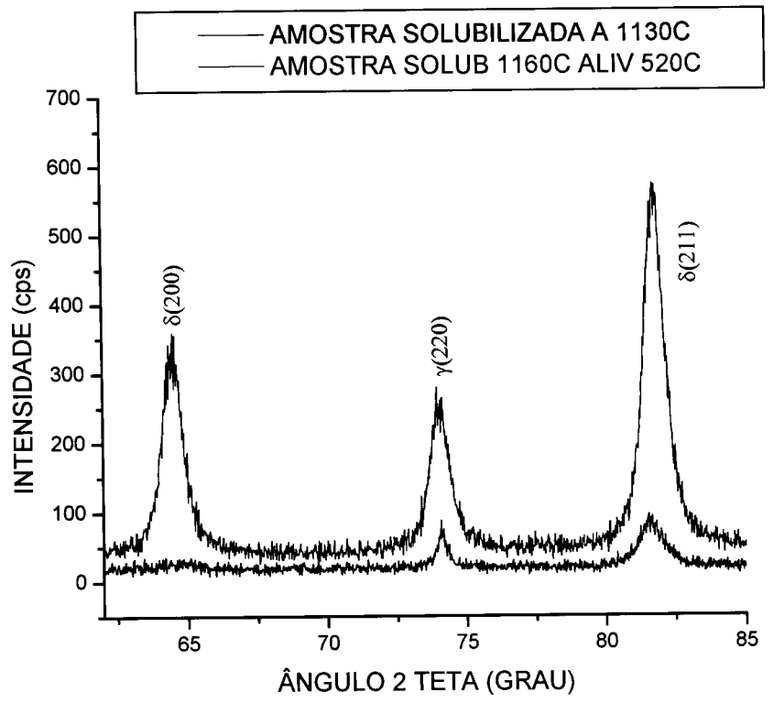


FIGURA 83- Parte do difratograma compreendida entre $62^{\circ} < 2\theta < 85^{\circ}$.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

A segunda parte do difratograma compreende ângulos 2θ entre 62° e 85° e pode-se verificar que só existem picos referentes às fases austenítica e ferrítica (Figura 83), variando somente as intensidades dos mesmos. Nenhum pico referente a outras fases foi detectado nessa faixa de ângulos de difração.

Finalmente, a última parte do difratograma compreende os ângulos 2θ entre 85° e 120° e para essa faixa, somente foram detectados planos difratores pertencentes às fases ferrítica e austenítica, Figura 84.

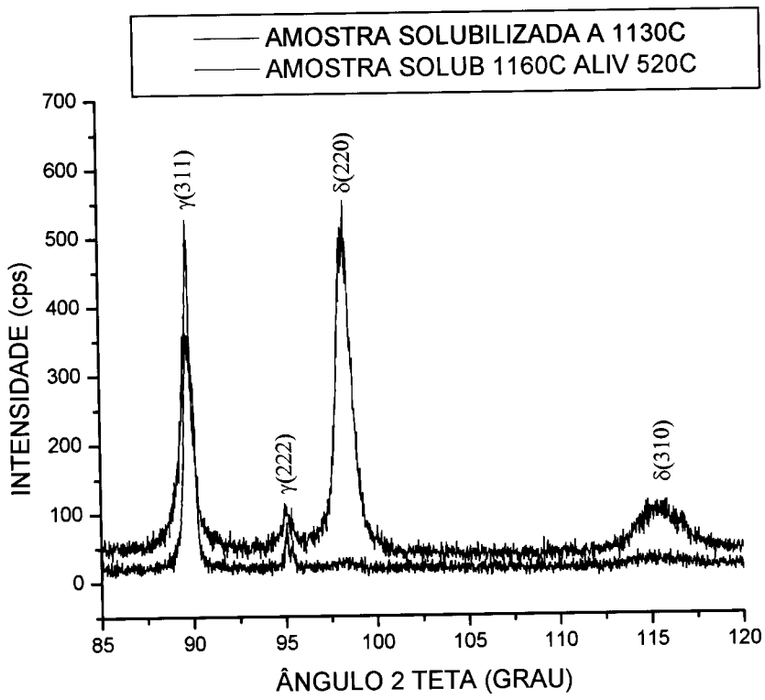


FIGURA 84 - Parte do difratograma compreendida entre 85° < 2θ < 120°.

Por meo de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários, também foi constatado que o tratamento térmico de alívio de tensões a 520°C por 2 horas não provocou a precipitação de compostos intermetálicos e nem de fases carbônicas.

Os parâmetros de rede, obtidos pelo ensaio de difração de raios X, para a ferrita e para a austenita foram de 0,293732nm e de 0,3691000nm respectivamente.

O cálculo teórico do parâmetro de rede para a forma alotrópica do Ferro com estrutura Cúbica de Corpo Centrado (C.C.C.), inicia-se a partir da direção de maior densidade atômica do reticulado, que é exatamente onde os átomos se tocam. Para a estrutura em questão, a direção de maior compactação é [111], conforme mostrado na Figura 85.

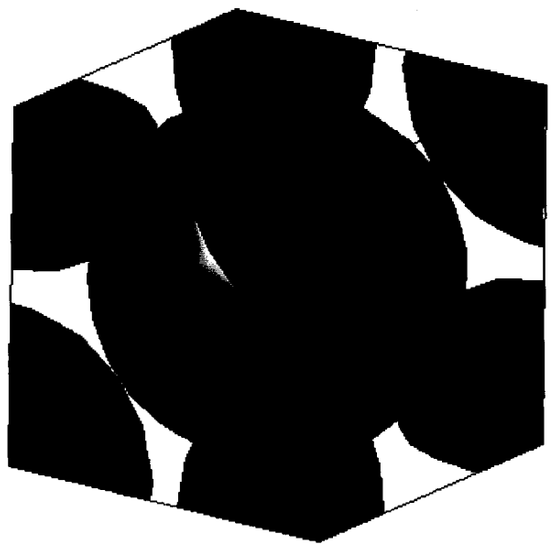


FIGURA 85 - Desenho esquemático do empacotamento atômico para a estrutura CCC.

Através do teorema de Pitágoras, as diagonais das faces medem $a\sqrt{2}$. Conseqüentemente, a diagonal do cubo também é a diagonal do triângulo retângulo formado pelos catetos $a\sqrt{2}$ e a, cujo valor é h e pode também ser calculado através do teorema de Pitágoras, conforme segue:

$$h^2 = (a)^2 + (a\sqrt{2})^2 \Rightarrow h^2 = a^2 + 2a^2 \Rightarrow h^2 = 3a^2 \Rightarrow h = a\sqrt{3} \quad (63)$$

Porém, pela Figura 85, h também é a soma dos raios de todos os átomos que estão dispostos ao longo da diagonal do cubo, isto é, $h = 4r_{Fe}$. Então, se $h = a\sqrt{3}$ e $h = 4r_{Fe}$. Logo, $a\sqrt{3} = 4r_{Fe}$. Portanto, $a = \frac{4r_{Fe}}{\sqrt{3}}$. Assim, o valor teórico do parâmetro de rede para o ferro cúbico de corpo centrado (a ferrita) é obtido pela substituição do valor do raio atômico do ferro na expressão acima.

$a = \frac{[(4).(0{,}124nm)]}{\sqrt{3}} \Rightarrow a = 0{,}2863657nm.$ Esse valor refere-se somente a um reticulado cristalino cúbico de corpo centrado constituído somente por átomos de ferro.

Como no caso do material que atende a norma ASTM A890/A890M grau 6A (1999), existem vários elementos de liga tais como: cromo, níquel, molibdênio, tungstênio, cobre, manganês, silício entre outros, além de diferentes concentrações, esses elementos que possuem raios atômicos grandes, formam soluções sólidas substitucionais, deformando o reticulado cristalino. Também, os elementos de raios atômicos pequenos tais como: carbono e nitrogênio, que normalmente são maiores que os interstícios tetraedrais e octaedrais colaboram para deformar o reticulado cristalino. Todos esses fatores, resultantes das soluções sólidas substitucionais e intersticiais, contribuem para a alteração do parâmetro de rede do reticulado cristalino.

Como o cromo é o átomo de soluto em maior concentração na matriz de ferro, pode-se simular um efeito de solução sólida considerando um átomo de cromo em um dos vértices da cela unitária, conforme ilustrado na Figura 86.

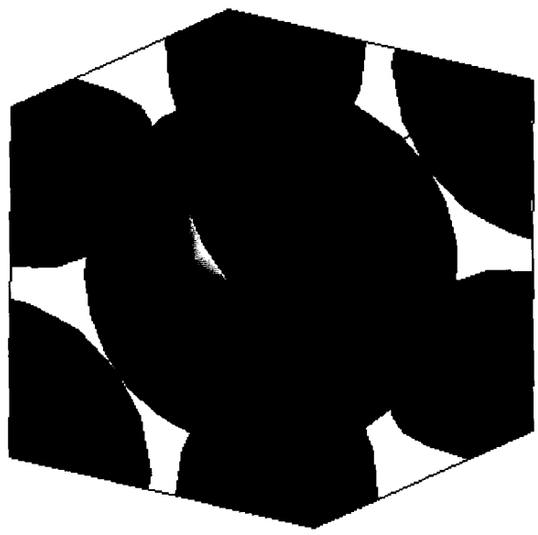


FIGURA 86 - Desenho esquemático de uma solução sólida substitucional entre cromo e ferro.

Dessa forma, o parâmetro de rede pode ser calculado pela relação:

$$a = \frac{[(3.r_{Fe}) + (1.r_{Fe})]}{\sqrt{3}} \Rightarrow a = \frac{[3.(0{,}124) + 1.(0{,}128)]}{\sqrt{3}} \qquad (64)$$

$$a = 0{,}2886751 nm.$$

A diferença em relação ao valor obtido experimentalmente pode ser calculada por meio da expressão;

$$\Delta a = \frac{[(a_{\exp} - a_{teor})]}{a_{teor}}.100\% \Rightarrow \Delta a = \frac{[(0{,}293732 - 0{,}2886751)]}{0{,}2886751}.100\% \qquad (65)$$

$$\Delta a = 1{,}75\%$$

Supondo agora que o átomo de cromo esteja no centro da cela e em cada vértice só tenha átomos de ferro, conforme mostra a Figura 87.

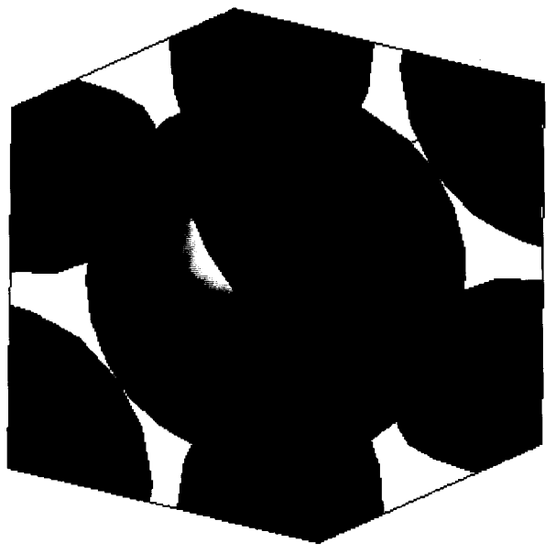


FIGURA 87 - Exemplo de solução sólida com um átomo de cromo no centro da cela.

Nesse caso, o parâmetro de rede pode ser calculado conforme segue:

$$a = \frac{[(2.r_{Fe}) + (2.r_{Cr})]}{\sqrt{3}} \Rightarrow a = \frac{[2.(0{,}124) + 2.(0{,}128)}{\sqrt{3}} \Rightarrow a = 0{,}2909845nm. \quad (66)$$

O desvio em relação ao valor teórico é dado por:

$$\Delta a = \frac{[(a_{\exp} - a_{teor})]}{a_{teor}}.100\% \Rightarrow \Delta a = \frac{[(0{,}293732) - (0{,}2909845)]}{(0{,}2909845)}.100\% \quad (67)$$

$$\Delta a = 0{,}94\%$$

Supondo-se que dois átomos de cromo estejam colocados nos vértices diagonalmente opostos da cela unitária, conforme mostra a Figura 88.

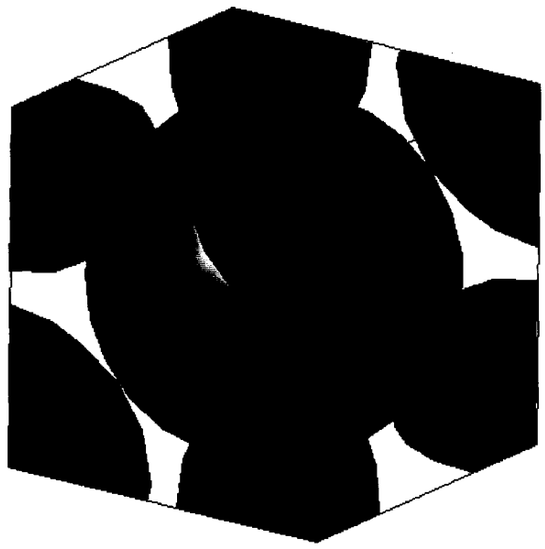


FIGURA 88 - Representação esquemática de uma solução sólida substitucional, onde dois átomos de cromo estão colocados em dois vértices diagonalmente opostos na cela unitária.

Nesse caso, o parâmetro de rede pode ser calculado, exatamente da mesma forma que na situação onde o átomo de cromo estava postado no centro da cela unitária. Isto é:

$$a = \frac{[(2.r_{Fe}) + (2.r_{Cr})]}{\sqrt{3}} \Rightarrow a = \frac{[2.(0{,}124) + 2.(0{,}128)]}{\sqrt{3}} \Rightarrow a = 0{,}2909845nm. \quad (68)$$

O desvio em relação ao valor experimental é dado por:

$$\Delta a = \frac{[(a_{\exp} - a_{teor})]}{a_{teor}}.100\% \Rightarrow \Delta a = \frac{[(0{,}293732) - (0{,}2909845)]}{(0{,}2909845)}.100\% \quad (69)$$

$$\Delta a = 0{,}94\%$$

Como pode ser visto, nos três casos onde foram simulados os efeitos de soluções sólidas substitucionais, uma com um átomo de cromo num vértice, outra com um átomo de cromo no centro da cela e finalmente quando dois átomos de

cromo ocupam vértices diagonalmente opostos, os desvios em relação aos valores teóricos são muito pequenos. Isso significa que a precisão do ensaio de difração de raios-x, para a determinação do parâmetro de rede é consideravelmente boa, apesar dos átomos substitucionais provocarem deformações no reticulado cristalino do ferro, pelo fato desses átomos (cromo e níquel) serem maiores que os átomos de ferro.

Além do cromo, outros átomos de soluto estão em posições análogas no reticulado de ferro e outros estão em posições intersticiais, que para efeito da simulação não foram levados em consideração.

O mesmo conceito pode ser usado para outros elementos de liga em solução sólida na ferrita, tais como: níquel, molibdênio e outros. Porém, levou-se em consideração apenas o efeito do elemento em maior concentração no aço.

Utilizando-se o mesmo raciocínio para a estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada (C.F.C.), o parâmetro de rede pode ser calculado a partir da direção de maior compactação atômica, que para a cela unitária em questão, trata-se da família de direções <110>, conforme exibido na Figura 89.

Como pode ser visto na figura, a direção de maior compactação é a diagonal da face, que também é a diagonal do triângulo retângulo isósceles de lados **"a", "a"** e **"h"**. Então, aplicando-se o teorema de Pitágoras a esse triângulo, obtém-se:

$$h^2 = a^2 + a^2 \Rightarrow h^2 = 2a^2 \Rightarrow h = a\sqrt{2}. \qquad (70)$$

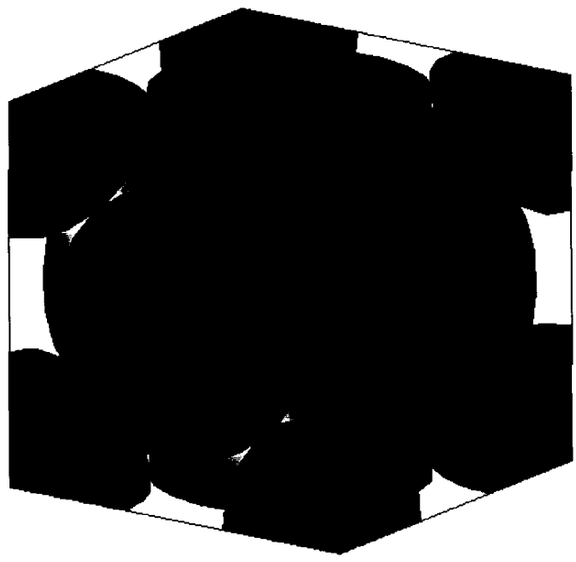


FIGURA 89 - Representação esquemática de uma cela unitária CFC, mostrando as direções da família <110> como sendo as mais compactas.

Por outro lado, a hipotenusa do triângulo retângulo, ou a diagonal do quadrado de lados iguais a "a" é igual a quatro raios atômicos, isto é,

h = 4r. Então, tem-se duas expressões na variável h, sendo uma delas igual a 4r e a outra igual a **"a√2"**. Dessa forma, conclui-se que:

$$4.r = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4.r}{\sqrt{2}}. \tag{71}$$

Supondo que o reticulado seja composto apenas por átomos de ferro. Então, o parâmetro de rede teórico para o Ferro "gama" seria:

$$a = \frac{4.(0{,}124)}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = 0{,}350725nm. \tag{72}$$

Considerando-se que um átomo de níquel esteja em um dos vértices da cela e os demais vértices estejam preenchidos por átomos de ferro, conforme Figura 90.

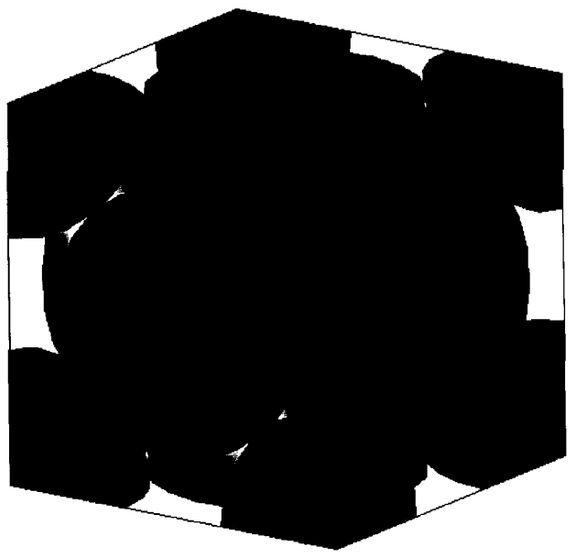


FIGURA 90 - Representação esquemática de uma cela unitária CFC contendo um átomo de níquel em um dos vértices.

O cálculo teórico do parâmetro de rede torna-se:

$$a = \frac{[(3.r_{Fe}) + (1.r_{Ni})]}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = \frac{[3.(0{,}124) + 1(0{,}125)]}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = 0{,}351432nm. \quad (73)$$

O desvio em relação ao valor teórico pode ser calculado pela expressão:

$$\Delta a = \frac{[(a_{\exp} - a_{teor})]}{a_{teor}}.100\% \Rightarrow \Delta a = \frac{[(0{,}3691) - (0{,}351432)]}{(0{,}351432)}.100\% \quad (74)$$

$$\Delta a = 5{,}03\%$$

Supondo-se agora, que um átomo de cromo esteja numa posição substitucional, ocupando um dos vértices do reticulado cristalino, rodeado de átomos de ferro, conforme Figura 91.

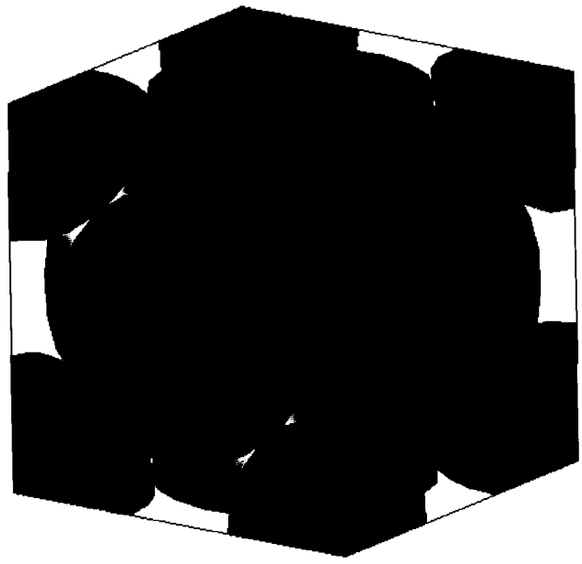


FIGURA 91 - Representação esquemática de uma solução sólida substitucional, numa cela CFC.

O parâmetro de rede pode ser expresso conforme:

$$a = \frac{[(3.r_{Fe}) + (1.r_{Cr})]}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = \frac{[3.(0{,}124) + 1.(0{,}128)]}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = 0{,}3535534nm. \quad (75)$$

O desvio em relação ao valor teórico pode ser calculado pela expressão:

$$\Delta a = \frac{[(a_{\exp} - a_{teor})]}{a_{teor}}.100\% \Rightarrow \Delta a = \frac{[(0{,}3691) - (0{,}3535534)]}{(0{,}3535534)}.100\% \quad (76)$$

$$\Delta a = 4{,}40\%$$

Considerando-se que um átomo de cromo e um átomo de níquel estejam em dois vértices diagonalmente opostos de uma mesma face, conforme Figura 92.

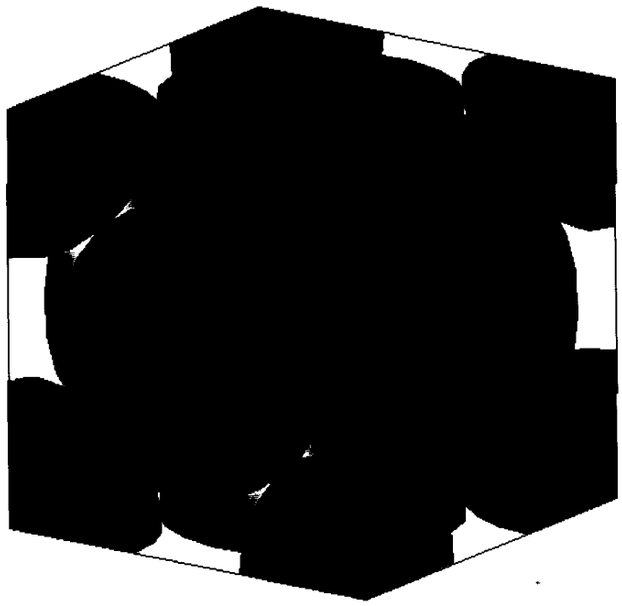


FIGURA 92 - Representação esquemática de uma solução sólida envolvendo uma cela CFC.

O parâmetro de rede pode ser calculado conforme a expressão:

$$a = \frac{[(2.r_{Fe}) + (1.r_{Cr}) + (1.r_{Ni})]}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = \frac{[2.(0{,}124) + 1.(0{,}128) + 1.(0125)}{\sqrt{2}} \quad (77)$$

$$a = 0{,}3542605nm.$$

O desvio em relação ao valor teórico pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\Delta a = \frac{[(a_{\exp} - a_{teor})]}{a_{teor}}.100\% \Rightarrow \Delta a = \frac{[(0{,}3691) - (0{,}3542605)]}{(0{,}3542605)}.100\% \quad (78)$$

$$\Delta a = 4{,}19\%$$

Considerando-se que um átomo de cromo esteja no centro da face e dois átomos de ferro estejam nos vértices diagonalmente opostos, conforme ilustrado na Figura 93.

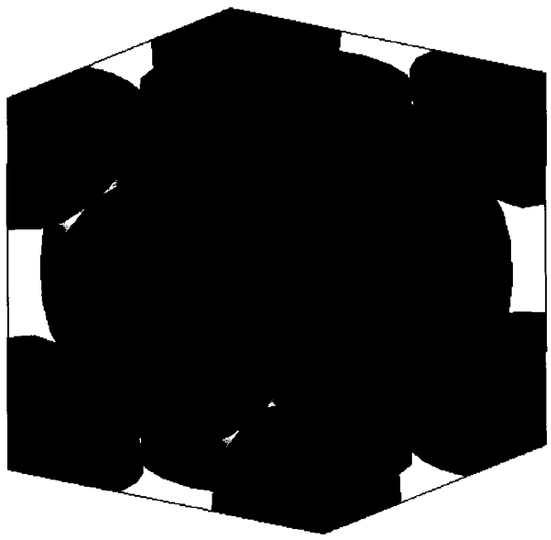


FIGURA 93 - Representação esquemática de uma solução sólida substitucional, com um átomo de cromo no centro da face de uma cela unitária CFC.

O parâmetro de rede pode ser calculado por intermédio da relação:

$$a = \frac{[(2.r_{Fe}) + (2.r_{Cr})]}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = \frac{[2.(0{,}124) + 2.(0{,}128)]}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = 0{,}3563818nm. \quad (79)$$

O desvio em relação ao valor teórico pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\Delta a = \frac{[(a_{\exp} - a_{teor})]}{a_{teor}}.100\% \Rightarrow \Delta a = \frac{[(0{,}3691) - (0{,}3563818)]}{(0{,}3563818)}.100\% \quad (80)$$

$$\Delta a = 3{,}57\%$$

Supondo-se ainda, que um átomo de níquel esteja no centro das faces e dois átomos de ferro estejam nos vértices diagonalmente opostos.

O parâmetro de rede pode ser calculado por intermédio da relação:

$$a = \frac{[(2.r_{Fe}) + (2.r_{Ni})]}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = \frac{[2.(0{,}124) + 2.(0{,}125)]}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = 0{,}3521392nm. \quad (81)$$

O desvio em relação ao valor teórico pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\Delta a = \frac{[(a_{\exp} - a_{teor})]}{a_{teor}}.100\% \Rightarrow \Delta a = \frac{[(0{,}3691) - (0{,}3521392)]}{(0{,}3521392)}.100\% \quad (82)$$

$$\Delta a = 4{,}82\%$$

Os resultados das situações simuladas estão representados na Tabela 18, onde foram colocados os valores obtidos através de cálculos, considerando-se conceitos de geometria espacial e plana, comparados com valores obtidos nos ensaios de difração de raios-x, para os parâmetros de rede tanto da ferrita quanto da austenita.

TABELA 18 - Valores dos parâmetros de rede das fases austenítica e ferrítica em função das posições atômicas simuladas nos reticulados cristalinos.

FASE	POSIÇÕES ATÔMICAS	PARÂMETRO DE REDE (nm)	DESVIO (%)
Ferrita	Somente átomos de Fe.	0,2863657	2,5
Ferrita	Somente um átomo Cr num vértice.	0,2886751	1,75
Ferrita	Somente um átomo de Cr no centro da cela.	0,2909845	0,94
Ferrita	Dois átomos de Cr nos vértices diagonalmente opostos da cela.	0,2909845	0,94
Austenita	Somente átomos de Fe.	0,350725	5,2
Austenita	Somente um átomo de Ni num vértice.	0,351432	5,0
Austenita	Somente um átomo de Cr num vértice.	0,3535534	4,40
Austenita	Um átomo de Fe e um de Ni em vértices diagonalmente opostos.	0,3542605	4,19
Austenita	Somente um átomo de Cr no centro da face.	0,3563818	3,57
Austenita	Somente um átomo de Ni no centro da face.	0,3521392	4,82

5.7 ENSAIOS DE CORROSÃO

A Figura 94 mostra um fluxograma completo de todos os ensaios de corrosão eletroquímica realizados neste trabalho, bem como as concentrações das soluções e as respectivas temperaturas de ensaios. Os potenciais de pite, de corrosão e a susceptibilidade à corrosão foram determinados com o auxílio do software "oringing", onde foi possível ampliar a escala gráfica e determinar

automaticamente as coordenadas dos pontos de interesse e as áreas dos "laços" das curvas potenciodinâmicas.

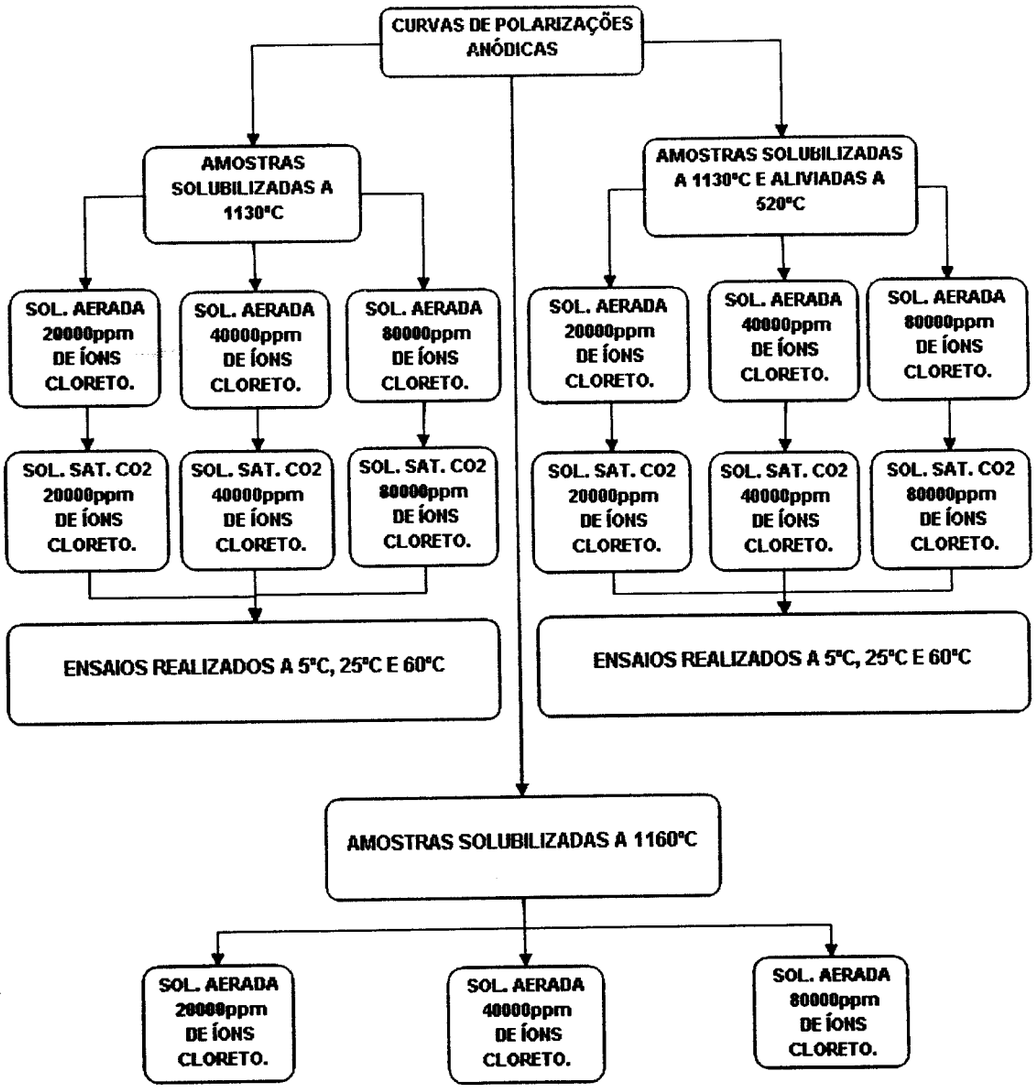


FIGURA 94 - Fluxograma esquemático dos ensaios de corrosão realizados.

As curvas de polarização anódicas, para as amostras solubilizadas a 1130°C e solubilizadas à mesma temperatura seguida por alívio de tensões a 520°C por duas horas são mostradas nas Figuras 95 - 112. As temperaturas dos ensaios

de polarização foram de 5°C, 25°C e 60°C, na tentativa de simular condições mais próximas das situações de bombeio numa plataforma marítima.

As soluções consistiram de água do mar sintética, elaboradas conforme a norma ASTM D1141 com concentrações de cloreto variando entre 20000ppm, 40000ppm e 80000ppm, nas condições aerada e saturada com gás carbônico, conforme descrito anteriormente.

Pela análise das figuras observa-se que no caso da solução aerada, contendo 20000ppm de cloreto a 5°C as curvas praticamente sobrepõem-se, não havendo diferença significativa entre ambas, Figura 95. O potencial de pite para a amostra solubilizada é 50mV maior que para a amostra solubilizada e aliviada.

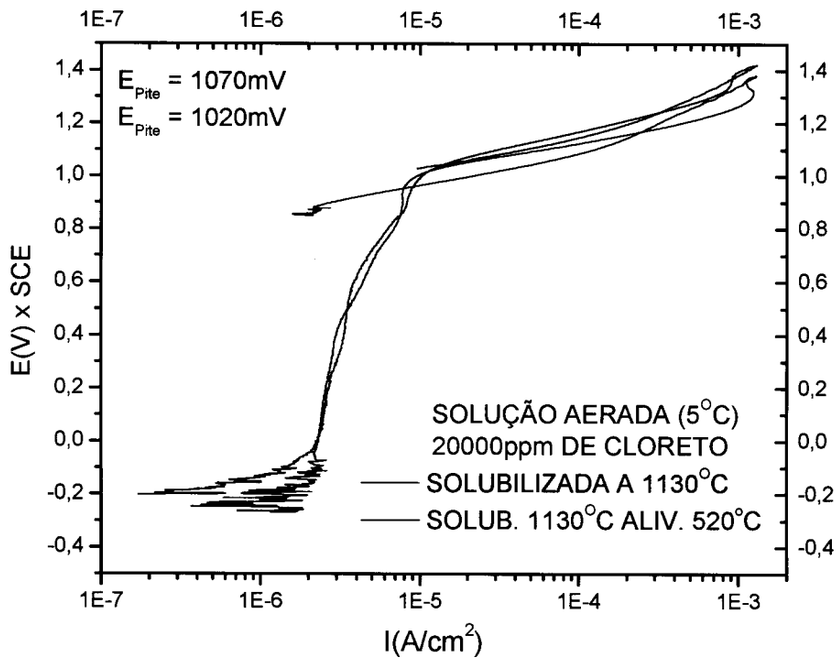


FIGURA 95 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 20000ppm de íons cloreto, 5°C.

Para as mesmas condições anteriores, porém com uma solução saturada em CO_2 (Figura 96), o potencial de pite da amostra solubilizada e aliviada foi 40 mV

maior que o da amostra somente solubilizada, diferente do encontrado quando se utilizou a solução aerada. Também, verificou-se que a região de passivação na curva referente á amostra solubilizada e aliviada, foi deslocada para maiores correntes, quando comparada com a mesma região da amostra somente solubilizada.

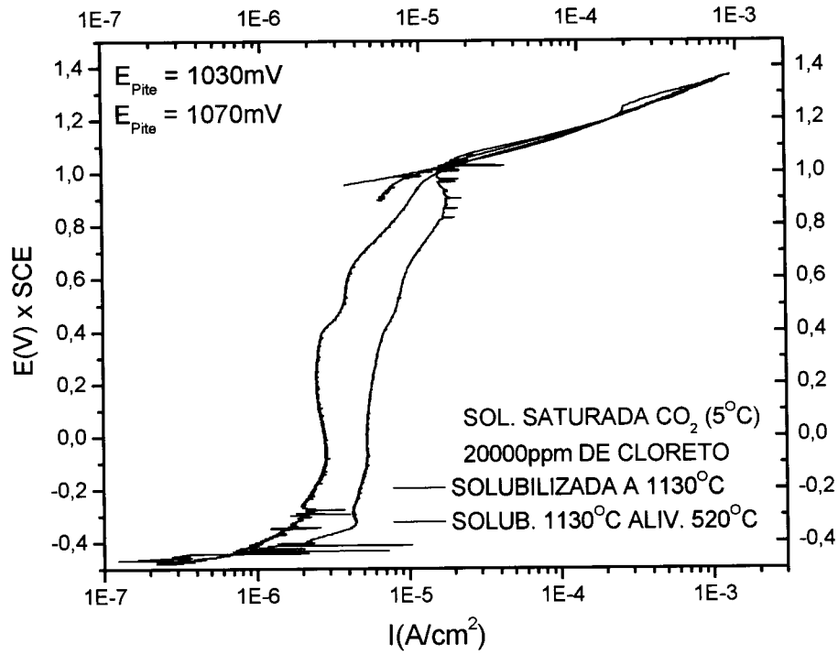


FIGURA 96 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 20000ppm de íons cloreto, 5°C.

As Figuras 97 e 98 ilustram as curvas E versus I para a mesma concentração de íons cloreto alterando-se a temperatura de ensaio para 25°C.

Para a solução aerada as curvas são muito parecidas nas suas formas e os potenciais de pite são praticamente os mesmos, apresentando uma diferença de apenas 5mV, Figura 97.

Com relação à solução saturada em CO_2, ocorre semelhança entre as curvas e os potenciais de pite entre as amostras solubilizada e solubilizada e aliviada são os mesmos (980 mV), Figura 98. Isso significa que o tratamento de

alívio de tensões não promoveu alteração no potencial de pite para essas condições de ensaio.

Comparando os resultados entre os dois tipos de soluções, observa-se que os potenciais de pite são cerca de 20mV maiores para a solução aerada.

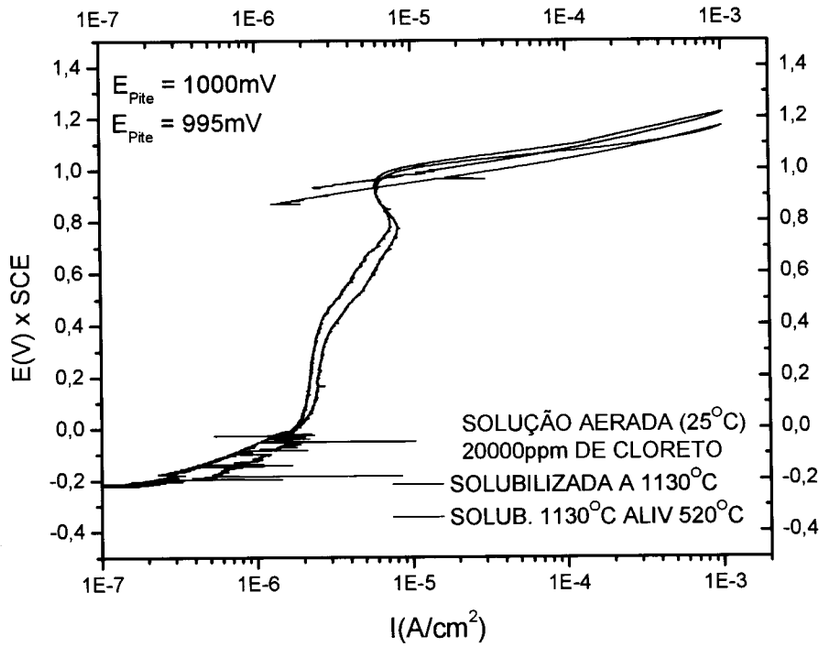


FIGURA 97 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 20000ppm de íons cloreto, 25°C.

As oscilações da corrente anódica (regiões "serrilhadas" nas curvas E x I), observadas abaixo do potencial de pite, estão relacionadas com a formação e repassivação de pites microscópicos (micropites), segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1999). Esses pites, chamados de metaestáveis, são muito pequenos, crescendo e repassivando em poucos segundos, abaixo do potencial de pite e durante o tempo de indução para a formação do pite estável.

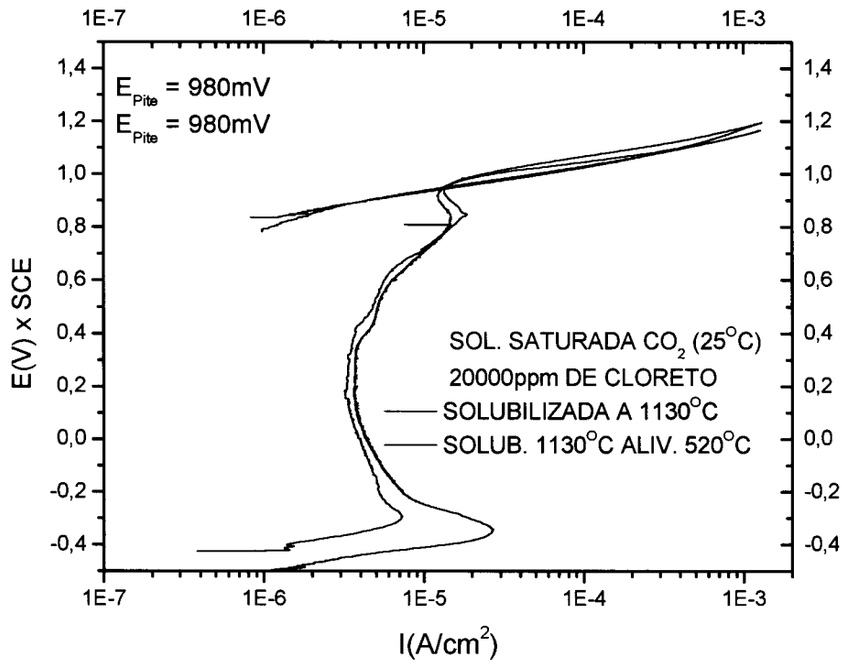


FIGURA 98 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 20000ppm de íons cloreto, 25°C.

As Figuras 99 e 100 mostram as curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizada e solubilizada e aliviada, em soluções aerada e saturada com CO_2, contendo 20000ppm de cloreto a temperatura de 60°C.

Para o caso da solução aerada (Figura 99) as curvas não são sobrepostas, porém, a curva de polarização para a amostra somente solubilizada encontra-se deslocada para maiores valores de correntes em relação àquela da amostra solubilizada e aliviada. O potencial de pite da amostra aliviada é 10 mV maior que o equivalente para amostra somente solubilizada.

Com relação à solução saturada com CO_2 (Figura 100), os potenciais de pite foram exatamente os mesmos e um pouco menores que os equivalentes para a solução aerada.

Para a solução contendo 40000ppm de cloreto, as curvas potenciodinâmicas são mostradas nas Figuras 101 e 102.

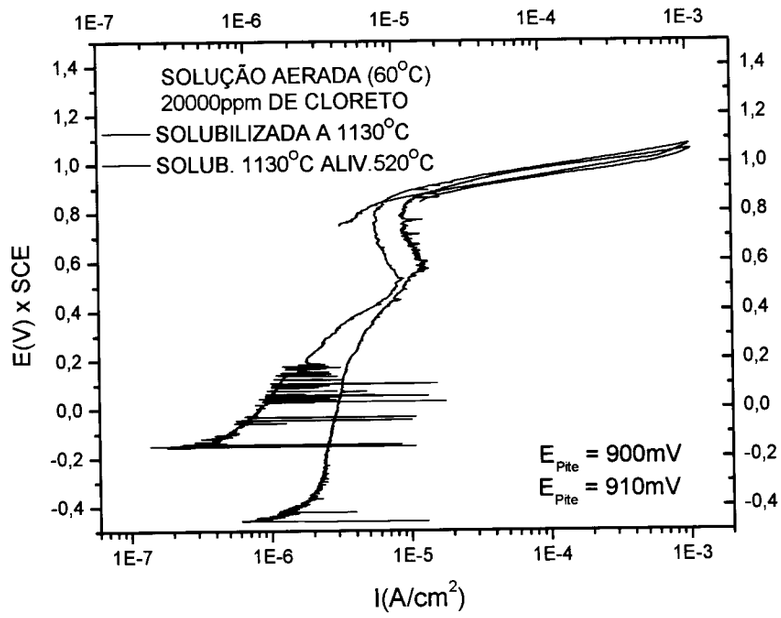


FIGURA 99 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 20000ppm de íons cloreto, 60°C.

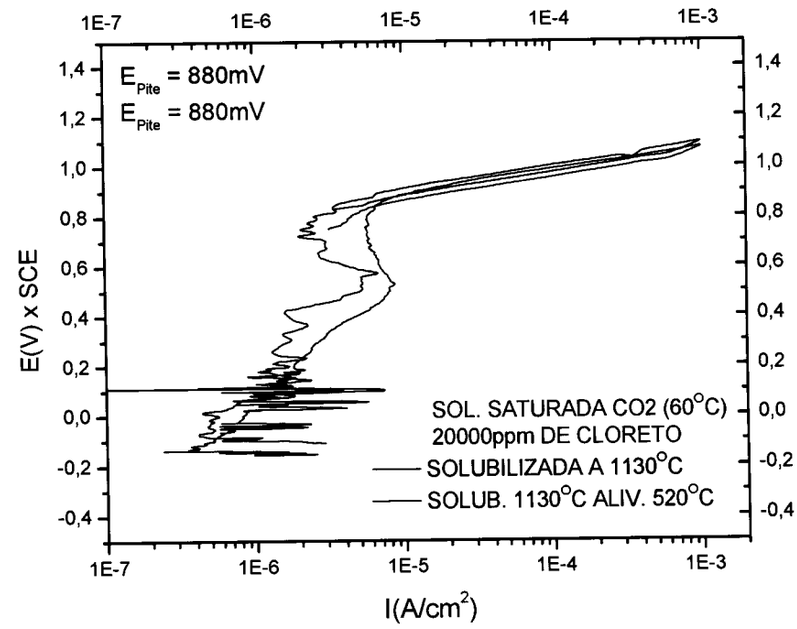


FIGURA 100 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 20000ppm de íons cloreto, 60°C.

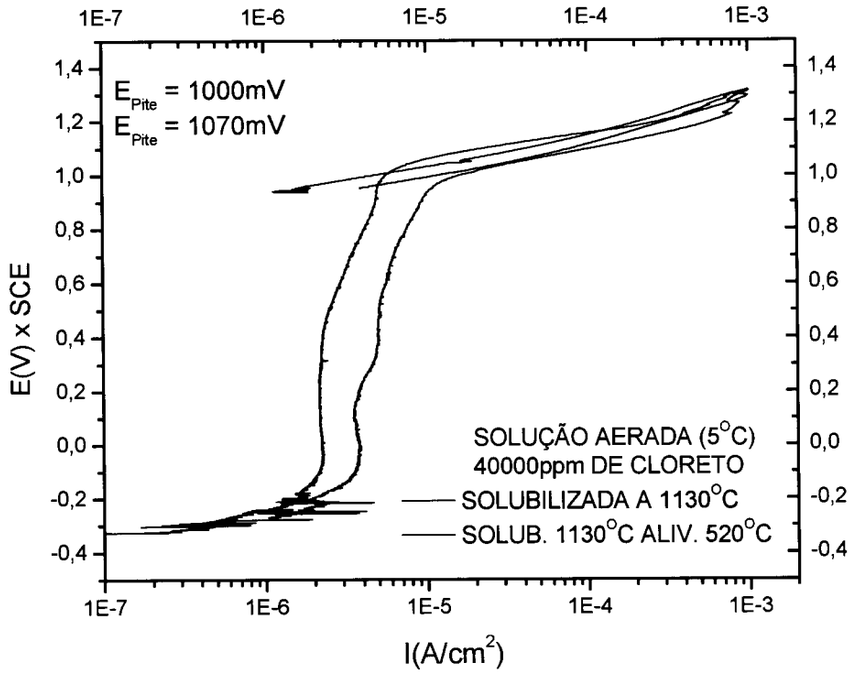


FIGURA 101 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 40000ppm de íons cloreto, 5°C.

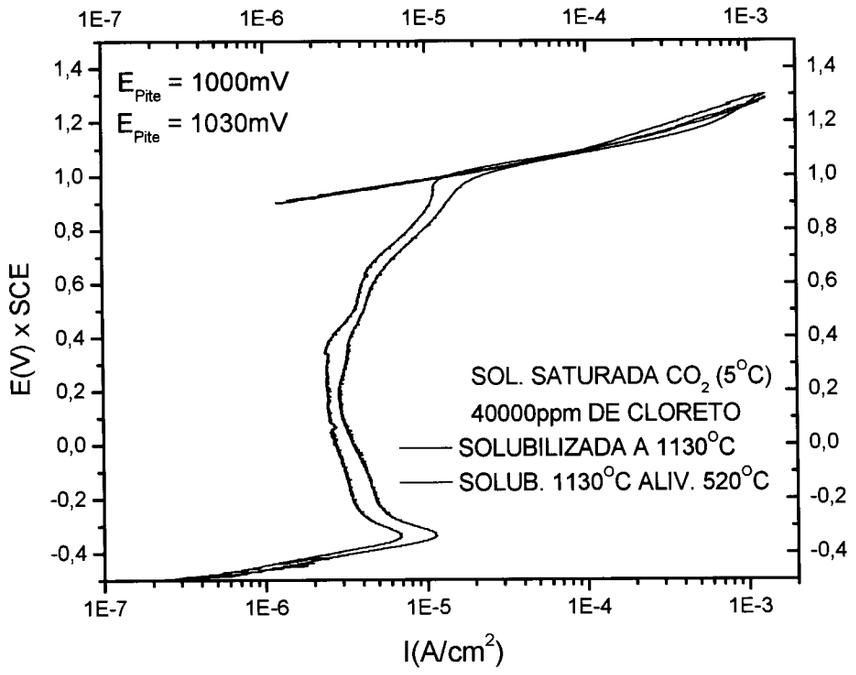


FIGURA 102 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 40000ppm de íons cloreto, 5°C.

Tanto para a solução aerada quanto para a solução saturada com CO_2, as curvas de polarização das amostras somente solubilizadas apresentaram um deslocamento para maiores valores de corrente durante a varredura.

Os potenciais de pite, para ensaios em ambas as soluções, apresentaram valores mais positivos para as amostras solubilizadas a 1130°C e aliviadas a 520°C quando comparadas com as amostras somente solubilizadas a 1130°C.

Ainda com relação aos potenciais de pite das amostras em ambas soluções, aerada e saturada, pode-se constatar que no caso das amostras somente solubilizadas não houve nenhuma alteração, mas para as amostras solubilizadas e aliviadas, aquela que foi ensaiada na solução aerada apresentou maior potencial de pite que a amostra ensaiada na solução saturada com CO_2.

As Figuras 103 e 104 exibem o comportamento a corrosão para as amostras solubilizadas e solubilizadas e aliviadas, quando ensaiadas em soluções contendo 40000ppm de cloreto a 25°C, nas condições aerada e saturada com CO_2.

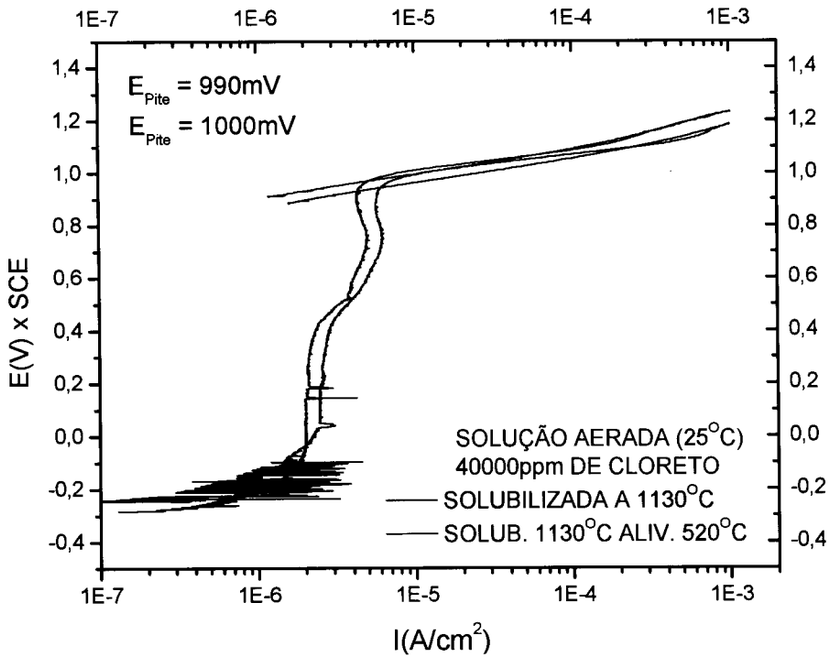


FIGURA 103 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 40000ppm de íons cloreto, 25°C.

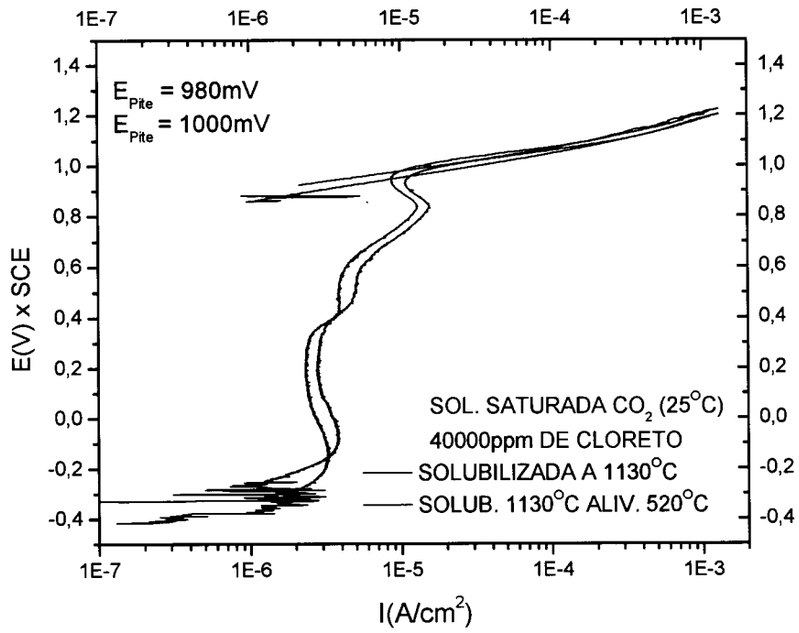


FIGURA 104 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 40000ppm de íons cloreto, 25°C.

Para ambas as soluções, aerada e saturada, as curvas são bastante semelhantes nas suas respectivas formas e os potenciais de pite são os mesmos, comparando-se as amostras solubilizadas e solubilizadas e aliviadas entre si.

Também, pode-se observar que os potenciais de pite para a condição aliviada são 20mV maiores que para a condição somente solubilizada, independentemente da natureza da solução.

Com relação às soluções contendo 40000ppm de cloreto, aerada e saturada com CO_2, a 60°C, as curvas de polarização anódicas são mostradas nas Figuras 105 e 106.

Observa-se em ambos os casos que as curvas são distintas, principalmente na parte obtida após a reversão do potencial. Aparentemente, a amostra solubilizada apresenta uma susceptibilidade ao pite bem maior que a amostra solubilizada e aliviada, embora os potenciais de pite sejam os mesmos.

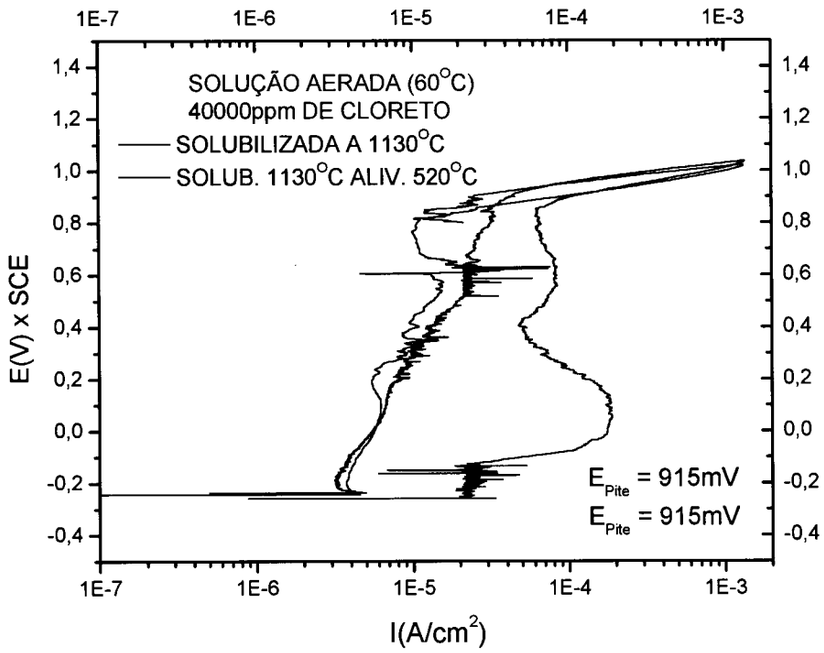


FIGURA 105 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 40000ppm de íons cloreto, 60°C.

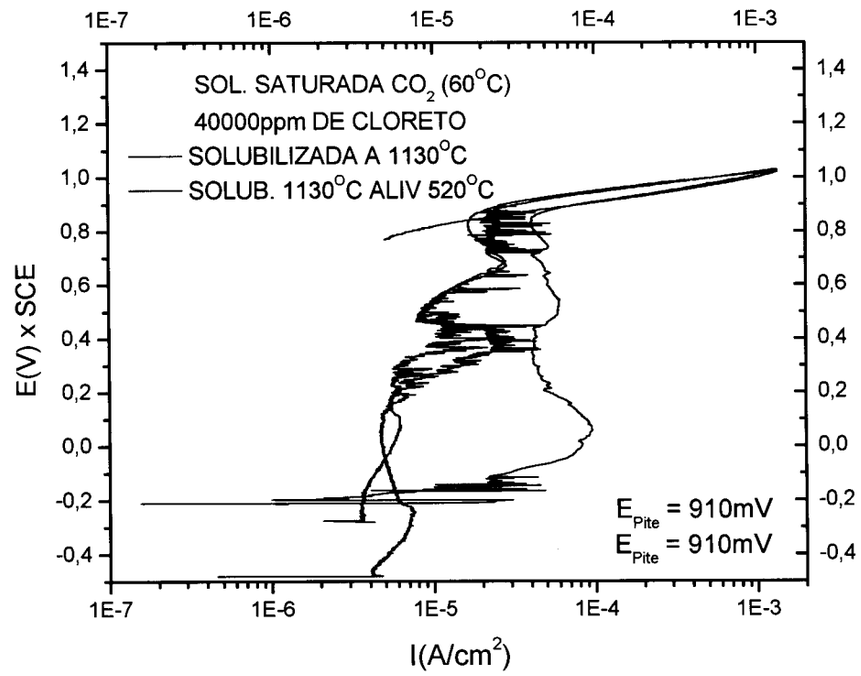


FIGURA 106 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 40000ppm de íons cloreto, 60°C.

Os potenciais de pite para as amostras solubilizadas e solubilizadas e aliviadas são os mesmos. O tratamento de alívio de tensões não promoveu nenhuma alteração nessa grandeza e a saturação da solução com gás carbônico também não promoveu alterações significativas no potencial de pite.

As Figuras 107 e 108 mostram as curvas de polarização anódicas para as amostras solubilizadas e solubilizadas e aliviadas a 520°C, ensaiadas a 5°C em soluções contendo 80000ppm de cloreto, nas condições aerada e saturada com CO_2.

Para o caso da solução aerada, as curvas de polarização anódicas são bastante similares, com o potencial de pite da amostra aliviada ligeiramente maior que da amostra solubilizada, Figura 107.

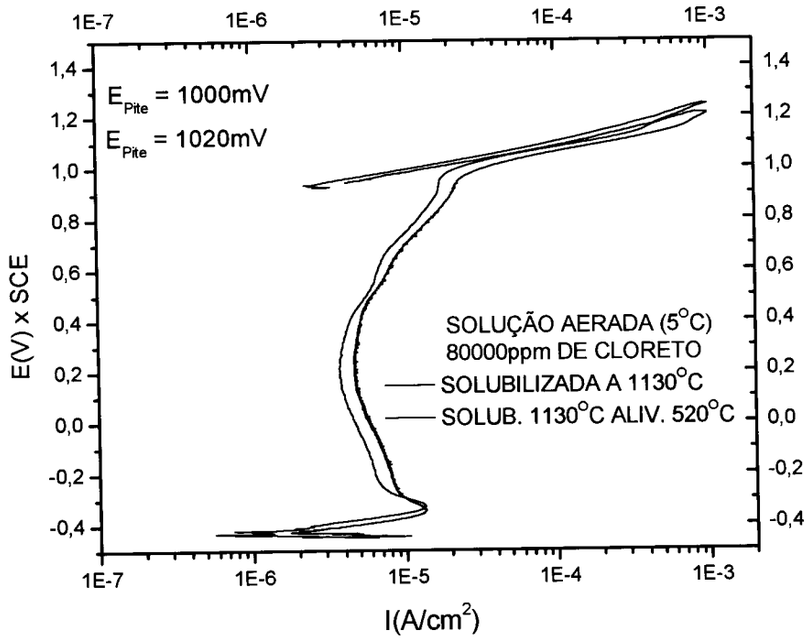


FIGURA 107 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 80000ppm de íons cloreto, 5°C.

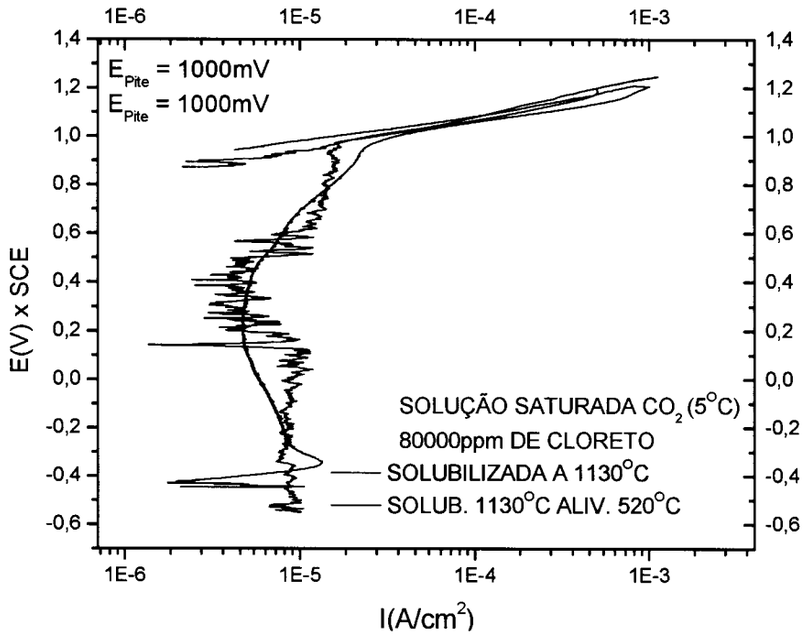


FIGURA 108 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 80000ppm de íons cloreto, 5°C.

Por outro lado, as curvas potenciodinâmicas, obtidas para a solução saturada com CO_2 (Figura 108), não são similares em suas formas, porém, os potenciais de pite das amostras solubilizada e solubilizada e aliviada são iguais. Nesse caso, o alívio de tensões não promoveu alterações nessa grandeza, porém, a curva para a amostra solubilizada e aliviada apresentou muitas oscilações na corrente anódica, indicando uma intensa formação e repassivação de micropites, conforme SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1999).

As Figuras 109 e 110 mostram as curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas e solubilizadas e aliviadas, ensaiadas em soluções contendo 80000ppm de cloreto, nas condições aerada e saturada com CO_2, e em temperatura ambiente (25°C).

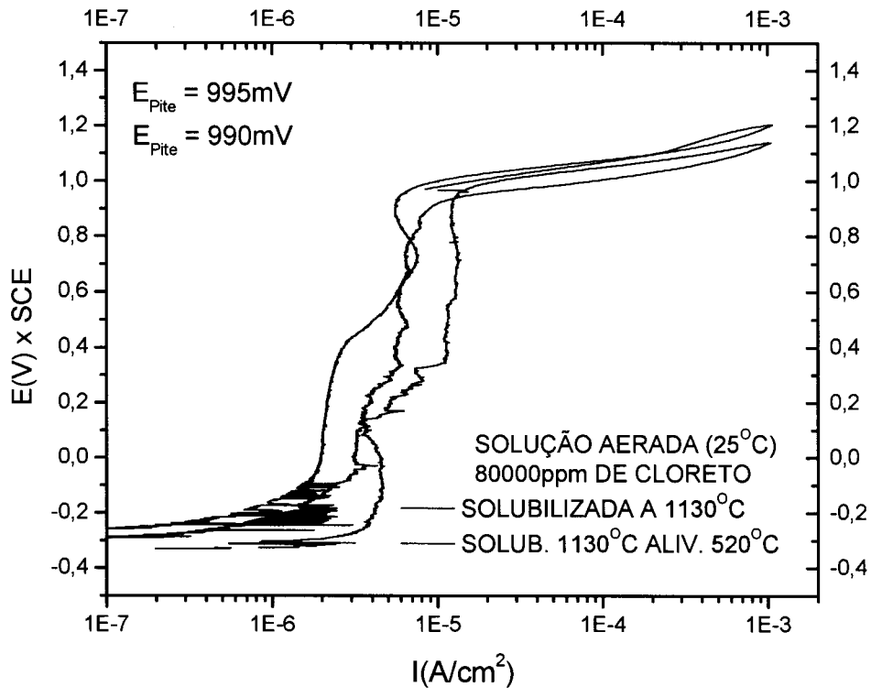


FIGURA 109 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 80000ppm de íons cloreto, 25°C.

Pode-se observar que as curvas de polarizações anódicas, obtidas junto à solução aerada (Figura 109), mostraram que a susceptibilidade após a reversão do potencial (área do laço da curva) é maior para a amostra somente solubilizada, muito embora os potenciais de pite para ambas as condições são muito próximos. A região de passivação para a amostra somente solubilizada, apresenta-se deslocada para valores de correntes superiores, quando comparada com a mesma região da amostra solubilizada e aliviada.

O potencial de pite obtido a partir da amostra solubilizada e aliviada é muito próximo daquele obtido para a amostra somente solubilizada.

Para o caso do ensaio realizado com a solução saturada em gás carbônico (Figura 110), as curvas potenciodinâmicas são mais semelhantes entre si. Nesse caso, o potencial de pite da amostra solubilizada e envelhecida é 20mV maior que o potencial de pite da amostra somente solubilizada.

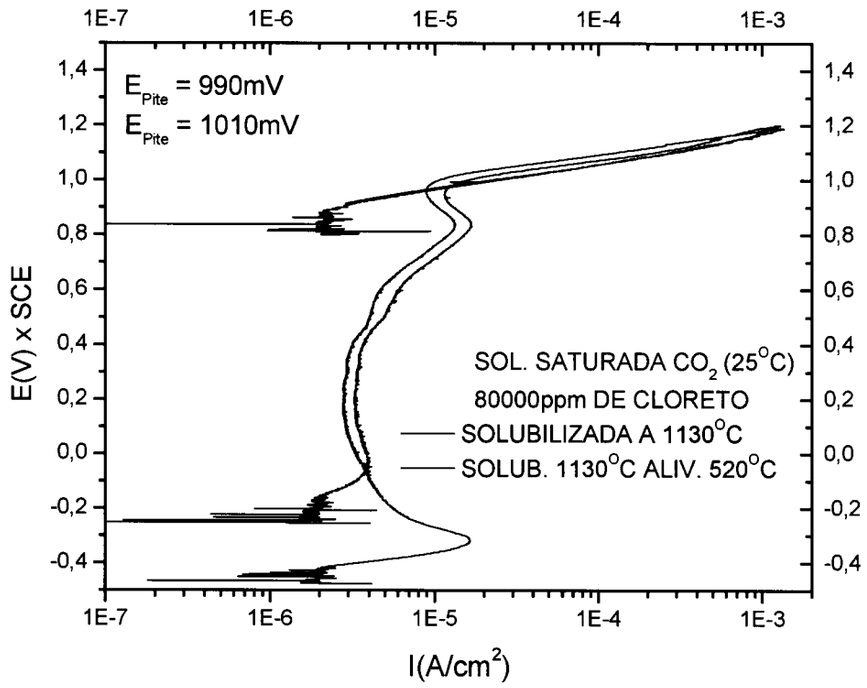


FIGURA 110 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 80000ppm de íons cloreto, 25°C.

Para as soluções contendo 80000ppm de cloreto, nas condições aerada e saturada com gás carbônico a 60°C, as curvas potenciodinâmicas são mostradas nas Figuras 111 e 112.

Nessas figuras, nota-se o efeito bastante pronunciado das oscilações da corrente anódica na região de passivação das curvas, indicando a formação e a repassivação de micropites, tanto para a solução aerada quanto para a solução saturada com CO_2 e em ambas as amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Apesar disso, os potenciais de pite permaneceram próximos a 900mV todas as situações descritas nas Figuras 11 e 112.

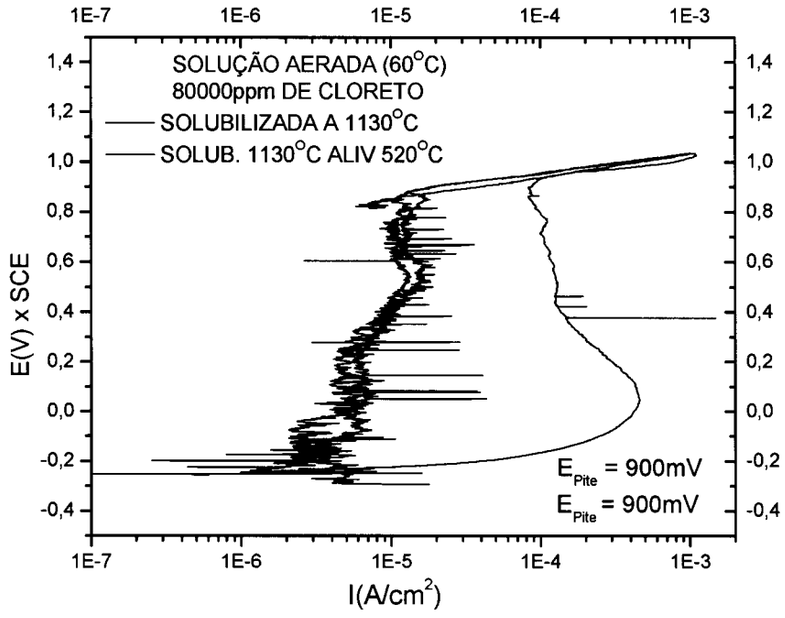


FIGURA 111 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução aerada, 80000ppm de íons cloreto, 60°C.

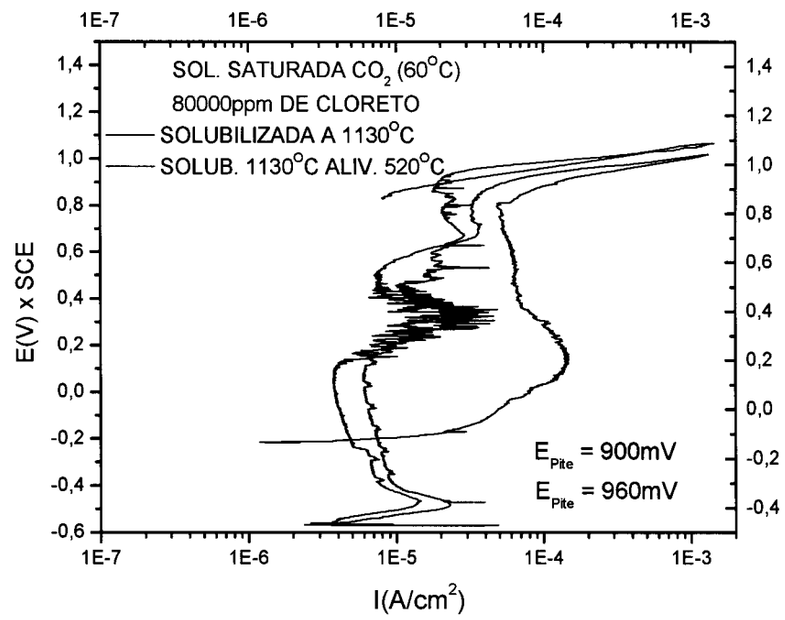


FIGURA 112 - Curvas E x I para amostras: solubilizada e solubilizada e aliviada. Solução saturada com CO_2, 80000ppm de cloreto, 60°C.

Como pode ser visto, as curvas são semelhantes na região de passivação, e para o caso da solução aerada, os potenciais de pite são os mesmos tanto para a amostra solubilizada quanto para a amostra solubilizada e aliviada. Para a solução saturada com CO_2, o potencial de pite para a amostra solubilizada e aliviada foi 60mV maior que a mesma grandeza da amostra somente solubilizada, porém, a susceptibilidade ao pite da amostra somente solubilizada foi muito maior que para a amostra solubilizada e aliviada.

Por outro lado, para o ensaio realizado com a solução aerada, a susceptibilidade ao pite da amostra solubilizada e aliviada (área do "laço" da curva) foi muito maior que da amostra somente solubilizada, embora os potenciais de pite para as duas condições foram os mesmos.

Para o caso da solução aerada, as curvas de polarização anódicas mostraram uma intensa formação de pites instáveis, isto é, aqueles que nuclearam e não cresceram, foram repassivados. Isso pode ser visto pelos picos de correntes nas curvas E x I das duas amostras.

Esse mesmo efeito pode ser observado para o ensaio realizado com a solução saturada com CO_2, porém, em menor intensidade e mais concentrado na faixa de potenciais compreendida entre 100mV e 600mV.

De uma maneira geral, as curvas de polarização apresentaram um padrão típico para aços inoxidáveis em ambientes contendo íons cloreto, conforme sugerido por SEDRIKS (1996). Uma região ativa inicial onde ocorre a formação, crescimento e estabilização do filme passivo; outra região passiva onde o filme permanece estável e protegendo a superfície metálica, e uma regição de nucleação e crescimento dos pites onde o filme é danificado e o metal passa a estar exposto ao ambiente corrosivo, quando volta a sofrer dissolução ativa. As curvas também apresentaram um ponto de transição ativo-passivo, com uma corrente crítica (i_c) aproximadamente igual à corrente de passivação (i_p). A partir desse ponto, o filme

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

passivo formado é denso e compacto, isolando o metal da solução e dessa forma impedindo o processo de corrosão metálica, ou tornando-o muito lento até o atingimento do potencial de pite, segundo SEDRIKS (1996).

Das curvas de polarização apresentadas nas Figuras 95 a 112 pode-se sugerir que o filme passivo impede a corrosão metálica até um certo valor de potencial eletroquímico: próximo de 400mV para todas as soluções (qualquer concentração, aerada e saturada) ensaiadas a 5°C e 25°C e entre zero e 100mV para todas as soluções ensaiadas a 60°C. A partir desses potenciais o processo de corrosão inicia-se de forma lenta até que o potencial de pite seja atingido. Isso ocorre porque para potenciais maiores que os acima citados, o filme passivo perde resistência elétrica permitindo a difusão iônica, conforme proposto por SZKLARSKA-SMIALOWSKA (2002).

Trabalhando com o aço inox super duplex ASTM A890 / A890M, Grau 5A, e água do mar sintética, com concentrações de íons cloreto: 20000ppm, 40000ppm, 80000ppm e 120000ppm, em temperaturas de 5°C, 25°C, 50°C e 80°C, BATISTA (2002) obteve resultados similares aos encontrados neste trabalho, tanto para os potenciais a partir dos quais o processo de corrosão inicia-se quanto para os potenciais de pite.

Para maior entendimento da influência do teor de cloreto da solução no comportamento do potencial de pite, as Figuras 113 e 114 ilustram como essas grandezas variam fixando-se a temperatura de ensaio, para as soluções aerada e saturada com gás carbônico, respectivamente.

Tanto para a solução aerada quanto para a solução saturada com CO_2, nota-se que a maior variação ocorreu quando a concentração mudou de 20000ppm para 40000ppm. Nas concentrações de 40000ppm e 80000ppm a variação do potencial de pite foi menor, e para a amostra somente solubilizada, o potencial de pite manteve-se praticamente constante nessas concentrações.

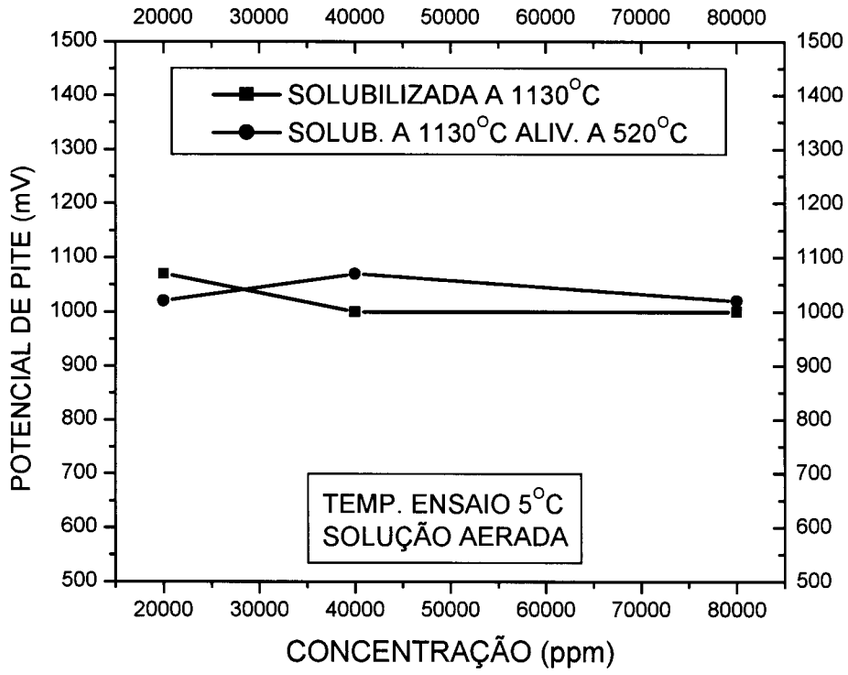


FIGURA 113 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução aerada a 5°C.

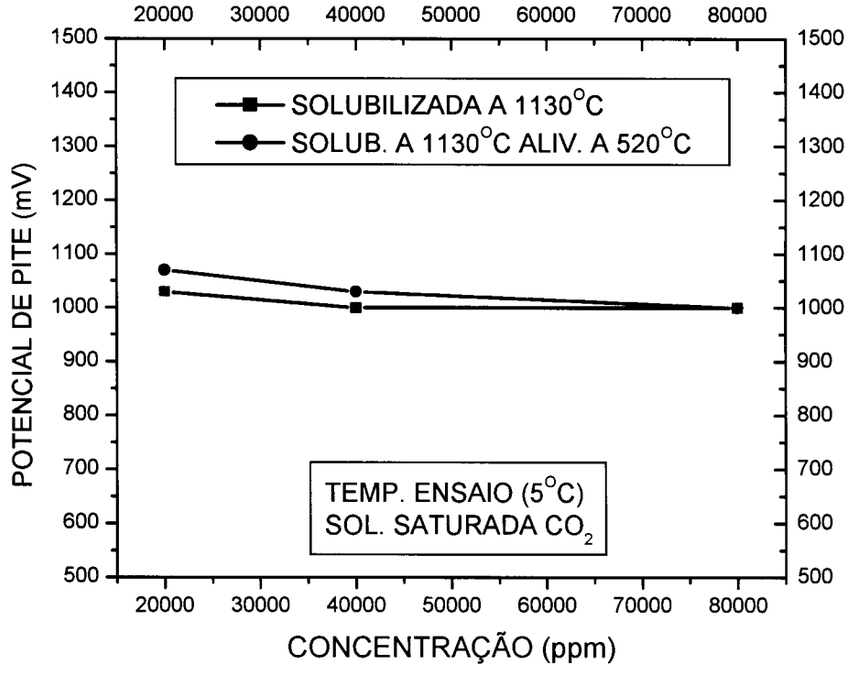


FIGURA 114 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução saturada com CO_2 a 5°C.

É notável que o potencial de pite para a amostra solubilizada e aliviada apresentou-se superior ao da amostra somente solubilizada. Provavelmente, o relaxamento nas tensões residuais do reticulado cristalino, causado pelo tratamento térmico de alívio de tensões, elevou o potencial de pite do material ensaiado a 5°C em soluções aerada e saturada com CO_2. Tensões residuais parecem promover força motriz para a nucleação e crescimento de pites e o tratamento térmico de alívio de tensões minimiza esse efeito.

As Figuras 115 e 116 exibem o comportamento do potencial de pite em função da concentração da solução, para ensaios realizados a temperatura ambiente (25°C).

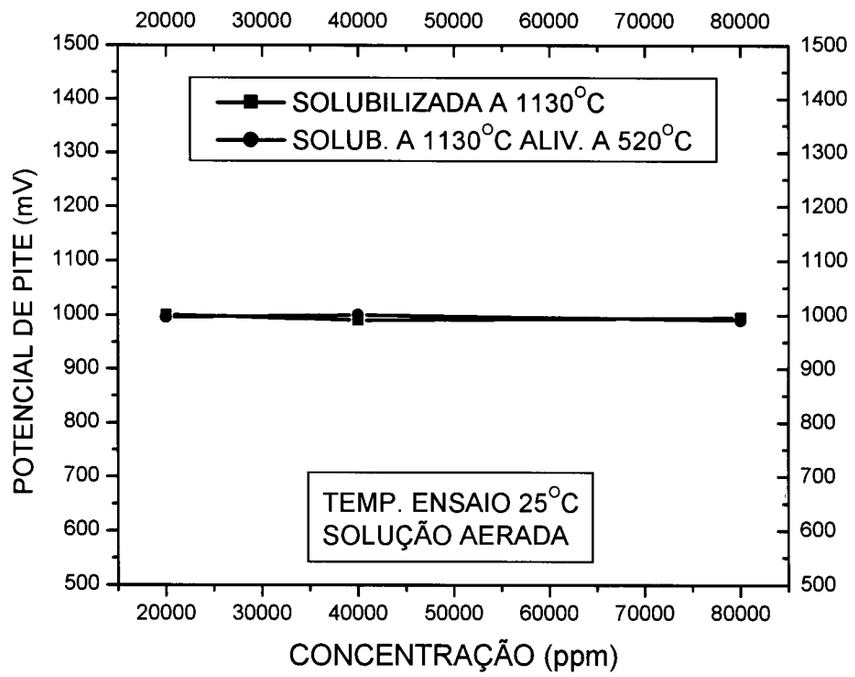


FIGURA 115 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução aerada a 25°C.

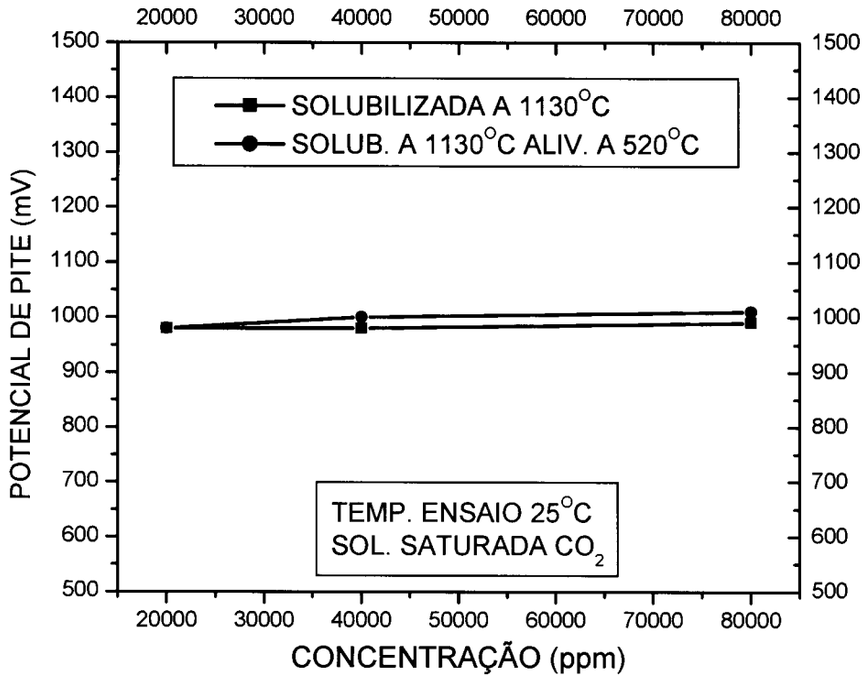


FIGURA 116 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução saturada com CO_2 a 25°C.

Pode-se notar que para a solução aerada (Figura 115), o potencial de pite manteve-se praticamente constante independentemente da concentração da solução, e as curvas referentes às amostras solubilizada e solubilizada e aliviada foram coincidentes, exceto na concentração de 40000ppm de cloreto, onde o potencial de pite da amostra solubilizada e aliviada foi 10mV maior que o da amostra somente solubilizada. Essa diferença é desprezível em função da metodologia de ensaio utilizada e na prática pode-se considerar que as curvas se sobrepõem.

Com relação à solução saturada em CO_2 (Figura 116), o potencial de pite manteve-se constante em função da concentração da solução para a amostra somente solubilizada, e para a amostra solubilizada e aliviada, o potencial de pite apresentou uma tendência muito sutil de crescimento entre 20000ppm e 40000ppm de cloreto, mantendo-se constante posteriormente até 80000ppm de cloreto. Nota-

se também que o potencial de pite para a amostra solubilizada e aliviada atingiu valores ligeiramente superiores aos da amostra somente solubilizada, em praticamente toda faixa de concentrações.

A variação do potencial de pite com a concentração da solução, para ensaios realizados a 60°C em soluções aerada e saturada com CO_2, é exibido nas Figuras 117 e 118. Com relação à solução aerada (Figura 117), os ensaios com a amostra solubilizada mostraram que, o potencial de pite apresentou uma variação muito pequena, ficando entre 900mV e 915mV. Esse mesmo comportamento também foi observado para a amostra solubilizada e aliviada. Isso faz com que as curvas, para as diferentes condições de tratamento térmico, sobrepõem-se na faixa de concentrações de 40000ppm até 80000ppm, sendo que no primeiro intervalo (20000ppm a 40000ppm) a curva para a amostra solubilizada e aliviada ficou ligeiramente acima da curva para a amostra somente solubilizada.

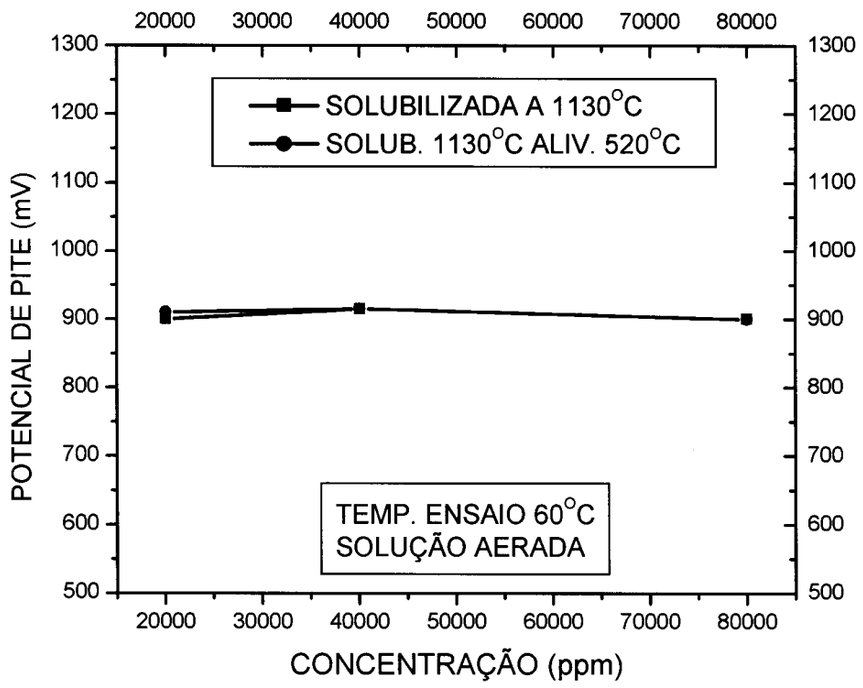


FIGURA 117 - Variação do potencial de pite em função da concentração. Solução aerada a 60°C.

e a condição da solução (aerada ou saturada), conforme ilustram as Figuras 119 - 124.

Considerando a solução aerada contendo 20000ppm de cloreto pode-se constatar (Figura 119), que o comportamento do potencial de pite com a temperatura de ensaio aproxima-se de uma reta decrescente, isto é, à medida que se aumenta a temperatura da solução, o potencial de pite diminui moderadamente.

Observa-se também, que o potencial de pite da amostra somente solubilizada ficou ligeiramente superior ao da amostra solubilizada e aliviada na temperatura de 5°C. Nas temperaturas de 25°C e 60°C os potenciais de pite foram praticamente os mesmos, significando que o tratamento de alívio de tensões a 520°C não provocou alteração nessas grandezas.

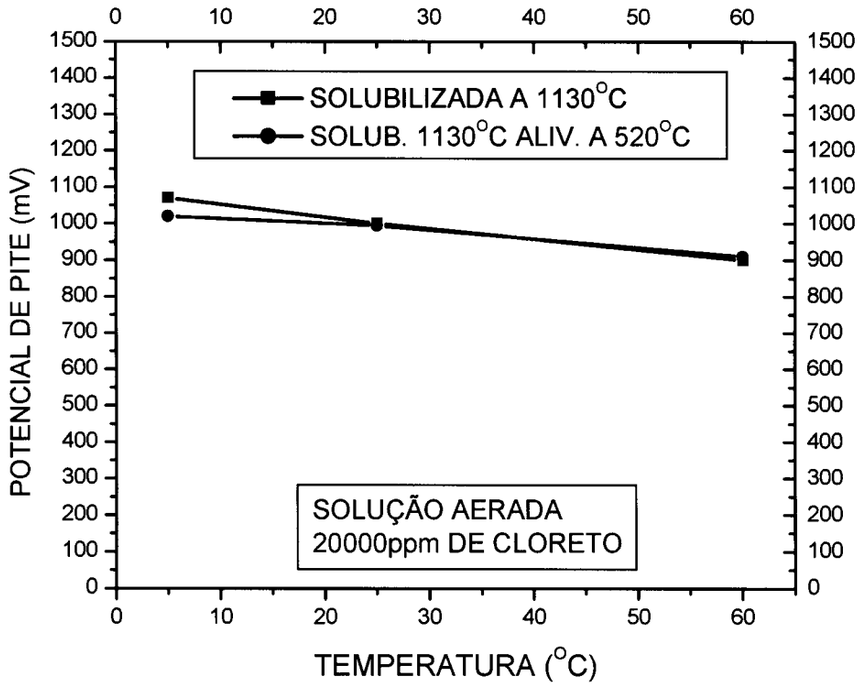


FIGURA 119 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 20000ppm de cloreto.

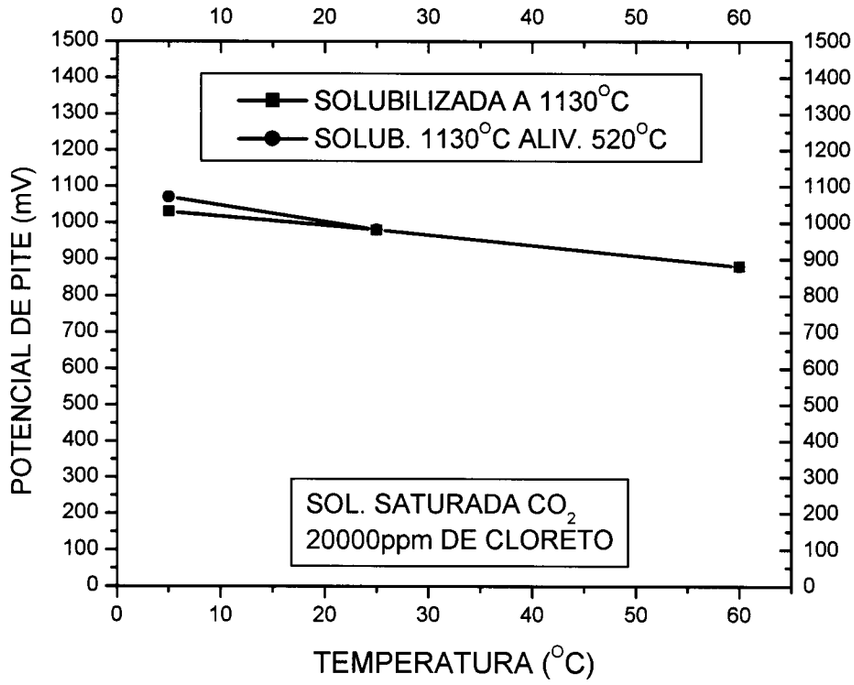


FIGURA 120 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 20000ppm de cloreto.

Considerando a solução saturada com CO_2, contendo 20000ppm de cloreto (Figura 120), observa-se uma tendência decrescente do potencial de pite em função da temperatura de ensaio, e na faixa de temperaturas compreendida entre 5°C e 25°C a curva para a amostra solubilizada e aliviada posicionou-se um pouco acima da curva para a mostra somente solubilizada. No intervalo restante, isto é, entre 25°C e 60°C os comportamentos das curvas são idênticos e elas permaneceram sobrepostas.

As Figuras 121 e 122 mostram o comportamento do potencial de pite em função da temperatura de ensaio, para as soluções aerada e saturada com CO_2 contendo 40000ppm de cloreto.

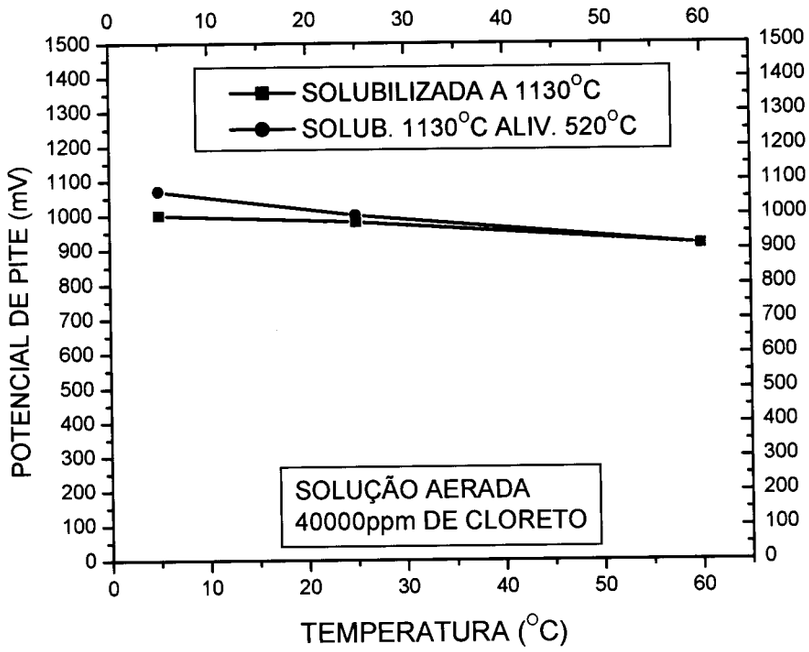


FIGURA 121 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 40000ppm de cloreto.

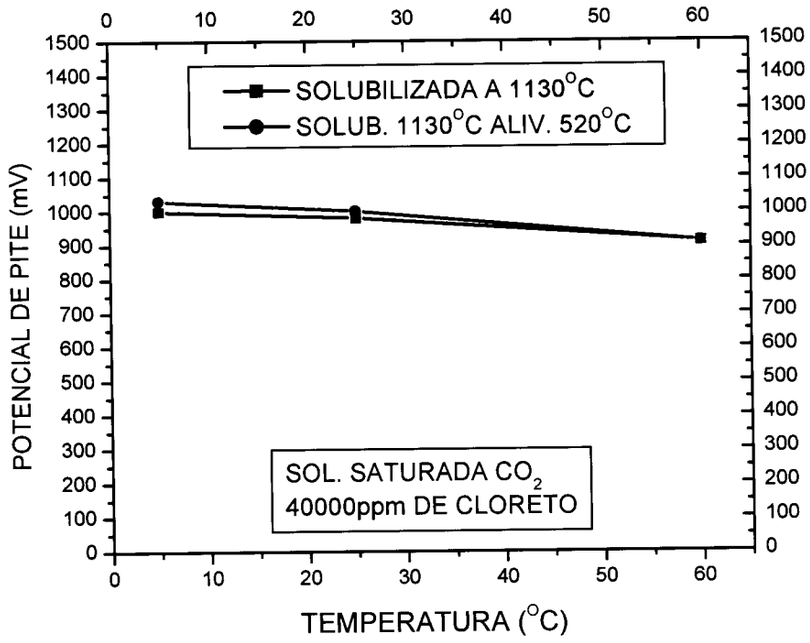


FIGURA 122 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 40000ppm de cloreto.

Conforme pode ser visto, tanto para a solução aerada quanto para a solução saturada, o comportamento funcional ainda permanece sendo uma reta decrescente à medida que a temperatura aumenta. Também para ambas soluções, os potenciais de pite para as amostras solubilizadas e aliviadas mantiveram-se em valores relativamente superiores aos potenciais de pite das amostras somente solubilizadas. Apenas para a temperatura de 60°C os potenciais de pite coincidiram tanto para a solução aerada quanto para a solução saturada e os formatos das retas para ambas também foram muito semelhantes.

Considerando as soluções contendo 80000ppm de cloreto nas condições aerada e saturada com CO_2, o comportamento do potencial de pite em função da temperatura de ensaio é exibido nas Figuras 123 e 124.

Observa-se que mesmo para essa concentração de cloreto, o potencial de pite diminui com a temperatura de ensaio, independentemente da condição da solução: se aerada ou saturada com CO_2.

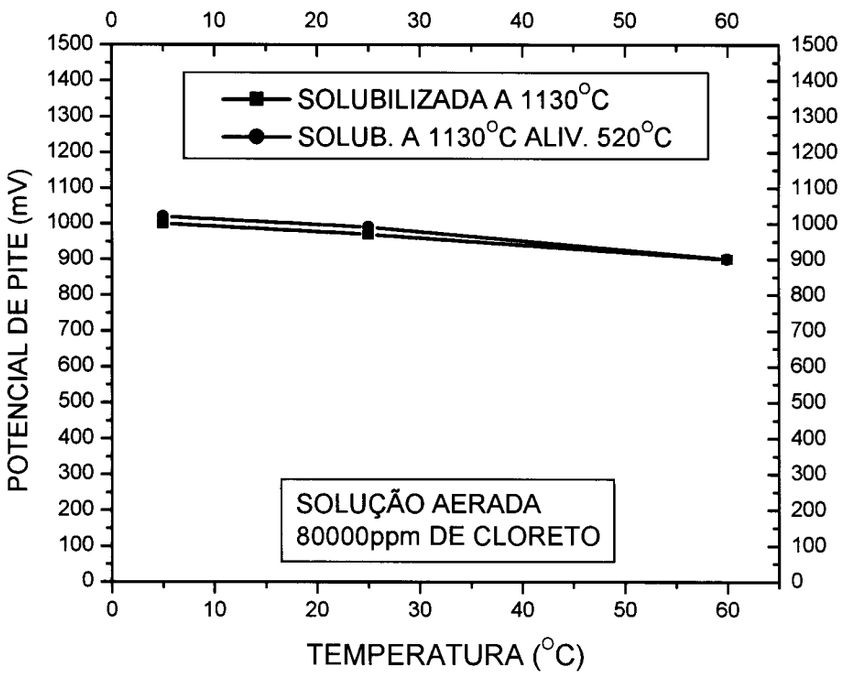


FIGURA 123 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 80000ppm de cloreto.

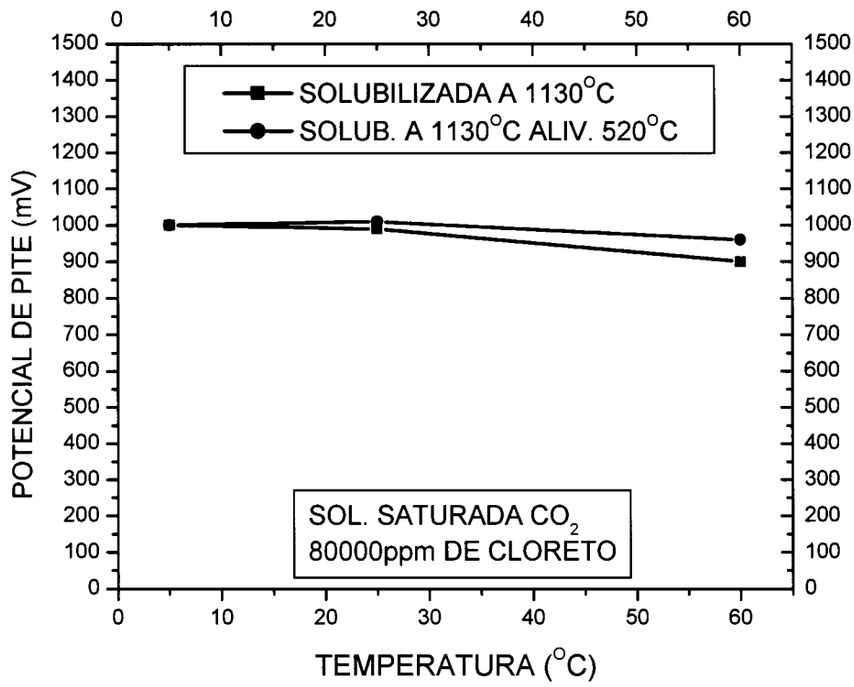


FIGURA 124 - Variação do potencial de pite com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 80000ppm de cloreto.

Especificamente para a solução aerada, os potenciais de pite da amostra solubilizada e aliviada mostraram-se muito próximos àqueles da amostra somente solubilizada. Isso significa que o tratamento térmico de alívio de tensões não promoveu mudanças significativas no comportamento à corrosão para essas condições de ensaio. Verifica-se que o comportamento do potencial de pite para a amostra solubilizada e aliviada ficou ligeiramente superior ao potencial de pite para a amostra somente solubilizada, em boa parte da faixa de temperaturas.

De todas as figuras apresentadas, constata-se que o tratamento térmico de alívio de tensões não promoveu mudanças significativas no potencial de pite, para as soluções com três diferentes concentrações de íons cloreto e para as condições aerada e saturada. Constatou-se apenas, que esse tratamento térmico promoveu pequenas variações dessa propriedade para valores levemente superiores, quando comparados com os equivalentes para as amostras somente solubilizadas.

Pode-se afirmar que o tratamento térmico de alívio de tensões a 520°C por duas (02) horas, que é tão útil para a estabilidade dimensional durante e após o processo de usinagem, não prejudicou o comportamento à corrosão do ponto de vista do potencial de pite, exatamente ao contrário, não alterou essa grandeza para alguns casos e para a maioria dos outros, promoveu uma melhoria relativamente pequena. Duas outras propriedades foram obtidas a partir dos ensaios eletroquímicos: o potencial de proteção, definido como sendo o potencial abaixo do qual os pites tornam-se inativos e a susceptibilidade à corrosão por pite, cujo significado químico é a facilidade com que o material corroe, e apesar de muita controvérsia no meio científico, é medida a partir da área do "laço" da curva potenciodinâmica (E x I), de acordo com JONES (1992). As Figuras 125 e 126 mostram as variações do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio, para soluções aerada e saturada com CO_2, contendo 20000ppm de cloreto.

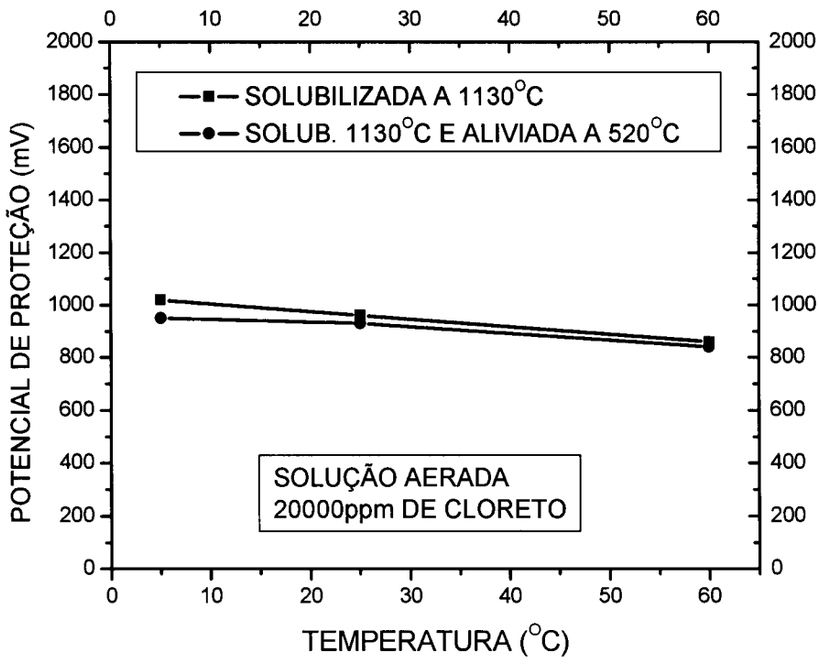


FIGURA 125 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 20000ppm de cloreto

Semelhantemente ao que aconteceu com o comportamento do potencial de pite, a variação do potencial de proteção com a temperatura apresentou uma tendência decrescente, isto é, à medida que a temperatura de ensaio aumenta, o potencial de proteção diminui.

Especificamente para a solução aerada, a amostra solubilizada e aliviada apresentou potenciais de proteção ligeiramente menores que os equivalentes para a amostra somente solubilizada.

Para o caso da solução saturada com CO_2, as variações dos potenciais de proteção com a temperatura, para ambas as amostras: solubilizada e aliviada e somente solubilizada foram muito próximas, havendo praticamente sobreposição em quase todo intervalo de temperaturas.

Novamente, o tratamento térmico de alívio de tensões a 520°C por duas (02) horas, não promoveu alterações significativas no potencial de proteção para essa condição de ensaio.

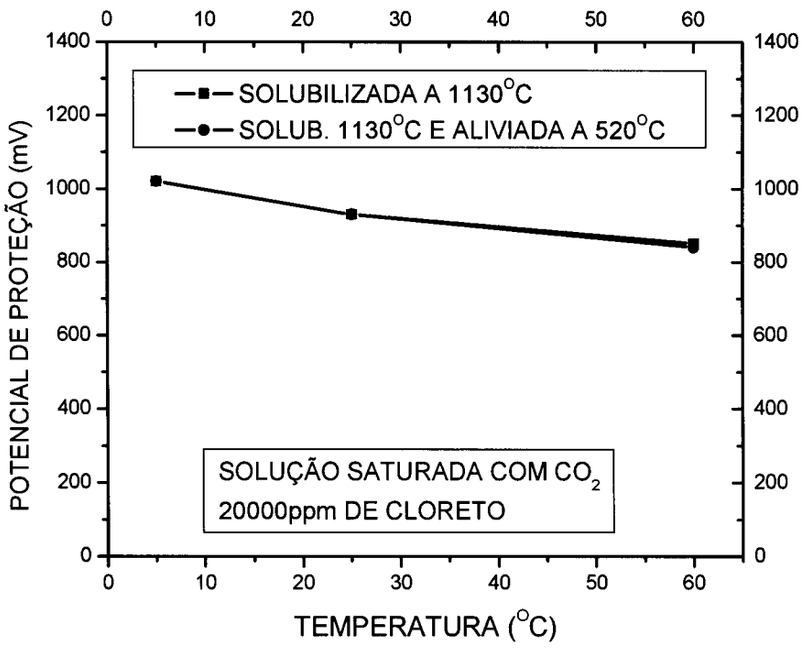


FIGURA 126 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 20000ppm de cloreto.

As Figuras 127 e 128 mostram como o potencial de proteção varia em função da temperatura de ensaio para as soluções aerada e saturada com CO_2, contendo 40000ppm de cloreto.

O potencial de proteção diminui à medida que a temperatura da solução (de ensaio) aumenta, porém, nas temperaturas de 5°C e 25°C os comportamentos para ambas as amostras: solubilizada e aliviada e somente solubilizada foram muito próximos, mas para a temperatura de 60°C, o potencial de proteção da amostra solubilizada e aliviada sofreu uma diminuição abrupta.

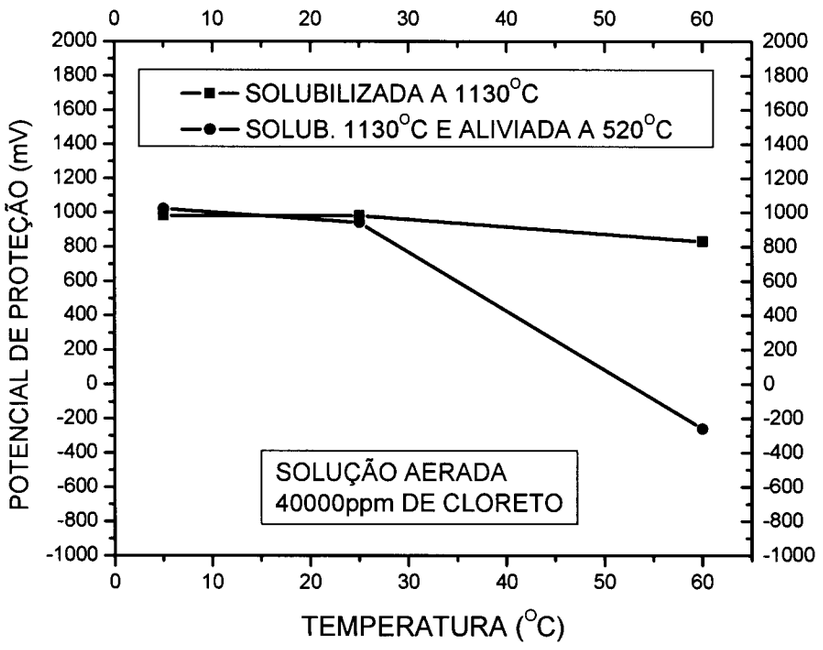


FIGURA 127 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 40000ppm de cloreto.

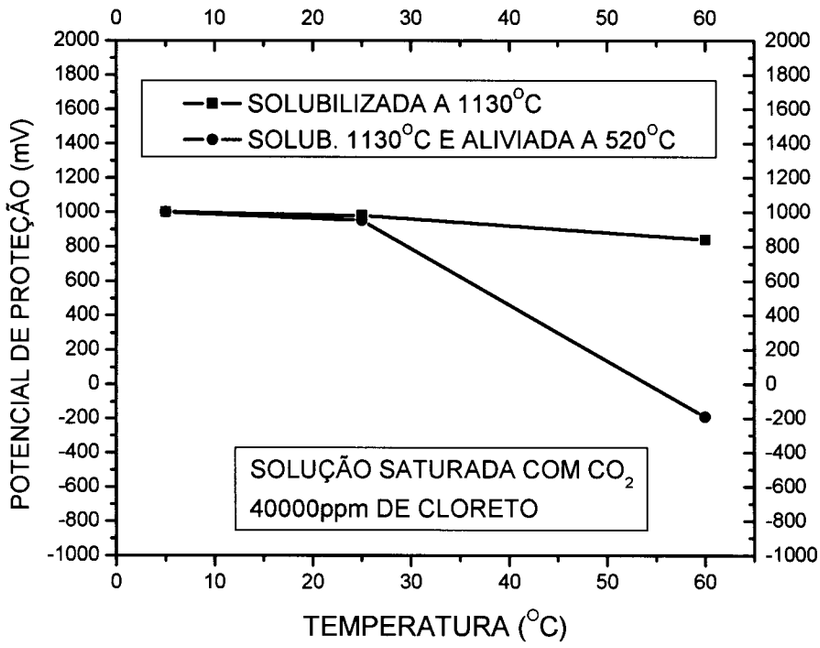


FIGURA 128 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 40000ppm de cloreto.

Analisando-se os ensaios realizados com a solução saturada o potencial de proteção apresentou uma tendência decrescente conforme a temperatura aumentou, e de forma semelhante ao ocorrido para a solução aerada, os potenciais de proteção na temperatura de 60°C também diminuiu abruptamente para a amostra solubilizada e aliviada.

Os formatos das curvas para ambas as soluções: aerada e saturada com CO_2 foram muito parecidos e os valores individuais para os potenciais de proteção também foram muito próximos.

Com relação às soluções aerada e saturada com CO_2, contendo 80000ppm de íons cloreto, o potencial de proteção variou com a temperatura de ensaio conforme as Figuras 129 e 130. A tendência decrescente do potencial de proteção, com o aumento da temperatura de ensaio ainda permanece para essa concentração.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

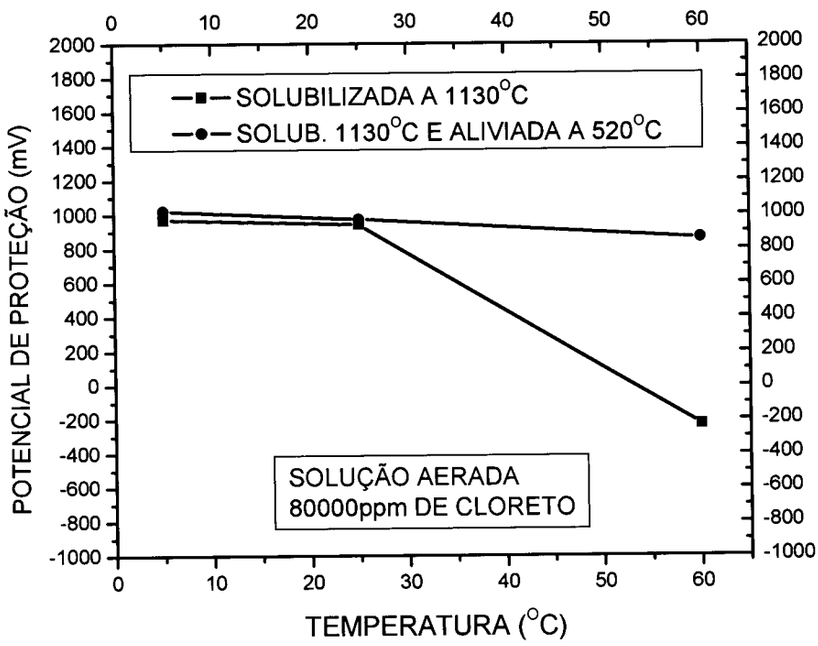


FIGURA 129 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 80000ppm de cloreto.

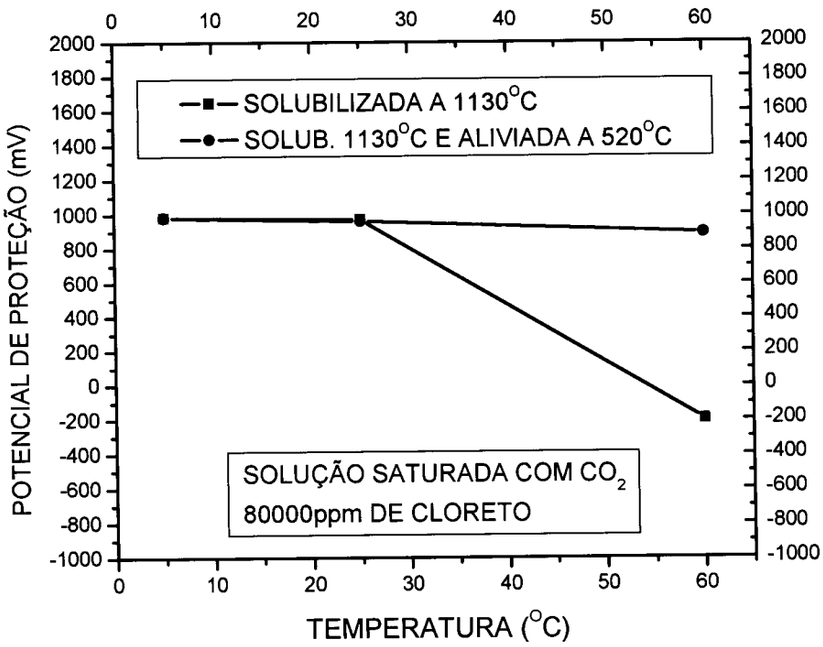


FIGURA 130 - Variação do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 80000ppm de cloreto.

Pode-se constatar que tanto para a solução aerada quanto para a solução saturada com CO_2, as variações dos potenciais de proteção nas temperaturas de 5°C e 25°C para ambas as amostras: solubilizada e aliviada e somente solubilizada, são muito próximas, porém, entre 25°C e 60°C a variação do potencial de proteção da amostra solubilizada e aliviada manteve-se moderadamente decrescente, ao passo que a variação dessa grandeza para a amostra somente solubilizada foi bastante significativa para ambas as soluções. Esse comportamento, nessa faixa de temperaturas, foi exatamente o inverso daquele apresentado pelas amostras solubilizada e aliviada e somente solubilizada, para ambas as soluções contendo 40000ppm de cloreto (Figuras 127 e 128), onde os valores do potencial de proteção para a amostra solubilizada e aliviada ficou aquém do potencial de proteção da amostra somente solubilizada para o ensaio realizado a 60°C.

Possivelmente, para ensaios realizados a temperatura de 60°C, a densidade do filme de óxido protetor pode não apresentar boa consistência ou aderência à superfície metálica e favorecer o ataque químico dos íons cloreto. Também, nessa mesma temperatura, as curvas de polarização anódica mostraram a formação de inúmeros micropites que repassivaram ao longo da região de passivação das curvas. Provavelmente, pelo fato da baixa solubilidade do oxigênio na solução, a espessura do filme de óxido pode ter ficado muito delgada e isso facilitaria o ataque do íon cloreto. Todos esses fatos podem ter contribuido para esse disparate nos valores dos potenciais de proteção.

Conforme dados publicados por BATISTA (2002), que estudou o comportamento à corrosão do aço inoxidável super duplex da norma ASTM A890/A890M Grau 5A, em água do mar sintética, contendo concentrações de íons cloreto de 20000ppm, 40000ppm, 80000ppm e 120000ppm, em temperaturas de 5°C, 25°C, 50°C e 80°C, os potenciais de proteção nas temperaturas de 50°C e

80°C foram da ordem de -100mV a -400mV. Isso sugere que para temperaturas maiores os pites têm maiores dificuldades para se tornarem inativos.

As Figuras 131 e 132 mostram o comportamento funcional da susceptibilidade à corrosão com a temperatura para as amostras solubilizada e aliviada e somente solubilizada, em soluções aerada e saturada com CO_2, contendo 20000ppm de cloreto.

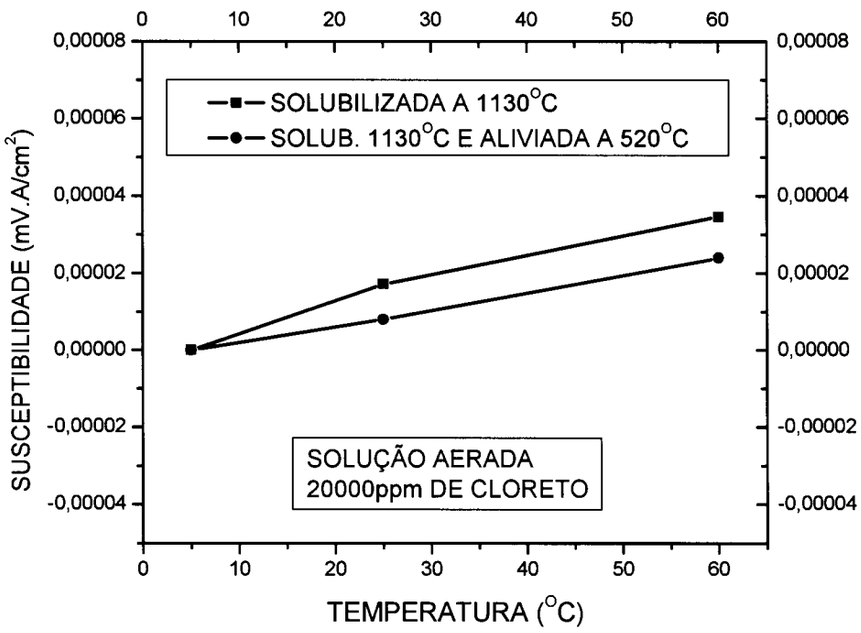


FIGURA 131 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 20000ppm de cloreto.

Verifica-se que conforme a temperatura de ensaio aumenta, a susceptibilidade à corrosão por pite também aumenta de uma maneira geral, isto é, para a solução aerada e para a solução saturada. Além disso, a susceptibilidade à corrosão por pite da amostra solubilizada e aliviada apresentou valores menores que a amostra somente solubilizada, para ambas as soluções. Isso significa que o tratamento térmico de alívio de tensões a 520°C por duas horas, proporcionou uma pequena redução na susceptibilidade à corrosão por pite nessas condições

específicas de ensaio, isto é, para soluções contendo 20000ppm de cloreto, aerada e saturada com CO_2, em todo intervalo de temperaturas, exceto para a temperatura de 5°C, onde essas grandezas se apresentaram iguais.

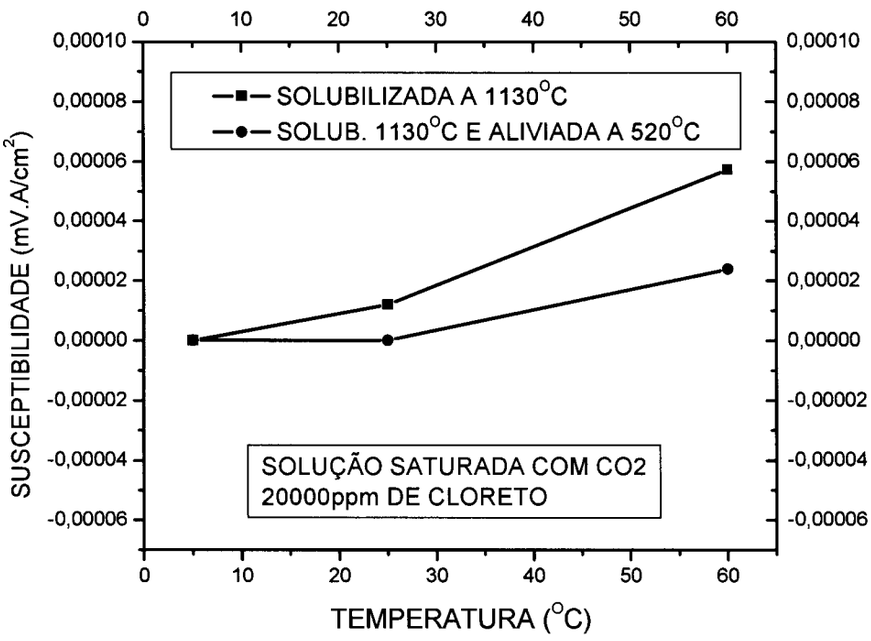


FIGURA 132 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 20000ppm de cloreto.

As susceptibilidades à corrosão por pite para ambas as amostras: solubilizada e aliviada e somente solubilizada, em soluções aerada e saturada com CO_2, contendo 40000ppm de íons cloreto são mostradas na Figuras 133 e 134.

Pode-se constatar que para ambas as soluções, a susceptibilidade à corrosão por pite apresentou uma tendência crescente conforme a temperatura de ensaio aumenta.

Verifica-se também, que na faixa de temperaturas entre 5°C e 25°C as susceptibilidades à corrosão, para as duas condições de ensaio, permaneceram constantes e iguais a zero. A diferenciação entre as amostras deu-se somente na

temperatura de 60°C, com a amostra solubilizada e aliviada apresentando menor susceptibilidade.

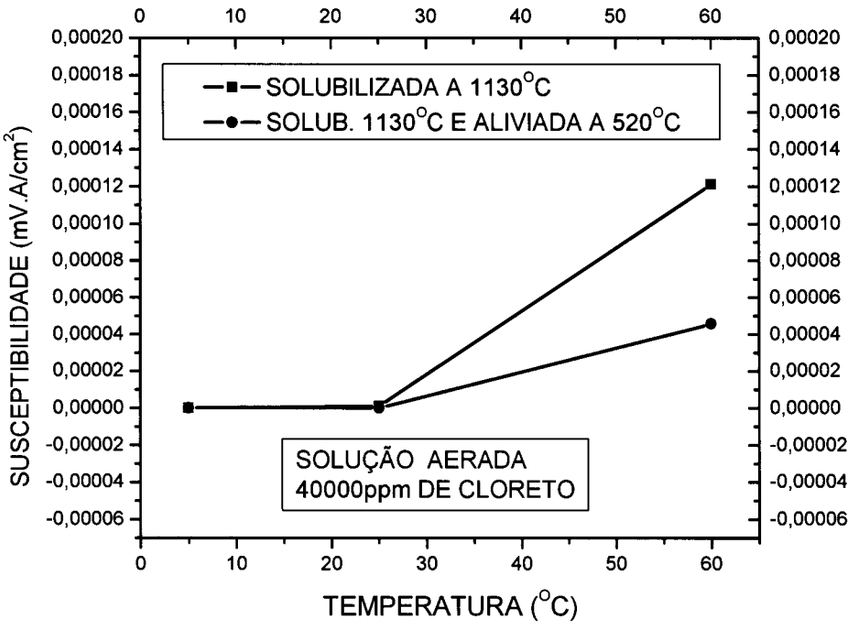


FIGURA 133 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 40000ppm de cloreto.

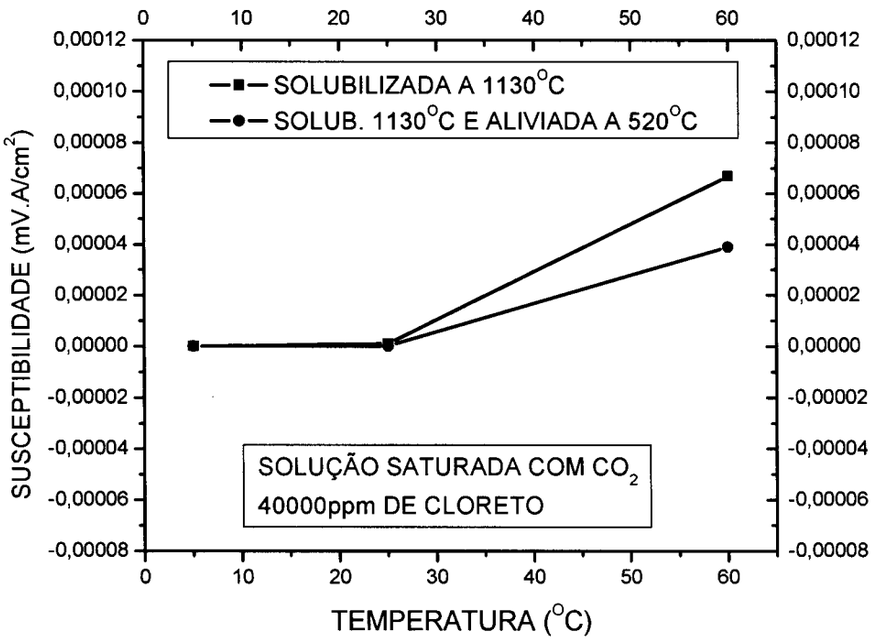


FIGURA 134 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 40000ppm de cloreto.

Especificamente para a temperatura de 60°C, os valores da susceptibilidade à corrosão para as amostras solubilizadas e aliviadas são muito próximos, tanto para a solução aerada quanto para a solução saturada com CO_2 (últimos pontos das retas em vermelho nas Figuras 133 e 134).

Por outro lado, para a amostra somente solubilizada, o valor da susceptibilidade à corrosão nessa mesma temperatura, mostrou-se maior para a solução aerada em relação à solução saturada com CO_2 (últimos pontos das retas em preto nas Figuras 133 e 134).

As Figuras 135 e 136 mostram o comportamento da susceptibilidade à corrosão das amostras solubilizada e aliviada e somente solubilizada, em água do mar sintética contendo 80000ppm de cloreto, nas condições aerada e saturada com CO_2. Como pode ser visto, existe uma tendência crescente da susceptibilidade à corrosão por pite à medida que a temperatura de ensaio aumenta, para ambas situações: aerada e saturada.

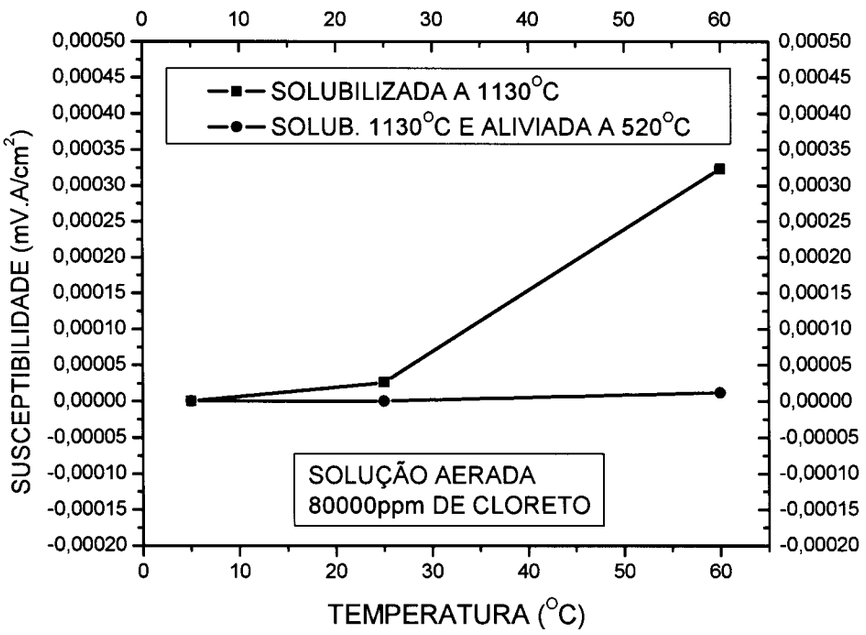


FIGURA 135 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução aerada contendo 80000ppm de cloreto.

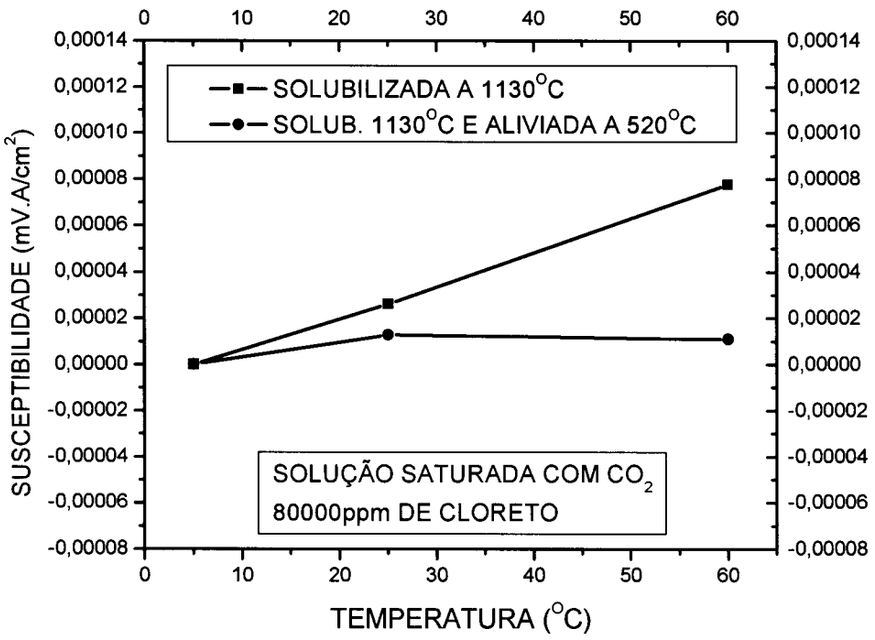


FIGURA 136 - Variação da susceptibilidade à corrosão com a temperatura de ensaio. Solução saturada com CO_2 contendo 80000ppm de cloreto.

O comportamento da curva referente à amostra somente solubilizada foi diferente daquele apresentado pela amostra solubilizada e aliviada, visto que este último apresentou uma tendência de certa forma constante, ao passo que a amostra somente solubilizada expressou uma tendência crescente para ambas soluções.

Na temperatura de 5°C, os valores para a susceptibilidade foram nulos tanto na solução aerada quanto na saturada e para ambas as amostras: solubilizada e aliviada e somente solubilizada. Conforme a temperatura de ensaio aumenta, as diferenças entre as susceptibilidades à corrosão por pite também aumentam, assumindo maiores valores em 60°C.

De uma maneira geral, nota-se que as amostras solubilizadas e aliviadas apresentaram os maiores potenciais de pite e de proteção e as menores susceptibilidades à corrosão, quando comparadas com as amostras somente solubilizadas. Uma possível explicação para tal fenômeno, reside no fato de que o

tratamento térmico de alívio de tensões promoveu uma redução no nível de tensões residuais, e devido o reticulado cristalino estar mais "relaxado" em comparação com o reticulado cristalino da amostra somente solubilizada, o efeito catalítico das tensões internas causou menor taxa de corrosão.

Conforme discutido por ALONSO (1992), as curvas de polarização potenciodinâmicas não constituem o método mais eficaz para a determinação do potencial de pite, uma vez que impõe uma variação contínua de potencial e isso pode fazer variar o potencial de pite medido. O método mais preciso para se determinar o potencial de pite é aquele que fixa um potencial constante e observa o valor da corrente por um período mínimo de 4h, chamado de método potenciostático através de curvas de decaimento.

BATISTA (2002), utilizou os dois métodos: polarização potenciodinâmica cíclica e polarização potenciostática com curvas de decaimento, em água do mar sintética, com concentrações de íons cloreto de 20000ppm, 40000ppm, 80000ppm e 120000ppm e um aço inox super dplex (ASTM A890, Grau 5A), as diferenças nos potenciais de pite não ultrapassaram 20mV, que é um valor considerado dentro da margem de erro dos própris ensaios. Isso pode ser explicado pela adequada taxa de varredura do potencial eletroquímico (1mV/s), utilizada para obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, segundo ALONSO (1992).

As Tabelas 19 e 20 apresentam os dados obtidos nos ensaios de corrosão, isto é, os potenciais de pite e de proteção, bem como a susceptibilidade à corrosão, para todas as temperaturas de ensaio e concentrações das soluções (aeradas e saturadas com CO_2), para as duas condições diferentes de tratamentos térmicos: solubilizada a 1130°C e solubilizada a 1130°C e aliviada a 520°C, por duas horas.

TABELA 19: Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de corrosão para as amostras solubilizadas a 1130°C.

CONCEN-TRAÇÃO	SOLUÇÃO	TEMP. ENSAIO (°C)	POTEN-CIAL DE PITE (mV)	POTEN-CIAL DE PROTEÇÃO (mV)	SUSCEPTIBILIDA DE À COROSÃO ($mV.A/cm^2$)
20000ppm de íons cloreto	AERADA	5	1070	1020	Zero
		25	1000	960	$1,72x10^{-5}$
		60	900	860	$3,46x10^{-5}$
	SATURADA COM CO_2	5	1030	1020	Zero
		25	980	930	$1,2x10^{-5}$
		60	880	850	$5,73x10^{-5}$
40000ppm de íons cloreto	AERADA	5	1000	980	Zero
		25	990	980	$1,1x10^{-6}$
		60	915	830	$1,2x10^{-4}$
	SATURADA COM CO_2	5	1000	1000	Zero
		25	980	980	$1,0x10^{-6}$
		60	910	840	$6,67x10^{-5}$
80000ppm de íons cloreto	AERADA	5	1000	970	Zero
		25	995	940	$2,61x10^{-5}$
		60	900	-230	$3,23x10^{-4}$
	SATURADA COM CO_2	5	1000	980	Zero
		25	990	970	$2,6x10^{-5}$
		60	900	-200	$7,76x10^{-5}$

Pela análise da tabela verifica-se que os valores das grandezas relacionadas não sofreram alterações significativas, quando comparam-se os dois

tipos de soluções, isto é, a solução aerada e a saturada com gás carbônico nas respectivas concentrações.

Portanto, a expectativa de que para os ensaios realizados nas soluções saturadas com CO_2, as características de corrosão seriam melhores não foram confirmadas. A teoria da formação de carbonato de cálcio com estequiometria [$Ca(HCO_3)$], que é um sal insolúvel e que possui boa aderência à superfície metálica, servindo de barreira à difusão dos íons cloreto do meio para o metal não pôde ser comprovada para esse aço na condição solubilizada.

A Tabela 20 refere-se somente aos dados obtidos nos ensaios de polarização anódica para as amostras solubilizada a 1130°C e aliviada a 520°C.

Pelos valores apresentados nessa Tabela, também não foi verificada nenhuma melhoria nas características de corrosão, para as amostras que sofreram os tratamentos térmicos de solubilização seguido por alívio de tensões, quando ensaiadas em soluções saturadas com CO_2.

De uma maneira geral, os dados das Tabelas 19 e 20 são muito próximos, exceto para alguns casos específicos. Isso mostra que a melhoria esperada na resistência à corrosão, devido a presença de CO_2 na solução, com a conseqüente aderência do carbonato de cálcio na superfície metálica não ocorreu.

TABELA 20: Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de corrosão para as amostras solubilizadas a 1130°C e aliviadas a 520°C.

CONCEN-TRAÇÃO	SOLUÇÃO	TEMP. ENSAIO (°C)	POTEN-CIAL DE PITE (mV)	POTEN-CIAL DE PROTEÇÃO (mV)	SUSCEPTIBILIDA DE À COROSÃO (mV.A/cm^2)
20000ppm de íons cloreto	AERADA	5	1020	950	Zero
		25	995	930	$8,0x10^{-6}$
		60	910	840	$2,4x10^{-5}$
	SATURADA COM CO_2	5	1070	1020	Zero
		25	980	930	Zero
		60	880	840	$2,39x10^{-5}$
40000ppm de íons cloreto	AERADA	5	1070	1020	Zero
		25	1000	940	Zero
		60	915	-260	$4,58x10^{-5}$
	SATURADA COM CO_2	5	1030	1000	Zero
		25	1000	950	Zero
		60	910	-190	$3,89x10^{-5}$
80000ppm de íons cloreto	AERADA	5	1020	1020	Zero
		25	990	970	Zero
		60	900	860	$1,2x10^{-5}$
	SATURADA COM CO_2	5	1000	980	Zero
		25	1010	960	$1,28x10^{-5}$
		60	960	890	$1,10x10^{-5}$

Por esses materiais serem também solubilizados em temperaturas maiores, da ordem de 1160°C, quando se pretende aumentar um pouco o teor de ferrita na microestrutura, estudou-se o comportamento a corrosão, somente em solução aerada, para efeito de comparação com a amostra solubilizada a 1130°C.

As Figuras 137 - 145 mostram as curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas a 1130°C e 1160°C, somente em solução aerada, contendo concentrações de cloreto de 20000ppm, 40000ppm e 80000ppm, nas temperaturas 5°C, 25°C e 60°C.

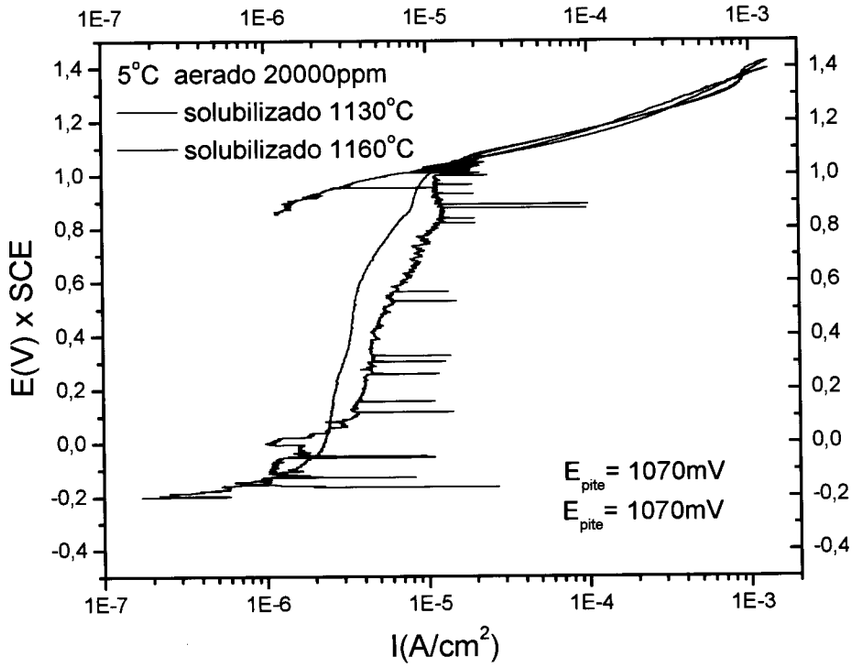


FIGURA 137 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 20000ppm de cloreto a 5°C.

Verifica-se que para o caso do ensaio realizado na solução contendo 20000ppm de cloreto (Figura 137), os potencias de pite são os mesmos, porém a região de passivação na curva da amostra solubilizada a 1160°C encontra-se transladada para regiões de correntes maiores, quando comparada com a curva da amostra solubilizada a 1130°C.

Porém, para o ensaio realizado com a solução contendo 40000ppm de cloreto (Figura 138), o potencial de pite para a amostra solubilizada a 1160°C ficou ligeiramente superior ao da amostra solubilizada a 1130°C, mas ao contrário da situação anterior, é a região de passivação desta última amostra que está deslocada para valores maiores de correntes.

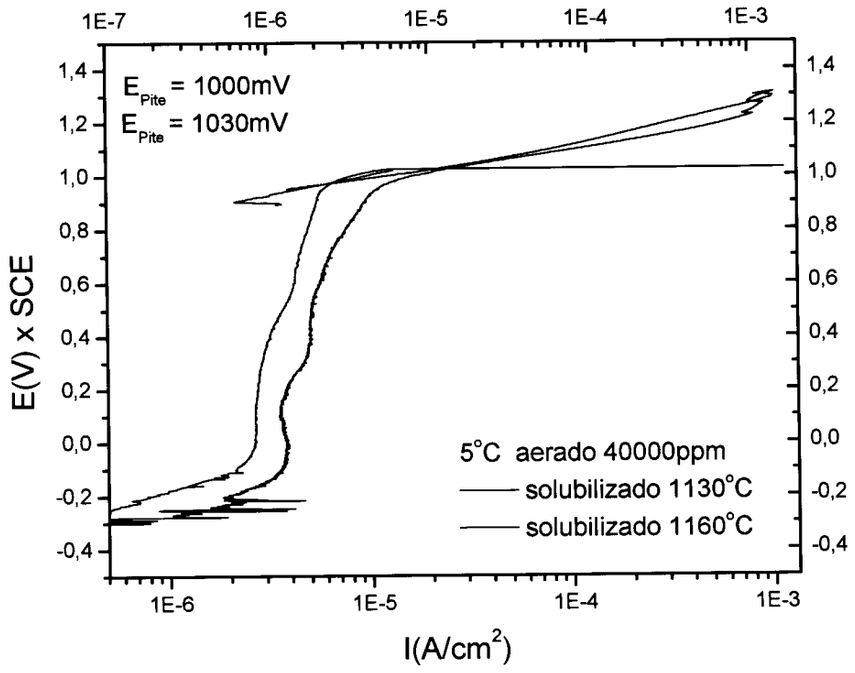


FIGURA 138 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 40000ppm de cloreto a 5°C.

A Figura 139 mostra a curva potenciodinâmica para as amostras solubilizadas a 1130°C e 1160°C, ensaiadas numa solução aerada contendo 80000ppm de íons cloreto a 5°C.

Os potenciais de pite são muito próximos, apresentando uma pequena variação de somente 5mV entre ambos. Porém, os aspectos das curvas não são muito semelhantes, principalmente na parte média da região de passivação tendendo para potenciais menores, isto é a parte inferior das curvas. Nas partes superiores das curvas potenciodinâmicas a semelhança torna-se mais evidente, havendo até superposição de ambas na região superior de passivação.

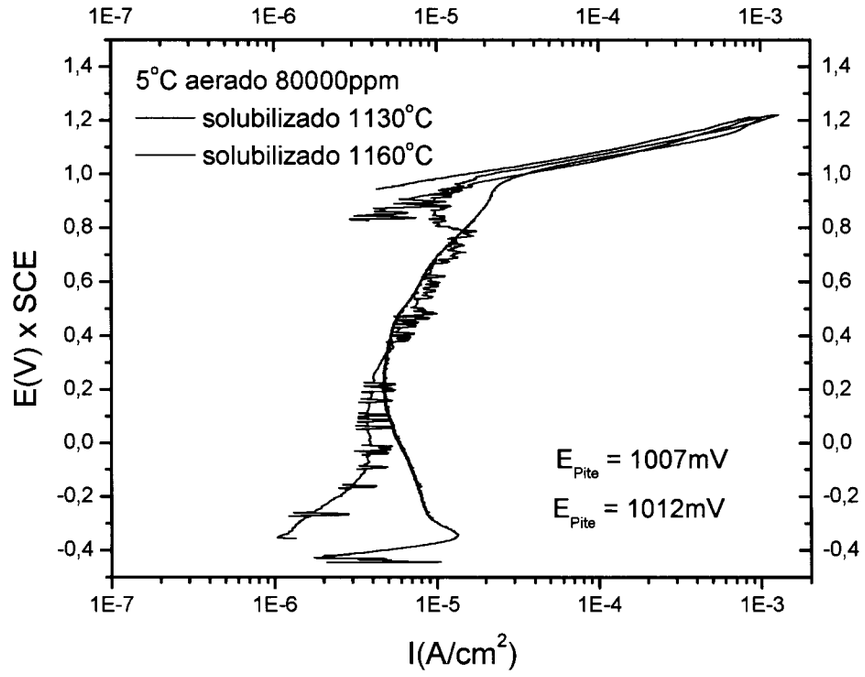


FIGURA 139 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 80000ppm de cloreto a 5°C.

Para as amostras solubilizadas a 1130°C e 1160°C e ensaiadas em solução aerada contendo 20000ppm de cloreto a 25°C, observa-se que a região de passivação desta última encontra-se deslocada para maiores valores de correntes, apesar de haver bastante semelhança entre o formato geométrico das curvas.

Por outro lado, os potenciais de pite apresentaram uma diferença de 42mV, sendo o maior potencial aquele referente à amostra solubilizada a 1160°C, conforme pode ser visto na Figura 140.

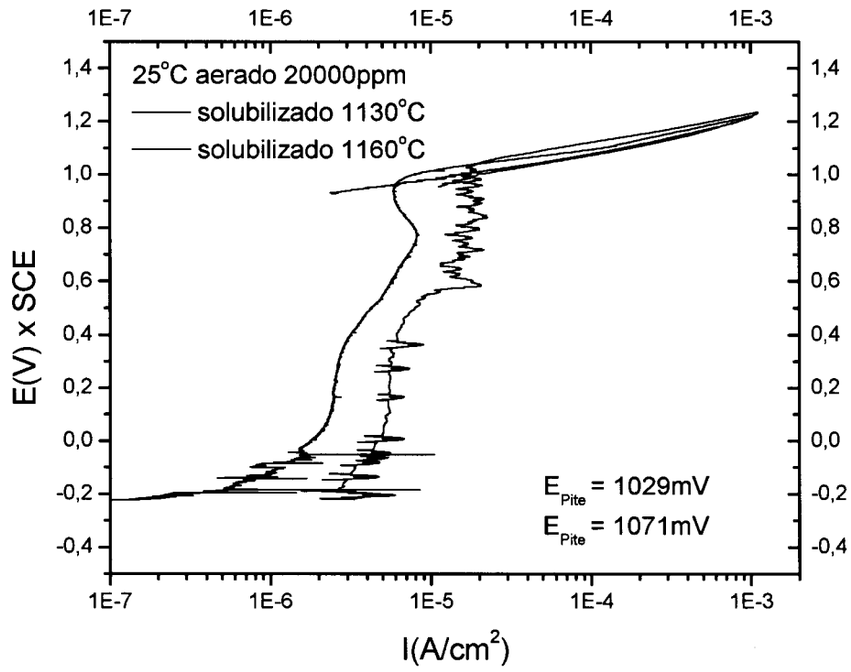


FIGURA 140 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 20000ppm de cloreto a 25°C.

A Figura 141 mostra as curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas a 1130°C e 1160°C, ensaiadas numa solução aerada contendo 40000ppm de íons cloreto a temperatura de 25°C.

Observa-se que os potenciais de pite são muito próximos, apresentando uma variação de apenas 10mV entre ambos.

Os formatos das curvas são muito semelhantes, havendo até sobreposição entre ambas em algumas regiões e na faixa de passivação, a curva referente à amostra solubilizada a 1130°C aparece ligeiramente deslocada para correntes maiores, quando comparada com a curva referente à amostra solubilizada a 1160°C.

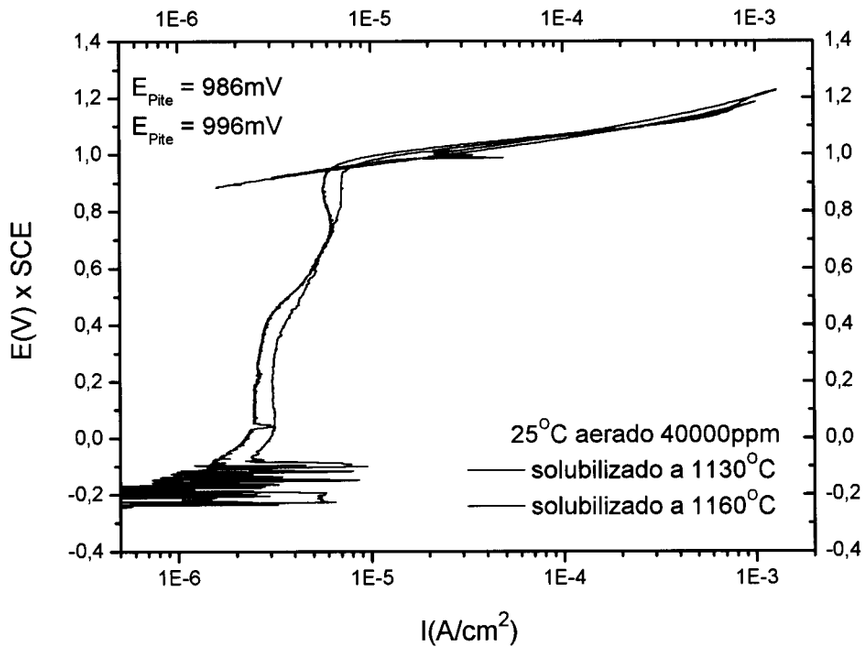


FIGURA 141 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 40000ppm de cloreto a 25°C.

As curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas a 1130°C e 1160°C, ensaiadas numa solução aerada, contendo 80000ppm de íons cloreto a temperatura de 25°C, mostraram um mesmo potencial de pite (995mV) para ambas as amostras. Embora os potenciais de pite sejam os mesmos, os formatos das curvas são bastante diferentes, principalmente nas regiões de passivação, conforme pode ser visto na Figura 142.

As curvas se assemelham a partir da região onde os potenciais são maiores que o potencial de pite, isto é, onde o filme de óxido de cromo é rompido localmente e a solução começa a atacar quimicamente o metal.

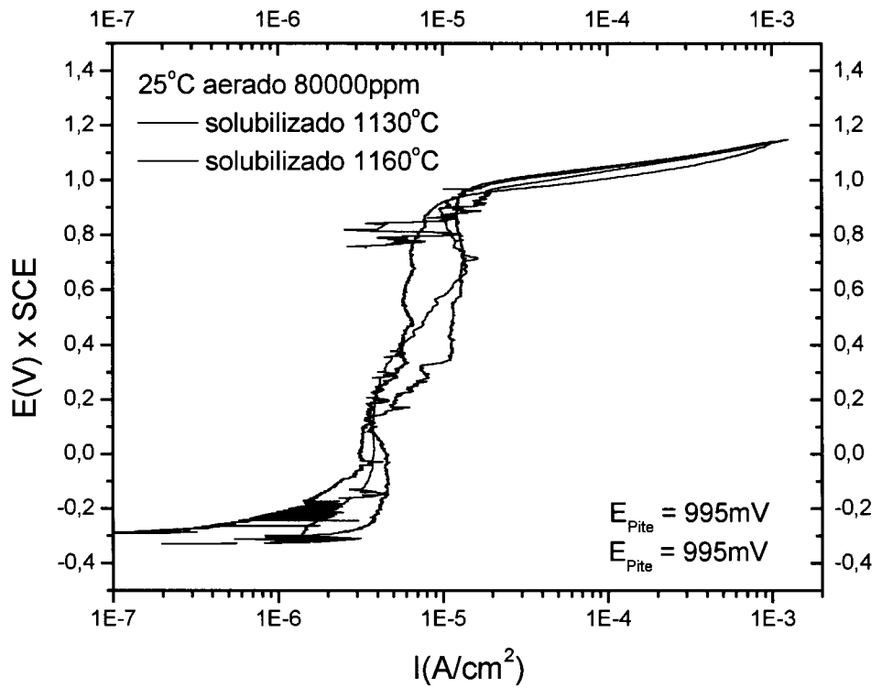


FIGURA 142 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 80000ppm de cloreto a 25°C.

A Figura 143 mostra as curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas a 1130°C e 1160°C, ensaiadas em solução aerada contendo 20000ppm de íons cloreto a 60°C.

Verifica-se que os potenciais de pite são muito diferentes: 898mV para a amostra solubilizada a 1130°C e 352mV para a amostra solubilizada a 1160°C. Além disso, os formatos das duas curvas diferem muito uma da outra, principalmente na região de passivação, que é bem maior na curva da amostra solubilizada a 1130°C que naquela da amostra solubilizada a 1160°C.

Também as posições das duas curvas são diferentes, sendo que a amostra solubilizada a maior temperatura apresenta-se deslocada mais para a direita em relação à outra.

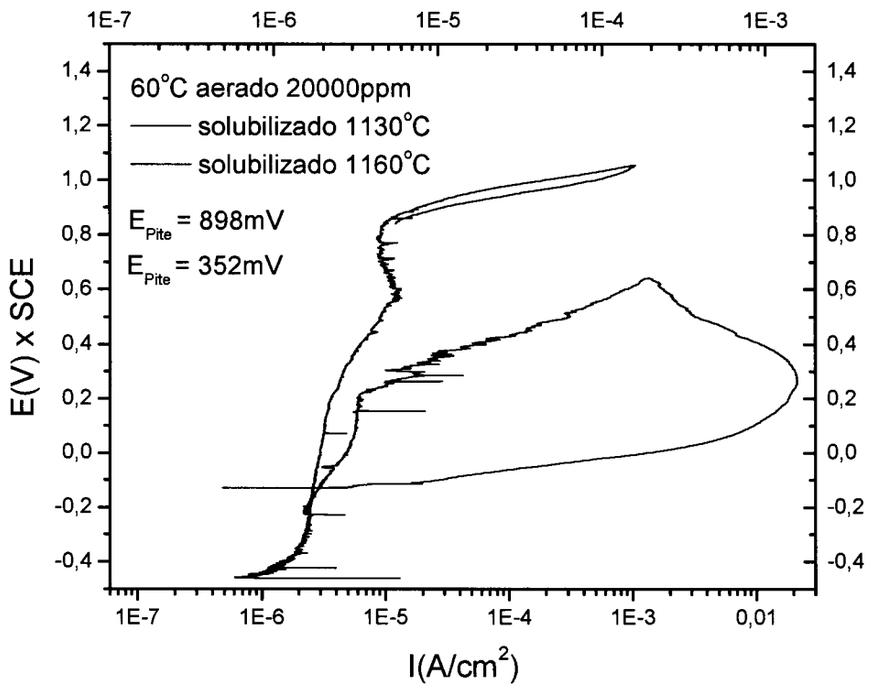


FIGURA 143 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 20000ppm de cloreto a 60°C.

Para o caso das amostras solubilizadas a 1130°C e 1160°C, ensaiadas numa solução aerada contendo 40000ppm de cloreto a 60°C (Figura 144), pode-se constatar que os potenciais de pite são também muito diferentes. O potencial de pite para a amostra solubilizada a 1130°C é novamente bem maior que o potencial de pite para a amostra solubilizada a 1160°C: 925mV e 425mV respectivamente.

Os formatos das curvas mostraram-se diferentes, com a curva da amostra solubilizada a 1160°C deslocada para a direita em relação à curva da amostra solubilizada a 1130°C, semelhantemente ao ocorrido nos ensaios envolvendo a solução contendo 20000ppm de cloreto, conforme pode ser visto na Figura 143.

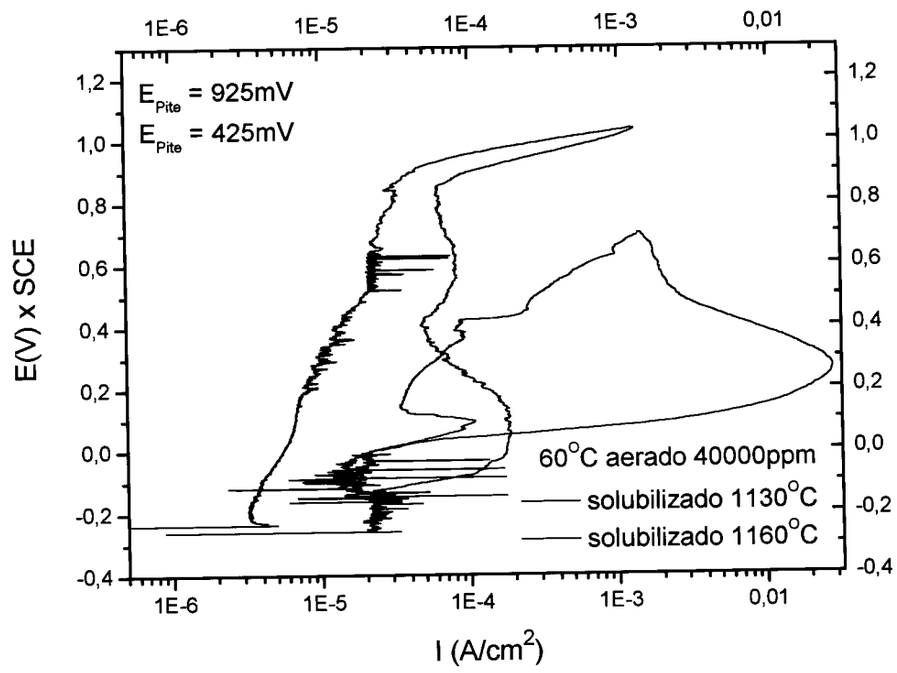


FIGURA 144 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 40000ppm de cloreto a 60°C.

Para as amostras solubilizadas a 1130°C e 1160°C, ensaiadas numa solução aerada contendo 80000ppm de íons cloreto a 60°C, os potenciais de pite são muito diferentes: 902mV e 300mV respectivamente. Os formatos das curvas potenciodinâmicas são bastante diferentes, com a curva da amostra solubilizada a 1160°C deslocada para a direita em relação à curva da amostra solubilizada a 1130°C. A região de passivação da curva referente à amostra solubilizada em maior temperatura é bem menor que a região de passivação na curva da amostra solubilizada em menor temperatura, conforme pode ser constatado na Figura 145. Um comportamento similar foi observado em todos os ensaios realizados a 60°C e para as diversas concentrações: 20000ppm, 40000ppm e 80000ppm de íons cloreto.

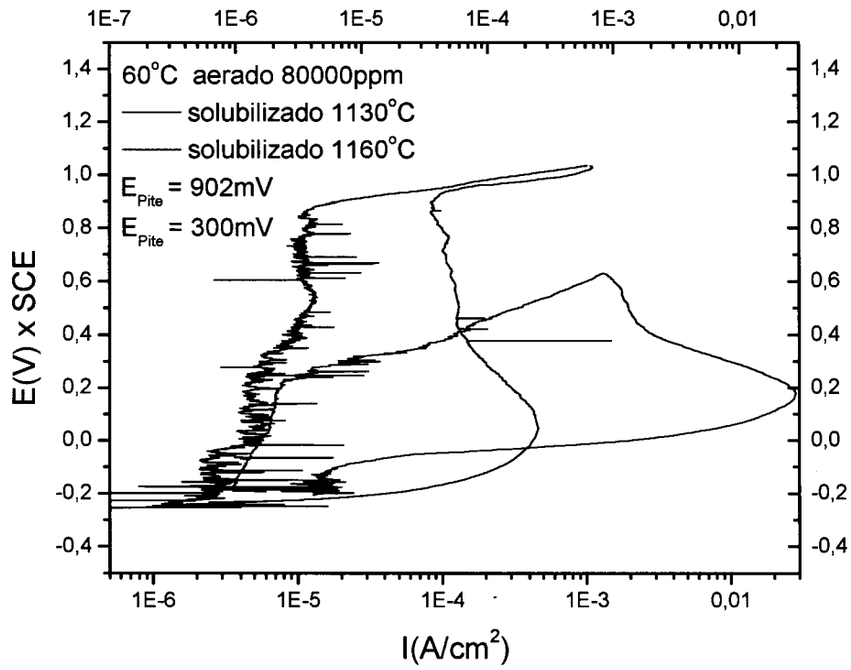


FIGURA 145 - Curvas potenciodinâmicas para as amostras solubilizadas. Solução aerada, contendo 80000ppm de cloreto a 60°C.

As Figuras seguintes ilustram a influência da concentração da solução, isto é, o teor de íons cloreto, no potencial de pite para as amostras solubilizadas em ambas as temperaturas.

Pela análise da Figura 146, que se refere aos ensaios realizados a 5°C, os comportamentos dos potenciais de pite são muito semelhantes, pois os valores são muito próximos, com os potenciais da amostra solubilizada em maior temperatura ligeiramente acima daqueles da amostra solubilizada em menor temperatura. Em ambos os casos, os potencias de pite diminuem à medida que a concentração da solução aumenta, porém esse decaimento é bem suave. Verifica-se também, que as inclinações das retas nos intervalos de 20000ppm a 40000ppm são diferentes daquelas nos intervalos de 40000ppm a 80000ppm.

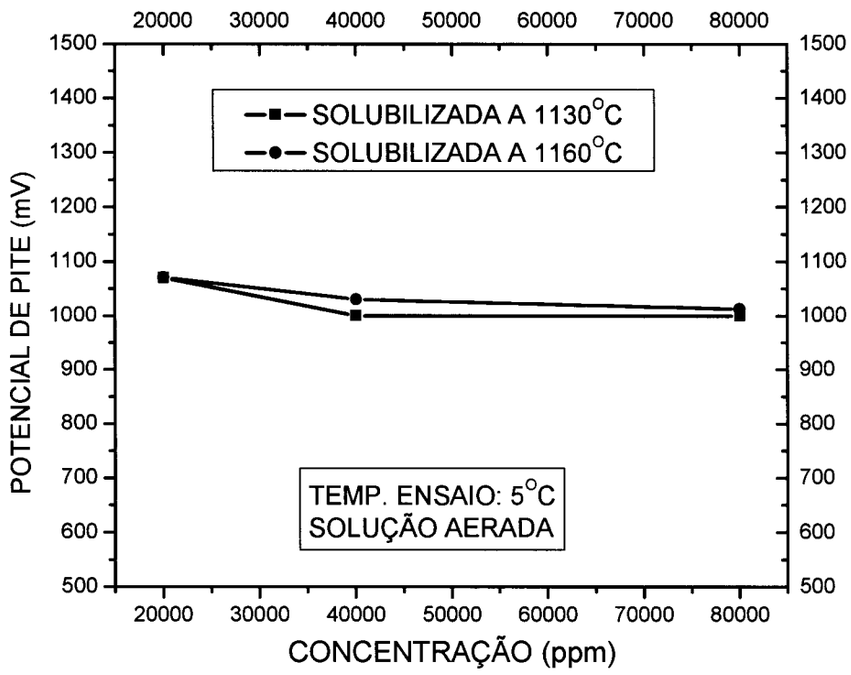


FIGURA 146 - Variação do potencial de pite com a concentração de íons cloreto na solução, para uma temperatura de ensaio de 5ºC.

Para os ensaios realizados a 25ºC (Figura 147), observou-se que as retas estão próximas, havendo sobreposição no intervalo de concentração compreendido entre 40000ppm e 80000ppm.

Para as concentrações de íons cloreto variando entre 20000ppm e 40000ppm o potencial de pite diminui com a concentração e o potencial de pite para a amostra solubilizada em maior temperatura está ligeiramente acima do potencial de pite da amostra solubilizada em menor temperatura.

No segundo intervalo de concentrações, as retas são praticamente paralelas ao eixo das absissas, isto é, o potencial de pite permanece constante em relação à concentração.

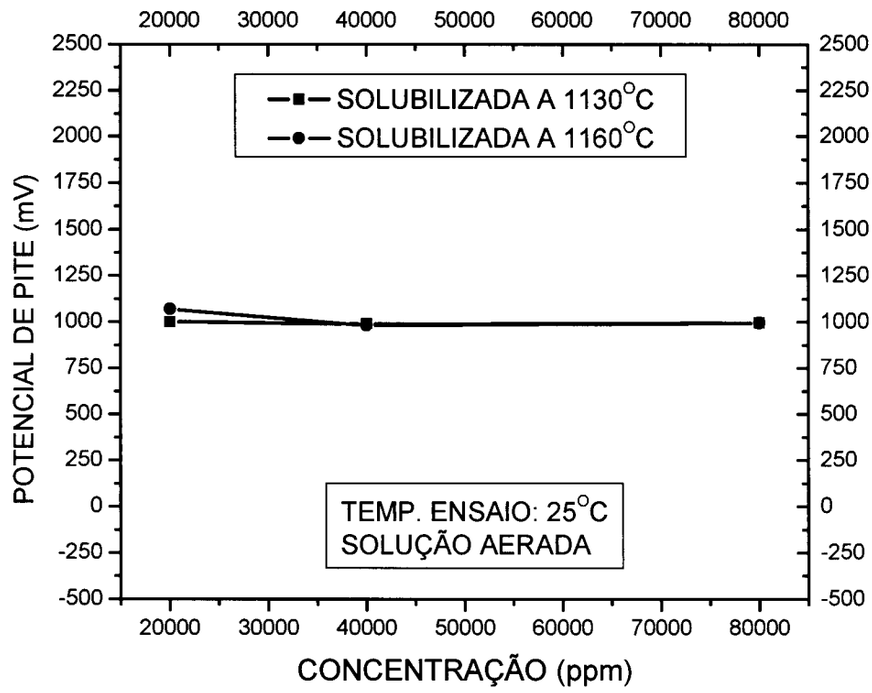


FIGURA 147 - Variação do potencial de pite com a concentração de íons cloreto na solução, para uma temperatura de ensaio de 25°C.

Analisando-se os ensaios realizados com a solução aerada a temperatura de 60°C pode-se constatar que a amostra solubilizada a 1130°C, apresentou um comportamento constante do potencial de pite em relação à concentração da solução (Figura 148).

A amostra solubilizada a 1160°C, exibiu um comportamento diferente do potencial de pite em relação à concentração da solução. No primeiro intervalo de concentrações (20000ppm a 40000ppm) o potencial de pite aumentou com a concentração de íons cloreto, ao passo que no segundo intervalo (40000ppm a 80000ppm) o potencial de pite diminui à medida que se aumentou o teor de íons cloreto. Além disso, os potenciais de pite obtidos para a amostra solubilizada em maior temperatura, em soluções com concentrações de 20000ppm e 80000ppm de íons cloreto, são bem menores que os potenciais de pite da amostra solubilizada

em menor temperatura, cerca de uma vez e meia, conforme mostrado na Figura 148. A razão para o fato do potencial de pite apresentado pela amostra solubilizada a 1160°C na concentração de 40000ppm, ser bem maior que os respectivos potenciais de pite para as concentrações de 20000ppm e 80000ppm é desconhecida, apesar de se ter repetido o ensaio por oito (08) vezes e obtido praticamente os mesmos valores, com pequenas variações (menores que 20mV).

Provavelmente, esse estudo deveria abranger mais soluções envolvendo outras concentrações de íons cloreto, porém com variações de 10000ppm em 10000ppm, perfazendo um total de oito (08) ou dez (10) diferentes concentrações. Assim, o ajuste dos pontos seria mais representativo do que o atual, que contém somente três (03) concentrações.

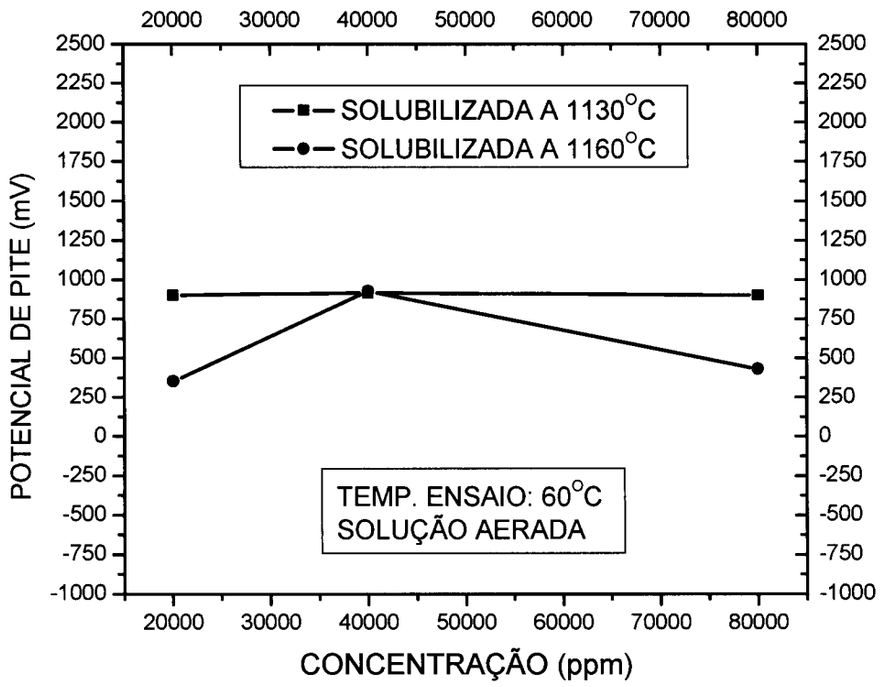


FIGURA 148 - Variação do potencial de pite com a concentração de íons cloreto na solução, para uma temperatura de ensaio de 60°C.

As Figuras 149 - 151 ilustram o comportamento do potencial de pite, para as amostras solubilizadas a 1130°C e 1160°C, em função da temperatura de ensaio, fixando-se a concentrações de íons cloreto da solução. Iniciando-se com uma solução aerada, contendo 20000ppm de cloreto, verifica-se que o potencial de pite diminui com o aumento da temperatura para ambas as amostras, isto é, a solubilizada a 1130°C e a solubilizada a 1160°C. Além disso, para a temperatura de ensaio de 60°C o potencial de pite da amostra solubilizada a 1160°C apresentou uma redução significativa em relação ao da amostra solubilizada a 1130°C, conforme pode ser visto na Figura 149.

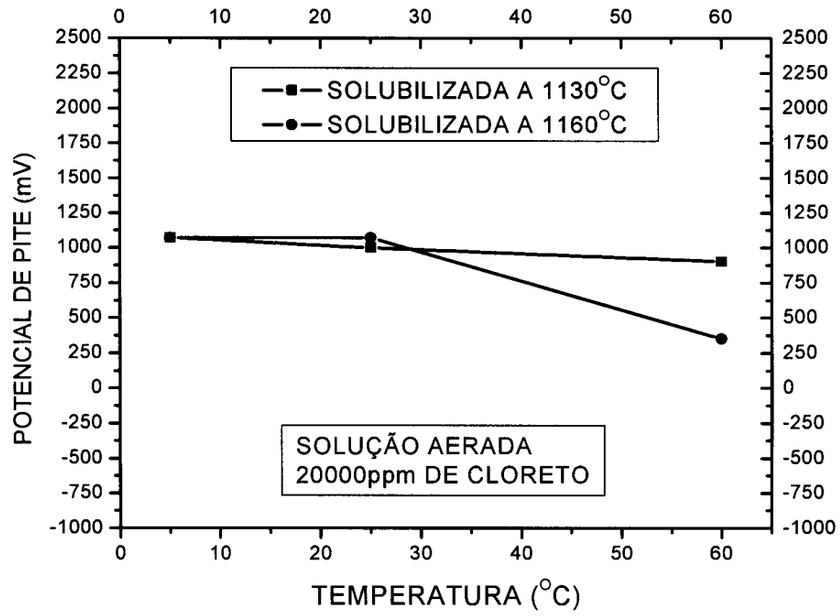


FIGURA 149 - Variação do potencial de pite em relação à temperatura de ensaio, para uma solução aerada contendo 20000ppm de cloreto.

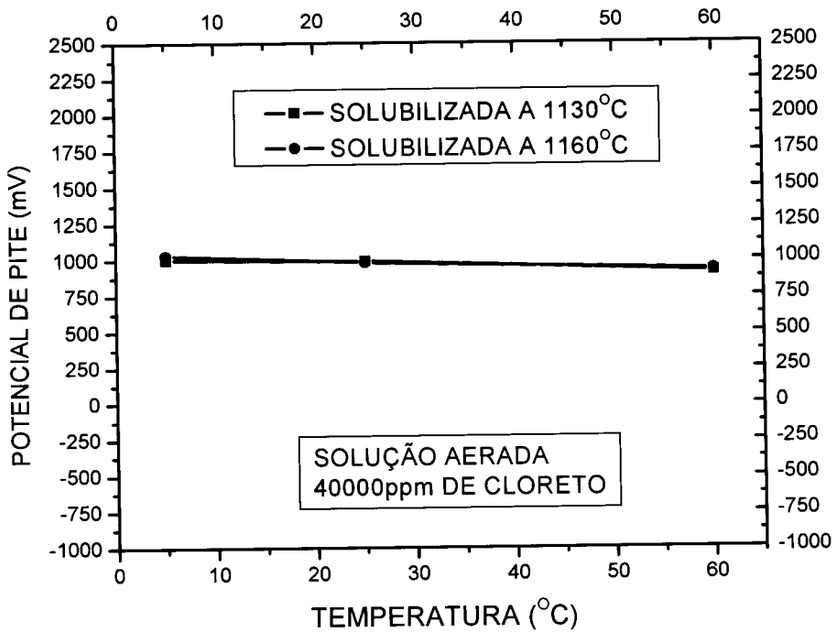


FIGURA 150 - Variação do potencial de pite em relação à temperatura de ensaio, para uma solução aerada contendo 40000ppm de cloreto.

Com relação à solução aerada, contendo 40000ppm de íons cloreto, o potencial de pite para as duas amostras apresentou também um declínio à medida que a temperatura de ensaio aumenta. Neste caso, a variação é mais suave e as retas permanecem superpostas por praticamente todo intervalo de temperaturas.

Para essa concentração de íons cloreto, a temperatura de solubilização das amostras não promoveu nenhuma alteração no comportamento do potencial de pite. Isso significa que o incremento na fração volumétrica de ferrita, que o tratamento térmico a 1160°C promoveu, não alterou o potencial de pite para essa condição de ensaio, conforme indicado na Figura 150.

Considerando-se a solução aerada, contendo 80000ppm de íons cloreto, os potenciais de pite para ambas as amostras apresentaram-se superpostos no primeiro intervalo de temperaturas: de 5°C a 25°C. Porém, a partir de 25°C o

potencial de pite para a amostra solubilizada a 1160°C diminuiu comparado com a mesma grandeza referente à amostra solubilizada a 1130°C. Isso significa que o aumento na fração volumétrica de ferrita proporcionou uma queda significativa no potencial de pite, para ensaios realizados a 60°C especificamente.

A amostra solubilizada a 1130°C apresentou um comportamento mais homogêneo, quando comparada com a amostra solubilizada a 1160°C, conforme pode ser constatado na Figura 151.

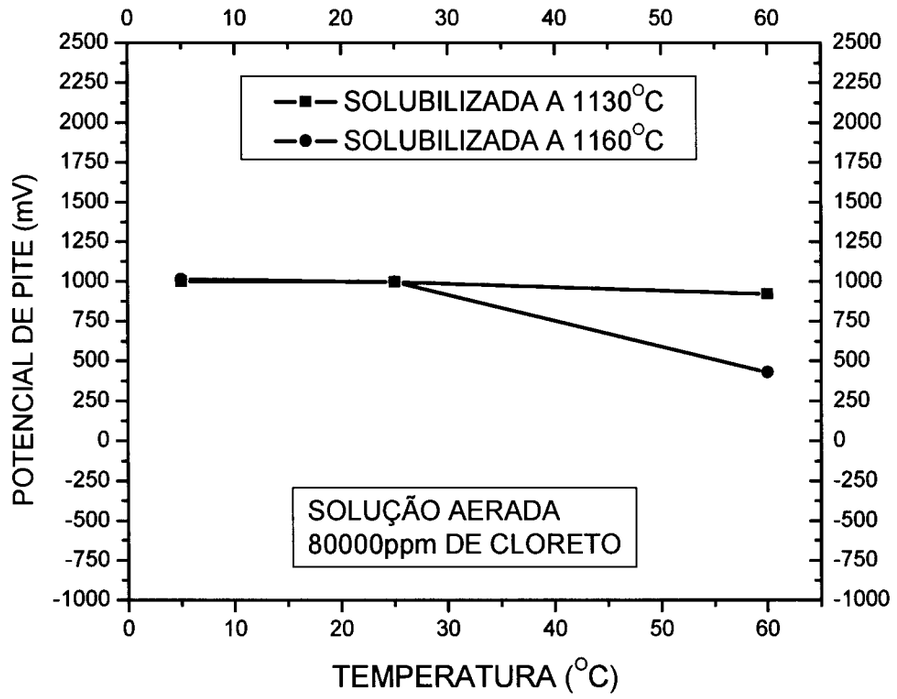


FIGURA 151 - Variação do potencial de pite em relação à temperatura de ensaio, para uma solução aerada contendo 80000ppm de cloreto.

6 CONCLUSÕES

- Tanto o tratamento térmico de solubilização a 1130°C quanto a 1160°C, seguidos por resfriamentos em água, foram eficazes na dissolução de precipitados oriundos do processo de solidificação, pois os difratogramas mostraram somente reflexões de planos cristalinos pertencentes a ferrita e a austenita.

- Tratamentos térmicos de "envelhecimentos" em temperaturas de 900°C e 920°C promoveram a precipitação de fase sigma com uma morfologia rendilhada e muito fina, nos interiores dos grãos de ferrita. Para temperaturas de 940°C e 960°C, a fase sigma apresentou morfologias rendilhadas e na forma de blocos, sendo a primeira nos interiores dos grãos de ferrita e a segunda nas interfaces γ /δ. A partir de temperaturas de tratamento térmico acima de 1060°C, a fase sigma foi totalmente dissolvida na microestrutura.

- Segundo análise por meio de metalografia quantitativa, a fase sigma começou a precipitar-se a partir de tratamentos térmicos acima de 720°C, atingiu a concentração volumétrica máxima em 880°C e foi totalmente dissolvida em temperaturas superiores a 1060°C.

- A presença de apenas 3% em volume de fase sigma na microestrutura, provocou uma diminuição brusca no valor da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy, a temperatura ambiente, de 220J para 20J. No ensaio de impacto a -46°C, a curva de energia apresentou a mesma tendência da curva de energia absorvida na temperatura ambiente, porém com valores individuais menores.

- Uma inesperada queda na tenacidade ao impacto, ocorrida em tratamentos térmicos realizados a partir de 580°C, indicou a presença de uma nova fase, que não pôde ser claramente identificada, mesmo usando-se os mais sofisticados métodos de ensaios (MEV, MET e difração de raios-x).

- Particularmente, no caso do tratamento térmico na temperatura de 520°C, que resulta num material apresentando uma boa estabilidade dimensional durante o processo de usinagem, a microestrutura mostrou-se constituída apenas por ferrita e austenita.

- A variação do potencial de pite em função da concentração da solução mostrou um ligeiro declínio à medida que a concentração de íons cloreto aumentou. Esse comportamento manteve-se tanto para a solução aerada quanto para a solução saturada com CO_2.

- À medida que a temperatura de ensaio aumentou, o potencial de pite diminuiu para todas as concentrações de íons cloreto e para ambas as soluções: aerada e saturada com CO_2.

- A susceptibilidade à corrosão, de uma maneira geral, aumentou com o aumento da temperatura de ensaio. O material solubilizado e aliviado apresentou menor susceptibilidade à corrosão do que o material somente solubilizado, em todas as temperaturas e nas soluções aerada e saturada com CO_2.

- Os potenciais de pite para as amostras solubilizadas a 1130°C e 1160°C em função da concentração da solução, apresentaram comportamentos similares nas temperaturas de ensaios de 5°C e 25°C. Para a temperatura de ensaio de 60°C a amostra solubilizada a 1130°C apresentou potenciais de pite superiores aos da amostra solubilizada a 1160°C, exceto para a solução contendo 40000ppm de íons cloreto.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, N. *Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite.* Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP – São Paulo, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM); *Marine Corrosion*; Metals Handbook, 9th edition, Metals Park, Ohio, corrosion, v.13, p. 893 – 926, 1987.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM A890/A890M-91. *Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion resistant, duplex (austenitic/ferritic) for general application.* Annual Book of ASTM Standards. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys. p.556-569, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM A370-97a. *Standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products.* Annual Book of ASTM Standards. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys. p.148-200, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 1141. *Standard specification for substitute ocean water.* Annual Book of ASTM Standards. Easton. V.11.01, p.423-424, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E 562. *Standard Practice for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count.* Annual Book of ASTM Standards. Easton. V.03.01, p.575-579, 1988.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM G 48. *Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution.* Annual Book of ASTM Standards. V. 03.02, p.190-195, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM A781/A781M-91. *Standard practice for casting, steel and alloy, common requirements, for general industrial use.* Annual Book of ASTM Standards. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys. p.440-443, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM A800/A800M-91. *Standards practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content*

thereof. Annual Book of ASTM Standards. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys. p.458-463, 1999.

ANSON, D. R.; POMFRET, R. J.; HENDRY, A. *Prediction of the solubility of nitrogen in molten duplex stainless steel.* ISIJ International, Vol.36, No.7, p.750-758, 1996.

BANAS, J. & MAZURKIEWICZ, A. *The effect of copper on passivity and corrosion behaviour of ferritic and ferritic-austenitic stainless steels*, Materials Science & Engineering A277, 183 – 191, 2000.

BATISTA, Silvio Rogério de Freitas. *Resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex fundidos, em ambientes contendo ions cloretos e CO_2.* São Carlos, 2002. 171p. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

BERNHARDSSON, S. *The corrosion resistance of duplex stainless steel.* In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v.1, p.185, 1991.

BUGAT, S.; BESSON, J.; GOURGUES, A.F.; N'GUYEN, F. and PINEAU, A. Microstructure and damage initiation in duplex stainless steels. *Materials Science & Engineering*, A317, p.32 – 36, 2001.

CHAO, C.Y.; LIN, L.F.; MACDONALD, D.D. Journal of the Electrochemical Society, v.128, p.1187, 1981.

CHARLES J.; BERNHARDSSON, S. *Super duplex stainless steels: structure and properties.* In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v.1, p.3-48, 1991.

CHARLES, J. *Super duplex stainless steels: structure and properties.* In DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v.1, p.151-168, 1991.

CEYLAN, M.; KUZUCU, V.; AKSOY, M.; AKSOY, I.; KAPLAN, M. and YILDIRIM, M.M., *Investigation of the casting microstructure of a Fe-base, Cr-Ni-Mo duplex alloy*, Journal of Materials Processing Technology, v. 69, p. 238 – 246, 1997.

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

COMBRADE, P & AUDOUARD, J.P. *Duplex stainless steel and localized corrosion resistance.* Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v.1, p. 257, 1991.

COPETTI, M.I.M. and ELLIOTT, C.M. Kinetics of phase decomposition process: numerical solutions to cahn-hilliard equation. *Materials Science and Technology*, v.6, p.273-283, 1990.

CORTIAL, F.; BUCHON, A.; DANOIX, F. and HEDIN, M. *Heat treatment of X2CrMoCuN 25.06.03 super duplex steel.* In: DUPLEX STAINLESS STEELS 97 – 5th WORLD CONFERENCE, D97 – 054, p.163-174. Netherlands, October, 21 – 23 of 1997.

DECAUDIN, B.; MARIADASSOU, C.D. and CIZERON, G. Structural study of M50 steel carbides. *Journal of Alloys and Compounds*, v.226, p.208-212, 1995.

FALLEIROS, N.A.; HAKIM, A. and WOLYNEC, S. Comparison between potentiodynamic and potentiostatic test for pitting potential measurement of duplex stainless steel. *Corrosion Science*, V.55, No.5, p.443-448, 1999.

FOCT, J.; MAGNIN, T.; PERROT, P. and VOGT, J.B. *Nitrogen alloying of duplex stainless steels.* In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v.1, p.49-65, 1991.

FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering*, Third Edition, MacGraw-Hill International Editions, 1987.

FRANKEL, G.S. *Pitting corrosion of metals; a summary of the critical factores*, Journal of Electrochemistry Society, 145, p.2196 – 2198, 2002.

GARFIAS-MESSIAS, L.F. and SYKES, J.M. Effect of cooper on active dissolution and pitting corrosion of 25% Cr duplex stainless steels. *Corrosion Science*, v.54, n.1, p.40-47, 1998.

GOLDSTEIN, J.I.; ROMIG Jr. A.D.; NEWBURY D.E.; LYMAN, C.E.; ECHLIM. P.; FIORI, C.; JOY, D.C.; LISSHIN, E. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.* Second Edition. New York, Plenum Press, Cap.3, p.69-147, 1992.

JIANG, Zh.L.; CHEN, X.Y.; HUANG, H. and LIU, X.Y. Grain refinement of $Cr_{25}Ni_5Mo_{1,5}$ duplex stainless steel by heat treatment. *Materials Science & Engineering*, A363, p.263-267, 2003.

JONES, D.A.; *Principles and prevention of corrosion*, Macmillan Publishing Company, p.218, 1992.

JOSEFSSON, B.; NILSSON, J.-O. and WILSON, A. *Phase transformations in duplex steels and relation between continuous cooling and isothermal heat treatment.* In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de Physique, v.1, p.66-78, 1991.

KIM, S-B.; PAIK, K-W and KIM, Y-G. Effect of Mo substitution by W on high temperature embrittlement characteristics in duplex stainless steels. *Materials Science & Engineering*, v. A247, p.67-74, 1998.

LANGELIER, W.F. The analytical control of anti-corrosion treatment. *Journal of the American Water Works Association*, v.28, No 10, p.1500-1521, 1936.

LAYCOCK, N.J. & NEWMAN, R.C. Localized dissolution kinetics, salt films and pitting potentials. *Corrosion Science*, v.39, No 10-11, p.1771-1779, 1997.

LEE, K. M.; CHO, H.S. and CHOI, D.C., Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite, Journal of Alloys and Compounds 285, p. 156 – 161, 1999.

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

MAY, J.E.; SOUSA, C.A.C. and KURI, S.E. Aspects of the anodic behaviour of duplex stainless steels aged for long periods at low temperatures. *Corrosion Science*, v.45, p.1395-1403, 2003.

NILSON, J.O. *The physical metallurgy of duplex stainless steels.* In: DUPLEX STAINLESS STEELS 97 – 5th WORLD CONFERENCE, D97 – 206, p.73-82. Netherlands, October, 21 – 23 of 1997.

OKAMOTO, G. & SHIBATA, T. *Passivity of metals.* The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 646, 1978.

PARK, C-J. and KWON, H-S. Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. *Corrosion Science*, v.44, p.2817-2830, 2002.

PERREN, R. A.; UGGOWITZER, P.J. and SPEIDEL, M.O. *Microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steels.* In: DUPLEX STAINLESS STEELS 97 – 5th WORLD CONFERENCE, D97 – 017, p.897-902. Netherlands, October, 21 – 23 of 1997.

RAVINDRAATH, K. and MALHOTRA, S.N. Influence of aging on intergranular corrosion of a 25% chromium-5% nickel duplex stainless steel. *Corrosion Engineering. Corrosion*, v.50. No.4, p.318-328, 1994.

ROSSITTI, Sergio Mazzer. *Efeito do nióbio na estrutura e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável super duplex fundido SEW 410 W. Nr. 1.4517.* São Carlos, 2000. 150p. Tese (Doutorado) – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.

SCHWIND, M.; KÄLLQVIST, J.; NILSSON, J.O.; AGREN, J. and ANDRÉN, H.O. σ phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels. *Acta Materialia*, v.48, p.2473-2481, 2000.

SEDRIKS, A.J., *Corrosion of stainless steels*, Second Edition, Ed. A. Wiley, Interscience Publication, 1996.

SOLOMON, H.D. & DEVINE, Jr. T.M. *Duplex stainless steels – A tale of two phases.* ASM, Metals Park, Ohio, R.A. Lula, ed, p.693-756, 1982.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. *Pitting corrosion of aluminum.* Corrosion Science, v.41, p.1743 – 1767, 1999.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film, Corrosion Science, v.44, p.1143 – 1149, 2002.

UHLIG, H.H. *The Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons Edition, v.13, p.9-11, 1966.

UHLIG, H.H.; Metals Handbook, Ninth Edition v.13, Corrosion, ASM INTERNATIONAL – METALS PARK, p.113, 1987.

ZAKINE, C.; BECHADE, J.L. and PRIOUL, C. Microstructure of the χ phase in ODS ferritic alloys. *Scripta Materialia*, v.34, No 9, p.1399-1403, 1996.

8 TRABALHOS PUBLICADOS

"Influência da Temperatura de Tratamento Térmico no Teor de Fase Sigma e na Dureza do Aço Inox ASTM A890/A890M Grau 5A". Livro do V Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais (SICEM), realizado no período de 24 a 25 de outubro de 2002, na Universidade de São Paulo (USP) – Inter unidades – Campus de São Carlos - SP.

"Influência da Temperatura de Tratamento Térmico na Microestrutura do Aço Inoxidável Super Duplex ASTM A 890/A890M Grau 5A". CD room do 11° Congresso Nacional de Fundição (CONAF), realizado no período de 23 a 26 de setembro de 2003, na cidade de São Paulo – SP.

"Caracterização Microestrutural do Aço Inoxidável Super Duplex ASTM A890/A890M Grau 6A". Livro do VI Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais (SICEM), realizado no período de 30 a 31 de outubro de 2003, na Universidade de São Paulo (USP) – Inter unidades – Campus de São Carlos – SP.

"Caracterização Microestrutural e Comportamento à Corrosão do Aço Inox Super Duplex ASTM A890 GR 6A". CD room do 59° Congresso Anual da ABM – Internacional, realizado no período de 19 a 22 de Julho de 2004, na cidade de São Paulo – SP.

"Efeito do Alívio de Tensões a 520°C na Microestrutura do Aço Inoxidável Super Duplex ASTM A890 Grau 6A". Anais do VII SICEM - Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais, p. 47 e 48, realizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP) no período de 19 a 23 de novembro de 2004.

"Caracterização Microestrutural do Aço Inoxidável Super Duplex ASTM A 890 Grau 6A". CD room do 12° Congresso Nacional de Fundição (CONAF), realizado no período de 27 a 30 de setembro de 2005, na cidade de São Paulo – SP.

"Propriedades de Impacto dos Aços Inoxidáveis Duplex CD4MCu e CD4MCuN". Anais do VIII SICEM - Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais, p. 54, realizado em São Carlos pela Universidade de São Paulo (USP) – Interunidades, em 09 de Dezembro de 2005.

8.1 PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS:

"Resistance to pitting corrosion of cast duplex stainless steels in environments containing chloride ions and CO_2". Anais do 4th European Stainless Steel, vol. 2, p. 343 – 345, 2003.

"Effect of Heat Treatment on the Mechanical Properties of ASTM A 890 Gr6A Super Duplex Stainless Steel". Journal of ASTM International, vol.2, N. 1, January of 2005.

"Heat Treatment Temperature Influence on ASTM A890 GR 6A Super Duplex Stainless Steel Microstructure". Materials Characterization, vol. 55, N. 3, p. 225 – 233, September 2005.

8.2 PUBLICAÇÃO EM REVISTA NACIONAL:

"Influência da Temperatura de Tratamento Térmico na Microestrutura do Aço Inoxidável Super Duplex ASTM A890/A890M Grau 5A", Fundição & Matérias Primas, Ano VII – N.59 – Maio/Junho de 2004, p. 68 – 79.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar as taxas de resfriamentos dos processos de solidificação e tratamento térmico de solubilização, por meio de software adequado e verificar as taxas críticas para a precipitação de fase sigma e de outros intermetálicos.

Realizar a caracterização por meio de difração de raios-x, através da técnica de extração dos precipitados por meio de filtragem para as amostras envelhecidas a 640ºC e 680ºC. Essa técnica elimina a influência das fases ferrítica e austenítica nos picos de difração das partículas precipitadas.

Realizar estudos através de dilatometria e microscopia eletrônica de transmissão, para detectar as temperaturas de precipitação das diferentes fases bem como as respectivas caracterizações por meio das morfologias e das figuras de difração por áreas selecionadas.