

**FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO**

**MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DE METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**MODIFICAÇÕES DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX  
VAZADO 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu PARA MELHORIA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO  
POR PICADAS**

**FÁBIO ANDRÉ DOS SANTOS RIBEIRO**

**COM ORIENTAÇÃO: PROF. DR. HENRIQUE SANTOS (FEUP)**

**08 DE JULHO DE 2008**

<i>CANDIDATO</i>	Fábio André dos Santos Ribeiro	<i>Código</i>	020508023
<i>TÍTULO</i>	Modificações da composição química do aço inoxidável duplex vazado 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu para melhoria da resistência à corrosão por picadas		
<i>DATA</i>	30 de Julho de 2008		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala C-603- 10.30h		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professora Doutora Ana Maria Pires Pinto	DEM/EEUM
	<i>Orientador</i>	Professor Doutor Henrique Manuel Cunha Martins dos Santos	DEMM/FEUP

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar quero agradecer ao meu orientador Doutor Henrique Santos pelas sugestões, críticas, disponibilidade que me dispensou e dos ensinamentos que me transmitiu, de importância fundamental para a concretização deste trabalho experimental. Quero agradecer, da mesma forma, à FERESPE pela oportunidade concedida, em particular, aos Engenheiros Jorge Casais, Pedro Lacerda, Joaquim Santos e Sandra Coimbra.

Quero agradecer de forma particular ao meu colega Rui Jorge pelas opiniões, sugestões, apoio e amizade que sempre demonstrou durante a realização desta actividade. Agradeço à Engenheira Joana Leal pela disponibilidade, sugestões e pelo apoio que me dispensou e também ao Sr. Ramiro e à Sr.<sup>a</sup> Amélia que sempre demonstraram disponibilidade para colaborar.

Deixo uma palavra de agradecimento a todos os colegas que me apoiaram e que me dispensam grande carinho e amizade.

Finalmente, agradeço e dedico a realização deste trabalho à minha Luísa Andreia, aos meus pais, Adriano e Miquelina, ao meu irmão João e à restante família por tudo que me dão a cada dia.

**A todos os meu sincero agradecimento.**

## ÍNDICE GERAL

<b>RESUMO</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>7</b>
<b>1. ENQUADRAMENTO TEÓRICO</b>	<b>9</b>
1.1. PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS AID	10
1.1.1. Solidificação dos aços inoxidáveis duplex	10
1.1.2. Tratamento térmico de solubilização	11
1.1.3. Propriedades mecânicas e aplicações	15
1.2. COMPORTAMENTO E OPTIMIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PICADAS	16
1.2.1. Corrosão por picadas	16
1.2.2. Influência da composição química	18
1.2.3. Parâmetros de resistência à corrosão por picadas, com base na composição química...	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
1.2.4. Influência do tratamento térmico	21
1.2.5. Influência das fases secundárias – fase sigma	23
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>26</b>
2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
2.1.1. Estudo da influência dos parâmetros microestruturais, em função da temperatura de tratamento térmico de solubilização, na resistência à corrosão por picadas.	27
2.1.2. Estudo da influência da composição química e duração do tratamento térmico a 900 °C na cinética de precipitação de fase sigma e respectiva influência na resistência à corrosão por picadas.	28
2.2. TÉCNICAS DE ANÁLISE DE DADOS	29
<b>3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>34</b>
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS AID EM FUNÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	34
3.1.1. Aço 25-6-3-3	34
3.1.1.1. Microestrutura	34
3.1.1.2. Dureza	34
3.1.2. Aço 25-7-3	35

3.1.2.1. Microestrutura	35
3.1.2.2. Composição química das fases (PREN)	36
3.1.2.3. Dureza	39
3.1.3. Aço 27-7-5	40
3.1.3.1. Microestrutura	40
3.1.3.2. Composição química das fases	43
3.1.3.3. Dureza	46
3.2. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PICADAS DOS AÇOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	47
3.3. ESTUDO DA FORMAÇÃO DA FASE SIGMA E DA SUA INFLUÊNCIA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PICADAS DOS AÇOS	51
3.3.1. Estudo metalográfico da formação de fase sigma	51
3.3.1.1. Análise microestrutural do aço 25-6-3-3	51
3.3.1.2. Análise microestrutural do aço 25-7-3	52
3.3.1.3. Análise microestrutural do aço 27-7-5	53
3.3.1.4. Dureza	54
3.3.2. Avaliação da influência da presença de fase sigma na resistência à corrosão por picadas...	55
<b>4. CONCLUSÕES</b>	<b>59</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>61</b>
ANEXO I	63
ANEXO II	64
ANEXO III	65
ANEXO IV	66
ANEXO V	67
ANEXO VI	68
ANEXO VII	69

## Resumo

Este trabalho foi desenvolvido com o objectivo de estudar o efeito de alterações da composição química na resistência à corrosão por picadas de aços inoxidáveis duplex vazados. O trabalho foi realizado em colaboração com a Ferespe – Fundição do ferro e aço, Lda, que cedeu o material utilizado no estudo e maquinou as amostras para os ensaios realizados de acordo com a especificação ASTM G48-03. Para concretização dos objectivos foram realizados recozimentos de solubilização entre 1050°C e 1200°C sobre dois aços com diferentes PREN, no estado bruto de vazamento; um normalizado e comercializado pela empresa (25-7-3), e um outro aço não normalizado e com teores mais elevados em cromo, molibdénio e azoto (27-7-5) e que não é comercializado pela empresa. Foi utilizado um terceiro aço (25-6-3-3), normalizado e comercializado pela FERESPE, recepcionado já sujeito a tratamento térmico de solubilização a 1075°C (utilizado como referência). Sobre amostras sujeitas aos referidos recozimentos de solubilização foi avaliada a resistência à corrosão por picadas, aplicando os procedimentos descritos na especificação ASTM G61-96 e nos métodos A e E da especificação ASTM G48-03. Os resultados obtidos mostram que o aumento das adições de cromo, molibdénio e azoto (27-7-5) provoca um aumento da resistência à corrosão por picadas, com excepção do tratamento térmico efectuado a 1050°C, que resultou num aparecimento de fase sigma nas interfaces ferrite/austenite. A determinação da temperatura de solubilização que maximiza as propriedades de resistência à corrosão por picadas só foi possível determinar através do método E do procedimento da norma ASTM G48-03, para os aços 25-7-3 e 27-7-5, que revelou a temperatura de 1150°C, na medida em que a respectiva temperatura crítica de picada é superior em 5°C às restantes temperaturas.

Foram avaliadas as alterações microestruturais dos aços sujeitos a estágios isotérmicos a 900°C com durações de um, dez e cem minutos; sobre as amostras sujeitas ao referido estágio isotérmico foi realizada a avaliação da resistência à corrosão por picadas com a aplicação dos procedimentos expressos nas normas ASTM G61-96 e ASTM G48-03 (método A). Os resultados evidenciaram a degradação das propriedades de resistência à corrosão por picadas de todos os aços e para qualquer temperatura de estágio. O teor relativo de fase sigma aumenta com a duração do estágio isotérmico; o aumento do teor em cromo, molibdénio e tungsténio, para as mesmas durações de estágio isotérmico, provoca uma precipitação mais intensa dessa fase.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável duplex vazado, corrosão por picadas, microestrutura, tratamento térmico de solubilização, fase sigma

### **Abstract**

The present work was developed in collaboration with Ferespe - Fundação do ferro e aço. Lda, with the purpose of studying the effect of the chemical composition changes in the microstructural and pitting corrosion resistance parameters, in cast duplex stainless steels.

To accomplish the objective, solution annealing in a range of temperatures between 1050 and 1200°C was carried out in two steels with different chemical composition and different PREN, both in the “as cast” form, one standardized and produced by the company (25-7-3), and the other not standardized and with high contents in, essentially, chromium, molybdenum and nitrogen (27-7-5), that is not under production by Ferespe. A third steel (25-6-3-3), standardized and produced by FERESPE, was used. This steel was received in the solution treated condition at 1075°C (used as reference). Pitting corrosion resistance was evaluated in the samples submitted to the above-mentioned heat treatments, using the procedures of the ASTM G 61-96 specification, and the A and E method of the ASTM G48-03 specification. The results show that the alloying elements increase, essentially chromium, molybdenum and nitrogen (27-7-5), leads to a raise in the pitting corrosion resistance, with the exception of the solution annealing carried out at 1050°C, which resulted in sigma phase appearance in the austenite/ferrite interface. The determination of the solution annealing temperature that maximizes the pitting corrosion resistance was only possible with procedure of the E method of the ASTM G 48-03 standard, for the 25-7-3 and 27-7-5 steels, which revealed a temperature of 1150°C.

Microstructural modifications of the steels were evaluated when submitted to isothermal stages at 900°C, with durations of 1, 10, and 100 minutes; the evaluation of the pitting corrosion resistance was carried out in the samples submitted to the isothermal stage, with the application of the procedures expressed in the ASTM G61-96 and ASTM G48-03 (A method) standards. The results showed the degradation of the pitting corrosion resistance in all the steels at all durations of isothermal stages. The sigma phase relative content increases with the duration of the isothermal stage; the increase of the alloying elements, essentially chromium, molybdenum and tungsten, for the same durations of isothermal stage, leads to a stronger precipitation of this phase.

**Key words:** cast duplex stainless steel, pitting corrosion, microstructures, solution annealing treatment, sigma phase.

## 1. Enquadramento teórico

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são definidos como aços com microestrutura constituída por austenite e ferrite, com pelo menos 25 a 30% da fase em menor quantidade. Esta família de materiais representa um compromisso entre os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, evidenciando melhor resistência à tracção e à corrosão por picadas, intersticial e sob tensão que os austeníticos e maior resistência ao impacto que os ferríticos.[1,2]

A primeira liga desta família de materiais foi desenvolvida no final dos anos 30 por Bain e Griffiths. Esta primeira geração de AID era ligada ao crómio-níquel-molibdénio e apresentava uma baixa tenacidade após soldadura, devida à presença de uma elevada fracção de ferrite. Durante a soldadura, a zona afectada termicamente, sujeita a um forte aquecimento, adquiria uma microestrutura essencialmente ferrítica; ao ser posteriormente arrefecida rapidamente, não permitia uma repartição suficiente do níquel para estabilizar a austenite e mantinha uma elevada fracção de ferrite, característica das altas temperaturas (os AID formam austenite por transformação no estado sólido a partir da ferrite, à medida que a sua temperatura baixa até, aproximadamente, 1040 °C). O aumento intensivo em níquel não era exequível, não só pelo seu custo, como também pela possibilidade deste estabilizar a austenite desde a solidificação e promover a predominância desta fase. Apesar disso, estes aços eram utilizados num grande número de aplicações, em substituição das ligas austeníticas, devido à melhor resistência à corrosão intergranular e à corrosão generalizada.[1,2]

Nos anos 70, impulsionado pelas indústrias de off-shore do Mar do Norte foi desenvolvida a segunda geração de AID, com diminuição do teor em carbono e com adições de azoto (elemento intersticial), cujo coeficiente de difusão na ferrite e na austenite é respectivamente cerca de duas e três ordens de grandeza mais elevado que o níquel; foi conseguida uma proporção microestrutural semelhante de ferrite e austenite e em consequência uma melhoria da tenacidade das zonas afectadas termicamente durante a soldadura e uma excelente resistência à corrosão em ambientes com cloretos. A utilização do azoto em vez do níquel contribuiu para o aumento da competitividade do AID de segunda geração, baixando o seu custo.[1,2]

A constante procura da melhoria do desempenho dos aços inoxidáveis em ambientes agressivos levou, já nos anos 80, à elaboração de materiais mais sofisticados, designados por aços inoxidáveis super duplex (AISD), caracterizados com um número ou índice de

resistência à corrosão por picada ( $PREN^1$ ) superior a 40.[2]

$$PREN = Cr + 3.3 \times (Mo + 0.5 \times W) + K \times N; \quad (1)$$

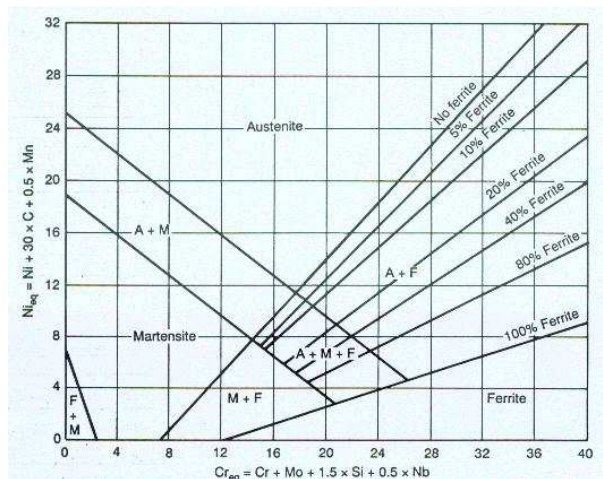
O Cr, Mo, W e N representam os teores mássicos em crómio, molibdénio, tungsténio e azoto respectivamente e K é uma constante (em geral a literatura atribui um valor de 16). A significação deste indicador será tratada oportunamente adiante neste documento.[2]

Nos últimos tempos surgiu uma nova família de AID denominado de aço inoxidável hiperduplex (AIHD: 27Cr-6,5Ni-4,8Mo-1Co-0,4N). Esta família é caracterizada por um  $PREN \geq 49$  e apresenta uma resistência à corrosão maior que os AISD.[3]

## 1.1. Processamento e caracterização mecânica dos AID

### 1.1.1. Solidificação dos aços inoxidáveis duplex

O modo de solidificação de um AID depende, essencialmente, da composição química. De acordo com Kaçar et al., referenciados em [4], o modo de solidificação de um AID com uma razão entre crómio equivalente e níquel equivalente ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ) maior que 1,75 é totalmente ferrítico (as composições típicas de AID vazados estão disponíveis na tabela 20 do anexo I). A figura 1 apresenta o diagrama de Schaeffler que fornece uma indicação da previsão da microestrutura com base na noção de crómio equivalente e níquel equivalente.[4]



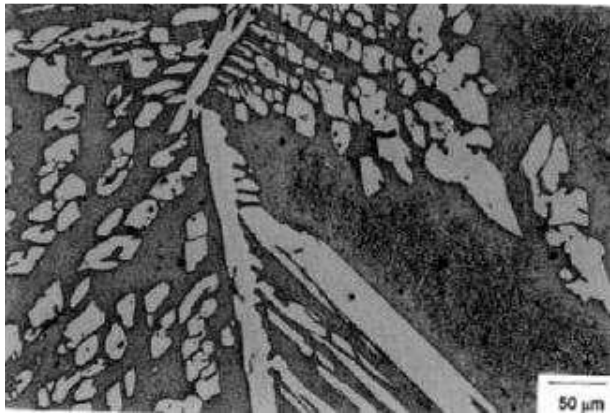
**Figura 1 – Diagrama simplificado de Schaeffler para previsão da microestrutura [4]**

O aço inoxidável duplex no estado bruto de vazamento (figura 2) apresenta uma microestrutura formada por ferrite e austenite primária (intergranular grosseira) e austenite secundária (intergranular ou intragranular).[5]

A austenite intergranular, com morfologia alotrimórfica e de Widmanstätten, forma-se a elevadas temperaturas, desde cerca de 1300°C, por transformação da ferrite no estado sólido e é designada na literatura por austenite primária; esta designação é incorrecta pois essa

<sup>1</sup> **PREN** – *Pitting Resistance Equivalent Number* ou Número equivalente de resistência à corrosão por picadas.

designação é reservada para as fases formadas durante a solidificação, a partir do líquido. Assim a austenite nucleia e cresce inicialmente nas fronteiras de grão da ferrite e avança, de seguida, em direcções cristalográficas preferenciais da ferrite.[2,5]



**Figura 2 – Microestrutura típica de um AID no estado bruto de vazamento após ataque electrolítico com NaOH: a imagem, em microscopia óptica, revela a ocorrência de ferrite (fase escura) e austenite grosseira de Widmanstätten (fase clara).[2,5]**

A austenite secundária pode apresentar duas morfologias diferentes, dependendo das condições de formação:

- a) intergranular, nas interfaces ferrite/austenite, resultante do crescimento da austenite pré-existente;
- b) acicular e intragranular (figuras 3), resultante de um processo de nucleação e crescimento autónomos.

Esta austenite secundária é designada dessa forma para explicitar que esta fase se forma numa etapa posterior à que origina a austenite primária.[5]

Segundo Ramirez et al., referenciados em [5], a austenite intragranular de morfologia acicular, forma-se a temperaturas inferiores às da austenite intergranular, e está associada aos nitretos de cromo precipitados na ferrite. As regiões circundantes a esses nitretos são empobrecidas em cromo, favorecendo a formação da austenite secundária. [2,5]

A ferrite bruta de vazamento apresenta uma elevada quantidade de nitretos de cromo (as condições de formação destes nitretos surge no ponto 1.1.2. b).

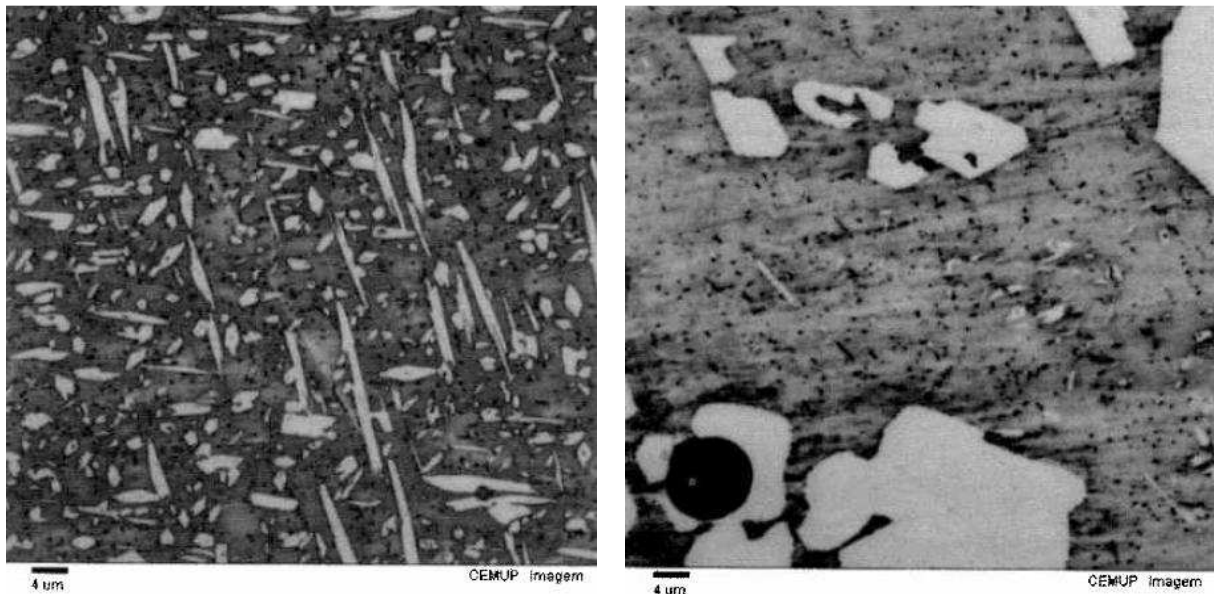
### **1.1.2. Tratamento térmico de solubilização**

Os AID produzidos por fundição exigem tratamento térmico de solubilização com dois objectivos principais:

#### **a) Ajuste da proporção das fases, austenite e ferrite**

A obtenção da melhor proporção de fases num AID ao nível de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão é conseguida quando as percentagens relativas de fases são de 50% de ferrite e de 50% de austenite (até 60%-40%). Este balanço é atingido principalmente pelo controlo muito apertado dos elementos estabilizadores da austenite e

ferrite. Os elementos estabilizadores da austenite, ou gamagêneos, são o carbono, níquel, azoto (figura 4), cobre e manganês. Enquanto que os elementos estabilizadores da ferrite, ou alfa-gêneos, são o crómio, molibdénio, tungsténio e silício.[1]



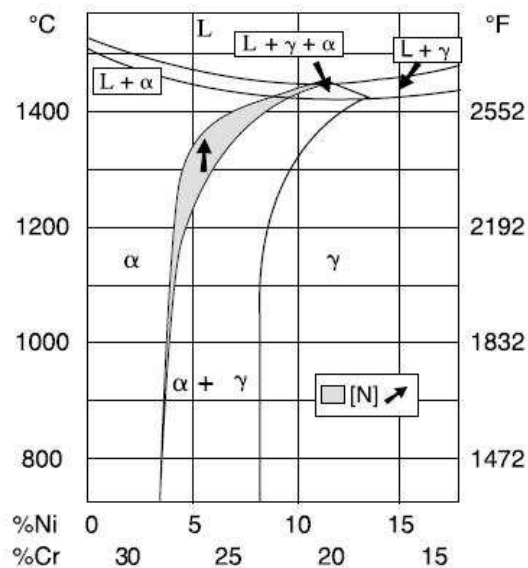
**Figura 3 – Microestruturas de vazamento de um aço inoxidável duplex (reagente de Beraha); à esquerda verifica-se a presença da austenite secundária (fase branca) dispersa na ferrite (fase escura); À direita verifica-se a austenite primária (fase branca) e ferrite (fase escura) com a possível presença de precipitados de crómio (fase negra dispersa na ferrite).[2]**

O azoto é o elemento mais importante na determinação do balanço adequado de fases pelo seu forte poder estabilizador da austenite e pela sua elevada difusividade, pois é um elemento intersticial. Santos et al. [6] demonstraram o forte efeito estabilizador da austenite pelo azoto, utilizando dois AID, um sem azoto e outro com azoto (0,14%p); o primeiro, quando solubilizado a 1300°C e arrefecido rapidamente em água apresentava uma microestrutura completamente ferrítica à temperatura ambiente; o aço com azoto, para as mesmas condições manifestava a ocorrência de austenite, e mesmo quando sujeito a uma solubilização a 1400°C (próximo da linha de *liquidus*) apresentava austenite (o aumento da temperatura de solubilização aumenta o teor de ferrite – vide figura 4).

**b) Solubilizar as fases secundárias (figura 5) formadas durante o arrefecimento na moldação e evitar a sua re-precipitação durante o arrefecimento rápido executado após tratamento térmico de solubilização**

Na solidificação, a lei de arrefecimento na moldação é lenta, portanto, insuficiente para impedir a precipitação de fases secundárias; este fenómeno é tanto mais crítico quanto

mais espessas as paredes das peças e mais ligado for o aço; maiores espessuras promovem arrefecimentos lentos e fortes adições de elementos de liga promovem uma ferrite saturada e naturalmente mais apta a rejeitar elementos de liga.[2,8]



**Figura 4 – Secção do diagrama ternário Fe-Cr-Ni com 68% de ferro, onde se verifica o efeito gamagêneo do azoto.[7]**

As fases secundárias mais danosas ao AID ao nível da resistência à corrosão são a fase sigma ( $\sigma$ ), nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) e austenite secundária. A fase sigma é rica em cromo e molibdênio e os nitretos de cromo consomem cromo, conduzindo à perda de inoxidabilidade; a ocorrência dessas fases, devido à sua fragilidade, degrada a resistência ao impacto. A austenite secundária apresenta teores em cromo e molibdênio inferiores à austenite primária, conduzindo a uma resistência à corrosão por picadas inferior à desta.[9]

A formação dos nitretos de cromo, segundo Wen et al., e Perren et al., referenciados em [5], ocorre durante o arrefecimento rápido desde uma temperatura de arrefecimento elevada. O aumento da temperatura de solubilização provoca um aumento do teor relativo da ferrite, e consequentemente, diminui o teor relativo da austenite; o azoto proveniente da austenite é forçado a dissolver-se na ferrite até ao limite de solubilidade (a solubilidade do azoto na austenite é duas ordens de grandeza maior que na ferrite); assim, durante o arrefecimento da ferrite, vai gerar-se uma competição entre a precipitação do nitreto de cromo e a formação da austenite, sendo esta competição dependente da composição química, velocidade de arrefecimento e do tamanho de grão da ferrite. Uma velocidade de arrefecimento elevada evita a formação da austenite, e consequentemente, a segregação de azoto para a mesma; dada a diminuição de solubilidade do azoto na ferrite com o abaixamento da temperatura e a baixa fracção de austenite, o azoto precipita na ferrite sob a forma de nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). Se a velocidade de arrefecimento for diminuída promove-se a difusão do azoto, e parte da ferrite transforma-se em austenite, na qual apresenta elevada

solubilidade, tornando progressivamente inviável a precipitação do nitreto de crómio. A formação desse precipitado é potenciada a temperaturas na ordem dos 900 a 700°C.[5,9]

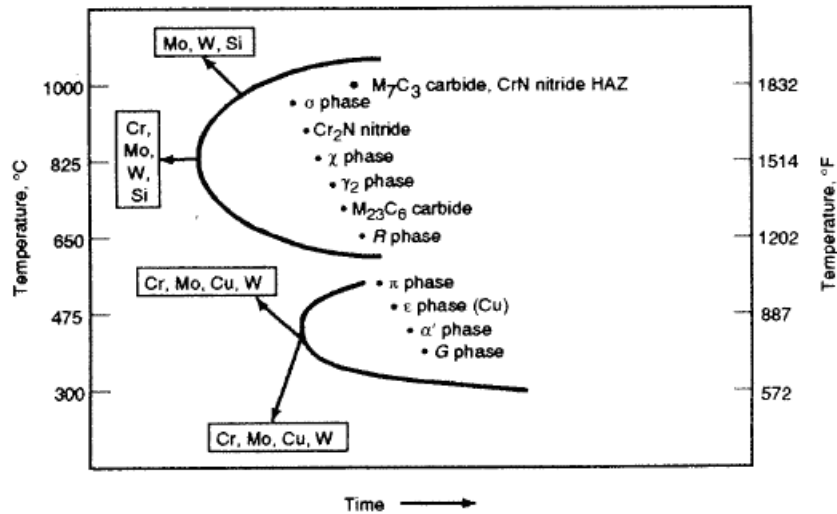


Figura 5 – Diagrama TTT evidenciando a temperatura de formação das fases secundárias e o efeito dos elementos de liga nas reacções de precipitação nos AID.[9]

A fase sigma forma-se a temperaturas entre 1000 e 600°C (figuras 5 e 6). A fase sigma é mais estável que a ferrite e tem uma composição química próxima dessa fase. Nessa gama de temperatura a ferrite transforma-se espontaneamente em fase sigma, quer por conversão directa, quer através de uma reacção eutectóide. Na reacção eutectóide (2) a ferrite ( $\alpha$ ) decompõe-se em fase sigma ( $\sigma$ ) e austenite ( $\gamma$ ).[9]

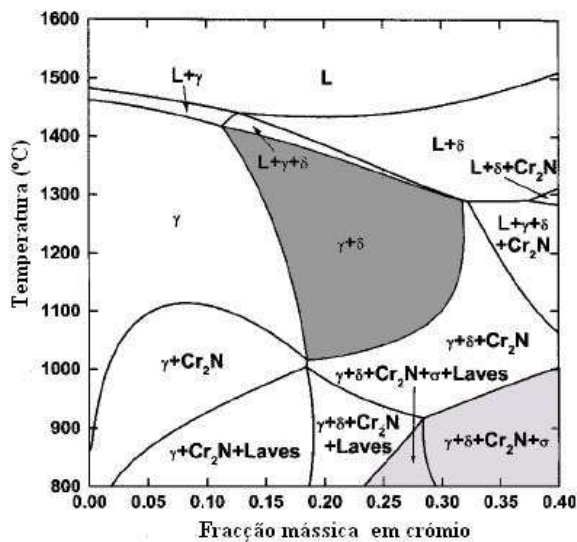


Figura 6 – Secção do diagrama de fase calculado para o aço Fe-xCr-7Ni-1,5Mo-0,25N acima dos 800°C. está salientado as campos de fase correspondente à formação de fase sigma (cinza claro).[10]

A formação de fase sigma é retardada nos AID pela presença do azoto (redução do enriquecimento em crómio e molibdénio na ferrite e pelo aumento da solubilidade desses elementos na austenite) e promovida para altos teores em crómio e molibdénio (estes elementos aumentam a cinética de formação da fase sigma).[9]

Estes factores são de extrema importância para aplicações que requerem exposições a temperaturas elevadas, como por exemplo, a soldadura; a literatura recomenda a temperatura de 250°C como temperatura máxima de serviço para as ligas AID.[9]

Quando a fase sigma se verifica, deve ser eliminada por tratamento térmico de solubilização, que ao mesmo tempo que a elimina, diminui a tendência de posterior ocorrência.[5,9]

### 1.1.3. Propriedades mecânicas e aplicações

As propriedades principais dos AID são a elevada resistência mecânica (tabela 1), elevada resistência à corrosão por picadas e intersticial, corrosão sob tensão em ambientes com cloretos. Apresenta uma boa resistência à erosão e à fadiga, elevada absorção de energia ao impacto, baixa expansão térmica e boa soldabilidade.[9,11]

**Tabela 1 – Propriedades mecânicas à temperatura ambiente dos AID seleccionados na norma ASTM A790<sup>2</sup>. [9]**

N.º UNS <sup>3</sup>	R <sub>0,2</sub> mín.	R <sub>m</sub> mín.	Extensão após ruptura mín.	Dureza
	MPa	MPa	(%)	(HB)
S31200	450	690	25	280
S31500	440	630	30	290
S31803	450	620	25	290
S31304	400	600	25	290
S32550	550	760	15	297
S32750	550	800	15	310
S32760	550	750	25	200-270
S32900	485	620	20	271
S32950	480	690	20	290

A elevada tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% (R<sub>0,2</sub>) permite a fabricação de componentes de parede fina com alta resistência mecânica, possibilitando uma redução de massa e de tempos de soldadura. Os AID apresentam uma ligeira transição dúctil-frágil, todavia, esta transição não é tão marcada como a maioria dos materiais com estrutura CCC.[9]

Estas propriedades permitem que as ligas AID apresentem um elevado desempenho numa grande diversidade de indústrias, essencialmente em ambientes húmidos, ambientes

<sup>2</sup> ASTM A790 - Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe.

<sup>3</sup> As composições químicas das ligas apresentadas estão disponíveis na tabela 21 do anexo I.

com presença de íões cloreto e como substituição dos aços inoxidáveis austeníticos, quando apresentam corrosão sob tensão em ambientes com cloretos ou corrosão por picadas; são frequentemente utilizados em permutadores de calor, dispositivos de armazenamento e transporte de químicos, reactores químicos, equipamentos da indústria do petróleo e do gás, sistemas marinhos e de evaporação salina, etc.[1,11]

## 1.2. Comportamento e optimização da resistência à corrosão por picadas

### 1.2.1. Corrosão por picadas

A corrosão por picadas é uma forma de ataque extremamente localizado que produz cavidades no metal; essa forma de corrosão é caracterizada pela baixa perda de massa e por um longo período de iniciação, antes das picadas serem visíveis, apresentando-se como uma das mais frequentes e destrutivas formas de corrosão.[12,13] A picada<sup>4</sup> forma-se num defeito no filme passivo<sup>5</sup> (uma imperfeição mecânica, uma inclusão, qualquer dano superficial ou desagregação química do filme), sendo favorecida a sua nucleação na superfície do metal. A quebra da camada passivante é seguida da formação de uma célula electrolítica, em que o ânodo desta célula é uma pequena área de metal activo e o cátodo é a restante área de metal passivado. A diferença de potencial nesta célula activa-passiva causa um fluxo de corrente significativo produzindo uma rápida corrosão no ânodo. A resistência à corrosão no metal passivado, envolvente ao ânodo, e as propriedades activas dos produtos da corrosão dentro da picada conduzem a uma tendência de penetração da corrosão no metal, em vez de se propagar na superfície. Uma vez a picada iniciada, a evolução deve ocorrer por processos de autosustentação ou autocatalíticos (figura 7), podendo evoluir para corrosão intersticial<sup>6</sup>. [9,14]

A literatura sugere que a propagação das picadas envolve a dissolução do metal e a manutenção de um elevado grau de acidez no fundo da picada, pela hidrólise dos íões metálicos dissolvidos. A reacção de dissolução anódica do metal no fundo da picada é:



---

<sup>4</sup> **Picada** – cavidade ou buraco com um diâmetro superficial igual ou menor à sua profundidade. [13]

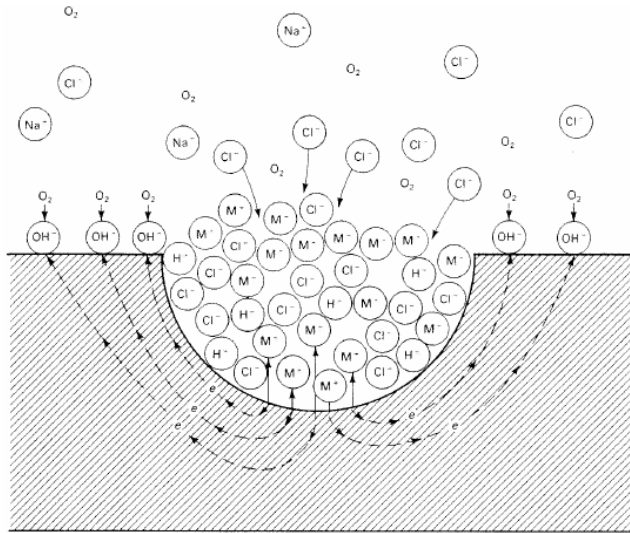
<sup>5</sup> **Passivação** - fenómeno observado durante a corrosão de certos metais e ligas caracterizado pela perda de reactividade química, sob certas condições ambientais. O filme passivo formado deverá ser continuo, sem porosidades, insolúvel, e ser autoregenerante quando quebrado. [13]

<sup>6</sup> **Corrosão intersticial** – forma de corrosão similar à corrosão por picadas, diferenciada pelo mecanismo de iniciação. Esta forma de corrosão inicia-se pela diferença das concentrações de oxigénio ou íões no electrólito, enquanto que a corrosão por picadas ocorre apenas por factores metalúrgicos. [15]

Esta reacção é balanceada com a reacção catódica na superfície adjacente:



O aumento da concentração de  $\text{M}^{n+}$  dentro da picada resulta na migração de iões cloreto para manutenção da neutralidade eléctrica.



**Figura 7 – Esquema ilustrativo do processo autocatalítico de propagação da corrosão por picadas.[14]**

O cloreto metálico formado é hidrolisado pela água, formando hidróxido e ácido livre:



A geração do HCl faz baixar o pH no fundo da picada (pH aproximadamente 1,5 a 1,0), enquanto que a superfície do metal se mantém neutra; tendo em conta que a solubilidade do oxigénio nas soluções concentradas é nula, não haverá redução de oxigénio dentro da picada. A redução catódica do oxigénio nas superfícies adjacentes às picadas tende a suprimir a corrosão; então, de certo modo, as picadas protegem catódicamente a restante superfície.[13,14]

O aparecimento de picadas é atribuído a soluções que contêm iões halogenados; o cloreto, o brometo e o hipoclorito são os agentes mais agressivos, enquanto o fluoreto e o iodeto são menos agressivos. Os iões metálicos oxidantes com cloretos são agentes de corrosão por picadas muito agressivos, como por exemplo o cloreto cúprico, o cloreto férrico e o cloreto de mercúrio. Os cloretos de metais não-oxidantes, como o NaCl,  $\text{CaCl}_2$ , também são agentes de picadas mas menos agressivos.[13]

O cloreto cúprico ( $\text{CuCl}_2$ ) e o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) não requerem a presença de oxigénio para promover o ataque, pois os seus catiões podem ser catódicamente reduzidos:



Resumidamente, estas espécies são receptoras de electrões. Estas reacções não são afectadas de forma apreciável pela presença ou ausência do oxigénio.[13]

A corrosão por picadas nos aços inoxidáveis é afectada por uma série de variáveis metalúrgicas, a saber: a presença de fases secundárias, trabalho mecânico a frio severo, grau de acabamento da superfície (picadas que se formam em superfícies polidas apresentam maiores diâmetros e maiores velocidades de penetração do que superfícies mais rugosas), e a composição química.[13]

### 1.2.2. Parâmetros de resistência à corrosão por picadas, com base na composição química

Para prever a resistência à corrosão por picadas oferecida pelo material, com base na composição química, o parâmetro mais utilizado é o PREN.[1]

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3.3 \times (\text{Mo} + 0,5 \times \text{W}) + 16 \times \text{N} \quad (8)$$

O PREN permite a hierarquização dos AID em função da sua resistência à corrosão por picadas, com base na influência dos elementos de liga mais preponderantes para o efeito: o crómio, molibdénio e azoto. Quanto maior o valor do PREN, melhor comportamento do material à corrosão por picadas, se devidamente processado. [9] Alguns autores defendem a adaptação da expressão de cálculo (1) no sentido de ajustar a influência relativa de cada elemento na resistência à corrosão e/ou considerar a influência de outros elementos.

Santos et al. [2] apresentam a expressão do PREN com a seguinte configuração:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3 \times [\text{Mo} + 0,5 \text{W}] + k \times \text{N} \quad (9)$$

$$K = 16^7 \text{ (ou } 20, \text{ segundo Weber ou } 30, \text{ segundo Merello)}$$

Kuri et al. [20] apresentam outro formato de cálculo do valor do PREN, contabilizando a influência benéfica do cobre e do tungsténio:

$$\text{PREN} = \text{Cr}_{\text{livre}} + 3,3 \times (\text{Mo} + \text{W}) + 2.0 \times \text{Cu} + 16 \times \text{N} \quad (10)$$

A referência [9] apresenta o formato da expressão do PREN tendo em conta o efeito adverso do enxofre e fósforo na resistência à corrosão por picadas:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3 \times \text{Mo} + 30 \times \text{N} - 123 \times (\text{S} + \text{P}) \quad (11)$$

A determinação do PREN com base nos teores ponderais de cada elemento de liga a partir da composição química do material base pode conduzir a interpretações ilusórias isto porque o material apresenta uma estrutura bifásica, composta por austenite e ferrite, cada uma com composição química distinta, devido à tendência dos elementos se repartirem de diferente forma entre a austenite e a ferrite, dando origem a diferentes valores de PREN, e consequentemente, a diferentes resistências à corrosão por picadas entre as fases, sendo então

---

<sup>7</sup> Generalidade das fontes bibliográficas.

o desempenho do aço determinada pela fase com um PREN menor. Assim, idealmente, o PREN deverá apresentar um valor aproximadamente igual entre a ferrite e a austenite, maximizando a resistência à corrosão por picada de ambas as fases. Então, pode afirmar-se que um AID apresenta três valores de PREN: o PREN global (vide tabela 21 do anexo I), o PREN da ferrite e o PREN da austenite. [21-23]

O CPT<sup>8</sup> é outro parâmetro utilizado para prever o comportamento à corrosão por picadas da liga.

$$\text{CPT } (^{\circ}\text{C}) = 2,5 \times \text{Cr} + 7,6 \times \text{Mo} + 31,9 \times \text{N} - 41,0 \quad (12)$$

Este parâmetro é baseado na composição química do material e indica a temperatura à qual se formam as primeiras picadas num ensaio em que amostras do material são imersas em tricloreto de ferro. Assim, quanto maior a CPT, maior a resistência à corrosão por picadas oferecida pelo aço, já que a temperatura aumenta o potencial corrosiva da solução.[6]

### **1.2.3. Influência da composição química**

A composição química desempenha um papel primordial na resistência à corrosão por picadas. Genericamente, os elementos de liga que mais fortemente influenciam benéficamente a resistência à corrosão por picadas são o crómio, o molibdénio, o tungsténio, azoto e silício quando na presença de molibdénio; o efeito benéfico destes elementos é contrariado com a presença do carbono, enxofre e fósforo. Apesar disso, a influência dos elementos de liga na resistência à corrosão por picadas é muito complexa, podendo haver efeitos sinérgicos entre elementos.[13,16]

O azoto é adicionado até aproximadamente 0,3% p.; adições acima deste teor são permitidas, segundo Chance et al. referidos em [17], por adições de manganês (3-5%p.), pelo aumento a solubilidade do azoto na austenite e na ferrite. Este elemento melhora a resistência à corrosão por picadas do AID por aumento do PREN e devido a retardar a formação da fase sigma, pela redução dos teores ponderais em crómio e molibdénio da ferrite e pelo aumento da solubilidade do mesmo na austenite. Truman et al., referenciados em [17], afirmam que o efeito do azoto na resistência à corrosão por picadas é fortemente beneficiado pela presença do molibdénio. Para além disto, o azoto endurece o AID por solução sólida.[6,9,17,18]

O crómio é um elemento essencial à formação do filme passivo, que possibilita a

---

<sup>8</sup> CPT – Critical Pitting Temperature ou Temperatura Crítica de Picada.

protecção do aço; embora outros elementos também exerçam influência na eficiência do crómio na formação e/ou manutenção do filme, nenhum outro por si só pode criar propriedades de inoxidabilidade ao aço. O filme é observado para 10,5% de crómio mínimo dissolvido, contudo, para estes teores a protecção é bastante fraca, permitindo apenas protecção em atmosferas pouco agressivas. Em contrapartida, se o teor for exagerado (>30%) este elemento afecta negativamente as propriedades mecânicas, o processamento, soldabilidade e a sua adequabilidade a temperaturas de exposição mais elevadas. Por isso para melhorar a resistência à corrosão é favorável a utilização de outros elementos de liga, essencialmente, molibdénio e tungsténio.[9]

O molibdénio em combinação com o crómio é muito importante em termos de estabilização do filme em ambientes com cloretos, exercendo um papel preponderante na resistência à iniciação da picada. Apesar disso, a sua utilização está condicionada pelo efeito acelerador de fases secundárias danosas aos AID. [9,10,17] Segundo Oh et al. e Okamoto et al. referenciados em [10] a substituição parcial deste elemento pelo tungsténio retarda a precipitação de fases secundárias, essencialmente da fase sigma (apesar do tungsténio acelerar a precipitação dessas fases, tem um efeito relativo menor que o molibdénio). Bond citado em [10] afirma que quando o teor em molibdénio excede o limite de solubilidade (>3,5% p.), o excesso precipitará (fase de Laves:  $Fe_2Mo$ ) e que esses locais se tornam locais potenciais de picadas.[9,10,17]

De acordo com Rescoe et al., referenciados em [17], o tungsténio é adicionado na ordem dos 0,6%p. para melhoria da resistência à corrosão por picadas. Nagano et al., referenciados em [17], afirmam que adições de tungsténio nos AID conduzem a um aumento do potencial de picada (conceito a desenvolver).

O níquel tem a sua utilização restringida devido ao seu custo e à degradação da resistência à corrosão sob tensão e por picadas (para teores acima de 10%), pois estabiliza fortemente a austenite proporcionando no arrefecimento uma percentagem relativa dessa fase acima dos 50%, conduzindo a um aumento da concentração de elementos de liga na ferrite (essencialmente crómio e molibdénio), e consequentemente tornando a liga mais susceptível à formação de fase sigma.[9,17]

O manganês exerce muitas funções atribuídas ao níquel, todavia a sua substituição total pelo níquel não é exequível pois interage com o enxofre formando sulfuretos de manganês que, segundo Jeong et al. [10] e a referência [9], degradam a resistência à corrosão por picadas (pela morfologia dos precipitados formados e por acelerar a formação da fase sigma), por isso a sua utilização é limitada a 1,5%p.

A influência do cobre na resistência à corrosão por picadas não é concordante na literatura. Enquanto que Hagen et al., referenciados em [16], afirmam que as adições de cobre são benéficas para a resistência à corrosão por picadas, Moskowitz, referenciado em [16], conclui que o cobre a degrada. Por sua vez, Siow et al. [16] afirmam que adições de cobre nos aços inoxidáveis diminuem a solubilidade do cromo, contudo não se verificam alterações no comportamento de passivação dos aços inoxidáveis. De acordo com Kubaschewski, referenciado em [17], o cobre melhora a resistência à corrosão por picadas e endurece o AID por precipitação, resultante da diminuição da sua solubilidade na ferrite com o abaixamento da temperatura.

O silício, apesar de ser um poderoso desoxidante, apresenta o efeito adverso de acelerar a precipitação de compostos secundários fragilizantes (essencialmente fase  $\sigma$ ). [9,10] Apesar disso, de acordo com Sump et al., citados em [17], a presença de silício aumenta a resistência à corrosão na presença de cloreto férrico.

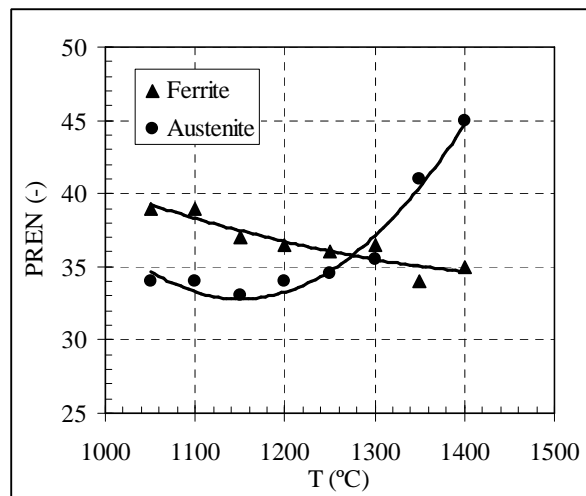
Finalmente, o carbono é limitado nos AID em concentrações muito baixas (na ordem dos centésimos em % ponderal) devido à tendência de formação de precipitados ( $M_{23}C_7$ ), responsáveis pela sensibilização nos aços inoxidáveis duplex, que provoca a degradação das propriedades de resistência à corrosão e tenacidade. [6,9] Glowina et al. [19] concluíram que uma concentração acima de 0,05% provoca a ocorrência de precipitados na microestrutura.

#### **1.2.4. Influência do tratamento térmico**

As condições de tratamento térmico de solubilização vão definir a microestrutura do AID, isto é, número, natureza e proporção entre as fases. Tratamento térmico de solubilização a temperaturas mais baixas (1050°C) implica uma repartição mais intensa. Esta tendência pode ser explicada com base da fracção volúmica das fases de equilíbrio, a ferrite e a austenite. A fracção volúmica da ferrite diminui com a diminuição da temperatura de tratamento térmico, causando um aumento na concentração de cromo e molibdénio na fase ferrítica, elevando o PREN dessa fase. Consequentemente, a fracção de austenite mais elevada provoca uma diminuição da concentração em cromo, molibdénio e azoto nessa fase, resultando numa diminuição do PREN da austenite (figura 8). Então, tendo em conta que a variação no PREN da ferrite e da austenite têm uma evolução contrária, em função da temperatura do tratamento térmico de solubilização, haverá uma temperatura em que os PREN das duas fases será aproximadamente igual, à qual é maximizada a resistência à corrosão de ambas as fases, e consequentemente, da liga. Tratamento de solubilização acima dessa temperatura torna previsível que a picada surja na ferrite, enquanto que tratamento de

solubilização a temperaturas inferiores faz da austenite a fase mais susceptível ao aparecimento da picada.[16,22]

Santos et al. [6] caracterizaram as variações microestruturais num AID vazado (25Cr-5Ni-2,3Mo-2,5Cu-0,14N) causadas pela variação da temperatura de tratamento de solubilização, entre 1050 a 1400°C – de 50 em 50°C. Avaliaram também a influência do tratamento de solubilização na resistência à corrosão por picadas, com procedimentos normalizados pela ASTM G61-86 e ASTM G48-03 Método A (assunto a desenvolver). Neste estudo verificaram que com o aumento da temperatura de solubilização a fracção ferrítica aumenta, havendo a diminuição da repartição do crómio e molibdénio.



**Figura 8 – Variação do PREN da austenite e da ferrite em função da temperatura de solubilização do AID de [6].**

Para tratamentos de solubilização até 1200°C, a liga apresentou um bom desempenho ao nível da resistência à corrosão por picadas; a partir de 1250°C verificaram uma clara degradação dessas propriedades. Entre 1200 e 1250°C, verificaram uma ligeira quebra de propriedades de resistência à corrosão. Isto abriu a hipótese de existir um valor crítico de temperatura de solubilização para o qual a perda de resistência à corrosão por picada é iniciada. Como se pode verificar na figura 8 os PREN das fases são sensivelmente iguais às temperaturas de 1250 e 1300°C, para o método de cálculo utilizado pelos autores; apesar disso, não se verificam para essas temperaturas a melhor resistência à corrosão por picadas. Esse facto dúbio é explicado pela utilização de um valor constante de solubilidade do azoto na ferrite, 0,05%p., que não corresponde à realidade, pois a solubilidade do azoto nas fases é influenciada pela temperatura.

Garfias-Mesias et al. [22] estudaram a influência da relação entre austenite e ferrite na corrosão por picadas, no sentido de encontrar a temperatura óptima de tratamento para

obtenção de uma maior resistência à corrosão por picadas num AID com 26Cr-6Ni-3Mo-1,6Cu-0,2N. Para o efeito, os autores utilizaram quatro temperaturas de tratamento: 1020, 1060, 1100 e 1140°C. Assim, para qualquer temperatura de tratamento, comprovou-se que os grãos ferríticos são enriquecidos em crómio e molibdénio e empobrecidos em níquel e azoto, enquanto os grãos austeníticos apresentavam enriquecimento em azoto e cobre e défice de crómio e molibdénio; a repartição dos elementos de liga exibiu-se mais intensa para as temperaturas mais baixas de tratamento.

Os autores verificaram que o PREN da ferrite diminui com o aumento das temperaturas de tratamento de solubilização. A temperaturas de 1020, 1060 e 1100°C, apesar do PREN da ferrite ser maior que o da austenite, constataram que a picada ocorre na ferrite; as explicações apresentadas para esse facto foram o teor em cobre da austenite que melhora a resistência à corrosão, os níveis dos elementos com efeito negativo (o enxofre e o fósforo que se concentram preferencialmente na ferrite) e sinergias entre o azoto e o molibdénio (em que as menores quantidades de molibdénio na austenite exercem um efeito mais intenso, em relação à resistência à corrosão por picadas, que os teores mais elevados deste elemento verificados na ferrite).

Este trabalho demonstrou que o aumento da temperatura de tratamento de solubilização e, conseqüentemente a fracção da ferrite, fazem baixar a temperatura crítica de picada e o potencial de picada (conceito a desenvolver), apesar de diminuir a diferença dos valores de PREN.

#### **1.2.5. Influência das fases secundárias – fase sigma**

A fase sigma é a fase secundária mais danosa, nos AID, ao nível da resistência à corrosão por picadas; esta fase é constituída essencialmente por crómio e molibdénio, provocando o empobrecimento da vizinhança nesses elementos, tornando essas zonas mais susceptíveis à formação de picadas.[24,25]

Santos et al. [5] potenciaram o aparecimento de fase sigma num AID (25Cr-5Ni-2,3Mo-2,5Cu-0,14N) com tratamentos a 800 e 900°C com durações de 1 e 4 minutos para cada temperatura de estágio, verificando-se em todas elas a presença dessa fase. A 800°C com um minuto de estágio a fase sigma apresentava uma precipitação descontínua ao longo da interface ferrite/austenite; com 4 minutos de estágio à mesma temperatura a fase apresentou uma precipitação quase continua na mesma zona. À temperatura de 900°C, com estágio de um minuto, verificou-se a mesma distribuição que a anterior, enquanto com estágio de 4 minutos, observou-se a ocorrência de uma precipitação massiva de fase sigma no seio da ferrite. Na

análise à corrosão por picadas destes quatro estados, apenas o último apresentou uma degradação ligeira na avaliação de resistência à corrosão por picadas.

Perren et al. [21] estudaram a influência da fase sigma, dos nitretos de cromo (formados na ferrite) e da austenite secundária em três AID com a seguinte composição:

**Tabela 2 – Composições químicas das ligas utilizadas no estudo.**

Liga	%Mn	%Cr	%Ni	%N	%Mo
1	3,8	25,1	7,1	0,38	3,7
2	4,0	23,5	7,1	0,41	4,4
SAF 2507	0,7	24,4	7,0	0,28	3,9

Nesse estudo, os autores provocaram o aparecimento das referidas fases intermetálicas, e verificaram a composição de cada uma delas. Para o aparecimento dessas fases, os autores realizaram tratamentos térmicos entre 900 e 1200°C, concluindo que para as temperaturas de 900°C, o volume das fases secundárias aumentou marcadamente. A ocorrência da fase sigma e da austenite secundária diminuem mais intensamente a resistência à corrosão por picadas que os nitretos de cromo, cuja influência apenas se manifesta no comportamento passivante do aço.

Ezuber et al. [24] estudaram também a influência da fase sigma na corrosão por picada em dois aços (tabela 3), realizando estágios de 845°C com duração de 10, 60 e 300 minutos.

**Tabela 3 – Composição química dos AID utilizados nos ensaios.**

Liga	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni	%N	%Mo
SAF 2205	0,03	1,5	0,025	0,028	0,50	22,00	5,50	0,18	3,2
3RE60	0,02	1,47	0,021	0,026	1,64	18,42	4,84	0,07	2,7

Após tratamento efectuaram-se ensaios potenciodinâmicos em água do mar artificial<sup>9</sup> a 22, 50 e 80°C. O aço SAF 2205 manifestou melhores propriedades de resistência à corrosão por picadas que o 3RE60, para qualquer temperatura de ensaio de corrosão, em amostras sujeitas à mesma duração de estágio isotérmico. A intensidade do ataque aumentou marcadamente com o aumento da temperatura da água do mar e da duração do tratamento potenciador da fase sigma (maior fracção de fase intermetálica). As picadas nuclearam nas fronteiras da austenite/ferrite, e a propagação foi preferencial na fase ferrítica.

<sup>9</sup> **Água do mar artificial:** 25,54g de cloreto de sódio, 11,1g de cloreto de magnésio, 4,09g de sulfato de sódio e 1,16g de cloreto de cálcio.

Kuri et al. [20], verificaram, como recurso ao AID 25Cr-7Ni-4Mo-0,6Mn-0,3N, que juntamente com a interface ferrite/austenite, também as interfaces ferrite/fase sigma são locais preferenciais de nucleação da picada e que a propagação da mesma se processa na fase ferrítica.

## 2. Materiais e Métodos

Para realização deste estudo utilizaram-se dois AID comercializados pela FERESPE, Lda.: GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 em conformidade com EN 10213-4:1995<sup>10</sup>, GX2CrNiMoN25-7-3 em conformidade com EN 10283:1998<sup>11</sup>. Para além destes aços, utilizou-se um terceiro aço, não normalizado, com maiores teores ponderais em crómio, molibdénio e azoto, relativamente aos primeiros, no sentido de aumentar a resistência à corrosão por picadas (PREN). A nomenclatura<sup>12</sup> a adoptar para estes materiais no documento será, respectivamente, a de 25-6-3-3, 25-7-3 e 27-7-5.

A elaboração dos AID foi efectuada nas instalações da FERESPE num forno eléctrico com um revestimento silicioso ligado com ácido bórico. As composições químicas dos AID deste estudo estão disponíveis na tabela 4 (determinada num espectrómetro *SpectroLabM8*).

**Tabela 4 – Valores médios da composição química (em % ponderal) dos AID vazados<sup>13</sup> e o respectivo PREN.**

Designação	C	Cr	Mo	Ni
Nome				
25-6-3-3	0,022	25,57	2,55	5,70
25-7--3	0,028	24,70	3,38	6,37
27-7--5	0,024	26,62	4,74	6,88

Designação	Cu	N	Outros	PREN
Nome				
25-6-3-3	3,05	0,17		37
25-7--3	0,65	0,21	W = 0,50	40
27-7--5	0,12	0,37	Co = 0,72	48

### 2.1. Procedimento Experimental

O procedimento aplicado no desenvolvimento deste trabalho experimental pode ser dividido em duas etapas:

<sup>10</sup> EN 10213-4:1995: *Technical delivery conditions for steel castings for pressure purposes. Austenitic and austenitic-ferritic steel grades.*

<sup>11</sup> EN 10283:1998: *Corrosion resistant steel castings.*

<sup>12</sup> XX-X-X-X – Teores em crómio, níquel, molibdénio e cobre.

<sup>13</sup> Os limites de composição química e as propriedades mecânicas disponíveis nas respectivas especificações europeias estão evidenciados nas tabelas 22 e 23 do anexo II.

### **2.1.1. Estudo da influência dos parâmetros microestruturais, em função da temperatura de tratamento térmico de solubilização, na resistência à corrosão por picadas.**

Num conjunto de amostras<sup>14</sup> no estado “as cast”, dos aços 25-7-3 e 27-7-5, realizaram-se tratamentos térmicos de solubilização (Fornos eléctricos *TERMOLAB* com controladores *Shimaden FP21* e *Shimaden SR24*) com duração de três horas entre 1050 a 1200°C, de 50 em 50°C (a taxa de aquecimento aplicada foi de aproximadamente 10°C/min.); o meio de arrefecimento utilizado foi a água à temperatura ambiente; as amostras do aço 25-6-3-3 não foram sujeitas ao referido procedimento, pois foram recebidas já sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1075°C (temperatura resultante de estudos similares realizados pela FERESPE).

Findos os tratamentos térmicos as amostras foram desbastadas com lixas de SiC e polidas com suspensão de diamante em base aquosa até um acabamento superficial de 1µm; as microestruturas foram reveladas com recurso a ataques químicos e electrolíticos (vide tabela 24 do Anexo III).

Para caracterização microestrutural observaram-se e registaram-se as microestruturas com recurso a uma câmara digital *AXIOCAM MRC5 Zeiss* acoplada a um microscópio óptico *Zeiss – Axiovert 100A*, e foram medidas as fracções volúmicas da austenite e ferrite por análise quantitativa de imagem no software *Paqi: Processamento e Análise Quantitativa de Imagem*, desenvolvido pelo CEMUP<sup>15</sup>. Realizaram-se microanálises num microscópio electrónico de varrimento equipado com um sistema de microanálise por raio-X SEM/EDX (*FEI Quanta 400 FEG ESEM/EDAX Pegasus X4M*); foram utilizados padrões internos e tensões de aceleração de 15 KeV durante 50 segundos; analisaram-se 6 a 10 regiões diferentes em cada amostra para avaliação da composição química das fases. Finalmente, mediram-se macrodurezas (306,5N) e microdurezas Vickers (981,2 mN) com a máquina de ensaios de dureza *Frank Welltest 38505* e com o microdurímetro *Duramin-1 Struers*.

Foi avaliada a resistência à corrosão por picadas dos materiais nas referidas condições

---

<sup>14</sup> Amostras com forma de prisma quadrangular e cilíndricas, destinadas à realização dos ensaios de corrosão em conformidade com os procedimentos das especificações ASTM G48-03 e G61-96, com dimensões aproximadas de 25x25x5 mm e 13 mm de diâmetro e 4 mm de altura, respectivamente.

<sup>15</sup> CEMUP: Centro de Materiais da Universidade do Porto.

submetendo as amostras<sup>16</sup> aos procedimentos estabelecidos pelas normas ASTM G61-96<sup>17</sup> e ASTM G48-03<sup>18</sup> (métodos A – 50°C<sup>19</sup> e E). O método E desta norma foi também aplicado, já no final da execução prática aos aços 25-7-3 e 27-7-5 em amostras sujeitas ao tratamento térmico de solubilização a 1100, 1150 e 1200°C, na tentativa de diferenciar o impacto do tratamento térmico de solubilização na resistência à corrosão por picadas, para completar os resultados obtidos pelas práticas anteriormente mencionadas.

### **2.1.2. Estudo da influência da composição química e duração do tratamento térmico a 900 °C na cinética de precipitação de fase sigma e respectiva influência na resistência à corrosão por picadas.**

Para este estudo realizaram-se tratamentos isotérmicos de precipitação de fase sigma à temperatura de 900°C (temperatura à qual a cinética de precipitação de fase sigma é mais elevada, de acordo com [5,21,26]) com estágios de duração de um, dez e cem minutos<sup>20</sup>. Para o 25-6-3-3 este estágio foi realizado em amostras sujeitas a tratamento de solubilização a 1075°C; para o 25-7-3 utilizaram-se amostras tratadas a 1150°C<sup>21</sup> e para o aço 27-7-5 trataram-se termicamente as amostras a 1125°C<sup>22</sup>.

A detecção da presença de fase sigma nestas amostras foi avaliada com base no

---

<sup>16</sup> As amostras utilizadas no ensaio em acordo com a norma G48-03 tinham um acabamento superficial a 120 mesh, enquanto que as amostras utilizadas no procedimento da G61-96 eram polidas até 6µm; os valores resultantes destes procedimentos correspondem à média da análise de duas amostras.

<sup>17</sup> **ASTM G61-96:** *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.*

<sup>18</sup> **ASTM G48-03:** *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution.*

<sup>19</sup> Inicialmente realizou-se o ensaio a 22°C com o aço 25-7-3, sem resultados, pelo que se decidiu avançar o estudo a uma temperatura de 50°C, de acordo com a norma.

<sup>20</sup> Os tempos apresentados não incluem dois minutos de pré-aquecimento (tempo de recuperação da temperatura até estabilizar a 900°C).

<sup>21</sup> Temperatura recomendada pela EN 10283:1998, devido aos resultados obtidos na data de iniciação da tarefa não permitir definir uma temperatura adequada para maximização das propriedades de corrosão.

<sup>22</sup> Os resultados obtidos dos ensaios de corrosão até ao início da actividade não revelaram a degradação das propriedades de resistência à corrosão por picadas para as temperaturas de tratamento térmico de solubilização de 1100, 1150 e 1200°C; tendo em conta que nas amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1075°C verificou-se a ocorrência de fase sigma, que degrada a resistência à corrosão por picadas, foi decidido realizar o tratamento térmico de solubilização a 1125°C.

método A da especificação da norma ASTM A923-01<sup>23</sup>, com recurso ao ataque electrolítico (1-3 V) com hidróxido de sódio a 40%, após desbaste das amostras com lixas de SiC e polidas com suspensão de diamante em base aquosa até um acabamento superficial de 1µm.

Realizaram-se medições de macrodurezas em todas as amostras e microdurezas em amostras do aço 27-7-5 expostas cem minutos a 900°C (nesta amostra a ferrite transformou-se completamente em fase sigma).

Foi avaliada a resistência à corrosão por picadas dessas amostras no sentido de determinar a influência da precipitação da fase sigma em conformidade com os procedimentos da norma ASTM G48-03 (Método A – 22°C) e ASTM G61-96.

## 2.2. Técnicas de análise de dados

As normas utilizadas nesta execução laboratorial foram: ASTM G48-03, ASTM G46-94<sup>24</sup>, ASTM G61-96 e ASTM A923-01.

A norma ASTM G48-03 descreve procedimentos para análise directa de resistência à corrosão por picadas e corrosão intersticial de aços inoxidáveis pela imersão em cloreto férrico. O método A da especificação da referida norma estabelece um procedimento de imersão da amostra numa solução ácida, oxidante, de tricloreto de ferro<sup>25</sup> durante 72 horas (duração recomendada, apesar da norma admitir outras durações que não 72h), com auxílio de um suporte de vidro a temperaturas de 22 e 50 °C (figura 9); no final do ensaio a amostra deve ser observada para identificação de eventual ataque localizado e determinação da perda de massa com uma precisão não inferior a 0,001g, após lavagem em água corrente e escovagem com uma escova de fibras poliméricas; a perda de massa permite o cálculo da taxa de corrosão<sup>26</sup>.

A avaliação da resistência à corrosão por picadas com base neste indicador requer cuidados; a corrosão por picadas é caracterizada por uma baixa perda de massa, pois o material resultante da corrosão fica frequentemente aprisionado dentro da picada o que altera significativamente esta medição, portanto, a fiabilidade e reprodutibilidade deste indicador é duvidosa.

---

<sup>23</sup> **A923 – 01:** *Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Wrought Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels.*

<sup>24</sup> **ASTM G46 – 94:** *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion.*

<sup>25</sup> Composição da solução: 100g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (puro) em 900mL de água.

<sup>26</sup> Taxa de corrosão: quantidade de corrosão que ocorre por unidade de tempo e é expressa em mdd (mg/dm<sup>2</sup>/dia).



**Figura 9 – Teste de avaliação de resistência à corrosão por picadas, norma G48-03, em desenvolvimento. O recipiente que contém a amostra está imerso num banho isotérmico para manutenção da temperatura; a temperatura real do banho é controlada por um termómetro em contacto com o banho.**

O método E, da mesma norma, descreve um procedimento de determinação do CPT para aços inoxidáveis. Neste ensaio procede-se à imersão das amostras a analisar numa solução de tricloreto férrico acidificado<sup>27</sup> (HCl), durante 72h (ASTM G48-00<sup>28</sup>) a uma temperatura calculada com base na composição química do material (vide equação 12); a temperatura inicial a ser ensaiada deverá ser 5°C acima desse valor calculado; se a amostra apresentar corrosão por picadas a temperatura deverá ser baixada 5°C, se não se verificar a ocorrência de picadas deve incrementar-se 10°C, até ser definido um intervalo de temperatura à qual se verifica a primeira picada.

A norma G46-94 apresenta parâmetros e procedimentos a realizar para caracterização da corrosão por picadas, fornecendo informações acerca da identificação das picadas, extensão e avaliação da corrosão (profundidade de picada (figura 10), diâmetro de picada e densidade de picada); considera-se que ocorre corrosão por picadas quando se verifica uma cavidade com uma profundidade mínima de 25 µm. Esta avaliação é precedida da abertura das picadas com recurso a uma agulha.

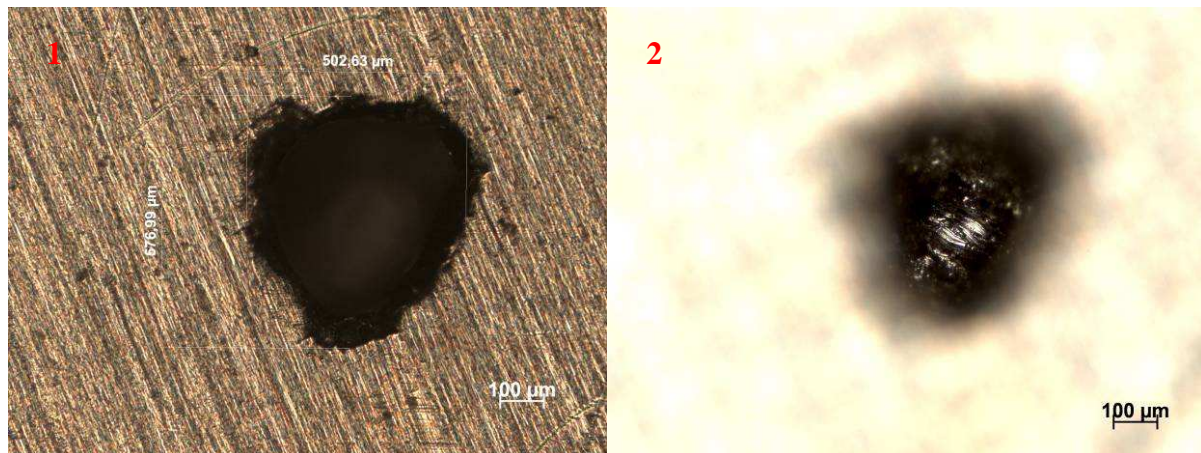
A resistência à corrosão por picadas foi também avaliada por uma técnica

---

<sup>27</sup> Composição da solução: 168,72g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (puro) em 600de água e 16 mL de HCl.

<sup>28</sup> A referência [3] indica uma CPT de 97,5°C para um aço com composição química próxima ao 27-7-5, aplicando o método E da norma ASTM G48-03, com duração de 24h. No sentido de promover uma CPT mais baixa e garantir uma CPT dentro dos limites estabelecidos pela norma (0 a 85°C), foi aplicado o procedimento do método E disponível na versão do ano de 2000 (G48-00), que estabelece que o ensaio deve apresentar uma duração de 72h.

electroquímica – método potenciodinâmico<sup>29</sup>(figura 11), com base na norma ASTM G61-96. Assim, essa especificação estabelece um ensaio de polarização cíclica em água do mar sintética (solução de NaCl a 3,65%) à temperatura de 25°C (figura 12); o potencial é aumentado a uma taxa de 0,6V/h até ocorrer uma intensidade de corrente de 5mA; para este valor, o sentido de varrimento do potencial é revertido até que o ciclo de histerese feche (ou seja atingido o potencial de protecção).



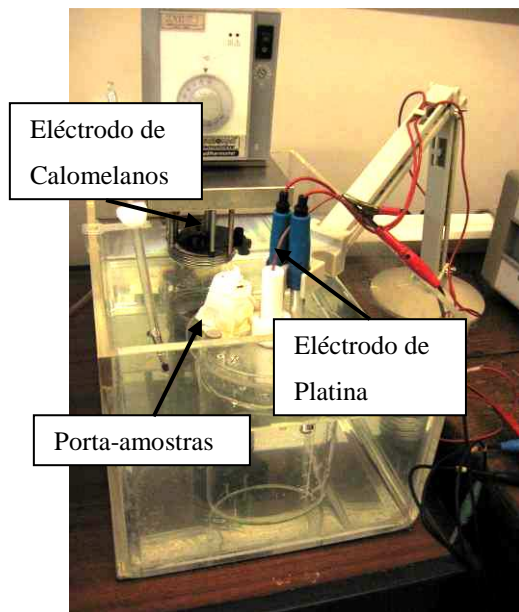
**Figura 10 – Pormenor da técnica utilizada para medição da profundidade de picada. Inicialmente, com o microscópio óptico, foca-se a superfície da amostra (1) e cria-se um ponto fixo no parafuso micrométrico, seguidamente, roda-se o parafuso micrométrico até focagem do fundo da picada (2). A profundidade é medida pelo andamento do parafuso<sup>30</sup>.**

A análise da resistência à corrosão por picadas com base no ensaio potenciodinâmico é efectuada com determinação do potencial de picada ou de corrosão por picadas, o potencial de protecção ou de repassivação e área do “loop” de histerese. O potencial de picada ( $E_c$ ) é o potencial ao qual se verifica um forte aumento da densidade de corrente; este indicador permite identificar o potencial ao qual se inicia a corrosão por picadas, portanto, quanto mais elevado, maior a resistência do aço à corrosão por picadas. Este indicador é dependente de várias condições, tais como, taxa de varrimento do potencial, acabamento da amostra, condições de arejamento do electrólito, tempo de imersão precedente ao início do ensaio e geometria da amostra. Além disso, a curva anódica obtida nem sempre permite uma avaliação

<sup>29</sup> **Métodos potenciodinâmicos** - aqueles em que existe uma variação continua ou em degraus do potencial de eléctrodo, em função do tempo. O registro imediato da densidade de corrente, em função do potencial, implicará a obtenção de uma curva de polarização, que será a resposta do sistema àquela variação de potencial imposta externamente.[27]

<sup>30</sup> A escala do parafuso micrométrico já havia sido calibrada, em que 143 divisões correspondem a 25 µm. A movimentação do parafuso foi efectuada sempre no mesmo sentido para minimização das folgas mecânicas.

exacta do  $E_c$ , isto porque, em vez de um forte aumento da densidade de corrente (figura 13) verifica-se um aumento progressivo da mesma; por vezes ocorre um tramo inicial com baixo declive (vide figura 14), que pode gerar hesitações na determinação do  $E_c$ . [28, 29] O critério de determinação deste parâmetro será o potencial ao qual o declive da curva de ensaio se evidencie inalterável (vide figura 14 –  $E_{c1}$ ).



**Figura 11 – Imagem da célula de polarização (à esquerda) e porta amostras (à direita) aplicadas na realização do ensaio em conformidade com ASTM G61-96.**

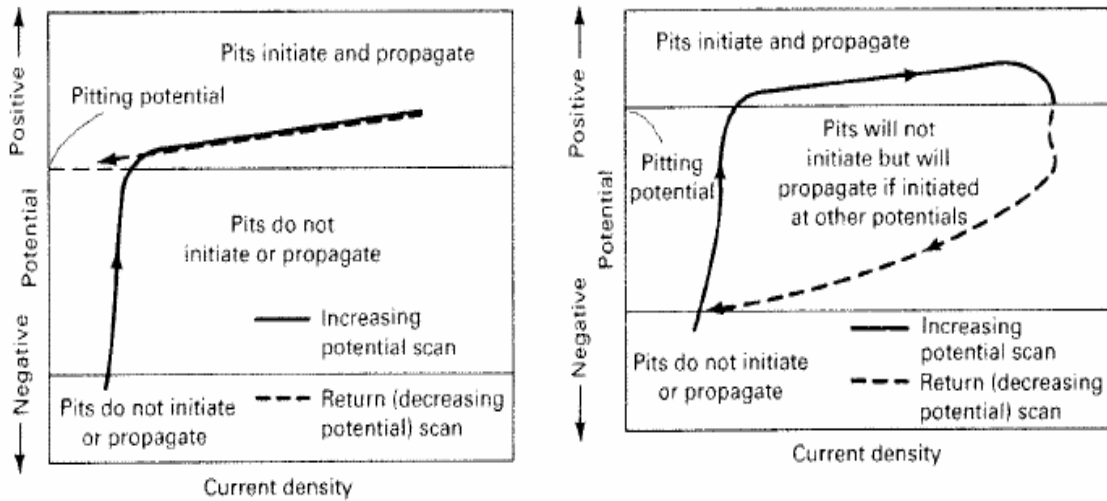
O potencial de protecção ou de repassivação ( $E_p$ ) é definido por Pourboix como o potencial ao qual o varrimento revertido intercepta o varrimento inicial completando o ciclo de histerese. Para potenciais mais negativos que este as picadas não devem ocorrer e, caso existam, serão repassivadas – quanto maior o  $E_p$  maior a resistência à picada do material.

No caso de não se verificar a intercepção do varrimento revertido com o varrimento inicial será tomado um potencial menor que o último ponto medido ( $<E_p$ , figura 14).

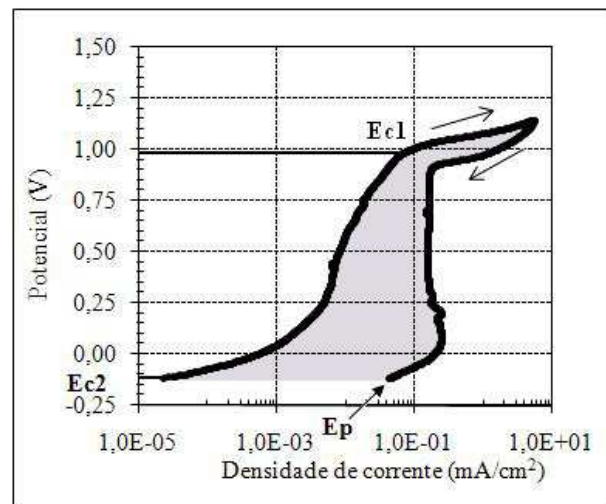
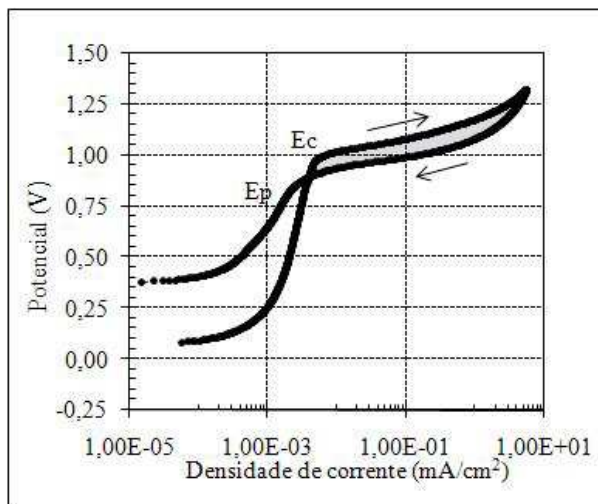
A área do ciclo de histerese está relacionada com a quantidade de picadas propagadas durante o varrimento de potencial. Assim, as ligas que apresentem uma área menor de "loop de histerese" são mais resistentes à corrosão por picadas. [15]

Quando se verificar uma situação como a expressa na figura 14, em que não se verifique a intercepção dos dois ciclos, a área considerada será aquela representada a cinzento, na referida figura.

Finalmente, a norma ASTM A923-01 apresenta um procedimento normalizado para detecção de fases intermetálicas nos AID para deformação plástica. O método A dessa norma estabelece critérios de aceitação baseados na espessura da fronteira do grão austenítico, antecedido por um ataque electrolítico com NaOH.



**Figura 12 – Esquema ilustrativo do resultado teórico de uma polarização cíclica que indicam a susceptibilidade à corrosão por picadas num dado ambiente. À esquerda, a amostra apresenta uma boa resistência à corrosão por picada, área de “loop de histerese” nula, à direita, a amostra apresenta uma baixa resistência à corrosão por picada, área de histerese elevada.[14]**



**Figuras 13 e 14 – Exemplo de curvas-tipo para o ensaio de polarização cíclica; à esquerda, curva composta por dois declives, à direita, curva composta por três declives.**

### 3. Apresentação e discussão dos resultados

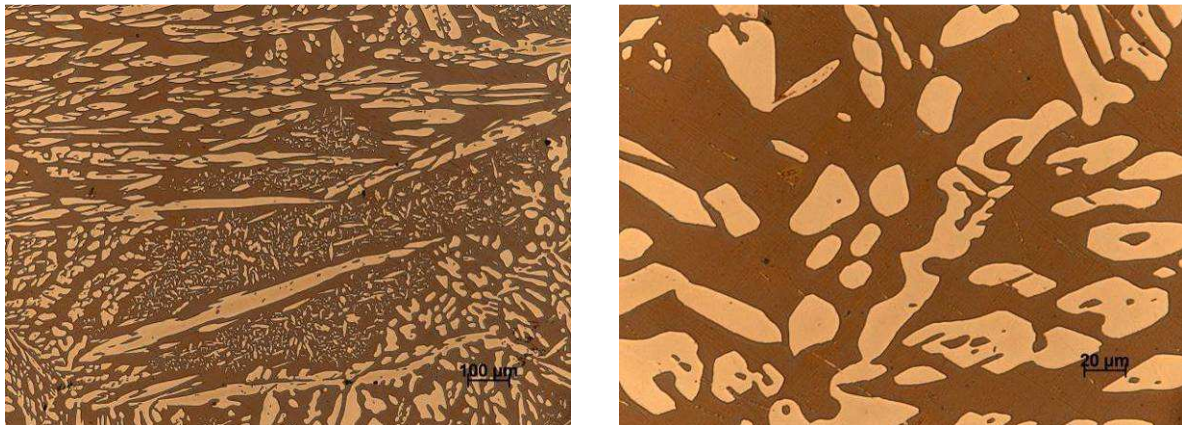
#### 3.1. Caracterização dos AID em função do tratamento térmico de solubilização e da composição química

##### 3.1.1. Aço 25-6-3-3

##### 3.1.1.1. Microestrutura

Este aço foi recebido sujeito a um tratamento térmico de solubilização a 1075°C. A microestrutura resultante (figura 15) é constituída por austenite e ferrite.

Foi avaliado um teor relativo de austenite na microestrutura de  $33 \pm 8$  (resultante da análise de 30 campos com ampliação de 100x). Este valor situa-se na gama inferior indicada na literatura para este constituinte; no estudo apresentado em [5] pode verificar-se que este aço apresenta 46% e 44% de austenite para temperaturas de tratamento de solubilização de, respectivamente, 1050°C e 1100°C e em [22] o teor relativo de austenite é de 49% em amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1060°C e de 40% para temperaturas de tratamento de 1100°C.



**Figura 15 – Microestruturas resultantes do tratamento térmico de solubilização a 1075°C do AID 25-6-3-3, revelada com ataque electrolítico a 3V em solução de NaOH, durante 20s; a fase clara corresponde à austenite e a fase escura à ferrite.**

##### 3.1.1.2. Dureza

A dureza do material é de  $265 \text{ HV} \pm 5$  (resultado de cinco identificações com carga de 306,5N). Na medição da microdureza<sup>31</sup> das fases verificou-se que a fase austenítica ( $270 \pm 15 \text{ HV}$ ) apresenta uma dureza ligeiramente inferior à fase ferrítica ( $290 \pm 15 \text{ HV}$ ).

<sup>31</sup> Medições resultantes de 20 identificações por amostra, distribuídas pelas duas fases.

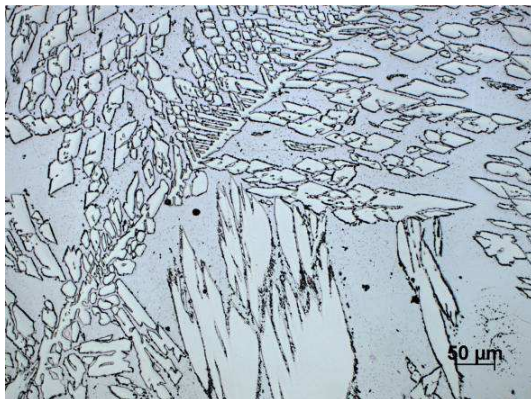
### 3.1.2. Aço 25-7-3

#### 3.1.2.1. Microestrutura

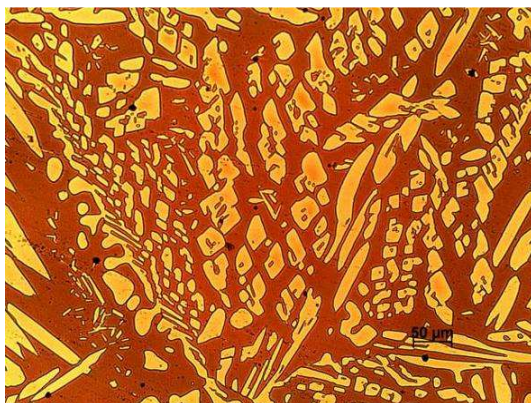
As amostras do aço 25-7-3 foram recebidas no estado bruto de vazamento. Na figura 16 pode verificar-se a ocorrência de austenite intergranular grosseira e de Widmanstätten disposta na matriz ferrítica. Essas amostras foram sujeitas a tratamentos térmicos de solubilização a 1050, 1100, 1150 e 1200°C; as microestruturas resultantes são constituídas por ferrite (fase escura) e austenite (fase clara) (figura 17).

Verificou-se que o teor relativo de fases (medição de 30 campos a ampliação de 100x), em função das temperaturas de tratamento de solubilização, estão dentro dos limites referidos por [1,9] (60%-40%); o teor relativo de austenite (figura 18) apresenta uma ligeira diminuição com a temperatura, em conformidade com [6,22].

Verifica-se assim a concretização dos pressupostos do tratamento térmico de solubilização, a obtenção de uma proporção fásica adequada e a eliminação de fases secundárias, para qualquer temperatura associada.

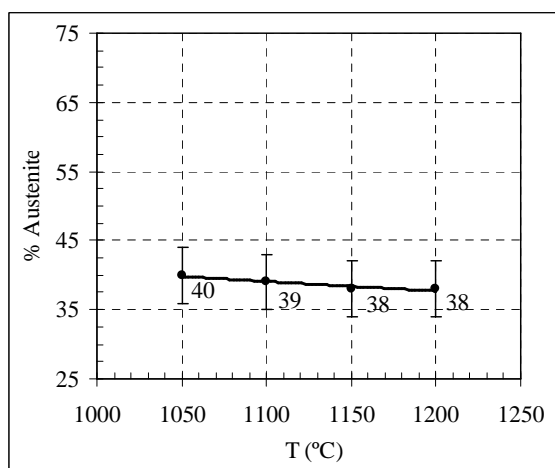


**Figura 16 – Microestrutura do aço 25-7-3 no estado bruto de vazamento, onde se verifica a ocorrência de ferrite (fase cinza escuro) e austenite primária (fase cinza claro). Ataque electrolítico a 6V com solução de ácido oxálico, durante 60s.**



**Figura 17 – Microestrutura resultante dos tratamentos térmicos de solubilização<sup>32</sup> a 1100°C do aço 25-7-3. Ataque electrolítico a 3V com solução de NaOH, com duração de 20s.**

<sup>32</sup> As microestruturas resultantes dos recozimentos de solubilização a 1150°C estão disponíveis no anexo IV.



**Figura 18 – Variação da percentagem volúmica da austenite no aço 25-7-3 em função da temperatura de solubilização.**

### 3.1.2.2. Composição química das fases (PREN)

Foram realizadas microanálises às amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1050 e 1150 °C. A tabela 5 apresenta os resultados do conjunto de medições efectuadas (valores adquiridos através de dez medições por amostra e a figura 19 um exemplo dos espectros obtidos por EDX às fases ferrítica e austenítica da amostra sujeita a tratamento térmico de solubilização a 1050°C;

**Tabela 5 – Valores médios dos teores em crómio, molibdénio, tungsténio e níquel na austenite e ferrite, do aço 25-7-3, analisados por EDX.**

T (°C)	Cr		Mo		W		Ni	
	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$
1050	25,10	22,46	4,34	2,95	0,64	0,83	4,65	6,96
1150	23,88	21,91	4,17	2,96	1,76	1,15	5,15	7,55

Verifica-se uma maior concentração de crómio, molibdénio e silício na ferrite e uma maior concentração de níquel na austenite, denunciando o carácter alfavéneo e gamagéneo, respectivamente, dos elementos de liga. O tungsténio (elemento alfavéneo [10]) apresenta um comportamento dúbio, que pode ser explicado pelo baixo rigor da microanálise associado ao baixo teor deste elemento.

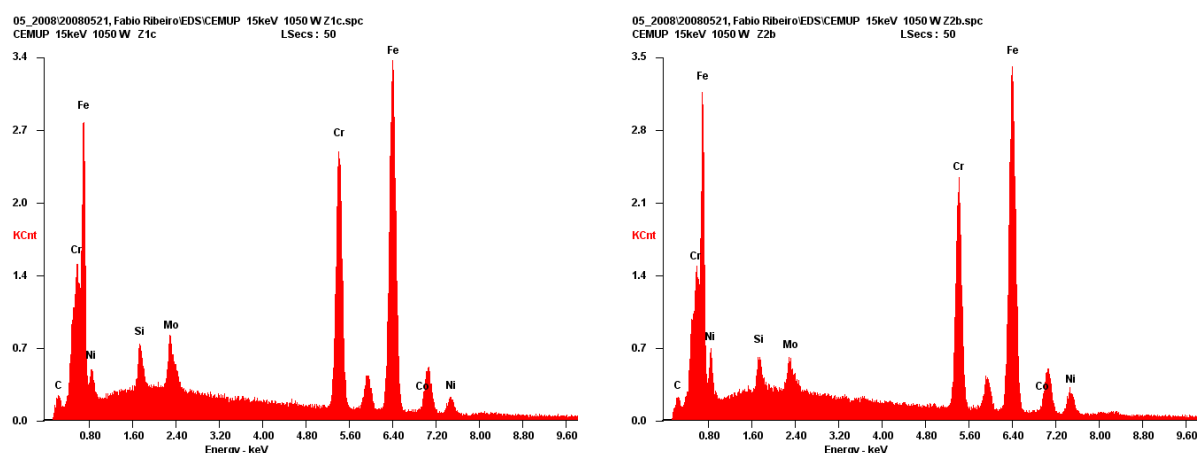
Estas medições permitem calcular a repartição dos elementos de liga no aço (tabela 6), com base em [5], pela seguinte equação:

$$K_X^F = \frac{\% X \text{ na fase } F}{\% X \text{ na amostra}} \quad (13)$$

$K_X^F$  – coeficiente de repartição do elemento X na fase F;

%X: teor do elemento calculado pelo balanço de materiais;

Os coeficientes de repartição parecem comprovar a informação de [5,6,22] que afirmam que a repartição diminui com o aumento da temperatura.



**Figura 19 –** Imagens dos espectros EDX resultantes de uma das análises efectuadas na ferrite (à esquerda) e à austenite (à direita) do aço 25-7-3 sujeito a tratamento térmico de solubilização a 1050°C.

**Tabela 6 –** Cálculo do coeficiente de repartição dos elementos de liga principais na austenite ( $\gamma$ ) e na ferrite ( $\alpha$ ), em amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização do aço 25-7-3.

Coeficiente de Repartição ( $K_x^F$ )	Fase	$T_{\text{solubilização}} (^{\circ}\text{C})$	
		1050	1150
Crómio	$\gamma$	0,93	0,95
	$\alpha$	1,04	1,03
Molibdénio	$\gamma$	0,78	0,80
	$\alpha$	1,15	1,12
Tungsténio	$\gamma$	1,15	0,75
	$\alpha$	0,89	1,15
Níquel	$\gamma$	1,25	1,25
	$\alpha$	0,83	0,85

O cálculo do teor em azoto das fases foi efectuado com base em [6] e [22], admitindo que o limite de solubilidade do azoto na ferrite é de 0,05% e que o restante se dissolve na

austenite até ao limite de solubilidade (0,77%). A tabela 7 apresenta os resultados do cálculo com base nos pressupostos referidos.

O cálculo do PREN das fases, com base na equação (8), está disponível na tabela 8; pode confirmar-se a tendência de crescimento do PREN da austenite, em conformidade com a informação da literatura (vide 1.2.4.); este resultado deve-se essencialmente à variação das fracções relativas das fases em função da temperatura de tratamento térmico de solubilização; assim, esse aumento da temperatura conduz a um aumento da fracção de ferrite, e conseqüentemente, à diminuição da fracção de austenite; isto resulta numa diminuição da concentração dos elementos de liga na ferrite (diminuindo o PREN) e a um aumento da concentração desses elementos na austenite (aumentando o PREN).

**Tabela 7 – Resultados do cálculo do teor em azoto disponível para de dissolver na austenite ( $N_\gamma$ ) em função da temperatura do tratamento térmico de solubilização do aço 25-7-3.**

T (°C)	$f_\gamma$	$f_\sigma$	( $N_\gamma$ )	$N_\gamma$
1050	0,40	0,60	0,45	0,45
1100	0,39	0,61	0,46	0,46
1150	0,38	0,62	0,47	0,47
1200	0,38	0,62	0,47	0,47

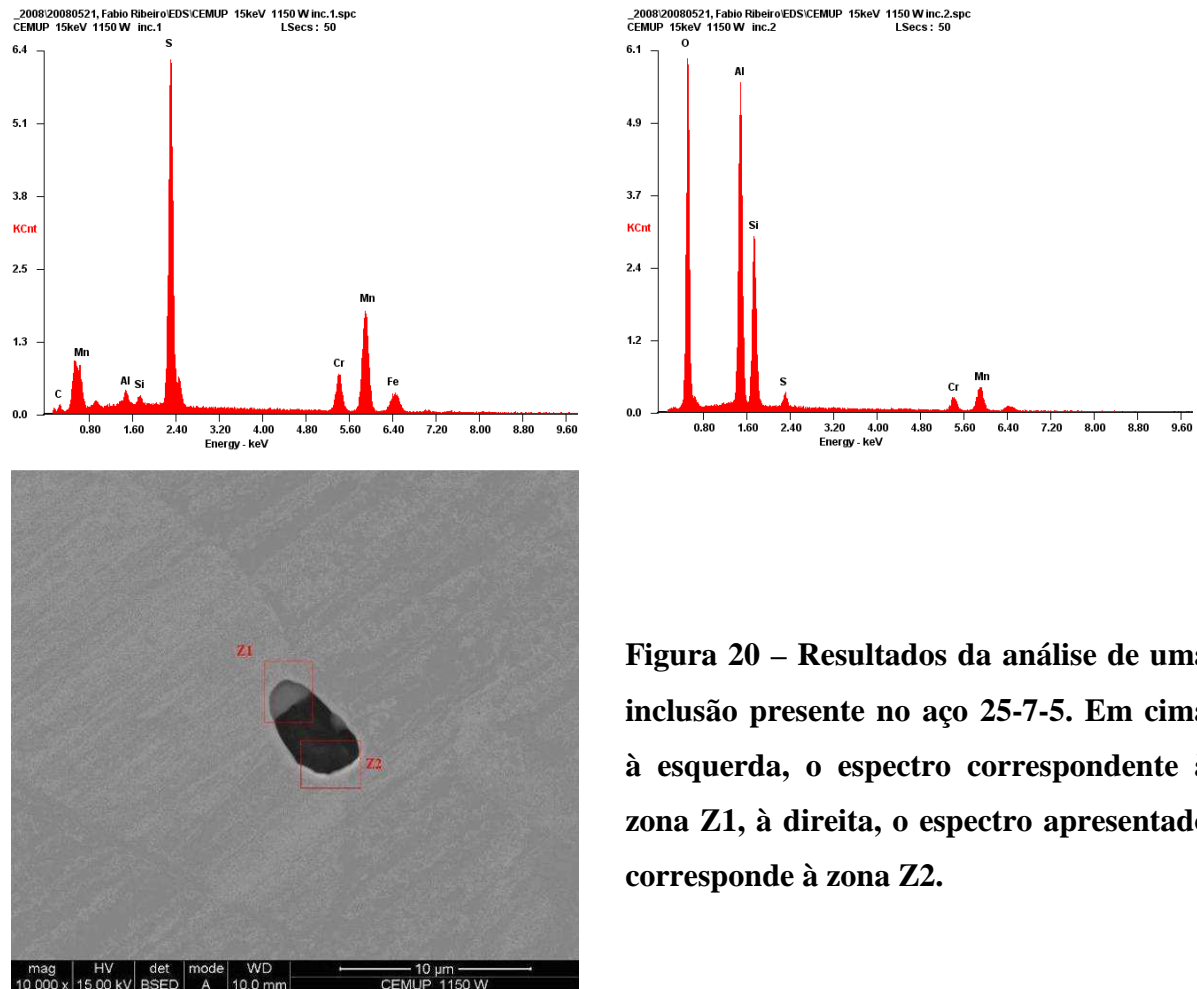
Legenda:  $f_\gamma$  e  $f_\sigma$  são as fracções de austenite e ferrite, ( $N_\gamma$ ) é o teor em azoto disponível para ser dissolvido na austenite e  $N_\gamma$  é o azoto presente na austenite, admitindo o limite de solubilidade do azoto na austenite a 0,77%. [6]

**Tabela 8 – PREN da ferrite e da austenite em função da temperatura de tratamento térmico de solubilização das amostras microanalizadas do aço 25-7-3.**

T (°C)	1050	1150
$PREN_{ferrite}$	41,3	41,3
% Ferrite	61	62
$PREN_{austenite}$	40,4	41,1
% Austenite	39	38

A literatura afirma que as inclusões são locais potenciais de iniciação às picadas; no sentido de perceber a sua natureza e presumir a sua origem analisaram-se por EDX algumas inclusões. A figura 20 apresenta um exemplo de uma inclusão sujeita a microanálise e os

respectivos espectros; foi possível verificar a presença óxido de silício, óxido de alumínio e sulfuretos de manganês.



**Figura 20 – Resultados da análise de uma inclusão presente no aço 25-7-5. Em cima à esquerda, o espectro correspondente à zona Z1, à direita, o espectro apresentado corresponde à zona Z2.**

A presença dos óxidos pode ser originária do revestimento do forno e de fracções de areia que se soltem da moldação no vazamento. A presença do sulfureto de manganês deve-se à elevada afinidade química entre o manganês e o enxofre; a bibliografia [9,10] atribui a estes precipitados uma influência negativa na resistência à corrosão por picadas.

### 3.1.2.3. Dureza

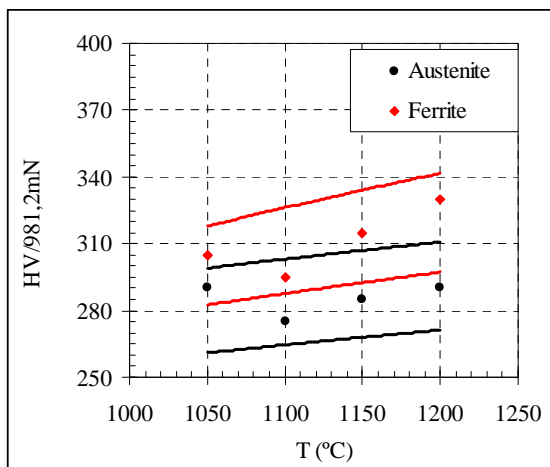
A variação da temperatura de tratamento térmico de solubilização não parece exercer uma influência significativa na dureza do aço (tabela 9); assim, o aço apresenta uma dureza de cerca de 280HV (média de cinco identificações com carga de 306,5N) para as temperaturas de tratamento térmico de solubilização testadas.

A microdureza das fases (figura 21) evidenciou um ligeiro aumento em função da temperatura de tratamento de solubilização em ambas as fases, presumivelmente por efeito de

solução sólida, resultante do aumento da solubilidade do azoto com o aumento da temperatura do tratamento térmico de solubilização. Os valores obtidos correspondem à média de dez identações por fase.

**Tabela 9 – Durezas do aço 25-7-3 em função da sua temperatura de tratamento térmico de solubilização.**

Temperatura (°C)	Dureza <sub>méd.</sub> HV	Dureza <sub>min.</sub> HV	Dureza <sub>máx.</sub> HV
1050	270	250	280
1100	265	265	270
1150	300	290	310
1200	285	280	295



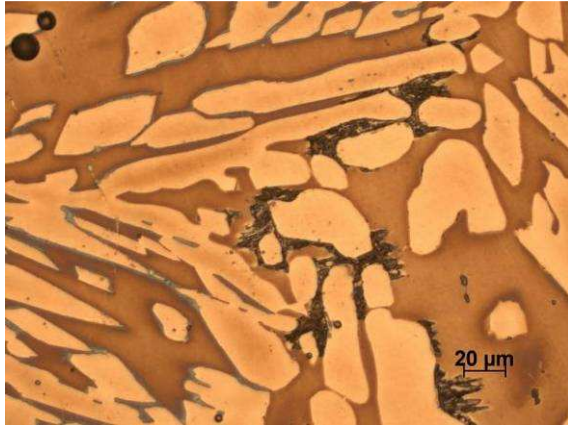
**Figura 21 – Microdurezas Vickers da ferrite e austenite do aço 25-7-3 em função da temperatura de tratamento de solubilização; as linhas representadas correspondem à dispersão das medições.**

### 3.1.3. Aço 27-7-5

#### 3.1.3.1. Microestrutura

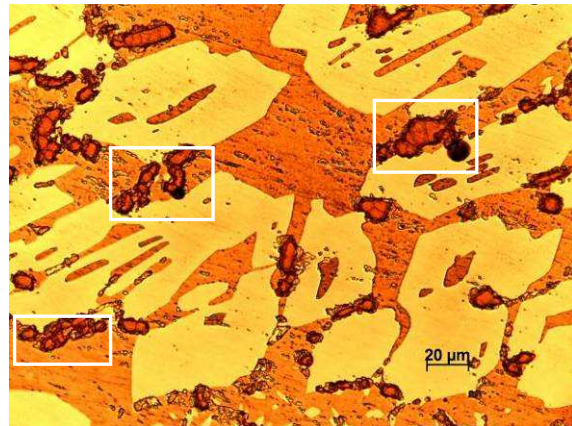
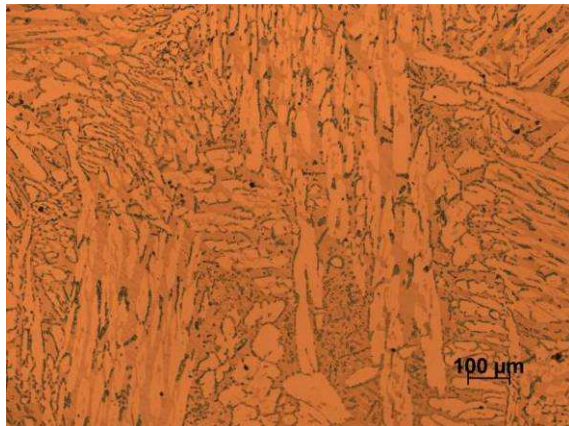
A microestrutura no estado bruto de vazamento está exposta na figura 22, sendo constituída por austenite primária disposta numa matriz ferrítica e fase sigma, que germina na interface austenite/ferrite e cresce massivamente na ferrite; presume-se que a presença da fase sigma se deva aos elevados teores de crómio e molibdénio, que aceleram a formação dessa fase, favorecida pelo arrefecimento lento durante a solidificação (no interior da moldação - vide 1.1.2.).

O tratamento térmico de solubilização a 1050°C revelou uma microestrutura composta por ferrite, austenite e fase sigma (figura 23).



**Figura 22 – Microestrutura de vazamento do aço 27-7-5 onde se pode verificar a presença de fase sigma (fase negra), austenite primária (fase alaranjada) e ferrite (fase acastanhada). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**

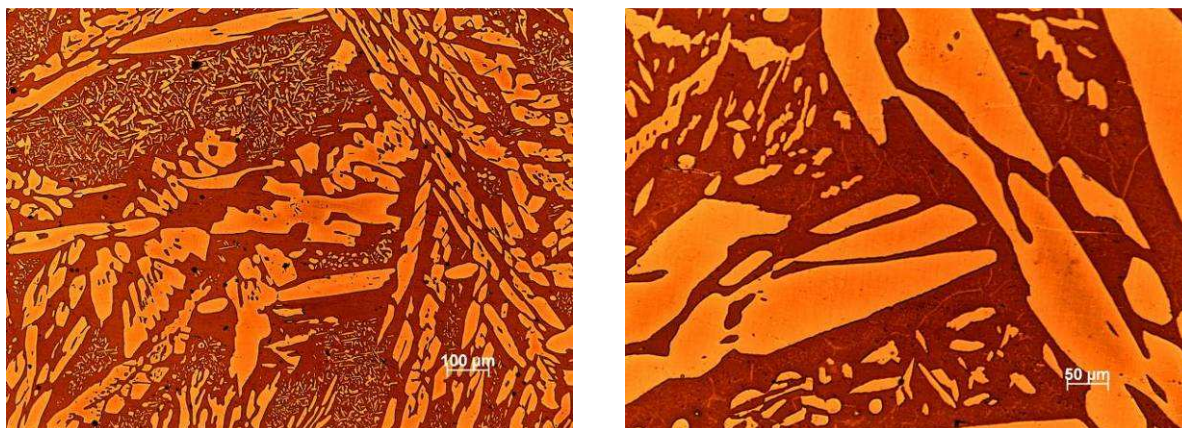
Este resultado confirma a informação da literatura [5,9,10,17] que sustenta que o aumento do teor em crómio e molibdénio, assim como a generalidade dos elementos alfa-géneos nos AID, conduzem ao aumento da susceptibilidade à formação de fase sigma (vide figura 5 e 6).



**Figura 23 – Microestruturas resultantes do tratamento térmico de solubilização a 1050°C, do aço 27-7-5, onde se verifica a presença de elevadas fracções de fase sigma (rectângulos) que apresentam um crescimento massivo na ferrite a partir das interfaces ferrite/austenite. Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**

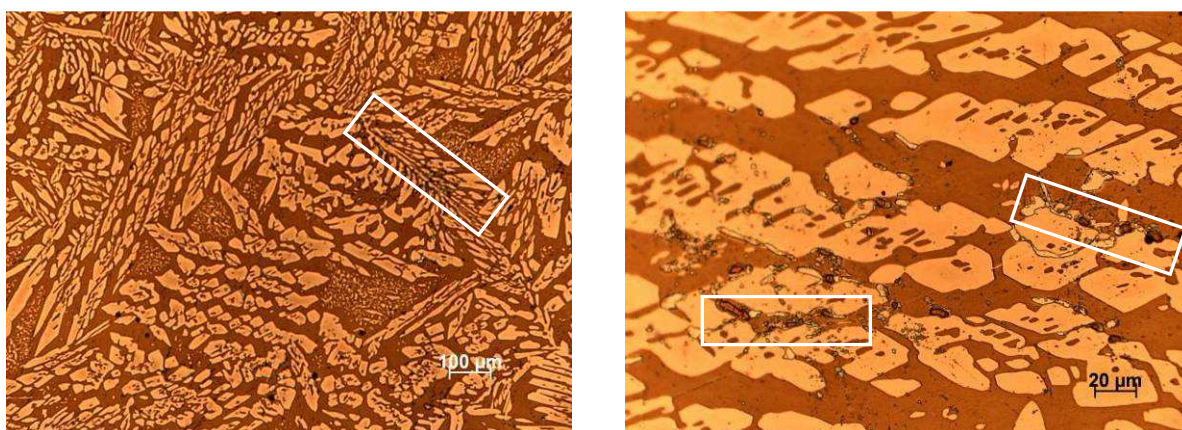
As microestruturas obtidas nas amostras sujeitas às temperaturas de solubilização de 1100 (figura 24), 1150 e 1200°C não evidenciaram a presença de fase sigma, apresentando uma microestrutura composta unicamente por ferrite e austenite.

Em virtude destes resultados, foi realizado um tratamento térmico a temperaturas de solubilização entre 1050 e 1100°C, no sentido de verificar a temperatura à qual se verifica a não ocorrência de fase sigma (limitada às três horas de estágio). Assim, conduziu-se um tratamento térmico a 1075°C em amostras do aço 27-7-5, que revelaram a ocorrência de fase sigma (figura 25), embora em menor volume que o tratamento térmico realizado a 1050°C.



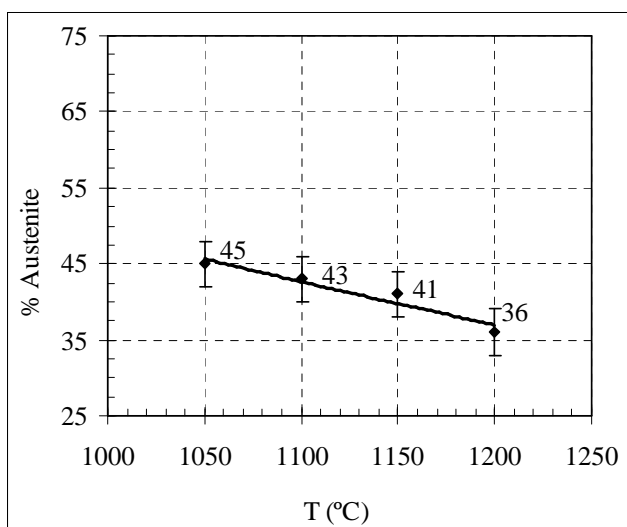
**Figura 24 – Microestruturas resultantes do tratamento térmico de solubilização a 1100°C do aço 27-7-5, composta por ferrite (fase escura) e austenite (fase clara)<sup>33</sup>. Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**

A variação do teor relativo de fases em função da temperatura térmico de solubilização (figura 26) demonstra que o aumento da temperatura de tratamento de solubilização diminui o volume de austenite presente na microestrutura. Pode verificar-se que para qualquer temperatura de tratamento térmico de solubilização, as amostras apresentam um volume de austenite dentro dos limites recomendados por [1,9] (60%-40%).



**Figura 25 – Microestruturas resultantes do tratamento térmico de solubilização a 1075°C, do aço 27-7-5, onde se verifica a presença de fase sigma na interface ferrite/austenite (rectângulos). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**

<sup>33</sup> As microestruturas resultantes das amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1150 e 1200 °C não apresentaram alterações relevantes relativamente ao tratamento a 1100 °C (vide figuras 39 e 40 do anexo V)



**Figura 26 – Variação da porcentagem volúmica relativa de austenite em função da temperatura do tratamento térmico de solubilização aplicado ao aço 27-7-5.**

### 3.1.3.2. Composição química das fases

Foram realizadas microanálises às amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1050, 1100 e 1200°C, no sentido de estudar influência desse tratamento térmico na composição fásica do AID. Na tabela 10 estão lançados os resultados da microanálise, cujos valores resultam da média de três medições por fase.

**Tabela 10 – Valores médios das microanálises do crómio, molibdénio e níquel na austenite e ferrite, em amostras do aço 27-7-5.**

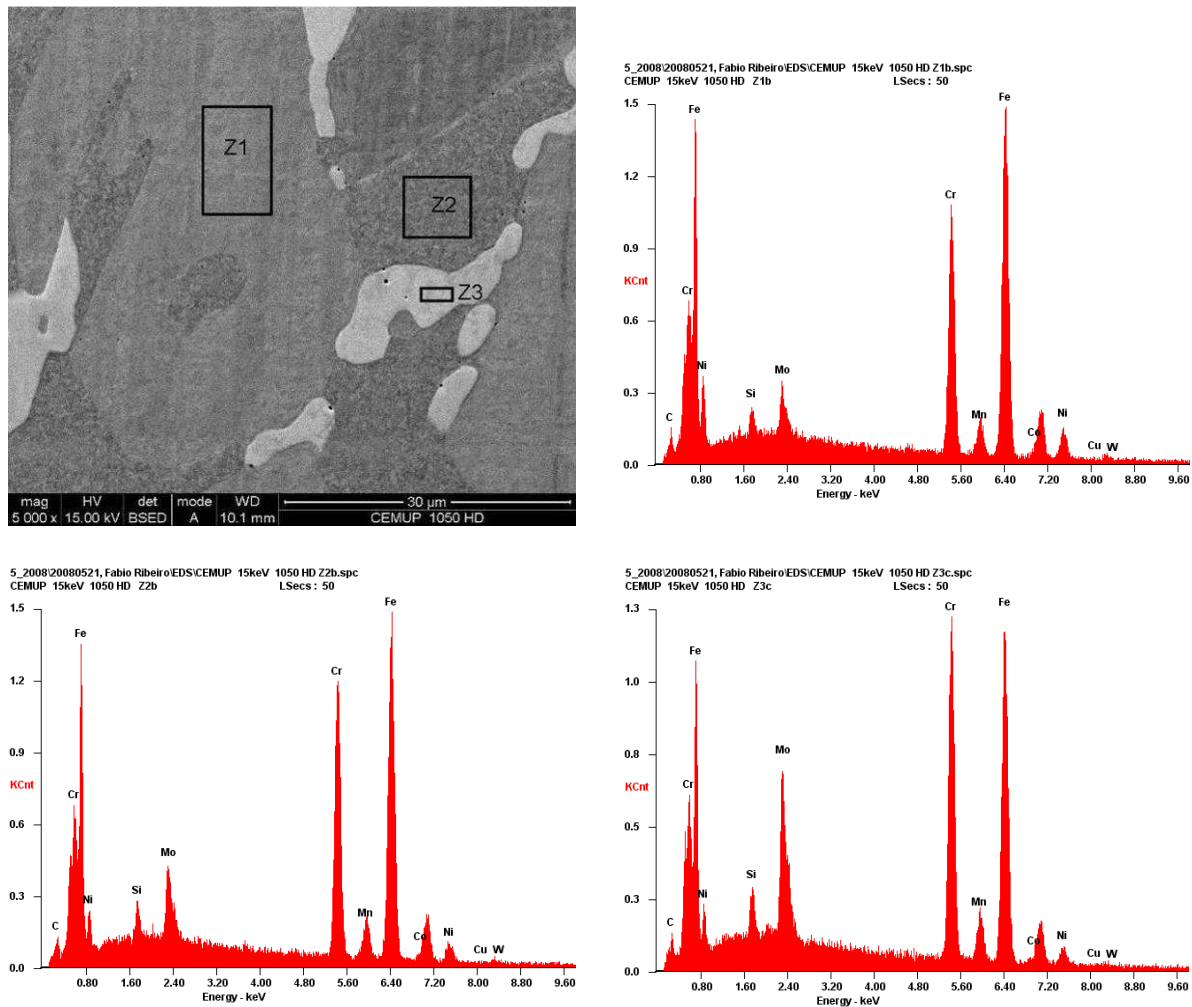
T (°C)	Cr		Mo		Ni	
	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$
1050	26,54	24,24	5,20	3,64	5,40	8,20
1100	26,20	23,87	6,11	4,08	5,62	8,16
1200	25,59	24,59	6,09	4,17	5,78	7,96

A figura 27 apresenta um exemplo dos espectros obtidos na referida microanálise e os respectivos locais da medição. A ocorrência de fase sigma verificada nas amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1050°C apresenta uma relação entre o teor em crómio (39,09%) e molibdénio (10,71%) na ordem de três; este resultado está de acordo com os resultados de [21].

A observação da tabela 10 e da figura 27 permite constatar, mais uma vez, a tendência alfa-génea do crómio, molibdénio e silício e da tendência gama-génea do níquel.

Foram calculados os coeficientes de repartição (figura 28), pela equação 12; os resultados parecem comprovar a informação fornecida em [5,6,24], que suportam que a

repartição é mais intensa para temperaturas de tratamento térmico de solubilização menores, e que essa repartição é maior para o molibdénio que para o crómio.

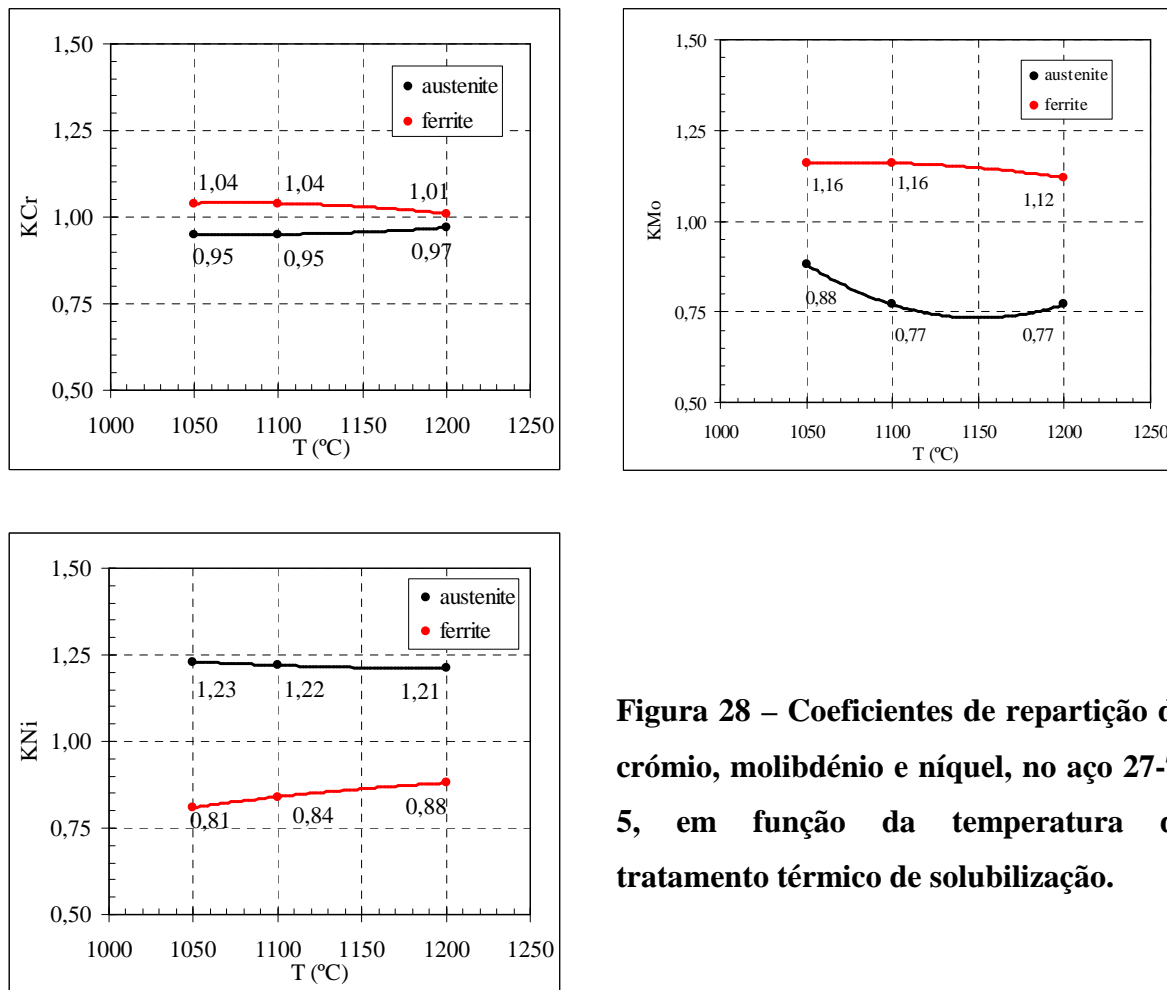


**Figura 27 – Microestrutura do aço 27-7-5 sujeito a tratamento térmico de solubilização a 1050°C com as zonas analisadas e os respectivos espectros obtidos por EDX; em cima à direita, verifica-se o espectro correspondente à austenite (Z1), em baixo à esquerda, o da ferrite (Z2) e em baixo à direita, o espectro da fase sigma (Z3).**

O cálculo do azoto que permite o cálculo do PREN, de acordo com [6] e [22], está disponível na tabela 11 (vide cálculo o azoto no aço 25-7-3).

A literatura indica que a melhor resistência à corrosão por picadas é obtida quando o PREN das fases se iguala. Pode verificar-se na tabela 12 que as amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1100°C conduzem a um PREN da austenite superior ao da ferrite, o que permite concluir que a obtenção de um PREN igual entre as fases acontece a temperaturas de tratamento térmico inferiores a essa temperatura, já que o aumento temperaturas de tratamento térmico de solubilização provoca o aumento do PREN da austenite e a

diminuição do PREN da ferrite. Apesar disso, a condução de um tratamento térmico a temperaturas inferiores a 1100°C não é exequível já que se verifica a ocorrência de compostos secundários, a saber fase sigma (vide figuras 23 e 25).



**Figura 28 – Coeficientes de repartição do crómio, molibdénio e níquel, no aço 27-7-5, em função da temperatura de tratamento térmico de solubilização.**

Foram realizadas microanálises a algumas inclusões, que evidenciaram a mesma natureza que inclusões presentes no aço 25-7-3, isto é, óxidos de alumínio e de silício e sulfuretos de manganês.

**Tabela 11 – Cálculo do teor em azoto disponível para se dissolver na austenite ( $N_\gamma$ ) do aço 27-7-5, em função da temperatura do recozimento de solubilização.**

T (°C)	$f_\gamma$	$f_\alpha$	( $N_\gamma$ )	$N_\gamma$
1050	0,45	0,55	0,76	0,76
1100	0,43	0,57	0,79	0,77
1150	0,41	0,59	0,83	0,77
1200	0,36	0,64	0,93	0,77

Legenda:  $f_\gamma$  e  $f_\sigma$  são as frações de austenite e ferrite,  $(N_\gamma)$  é o teor em azoto disponível para ser dissolvido na austenite e  $N_\gamma$  é o azoto presente na austenite, admitindo o limite de solubilidade do azoto na austenite a 0,77% [6]; o excesso de azoto fica disponível para precipitar na ferrite na forma de nitretos de crómio.

**Tabela 12 – PREN da ferrite e da austenite em função do tratamento térmico de solubilização das amostras microanalizadas do aço 27-7-5.**

T (°C)	1100	1200
PREN <sub>ferrite</sub>	48,1	47,5
% Ferrite	57	64
PREN <sub>austenite</sub>	51,0	51,1
% Austenite	43	36

### 3.1.3.3. Dureza

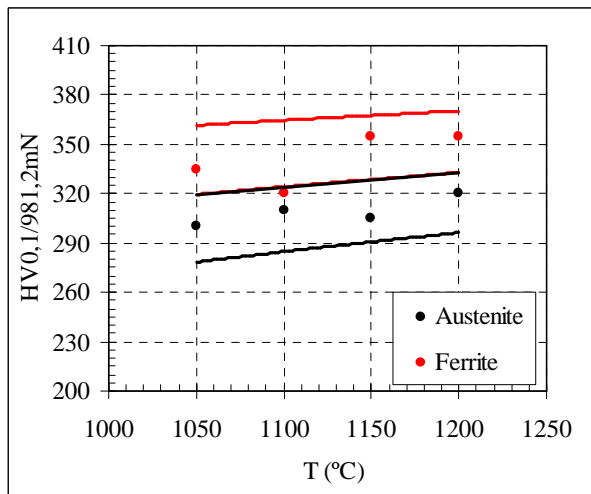
A dureza do material (tabela 13) não apresenta grandes alterações em função da temperatura de solubilização; de salientar o ligeiro aumento da dureza verificado na medição a 1050°C, supostamente devido à ocorrência de fase sigma. Os valores resultam de cinco identificações com carga aplicada de 306,5N.

**Tabela 13 – Durezas Vickers do aço 27-7-5 nas diferentes condições de tratamento térmico de solubilização.**

Temperatura (°C)	Dureza <sub>méd.</sub> HV	Dureza <sub>min.</sub> HV	Dureza <sub>máx.</sub> HV
1050	320	300	335
1100	285	280	290
1150	300	300	305
1200	310	300	315

As medições de microdurezas efectuadas na ferrite e na austenite (figura 29), resultantes de dez identificações por fase, denunciaram um ligeiro aumento em função da temperatura do tratamento térmico de solubilização, presumivelmente devido ao efeito de solução sólida; esta constatação é apenas contrariada pelas microdurezas medidas nas amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1050°C; tal como na medição da

dureza, essa variação supõe-se que se deva à ocorrência de fase sigma nessas amostras.



**Figura 29 – Microdurezas Vickers medidas às fases austenítica e ferrítica do aço 27-7-5 em função da temperatura de tratamento de solubilização. As linhas evidenciam a dispersão.**

### 3.2. Avaliação da resistência à corrosão por picadas dos aços em função da temperatura de solubilização e da composição química

A avaliação da resistência à corrosão por picadas<sup>34</sup> foi efectuada com base nas normas G48-03 e G61-96. Os resultados provenientes da aplicação do método A da norma G48-03 e da norma ASTM G46-98 evidenciaram que o aço 27-7-5 apresenta uma resistência à corrosão por picadas superior aos outros aços em análise, desde que não se verifique a ocorrência de fase sigma na microestrutura (tabela 14); as amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1100, 1150 e 1200°C não apresentaram corrosão. Os aços 25-7-3 (tabela 15) e 25-6-3-3 (tabela 16) sujeitos a esse procedimento apresentam uma resistência à corrosão por picadas idêntica.

**Tabela 14 – Resultados da avaliação metalográfica do aço 27-7-5 resultantes da aplicação do método A da norma ASTM G48-03 a 50°C.**

$T_{\text{solubilização}}$ (°C)	Densidade de picada ( $\text{dm}^{-2}$ )	Profundidade média de picada ( $\mu\text{m}$ )	Profundidade máxima de picada ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro máximo de picada ( $\mu\text{m}$ )
1050	71	606	1536	3328

É curioso verificar que as amostras do aço 27-7-5 sujeitas a tratamentos térmico de

<sup>34</sup> Todos os resultados dos procedimentos de análise de corrosão presentes no documento correspondem à média de duas medições.

solubilização a 1050°C (vide figura 23) apresentam uma resistência à corrosão por picadas similar aos aços 25-7-3 e 25-6-3-3; o consumo de cromo e molibdênio das zonas adjacentes à fase sigma conduz a uma degradação das propriedades de resistência à corrosão por picadas [24,25]; apesar disso, verifica-se que os teores em cromo e molibdênio remanescentes nessas zonas são suficientes para manter um desempenho, ao nível de resistência à corrosão por picadas, semelhante ao aço 25-7-3 e 25-6-3-3 que apresentam menores teores em cromo e molibdênio nas suas composições químicas.

**Tabela 15 – Resultados da avaliação metalográfica do aço 25-7-3 resultantes da aplicação do método A da norma ASTM G48-03 a 50°C.**

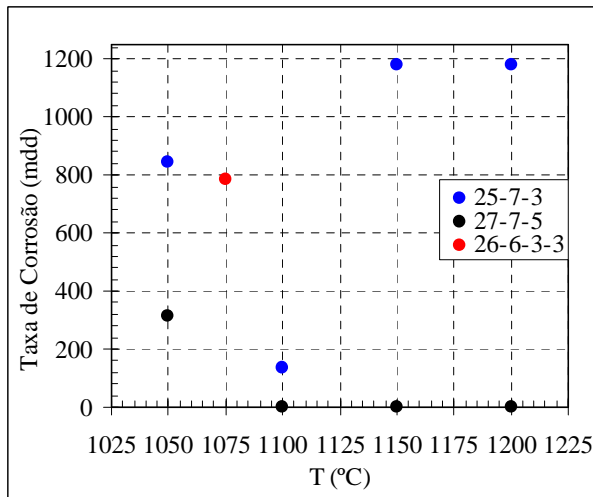
T <sub>solubilização</sub> (°C)	Densidade de picada (dm <sup>-2</sup> )	Profundidade média de picada (µm)	Profundidade máxima de picada (µm)	Diâmetro máximo de picada (µm)
1050	90	888	1501	5680
1100	25	514	1563	2930
1150	167	629	1431	2820
1200	142	940	1608	2555

A aplicação do método A da norma G48 permitiu o cálculo da taxa de corrosão pela medição da perda de massa (figura 30); os resultados dessa análise denunciaram o aço 27-7-5 como o aço mais resistente à corrosão, quando a fase sigma não se verifica. Os aços 25-7-3 e 25-6-3-3 apresentam uma resistência à corrosão por picadas idêntica.

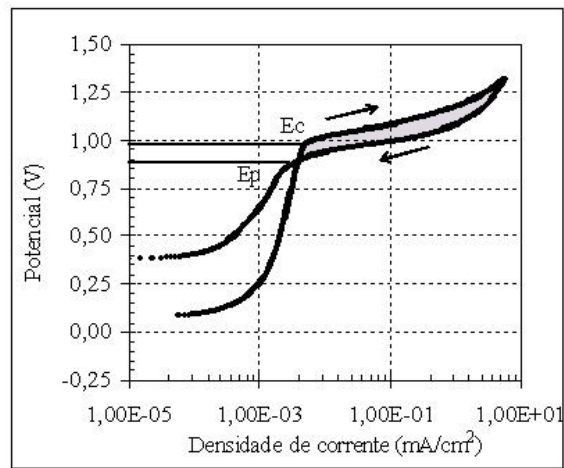
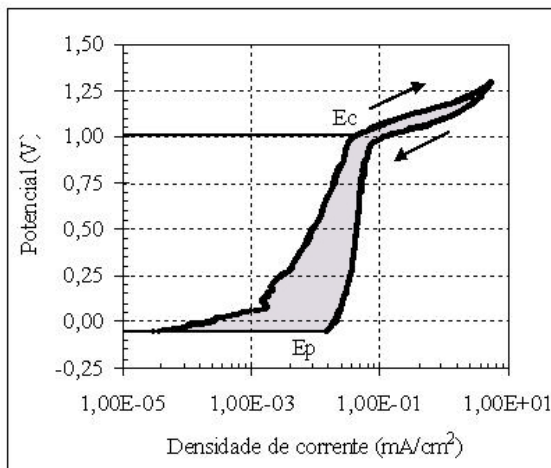
**Tabela 16 – Resultados da avaliação metalográfica do aço 25-6-3-3 resultantes da aplicação do método A da norma ASTM G48-03 a 50°C.**

T <sub>solubilização</sub> (°C)	Densidade de picada (dm <sup>-2</sup> )	Profundidade média de picada (µm)	Profundidade máxima de picada (µm)	Diâmetro máximo de picada (µm)
1075	115	306	1518	3345

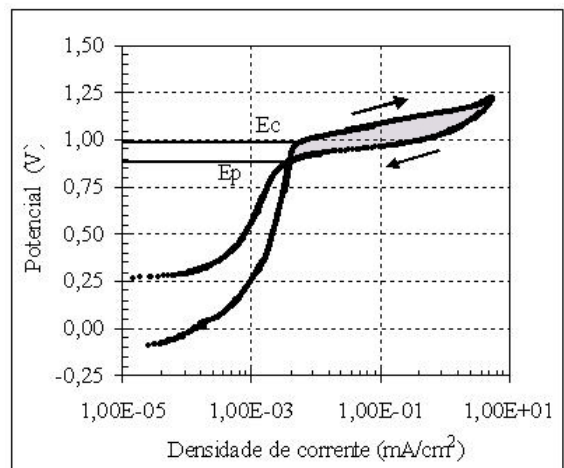
A figura 31 apresenta um exemplo dos gráficos obtidos na aplicação do procedimento descrito pela norma ASTM G61-96.



**Figura 30 – Taxa de corrosão dos AID estudados em função da temperatura de tratamento térmico de solubilização.**



**Figura 31 – Curvas de polarização cíclica. À esquerda em cima, obtida no ensaio realizado sobre amostras do aço 25-6-3-3 (1075°C), em cima à direita, em amostras do aço 25-7-3 (1200°C) e à direita em amostras do aço 27-7-5 (1150°C).**



Sabendo que a diferença entre o potencial de corrosão ( $E_c$ ) e o potencial de protecção ( $E_p$ ) corresponde ao intervalo de potencial ao qual se verifica a propagação das picadas iniciadas em  $E_c$ , pode deduzir-se que o aço 25-6-3-3 apresenta uma resistência à corrosão por picadas inferior aos aços 25-7-3 e 27-7-5 (vide tabela 17), já que apresenta um intervalo de potencial maior; as amostras dos aços 25-7-3 e 27-7-5 apresentam um intervalo de potencial

entre  $E_c$  e  $E_p$  muito pequeno, revelando uma boa resistência à corrosão por picadas, não sendo evidente, entre eles, uma resposta diferenciada à corrosão por picadas.

A área do ciclo de histerese do aço 25-6-3-3 é garantidamente superior a  $0,3 \text{ mVA/cm}^2$ , contudo, poderá não ser superior aos  $0,4 \text{ mVA/cm}^2$  medidos para os outros dois aços, conseqüentemente, não se podem retirar conclusões com base neste indicador.

A análise dos resultados com base no método A da norma ASTM G48-03 e da norma ASTM G61-96 permite concluir que o aço mais resistente à corrosão por picadas é o aço 27-7-5, favorecido pelos altos teores em cromo, molibdênio e azoto; o aço 25-7-3 apresenta uma resistência à corrosão por picadas superior ao aço 25-6-3-3, que presumivelmente deve à presença de 0,5% de W.

Finalmente, pode verificar-se que resultados das aplicações dos procedimentos descritos das especificações ASTM G48-03 e G61-96 funcionam de forma complementar, permitindo a diferenciação dos aços, que não seria possível com a aplicação de apenas um dos procedimentos.

Santos et al. [5] colocam a hipótese de existir um valor crítico de temperatura de tratamento térmico de solubilização para o qual a perda de resistência à corrosão por picada é iniciada, embora de modo amortecido, num trabalho realizada sobre um aço 25-6-3-3.

**Tabela 17 – Valores dos potenciais de corrosão e protecção e da área do ciclo de histerese para os aços em estudo obtidos pela aplicação do procedimento da norma ASTM G61-96.**

Liga	$T_{\text{solubilização}}$ (°C)	Potencial de corrosão (V)	Potencial de protecção (V)	Área do ciclo de histerese $\text{mVA/cm}^2$
25-6-3-3	1075	1,0	<0,0	>0,3
	1050	1,0	0,9	0,4
25-7-3	1100	1,0	0,8	0,4
	1150	1,0	0,9	0,4
	1200	1,0	0,9	0,4
27-7-5	1050	0,9	0,9	0,3
	1100	0,9	0,8	0,3
	1150	0,9	0,9	0,4
	1200	0,9	0,9	0,3

Os ensaios realizados aos aços 25-7-3 e 27-7-5 sugerem que para as temperaturas de tratamento térmico ensaiadas, os aços apresentam uma boa resistência à corrosão por picadas, já que nenhum aço revelou alterações da resistência à corrosão por picadas em função da

temperatura de tratamento térmico. Devido a esse facto, foi aplicado o procedimento disponível no método E da norma ASTM G48-03 em amostras dos aços 25-7-3 e 27-7-5 sujeitas a tratamentos térmicos de solubilização a temperaturas de 1100, 1150 e 1200°C, e determinou-se a temperatura crítica de picada (CPT)<sup>35</sup>.

As amostras do aço 25-7-3 sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1100°C revelaram uma CPT no intervalo de temperaturas entre 36 e 41°C. As amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1150 e 1200°C evidenciaram uma CPT entre 41 e 46°C e 41 e 43°C, respectivamente; isto permite concluir que a temperatura de tratamento térmico de solubilização mais vantajosa ao nível da resistência à corrosão por picadas é a temperatura de 1150°C. Os resultados obtidos nas amostras do aço 27-7-5 revelaram a temperatura de 1150°C como a temperatura de tratamento térmico de solubilização que maximiza as propriedades de resistência à corrosão por picadas, apresentando uma CPT entre 60 e 65°C; as amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1100 e 1200°C revelaram uma CPT entre 55 e 60°C e inferior a 60°C respectivamente<sup>36</sup>.

### **3.3. Estudo da formação da fase sigma e da sua influência na resistência à corrosão por picadas dos AID**

O conhecimento da susceptibilidade à formação de fase sigma é de extrema importância para os AID no sentido de prever as condições de formação dessa fase em operações que exponham o aço a aquecimentos e/ou estágio de temperaturas intermédias (como por ex. soldadura, trabalho mecânico, etc.) e prever o impacto da sua presença nas propriedades de resistência à corrosão por picadas (a fase sigma degrada a resistência à corrosão por picadas e a resistência mecânica).[14]

#### **3.3.1. Estudo metalográfico da formação de fase sigma**

##### **3.3.1.1. Análise microestrutural do aço 25-6-3-3**

As amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização à temperatura de 1075°C foram expostas ao estágio isotérmico à temperatura de 900°C, com durações de um, dez e cem minutos.

---

<sup>35</sup> As iterações efectuadas nos cálculos da CPT dos aços estão disponíveis nas tabelas 25 e 26 no anexo VI. As CPT calculadas, com base na equação 12, revelaram uma CPT de 53 e 71°C para os aços 25-7-3 e 27-7-5 respectivamente.

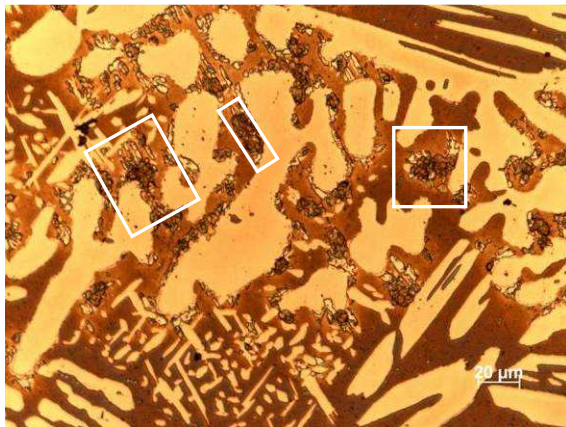
<sup>36</sup> Não foi obtido um intervalo de temperatura (CPT) por insuficiência de material, por uma previsão errada do material necessário por parte do mestrando.

Nas amostras sujeitas a estágio isotérmico com as durações de um e dez minutos não foi detectada a presença de fase sigma (vide figuras 41 e 42 do anexo VII). As amostras sujeitas a estágio isotérmico com duração de cem minutos evidenciaram uma precipitação abundante de fase sigma (figura 32), que germina na interface ferrite/austenite, crescendo de forma massiva para a ferrite; juntamente com a fase sigma detectou-se a ocorrência de austenite secundária; a presença de austenite secundária denuncia a ocorrência da reacção eutectóide, segundo a qual a ferrite se transforma em fase sigma e austenite secundária (vide equação 2).

### 3.3.1.2. Análise microestrutural do aço 25-7-3

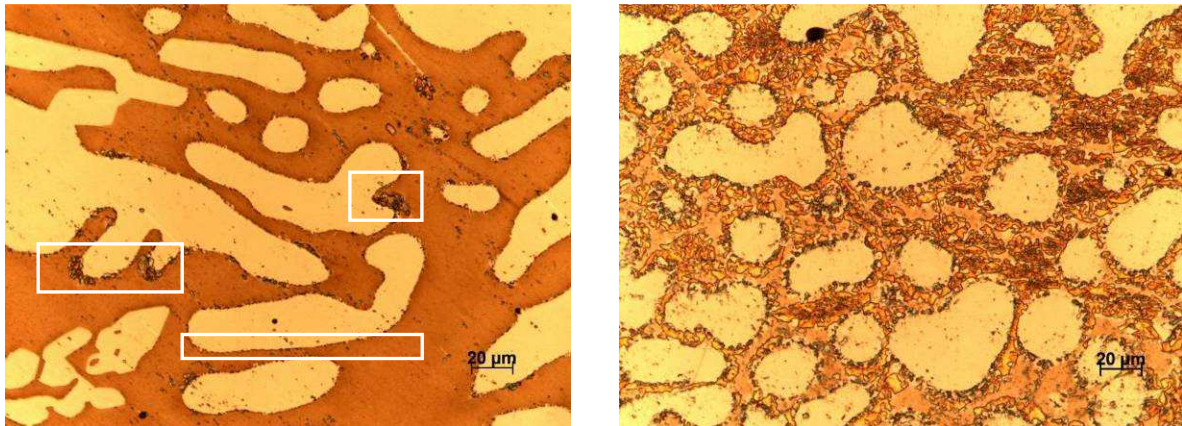
As amostras do aço 25-7-3 foram inicialmente sujeitas a um tratamento térmico de solubilização a 1150°C e de seguida foram expostas ao estágio isotérmico.

Nas amostras submetidas a estágio isotérmico com duração de um minuto não foi detectada a ocorrência de fase sigma (vide figura 43 do anexo VII). As amostras sujeitas a estágios isotérmicos com duração de dez e cem minutos revelaram a ocorrência de fase sigma; nas primeiras, a fase sigma apresentou uma precipitação contínua na interface austenite/ferrite (figura 33, à esquerda), nas segundas, verificou-se precipitação massiva de fase sigma (e consequentemente, austenite secundária) na ferrite (figura 33, à direita).



**Figura 32 – Microestrutura do aço 25-6-3-3 sujeito a estágio isotérmico a 900°C com duração de cem minutos; verifica-se a ocorrência abundante de fase sigma na interface austenite/ferrite (rectângulos). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**

Estes resultados, comparativamente com os resultados do aço 25-6-3-3, sugerem que presumivelmente o maior teor em molibdénio e a presença de 0,5%p. de tungsténio do aço 25-7-3 provocam o aumento da cinética de formação da fase sigma, em acordo com a bibliografia [5,9,10,17].



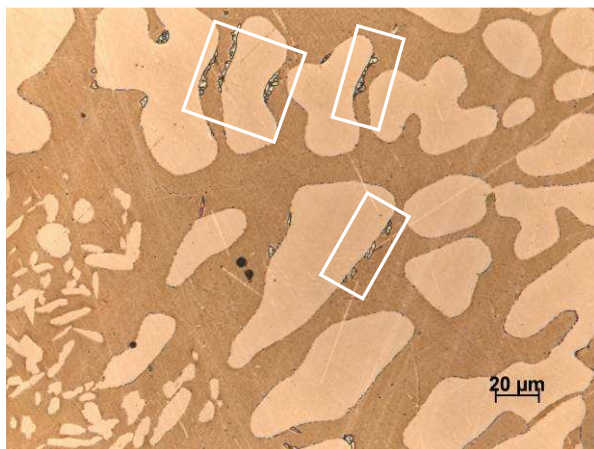
**Figura 33 – Microestruturas do aço 25-7-3 sujeito a estágio isotérmico a 900°C com durações de 10 minutos (à esquerda) e de cem minutos (à direita); verifica-se em ambas a presença de fase sigma (rectângulos). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**

### **3.3.1.3. Análise microestrutural do aço 27-7-5**

As amostras do aço 27-7-5 foram sujeitas a um tratamento térmico de solubilização a 1125°C e de seguida foram expostas ao estágio isotérmico.

A microestrutura das amostras sujeitas ao estágio isotérmico com duração de um minuto está exposta na figura 34; pode verificar-se a ocorrência descontínua de fase sigma na interface ferrite/austenite.

As amostras sujeitas a estágios isotérmicos de dez minutos evidenciaram uma ocorrência massiva de fase sigma (figura 35, à esquerda); por sua vez, as amostras sujeitas ao estágio de cem minutos apresentaram uma microestrutura aparentemente constituída por austenite primária, austenite secundária e por fase sigma (figura 35, à direita), evidenciando a transformação total da ferrite (vide equação 2).

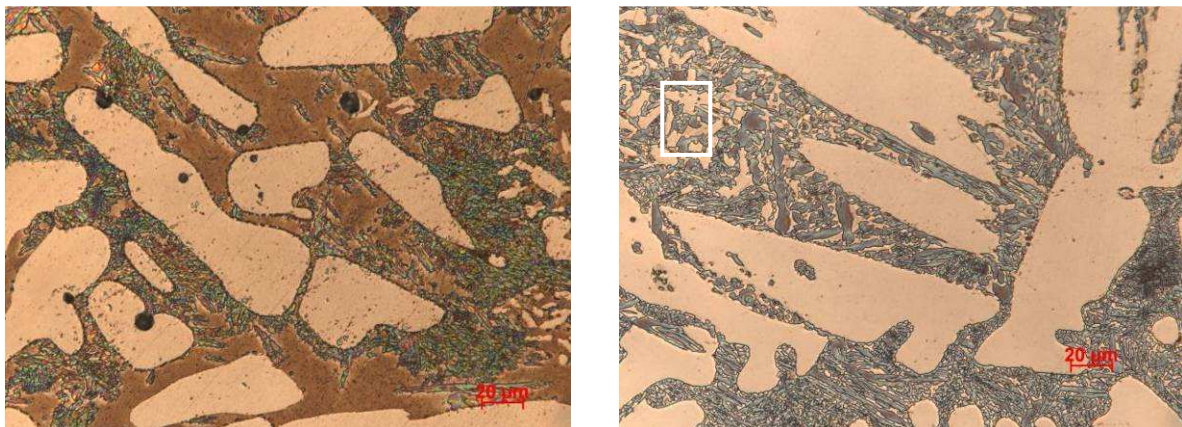


**Figura 34 – Microestrutura do aço 27-7-5 sujeito a estágio isotérmico a 900°C com durações de um minutos; verifica-se a ocorrência descontínua de fase sigma (rectângulos). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**

Estes resultados sugerem que o aumento do teor em crómio e molibdénio aumentam a intensidade da precipitação de fase sigma do aço para as mesmas condições de temperatura e duração do estágio, de acordo com [5,9,10,17].

#### 3.3.1.4. Dureza

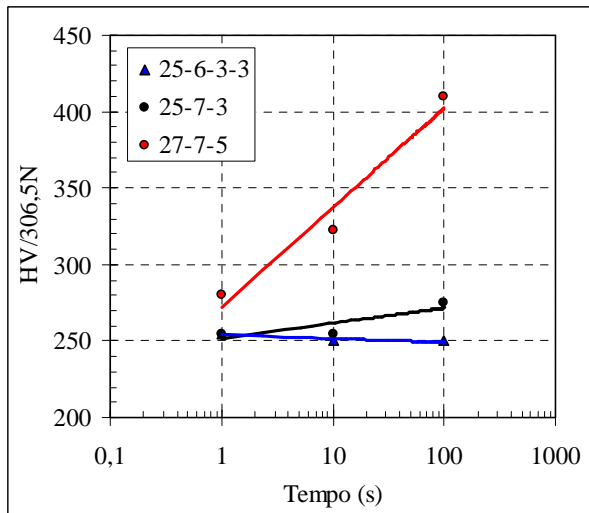
Foi determinada a microdureza da fase sigma, em amostras do aço 27-7-5 sujeitas a tratamento isotérmico de cem minutos (vide figura 35), sendo obtido um valor de  $720\text{HV}\pm 70$  (valor médios de 10 indentações com carga de 981,2 mN).



**Figura 35 – Microestruturas do aço 27-7-5 sujeito a estágio isotérmico a 900°C; à esquerda a amostra sujeita a durações de dez minutos, onde se verifica a abundante precipitação de fase sigma e de austenite secundária; à direita a amostra sujeita a cem minutos de estágio, onde se pode verificar a ocorrência de austenite secundária (rectângulo) e fase sigma. Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**

Na figura 36 pode verificar-se o aumento das durezas das amostras dos aços 25-7-3 e 27-7-5 em função da duração de exposição ao estágio isotérmico; tendo em conta a variação da fracção volúmica de fase sigma em função da duração da exposição das amostras ao estágio isotérmico, é possível prever que o aumento da dureza verificado de deva à presença de fase sigma. A dureza do aço 25-6-3-3 não apresenta uma variação significativa, em função da duração do estágio isotérmico, devido a baixa fracção de fase sigma verificada, mesmo para o estágio isotérmico com duração de cem minutos.

Estes resultados sugerem a dureza permite detectar a ocorrência de fase sigma, a partir de determinado teor crítico dessa fase.



**Figura 36 – Durezas Vickers dos três aços de estudo, sujeitos a tratamento de precipitação de fase sigma, em função do tempo de estágio.**

### 3.3.2. Avaliação da influência da presença de fase sigma na resistência à corrosão por picadas

A avaliação da resistência à corrosão por picadas foi realizada com base nos procedimentos descritos nas especificações ASTM G48-03 e ASTM G61-96.

Os resultados da aplicação do procedimento disponível no método A da norma ASTM G48-03 nas amostras sujeitas a estágio isotérmico a 900°C, evidenciaram o carácter pernicioso da fase sigma (tabela 18).

**Tabela 18 – Resultados obtidos no ensaio realizado conforme o método A da especificação da ASTM G48-03, a 22°C, sobre os AID sujeitos ao tratamento isotérmico a 900°C.**

	Duração <sub>estágio</sub> (minutos)	Densidade de picada (dm <sup>-2</sup> )	Profundidade média de picada (µm)	Profundidade máxima de picada (µm)	Diâmetro máximo de picada (µm)
25-6-3-3	1	39	174	871	1290
	10	104	426	1250	2345
	100	103	764	1310	4445
25-7-3	1	0	0	0	0
	10	8	51	77	143
	100	17	422	701	970
27-7-5	1	0	0	0	0
	10	32	285	716	1170
	100	8	36	37	120

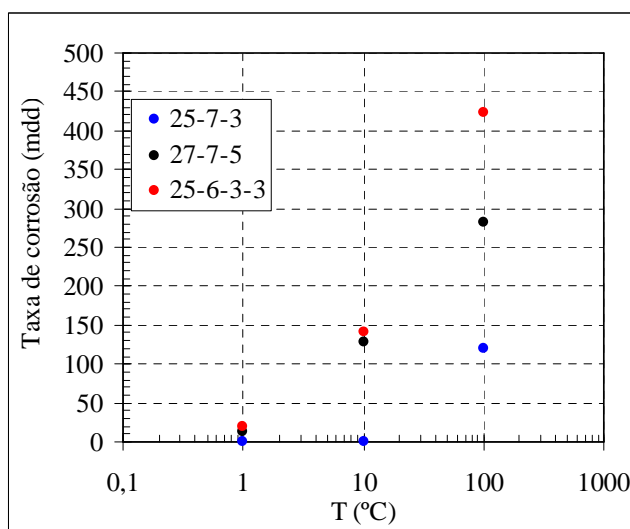
As amostras do aço 25-6-3-3 apresentam corrosão para qualquer duração do estágio

isotérmico, e a intensidade da corrosão evidencia-se proporcional ao aumento do teor em fase sigma; estes resultados conduzem à suposição que as amostras sujeitas a estágios isotérmicos com durações de um e dez minutos apresentam a ocorrência de fase sigma, embora não tenha sido detectada na observação efectuada ao microscópio óptico (vide figura 41 e 42 do anexo VII).

O aço 25-7-3 apresenta a degradação das suas propriedades de resistência à corrosão por picadas nas amostras sujeitas a estágios isotérmicos com duração de dez minutos e de cem minutos; é possível verificar que, da mesma forma que aço 25-6-3-3, a corrosão é proporcional ao aumento da duração do estágio isotérmico, isto é, maiores durações desse estágio conduzem a uma menor resistência à corrosão por picadas.

O aço 27-7-5 apresenta corrosão nas amostras sujeitas a tratamento isotérmico com duração de dez e cem minutos. Contrariamente ao verificado para os outros aços em estudo, o aço 27-7-5 não apresenta uma perda de propriedades proporcional à duração do estágio isotérmico; constata-se então uma melhoria relativa da resistência à corrosão por picadas do aço 27-7-5 após estágio de cem minutos a 900°C; como interpretar este resultado? A transformação total de ferrite em fase sigma e austenite secundária produz uma fase muito rica em crómio e molibdénio (fase sigma) e outra pobre nesses elementos (austenite secundária); o resultado obtido pode então explicar-se assumindo a migração do azoto para a austenite secundária, provocando um aumento do seu PREN, melhorando a resistência à corrosão por picadas global do aço. O azoto que migra para a austenite secundária é originário dos nitretos de crómio da ferrite e do azoto dissolvido nessa fase, então transformada.

O cálculo da taxa de corrosão está disponível na figura 37. Estes resultados estão de acordo com os resultados expressos na tabela 18.



**Figura 37 – Taxa de corrosão resultante da medição da perda de massas em amostras sujeitas ao procedimento disponível na norma ASTM G48-03.**

Os resultados da aplicação do procedimento em conformidade com a norma ASTM G61-96 confirmam o carácter nefasto da fase sigma, ao nível de resistência à corrosão por picadas (vide tabela 19). O aço 25-7-3 apresentou uma degradação clara das propriedades de resistência à corrosão por picadas em amostras sujeitas ao estágio isotérmico com duração de cem minutos, já que apresenta um  $E_p$  consideravelmente menor que as amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1150°C; a área do ciclo de histerese também revelou um forte aumento, relativamente aos resultados das amostras sujeitas a tratamento de solubilização, denunciando uma resistência à corrosão por picadas inferior. Para tempos de estágio com durações de um e dez minutos, não se verificaram alterações significativas relativamente às amostras sujeitas ao tratamento térmico de solubilização (vide tabela 17).

Os resultados o aço 27-7-5 revelam a perda de propriedades de resistência à corrosão por picadas para as amostras sujeitas a durações de dez e cem minutos de estágio isotérmico; isto pode verificar-se pelo menor potencial de protecção quando comparada com o potencial de protecção das amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização (vide tabela 17). A um minuto de estágio, apesar de na análise metalográfica evidencia a ocorrência de fase sigma, este procedimento não revela a degradação das propriedades de resistência à corrosão por picadas.

**Tabela 19 – Valores dos potenciais de corrosão e protecção e da área do ciclo de histerese obtidos na aplicação do procedimento proporcionado pela ASTM G61-96 sobre amostras dos aços em estudo sujeitos a um tratamento isotérmico a 900°C.**

Liga	Duração <sub>estágio</sub> (minutos)	Potencial de corrosão (V)	Potencial de protecção (V)	Área do ciclo de histerese mVA/cm <sup>2</sup>
25-6-3-3	1	1,0	<-0,1	>0,3
	10	1,2	<-0,2	>0,5
	100	0,9	<-0,1	>0,4
25-7-3	1	1,0	0,9	0,4
	10	0,9	0,9	0,3
	100	0,9	<-0,1	>1,0
27-7-5	1	1,0	0,9	0,2
	10	1,0	<-0,1	>0,2
	100	1,0	<-0,1	>0,5

Os resultados do aço 25-6-3-3 não permitem retirar conclusões acerca da influência da presença de fase sigma, pois as amostras com ocorrência de fase sigma apresentam um comportamento similar às amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1075°C.

A análise da resistência à corrosão por picadas com base no potencial de corrosão é inconclusiva (vide discussão deste parâmetro em 2.2.), já que este indicador apresenta, para qualquer medição, um valor de aproximadamente 1,0V. O potencial de protecção parece ser o indicador mais sensível à presença de fase sigma. A área do ciclo de histerese não permite muitas vezes retirar conclusões, já que o ciclo de histerese não fecha, limitando a análise.

Finalmente, constata-se que a precipitação da fase sigma é detectada com mais sensibilidade pela aplicação da especificação ASTM G48-03 que pela aplicação da ASTM G61-96.

#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos do estudo da influência do tratamento térmico solubilização e composição química na resistência à corrosão por picadas revelaram as seguintes conclusões:

1. O crescente teor em cromo e molibdênio nos AID aumenta a propensão à ocorrência de fase sigma no estado bruto de vazamento (vide figuras 23 e 24).
2. O aumento dos teores em elementos alfa gêneos expande o intervalo de temperatura ao qual ocorre a precipitação de fase sigma; para o aço 27-7-5 foi possível verificar a ocorrência de fase sigma quando este foi sujeito a tratamento térmico de solubilização a 1075°C, enquanto os outros aços, a temperaturas iguais ou inferiores, não evidenciavam fase sigma.
3. O aço que apresenta melhores propriedades de resistência à corrosão por picadas é o aço 27-7-5, quando tratado termicamente a 1150°C, conforme resulta de todos os indicadores retirados dos ensaios realizados; o aço 25-7-3 apresenta uma resistência à corrosão superior à do aço 25-6-3-3; tendo em consideração a composição aproximada destes dois aços, parece evidente o efeito benéfico do tungstênio e do ligeiro aumento do teor em azoto na resistência à corrosão do aço 25-7-3.
4. Comprova-se a informação da literatura acerca do significado do PREN global. Este parâmetro fornece indicações acerca do potencial que o material apresenta para resistir à corrosão por picadas. Um correcto processamento do AID deve promover fases com teor e PREN próximos e evitar a formação de fases secundárias.
5. A dureza da ferrite é ligeiramente superior à da austenite, apesar da presença do azoto que endurece a austenite por efeito de solução sólida.

Os resultados do estudo da formação e influência da fase sigma na resistência à corrosão por picadas permitiram concluir:

1. Dos estágios isotérmicos a 900°C (para promover a formação da fase sigma) é possível concluir que o aumento do teor de elementos alfa gêneos no AID provoca um aumento da cinética de precipitação; pode verificar-se que a presença de 0,5% de tungstênio e de um teor superior em molibdênio no aço 25-7-3 (apesar de um teor em azoto mais elevado) provocam um aumento da cinética de fase sigma, relativamente ao aço 25-6-3-3. O aço 27-7-5 para 100 minutos de estágio a 900°C apresenta uma microestrutura

completamente isenta de ferrite, tendo esta sido transformada segundo a reacção eutéctóide (ferrite → fase sigma + austenite secundária).

2. A presença de fase sigma evidencia-se prejudicial ao comportamento à corrosão por picadas do AID para qualquer quantidade de fase sigma; os AID no estado solubilizado não apresentam corrosão com base no ensaio G48-03 a 22°C, contrariamente ao que se verifica quando a fase sigma está presente.
3. Após a transformação completa da ferrite em fase sigma e austenite secundária verifica-se uma ligeira recuperação da resistência à corrosão por picadas, contudo, nunca comparável à verificada quando essa fase está ausente.
4. A presença de fase sigma eleva a dureza do aço.
5. O procedimento disponível na especificação ASTM G48-03 (método A) revelou-se mais sensível à presença de fase sigma que o procedimento da especificação ASTM G61-96.

## 5. Referências bibliográficas

- [1] R.W.Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, in: John Wiley & Sons, 2000.
- [2] H. Santos, J. Leal, Revista APF 235 (2004) 28-33.
- [3] Kenneth Goransson, Martin Holmquist Eduardo Gomes, Sandvik SAF 2707HD (UNS S32707) - a hyper-duplex stainless steel for severe chloride containing environments, in: Sandvik Materials Technology, 2007.
- [4] British Stainless steel association, Schaeffler diagram. (2008). Disponível em: [www.bssa.org.uk/topics.php?article=121](http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=121)
- [5] Henrique Santos, Joana Leal, Laura Ribeiro, Manuel Vieira, Avaliação da susceptibilidade à corrosão por picada de um aço inoxidável duplex vazado, em diferentes estados microestruturais, in: 61º Congresso anual da ABM, ABM Brasil, Rio de Janeiro, 2006.
- [6] H. santos, J.Leal, C. Sá, Advanced materials Forum III (2006) 524-528.
- [7] International molybdenum associatio, *Practical Guidelines For The Fabrication Of Duplex Stainless Steels - Revised Edition*. 2001.
- [8] R.A.Perren,T.A.Suter,et al., Corrosion Science 43 (2001) 707-726.
- [9] Davis, J.R: Stainless steels, ASM Specialty Handbook, ASM International, Materials Park, OH, 2<sup>nd</sup> printing, 1996, 32-34, 54, 133-136, 233-234.
- [10] S.W.Jeong, Z.H.Lee,H.M. Lee, Materials Research and Advanced Techniques 91 (2000) 494-499.
- [11] Outokumpu stainless AB, Duplex Stainless Steel, in: OutoKumpu, 2004, 1-14
- [12] Smith, W.F., Principios de ciência e engenharia dos materiais, McGraw Hill, Lisboa, 1998, 892.
- [13] Fontana, M.G., ed. *Corrosion Engineering*. 3<sup>a</sup> ed. Materials Science and Engineering Series, 1987, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 556.
- [14] International, ASM, ed. *Corrosion ASM*, Vol.13, 1987, Materials Park, OH:ASM International, 1415.
- [15] K. R. Trethewey, J. Chamberlain, Corrosion for Science and Engineering, in: Longman Group, Harlow, 2001, 174-176.
- [16] K.S. Siow, T.Y.Song, J.H. Qiu, Anti-Corrosion Methods and Materials 48 (2001) 31-36.
- [17] S. Sharafi, Microstructure of super-duplex stainless steels, in: Department of Materials Science and Metallurgy; Tesis: Doctor, University of Cambridge, Cambridge, 1993, 30-41.
- [18] G. Lothongkum, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, Corrosion Science 48 (2006) 137-153.
- [19] J. Glowinski,B. Kalandryk, K. Hubner, Materials Characterization 47 (2001) 149-155.

- [20] S.R.F. Batista, S.E. kuri, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 51 (2004) 205-208.
- [21] R.A.Perren,T.A.Suter,et al., *Corrosion science* 43 (2001) 727-747.
- [22] Garfias-Mesias,J.M.Sykes,C.D.S. Tuck, *Corrosion Science* 38 (1996) 1319-1330.
- [23] J. H. Cleland, *Engineering Failure analysis* 3 (1996) 65-69.
- [24] Hosni Ezuber, A. El-Houd,F. El-Shawesh, *Desalination* 207 (2007) 268-275.
- [25] N. Lopez, M. Puiggali, *Corrosion Science* 41 (1999) 1615-1631.
- [26] Z. Cvijovic, G. Radenkovic, *Corrosion Science* 48 (2006) 3887-3906.
- [27] Gentil, V., *Corrosão, LTC - livros técnicos e científicos*, Rio de Janeiro, 2003, 341.
- [28] Alonso-Falleiros, N., Wolyneq, S., *Materials Research* 5 (2002) 77-84.
- [29] *Laboratory Corrosion Tests and Standards*, in: R. B. Gardner Haynes (Ed.) Symposium by ASTM Committee G-1 on corrosion of metal, ASTM - Special technical publication 866, Bal Harbour, 1983.

## ANEXO I

**Tabela 20 – Composições químicas de ligas AID de fundição. [9]**

Nome	N.º UNS <sup>37</sup>	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%Cu	%W
CD4MCuN	J93372	0,04	24,5-26,5	4,4-6,0	1,7-2,3	0,10-0,25	2,7-3,3	-
CD3MN	J92205	0,03	21,0-23,5	4,5-6,5	2,5-3,5	0,10-0,30	-	-
CE3MN	J93404	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	4,0-5,0	0,10-0,30	-	-
CD3MWCuN	J93380	0,03	24,0-26,0	6,5-8,5	3,0-4,0	0,20-0,30	0,5-1,0	0,5-1,0

**Tabela 21 – Composição química e valores de PREN (equação 8) para ligas comerciais de AID.[9]**

Produtor	Liga	Composição, %						Valor de PREN	Nomenclatura UNS
		Cr	Ni	Mo	N	Cu	Outros		
<b>Fe-23Cr-4Ni-0,1N</b>									
Avesta	2304	23	4,0	-	0,10	-	-	25	S32304
CLI	UR 35N	23	4,0	-	0,12	-	-	25	S32305
Sandvik	SAF2304	23	4,0	-	0,10	-	-	25	S32306
<b>Fe-22Cr-5,5Ni-3Mo-0,15N</b>									
Allegheny Ludlum	A12205	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31803
Avesta	2205	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31804
Bohler	A903	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31805
CLI	UR 45N	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31806
Knupp	Falc223	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31807
Mannesmann	AF22	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31808
Nippon Kokan	NKCr22	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31809
Sandvik	SAF2205	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31810
Sumitomo	SM22Cr	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31811
Thyssen	Remanit 4462	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31812
Valourec	VS22	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31813
British Steel	Hysesist 22/5	22	5,5	3,0	0,16	-	-	33-35	S31814
<b>Fe-25Cr-5Ni-2,5Mo-0,17N-Cu</b>									
Bohler	A905	25,5	3,7	2,3	0,37	-	5,8 Mn	39	-
Carpenter	7-Mo\PLUS	27,5	4,7	1,5	0,25	-	-	37	-
CLI	UR 47N	25	7,0	3,0	0,16	0,2	-	38	S31260
CLI	UR 52N	25	7,0	3,0	0,16	1,5	-	38	S32550
Langley Alloys	Ferrallium 255	26	5,5	3,3	0,17	2,0	-	39	S32550
Mather and Platt	Zeron 25	25	4,0	2,5	0,15	-	-	36	-
Sumitomo	DP-3	25	6,5	3,0	0,20	0,5	0,3 W	38	-
<b>Fe-25Cr-7Ni-3,5Mo-0,25N-Cu-W</b>									
Krupp-VDM	Falc 100	25	7,0	3,5	0,25	0,7	0,7 W	41	S32760
Avesta	2507	25	7,0	4,0	0,28	-	-	43	S32750
Sandvik	SAF2507	25	7,0	4,0	0,28	-	-	43	S32750
Weir Materials Lda.	Zeron 100	25	6,5	3,7	0,25	0,7	0,7 W	41	S32760
CLI	UR 52N+	25	6,5	3,7	0,24	1,6	-	41	S32750

<sup>37</sup> UNS - Unified Numbering system.

## ANEXO II

**Tabela 22 – Especificações de composição química das ligas 25-6-3-3 e 25-7-3 de acordo com as normas EN 10213-4:1995 e EN 10283:1998, respectivamente.**

Designação		C <sub>máx.</sub>	Si <sub>máx.</sub>	Mn <sub>máx.</sub>	P <sub>máx.</sub>	S <sub>máx.</sub>	Cr
Nome	Número						
GX2CrNiMoCuN25-6-3-3	1.4517	0,030	1,00	1,50	0,035	0,025	24,50-26,50
GX2CrNiMoN25-7-3	1.4417	0,030	1,00	1,50	0,030	0,020	24,00-26,00

Designação		Mo	Ni	Cu	N	Outros
Nome	Número					
GX2CrNiMoCuN25-6-3-3	1.4517	2,50-3,50	5,00-7,00	2,75-3,50	0,12-0,22	
GX2CrNiMoN25-7-3	1.4417	3,00-4,00	6,00-8,00	máx. 1,00	0,15-0,25	W <sub>máx.</sub> :1,00

**Tabela 23 – Propriedades mecânicas e recomendações de tratamento térmico de solubilização das ligas 25-6-3-3 e 25-7-3 conforme especificações pela EN 10213-4:1995 e EN 10283:1998, respectivamente.**

Designação		Tratamento térmico	espessura <sub>máx.</sub>	R <sub>0,2</sub> <sub>mín.</sub>	R <sub>m</sub>	A <sub>mín.</sub>	K <sub>v</sub> <sub>mín.</sub>
Nome	Número	(°C)	(mm)	(MPa)	(MPa)	(%)	(J)
GX2CrNiMoCuN25-6-3-3	1.4517	1120-1150 <sup>38</sup>	150	455	650-850	22	50
GX2CrNiMoN25-7-3	1.4417	1120-1150 <sup>39</sup>	150	480	650	22	50

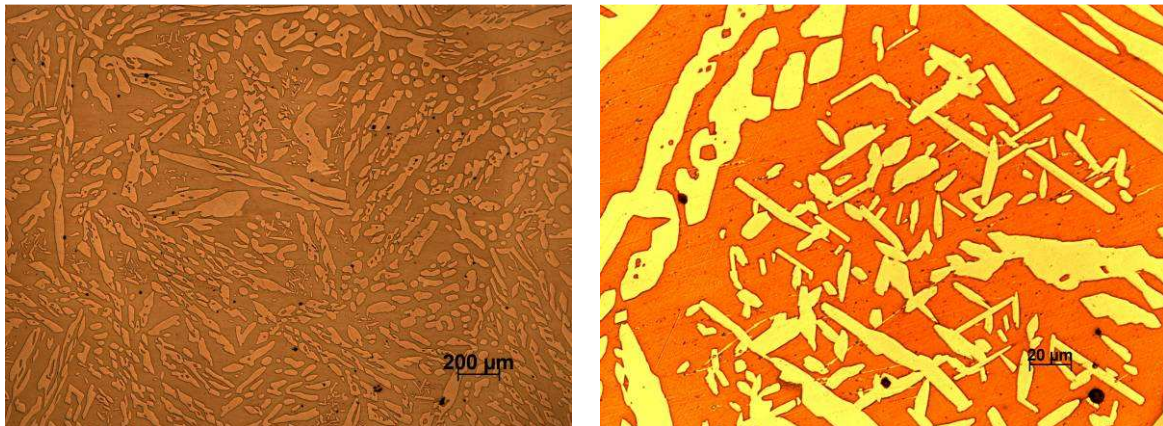
<sup>38</sup> Entre o tratamento térmico e o arrefecimento em água, as especificações dos aços 25-6-3-3 e 25-7-3 recomendam o arrefecimento do aço a temperaturas entre 1040 e 1010 °C e estágio de trinta minutos para melhoria da resistência à corrosão e prevenção de fissuras.

### Anexo III

**Tabela 24 – Apresentação e descrição dos reagentes de ataque utilizados para caracterização microestrutural do AID disponíveis em [9].**

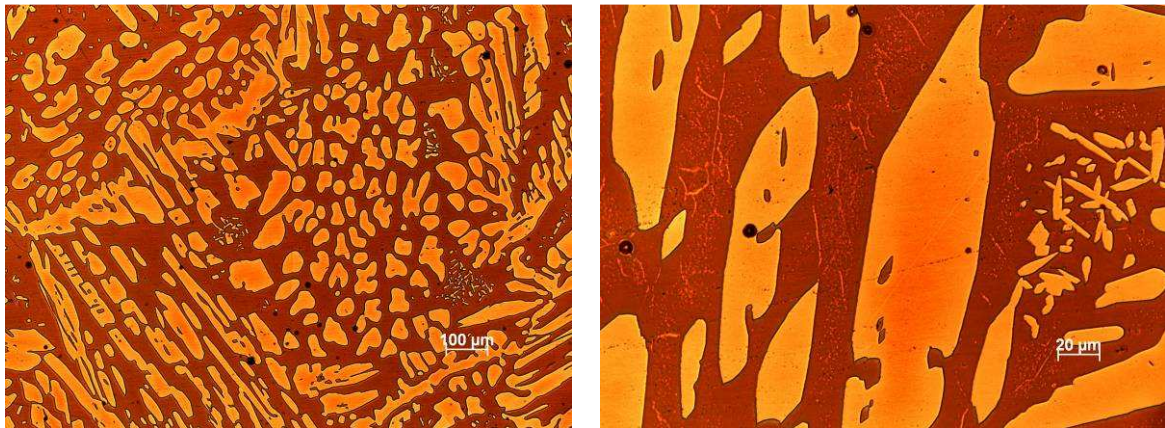
<b>Ataques analisados</b>	<b>Descrição</b>
5g de $\text{CuCl}_2$ , 100 mL de HCl, 100 mL de etanol	Reagente de Kalling n.º2 – Ataque realizado por imersão da amostra, durante 3-5s, à temperatura ambiente. A ferrite é fortemente atacada e a austenite é atacada ligeiramente.
30g de $\text{KMnO}_4$ , 30g de NaOH, 100 mL de $\text{H}_2\text{O}$	Reagente de Groesbeck modificado – Escurece a ferrite, por imersão do AID por 20s à temperaturas entre 90-100°C. A austenite não é atacada.
1,0g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 100 mL de $\text{H}_2\text{O}$	Reagente de Beraha – Evidencia a austenite, colorindo-a por imersão à temperatura ambiente durante 30-120s.
40g de NaOH, 100 mL de água	Ataque electrolítico, utilizando corrente contínua com tensão entre 1.5-3V por 5 a 60 segundos, revelando a ocorrência de fase sigma.
10g de ácido oxálico, 100 mL de $\text{H}_2\text{O}$	Ataque electrolítico, utilizando corrente continua com tensão de 6V entre 45-60s, revelando as fronteiras de grão. A fase sigma é fortemente atacada, a austenite é moderadamente atacada e a ferrite não é atacada.
56g de KOH, 100 mL de $\text{H}_2\text{O}$	Este ataque evidencia a fase $\sigma$ e a ferrite, colorindo-as de vermelho-acastanhado e azulado, respectivamente, com recurso a um ataque electrolítico a 3V com duração de 3s.

## ANEXO IV

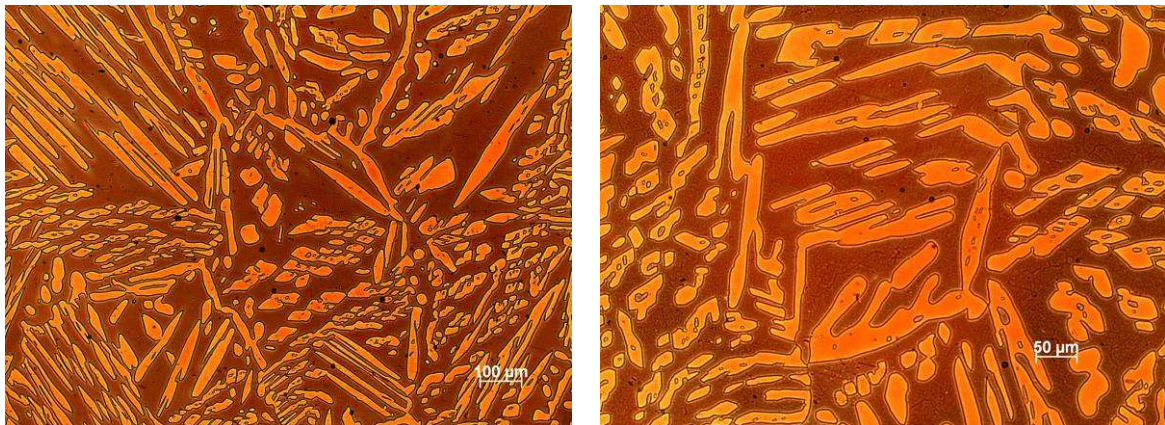


**Figura 38 – Microestrutura do aço 25-7-3 sujeito a tratamento térmico de solubilização a 1150°C. Verifica-se a ocorrência de austenite (fase clara) e ferrite (fase escura). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**

## ANEXO V



**Figura 39** – Microestrutura do aço 27-7-5 sujeito a tratamento térmico de solubilização a 1150°C. Verifica-se a ocorrência de austenite (fase clara) e ferrite (fase escura) Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.



**Figura 40** – Microestrutura do aço 27-7-5 sujeito a tratamento térmico de solubilização a 1200°C. Verifica-se a ocorrência de austenite (fase clara) e ferrite (fase escura) Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.

## Anexo VI

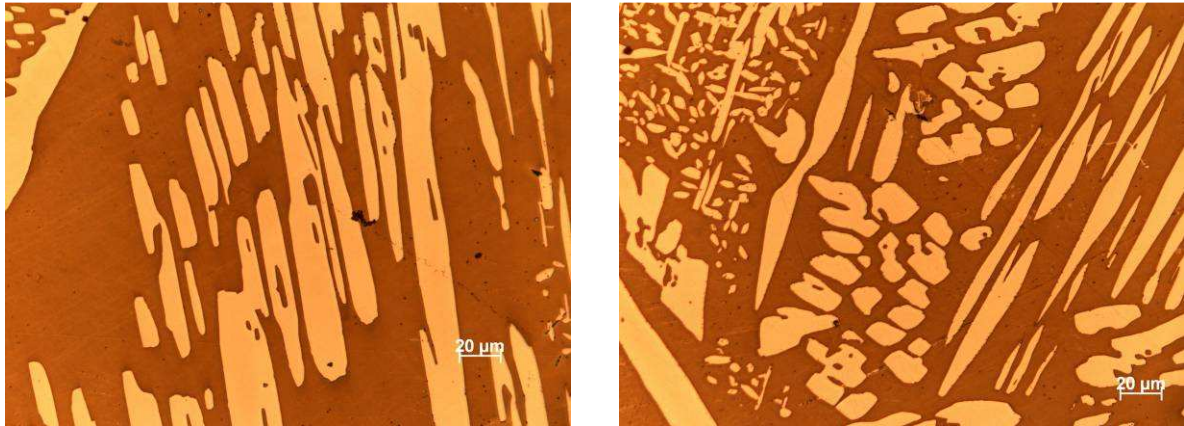
**Tabela 25 – Evolução da determinação do intervalo de temperatura à qual se verifica a ocorrência da picada no aço 25-7-3, resultante da aplicação do procedimento descrito pelo método E da especificação ASTM G48-03 (P: apresentou picada; NP: não apresentou picada).**

	Temperatura do banho isotérmico	T <sub>solubilização</sub>	Temperatura do banho isotérmico	T <sub>solubilização</sub>	Temperatura do banho isotérmico	T <sub>solubilização</sub>
	(°C)	1100 °C	(°C)	1150 °C	(°C)	1200 °C
1	58	P	58	P	58	P
2	48	P	48	NP	48	P
3	43	NP	51	P	43	P
4	46	P	46	P	38	NP
5	41	P	41	NP	41	NP
6	36	NP	41	NP	41	NP
7	41	P	46	P	43	P
8	36	NP				

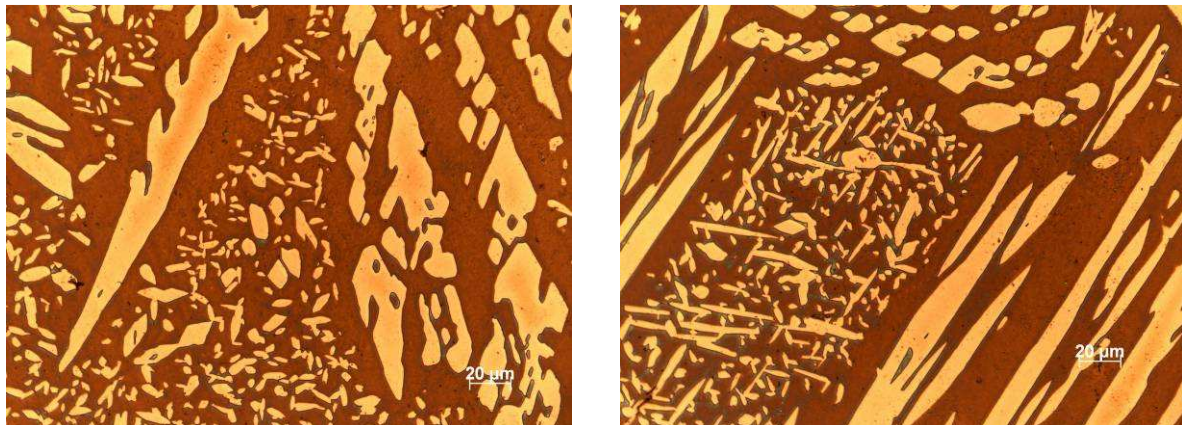
**Tabela 26 – Evolução da determinação do intervalo de temperatura à qual se verifica a ocorrência da picada no aço 27-7-5, resultante da aplicação do procedimento descrito pelo método E da especificação ASTM G48-03 (P: apresentou picada; NP: não apresentou picada).**

	Temperatura do banho isotérmico	T <sub>solubilização</sub>	Temperatura do banho isotérmico	T <sub>solubilização</sub>	Temperatura do banho isotérmico	T <sub>solubilização</sub>
	(°C)	1100 °C	(°C)	1150 °C	(°C)	1200 °C
1	70	P	70	P	70	P
2	60	P	60	NP	60	NP
3	55	NP	65	P	65	P
4	60	P	60	NP	60	P
5	55	NP	65	P	60	P

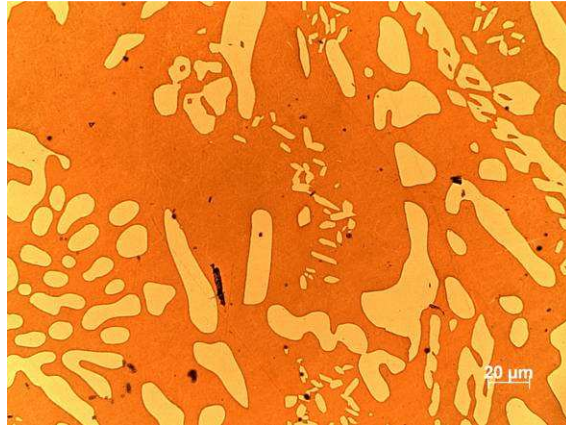
## Anexo VII



**Figura 41 – Microestruturas do aço 25-6-3-3 sujeito a estágio isotérmico a 900°C com duração de 1 minuto. Verifica-se a ocorrência de austenite (fase clara) e ferrite (fase escura) Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**



**Figura 42 – Microestruturas do aço 25-6-3-3 sujeito a estágio isotérmico a 900°C com duração de 10 minuto. Verifica-se a ocorrência de austenite (fase clara) e ferrite (fase escura) Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**



**Figura 43 – Microestrutura do aço 25-7-3 sujeito a estágio isotérmico a 900°C com duração de um minuto. A microestrutura é composta por ferrite (fase escura) e austenite (fase clara). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.**