



ANÁLISE CRÍTICA DA TÉCNICA DE REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA
POTENCIOCINÉTICA EM DUPLO LOOP (DL-EPR) APLICADA A AÇOS
INOXIDÁVEIS DUPLEX: LIMITAÇÕES E POTENCIALIDADES

Pedro Henrique Moura Leal

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador(es): Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro
Agosto de 2013

ANÁLISE CRÍTICA DA TÉCNICA DE REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA
POTENCIOCINÉTICA EM DUPLO LOOP (DL-EPR) APLICADA A AÇOS
INOXIDÁVEIS DUPLEX: LIMITAÇÕES E POTENCIALIDADES

Pedro Henrique Moura Leal

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.

Prof. Pedro de Lima Neto, D.Sc.

Dra. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2013

Leal, Pedro Henrique Moura

Análise crítica da técnica de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR) aplicada a aços inoxidáveis duplex: Limitações e potencialidades / Pedro Henrique Moura Leal. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIV, 80 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 76-80.

1. DL-EPR. 2. Aços inoxidáveis duplex. 3. Transformações microestruturais. I. Mattos, Oscar Rosa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço à minha família (em especial, meu pai, minha mãe e minha irmã Patrícia) pelo apoio irrestrito às minhas escolhas e por sempre encorajarem o descobrimento contínuo que tem sido a minha existência. Pessoas incríveis que estiveram ao meu lado para ouvir meus lamentos e me aconselhar neste tortuoso caminho que decidi seguir; o da carreira de pesquisador.

Agradeço aos incríveis amigos que tenho, amizades que fiz ao longo de minhas andanças e mudanças. Pessoas que entraram na minha vida em diversas etapas e pelas quais nutro grande carinho até hoje. Pessoas tão distintas e, ainda assim, igualmente queridas que só me fazem perceber o quão diverso o ser humano pode ser; capaz de abraçar tantas ideias quanto sua mente lhe permite. Obrigado, meus amigos, por me fazerem constantemente questionar-me sobre o que sou e aonde quero chegar.

Agradeço aos companheiros do laboratório pela amizade que se criou (e que espero que sempre se renove), pelos conselhos e pelos momentos de alegria e tristeza que me ajudaram a passar.

Agradeço ao professor Oscar pela orientação e atenção que me deu durante todo este período, sempre disposto a me ouvir e ajudar como pudesse. Agradeço também ao Kioshy, igualmente, pela ajuda, orientação e ensino na utilização de equipamentos.

Agradeço ao professor Dilson Silva dos Santos por permitir o uso do software Thermo-Calc.

Por fim, agradeço às agências CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro que tive para realização do meu mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE CRÍTICA DA TÉCNICA DE REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA
POTENCIOCINÉTICA EM DUPLO LOOP (DL-EPR) APLICADA A AÇOS
INOXIDÁVEIS DUPLEX: LIMITAÇÕES E POTENCIALIDADES

Pedro Henrique Moura Leal

Agosto/2013

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho investigou as transformações microestruturais de aços inoxidáveis duplex por meio da técnica de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR). As amostras foram ensaiadas em quatro condições de tratamento térmico e sua análise foi auxiliada por medidas de composição química locais. Os resultados mostram que, nas condições estudadas, a austenita apresenta um filme passivo mais frágil e se corrói preferencialmente. Além disso, a presença de nitretos de cromo se mostrou prejudicial à resistência à corrosão da fase ferrítica, levando a ataques localizados. Também se constatou que o envelhecimento das amostras a 900 °C leva, além da precipitação de fase sigma, à formação de uma extensa rede de austenita secundária mesmo para baixos intervalos de aquecimento nesta temperatura. Por fim, uma nova abordagem para o procedimento de DL-EPR é sugerida de forma a abandonar a adoção de critérios absolutos para determinação da presença de fases deletérias por meio do ensaio em aços inoxidáveis duplex.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

A CRITICAL ANALYSIS OF THE DOUBLE-LOOP ELECTROCHEMICAL
POTENTIOKINETIC REACTIVATION TECHNIQUE (DL-EPR) APPLIED TO
DUPLEX STAINLESS STEELS: LIMITATIONS AND POTENTIALITIES

Pedro Henrique Moura Leal

August/2013

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work investigated the microstructural transformations that occur in duplex stainless steels by means of the double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation technique (DL-EPR). Samples subjected to four different heat treatments were tested and further analysis was supported by local measures of chemical composition. Results showed that, under the studied conditions, austenite presented a more fragile passive film and, thus, corroded preferentially. Besides, the presence of chromium nitrides was found to be detrimental to the corrosion resistance of the ferritic phase, leading to localized attack. It was also observed that ageing at 900 °C leads, aside from sigma precipitation, to the formation of an extensive network of secondary austenite along the austenite/ferrite boundaries even for short time intervals. Finally, a new approach towards the DL-EPR procedure is suggested in order to abandon the use of absolute criteria for determination of deleterious phases in duplex stainless steels by this technique.

Sumário

Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xiv
1. Introdução	1
2. Fundamentos teóricos e revisão bibliográfica	3
2.1 Fundamentos da corrosão metálica	3
2.1.1 A importância da corrosão	3
2.1.2 Aspectos termodinâmicos	3
2.1.3 Aspectos cinéticos	6
2.1.3.1 Cinética de eletrodo simples	6
2.1.3.2 Cinética de eletrodos mistos	9
2.2 Passivação	10
2.3 Aços inoxidáveis: uma visão geral	12
2.4 Aços inoxidáveis duplex	15
2.4.1 Metalurgia básica e classificação	15
2.4.2 Fases secundárias	22
2.4.2.1 Fase α'	24
2.4.2.2 Austenita secundária (γ_2)	24
2.4.2.3 Fase sigma (σ)	25
2.4.2.4 Fase chi (χ)	25
2.4.2.5 Nitretos de cromo (Cr_2N / CrN)	26
2.4.2.6 Carbetos (M_{23}C_6)	28
2.5 Dissolução seletiva em aços inoxidáveis duplex	28
2.6 Reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR)	33
2.6.1 Introdução	33
2.6.2 Princípios	33
2.6.3 Comentários sobre a extensão da técnica	36

2.6.4	Em busca de um entendimento mais profundo.....	40
3.	Materiais e métodos.....	42
3.1	Seleção dos materiais utilizados	42
3.2	Seleção de condições de estudo e tratamentos térmicos.....	43
3.3	Quantificação de fases	44
3.4	Determinação da composição química das fases	45
3.5	Ensaio de DL-EPR.....	47
4.	Resultados e discussão	48
4.1	Identificação e quantificação de fases.....	48
4.2	Ensaio de DL-EPR	57
4.3	Medidas de composição química das fases constituintes	67
5.	Conclusões.....	75
	Referências bibliográficas	76

Lista de figuras

Figura 1: Diagrama de Pourbaix para o Fe em H ₂ O a 25 °C [9]	5
Figura 2: Representação gráfica da equação de Butler-Volmer para um eletrodo [5]	8
Figura 3: Curva de polarização (E x i) de um metal M em solução contendo íons de R. Adaptado de [7]	9
Figura 4: Curva de polarização de um metal capaz de se passivar. Adaptado de [9].....	11
Figura 5: Crescimento mundial da produção de aços inoxidáveis (em Mton) - Período de 1950 a 2011. Adaptado de [10]	13
Figura 6: Produção mundial de aço inoxidável por classe em 2007. Adaptado de [12] 14	
Figura 7: Produção mundial projetada de aço inoxidável por classe em 2020 (baseado no preço médio de Ni em US\$17.500/ton). Adaptado de [12].....	14
Figura 8: Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 68 %wt de Fe [15].....	16
Figura 9: Diagrama de Schaeffler. Adaptado de [16].....	17
Figura 10: Aplicação do diagrama de Schaeffler na determinação da microestrutura de metal de solda [17]	18
Figura 11: Diagrama de DeLong. Adaptado de [16].....	18
Figura 12: Diagrama WRC 1992 [16]	19
Figura 13: Gráfico que ilustra a correlação do PRE _N da fase mais fraca com a temperatura crítica de pite obtida em ensaio segundo norma ASTM G48 com amostras de aço duplex. Adaptado de [21]	22
Figura 14: Curva de precipitação de fases secundárias para alguns aços duplex. Adaptado de [13]	23
Figura 15: Micrografia óptica destacando a precipitação de nitretos de cromo (pontos e agulhas negras) precipitados em grãos ferríticos (fase mais escura) em aço inoxidável duplex submetido a tratamento isotérmico a 1250 °C [25]	26

- Figura 16: À esquerda, representação esquemática do mecanismo de precipitação cooperativa de Cr_2N e γ_2 na interface δ/γ (Adaptado de [26]). À direita, microscopia eletrônica de varredura gerada por elétrons retroespalhados de aços inoxidável duplex SAF 2507 aquecido a 850 °C por 10 minutos [24]. É evidenciada a presença de Cr_2N na interface γ/γ_2 , como proposto por Ramirez et al..... 27
- Figura 17: Curvas de polarização de aço inoxidável duplex 2205 em misturas de soluções de H_2SO_4 e HCl . Na curva C, é possível observar a presença de dois picos, os quais foram atribuídos à corrosão seletiva das fases ferrítica e austenítica. Adaptado de [37] 29
- Figura 18: Variação da densidade de corrente associada aos potenciais de pico em função da concentração de a) HCl para proporção fixa de 2 M de H_2SO_4 e b) H_2SO_4 para proporção fixa de HCl . Adaptado de [37] 30
- Figura 19: Representação esquemática da metodologia empregada para isolar as fases constituintes de um aço inoxidável 2205. a) Aspecto inicial da amostra antes da aplicação de potencial. b) Após a aplicação de potencial que favoreça corrosão seletiva da austenita, esta se encontra rebaixada em relação à ferrita. c) A superfície preparada é recoberta com resina epóxi, que preenche as lacunas deixadas pela austenita corroída. d) Com a retirada do excesso de resina, a superfície exposta corresponde exclusivamente à fase ferrítica, permitindo sua avaliação isolada. Procedimento semelhante foi adotado para a obtenção de amostras contendo apenas fase austenítica. Adaptado de [38]..... 31
- Figura 20: Curva de polarização anódica de um material capaz de se passivar [7] 34
- Figura 21: Curva esquemática do ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética em loop simples [46] 35
- Figura 22: Representação esquemática do ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop. Adaptado de [3]..... 36
- Figura 23: Materiais utilizados na realização deste trabalho..... 42
- Figura 24: Forno utilizado na realização dos tratamentos térmicos 44
- Figura 25: Micrografia eletrônica de varredura de amostra preparada para análise de composição química das fases obtida por meio de elétrons retroespalhados. Os grãos

ferríticos apresentam coloração mais escura, em contraste com os grãos mais claros de austenita.....	46
Figura 26: Micrografia óptica da amostra DSS 03 na condição como recebida. A região azulada corresponde à fase ferrítica e a clara, à fase austenítica. Ataque: Behara.....	48
Figura 27: Micrografia óptica da amostra DSS 01 na condição como recebida. A região mais escura corresponde à fase ferrítica e a clara, à fase austenítica. Ataque: Behara. .	49
Figura 28: Micrografia óptica da amostra DSS 02 na condição como recebida. A região azulada corresponde à fase ferrítica e a clara, à fase austenítica. Ataque: Behara.....	49
Figura 29: Micrografia óptica da amostra DSS 01 como recebida evidenciando a presença de precipitados intragranulares nos grãos ferríticos (indicados por seta). Ataque: Behara.....	50
Figura 30: Micrografia óptica da amostra DSS 02 como recebida evidenciando a presença de precipitados intragranulares nos grãos ferríticos (indicados por setas). Ataque: Behara.....	51
Figura 31: Micrografia óptica da amostra DSS 03 como recebida evidenciando a presença de precipitados intragranulares nos grãos ferríticos (indicados por seta). Ataque: Behara.....	51
Figura 32: Micrografia óptica da amostra DSS 01 solubilizada a 1050 °C por 1 hora. Ataque: KOH 30% (Ferrita: Fase mais escura).....	53
Figura 33: Micrografia óptica da amostra DSS 02 solubilizada a 1050 °C por 1 hora. Ataque: KOH 30% (Ferrita: Fase mais escura).....	53
Figura 34: Micrografia óptica da amostra DSS 03 solubilizada a 1050 °C por 1 hora. Ataque: KOH 30% (Ferrita: Fase mais escura).....	54
Figura 35: Micrografia óptica da amostra DSS 01 solubilizada a 1100 °C por 1 hora. Ataque: HNO ₃ 40% (Ferrita: Fase mais escura).....	55
Figura 36: Micrografia óptica da amostra DSS 02 solubilizada a 1100 °C por 1 hora. Ataque: HNO ₃ 40% (Ferrita: Fase mais escura).....	55

Figura 37: Micrografia óptica da amostra DSS 03 solubilizada a 1100 °C por 1 hora. Ataque: HNO ₃ 40% (Ferrita: Fase mais escura).....	56
Figura 38: Micrografia óptica da amostra DSS 01 após aquecimento a 900 °C por 20 minutos. Evidencia-se a presença de fase sigma (cor preta) precipitada em contornos ferrita/austenita. Ataque: KOH 30% (Ferrita: cor azulada / Austenita: cor branca)	56
Figura 39: Micrografia óptica da amostra DSS 02 após aquecimento a 900 °C por 20 minutos. Evidencia-se a presença de fase sigma (cor preta) precipitada em contornos ferrita/austenita. Ataque: KOH 30% (Ferrita: cor azulada / Austenita: cor branca)	57
Figura 40: Micrografia óptica da amostra DSS 03 após aquecimento a 900 °C por 20 minutos. Evidencia-se a presença de fase sigma (cor preta) precipitada em contornos ferrita/austenita. Ataque: KOH 30% (Ferrita: cor azulada / Austenita: cor branca)	57
Figura 41: Curva de DL-EPR para a amostra DSS 01 como recebida	58
Figura 42: Sobreposição de curvas de anódicas de amostras tratadas a 1200 °C por 1 hora e amostra DSS 01 como recebida. Observa-se, em todos os casos, a presença de um segundo pico que se manifesta, aproximadamente, na mesma faixa potencial.....	59
Figura 43: Metodologia utilizada para identificar o fenômeno relacionado ao segundo pico anódico.....	59
Figura 44: Micrografia óptica de amostra submetida à ciclagem em torno do segundo pico anódico. Observa-se um destaque para o grão ferrítico, especialmente para os nitretos no seu interior (indicados por setas).....	60
Figura 45: Gráfico esquemático da variação de o valor de Q_r/Q_a para as amostras em função do tratamento térmico	61
Figura 46: Amostras observadas em MEV após ensaio de DL-EPR. a) Amostra DSS 01 como recebida b) Amostra DSS 02 solubilizada a 1050 °C por 1 hora c) Amostra DSS 03 solubilizada a 1100 °C por 1 hora. Exemplos de regiões mais corroídas são indicados por setas	62
Figura 47: Micrografia óptica de amostra atacada quimicamente após ensaio de DL-EPR. Observa-se a interface entre a região revestida com esmalte e a região exposta ao ensaio. A ferrita apresenta coloração marrom e a austenita, branca.....	63

Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura de amostra DSS 01 aquecida a 900 °C por 20 minutos após ensaio de DL-EPR.....	64
Figura 49: Imagem de microscopia eletrônica de varredura gerada por elétrons retroespalhados de amostra DSS 03 aquecida a 900 °C por 20 minutos e polida mecanicamente. A ferrita apresenta coloração mais escura e a austenita, mais clara. Precipitados próximos aos contornos ferrita/austenita estão indicados por setas.	65
Figura 50: Imagem de microscopia eletrônica de varredura gerada por elétrons secundários de amostra DSS 01 como recebida após ensaio de DL-EPR. As setas indicam regiões no interior do grão ferrítico que foram atacadas.	66
Figura 51: Porcentagens em peso de Cr nas condições estudadas	69
Figura 52: Porcentagens de Mo nas condições estudadas	69
Figura 53: Porcentagens de Ni nas condições estudadas.....	70
Figura 54: Desvios percentuais entre os valores obtidos experimentalmente para os principais elementos de liga em cada fase e os valores previstos por Thermo-Calc. Para N, foi estabelecido um valor fixo de 0,05% para a ferrita, sendo o restante particionado para a austenita.	71
Figura 55: Gráfico relacionando os valores de Q_r/Q_a com os respectivos valores de PRE_N da austenita.....	73

Lista de tabelas

Tabela 1: Parâmetros utilizados em ensaio de DL-EPR para aços inoxidáveis duplex 2205	37
Tabela 2: Dimensões dos materiais dos quais foram retiradas as amostras para este trabalho	42
Tabela 3: Composição química dos materiais utilizados em porcentagem em peso.....	43
Tabela 4: Ataques químicos utilizados para quantificação de fases.....	44
Tabela 5: Quantificação de fases nas amostras como recebidas	48
Tabela 6: Proporções de fases das amostras após tratamento térmico a 1050 °C/1 hora	52
Tabela 7: Proporções de fases das amostras após tratamento térmico a 1100 °C/1 hora	54
Tabela 8: Valores de Q_r/Q_a obtidos após ensaio de DL-EPR.....	60
Tabela 9: Proporções em peso dos principais elementos de liga e PRE_N para as fases Fe- δ e Fe- γ nas diferentes condições de trabalho	67

1. Introdução

Aços inoxidáveis compõem uma classe de materiais cuja propriedade de maior destaque é sua resistência à corrosão consideravelmente superior à de outros tipos de aço. Esta é obtida, principalmente, pela adição de teores de cromo (Cr) superiores a 11 % em peso, permitindo a formação de um filme passivo considerado protetor e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de corrosão a níveis muito baixos. A partir da incorporação de novos elementos de liga, do controle da composição e do tratamento termomecânico utilizado no desenvolvimento, é determinada a microestrutura encontrada nestas ligas, sendo as principais: ferrítica, austenítica, martensítica e duplex (ou austeno-ferrítica) [1].

No entanto, o estudo e desenvolvimento dos aços inoxidáveis levaram à constatação de fases secundárias que podem se formar quando o material é exposto a certas condições operacionais e cujo aparecimento é prejudicial, principalmente, à resistência à corrosão. Dentre estas fases, podem ser citadas a fase sigma (σ), carbeto de Cr (notadamente, do tipo $M_{23}C_6$), fase chi (χ) e nitretos de Cr (tipos Cr_2N e CrN) [2].

Com o intuito de evitar o uso de materiais sem as propriedades desejadas, diversas técnicas têm sido desenvolvidas para detectar a presença de tais fases deletérias em aços inoxidáveis. Uma delas, a *Reativação Eletroquímica Potenciocinética em Duplo Loop (DL-EPR)*, baseada em método desenvolvido por Čihal, foi originalmente destinada à detecção do grau de sensitização (GDS) em aços austeníticos e ligas de Ni, mas teve seu escopo estendido a fim de identificar a presença de quaisquer fases prejudiciais à resistência à corrosão, tendo, inclusive, a vantagem de ser quantitativa [3]. Porém, estudos recentes têm mostrado que, em certas condições microestruturais, aços duplex aparentam mostrar uma resposta ao ensaio que, normalmente, os qualificariam como possuidores de fases deletérias, embora este não fosse o caso [4].

A partir desta oposição, surge a necessidade de investigar fenômenos que expliquem estes resultados. Uma das hipóteses é que o resultado em aços duplex esteja ligado a uma dissolução preferencial de uma das suas fases constituintes. Neste caso, a interpretação do ensaio se estenderia além da detecção de fases deletérias e englobaria qualquer processo preferencial de dissolução que possa ser mensurado, dificultando a aplicação da técnica na identificação exclusiva destas fases. A importância desta avaliação reside no impacto que isso pode ter na realização de ensaios de campo, na

interpretação de resultados e no desenvolvimento de metodologias que possam ser mais adequadas para a detecção de fases indesejadas. Mais ainda, pode ser uma oportunidade para expandir o escopo de aplicação da técnica e permitir, por exemplo, que seja mais uma ferramenta útil no estudo da estabilidade de filmes passivos em sistemas multifásicos. Neste sentido, este trabalho teve como objetivos avaliar o impacto das transformações microestruturais nos resultados do ensaio de DL-EPR, buscando destacar as limitações da técnica. Partindo-se deste ponto, uma nova metodologia de análise foi sugerida para os aços inoxidáveis duplex, ressaltando-se os benefícios que a adoção desta nova abordagem podem trazer.

Este trabalho encontra-se dividido em cinco capítulos, sendo este o primeiro, com uma introdução do tema. No segundo capítulo, é feita uma revisão dos fundamentos da corrosão metálica seguida dos assuntos mais aplicados de metalurgia e corrosão que levaram a este trabalho. No terceiro capítulo, são apresentados os materiais e métodos utilizados, sendo os resultados apresentados e discutidos no quarto capítulo. Por fim, o quinto capítulo apresenta as conclusões finais desta dissertação.

2. Fundamentos teóricos e revisão bibliográfica

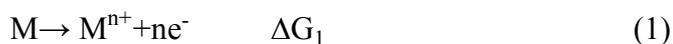
2.1 Fundamentos da corrosão metálica

2.1.1 A importância da corrosão

A corrosão metálica pode ser definida como qualquer processo de degradação de um metal ou liga que é controlado total ou parcialmente por fenômenos químicos ou eletroquímicos. Este fenômeno foi e continua sendo uma grande barreira ao desenvolvimento tecnológico e econômico à medida que surgem novos processos cuja operação se dá em condições quimicamente agressivas. Estima-se que cerca de um quarto da produção mundial de aço por ano seja perdida devido a fenômenos corrosivos [5], o que demonstra seu impacto econômico e torna clara a necessidade de estudá-los e compreendê-los para que se possa evitá-los. O crescente entendimento da corrosão, no entanto, tem mostrado que ela é bastante complexa e depende de inúmeros fatores, dificultando o estabelecimento de generalizações e soluções simples para os problemas atuais. Com isso, o estudo da corrosão tem se mostrado cada vez mais interdisciplinar, empregando técnicas e conceitos desenvolvidos por diversas áreas do conhecimento para auxiliar no seu estudo.

2.1.2 Aspectos termodinâmicos

Grande parte dos processos corrosivos de interesse econômico se dá por meio de reações de oxi-redução em meios aquosos, nas quais o metal, ou liga, é oxidado por um agente presente no meio, havendo fluxo de elétrons durante o processo. O metal, um condutor elétrico, é denominado *eletrodo* e o meio em que se encontra, um condutor iônico, é denominado *eletrólito* [6]. A semi-reação de oxidação envolve a formação de cátions metálicos devido à liberação de elétrons que serão utilizados na redução do agente oxidante, caracterizando a semi-reação de redução. É possível estudar estes processos em equilíbrio por meio de grandezas termodinâmicas, sendo a energia livre de Gibbs (ΔG) uma delas. As semi-reações e o processo global de uma reação envolvendo a oxidação de uma espécie e a redução de outra podem ser representados da seguinte forma:



Quando em contato com um eletrólito, desenvolve-se uma diferença de potencial entre este e o eletrodo. Apesar de não ser possível se calcular este valor, é possível medir a diferença de potencial entre dois eletrodos em contato com um eletrólito. Para estas medições, são utilizados *eletrodos de referência*, que são eletrodos com características específicas (quase não polarizáveis) utilizados para medir diferenças de potencial de um eletrodo de interesse em um eletrólito. Dessa forma, todas as medidas de potencial em soluções devem constar contra qual eletrodo elas foram feitas. Alguns exemplos de eletrodos de referência são o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), cujo potencial foi convencionado como 0 V, o eletrodo de calomelano saturado (0,244 V_{EPH}) e o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado (0,197 V_{EPH}).

É possível relacionar os potenciais dos eletrodos com a energia livre de Gibbs das suas reações através da seguinte equação:

$$\Delta G = -nFE \quad (4)$$

na qual n corresponde à carga trocada por mol e F à constante de Faraday (aproximadamente 96500 C/mol). Por fim, é possível utilizar esta relação para se chegar à equação de Nernst para um eletrodo. Para o caso do eletrodo exemplificado na equação (1), tem-se:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln(a_{M^{n+}}) \quad (5)$$

na qual E° corresponde ao potencial padrão de eletrodo (potencial medido com pressão de 1 atm e atividade de M^{n+} igual a 1), R corresponde à constante universal dos gases (aproximadamente 8,31 J/mol.K), e $a_{M^{n+}}$ corresponde à atividade dos cátions M^{n+} no meio.

A equação de Nernst é uma poderosa ferramenta termodinâmica e seu significado está na capacidade de calcular o *potencial reversível* de um eletrodo com seus íons em solução. Trata-se, portanto, de uma relação de equilíbrio. Mesmo assim, pode ser utilizada em vários casos para prever a tendência à oxidação de um metal em determinada solução [7]. A elaboração de diagramas de potencial de eletrodo em função do pH foi realizada de forma pioneira por Marcel Pourbaix. Para tanto, o pesquisador catalogou as grandezas termodinâmicas envolvidas nas reações entre diversos metais puros, seus óxidos, hidróxidos e íons em meio aquoso. Os resultados permitem avaliar,

numa dada condição de potencial e pH, a espécie em equilíbrio com o metal [8]. Como exemplo, é apresentado o diagrama de Pourbaix para o Fe (figura 1).

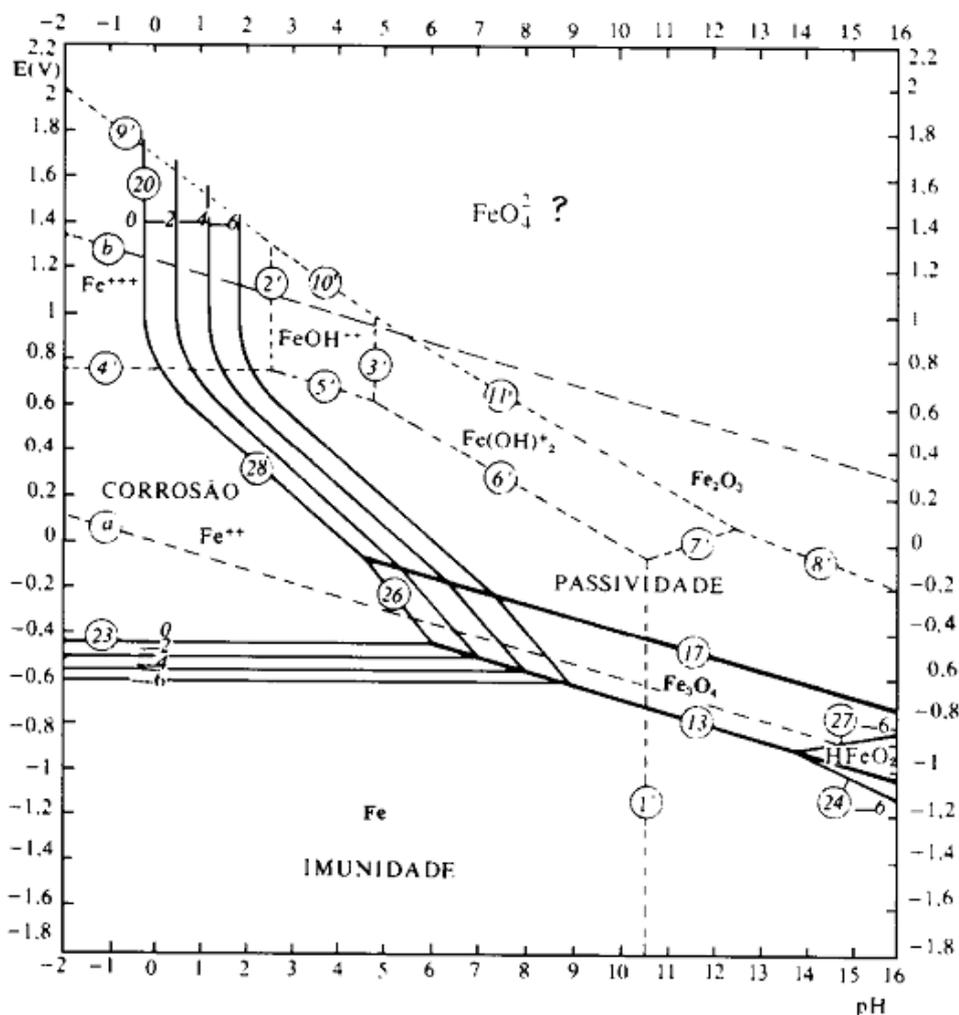


Figura 1: Diagrama de Pourbaix para o Fe em H₂O a 25 °C [9]

A despeito do grande valor dos diagramas de Pourbaix, existem limitações quanto ao uso destes no estudo da corrosão. Em primeiro lugar, a maioria dos materiais utilizados não correspondem a materiais praticamente puros, como Fe ou Al. Pelo contrário, trabalha-se com ligas que, não raramente, contém mais de 5 elementos de liga em quantidades consideráveis. Além disso, as condições de serviço (eletrólito e temperatura) são muito mais complexas, podendo envolver presença de impurezas, esforço mecânicos associados, altas temperaturas etc. Por fim, os diagramas de potencial-pH são baseados em considerações termodinâmicas envolvendo equilíbrio, porém não possuem qualquer informação quanto à cinética dos processos corrosivos. Embora seja possível determinar se as espécies em equilíbrio com o metal serão

solúveis (indicando que, nestas condições, há corrosão) ou óxidos (podendo formar filmes protetores), a taxa de corrosão é desconhecida.

2.1.3 Aspectos cinéticos

Dado que os processos corrosivos são caracterizados por fluxos de elétrons, é natural que a cinética destes processos seja apreciada em função das correntes envolvidas. Assim, a cinética da dissolução passa, necessariamente, pela compreensão das relações entre potencial e corrente em eletrodos.

2.1.3.1 Cinética de eletrodo simples

Em geral, o processo corrosivo de metais é controlado por processos de transferência de carga entre metal e eletrólito. Butler e Volmer desenvolveram uma teoria para explicar a cinética de um eletrodo simples a partir de seu equilíbrio [5]. Além da hipótese de que a etapa limitante do processo é a transferência de carga, postula-se que a reação seja de primeira ordem. Considerando-se o exemplo da reação a seguir



pode-se calcular a corrente envolvida na reação anódica (oxidação) e catódica (redução) a partir da aplicação da lei de Faraday

$$v = \frac{i}{nFA} \quad (\text{Lei de Faraday}) \quad (7)$$

em que v corresponde à taxa de reação ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$), i à corrente (A), A à área (m^2) e n à carga envolvida (neste caso, igual a um).

Considerando-se que as taxas de reação são proporcionais à concentração dos reagentes e obedecem à lei de Arrhenius, tem-se:

$$v_a = c_{M^+} k_a e^{\left(\frac{-\Delta G_a}{RT}\right)} \quad (8)$$

$$v_c = c_{M^{2+}} k_c e^{\left(\frac{-\Delta G_c}{RT}\right)} \quad (9)$$

em que c_{M^+} e $c_{M^{2+}}$ correspondem às concentrações na superfície do eletrodo, k_a e k_c às constantes de Arrhenius de cada reação e ΔG_a e ΔG_c às energias de ativação de cada reação.

Em sistemas eletroquímicos, a energia de ativação é dependente do potencial aplicado. Se um potencial anódico (positivo em relação ao potencial do eletrodo) é aplicado, tem-se

$$\Delta G_a = \Delta G_a^\# - \alpha FE \quad (10)$$

$$\Delta G_c = \Delta G_c^\# + (1-\alpha)FE \quad (11)$$

em que $\Delta G_a^\#$ e $\Delta G_c^\#$ correspondem às partes da energia de ativação independentes do potencial e α ao coeficiente de transferência, um parâmetro que mede a razão com que a barreira de energia de ativação se altera em função do potencial [8].

Substituindo as equações (10) e (11) em (8) e (9), tem-se

$$v_a = c_{M^+} k_a' e^{\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)} \quad (12)$$

$$v_c = c_{M^{2+}} k_c' e^{\left(\frac{-(1-\alpha)FE}{RT}\right)} \quad (13)$$

sendo k_i' igual a $k_i e^{\left(\frac{\Delta G_i^\#}{RT}\right)}$.

A corrente global do processo pode ser calculada como

$$i = FA(v_a - v_c) \quad (14)$$

$$i = FA \left(c_{M^+} k_a' e^{\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)} - c_{M^{2+}} k_c' e^{\left(\frac{-(1-\alpha)FE}{RT}\right)} \right) \quad (15)$$

Sabendo-se que, no equilíbrio, $v_a - v_c = 0$ e que, neste caso, o potencial do eletrodo corresponde ao seu *potencial reversível* (E_{rev}), tem-se

$$FAc_{M^+} k_a' e^{\left(\frac{\alpha FE_{rev}}{RT}\right)} = FAc_{M^{2+}} k_c' e^{\left(\frac{-(1-\alpha)FE_{rev}}{RT}\right)} = i_0 \quad (16)$$

sendo c_{M^+} e $c_{M^{2+}}$ as concentrações dos cátions em solução (visto que, no equilíbrio, esta concentração é igual àquela na superfície do eletrodo) e i_0 denominado de corrente de troca. Este importante parâmetro corresponde à corrente do eletrodo (em ambos os sentidos) quando este se encontra em equilíbrio. Realizando-se a substituição de (16) em (15), tem-se

$$i = i_0 \left(\frac{c_{M^+}}{c_{M^+}^s} e^{\left(\frac{\alpha F\eta}{RT}\right)} - \frac{c_{M^{2+}}}{c_{M^{2+}}^s} e^{\left(\frac{-(1-\alpha)F\eta}{RT}\right)} \right) \quad (17)$$

em que $\eta = E - E_{\text{rev}}$ e é denominado de sobrepotencial, ou seja, o desvio de potencial que o eletrodo sofre do seu potencial de equilíbrio.

Esta importante equação permite o estudo cinético de eletrodos e observações importantes. Normalmente, para poucos valores de sobrepotencial anódico ($E > E_{\text{rev}}$), há um predomínio da reação anódica na corrente medida. O contrário é válido para sobrepotenciais catódicos. Esta informação é importante na interpretação de resultados e um primeiro passo no entendimento da teoria de potenciais mistos. A ilustração gráfica da equação de Butler-Volmer é apresentada na figura 2.

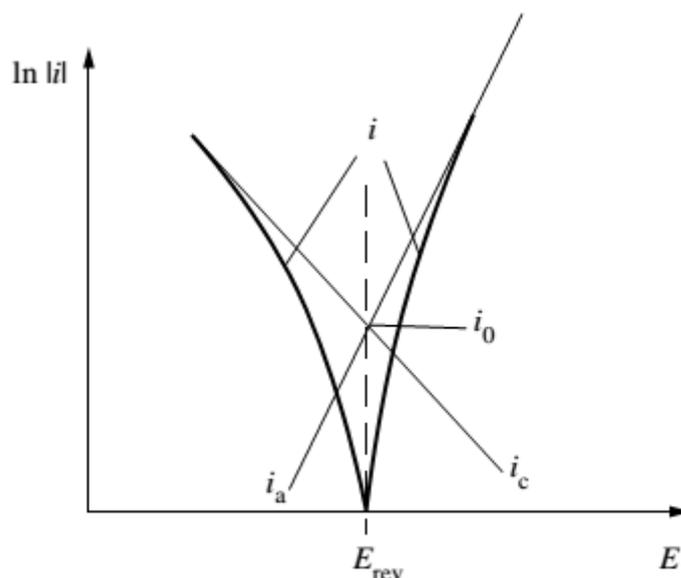


Figura 2: Representação gráfica da equação de Butler-Volmer para um eletrodo [5]

Gráficos como o observado na figura 2, no qual as relações entre potencial de um eletrodo e sua corrente são representados, são denominados de *curvas de polarização* e constituem uma importantíssima ferramenta no estudo de fenômenos corrosivos, pois deles podem ser extraídas importantes informações sobre o comportamento eletroquímico do material. Estas curvas podem ser construídas ou a partir da imposição de potenciais (potenciostáticas ou potenciodinâmicas) ou de correntes (galvanostáticas ou galvanodinâmicas). Enquanto que as curvas estáticas envolvem a imposição de um parâmetro até que o outro se estabilize, havendo o registro; as curvas dinâmicas operam com taxas de varredura e, portanto, podem não representar valores estacionários.

2.1.3.2 Cinética de eletrodos mistos

A corrosão de um metal depende, obviamente, da ocorrência de duas ou mais reações. Quando um eletrodo é posto em contato com um eletrólito na presença de agentes oxidantes, as reações se processarão na sua superfície. Neste caso, não é possível a existência de equilíbrio, visto que as reações que se processam são, normalmente, independentes. É possível apreciar o que ocorre logo após a inserção deste eletrodo em solução com o auxílio da equação de Butler-Volmer, como mostra a figura 3.

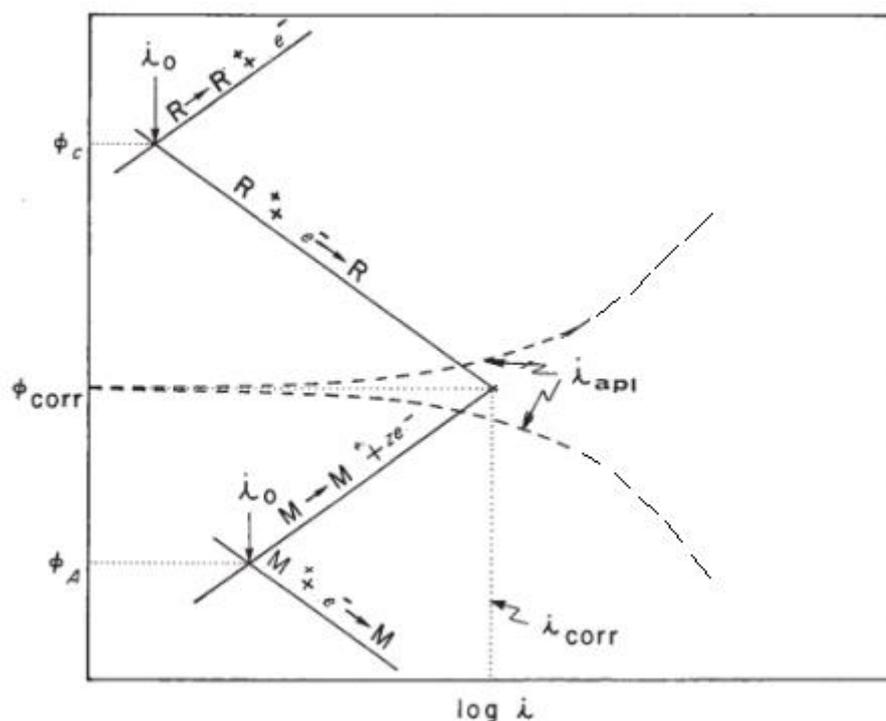


Figura 3: Curva de polarização ($E \times i$) de um metal M em solução contendo íons de R . Adaptado de [7]

Cada uma das reações apresenta um potencial reversível característico e, quando o eletrodo entra em contato com o eletrólito, ambos tenderão ao mesmo valor. Para que isso seja possível, observa-se uma polarização anódica do metal (levando à formação de cátions) e uma polarização catódica da reação de R com seu cátion, levando à redução deste. A observação deste gráfico didático deixa bem claro por que a corrosão nunca será um processo de equilíbrio: Se o metal é polarizado anodicamente, mesmo que pouco, a reação de formação de íons se processará mais rapidamente que a contrária. Por isso, o metal será corroído indefinidamente caso as condições se mantenham.

Deve-se notar, contudo, que se alcança um potencial estacionário, ou seja, que não varia com o tempo, dentro destas condições. Este potencial é denominado de *potencial de corrosão* (E_{corr}) e, mais genericamente, pode ser chamado de *potencial de circuito aberto* (E_{ocp}), que corresponde a qualquer potencial medido quando não há imposições externas de corrente ou potencial. A corrente associada a este potencial, denominada de *corrente de corrosão* (i_{corr}), fornece uma medida direta da taxa de corrosão do material e pode, em casos mais simples, ser obtida de forma indireta.

De forma semelhante ao que se comentou para eletrodos simples, a imposição de potenciais diferentes ao potencial de corrosão é denominada de polarização e é medida por meio da relação $\xi = E - E_{\text{corr}}$. Também fica clara que a imposição de potenciais anódicos favorece um aumento da oxidação do metal, enquanto que potenciais catódicos favorecem a redução do agente oxidante.

É importante notar que o *princípio da eletroneutralidade* (somatório de cargas igual a zero) é mantido, porque toda a carga gerada pela corrosão do metal é consumida para a redução dos cátions R^+ . Ainda, o comportamento da curva de polarização do novo par de reações não pode ser descrito pela equação de Butler-Volmer, desenvolvida para sistemas em equilíbrio. A partir de E_{corr} , a polarização anódica não acompanhará a evolução da curva para a oxidação do metal descrita para o equilíbrio, o mesmo valendo para a espécie oxidante. Assim, não existe um modelo geral para o estudo de sistemas corrosivos e determinação de i_{corr} , por exemplo. De fato, mesmo os modelos empíricos desenvolvidos para estimar a taxa de corrosão (como a resistência à polarização ou extrapolação de curvas) não devem ser aplicados sem que haja uma validação dos resultados com medidas diretas de corrosão, como as realizadas por meio de perda de massa.

2.2 Passivação

Imagine-se um cenário em que se deseja estudar as relações entre corrente e potencial de uma liga metálica qualquer. Já tendo conhecimento prévio suficiente para entender minimamente o que se espera obter, traça-se, então, uma curva de polarização potenciodinâmica. Ocorre que, inesperadamente, a curva apresenta o formato apresentado na figura 4.

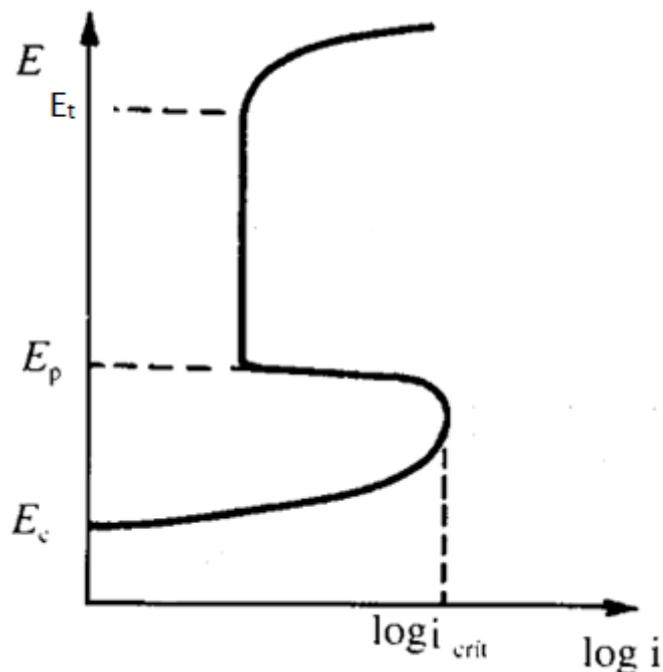


Figura 4: Curva de polarização de um metal capaz de se passivar. Adaptado de [9]

Até que seja alcançado o potencial, cuja densidade de corrente correspondente é i_{crit} , nenhuma surpresa é observada: tem-se um aumento da corrente anódica com o potencial, fato coerente com as investigações teóricas anteriores. Todavia, o que se observa em seguida é uma abrupta redução da densidade de corrente. Chegando-se a E_p , esta densidade se mantém aproximadamente constante, condição que se estende em uma faixa de potencial até que esta volta a se elevar.

O que se observou para este caso é conhecido como *passivação*. A passivação é observada em metais ou ligas que, em determinadas condições, apresentam baixíssimos valores de densidade de corrente anódica (o suficiente para serem, em geral, desprezíveis para critérios de engenharia), apesar de haver uma forte tendência termodinâmica à oxidação. Investigações mais detalhadas da passivação revelaram que ela se deve à formação de filmes de oxi-hidróxidos na superfície do metal, normalmente com espessura de 1 a 3 nm, que atuam como barreira entre a superfície do eletrodo e o eletrólito. A composição deste filme depende tanto da composição da liga e do eletrólito e, portanto, o comportamento passivo de um eletrodo varia em função das condições em que se encontra [5,7].

A análise da curva de polarização de metais passivos permite a obtenção de alguns parâmetros importantes, como i_{crit} , a densidade de corrente crítica que precede a

formação do filme passivo; E_p , o potencial de passivação, a partir do qual a densidade de corrente se mantém próxima de i_{pass} (densidade de corrente de passivação, não indicada na figura 4) e E_t (potencial a partir do qual se observa novo aumento de corrente com aumento de potencial). O novo incremento de corrente a partir do momento em que se atinge E_t não possui causa única e pode ser explicado por um dos fatores a seguir ou, eventualmente, pela combinação destes [5]:

- i. Dissolução uniforme do filme passivo, retornando-se a um estado de dissolução ativa semelhante ao que se observa antes da passivação.
- ii. Ruptura localizada do filme passivo, resultando na observação de pequenos buracos no material, denominados pites. Pites ocorrem em regiões mais instáveis do filme passivo, sendo auxiliada pela presença de ânions de haletos (em especial, cloretos). Esta instabilidade pode ser decorrente de um empobrecimento local de elementos de liga formadores do filme passivo ou da presença de inclusões cuja dissolução preferencial facilita a posterior destruição do filme passivo nas suas vizinhanças [1]. Neste caso, E_t costuma ser renomeado como potencial de pite (E_p).
- iii. Finalmente, também é possível que esteja em processo a oxidação de outras espécies presentes em solução, como H_2O .

A descoberta da passivação foi fundamental para o desenvolvimento de ligas que sejam capazes de apresentá-la nos meios em que são empregados, permitindo um aumento do tempo de vida útil das estruturas metálicas e consequente redução dos custos com manutenção e substituição de peças e equipamentos. A partir disso, muito esforço tem sido feito para entender a formação de filmes passivos e o efeito da composição química da liga na sua formação. Um exemplo claro de material cujo principal interesse é a melhoria da resistência à corrosão são os aços inoxidáveis, que serão melhor detalhados a seguir.

2.3 Aços inoxidáveis: uma visão geral

Aços inoxidáveis são essenciais ao desenvolvimento tecnológico desde o seu surgimento e, até hoje, encontram-se largamente utilizados na indústria, como pode ser observado num contínuo aumento de produção explicitado pela figura 5.

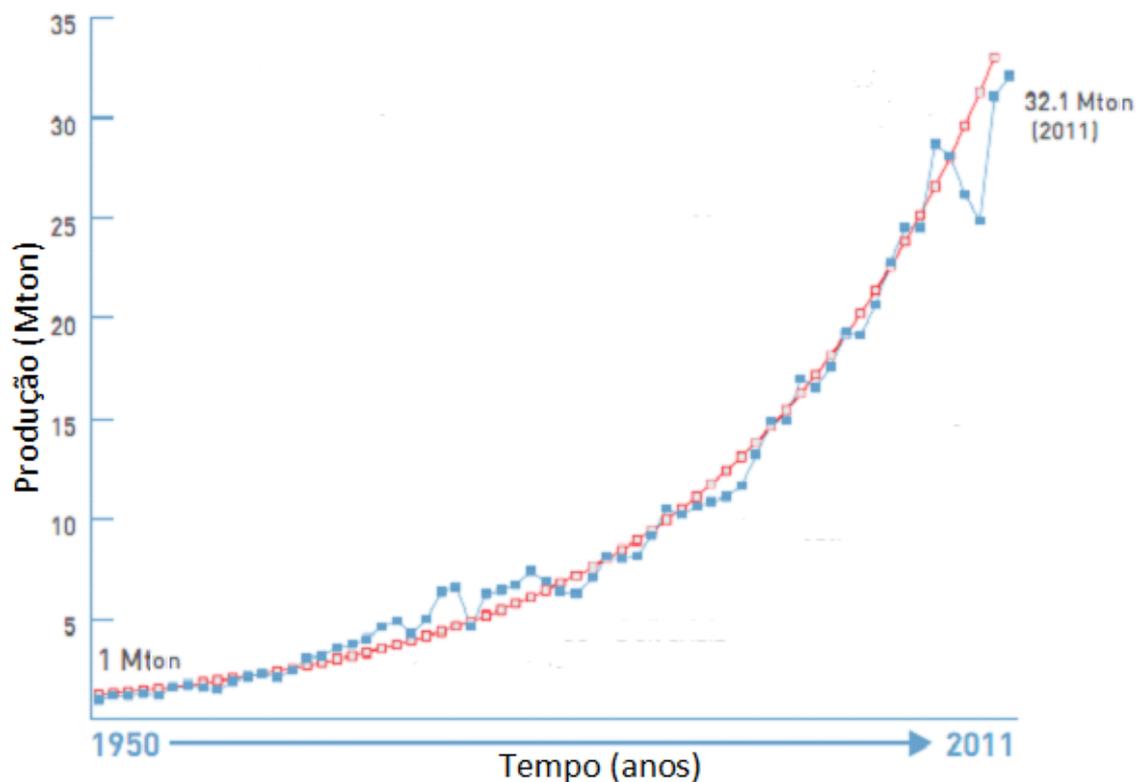


Figura 5: Crescimento mundial da produção de aços inoxidáveis (em Mton) - Período de 1950 a 2011. Adaptado de [10]

Isto se deve à sua característica única, que é a resistência à corrosão superior à de aços comuns, permitindo a exploração de ambientes quimicamente mais agressivos. Sua descoberta está associada a adições de Cr, as quais, em teores superiores a 11 % em peso, permitem a formação de um fino filme passivo que, além de dificultar o contato entre o material e o meio agressivo, apresenta propriedades regenerativas em diversas condições [1].

O maior entendimento da metalurgia dos aços inoxidáveis levou, progressivamente, ao acréscimo de elementos de liga além do Cr, criando uma miríade de composições químicas capazes de prover materiais com diferentes propriedades. Além disso, estas diferentes composições químicas são, também, responsáveis pela determinação da microestrutura final das ligas, sendo possível a ocorrência de três estruturas metalúrgicas distintas: ferrita (cúbica de corpo centrado), austenita (cúbica de face centrada) e martensita (tetragonal de corpo centrado). A partir das fases presentes, surgiu o critério de classificação destes materiais, sendo as principais classes: Ferríticos (e superferríticos), Martensíticos, Austeníticos (e superausteníticos) e Duplex (estrutura bifásica austeno-ferrítica).

Nos últimos anos, os aços inoxidáveis duplex, em especial, têm recebido uma grande atenção devido à sua combinação de boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão; a um maior conhecimento do processo de fabricação e por apresentarem um preço cada vez mais competitivo, explicado tanto por um aumento geral de produção quanto pelo aumento recente do preço de elementos de liga (principalmente, o níquel – Ni). Estes fatores fizeram com que, atualmente, haja preferência ao uso dos aços duplex em detrimento dos aços inoxidáveis austeníticos e às ligas de níquel em certas aplicações [11]. Como consequência disso, existem projeções de taxas de crescimento superiores à de outros aços inoxidáveis, como representam os gráficos das figuras 6 e 7.

Mercado mundial de aço inoxidável por classe (2007)

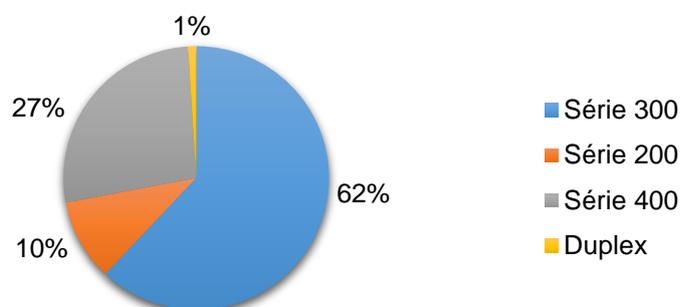


Figura 6: Produção mundial de aço inoxidável por classe em 2007. Adaptado de [12]

Mercado mundial de aço inoxidável por classe (2020)

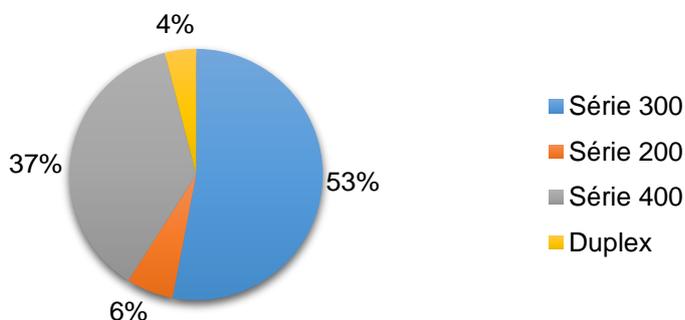


Figura 7: Produção mundial projetada de aço inoxidável por classe em 2020 (baseado no preço médio de Ni em US\$17.500/ton). Adaptado de [12]

Observa-se que, até o período de 2007 (figura 6), a classe de aços inoxidáveis austeníticos apresenta completo domínio do mercado produtivo, seguido das séries 400, de aços ferríticos e aços inoxidáveis austeníticos da classe 200, representadas por aços austeníticos com alto manganês (Mn). Os aços duplex compunham, então, apenas 1% do mercado global. No entanto, as projeções, baseadas, dentre outros fatores, na alta do preço do Ni, mostram uma mudança de panorama (figura 7). Neste novo cenário, os aços duplex apresentariam um crescimento de 9,5% ao ano, superior a todas as outras classes.

Diante de todos estes destaques, certamente se faz necessário entender a metalurgia subjacente às qualidades dos aços inoxidáveis duplex, bem como as suas limitações e como pode ser possível detectá-las e/ou corrigi-las.

2.4 Aços inoxidáveis duplex

2.4.1 Metalurgia básica e classificação

Aços inoxidáveis duplex são materiais cuja microestrutura consiste numa mistura de fases ferrítica e austenítica em proporções aproximadamente iguais. Para tanto, é preciso que haja um controle preciso da composição química, permitindo que haja um equilíbrio entre elementos de liga ferritizantes e austenitizantes. De forma simplificada, é possível estabelecer faixas de composição para que seja possível a obtenção de duas fases na microestrutura final utilizando um diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni como o apresentado a seguir (figura 8). Como observado, mais comumente, a primeira fase a se formar durante a solidificação é a ferrita, classificada como ferrita primária ou ferrita delta ($Fe-\delta$). É apenas a temperaturas mais baixas (normalmente, entre 1200 e 650 °C) que se observa a formação de austenita ($Fe-\gamma$). Devido a este fenômeno, decorre o fato de que não é possível obter teores de austenita superiores àqueles de equilíbrio, pois não se trata de uma fase primária cuja transformação poderia, por exemplo, ser parcialmente evitada através de resfriamento rápido [2,13,14].

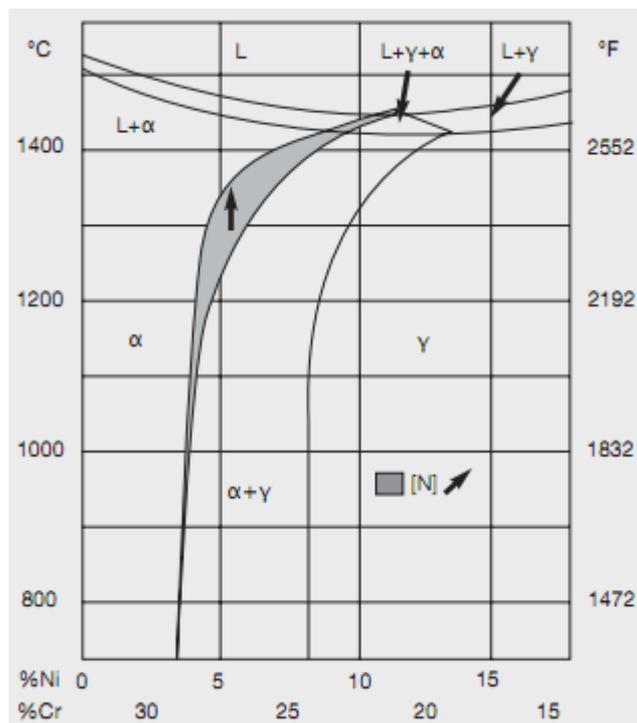


Figura 8: Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 68 %wt de Fe [15]

Apesar de didáticos, estes diagramas não ilustram as reais transformações que ocorrem nos aços duplex, já que há outras adições importantes de elementos de liga. De fato, no próprio diagrama exposto, é ilustrado o efeito da presença de nitrogênio (N), expandindo o campo bifásico para maiores teores de Cr. Cada elemento apresenta um efeito para expandir e/ou estabilizar ou o campo ferrítico (efeito ferritizante) ou o austenítico (austenitizante). Tendo em conta este fenômeno, diagramas empíricos foram desenvolvidos ao longo dos anos em busca de previsões da microestrutura final de aços inoxidáveis com base na sua composição química total. O mais clássico destes é o diagrama de Schaeffler, desenvolvido originalmente para prever a microestrutura final de metais soldados com eletrodo revestido. Para tanto, dois parâmetros seriam computados, Cr equivalente (Cr_{eq}) e Ni equivalente (Ni_{eq}), por meio das seguintes equações:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (18)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\%C + 0,5\%Mn \quad (19)$$

O resultado seria o diagrama apresentado a seguir (figura 9) [16].

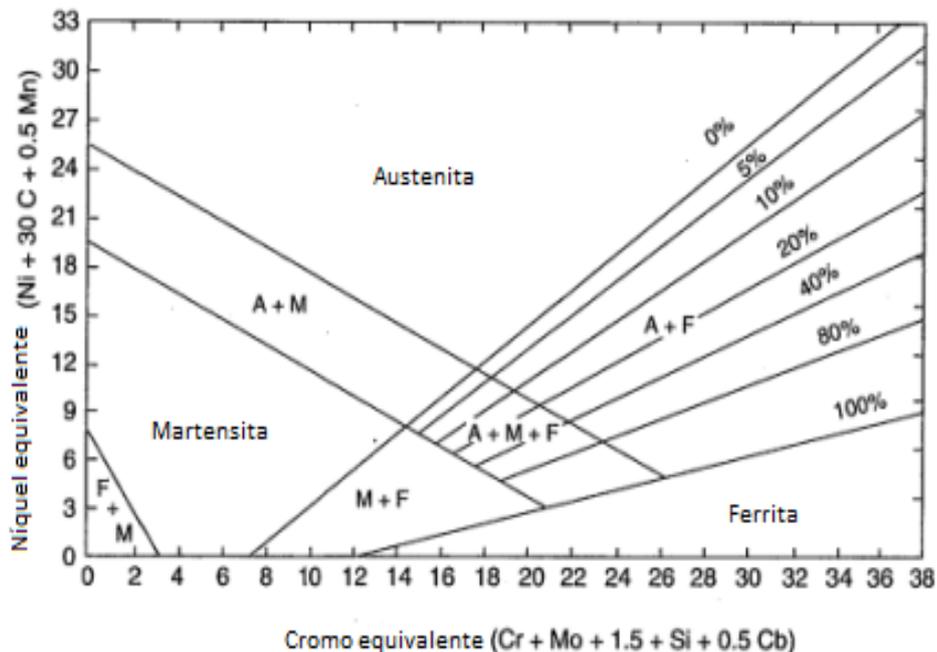


Figura 9: Diagrama de Schaeffler. Adaptado de [16]

Para ilustrar a utilização do diagrama, pode-se tomar, como exemplo, a soldagem de um aço tal que $Cr_{eq} = 17,9\%$ e $Ni_{eq} = 1,4\%$ com um metal de adição tal que $Cr_{eq} = 23,2\%$ e $Ni_{eq} = 14,7\%$. Contando-se com os efeitos de diluição (isto é, com a proporção de cada parte que se funde para compor o metal de solda) em 30%, tem-se o resultado apresentado na figura 10, um metal de solda com microestrutura austeno-ferrítica. Neste caso, o diagrama é utilizado para prever a microestrutura final de uma solda, permitindo avaliar se o resultado corresponde à melhor condição possível.

Notaram-se, porém, algumas falhas neste diagrama. Em especial, o efeito do N, um forte austenitizante, não é considerado. Além disso, o fato de seu desenvolvimento se dar a partir do resfriamento de juntas soldadas com eletrodo revestido também limita sua precisão para determinar microestruturas obtidas por meio de outros processos. Como consequência, logo surgiram novos trabalhos que permitiram a elaboração de diagramas mais precisos, particularmente preocupados com certas faixas de composição de interesse. São estes os casos dos diagramas de DeLong e WRC 1992, ilustrados nas figuras 11 e 12 [16,17].

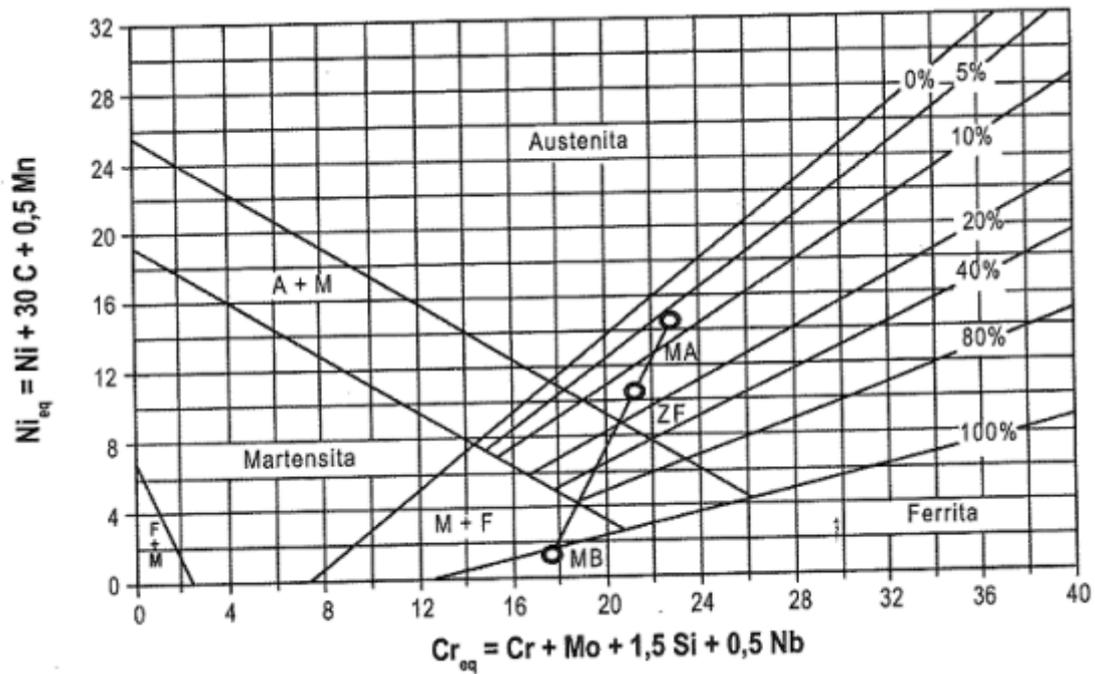


Figura 10: Aplicação do diagrama de Schaeffler na determinação da microestrutura de metal de solda [17]

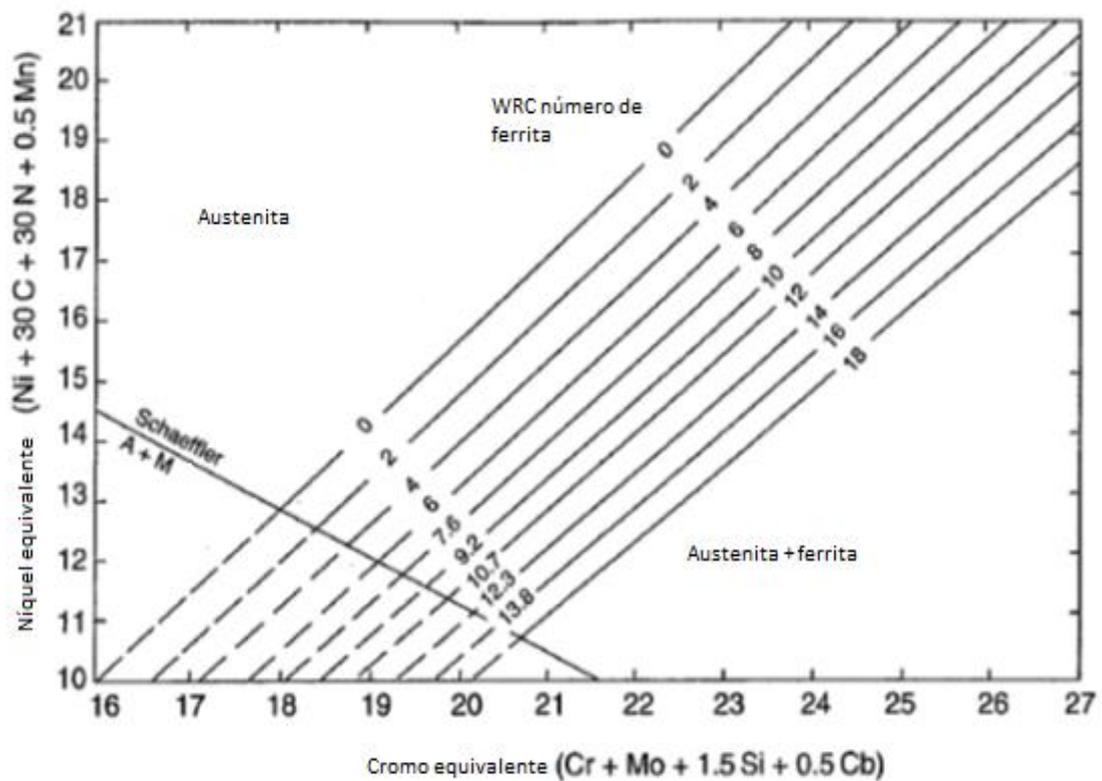


Figura 11: Diagrama de DeLong. Adaptado de [16]

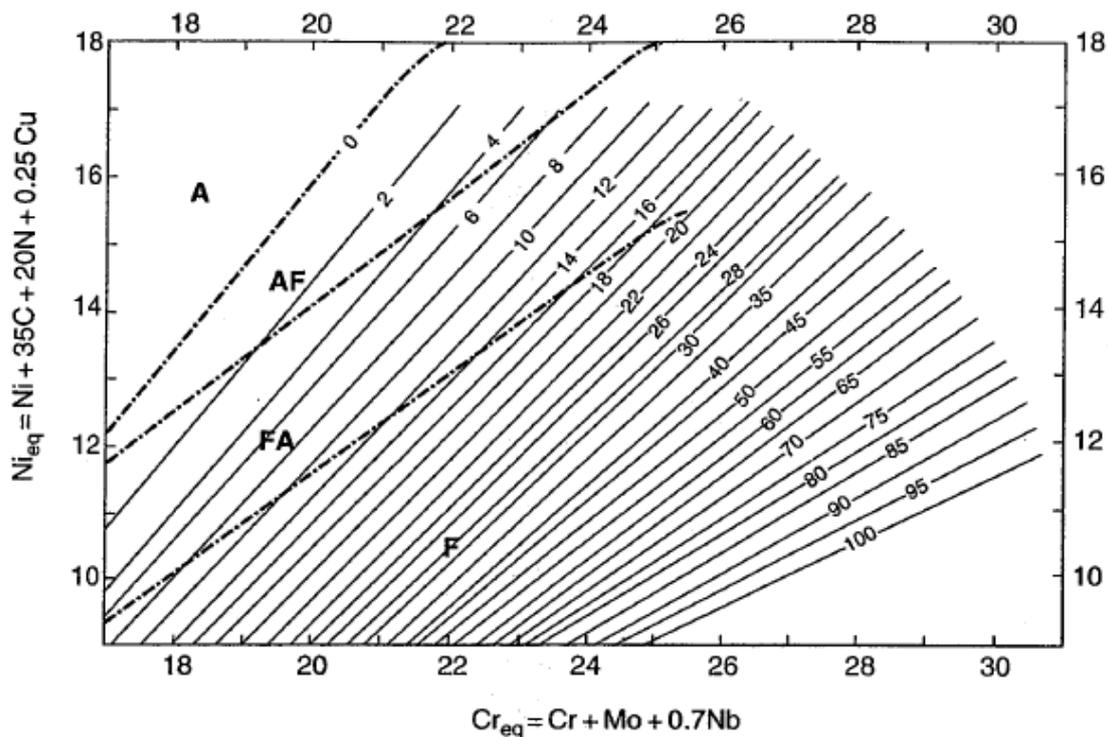


Figura 12: Diagrama WRC 1992 [16]

A despeito destes aspectos, o que fica evidente a partir da análise de todos estes diagramas é que a chave para a obtenção de uma microestrutura duplex está no equilíbrio entre os elementos de liga utilizados: é preciso haver um balanço entre ferritizantes e austenitizantes. Contudo, o uso deliberado de elementos de liga não tem raiz apenas na busca de uma determinada microestrutura. De fato, a adição destes visa melhorar ainda mais determinadas propriedades do material. Os principais elementos de liga e seus efeitos são apresentados a seguir:

- **Cromo:** Responsável pela maior contribuição à resistência da liga ao ataque químico/eletroquímico. Como já foi exposto, um teor mínimo de aproximadamente 11% em peso é necessário para que seja possível a formação de uma camada de passivação estável e capaz de proteger o aço em vários ambientes. Atua também aumentando a resistência à oxidação em temperaturas elevadas. Por ser um estabilizador de ferrita, seu incremento na liga deve ser contrabalanceado com o de outros elementos estabilizadores de austenita. Nos aços duplex, apresenta um teor de, pelo menos, 20% [14].
- **Molibdênio:** Elemento que eleva a dureza do aço e a resistência à corrosão, principalmente localizada. Como o Cr, é um estabilizador de ferrita e seu teor é

controlado devido à tendência à formação de intermetálicos que prejudicam as propriedades do aço, como a fase χ [18].

- Nitrogênio: Atua tanto na melhoria da resistência à corrosão por pites e em frestas quanto da resistência mecânica pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida intersticial. Ainda, é estabilizador da austenita e aumenta o tempo de precipitação de intermetálicos indesejáveis, fator determinante para garantir uma melhor soldabilidade às ligas que passaram a contar com sua adição [14].
- Níquel: Seu principal papel é atuar como estabilizante do campo austenítico e, assim como o N, também dificulta a precipitação de intermetálicos. Ainda, confere maior ductilidade, resistência mecânica e à corrosão e tenacidade ao aço. Sua composição é ajustada com a do N para contrabalancear o efeito ferritizante do Cr e do Mo, permitindo a obtenção do equilíbrio de fases desejado [13,18].
- Manganês: Este elemento, além de elevar a resistência à abrasão, anula o efeito de impurezas (em especial, oxigênio e enxofre) e é estabilizador da austenita [18,19]. Em alguns trabalhos mais recentes, tem sido estudado como substituto do Ni em aços duplex, semelhantemente ao desenvolvimento das séries 200 para aços inoxidáveis austeníticos [20].
- Cobre: Eleva a resistência à corrosão em certos ambientes ácidos [14,19].
- Tungstênio: Eleva a resistência à corrosão localizada e diminui a corrente de passivação [14].

É fácil observar que diversas destas adições objetivam aumentar a resistência à corrosão do material, principalmente no tocante à corrosão localizada. Quanto a este aspecto, também foram desenvolvidos parâmetros empíricos para mensurar a resistência à corrosão localizada com base na composição química. Um deles é o PRE_N (*Pitting Resistance Equivalent Number*, ou Número Equivalente de Resistência ao Pite), cuja equação apresenta diversos formatos, sendo um deles o seguinte [13]:

$$PRE_N = \%Cr + 3,3(\%Mo + \%W) + 16\%N \quad (20)$$

O forte peso que o N tem na equação do PRE_N mostra o quão importante foi o controle do teor deste elemento de liga nos aços duplex para o seu desenvolvimento, permitindo aumentos expressivos na resistência à corrosão localizada. Como esta é a principal

característica requerida nas aplicações a que estes materiais se destinam, ou seja, aquelas nas quais há uma grande agressividade química/eletroquímica, o PRE_N se tornou o parâmetro utilizado para diferenciar os aços inoxidáveis duplex entre si, de tal forma que existem as seguintes subclasses destes materiais [13–15]:

- Lean duplex: Estes aços apresentam baixos teores de elementos de liga, principalmente molibdênio. Contam com um PRE_N próximo de 30.
- Padrão: Correspondem aos aços mais fabricados, como o 2205, com teor de Cr na faixa de 20 a 23%.
- 25% Cr: Apresentam um teor mais elevado de Cr, entre 24 e 27 %, mas com um PRE_N abaixo de 40.
- Super duplex: Possuem teor de Mo e N superior ao das ligas 25% Cr, apresentando um PRE_N entre 40 e 45.
- Hiper duplex: Aços duplex com um PRE_N superior a 45. São aços com elevados teores de elemento de liga, em especial Cr, Mo, Ni e N.

Deve-se mencionar que o cálculo do PRE_N normalmente apresentado é feito com a composição global do material, embora haja a presença de duas fases com diferentes solubilidades para cada elemento de liga. Como mostrado por Uggowitzer *et al.*, há um enriquecimento de Cr e Mo na fase ferrítica ao passo que Ni e N apresentam uma maior concentração na austenita. Esta indicação aponta para a emergência de dois valores de PRE_N locais ($PRE_{N-\delta}$ e $PRE_{N-\gamma}$) ao invés de um valor global, que corresponderia, simplesmente, a uma média das medidas locais ponderadas pela proporção volumétrica de fases. Outra observação interessante do trabalho é a boa correlação existente entre a temperatura crítica de crêvice (baseado na norma ASTM G-48) e PRE_N da fase mais fraca, conforme mostra o gráfico da figura 13 [21]. Em vista de tão claro impacto da distribuição dos elementos de liga no material no seu desempenho, cria-se uma nova consciência, por exemplo, das condições em que as peças devem ser tratadas termicamente. Diferentes temperaturas e tempos impõem não apenas mudanças no volume de fases, mas também no teor dos elementos de liga em cada uma delas e isto, em última instância, foi mostrado ser de fundamental importância na capacidade do material em resistir a um dos maiores problemas encontrados em corrosão. Assim, é importante procurar condições que garantam uma homogeneidade quanto ao PRE_N das duas fases.

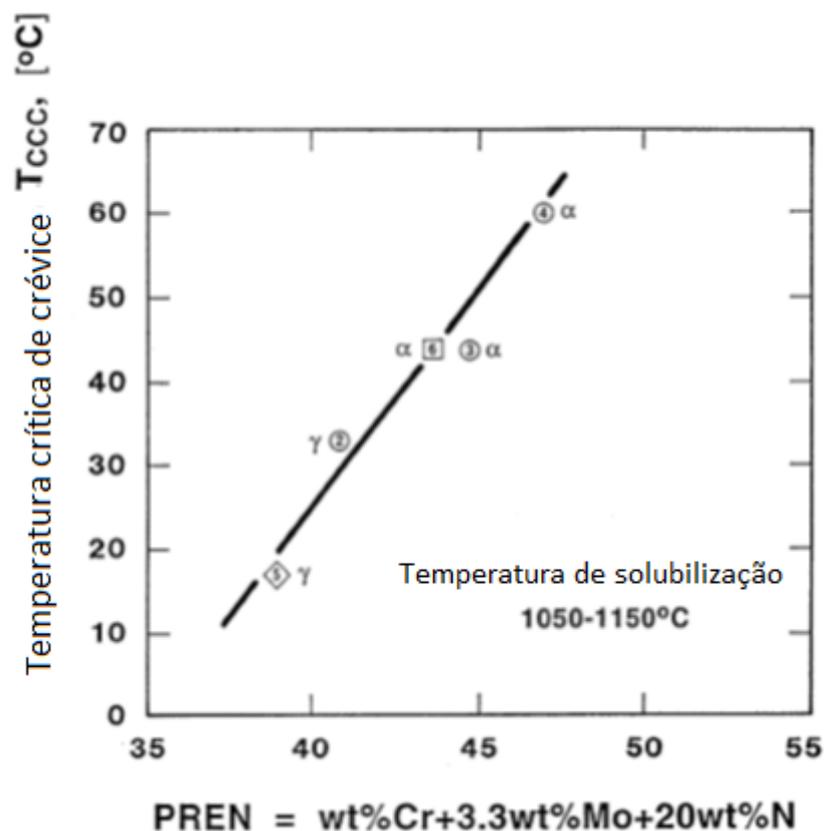


Figura 13: Gráfico que ilustra a correlação do PRE_N da fase mais fraca com a temperatura crítica de pite obtida em ensaio segundo norma ASTM G48 com amostras de aço duplex. Adaptado de [21]

2.4.2 Fases secundárias

Apesar de todos os seus benefícios, a complexidade gerada pela adição de diversos elementos de liga nos aços inoxidáveis duplex também apresenta efeitos negativos, sendo mais perceptível a precipitação de fases secundárias, indesejadas devido ao seu efeito deletério nas propriedades mecânicas e, principalmente, na resistência à corrosão.

Quando submetidos a determinadas condições de tempo e temperatura, seja durante a fabricação ou durante qualquer forma de reaquecimento secundário, é possível que os aços inoxidáveis duplex apresentem a precipitação de fases secundárias além da austenita primária. Sua formação está associada a uma redistribuição ou concentração de elementos de liga em locais específicos (por exemplo, contornos de grão) e é favorecida pela imposição do material a certas faixas de temperatura, sendo muito comum na realização de procedimentos de soldagem inadequados ou tratamentos térmicos mal programados.

No caso dos aços duplex, são muitas as fases que podem ser precipitadas, seguindo uma cinética em forma de C, como mostra o gráfico da figura 14.

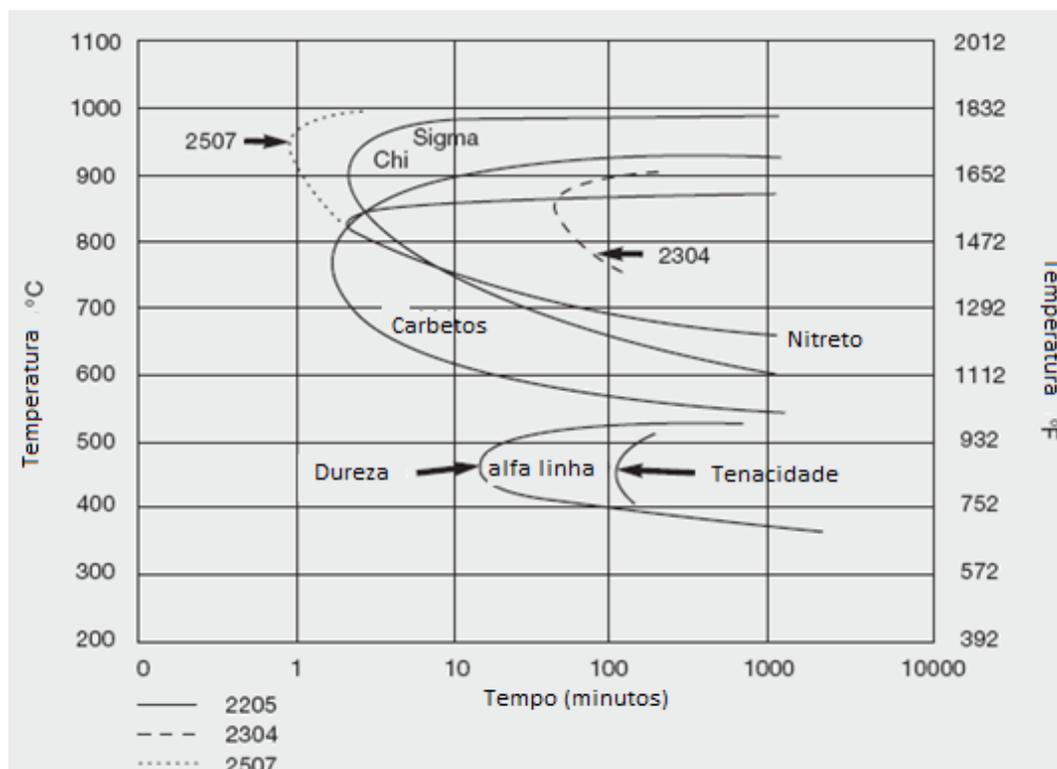


Figura 14: Curva de precipitação de fases secundárias para alguns aços duplex. Adaptado de [13]

Considerando-se processos como soldagem e tratamentos térmicos, que envolvem o aquecimento do material a temperaturas mais elevadas, são de maior preocupação as precipitações de fases como nitretos de Cr (Cr_2N e CrN , principalmente), austenita secundária (γ_2), fase sigma (σ), fase chi (χ) e carbetos (principalmente, do tipo M_{23}C_6). A fase α' , obtida após longo aquecimento a baixas temperaturas, não chega a representar um problema na produção de aços, mas também prejudica as propriedades do material. Visualizando o gráfico da figura 14, é possível perceber que a curva de precipitação do aço 2507 é bem mais próxima do eixo das ordenadas que a dos aços 2205 e 2304, que apresentam menor teor de elemento de liga em comparação àquele. Esta comparação ilustra o já abordado fato de que a presença em grande quantidade de elementos de liga facilita a formação de fases deletérias.

2.4.2.1 Fase α'

A fase α' se diferencia das outras fases secundárias por se formar a temperaturas consideravelmente inferiores, normalmente na faixa de 300 a 550 °C. Seu mecanismo de precipitação está associado a uma decomposição espinodal resultando na formação de α' rica em Cr no interior e contorno dos grãos ferríticos, empobrecendo consideravelmente a matriz. A presença desta fase prejudica seriamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex e apresenta mais uma característica adversa: devido ao pequeno tamanho das partículas, na ordem de 2 a 20 nm, sua visualização apenas é possível através do uso de técnicas avançadas como microscopia eletrônica de transmissão [2,22,23].

2.4.2.2 Austenita secundária (γ_2)

A nomenclatura desta fase é, aqui, empregada para diferenciá-la da austenita precipitada unicamente da ferrita. Sua ocorrência em aços inoxidáveis duplex pode se dar de diferentes formas. Uma delas é a precipitação no interior do grão ferrítico com um formato tipicamente de Widmannstätten, condição favorecida pelo aquecimento do material na faixa entre 1000 e 1150 °C, também podendo ser obtida a partir do resfriamento rápido a partir de altas temperaturas (próximas a 1300 °C) [24,25]. Ramirez *et al.* propuseram que sua formação é auxiliada pela dissolução de nitretos de cromo presentes no grão ferrítico [26].

Outros mecanismos de precipitação desta fase estão associados a transformações eutetóides resultantes da decomposição da ferrita. Neste caso, há relatos da formação de austenita secundária juntamente com a formação de fase sigma, carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e também nitretos de cromo [2,24,26,27]. De forma geral, observa-se que a formação desta austenita é fruto do empobrecimento local devido à formação das outras fases citadas, seguindo um modelo generalizado de reação eutetóide do tipo:



No qual F corresponde a uma das três fases apresentadas.

Em termos práticos, embora seja constatada uma melhoria da tenacidade de juntas soldadas nas quais há presença de austenita secundária [16], o próprio caráter da sua formação gera preocupações quanto à resistência à corrosão do material. Para compreender esta afirmação, deve-se notar que tanto a fase sigma quanto os nitretos e

carbeto, ao se formarem, retiram importantes elementos de liga da matriz ferrítica, principalmente Cr e Mo (Segundo Ramirez *et al.*, a maior parte do N utilizado na formação da nitreto provem da ferrita supersaturada, o que não caracterizaria um empobrecimento desta neste elemento [26]). A retirada de elementos ferritizantes das vizinhanças da ferrita propicia a formação da γ_2 , que se forma empobrecida nestes elementos, inclusive quando comparada à austenita primária [2]. Este empobrecimento explica a sua menor resistência à corrosão, justificando ser, por exemplo, região favorável à formação de pites [24].

2.4.2.3 Fase sigma (σ)

É uma das fases mais estudadas, tendo sua existência prevista já em 1907 [2]. Sua formação é facilitada pela presença de Cr e Mo em altas concentrações, sendo estes os principais constituintes da fase. Conseqüentemente, aços duplex (e, particularmente, os super duplex) apresentam alta propensão à precipitação de fase sigma. Sua nucleação ocorre preferencialmente em junções triplas, onde dois grãos austeníticos encontram um grão ferrítico, através de uma reação eutetóide [25].



A formação desta fase tem efeitos bastante negativos tanto nas propriedades mecânicas quanto na resistência à corrosão. Por exemplo, Børvik *et al.* analisaram o efeito da presença de fase sigma em encaixes de tubulações à base de aços duplex 2205 e constataram, via ensaio Charpy, que teores acima de 1-2 % são suficientes para reprovar o material pela norma NORSOK M630, utilizada para certificar materiais para tubulações na indústria de óleo e gás [28,29]. Em outro estudo, trabalhando com o mesmo material, Lopez *et al.* mostraram que é possível se observar também maior propensão à corrosão localizada, à corrosão sob tensão e também queda na ductilidade dos aços em que esta fase se encontra [30]. Quanto à perda de resistência à corrosão, um mecanismo sugerido é que, devido ao enriquecimento de Cr e Mo em sigma, as regiões vizinhas à fase se empobrecem nestes elementos e, conseqüentemente, o filme passivo é menos protetor, propiciando um processo localizado de degradação [2].

2.4.2.4 Fase chi (χ)

Comparada à fase sigma, apresenta menores concentrações de Cr e maiores de Mo, sendo necessário um teor deste elemento superior a 2% em peso para que sua formação ocorra. Embora sua precipitação ocorra em menor escala e seja relativamente

difícil quantificar seu impacto nas propriedades do material por normalmente coexistir com a fase sigma, há evidências dos efeitos negativos na resistência mecânica e à corrosão dos aços contendo fase chi. Além disso, o aumento do teor de N contribui para um aumento na sua quantidade e, como os aços duplex contêm cada vez maiores concentrações deste elemento, sua importância não deve ser diminuída. Sua nucleação se dá preferencialmente nos contornos de grão austenita/ferrita, também ocorrendo em contornos ferrita/ferrita e pode tanto preceder quanto suceder a da fase sigma, dependendo de parâmetros como temperatura e composição química da liga [2,24,31,32].

2.4.2.5 Nitretos de cromo (Cr_2N / CrN)

O uso de N como elemento de liga trouxe vários benefícios às propriedades dos aços inoxidáveis duplex, mas também propiciou a formação de nitretos, principalmente de Cr, cujos primeiros efeitos foram notados em juntas soldadas, porém não estão restritos a este cenário.

Seu mecanismo de precipitação pode se dar de duas formas:

- Precipitação induzida por têmpera: Ocorre quando o material é resfriado rapidamente a partir de altas temperaturas, como, por exemplo, as utilizadas para recozimento e se dá no interior dos grãos de ferrita. Como esta dissolve pouco N, o rápido resfriamento provoca uma supersaturação que culmina na precipitação de Cr_2N [25]. O aspecto microestrutural destes precipitados é demonstrado na micrografia na figura 15.

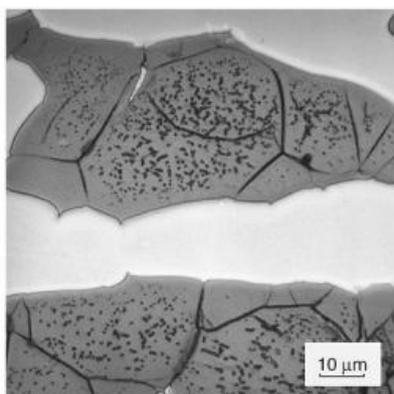


Figura 15: Micrografia óptica destacando a precipitação de nitretos de cromo (pontos e agulhas negras) precipitados em grãos ferríticos (fase mais escura) em aço inoxidável duplex submetido a tratamento isotérmico a 1250 °C [25]

- Precipitação induzida por tratamento isotérmico: Quando aquecidos na faixa de 700-900 °C, também é possível se observar a formação de nitretos, que pode ser inter ou intragranular [33]. Ramirez *et al.* propuseram um mecanismo de precipitação cooperativa Cr_2N juntamente com γ_2 nos contornos de grão δ/γ , representado esquematicamente juntamente com evidência microscópica na figura 16 [26].

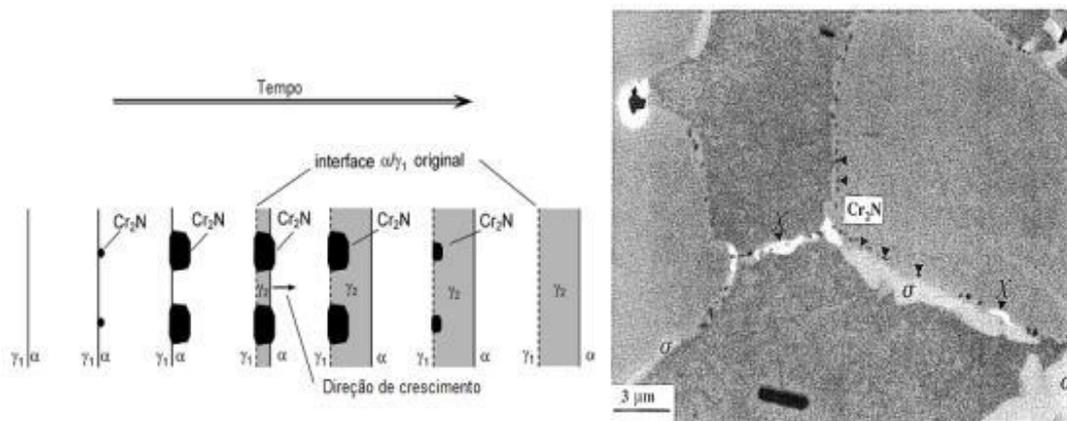


Figura 16: À esquerda, representação esquemática do mecanismo de precipitação cooperativa de Cr_2N e γ_2 na interface δ/γ (Adaptado de [26]). À direita, microscopia eletrônica de varredura gerada por elétrons retroespalhados de aços inoxidável duplex SAF 2507 aquecido a 850 °C por 10 minutos [24]. É evidenciada a presença de Cr_2N na interface γ/γ_2 , como proposto por Ramirez *et al.*

Utilizando-se de microcélulas eletroquímicas, Perren *et al.* puderam avaliar as curvas de polarização de grãos ferríticos contendo nitretos e se constatou que estes afetam a passivação de aços duplex [25]. Complementarmente, Sathirachinda *et al.* aplicaram a técnica de microscopia de força atômica acoplada à sonda Kelvin (*Scanning Kelvin probe force microscopy – SKPFM*) em aços duplex envelhecidos e também resfriados rapidamente. Os resultados mostram que os nitretos formados apresentam potenciais mais nobres do que as fases circundantes e que o contorno se torna empobrecido, condição que favoreceria uma corrosão localizada nesta região [34,35]. Um aspecto interessante é que, enquanto o estudo de Perren *et al.* se voltou aos nitretos formados a partir de resfriamento rápido, os resultados apresentados de Sathirachinda *et al.* foram conclusivos quanto aos nitretos formados a partir de tratamentos isotérmicos. Certamente, isto mostra que ainda não há um entendimento completo do papel deste intermetálico na resistência à corrosão de aços duplex, embora já se saiba que sejam prejudiciais em alguma extensão.

2.4.2.6 Carbetos (M_23C_6)

Formados principalmente nos contornos austenita/ferrita, estes carbeto costumam precipitar antes das demais fases devido à alta mobilidade do átomo de carbono (C) e causar empobrecimento de Cr no contorno de grão, gerando o fenômeno conhecido por sensitização. Contudo, o uso de quantidades cada vez menores de C nas ligas tem garantido pouca ou, eventualmente, nenhuma precipitação observável, principalmente em aços super duplex [2,24].

2.5 Dissolução seletiva em aços inoxidáveis duplex

Embora a presença de fases indesejadas seja uma das principais causas de corrosão localizada em aços inoxidáveis duplex, diversos trabalhos mostraram ser possível a ocorrência de dissolução seletiva na sua ausência. Dessa forma, a corrosão estaria relacionada às fases ferrítica ou austenítica [36–41]. Os experimentos mostram que alguns parâmetros-chave podem ser identificados, como a composição do eletrólito, o potencial aplicado e a microestrutura do material.

Com o objetivo de analisar o efeito de misturas de H_2SO_4 e HCl, Lo *et al.* polarizaram anodicamente amostras de aço inoxidável duplex partindo de potenciais catódicos, obtendo curvas como as apresentadas a seguir (figura 17). Nestas curvas, os autores puderam identificar a presença de dois picos antes que a passivação fosse alcançada. Após manterem as amostras por 3 horas nestes potenciais, identificaram que, no pico de menor potencial, ocorria dissolução preferencial da ferrita. Já no caso do pico de maior potencial, a austenita era a fase mais corroída. Com isso, as densidades de corrente de cada pico foram atribuídas à fase que se corroía preferencialmente neste potencial. Ambas as fases se corroeram abaixo do potencial de pico associado à ferrita, embora ela o tenha sido em maior grau. Acima do potencial de pico associado à austenita, ambas as fases se encontravam passivadas. A faixa de potencial entre os dois picos correspondia, portanto, àquela em que a instauração de uma corrosão seletiva era possível.

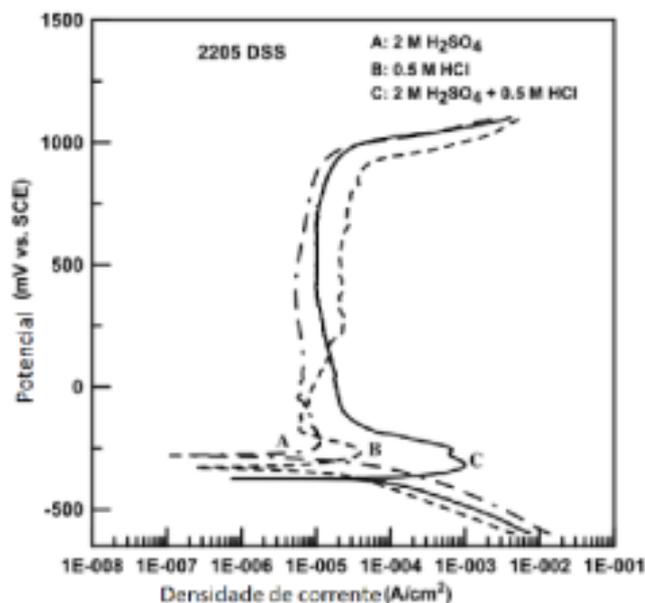


Figura 17: Curvas de polarização de aço inoxidável duplex 2205 em misturas de soluções de H_2SO_4 e HCl . Na curva C, é possível observar a presença de dois picos, os quais foram atribuídos à corrosão seletiva das fases ferrítica e austenítica. Adaptado de [37]

Partindo-se disto, diversas dosagens entre os ácidos utilizados foram preparadas com o objetivo de se verificar o comportamento do material e variação das densidades de corrente de pico. Os resultados revelaram que, dependendo da proporção entre HCl e H_2SO_4 , as correntes associadas aos picos observados variavam de forma diferente para as duas fases, como se pode observar no resumo gráfico dos resultados (figura 18).

De fato, o trabalho mostrou que a densidade de corrente de pico associada à austenita ($I_{\gamma max}$) aumenta com maior intensidade com o aumento da concentração de HCl , enquanto que a da ferrita ($I_{\alpha max}$) o fazia para aumentos na concentração de H_2SO_4 . Os autores sugeriram, então, que a susceptibilidade das fases à dissolução preferencial durante transições ativo-passivas tem forte influência do eletrólito [37]. Os autores, no entanto, não foram capazes de propor uma explicação para este comportamento e lançaram como hipótese a diferença de comportamento de adsorção dos ânions em mais concentrados.

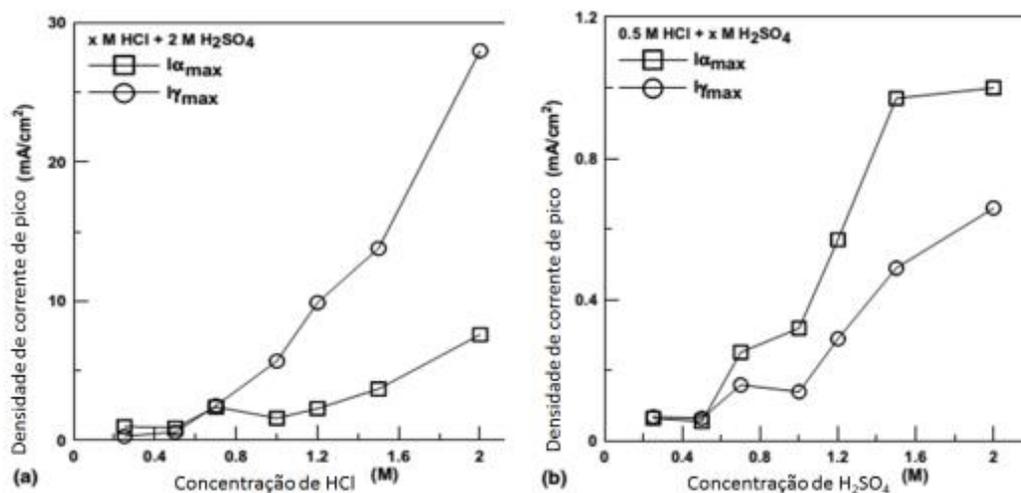


Figura 18: Variação da densidade de corrente associada aos potenciais de pico em função da concentração de a) HCl para proporção fixa de 2 M de H₂SO₄ e b) H₂SO₄ para proporção fixa de HCl. Adaptado de [37]

A distinção entre regiões com corrosão preferencial durante a transição ativa-passiva também foi observada por outros autores, como Femenia *et al.* Utilizando microscopia de varredura por tunelamento no estudo de aço 2205 em mistura de H₂SO₄ 4 M + HCl 1 M, os autores encontraram indícios de corrosão preferencial da ferrita para potenciais pouco acima do potencial de circuito aberto ($E_{ocp} + 50$ mV) e início da corrosão da austenita em potenciais mais nobres ($E_{ocp} + 150$ mV). Não se observou, no entanto, uma reversão no processo de dissolução preferencial, sendo a ferrita sempre mais corroída do que a austenita. Estes resultados podem ser parcialmente explicados pelas observações Lo *et al.* de que misturas com alta proporção de H₂SO₄ afetam de forma mais marcante a ferrita. Outra observação interessante foi a de uma corrosão mais intensa nas regiões próximas aos contornos de grão ferríticos, podendo ser atribuída, pelos autores, a efeitos galvânicos ou a um empobrecimento de elementos de liga [39]. Esta última hipótese, no entanto, pode ser menos provável pelo fato de que a difusão de elementos de liga na ferrita é bastante alto.

Tsai *et al.* deram continuidade ao trabalho desenvolvido por Lo *et al.* e investigaram a existência de efeitos galvânicos entre austenita e ferrita em soluções de H₂SO₄ 2 M + HCl 0,5 M e HNO₃ 1,5 M. Para tanto, aplicaram diferentes potenciais por períodos de 10 horas com o objetivo de promover, em um caso, dissolução preferencial da ferrita e, no outro, da austenita. Em seguida, isolaram cada uma das espécies utilizando resina epóxi. Um esquema representativo da metodologia é apresentado a

seguir (figura 19). Esta montagem permitiu a realização de curvas potencioestáticas isoladas para cada fase. Os resultados mostraram que, na solução de H_2SO_4 2 M + HCl 0,5 M, a austenita apresentou um potencial de circuito aberto superior ao da ferrita, sendo o contrário observado para a solução de HNO_3 1,5 M. Também foi observado que o potencial de passivação da ferrita era inferior ao da austenita na mistura de ácidos. Além disso, por meio do uso de amperímetro de resistência nula, constatou-se fluxo de corrente de magnitude considerável (na ordem de mA) da ferrita em direção à austenita na solução de H_2SO_4 2 M + HCl 0,5 M, corroborando com a hipótese apresentada por Femenia *et al.* Finalmente, uma inversão de polaridade foi detectada na solução de HNO_3 1,5 M, com a austenita se comportando anodicamente em relação à ferrita, embora neste caso, devido aos baixos valores de corrente registrados (na ordem de μA), ambas as fases estivessem passivadas [38].

Yang *et al.* obtiveram resultados semelhantes aos de Tsai *et al.* no tocante ao comportamento catódico da austenita em relação à ferrita em soluções ácidas contendo cloretos. Ademais, notaram que, solução de HCl 10% em peso, a ferrita se corroía a uma taxa de corrosão superior à austenita no potencial de circuito aberto [40].

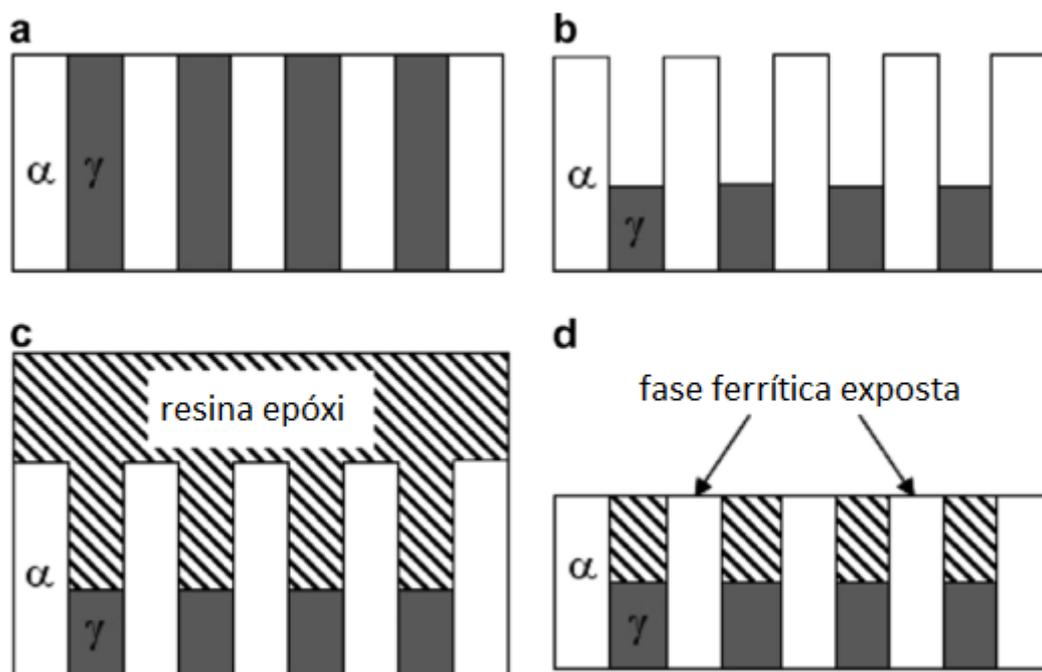


Figura 19: Representação esquemática da metodologia empregada para isolar as fases constituintes de um aço inoxidável 2205. a) Aspecto inicial da amostra antes da aplicação de potencial. b) Após a aplicação de potencial que favoreça corrosão seletiva

da austenita, esta se encontra rebaixada em relação à ferrita. c) A superfície preparada é recoberta com resina epóxi, que preenche as lacunas deixadas pela austenita corroída. d) Com a retirada do excesso de resina, a superfície exposta corresponde exclusivamente à fase ferrítica, permitindo sua avaliação isolada. Procedimento semelhante foi adotado para a obtenção de amostras contendo apenas fase austenítica. Adaptado de [38]

De forma semelhante, Garcia também demonstrou, através de experimentos de perda de massa em aço inoxidável super duplex UNS S32750, que a ferrita se corrói mais do que a austenita em soluções ácidas com diferentes valores de pH e de concentração de cloretos. Mais ainda, constatou que um aumento da perda de massa ocorria em amostras tratadas isotermicamente a temperaturas mais altas [36]. A explicação para este fenômeno reside no fato de que o aumento da temperatura de tratamento térmico leva a um aumento da fração de ferrita presente no material e, também, à diluição dos seus elementos de liga (redução no teor de Cr e Mo, principalmente). Havendo uma maior área de ferrita com menores teores de liga, conclui-se que, naturalmente, a perda de massa deve incrementar.

Diante destes distintos comportamentos das fases constituintes dos aços duplex, é válido questionar a sua origem. A observação de uma taxa maior de corrosão da ferrita em soluções ácidas contendo cloreto quando em potencial de circuito aberto pode ser fruto do efeito galvânico da austenita, mas também das diferenças de interação destas fases com o eletrólito. Esta última consideração é importante, porque há uma clara diferença de composição entre as fases. No que diz respeito à ocorrência de corrosão preferencial de uma fase em relação à outra na faixa de transição ativo-passiva, os resultados sugerem que o filme passivo pode se formar em diferentes potenciais nas duas. Também há indícios de que a sua estrutura e composição não sejam iguais [42,43], embora não haja indícios de o serem em larga escala. De fato, dependendo das condições de formação, não foram encontrados indícios confiáveis de diferença de composição química dos filmes sobre ferrita e austenita [44]. Não é possível, porém, atestar uma resposta definitiva. Como já comentado, a passivação é dependente do meio em que se forma e, portanto, uma investigação mais detalhada deveria considerar os filmes passivos formados sob as condições observadas.

2.6 Reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR)

2.6.1 Introdução

A apresentação de fases potencialmente perigosas à aplicação de aços inoxidáveis duplex mostra que, a despeito dos contínuos desenvolvimentos em busca de propriedades cada vez melhores, a complexidade das ligas modernas também permite que haja uma rápida perda das características desejadas quando o material é submetido a um procedimento inadequado. Em campo, uma soldagem realizada com aporte de calor errado ou um tratamento térmico pós-soldagem mal controlado podem causar a precipitação de fases indesejadas e determinar o colapso de uma estrutura. Por isso, é muito grande o interesse no desenvolvimento de técnicas que permitam a detecção destas fases deletérias. Mais do que isso, é preciso que estas técnicas sejam de fácil execução e interpretação, rápidas e baratas. Certamente, a união de todas estas características raramente é atingida, mas elas servem de guia para o refino das técnicas já existentes e também para desenvolvimento de outras novas. Uma destas é a reativação eletroquímica potenciocinética em duplo-loop (DL-EPR), uma técnica eletroquímica que, para detectar a presença destas fases, ativa as regiões de má formação da camada passiva existentes nos contornos entre fase deletéria e matriz.

2.6.2 Princípios

A técnica de reativação eletroquímica potenciocinética foi primeiramente desenvolvida para avaliar o grau de sensitização de juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos, tendo ganhado atenção por ser não-destrutiva, rápida e de fácil interpretação. Para interpretar os resultados, é preciso, primeiro, aprofundar o entendimento de materiais que se passivam. Retoma-se, por enquanto, a análise da curva de polarização destes materiais (figura 20).

O formato da curva apresentado é fruto de polarizações anódicas, sendo o eletrodo retirado do seu potencial de corrosão e submetido a sobretensões positivas. Pode-se questionar, entretanto, se o mesmo comportamento seria observado caso o material fosse polarizado catodicamente após ser imposto a um potencial arbitrário superior a E_{corr} .

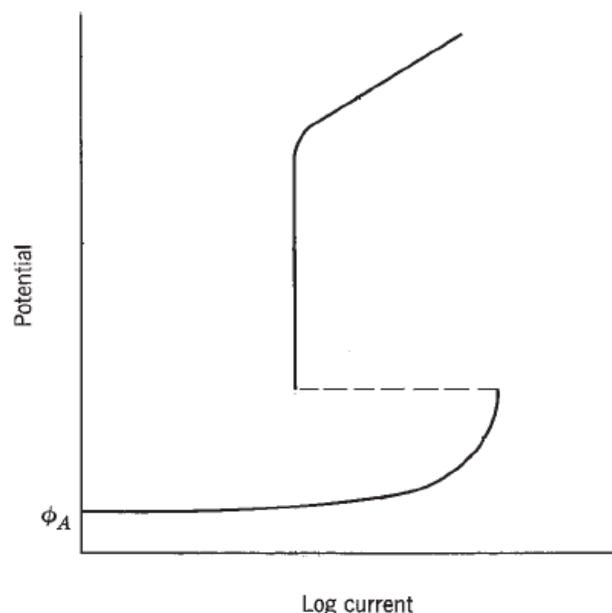


Figura 20: Curva de polarização anódica de um material capaz de se passivar [7]

Quando se despolariza um material que se encontra na região passiva em um meio no qual ele não se passiva espontaneamente (pela imposição gradual de potenciais inferiores), ele será retirado das condições eletroquímicas que propiciam a estabilidade do filme passivo. Observa-se a formação de um novo pico de corrente neste caminho inverso ao de polarização anódica e o valor de máximo dependerá da capacidade do filme em se manter íntegro. Caso não haja falhas localizadas, sua degradação ocorrerá lentamente e se observará um máximo de magnitude bem inferior à daquele máximo observado na polarização anódica, pois, mesmo em processo de degradação, a camada passiva ainda exerce efeito protetor. Por outro lado, caso o filme passivo apresente regiões instáveis, sua desestabilização será facilitada e, durante a redução de potencial, um pico semelhante ao da situação anterior será observado, mas com um valor máximo superior, dado o menor poder protetor de uma camada menos protetora. A diferença entre o valor de corrente destes picos será tão maior quanto mais fragilizado estiver o filme protetor. À etapa de imposição de potenciais anódicos ao material, denomina-se de varredura anódica e, à etapa inversa, de varredura de reativação [3].

Foi se baseando nestes fenômenos que foi desenvolvida a técnica de reativação eletroquímica potenciocinética, primeiramente apresentada por Číhal. O interesse na técnica foi fortalecido pela constatação de que a fragilização do filme passivo de materiais como aços inoxidáveis austeníticos e ligas de Ni seria resultado da presença

de fases deletérias, como as apresentadas na seção anterior [45]. Da técnica original, desenvolveram-se três vertentes, apresentadas a seguir:

- Reativação eletroquímica potenciocinética em loop simples (SL-EPR): Este ensaio é normalizado através da ASTM G 108 para aços inoxidáveis austeníticos 304 e 304L, consistindo na imposição de um potencial de +200 mV_{ECS} por 2 minutos ao material para garantir sua passivação. Em seguida, é imposta uma varredura catódica de reativação (6 V/hora) até o seu potencial de corrosão. A análise pode ser feita tanto pela comparação entre a corrente de pico de reativação (i_r) em diferentes condições ou pela carga de reativação (Q_r). A curva esquemática do ensaio é apresentada a seguir (figura 21) [46].

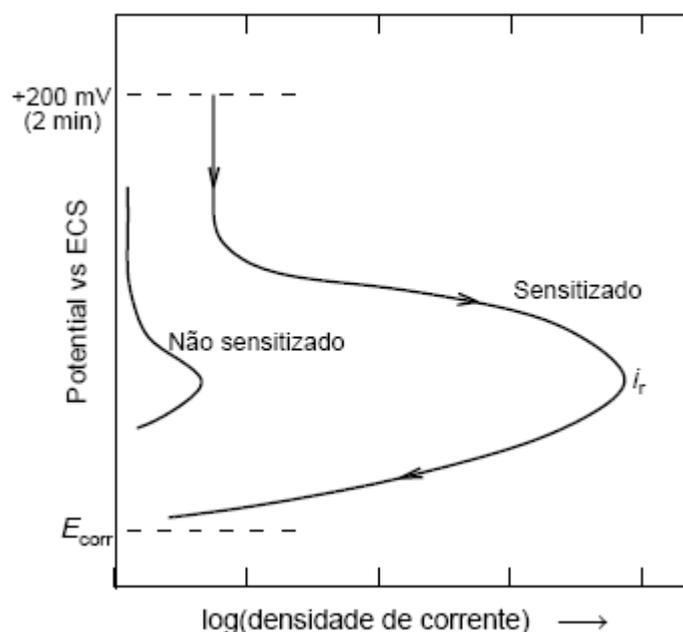


Figura 21: Curva esquemática do ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética em loop simples [46]

- Reativação eletroquímica potenciocinética em loop duplo (DL-EPR): Este ensaio, normalizado pela ISO 12732:2006(E), consiste na imposição de uma varredura anódica, a partir do potencial de corrosão, até um potencial em que o material esteja passivado, seguindo-se com um retorno ao potencial inicial por meio de uma varredura de reativação. A taxa de variação de potencial se encontra, normalmente, na faixa entre 2000 e 15000 mV/hora. A análise dos resultados pode ser feita através da análise da relação entre corrente de pico de reativação e anódica (i_r/i_a) ou pela relação entre as respectivas cargas envolvidas (Q_r/Q_a) e valores acima de 0,01 são

indicativos da presença de fases deletérias. A curva esquemática do ensaio é apresentada a seguir (figura 22) [3].

- Reativação eletroquímica potenciocinética simplificada: O procedimento é o mesmo adotado para SL-EPR, com a diferença de que há a manutenção do eletrodo no potencial de pico anódico por 2 minutos para realização de polimento eletrolítico. Como no caso do SL-EPR, a análise dos resultados pode se dar tanto pelo valor da corrente de reativação (i_r) quanto da carga (Q_r) [46]

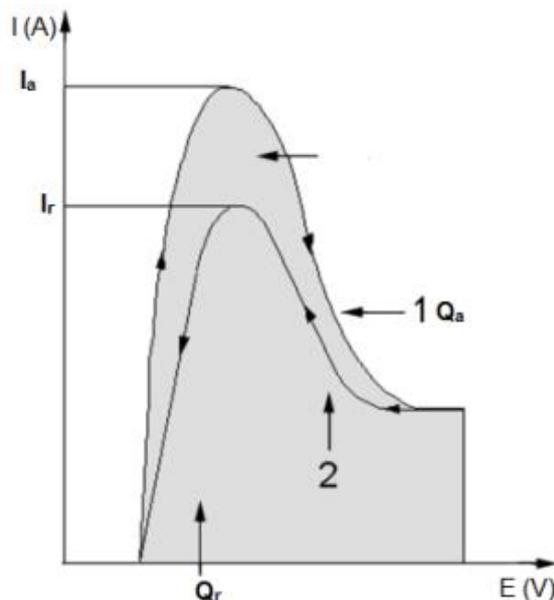


Figura 22: Representação esquemática do ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop. Adaptado de [3]

Em termos práticos, a técnica de DL-EPR permite uma preparação de superfície mais rápida e, conseqüentemente, é preferida para realização de ensaios em campo [47]. Além disso, seus resultados são apresentados na forma de razão de corrente ou de carga, dispensando a necessidade de se medir a área das amostras ensaiadas.

2.6.3 Comentários sobre a extensão da técnica

Quando dirigida a aços inoxidáveis austeníticos, a técnica tem mostrado grande sucesso na detecção de fases deletérias (carboneto de cromo), mesmo em pequena quantidade. Por sua vez, isto pode estar associado à presença somente de uma fase, a austenita, e de microconstituintes específicos, os carbonetos de cromo. Com isto, as interfaces γ - $M_{23}C_6$ seriam às únicas regiões susceptíveis ao processo de dissolução preferencial.

Na tentativa de estender o alcance do DL-EPR a aços inoxidáveis duplex 2205, os trabalhos experimentais focaram principalmente na seleção apropriada de eletrólito, taxa de varredura de potencial e temperatura no estabelecimento de condições consideradas ideais para classificar o material quanto à presença de fases deletérias [48,49]. Além disso, o fato de aços duplex apresentarem uma miríade de fases consideradas indesejáveis fez com que certos trabalhos estivessem focados em algumas delas. Como consequência, metodologias distintas são utilizadas para analisar precipitações na faixa entre 600 e 1000 °C [48–52] e a temperaturas mais baixas [22,23,53]. Os parâmetros de algumas destas metodologias são apresentados na tabela a seguir (tabela 1).

Tabela 1: Parâmetros utilizados em ensaio de DL-EPR para aços inoxidáveis duplex 2205

<i>Eletrólito</i>	<i>Taxa de varredura (mV/s)</i>	<i>Temperatura do eletrólito (°C)</i>	<i>Temperatura de tratamento térmico (°C)</i>	<i>Fonte</i>
<i>33% H₂SO₄ + 0,3% HCl</i>	2,5	20	600 – 1000	[48]
<i>2 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN</i>	1 - 1,67	30 - 40	600 – 1000	[50–52,54,55]
<i>2 M H₂SO₄ + 1 M HCl</i>	1 - 1,67	30	600 - 1000	[49,56]
<i>0,5 M H₂SO₄ + 0,01 KSCN</i>	0,83	25	350 - 500	[23]
<i>2 M HCl + 0,01 M KSCN</i>	1	Não informado	350 - 500	[22]
<i>0,05 M H₂SO₄ + 0,001 M tioacetamida</i>	1,67	60	350 - 500	[53]

Está bem claro que um consenso ainda não foi atingido. De fato, até o presente momento, não há qualquer recomendação da norma ISO 12732:2006(E) quanto às condições operacionais do ensaio para aços inoxidáveis duplex 2205, embora haja a recomendação de que soluções de HCl possam ser utilizadas para aços inoxidáveis super duplex [3].

Embora todos os estudos mostrem que, com o aumento do tempo de exposição às temperaturas de tratamento térmico nas faixas de precipitação, na prática, é difícil que um material em serviço seja exposto a 850 °C por três horas, por exemplo. O interesse maior está, portanto, na sensibilidade da técnica a pequenas precipitações, condições que podem ser alcançadas devido a erros de procedimento. Moura *et al.* relataram a incapacidade de detectar a presença de fase sigma em teores de 4,7% em peso [51], enquanto que outros resultados apontaram uma relação entre correntes de 2% para um mesmo teor, apenas uma unidade acima do valor considerável aceitável [52]. Há, também, relatos de microestruturas em que houve formação de fase sigma, porém, após ensaiadas, as amostras mostraram uma relação i_r/i_a foi inferior a 0,01, indicativo da ausência de fases deletérias [55]. Um caso extremo foi o trabalho de Cristini *et al.*, em que mesmo teores de 20% em peso de fase sigma não levaram a relações de corrente superiores a 0,01 quando os tratamentos térmicos foram realizados a 950 °C [54]. Por fim, a variação da temperatura de ensaio de 20 a 35 °C foi o suficiente para distorcer os resultados apresentados por Amadou *et al.* [48].

Há de se observar que todos estes trabalhos partem do *conhecimento prévio* da existência de fases deletérias. Fica claro que, em alguns casos, não se levantaria suspeita alguma da ocorrência de fase sigma, embora esta pudesse estar presente, inclusive, em grandes quantidades. Em outros, a variação da temperatura poderia dificultar bastante a análise dos resultados. Se há a proposição de que a técnica de DL-EPR tem um grande poder de implementação em campo, não está claro em que campo seria este. Como garantir que a temperatura de uma fábrica estará operando *exatamente* nas condições estabelecidas? Como, de posse da variabilidade de dados, confiar no dado de que uma relação de cargas de 1,5%, por exemplo, corresponde ou não à presença de fases deletérias? Finalmente, todos estes trabalhos partem de condições de tratamentos isotérmicos, enquanto que os materiais em campo, normalmente, ainda apresentam resquícios do seu tratamento termomecânico. Estas diferenças não foram levadas em consideração e não se tem dados dos efeitos da deformação plástica na resposta dos

materiais ao ensaio, condições estas que já se mostraram relevantes para o caso de aços inoxidáveis austeníticos [57].

Em contraste a estes estudos em que a identificação de fases deletérias a partir dos resultados de DL-EPR se mostrou duvidosa, há aqueles em que se obtiveram relações i_r/i_a acima de 0,01 em aços duplex cuja microestrutura apresentava apenas ferrita e austenita. Este é o caso de Assis *et al.*, que trabalhou com aços super duplex solubilizados. Após investigação microestrutural do material ensaiado, constatou-se corrosão preferencial da fase ferrítica, mas ausência de fase sigma ou chi. Houve suspeita quanto à presença de Cr_2N na fase ferrítica, embora não tenha havido confirmação [4]. Em trabalho posterior, Assis *et al.* compararam o comportamento de três tipos de aços duplex e também relataram diferenças de relações de corrente e carga para um mesmo material submetido a diferentes tratamentos térmicos. Estas diferenças foram notáveis mesmo na ausência de fases deletérias. Além disso, também foi observada diferença entre a resposta de amostras soldadas e solubilizadas de um mesmo material [58].

Como pode ser possível, então, estabelecer um parâmetro absoluto para a presença de fases deletérias ($i_r/i_a > 0,01$) se o próprio material apresenta diferentes respostas em condição solubilizada? Considerando que um material solubilizado a duas temperaturas diferentes apresente diferentes respostas ao ensaio, qual seria a melhor escolha como padrão? Ainda, como garantir que o material em serviço, sujeito a deformações plásticas e que não apresentou o mesmo tipo de tratamento em laboratório, apresentará o mesmo tipo de resposta? A postura da literatura parece ser a de se utilizar taxas de varredura relativamente altas para sempre ater-se ao critério de que o material solubilizado não pode ter $i_r/i_a > 0,01$. No entanto, o aumento indiscriminado da taxa de varredura é exatamente o fator que leva aos casos comentados de não detecção de fases deletérias em pequenos teores (justamente, o objetivo da técnica) ou de obtenção de valores tão próximos do limite que podem gerar dúvidas.

Este contrassenso, porém, deriva simplesmente da insistência em se estabelecer um critério absoluto. Para resolvê-lo, a única alternativa é descartar valores arbitrários e realizar estudos sistemáticos com as condições que se deseja trabalhar. Apenas assim, é possível se obter resultados cuja resposta possa ser interpretada de forma confiável, pois a escala de comparação dos valores do ensaio será personalizada. Acima de tudo, esta

abordagem facilita a aplicação da técnica ao exigir simplesmente que as condições de trabalho mostrem coerência na evolução de resultados em função da precipitação de fases indesejadas.

Há de se reconhecer, portanto, as limitações da técnica de DL-EPR: não existe um conjunto ideal de parâmetros capaz de gerar uma resposta que possa ser sempre associada a uma determinada microestrutura de forma inequívoca. Para entender as razões disso, é preciso adotar uma abordagem mais fundamental do que significa este procedimento.

2.6.4 Em busca de um entendimento mais profundo

Em última análise, do que se trata a técnica de DL-EPR? Basicamente, está se pondo a teste a qualidade do filme passivo formado sobre um material. A estrutura e composição deste filme dependem de fatores que incluem a composição química do substrato, a distribuição das fases presentes, o grau de deformação da superfície etc. Esta simples constatação já permite entender por que não há sentido em se tentar unificar os procedimentos de DL-EPR para um material: há tantas combinações de fatores capazes de gerar filmes passivos diferentes que o melhor procedimento é ater-se àquelas de interesse. Por isso, determinar valores arbitrários para a ausência de fases deletérias não pode ser tido como a melhor forma de se proceder. Se, ao contrário, aceita-se a diversidade do conjunto microestrutura/filme passivo, a possibilidade de se usar a técnica com sucesso será superior. Então, dispensando-se as amarras que surgem quando se fixa um objetivo (detectar fases deletérias), a reativação eletroquímica poderia ser uma ferramenta de estudo da passivação? Seria ela capaz de fornecer informações úteis? Aparentemente, sim.

Há relatos na literatura de casos em que se observaram picos de reativação em aços inoxidáveis austeníticos mesmo na ausência de sensibilização. Este foi o caso do trabalho apresentado por Parvathavarthini *et al.*, que estudaram o efeito da presença de inclusões de sulfeto e oxissulfetos no resultado das curvas de EPR de aços austeníticos. Concluiu-se que houve dissolução preferencial das inclusões e contaminação das regiões adjacentes com enxofre, acelerando o processo de dissolução anódica [59]. Os próprios trabalhos desenvolvidos por Assis *et al.* mostraram o potencial da técnica em diferenciar microestruturas distintas na ausência de fases deletérias [4,58]. Resultados recentes do laboratório mostram, também, que um aço inoxidável austenítico com e sem

deformação plástica também são diferenciáveis via DL-EPR, corroborando com os resultados apresentados por Martín *et al* [57].

É possível, afinal, que reconhecer as limitações da técnica de DL-EPR quanto à necessidade de se abandonar uma abordagem generalista por uma direcionada não seja de todo prejudicial? Pelo contrário, a nova abordagem pode enriquecer o escopo da técnica ao permitir o estudo dos fenômenos de dissolução independente da microestrutura presente. Por que não, então, aproveitar-se disso? É nesse sentido que o presente trabalho investigou a influência de transformações microestruturais de aços inoxidáveis duplex na qualidade dos seus filmes passivos por meio da técnica de DL-EPR. De forma complementar a estudos anteriores, este trabalho traz a análise da composição química local das fases ferrítica e austenítica como forma auxiliar no entendimento do resultados obtidos.

3. Materiais e métodos

3.1 Seleção dos materiais utilizados

Os materiais utilizados consistem de três cortes de tubos sem costura de aço inoxidável duplex, identificados como DSS 01, DSS 02 e DSS 03, apresentados na figura a seguir (figura 23).



Figura 23: Materiais utilizados na realização deste trabalho

Nas tabelas 2 e 3, apresentam-se as dimensões dos tubos e os principais elementos de liga presentes em cada um dos materiais, respectivamente.

Tabela 2: Dimensões dos materiais dos quais foram retiradas as amostras para este trabalho

	<i>DSS 01</i>	<i>DSS 02</i>	<i>DSS 03</i>
<i>Diâmetro externo (cm)</i>	19,5	14,1	13,8
<i>Diâmetro interno (cm)</i>	14,8	10,8	10,9

Tabela 3: Composição química dos materiais utilizados em porcentagem em peso

	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>N</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>
<i>DSS 01</i>	22,4072	5,2584	3,1951	0,7758	0,5435	0,1747	0,0166	Bal.
<i>DSS 02</i>	22,4033	5,2834	3,1689	0,7857	0,4864	0,1511	0,0183	Bal.
<i>DSS 03</i>	22,4099	5,2253	3,1389	0,7776	0,4827	0,1769	0,0184	Bal.

Observa-se que os três materiais utilizados apresentam uma composição próxima. De fato, todos estes se encaixam nos limites de composição química estabelecidos para a classificação UNS 32205, largamente representada como 2205 [60]. Há, no entanto, uma diferenciação quanto ao seu processamento termomecânico, a qual foi utilizada para estudar os materiais enquanto recebidos, permitindo analisar o seu comportamento antes que fossem submetidos a tratamentos térmicos que pudessem homogeneizar sua microestrutura e gerar respostas semelhantes aos ensaios apesar da sua diferente trajetória de processamento.

3.2 Seleção de condições de estudo e tratamentos térmicos

Com o objetivo de avaliar a resposta dos materiais a diferentes condições, quatro cenários de estudo foram traçados para comparação. As amostras foram avaliadas nas seguintes condições:

- i. Como recebida. Este cenário permite uma simulação de resultados dos materiais caso o ensaio de DL-EPR fosse realizado em campo.
- ii. Tratamentos isotérmicos a 1050 °C e a 1100 °C por 1 hora, permitindo a obtenção de proporções de fase diferentes. Neste caso, o tratamento a 1100 °C gerou uma maior proporção de ferrita. Com isso, buscou-se avaliar o efeito combinado da mudança na proporção de fases e também da composição química destas na resposta ao ensaio de DL-EPR.
- iii. Tratamento isotérmico a 1050 °C seguido de têmpera em água e posterior reaquecimento a 900 °C por 20 minutos. Neste caso, buscou-se a precipitação de fases deletérias (χ e/ou σ) em pequenas quantidades com o objetivo de comparar o efeito da sua presença com as demais

condições. A escolha do tempo se baseou em curvas cinéticas para evitar que precipitação excessiva ocorresse, possibilitando avaliar a sensibilidade da técnica [61].

Todos os tratamentos térmicos foram realizados em fornos Jung, representado na figura a seguir (figura 24), com atmosfera ambiente seguidos de têmpera em água.



Figura 24: Forno utilizado na realização dos tratamentos térmicos

3.3 Quantificação de fases

As amostras sujeitas a quantificação foram, inicialmente, lixadas (partindo-se de 120 granas a 1500 granas), polidas com pasta de diamante (3 μm e 1 μm) e atacadas quimicamente. Os ataques químicos utilizados e considerações sobre os mesmos constam na tabela a seguir (tabela 4).

Tabela 4: Ataques químicos utilizados para quantificação de fases

Ataque	Modo de ação	Parâmetros	Observações
<i>Behara</i>	Imersão	-	Permite bom contraste entre ferrita e austenita
<i>KOH 30% (v/v)</i>	Eletrolítico	4 – 5 V por 15 segundos	Ótimo contraste entre austenita e ferrita. Também revela fases deletérias

<i>HNO₃ 40% (v/v)</i>	Eletrolítico	1 V por 2 minutos seguido de 0,7 V por 7 minutos	Ótimo contraste entre ferrita e austenita, delimitando contornos de grão
----------------------------------	--------------	--	---

Após o ataque químico, as amostras foram analisadas em microscópio Zeiss acoplado com capturador de imagens. Pelo menos 20 campos com aumento de 200x foram obtidos por meio do software AxioVision Rel. 4.7 para cada quantificação e o tratamento das imagens foi realizado por meio dos softwares Image-Pro Plus e Adobe Photoshop 7.0.

3.4 Determinação da composição química das fases

Para a determinação dos teores de Cr, Mo e Ni das fases ferrita e austenita, realizaram-se medidas locais por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para tanto, as amostras foram lixadas (de 120 a 1500 granas) e polidas com pasta de diamante (3 μm , 1 μm e 0,25 μm), mas não atacadas. Com isso, buscou-se evitar a contribuição da camada superficial oxidada, que poderia estar enriquecida em elementos de liga, mascarando os resultados. A obtenção de imagens foi feita em microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA 25 utilizando-se elétrons retroespalhados, o que permite a obtenção de contraste entre as fases ferrítica e austenítica devido a diferenças de composição química entre as mesmas. Um exemplo de imagem obtida para análise química é apresentado a seguir (figura 25). Como se observa na imagem, mesmo sem o ataque químico, foi possível identificar regiões ferríticas e austeníticas. Tomou-se cuidado para evitar regiões próximas de contornos de grão ferrita/austenita e também muito pequenas (ilhas de ferrita ou austenita), pois seria possível que houvesse contribuição de mais de uma fase na aquisição do sinal. A realização das medidas de EDS foi realizada por meio de equipamento de EDS Oxford INCA X-Act acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, sendo o processamento dos sinais realizado por meio de software INCA. A aceleração utilizada foi de 20 kV e apenas os picos de intensidade K_{α} foram selecionados para quantificação dos valores.

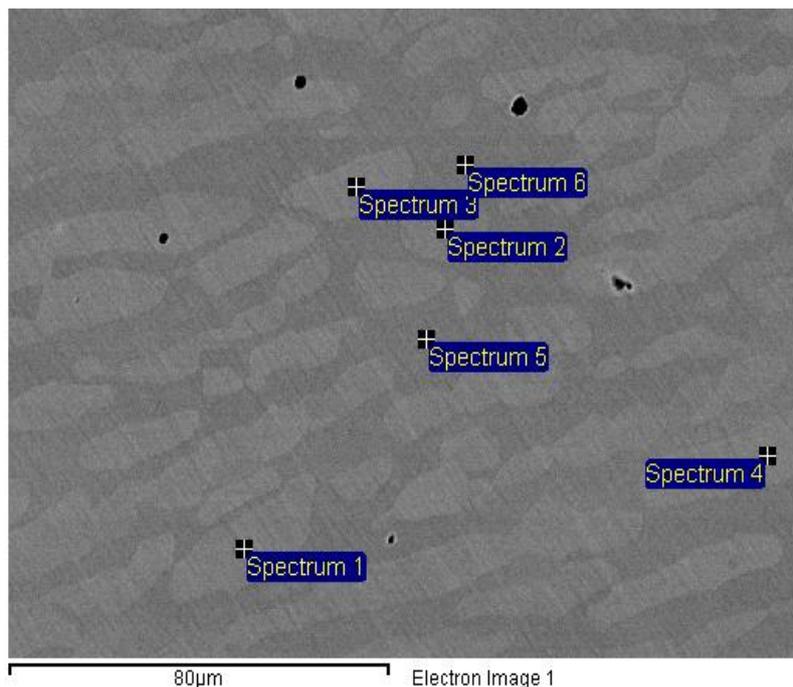


Figura 25: Micrografia eletrônica de varredura de amostra preparada para análise de composição química das fases obtida por meio de elétrons retroespalhados. Os grãos ferríticos apresentam coloração mais escura, em contraste com os grãos mais claros de austenita.

Devido à incapacidade do equipamento em quantificar os teores de N, dois cenários foram considerados. No primeiro, fixou-se a concentração em peso de 0,05% de N para a ferrita, sendo o restante particionado para a austenita. Outro cenário envolveu o uso do simulador termodinâmico Thermo-Calc for Windows 5. Neste caso, inseriram-se as composições dos principais elementos de liga (Cr, Ni, Mo, Mn, Si, C e N) e se simulou a composição das fases ferrita e austenita com as mesmas proporções de fase que se obteve através dos tratamentos térmicos. Os resultados foram as concentrações teóricas de cada elemento nas fases. No trabalho, foram apresentados os desvios entre as medidas reais e os valores teóricos. A base de dados utilizada foi TCFE6. Como o programa trabalha com condições de equilíbrio termodinâmico, não foram simulados valores para as amostras como recebidas, cujo processamento termomecânico não gera estruturas de equilíbrio.

O tratamento estatístico dos dados foi feito por meio de software Minitab 16.1.1. As análises envolveram análise de variância (ANOVA) com intervalo de confiança de 95% para verificar se as médias diferiam entre si e teste de Tukey com taxa de erro de 5 para verificar quais médias seriam diferentes.

3.5 Ensaio de DL-EPR

As amostras utilizadas para o ensaio de DL-EPR foram soldadas a fios de cobre por meio de máquina de soldagem por resistência. Em seguida, as amostras foram embutidas em resina epóxi, tomando-se cuidado para evitar que qualquer região que não a superfície da amostra estivesse exposta.

Para o ensaio, as amostras foram lixadas até 600 granas e tiveram as bordas revestidas com esmalte para evitar a ocorrência de corrosão por frestas. O equipamento utilizado para o ensaio foi um potenciostato Autolab PGSTAT302N associado ao software General Purpose Electrochemical Systems (GPES) 4.9. Foi usado HCl 3 M como solução de ensaio. A célula eletroquímica consistia num arranjo de três eletrodos, sendo estes o eletrodo de trabalho (o material a ser ensaiado), o eletrodo de referência (foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado) e o contra-eletrodo (eletrodo de platina). Após a montagem da célula, um intervalo de 10 minutos foi medido para todas as amostras para garantir uma maior estabilidade do sistema. O ensaio consistiu na realização de uma varredura anódica partindo do potencial de circuito aberto (medido após os 10 minutos) em direção a um potencial de +700 mV em relação este. Em seguida, as amostras foram polarizadas em direção ao potencial de circuito aberto novamente. A taxa de varredura nas duas direções foi de 0,56 mV/s. Três varreduras foram realizadas para cada amostra. As dimensões das amostras variaram entre 1,6 e 1,8 cm². Como os resultados obtidos são razões (i_r/i_a ou Q_r/Q_a), as áreas dos eletrodos não influenciaram os valores finais.

A análise dos resultados foi feita por meio dos softwares Origin 8.5 e Excel 2007, permitindo a determinação dos picos anódicos e de reativação (valores máximos de corrente durante a polarização anódica e catódica, respectivamente) e também das áreas associadas a estes. Devido à menor variabilidade de medidas das relações entre áreas, pelo fato de considerarem todo o processo de dissolução associado a cada varredura e algumas varreduras apresentarem mais de um pico (anódico ou catódico), estas foram escolhidas para comparação de valores. O tratamento final apresentou os resultados na forma da razão entre os parâmetros de reativação (área associada) e anódicos (idem). Além disso, as amostras ensaiadas foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura para observações morfológicas e determinação de regiões mais corroídas, sendo a análise auxiliada por medidas de EDS.

4. Resultados e discussão

4.1 Identificação e quantificação de fases

As proporções de cada fase nas amostras como recebidas são apresentadas na tabela 5 e suas micrografias nas imagens a seguir (figuras 26-28).

Tabela 5: *Quantificação de fases nas amostras como recebidas*

	<i>DSS 01</i>	<i>DSS 02</i>	<i>DSS 03</i>
<i>Fe-δ</i>	$56,72 \pm 2,31$	$52,85 \pm 4,88$	$45,96 \pm 1,41$
<i>Fe-γ</i>	$43,28 \pm 2,31$	$47,15 \pm 4,88$	$54,04 \pm 1,41$

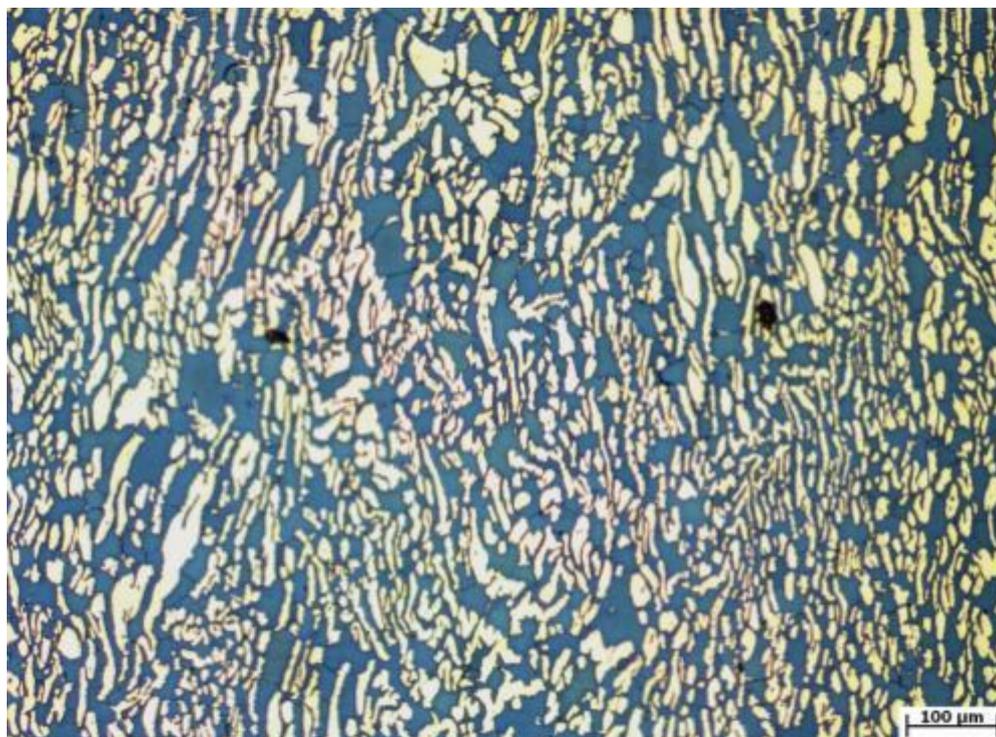


Figura 26: *Micrografia óptica da amostra DSS 03 na condição como recebida. A região azulada corresponde à fase ferrítica e a clara, à fase austenítica. Ataque: Behara*

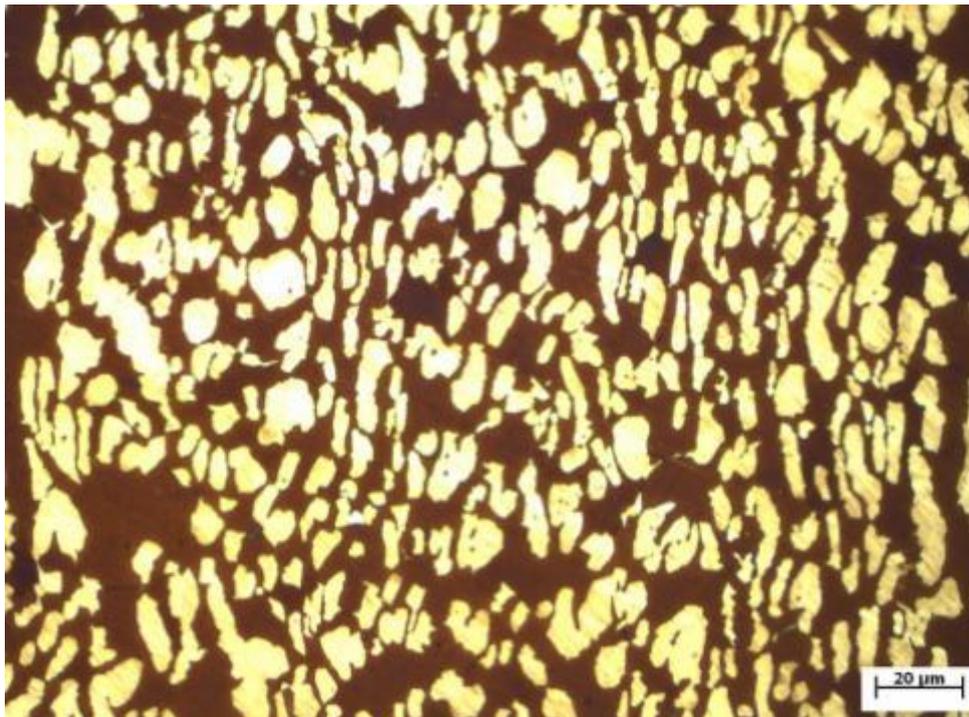


Figura 27: Micrografia óptica da amostra DSS 01 na condição como recebida. A região mais escura corresponde à fase ferrítica e a clara, à fase austenítica. Ataque: Behara.

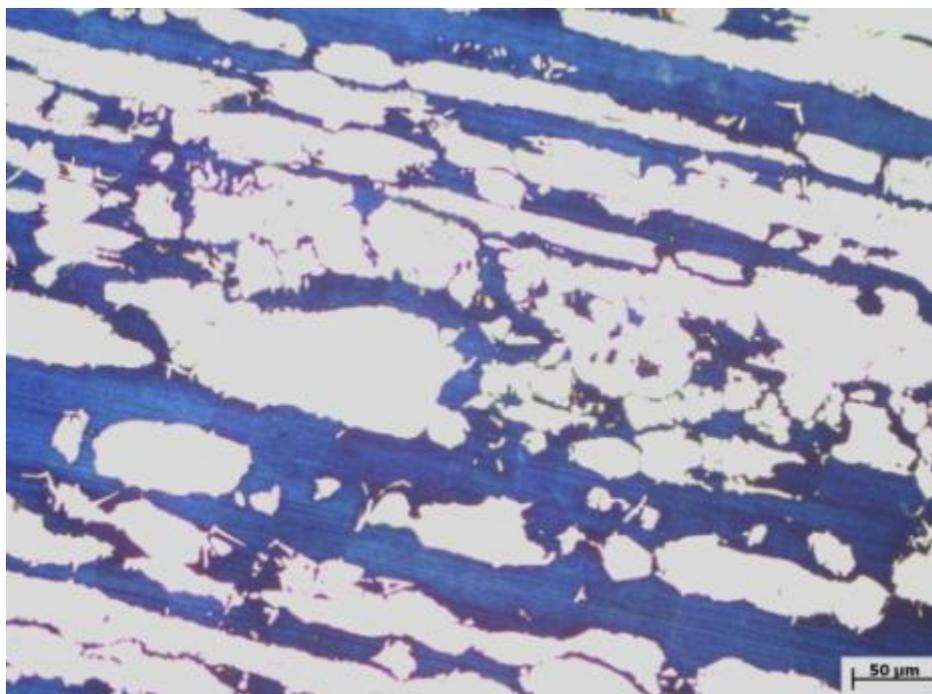


Figura 28: Micrografia óptica da amostra DSS 02 na condição como recebida. A região azulada corresponde à fase ferrítica e a clara, à fase austenítica. Ataque: Behara

Apesar das quantificações terem sido realizadas considerando apenas as fases ferrítica e austenítica, foram encontrados precipitados no interior dos grãos ferríticos de todas as amostras. Sua localização, distribuição e morfologia levaram à sua identificação como nitretos de cromo [25]. Devido ao seu pequeno tamanho, não puderam ser quantificados, embora tenha se constatado uma presença maior na amostra DSS 01. Micrografias evidenciando estas observações são apresentadas nas figuras 29-31.

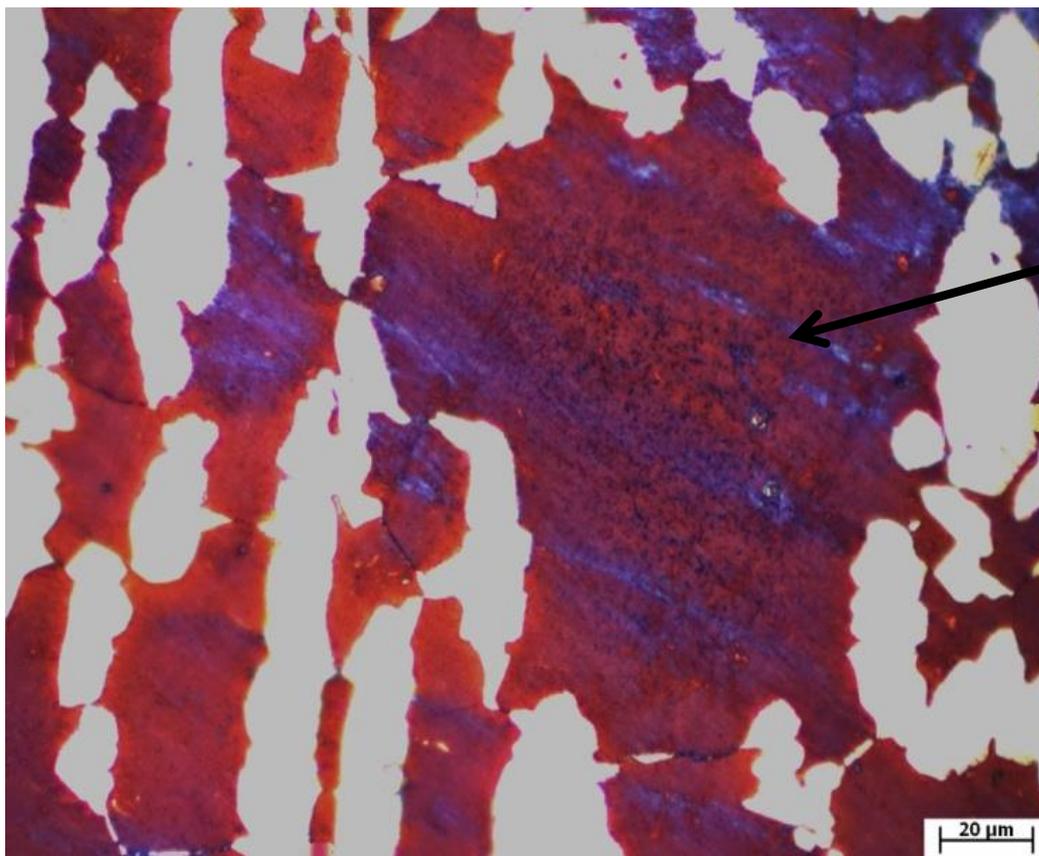


Figura 29: Micrografia óptica da amostra DSS 01 como recebida evidenciando a presença de precipitados intragranulares nos grãos ferríticos (indicados por seta). Ataque: Behara

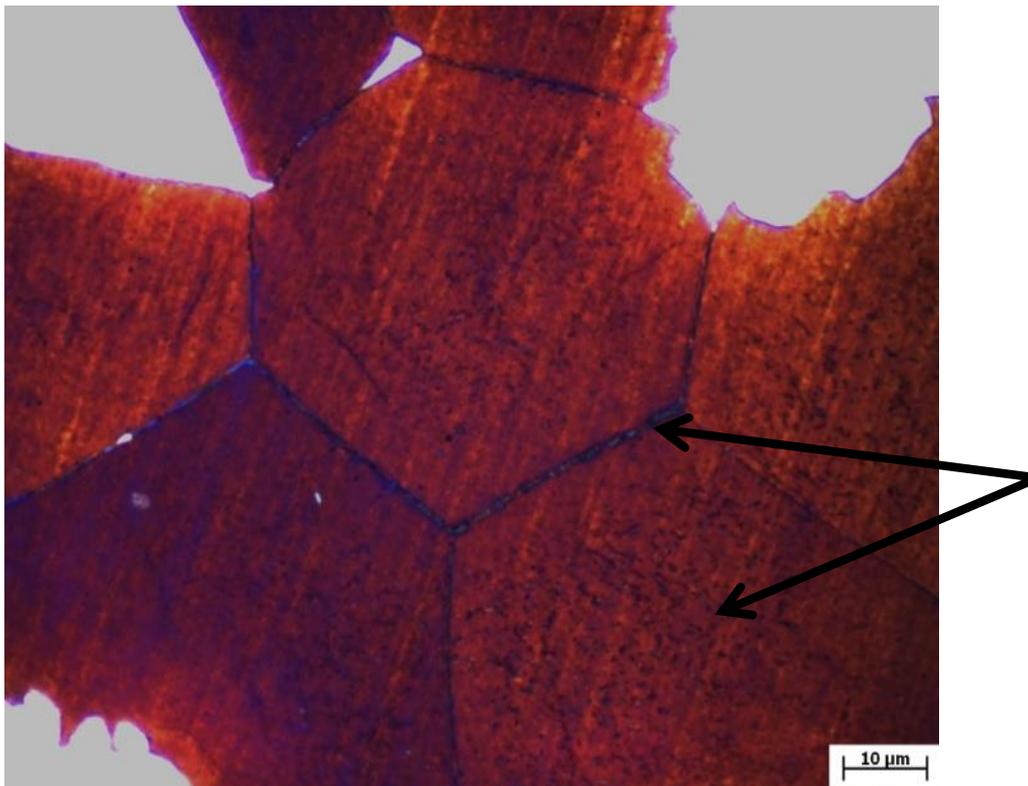


Figura 30: Micrografia óptica da amostra DSS 02 como recebida evidenciando a presença de precipitados intragranulares nos grãos ferríticos (indicados por setas). Ataque: Behara

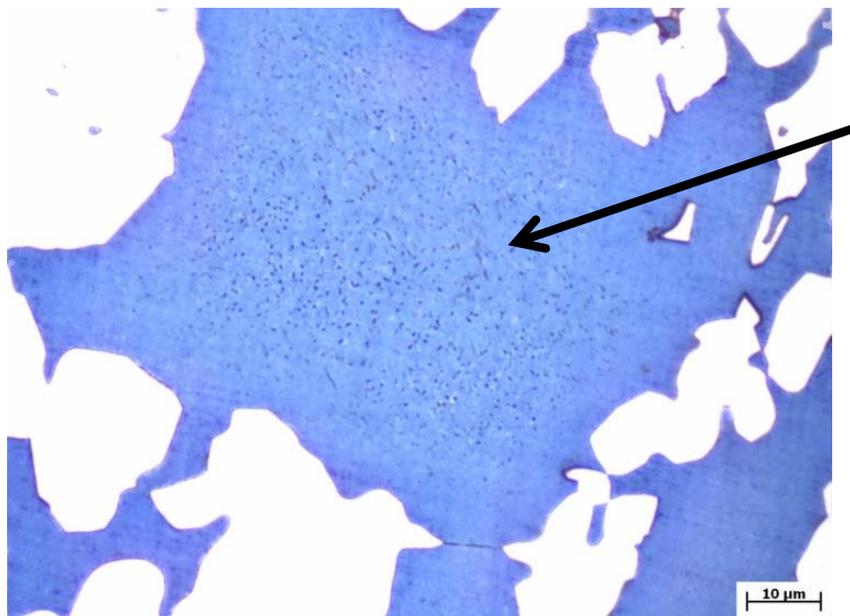


Figura 31: Micrografia óptica da amostra DSS 03 como recebida evidenciando a presença de precipitados intragranulares nos grãos ferríticos (indicados por seta). Ataque: Behara

Um aspecto que contribuiu para a identificação dos precipitados como nitretos foi o fato de que precipitarem, em sua maioria, no interior de grãos ferríticos de maior tamanho comparados aos vizinhos. Isto faz sentido quando considerado que estes nitretos precipitaram devido à supersaturação de N na ferrita a altas temperaturas e, após resfriamento brusco, não houve tempo suficiente para que se difundissem para os grãos de austenita. Espera-se, portanto, que estas precipitações sejam mais frequentes em grãos maiores, no quais o caminho a ser percorrido pelos átomos de N é maior.

Passando-se para as amostras tratadas a 1050 °C por uma hora, percebeu-se que, graças ao efeito homogeneizador do tratamento térmico, não apenas os resquícios microestruturais de tratamento termomecânico foram retirados (figuras 32-34), como também as proporções de fase convergiram a valores bastante próximos (tabela 6). Ao contrário do que ocorreu para as amostras como recebidas, não foi detectada a presença de nitretos de cromo no interior dos grãos ferríticos após a inspeção metalográfica das amostras.

Tabela 6: Proporções de fases das amostras após tratamento térmico a 1050 °C/1 hora

	<i>DSS 01</i>	<i>DSS 02</i>	<i>DSS 03</i>
<i>Fe-δ</i>	56,48 ± 1,68	58,71 ± 0,84	56,38 ± 1,68
<i>Fe-γ</i>	43,52 ± 1,68	41,29 ± 0,84	43,62 ± 1,68



Figura 32: Micrografia óptica da amostra DSS 01 solubilizada a 1050 °C por 1 hora. Ataque: KOH 30% (Ferrita: Fase mais escura)

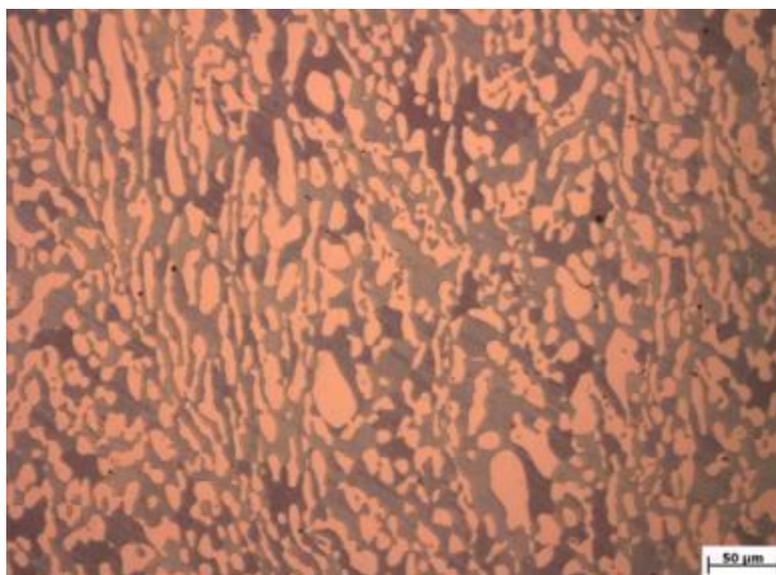


Figura 33: Micrografia óptica da amostra DSS 02 solubilizada a 1050 °C por 1 hora. Ataque: KOH 30% (Ferrita: Fase mais escura)

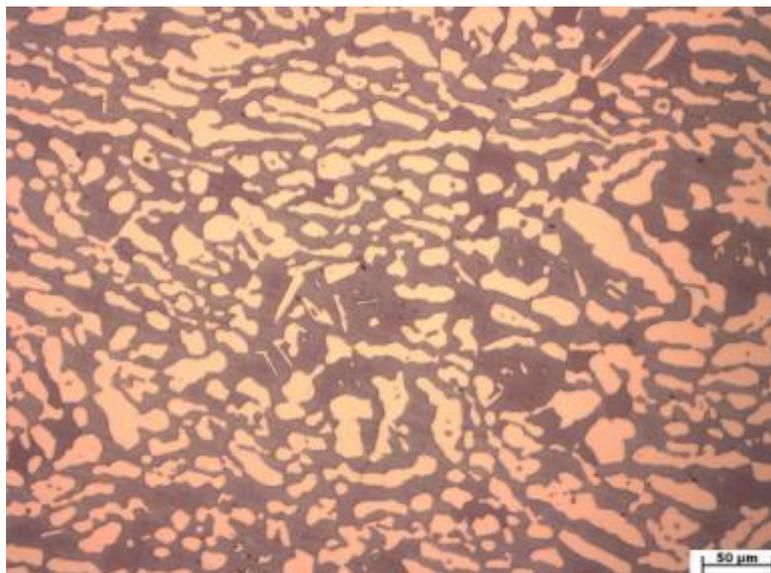
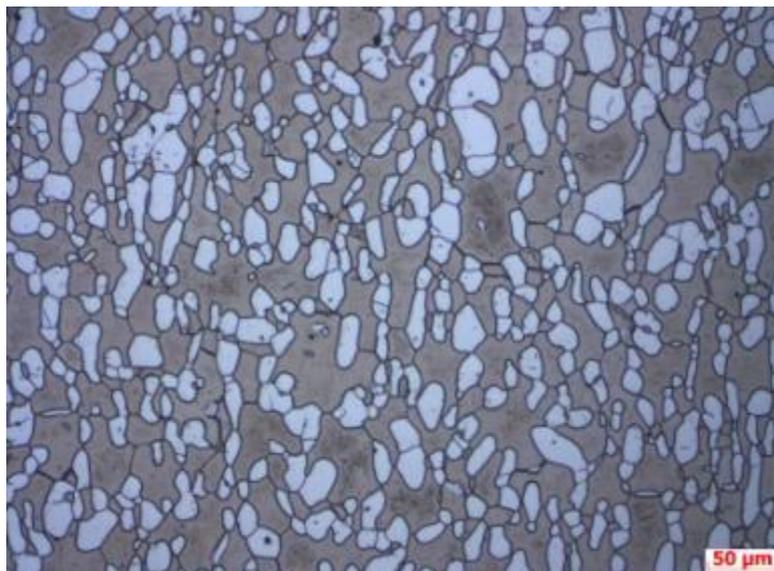


Figura 34: Micrografia óptica da amostra DSS 03 solubilizada a 1050 °C por 1 hora. Ataque: KOH 30% (Ferrita: Fase mais escura)

Com o aumento da temperatura de solubilização de 1050 para 1100 °C, observou-se um aumento da proporção de fase ferrítica, conforme esperado. Os valores são apresentados na tabela 7 e as micrografias nas figuras 35-37.

Tabela 7: Proporções de fases das amostras após tratamento térmico a 1100 °C/1 hora

	<i>DSS 01</i>	<i>DSS 02</i>	<i>DSS 03</i>
<i>Fe-δ</i>	60,69 \pm 1,13	60,23 \pm 1,90	63,28 \pm 1,00
<i>Fe-γ</i>	39,31 \pm 1,13	39,77 \pm 1,90	36,72 \pm 1,00



*Figura 35: Micrografia óptica da amostra DSS 01 solubilizada a 1100 °C por 1 hora.
Ataque: HNO₃ 40% (Ferrita: Fase mais escura)*



*Figura 36: Micrografia óptica da amostra DSS 02 solubilizada a 1100 °C por 1 hora.
Ataque: HNO₃ 40% (Ferrita: Fase mais escura)*

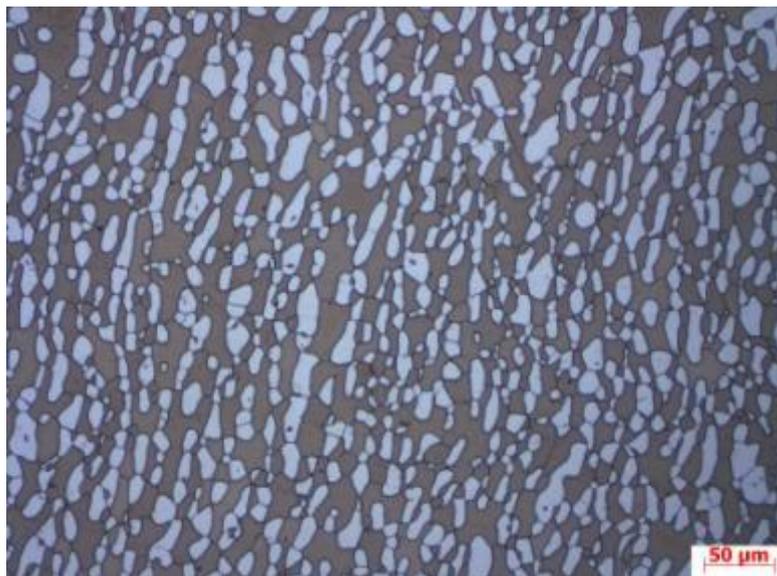


Figura 37: Micrografia óptica da amostra DSS 03 solubilizada a 1100 °C por 1 hora. Ataque: HNO₃ 40% (Ferrita: Fase mais escura)

Por fim, são apresentadas as micrografias das amostras tratadas termicamente a 900 °C por 20 minutos após terem passado por solubilização a 1050 °C por 1 hora (figuras 38-40). O objetivo deste tratamento, a precipitação de fase sigma em pequenas quantidades, foi atingido. Nas micrografias, também é possível observar a presença de austenita secundária nas vizinhanças desta fase.

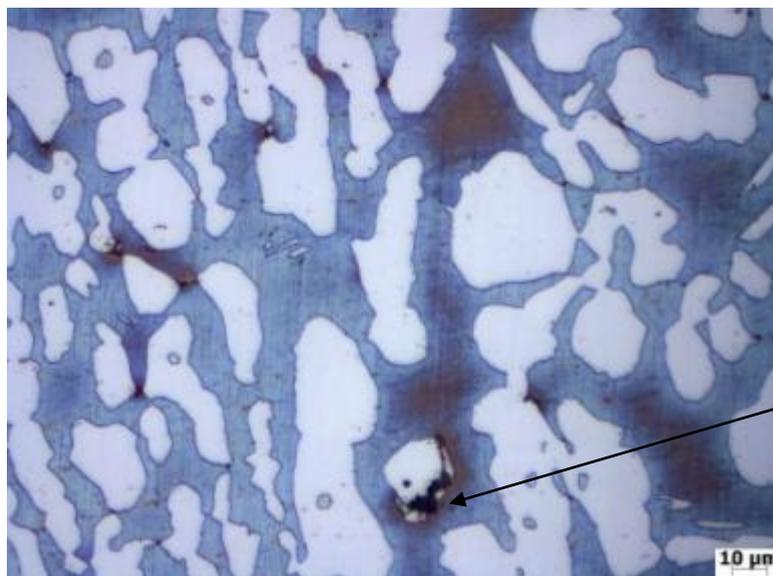


Figura 38: Micrografia óptica da amostra DSS 01 após aquecimento a 900 °C por 20 minutos. Evidencia-se a presença de fase sigma (cor preta) precipitada em contornos ferrita/austenita. Ataque: KOH 30% (Ferrita: cor azulada / Austenita: cor branca)

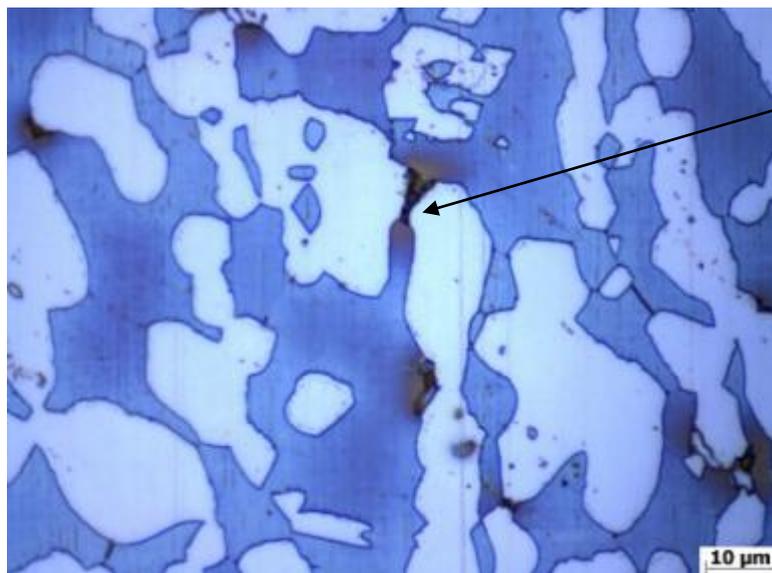


Figura 39: Micrografia óptica da amostra DSS 02 após aquecimento a 900 °C por 20 minutos. Evidencia-se a presença de fase sigma (cor preta) precipitada em contornos ferrita/austenita. Ataque: KOH 30% (Ferrita: cor azulada / Austenita: cor branca)



Figura 40: Micrografia óptica da amostra DSS 03 após aquecimento a 900 °C por 20 minutos. Evidencia-se a presença de fase sigma (cor preta) precipitada em contornos ferrita/austenita. Ataque: KOH 30% (Ferrita: cor azulada / Austenita: cor branca)

4.2 Ensaios de DL-EPR

Antes de apresentar os valores obtidos, algumas particularidades observadas nas curvas de DL-EPR obtidas merecem comentários. Em primeiro lugar, foram observados dois picos anódicos na amostra DSS 01 como recebida (figura 41). Estes resultados não

se encontram relatados na literatura (ou, pelo menos, não foi dada atenção à sua ocorrência e tentativa de explicação).

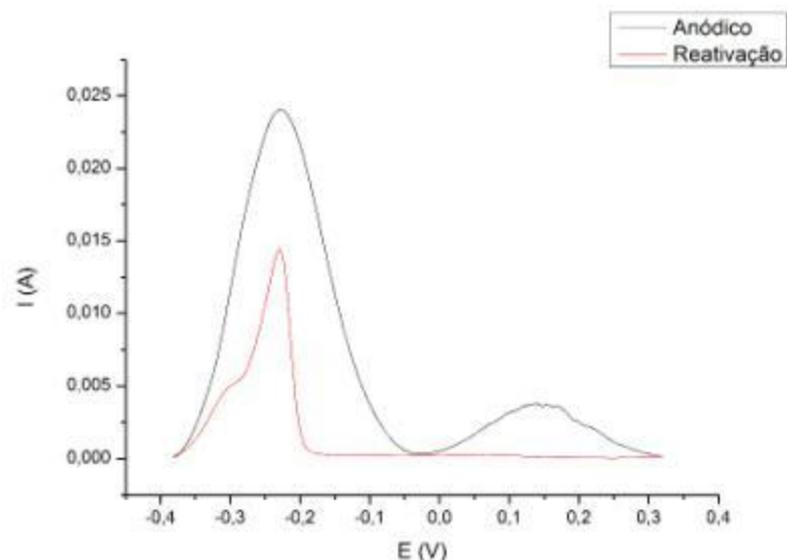


Figura 41: Curva de DL-EPR para a amostra DSS 01 como recebida

A suspeita inicial deste pico foi relacionada à presença de nitretos de cromo em grande quantidade, como comentado na seção anterior. Para confirmar a suspeita, amostras tratadas a 1200 °C por 1 hora foram preparadas e ensaiadas. O uso de temperaturas mais elevadas de tratamento térmico permite o aumento do teor de ferrita e, conseqüentemente, propicia mais condições para que haja supersaturação de N nos grãos desta fase, permitindo maior precipitação de nitretos. A superposição dos picos anódicos da amostra como recebida e de diversas amostras tratadas a 1200 °C é mostrado na figura 42.

A observação de que todas as amostras tratadas a 1200 °C também apresentaram um segundo pico anódico nas mesmas faixas de potencial já foi tida como um forte indício de que a hipótese a respeito dos nitretos de cromo estivesse correta. Contudo, em busca de maiores confirmações, foi feita uma varredura em torno deste pico nas amostras tratadas a 1200 °C para confirmar que tal efeito se devia à presença de nitretos. A varredura e a avaliação em microscópio óptico após o ensaio podem ser observadas nas figuras 43 e 44. As análises revelaram um ataque evidente aos grãos ferríticos, em especial evidenciando os nitretos de cromo, confirmando a hipótese inicial. Além disso, reforçam as observações de Perren *et al.* de que os nitretos de cromo

influenciam no processo de passivação dos aços inoxidáveis duplex [25]. Como este fenômeno não está diretamente relacionado à instabilidade da camada passiva, este pico foi desconsiderado durante os cálculos das relações Q_r/Q_a .

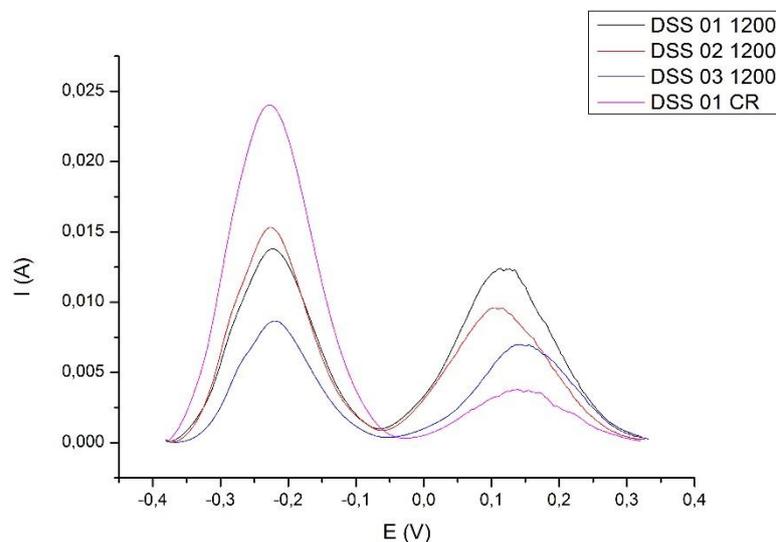


Figura 42: Sobreposição de curvas de anódicas de amostras tratadas a 1200 °C por 1 hora e amostra DSS 01 como recebida. Observa-se, em todos os casos, a presença de um segundo pico que se manifesta, aproximadamente, na mesma faixa potencial

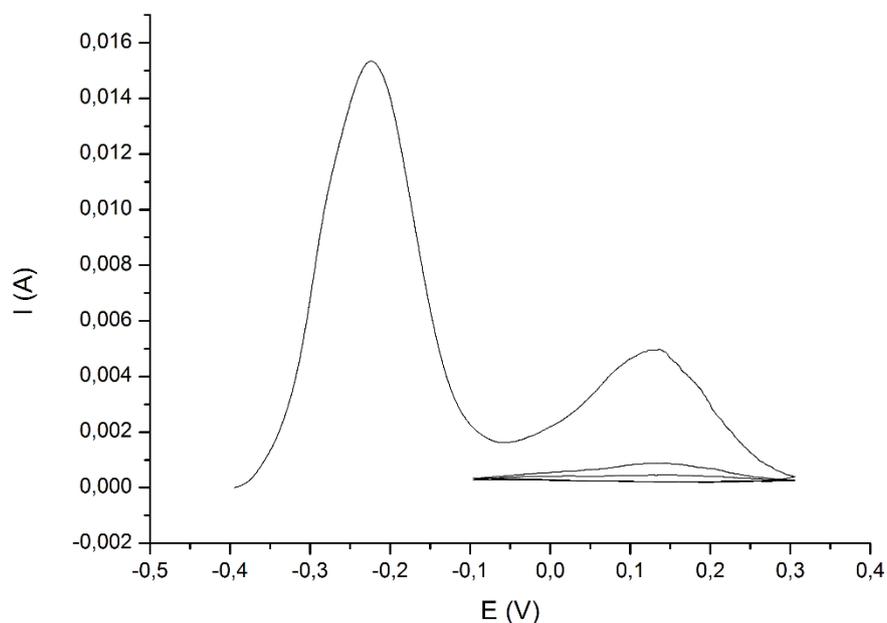


Figura 43: Metodologia utilizada para identificar o fenômeno relacionado ao segundo pico anódico

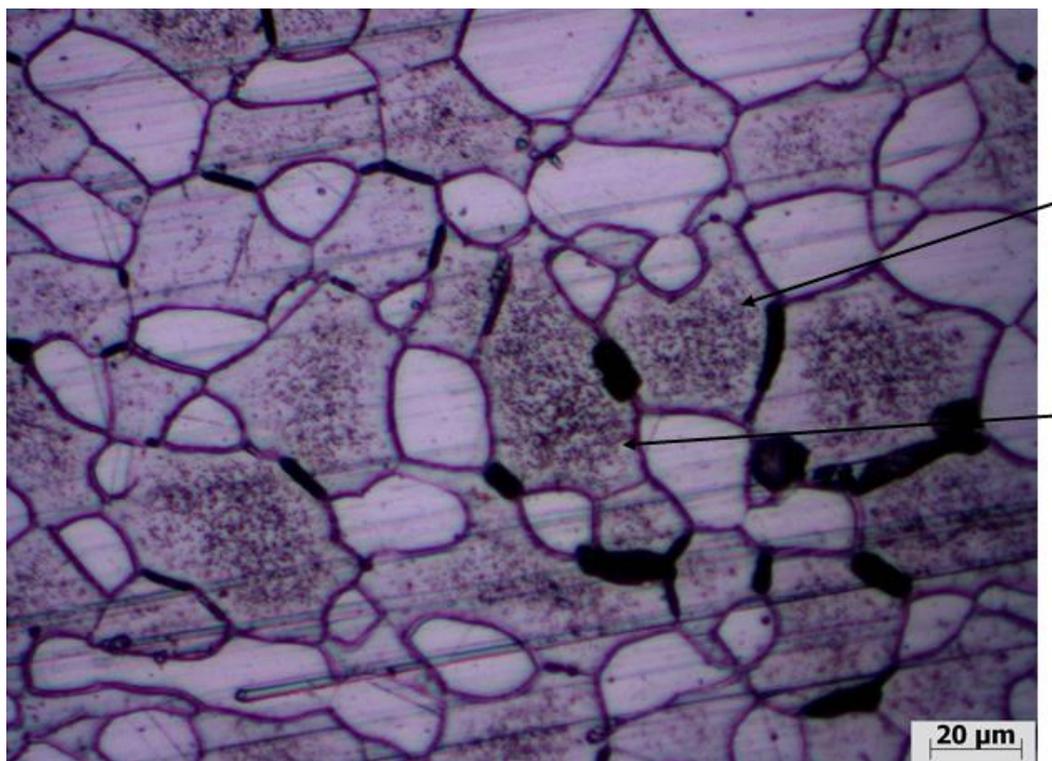


Figura 44: Micrografia óptica de amostra submetida à ciclagem em torno do segundo pico anódico. Observa-se um destaque para o grão ferrítico, especialmente para os nitretos no seu interior (indicados por setas)

Outra observação interessante foi a de dois picos de reativação não totalmente separados em acordo com observações da literatura [37,38]. Estas observações também foram feitas para as demais amostras em todas as condições, exceto nas amostras tratadas a 900 °C.

À parte da amostra DSS 01 como recebida, todas as demais apresentaram apenas um pico anódico. Os valores médios de Q_r/Q_a obtidos para as diversas condições de tratamento térmico são apresentados na tabela 8 e, graficamente, na figura 45.

Tabela 8: Valores de Q_r/Q_a obtidos após ensaio de DL-EPR

	<i>DSS 01</i>	<i>DSS 02</i>	<i>DSS 03</i>
<i>CR</i>	$0,289 \pm 0,008$	$0,35 \pm 0,01$	$0,334 \pm 0,008$
<i>900</i>	$0,35 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,03$
<i>1050</i>	$0,32 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,02$	$0,309 \pm 0,004$
<i>1100</i>	$0,28 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,03$

Observa-se que as três amostras seguem um mesmo padrão quanto à variação dos seus valores de Q_r/Q_a em função da temperatura de tratamento térmico. Além disso, todas as amostras tiveram uma redução do valor de Q_r/Q_a quando tratadas termicamente a 1050 °C quando comparadas às condições como recebidas, com exceção da amostra DSS 02, para a qual se observou um mesmo valor.

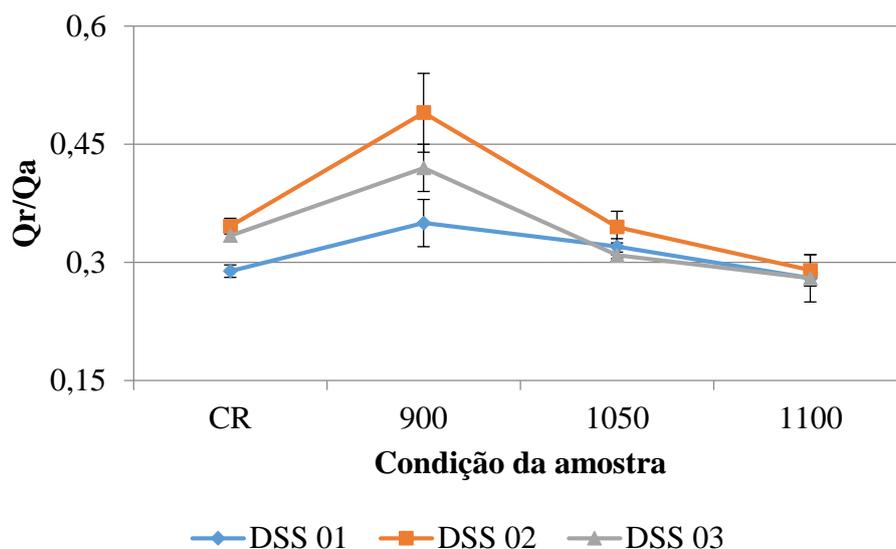


Figura 45: Gráfico esquemático da variação de o valor de Q_r/Q_a para as amostras em função do tratamento térmico

Enquanto o valor mais elevado já era esperado para o tratamento a 900 °C, a princípio, não existiam hipóteses para justificar os valores para as demais condições nem a sua variação em função do tratamento térmico. Assim, as amostras foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura para análise da morfologia dos ataques em busca de indícios de corrosão preferencial. Observações para as condições como recebida, solubilizada a 1050 e a 1100 °C são apresentadas na figura 45.

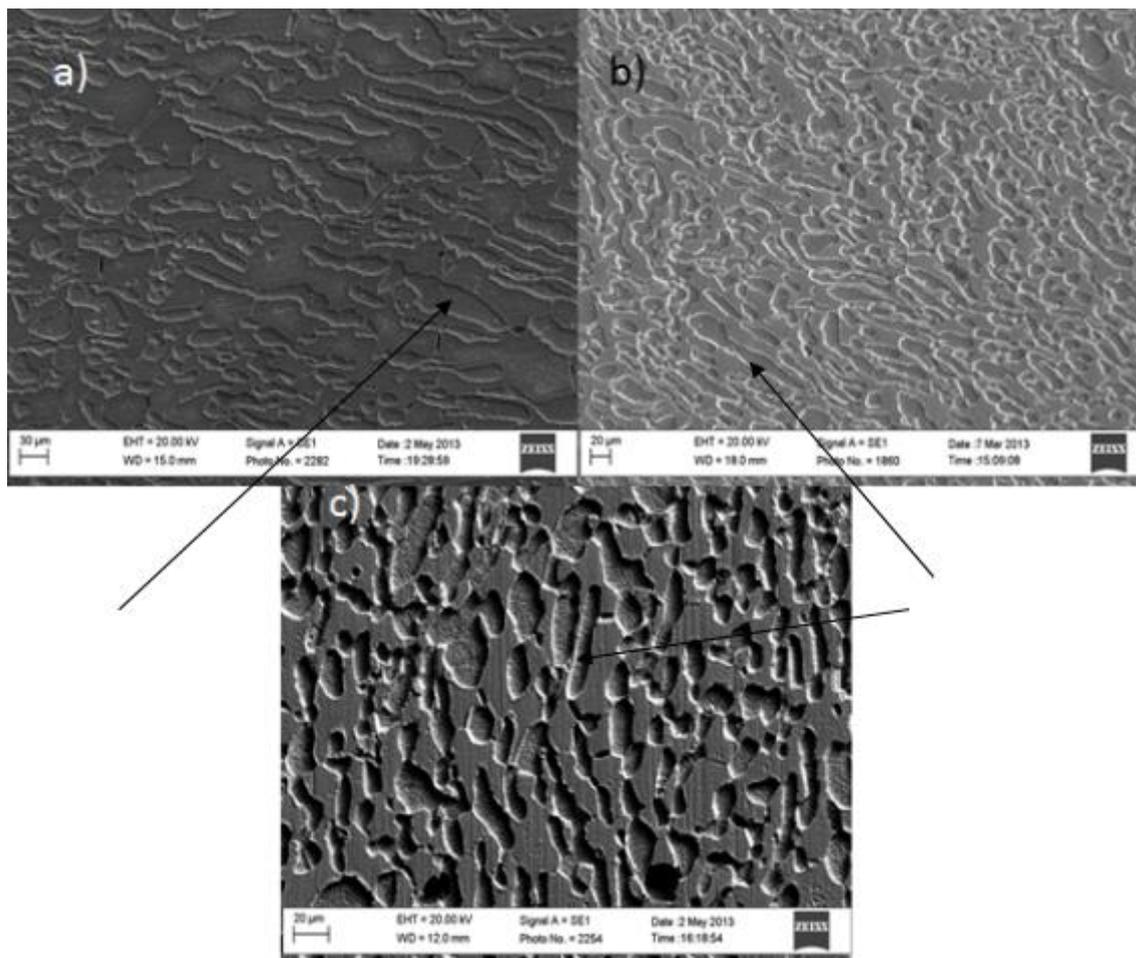


Figura 46: Amostras observadas em MEV após ensaio de DL-EPR. a) Amostra DSS 01 como recebida b) Amostra DSS 02 solubilizada a 1050 °C por 1 hora c) Amostra DSS 03 solubilizada a 1100 °C por 1 hora. Exemplos de regiões mais corroídas são indicados por setas

As imagens revelaram que, de fato, uma das fases havia sido corroída preferencialmente. A partir da morfologia das regiões mais atacadas, levantou-se a hipótese de que fosse a austenita. Isto se baseia no fato de que as regiões atacadas dificilmente se interligavam e não apresentavam aspecto de continuidade típico de uma matriz. Como nos aços inoxidáveis duplex a matriz é ferrítica, deduziu-se que os grãos austeníticos estariam sendo atacados. Além disso, medidas de EDS foram realizadas nas regiões mais corroídas e comparadas com outras realizadas nas regiões menos atacadas. Os resultados mostraram um maior teor de Cr e Mo nas regiões menos atacadas (por exemplo, 23,96% de Cr e 4,16% de Mo na fase menos corroída e 22,08% de Cr e 2,63% de Mo na fase mais corroída no caso de uma medida feita na amostra DSS 01 como recebida), facilmente permitindo a identificação desta como ferrita. Sob a suspeita de

mudança brusca da composição superficial após o processo corrosivo, o que poderia mascarar os resultados de EDS, uma metodologia foi desenvolvida para dar evidências diretas de qual fase estava sendo corroída. Esta se baseou na realização de um ensaio de DL-EPR em amostras polidas com pasta de diamante. Após o ensaio, as amostras foram atacadas eletroliticamente com KOH 30% e a interface entre a região esmaltada (para evitar frestas) e a região exposta foi observada em microscópio óptico. A micrografia pode ser visualizada na figura 47.

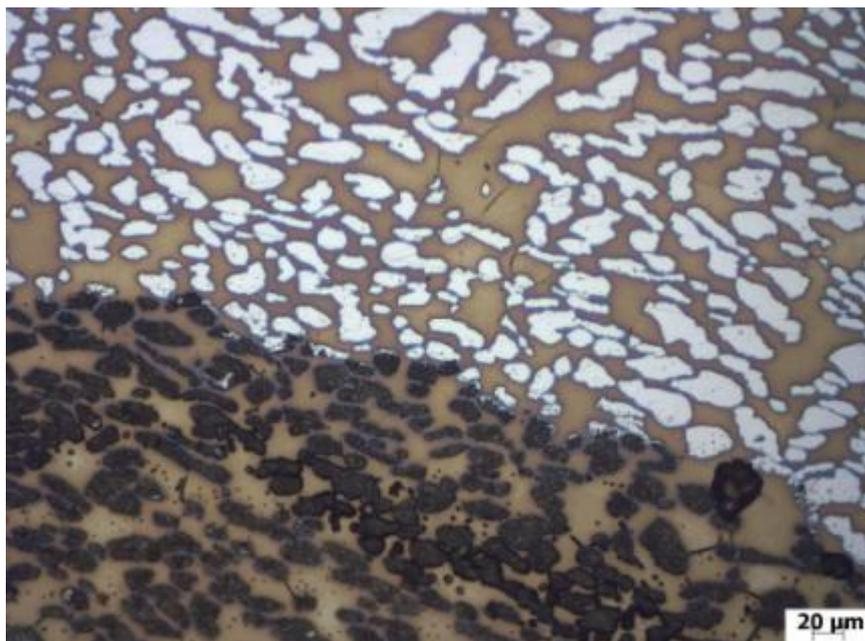


Figura 47: Micrografia óptica de amostra atacada quimicamente após ensaio de DL-EPR. Observa-se a interface entre a região revestida com esmalte e a região exposta ao ensaio. A ferrita apresenta coloração marrom e a austenita, branca.

Comparando-se a região não exposta com a exposta, verifica-se que nesta última não se observam os grãos brancos, pois estes foram atacados e apresentam o aspecto observado. Os grãos marrons, correspondentes a ferrita, mantêm-se intactos ou pouco atacados. Comprovou-se, desta forma, que a corrosão preferencial se dá na austenita. Além disso, validaram-se os resultados obtidos por EDS, mostrando que este método seria seguro para a determinação das regiões que fossem corroídas preferencialmente. A determinação da possibilidade de corrosão preferencial da austenita apresenta boa concordância com as observações de Lo *et al.* a respeito da maior dissolução dessa fase em meios com alta concentração de HCl [37].

Feita esta determinação, constatou-se que a fase austenítica sempre se corroía preferencialmente, independente da condição de ensaio. Para as amostras tratadas termicamente a 900 °C, no entanto, uma característica diferente dos ataques foi constatada, como mostra a figura 48.

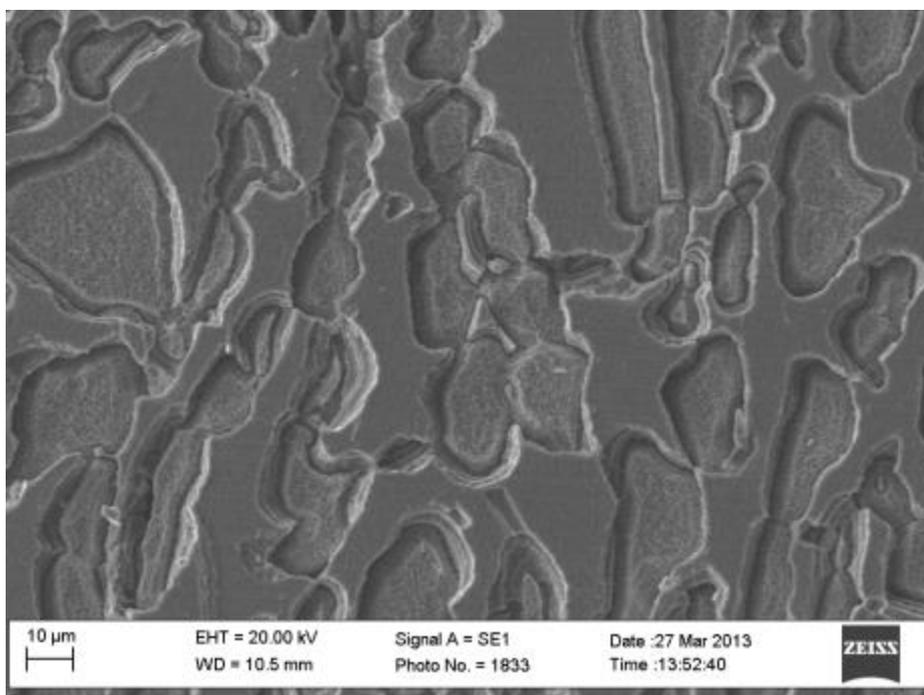


Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura de amostra DSS 01 aquecida a 900 °C por 20 minutos após ensaio de DL-EPR

Com um pouco de atenção, percebe-se que há um maior grau de corrosão nas regiões de contorno entre austenita e ferrita, criando pequenos ‘abismos’ entre as duas fases. Este tipo de dissolução mais intensa nos contornos não foi identificado em nenhuma das outras condições. Tomou-se como hipótese inicial, então, que estas regiões apresentavam menores teores de elementos de liga e que sua maior dissolução, associada à corrosão dos grãos austeníticos, contribuiu para a obtenção de maiores valores de Q_r/Q_a . Não estava claro, no entanto, a que se deveu este ataque. Como as micrografias ópticas revelaram, não houve formação de fase sigma em todos os contornos de grão entre ferrita e austenita e, portanto, este processo generalizado nos contornos não poderia ser atribuído exclusivamente a um empobrecimento decorrente da precipitação desta fase. Na tentativa de explicar estas observações, amostras tratadas termicamente a 900 °C foram polidas com pasta de diamante (mas não atacadas) e

levadas ao microscópio eletrônico de varredura para visualização por meio de elétrons retroespalhados. A figura 49 apresenta um exemplo das imagens obtidas.

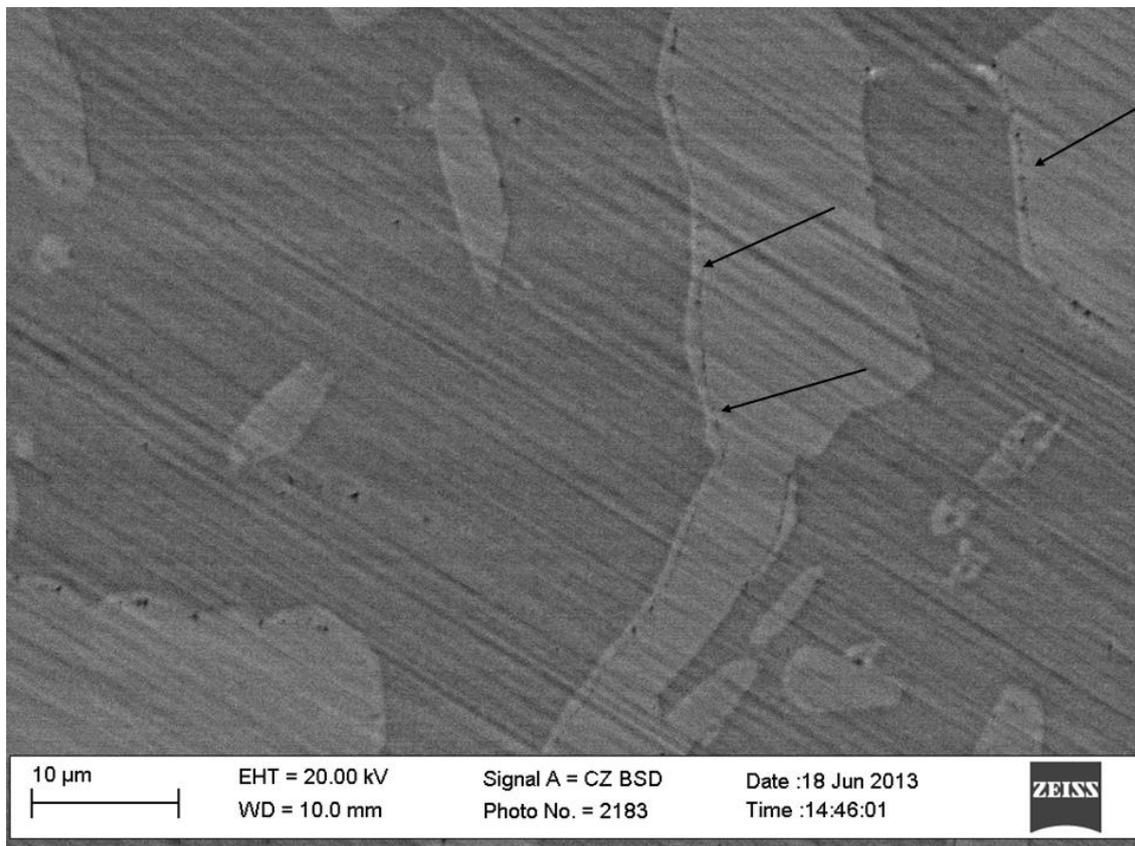


Figura 49: Imagem de microscopia eletrônica de varredura gerada por elétrons retroespalhados de amostra DSS 03 aquecida a 900 °C por 20 minutos e polida mecanicamente. A ferrita apresenta coloração mais escura e a austenita, mais clara. Precipitados próximos aos contornos ferrita/austenita estão indicados por setas.

Uma investigação detalhada dos contornos entre ferrita e austenita levou à observação de precipitados nas proximidades destes. Considerando-se as curvas de precipitação para esta temperatura, as possibilidades seriam carbeto ou nitreto de cromo. Devido ao baixo teor de carbono das ligas, a primeira hipótese foi descartada. De fato, as imagens obtidas apresentam semelhança com as apresentadas em outros trabalhos da literatura [24]. Além disso, considerando-se o mecanismo proposto por Ramirez *et al.*, a precipitação de nitreto cria condições favoráveis à formação de austenita secundária [26]. Estas informações permitiram concluir que havia uma rede de austenita secundária circundando os grãos ferríticos. Devido à sua pobreza em elementos de liga, a austenita secundária é corroída com maior intensidade que as

regiões vizinhas, explicando as observações feitas. Deve-se ressaltar que a formação deste cordão de austenita secundária se dá em grande escala, já que os fenômenos relatados foram observados em praticamente todos os grãos. Como a cinética de formação de nitretos é maior que a de fase sigma, os resultados apontam que, mesmo na sua ausência, uma rede composta por austenita empobrecida em elementos de liga pode se formar e comprometer a resistência à corrosão do material. Não há conhecimento de achados similares na literatura que revelem que a formação de austenita secundária para tempos de envelhecimento curtos (20 minutos) se dê de forma tão abrangente na microestrutura do material, precipitando-se não apenas nas proximidades de fase sigma, mas ao redor dos grãos ferríticos como um todo. Neste momento, é importante reconhecer a importância que a técnica de DL-EPR teve na detecção desta rede de austenita secundária, responsável pelos resultados que levaram à continuidade da investigação.

Outro ponto observado, em especial na amostra DSS 01 como recebida, foram pontos de corrosão no interior dos grãos ferríticos, como mostra a figura 50.

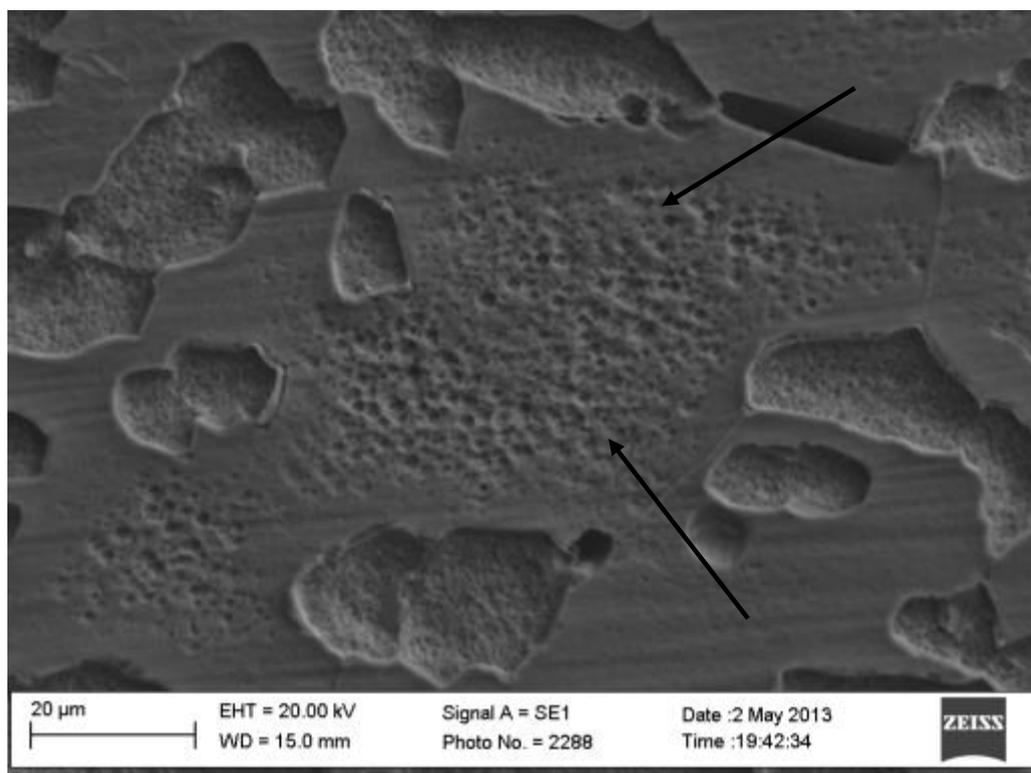


Figura 50: Imagem de microscopia eletrônica de varredura gerada por elétrons secundários de amostra DSS 01 como recebida após ensaio de DL-EPR. As setas indicam regiões no interior do grão ferrítico que foram atacadas.

A ocorrência destes ataques foi relacionada à dissolução em torno dos nitretos de cromo, levando ao seu destacamento. Estes achados confirmam o caráter deletério dos nitretos de cromo, estendendo-se além da interferência no processo de passivação e tendo papel ativo na queda da resistência à corrosão. Ademais, esta retirada dos precipitados da matriz explica o porquê de os valores do segundo pico anódico observado na amostra submetida a ciclos nesta região ser cada vez menor: com cada vez menos precipitados responsáveis pelo pico na superfície do eletrodo, é esperada uma redução da corrente. Tais regiões foram observadas também em outras amostras, porém em menor escala. Isso indica que a detecção destes precipitados pela técnica só seja possível quando ocorrem em condições específicas.

Passadas estas particularidades, buscou-se entender o porquê de a austenita ser a fase mais corroída. Para tanto, o estudo focou na realização de medidas de composição química das fases por meio de EDS.

4.3 Medidas de composição química das fases constituintes

As proporções em peso dos principais elementos de liga das fases Fe- δ e Fe- γ para as condições como recebida, solubilizada a 1050 e a 1100 °C são apresentadas na tabela 9. Os valores de Cr, Ni e Mo foram obtidos por EDS. Os valores de N foram calculados atribuindo-se uma concentração fixa de 0,05% para a ferrita, sendo o restante particionado para a austenita.

Tabela 9: Proporções em peso dos principais elementos de liga e PRE_N para as fases Fe- δ e Fe- γ nas diferentes condições de trabalho

<i>DSS 01</i>		<i>%Cr - δ</i>	<i>%Ni - δ</i>	<i>%Mo - δ</i>	<i>%N - δ</i>	<i>PRE_N - δ</i>
	CR	23,42 ± 0,07	4,54 ± 0,05	3,44 ± 0,04	0,0500	35,56
	1050	24,26 ± 0,06	3,99 ± 0,03	3,76 ± 0,04	0,0500	37,45
	1100	24,03 ± 0,05	4,19 ± 0,03	3,77 ± 0,02	0,0500	37,26
		<i>%Cr - γ</i>	<i>%Ni - γ</i>	<i>%Mo - γ</i>	<i>%N - γ</i>	<i>PRE_N - γ</i>
CR	21,65 ± 0,08	6,32 ± 0,06	2,38 ± 0,03	0,3381	34,92	
1050	21,54 ± 0,08	6,38 ± 0,05	2,39 ± 0,05	0,3365	34,79	
1100	21,61 ± 0,06	6,31 ± 0,04	2,44 ± 0,04	0,3672	35,54	

DSS 02		%Cr - δ	%Ni - δ	%Mo - δ	%N - δ	PREN - δ
	CR	23,75 \pm 0,08	4,36 \pm 0,07	3,62 \pm 0,04	0,0500	36,48
	1050	24,28 \pm 0,06	3,96 \pm 0,03	3,74 \pm 0,04	0,0500	37,42
	1100	24,13 \pm 0,05	4,15 \pm 0,04	3,68 \pm 0,03	0,0500	37,08
		%Cr - γ	%Ni - γ	%Mo - γ	%N - γ	PREN - γ
	CR	21,71 \pm 0,05	6,31 \pm 0,06	2,43 \pm 0,02	0,2644	33,97
DSS 03		%Cr - δ	%Ni - δ	%Mo - δ	%N - δ	PREN - δ
	CR	23,57 \pm 0,16	4,44 \pm 0,13	3,52 \pm 0,07	0,0500	35,99
	1050	24,35 \pm 0,06	3,99 \pm 0,03	3,75 \pm 0,04	0,0500	37,53
	1100	24,06 \pm 0,07	4,13 \pm 0,06	3,65 \pm 0,05	0,0500	36,90
		%Cr - γ	%Ni - γ	%Mo - γ	%N - γ	PREN - γ
	CR	21,59 \pm 0,05	6,38 \pm 0,05	2,36 \pm 0,03	0,2848	33,94
	1050	21,55 \pm 0,07	6,32 \pm 0,04	2,38 \pm 0,04	0,3409	34,86
	1100	21,57 \pm 0,07	6,30 \pm 0,09	2,39 \pm 0,07	0,3956	35,80
CR = Como recebida						

Para facilitar a visualização dos dados, estes são apresentados também de forma gráfica nas figuras 51-53. Como se pode observar, os valores obtidos experimentalmente apresentam grande proximidade, porém ainda se nota uma variação no valor do PRE_N. Isso se deve, principalmente, aos fatores multiplicativos dos teores de Mo e N (3,3 e 16, respectivamente). Com o intuito de verificar a plausibilidade dos resultados obtidos, as condições de 1050 e 1100 tiveram seus valores comparados aos

do software Thermo-Calc for Windows 5. As comparações mostraram uma boa concordância entre valores experimentais e teóricos (desvios inferiores a 7%), exceto para os valores de N estipulados para a ferrita. No entanto, como o interesse estava voltado para a fase austenítica, que se corroeu mais, esta variação não se mostrou determinante. A figura 54 permite visualizar estes desvios em função do elemento e fase comparados.

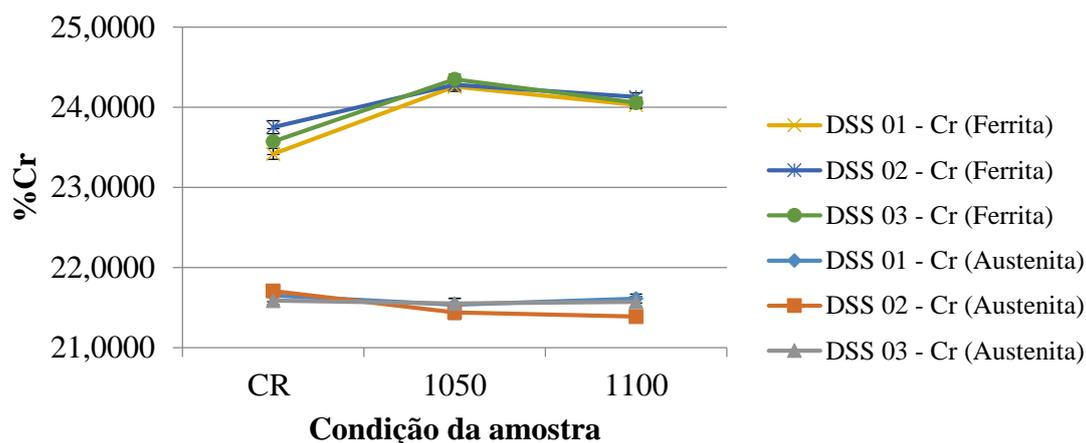


Figura 51: Porcentagens em peso de Cr nas condições estudadas

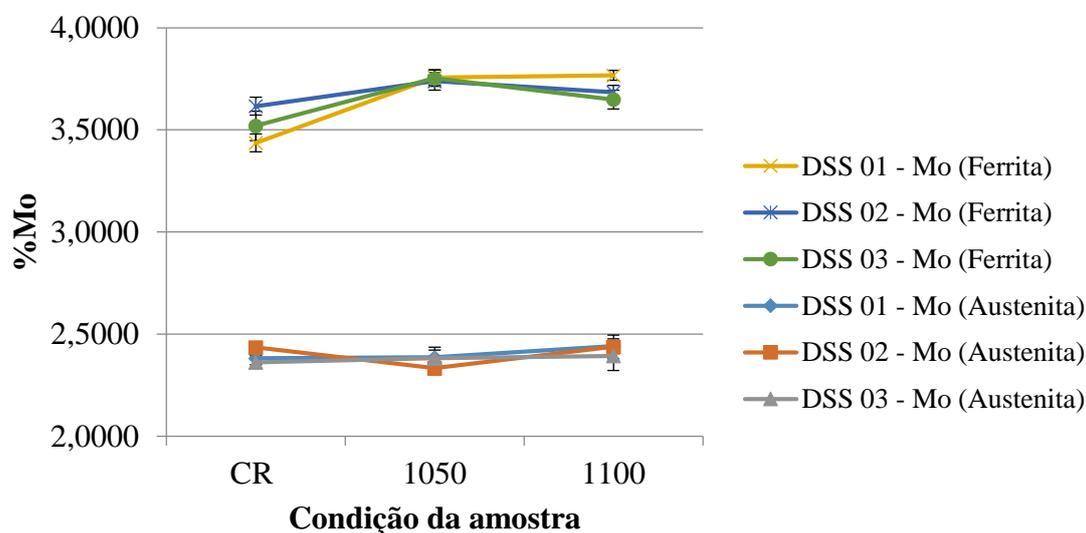


Figura 52: Porcentagens de Mo nas condições estudadas

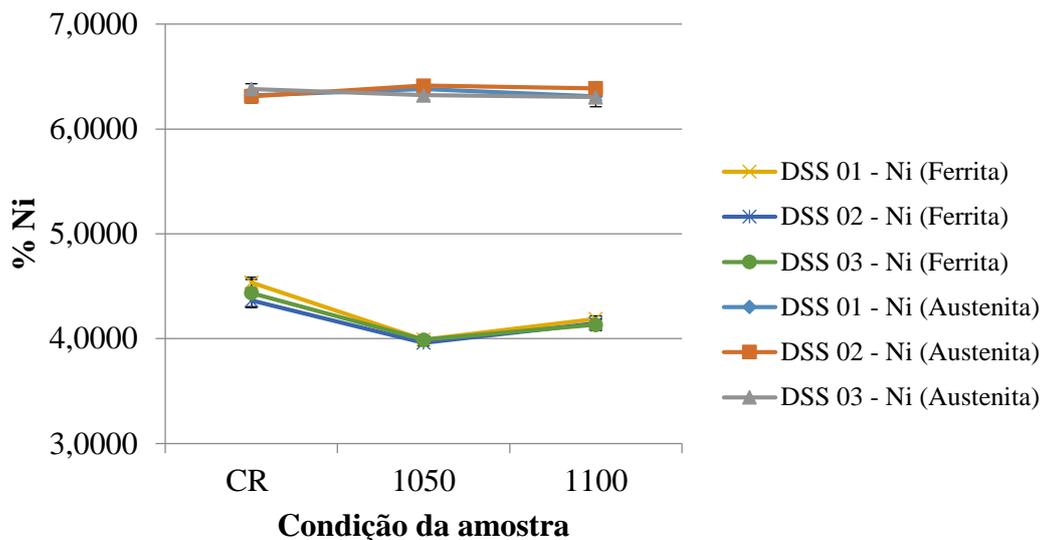


Figura 53: Porcentagens de Ni nas condições estudadas

Com o bom acordo entre valores obtidos e previstos, pôde-se prosseguir com mais segurança na análise dos valores. O fato de se haver calculado o valor de PRE_N para as fases mesmo na ausência de corrosão localizada (pite) se deu pelo fato de este parâmetro, desenvolvido para ranquear a estabilidade de filmes passivos baseado na sua composição, poderia ser um artifício igualmente útil na análise de resultados de EPR, visto que a técnica se baseia no mesmo princípio – a capacidade de um filme se manter estável. É notável que o PRE_N da ferrita é sempre superior ao da austenita. Este fato, associado à realização do ensaio ser em meios fortemente desestabilizadores de filme passivo, foi tomado como explicação para a corrosão preferencial da austenita.

No caso da ferrita, observou-se que as condições como recebidas apresentavam menores teores de Cr e de Mo e maiores teores de Ni. Com a imposição de tratamentos térmicos, observou-se que, da condição de 1050 a 1100 °C, o aumento da fração ferrítica foi acompanhado de empobrecimento de Cr e enriquecimento de Ni. No caso das amostras DSS 01 e DSS 02, não foi verificada mudança estatisticamente significativa no teor de Mo, enquanto que para a amostra DSS 03, houve redução. Pode-se observar que o tratamento termomecânico leva a um empobrecimento da ferrita quando comparado aos tratamentos isotérmicos.

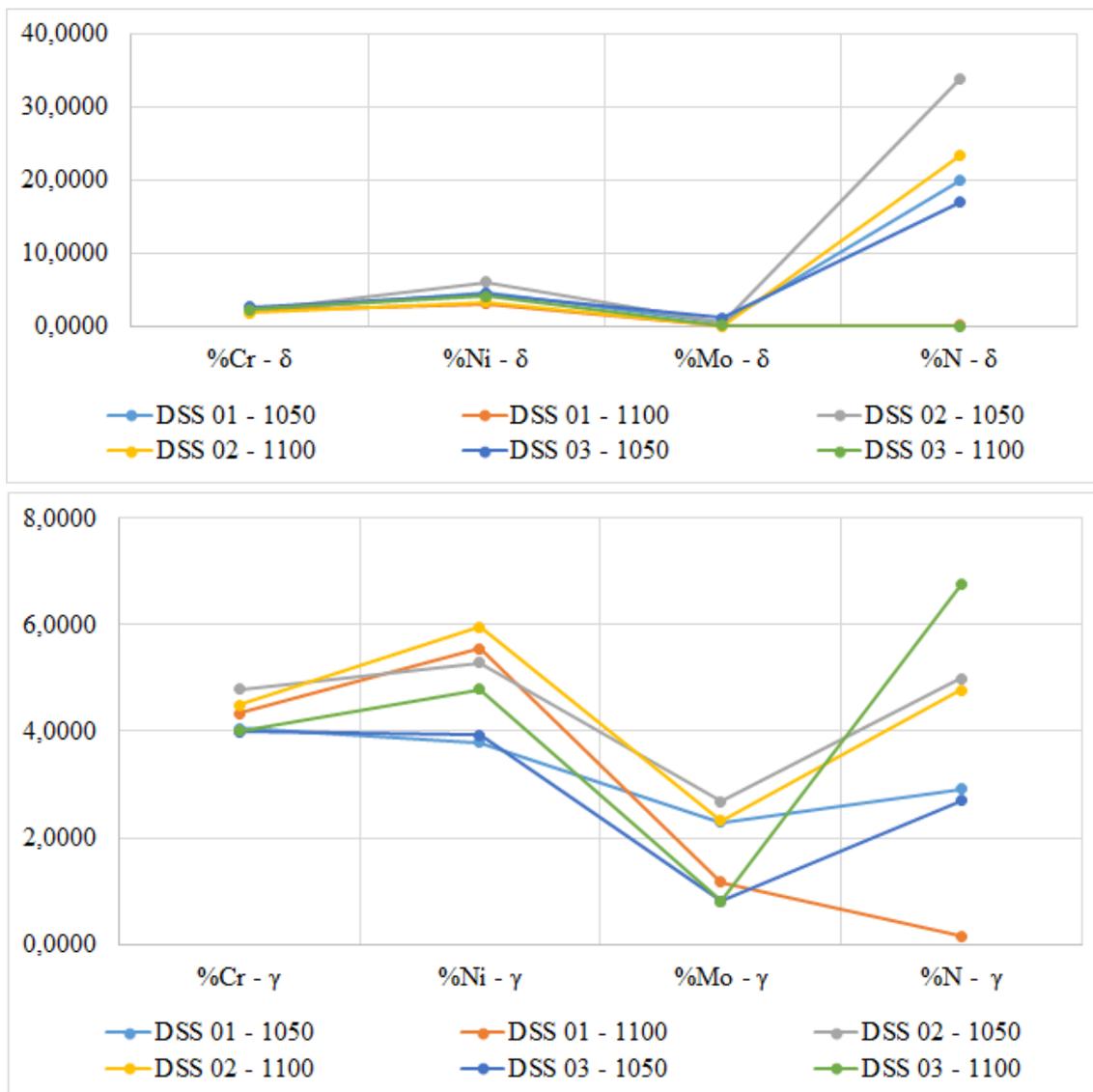


Figura 54: Desvios percentuais entre os valores obtidos experimentalmente para os principais elementos de liga em cada fase e os valores previstos por Thermo-Calc. Para N, foi estabelecido um valor fixo de 0,05% para a ferrita, sendo o restante particionado para a austenita.

O comportamento da austenita se mostrou consideravelmente mais difícil de avaliar. Isso se deve, principalmente, à pouca variação dos elementos Cr, Mo e Ni com a imposição de tratamentos térmicos, o que foi detectado com mais facilidade para a ferrita. No caso das amostras DSS 01, apenas o N pode ser considerado como responsável pela redução dos valores de Q_r/Q_a com o aumento da temperatura de solubilização, visto que no caso dos demais elementos não houve variação estatística significativa. O baixo valor da relação de cargas para a amostra como recebida não pôde ser explicado com base nos resultados apresentados.

Para o material DSS 02, a amostra como recebida apresentou teor de Cr superior ao das demais condições (que não diferiram entre si) e um teor de Ni inferior ao da amostra tratada a 1050 °C, mas que não diferiu da amostra tratada a 1100 °C. Quanto ao teor de Mo, a amostra tratada a 1050 °C se mostrou mais pobre que as demais, cujos teores não diferiram significativamente. De forma semelhante à amostra DSS 01, a combinação de maiores teores de Mo e N explica os melhores resultados da amostra tratada a 1100 °C. No caso das amostras como recebida e tratada a 1050 °C, houve uma compensação entre os elementos de liga de forma que a relação de cargas de ambas se mostrou próxima.

Finalmente, para a amostra DSS 03 também não foi possível determinar diferença estatística para nenhum dos elementos, porém é visível o efeito do N no aumento do PRE_N desta liga e, por ser o elemento com maior fator multiplicativo, acaba sendo determinante na redução do valor de Q_r/Q_a à medida que seu teor na austenita aumenta.

Quando analisada graficamente, a relação entre PRE_N da austenita e a relação de cargas correspondente apresenta o formato apresentado na figura 55. Pode-se depreender do gráfico que um aumento de PRE_N contribui para uma redução de Q_r/Q_a , porém não parece ser possível estabelecer uma relação matemática que seja válida para todos os materiais. O comportamento distinto de cada material pode ser reflexo das condições dos filmes passivos formados sobre cada um destes devido às diferenças de composição química das fases constituintes e suas camadas protetoras.

De forma geral, portanto, é possível se observar que a técnica de DL-EPR foi capaz de detectar diferenças entre diferentes condições dos materiais estudados, indo além daquelas em que se apresentam fases deletérias. A observação de uma correlação entre o parâmetro Q_r/Q_a e o PRE_N sugerem que estas diferenças possam ser atribuídas à mudança na estabilidade do filme passivo e que a reativação eletroquímica potenciocinética possa ter um espectro de aplicação e estudo maior do que aquele ao que está restrita atualmente.

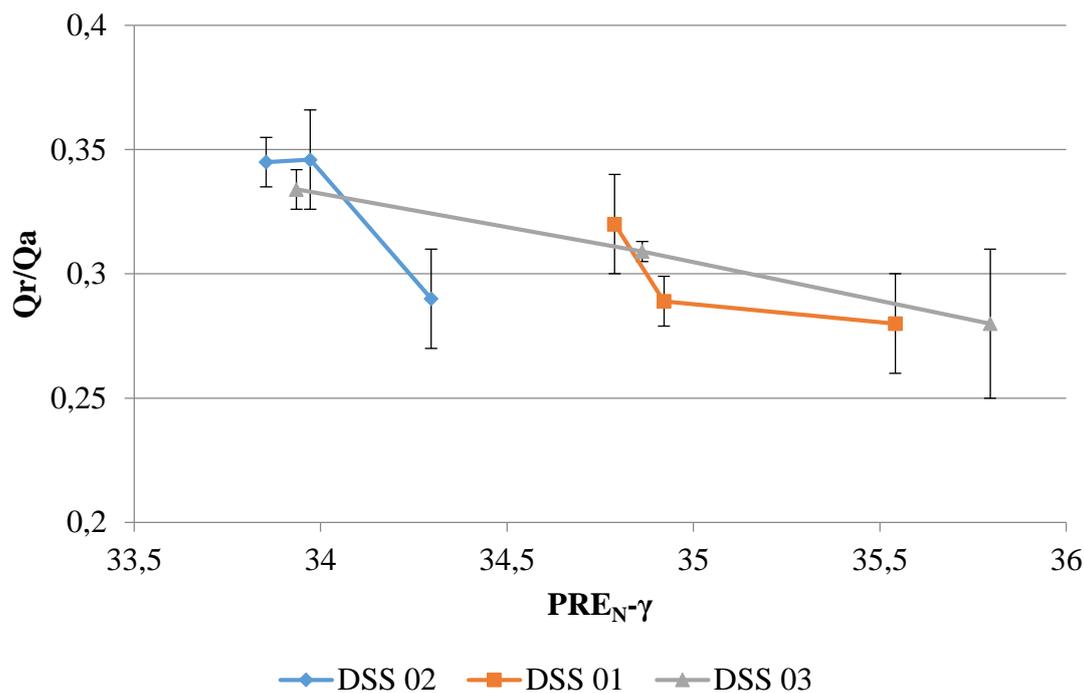


Figura 55: Gráfico relacionando os valores de Q_r/Q_a com os respectivos valores de PRE_N da austenita

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam a ideia expressa nas seções 2.6.3 e 2.6.4 de que o abandono de um valor arbitrário para estabelecer a presença de fases deletérias é fundamental para o uso apropriado da técnica de DL-EPR. Como se pôde observar, materiais pertencentes à mesma classe (aço inoxidável duplex SAF 2205) apresentaram respostas diferentes ao ensaio quando observados em três condições nas quais se encontravam solubilizados. Ainda, dentro de uma mesma condição, no caso das amostras como recebidas, a amostra DSS 01 mostrou resultados inferiores às amostras DSS 02 e DSS 03. O fato de diferentes tratamentos térmicos influenciarem de forma significativa na composição química das fases prova que não há como esperar que materiais sem fases deletérias respondam da mesma forma ao ensaio que testa a integridade do seu filme passivo. Disso decorre que não é possível estabelecer critérios únicos para o estudo dos aços inoxidáveis duplex. Caso se optasse por isso, como é o caso de muitos trabalhos da literatura, seria necessário trabalhar com uma taxa de varredura de potencial alta o suficiente para garantir que a condição solubilizada com maior valor de Q_r/Q_a passasse a um valor inferior a 0,01. Porém, como já exposto, o aumento da taxa de varredura para atender a este propósito pode comprometer a

detecção de fases deletérias em pequenos teores e, conseqüentemente, dificultar a aplicação da técnica.

Porém, é possível, sim, realizar um estudo igualmente válido respeitando-se as particularidades dos materiais quanto ao seu tratamento termomecânico e determinando-se padrões que possam ser utilizados em comparação com amostras futuras. No caso das aplicações em campo, seria importante realizar-se um estudo sistemático envolvendo a microestrutura e a resposta do material por meio do ensaio de DL-EPR para que se pudesse determinar uma escala de valores que pudesse ser utilizada de forma mais apropriada na identificação de fases deletérias.

5. Conclusões

Com o objetivo de analisar criticamente o uso da técnica de DL-EPR no estudo das transformações de fase em aços inoxidáveis duplex e seu efeito na estabilidade de filmes passivos, pôde-se concluir que é possível, sim, obter informações importantes a partir da união dos resultados deste ensaio com análises complementares.

Em primeiro lugar, observou-se que a presença de nitretos de cromo precipitados no interior do grão ferrítico como observado neste trabalho é prejudicial à resistência à corrosão dos aços duplex. Esta fase apresentou efeito tanto influenciando no fenômeno de passivação (caracterizado pela formação de um segundo pico anódico) quanto empobrecendo as regiões vizinhas em elementos de liga, facilitando a sua corrosão.

Observou-se, também, o efeito prejudicial dos nitretos precipitados nos contornos de grão, pois levam à precipitação conjunta de austenita secundária, fase de baixa resistência à corrosão. Esta austenita se formou na forma de uma extensa rede ao longo dos contornos ferrita/austenita mesmo para baixos tempos de envelhecimento. Isto mostra que mesmo para uma pequena precipitação de fase sigma, as propriedades do material podem ser seriamente comprometidas por uma muito mais extensa formação de austenita secundária.

Por fim, constatou-se que o aumento do PRE_N da austenita foi acompanhado de uma redução de Q_r/Q_a . Estes resultados sugerem que a relação de cargas possa ser um parâmetro utilizado na comparação da integridade de filmes passivos mesmo na ausência de fases deletérias. Além disso, a observação de diferentes respostas do ensaio em amostras solubilizadas mostra que é perigoso determinar um limite arbitrário de separação dos valores de i_r/i_a e Q_r/Q_a para indicar a presença de fases deletérias. O procedimento mais correto a se adotar seria um estudo sistemático do material que se deseja verificar e utilizá-lo como padrão de comparação.

Referências bibliográficas

- [1] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1996. p. 436
- [2] ALVAREZ-ARMAS, I. e DEGALLAIX-MOREUIL, S. (Editores) **Duplex stainless steels**. 1. ed. Grã-Bretanha: Wiley-ISTE, 2009. p. 464
- [3] International Organization for Standardization. **ISO 12732:2006(E) : Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Čihal's method)**. Suíça, 2006.
- [4] ASSIS, K. S. DE et al. "Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel". **Corrosion Science**, v. 59, p. 71–80, doi:10.1016/j.corsci.2012.02.014, 2012.
- [5] LANDOLT, D. **Corrosion and Surface Chemistry of Metals**. Itália: EFPL Press, 2007. p. 400
- [6] BARD, A. J. e FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 856
- [7] REVIE, R. W. e UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control - An Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008. p. 490
- [8] BARD, A. J.; SCHOLZ, F. e INZELT, G. (Editores) **Electrochemical dictionary**. Leipzig: Springer, 2008. p. 738
- [9] GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. p. 360
- [10] **Stainless Steel in Figures**. Disponível em: <http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Stainless_Steel_in_Figures_2012.pdf>. Acesso em: 22 out. 2012.
- [11] GAGNEPAIN, J.-C. "Duplex stainless steels: Success story and growth perspectives." **Stainless Steel World**, v. Dezembro, p. 31–36, 2008.
- [12] **Outlook for the stainless steel world market: In the eye of the storm**. Disponível em: <http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/apresent_feinox_11_08.pdf>. Acesso em: 25 out. 2012.
- [13] International Molybdenum Association. **Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels**. 2. ed. Londres: International Molybdenum Association, 2009.
- [14] GADIROVA, E. **Comparison of corrosion resistance between 316 and different duplex stainless steel grades**. Dissertação (Masters in Environmental Technology) -

Faculty of Mathematics and Natural Science da University of Stavanger, Stavanger - Noruega. 2011.

[15] ALVAREZ-ARMAS, I. “Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys”. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 51–57, doi:10.2174/1874477X10801010051, 2010.

[16] LIPPOLD, J. C. e KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. v. 1p. 357

[17] MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**. Osasco: SENAI, 2001. p. 100

[18] FONTES, T. F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo, São Paulo - SP. 2009.

[19] LOPES, J. T. de B. **Influência da presença de fases frágeis e da temperatura nas propriedades de propagação de trinca por fadiga do aço inoxidável duplex UNS S31803**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas - São Paulo. 2006.

[20] LI, J. et al. “On the behavior of nitrogen in a low-Ni high-Mn super duplex stainless steel”. **Materials & Design**, v. 32, n. 4, p. 2199–2205, doi:10.1016/j.matdes.2010.11.021, 2011.

[21] WEBER, L. e UGGOWITZER, P. J. “Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content”. **Materials Science and Engineering: A**, v. 242, n. 1-2, p. 222–229, doi:10.1016/S0921-5093(97)00521-2, 1998.

[22] STOULIL, J. e BYSTRIANSKY, J. “Modified EPR-DL method for detection of the spinodal decomposition of 2205 duplex stainless steel”. **Materials and Corrosion**, n. 7, p. n/a–n/a, doi:10.1002/maco.201106127, 2011.

[23] IACOVIELLO, F.; CASARI, F. e GIALANELLA, S. “Effect of “475 °C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, v. 47, n. 4, p. 909–922, doi:10.1016/j.corsci.2004.06.012, 2005.

[24] NILSSON, J. O. “Super duplex stainless steels”. **Materials science and technology**, v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.

[25] PERREN, R.; SUTER, T. e UGGOWITZER, P. “Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. Influence of precipitates”. **Corrosion science**, v. 43, p. 727–745, 2001.

[26] RAMIREZ, A.; LIPPOLD, J. e BRANDI, S. “The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels”. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. August, 2003.

[27] LEE, K. M.; CHO, H. S. e 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**, v. 285, n. 1-2, p. 156–161, doi:10.1016/S0925-8388(99)00014-6, 1999.

[28] Standards Norway. **NORSOK M-630: Material data sheets and element data sheets for piping**. 5 ed. Noruega, 2010.

[29] BØRVIK, T. et al. “Pipe fittings in duplex stainless steel with deviation in quality caused by sigma phase precipitation”. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 26, p. 6945–6955, doi:10.1016/j.msea.2010.06.087, 2010.

[30] LOPEZ, N.; CID, M. e PUIGGALI, M. “Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels”. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1615–1631, 1999.

[31] REDJAIMIA, A. e PROULT, A. “Morphology, crystallography and defects of the intermetallic χ -phase precipitated in a duplex ($\delta+\gamma$) stainless steel”. **Journal of materials Materials Science**, v. 9, p. 2371–2386, 2004.

[32] ESCRIBA, D. M. et al. “Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel”. **Materials Characterization**, v. 60, n. 11, p. 1214–1219, doi:10.1016/j.matchar.2009.04.013, 2009.

[33] NILSSON, J. e WILSON, A. “Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507”. **Materials Science and Technology**, v. 9, n. July, 1993.

[34] SATHIRACHINDA, N. et al. “Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel—Implications and limitations”. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 4, p. 1792–1798, doi:10.1016/j.electacta.2010.08.038, 2011.

[35] SATHIRACHINDA, N. et al. “Study of nobility of chromium nitrides in isothermally aged duplex stainless steels by using SKPFM and SEM/EDS”. **Corrosion Science**, v. 52, n. 1, p. 179–186, doi:10.1016/j.corsci.2009.08.057, 2010.

[36] GARCIA, R. R. A. **Estudo da corrosão do aço superduplex UNS S32750 com diferentes proporções ferrita/austenita em soluções ácidas contendo cloreto**. Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica e de materiais) - Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012.

[37] LO, I.-H. et al. “Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H₂SO₄/HCl solutions”. **Corrosion Science**, v. 48, n. 3, p. 696–708, doi:10.1016/j.corsci.2005.02.004, 2006.

- [38] TSAI, W.-T. e CHEN, J.-R. “Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel”. **Corrosion Science**, v. 49, n. 9, p. 3659–3668, doi:10.1016/j.corsci.2007.03.035, 2007.
- [39] FEMENIA, M. et al. “In situ study of selective dissolution of duplex stainless steel 2205 by electrochemical scanning tunnelling microscopy”. **Corrosion Science**, v. 43, n. 10, p. 1939–1951, doi:10.1016/S0010-938X(00)00180-3, 2001.
- [40] YANG, X. F. e CASTLE, J. E. “Using in situ AFM to investigate corrosion and passivation of duplex stainless steels”. **Surface and Interface Analysis**, v. 33, n. 10-11, p. 894–899, doi:10.1002/sia.1467, 2002.
- [41] LEE, J.-S.; JEON, S.-H. e PARK, Y.-S. “Effects of Solution Annealing Temperature on the Galvanic Corrosion Behavior of the Super Duplex Stainless Steels”. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 2, p. 557-562, doi:10.1007/s11665-012-0255-7, 2012.
- [42] OLSSON, C. “The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS”. **Corrosion science**, v. 37, n. 3, p. 467–479, 1995.
- [43] SOUIER, T. et al. “Local electrical characteristics of passive films formed on stainless steel surfaces by current sensing atomic force microscopy”. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 8, p. 2434–2439, doi:10.1016/j.apsusc.2009.10.083, 2010.
- [44] VIGNAL, V. et al. “Influence of the passive film properties and residual stresses on the micro-electrochemical behavior of duplex stainless steels”. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 23, p. 7118–7125, doi:10.1016/j.electacta.2010.06.050, 2010.
- [45] ČÍHAL, V. e ŠTEFEC, R. “On the development of the electrochemical potentiokinetic method”. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24-25, p. 3867–3877, doi:10.1016/S0013-4686(01)00674-0, 2001.
- [46] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. p. 144
- [47] DENG, B. et al. “Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101”. **Corrosion Science**, v. 52, n. 3, p. 969–977, doi:10.1016/j.corsci.2009.11.020, 2010.
- [48] AMADOU, T.; SIDHOM, H. e BRAHAM, C. “Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test optimization in checking of duplex stainless steel intergranular corrosion susceptibility”. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. November, p. 27–29, 2004.
- [49] GONG, J. et al. “Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method”. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5077–5083, doi:10.1016/j.electacta.2010.03.086, 2010.

- [50] LOPEZ, N.; CID, M. e PUIGGALI, M. “Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels”. **Materials Science and Engineering A**, v. 229, p. 123–128, 1997.
- [51] MOURA, V. S. et al. “Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803”. **Materials Characterization**, v. 59, n. 8, p. 1127–1132, doi:10.1016/j.matchar.2007.09.002, 2008.
- [52] ARIKAN, M. E.; ARIKAN, R. e DORUK, M. “Determination of Susceptibility to Intergranular Corrosion of UNS 31803 Type Duplex Stainless Steel by Electrochemical Reactivation Method: A Comparative Study”. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, n. 1, p. 1–14, doi:10.1155/2012/478508, 2012.
- [53] ROVERE, C. A. D. et al. “Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel”. **Corrosion Science**, v. 68, p. 84–90, doi:10.1016/j.corsci.2012.10.038, 2013.
- [54] CRISTINI, S. I. et al. “Detection of sigma phase in 22% Cr duplex stainless steel by electrochemical methods”. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 46, n. 10, p. 1094–1100, doi:10.1134/S1023193510100034, 2010.
- [55] ORTIZ, N. et al. “Evaluation of the intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with thermoelectric power measurements”. **Corrosion Science**, v. 69, p. 236–244, doi:10.1016/j.corsci.2012.12.008, 2013.
- [56] DURET-THUAL, C.; BONIS, M. e CROLET, J. “Application of the EPR method to duplex stainless steels”. **Materials and Corrosion**, v. 44, p. 37–44, 2001.
- [57] MARTÍN, Ó. et al. “Comparative study between large-scale and small-scale electrochemical potentiokinetic reactivation performed on AISI 316L austenitic stainless steel”. **Corrosion Science**, v. 54, p. 119–126, doi:10.1016/j.corsci.2011.09.007, 2012.
- [58] ASSIS, K. S. DE et al. “Practical aspects on the use of on-site Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Technique (DL-EPR) for Duplex Stainless Steel”. **Corrosion Science**, v. 74, p. 250–255, 2013.
- [59] PARVATHAVARTHINI, N. et al. “Interpretation of Electrochemical Potentiokinetic Reactivation data in the presence of sulphide/oxysulphide inclusions in 316LN stainless steel”. **Corrosion Science**, v. 53, n. 10, p. 3202–3214, doi:10.1016/j.corsci.2011.05.065, 2011.
- [60] ASTM. **ASTM A959 - 11 Standard Guide for Specifying Harmonized Standard Grade Compositions for Wrought Stainless Steels**. West Conshohocken, PA: 2011.
- [61] CALLIARI, I.; ZANESCO, M. e RAMOUS, E. “Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205”. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 22, p. 7643–7649, doi:10.1007/s10853-006-0857-2, 2006.