

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS



**Influência da precipitação de fase σ nas propriedades
mecânicas e na resistência à corrosão de um aço
inoxidável duplex UNS S32250 laminado**

Tese de mestrado integrado realizada por:

Filipe Gaspar Matos Moreira

Orientado por:

Professor Doutor Henrique Manuel Cunha Martins dos Santos (DEMM/FEUP)

Julho de 2010

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência
à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

CANDIDATO: Filipe Gaspar Matos Moreira Código: 050508019

TÍTULO: Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão
de um Aço Inoxidável Duplex UNS S32250 laminado

DATA: 30 de Julho de 2010

LOCAL: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F103- 11:00h

JÚRI: Presidente Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira (DEMM/FEUP)

ARGUENTE: Professora Doutora Ana Maria Pires Pinto (DEM/EEUM)

ORIENTADOR: Professor Doutor Henrique Manuel Cunha Martins dos Santos (DEMM/FEUP)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer à empresa Outokumpu, de Espanha, por ter fornecido o material utilizado no presente trabalho.

Gostaria de agradecer à professora Maria Vitoria Biezma da Escola Técnica Superior de Náutica, da Universidade de Cantábria por ter tratado de todos os formalismos com a empresa, de modo a ter acesso ao material.

Quero também agradecer ao professor Carlos Berlanga Labari, da Escola Técnica Superior de Engenheiros Industriais e de Telecomunicações, da Universidade Pública de Navarra por ter permitido a realização dos ensaios ASTM G150-99, por me ter ajudado na sua realização e pelo acompanhamento durante a minha permanência em Pamplona.

Gostaria de agradecer ao Professor Doutor Henrique Santos, por me ter proposto esta tese de mestrado, pela orientação, críticas e apoio demonstrado.

Agradeço ainda ao Sr. Ramiro e à D. Amélia por toda a ajuda disponibilizada.

Finalmente, dedico esta tese de mestrado integrado à família e à namorada pela paciência, apoio e por me darem tudo o que preciso para ser feliz.

RESUMO

No presente trabalho foi estudada a influência da precipitação de fase sigma nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex UNS S32250 laminados. Este é um tema de capital importância para a indústria dos aços inoxidáveis duplex, uma vez que em processos de deformação mecânica, de soldaduras e de fundição o material fica sujeito à sua precipitação o que o torna mais frágil mecanicamente e menos resistente à corrosão por picadas.

A realização deste estudo baseou-se na caracterização microestrutural e mecânica, assim como no estudo da resistência à corrosão por picadas do material em função de tratamentos térmicos de precipitação de fase sigma a 800, 850 e 900°C durante 5, 15, 45 e 135 minutos.

Este material é caracterizado por uma microestrutura com grãos alongados de austenite numa matriz de ferrite, susceptível à precipitação de fase sigma nas fronteiras de grão ferrite/ferrite e ferrite/austenite quando a temperaturas entre os 600 e os 1000°C. A sua precipitação apresenta uma elevada cinética e é maximizada a 850°C, seguida de 800°C e finalmente a 900°C. A fase sigma é rica em cromo e molibdênio e pobre em níquel, o que permite compreender a razão pela qual a sua precipitação ocorre sobre a ferrite.

Verificou-se que a precipitação de fase sigma provoca o crescimento em volume da austenite, facto que estará associado ao crescimento da austenite secundária.

O carácter fragilizante da fase sigma foi confirmado, nomeadamente no que diz respeito à dureza e à resistência ao impacto. Os tratamentos térmicos de precipitação de fase sigma provocam o aumento da sua dureza, não só por causa da fase sigma mas também devido ao endurecimento da ferrite e da austenite. Determinou-se ainda uma relação entre o teor em fase sigma e a redução exponencial da resistência ao impacto.

Finalmente, verificou-se o efeito fragilizante da precipitação de fase sigma na resistência à corrosão por picadas dos aços inoxidáveis duplex. Para este estudo foram utilizadas duas técnicas diferentes, ASTM G48-03 (método E) e G150-99, cujos resultados se podem relacionar analiticamente. A precipitação de fase sigma provoca o empobrecimento em cromo e molibdênio nas suas zonas adjacentes, o que origina diferentes resistências à corrosão por picadas entre as fases presentes e conseqüentemente variações nas temperaturas críticas de picada no material.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

Na análise dos resultados obtidos após ensaios de G48-03, concluiu-se que a perda de massa e a profundidade e os diâmetros de picada se revelam parâmetros sem significado; e que diferentes durações de imersão e de pH, na solução de coretos férricos, podem provocar variações nas temperaturas críticas de picada.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex, fase sigma, ferrite, austenite, propriedades mecânicas, corrosão por picadas, temperatura crítica de picada e ensaios de corrosão.

ABSTRACT

In this thesis it was studied the influence of sigma phase precipitation on mechanical and corrosion resistance in a wrought Duplex Stainless Steel (DSS) UNS S32250. This is a major relevance theme for DSS industry, because in processes of mechanical deformation, welding and casting the material is subjected to sigma phase precipitation and so to mechanical and pitting corrosion resistance degradation.

The procedure of this study is based on the microstructural and mechanical characterization, as well as the pitting corrosion resistance of this material according to different sigma phase precipitation heat treatments of 800, 850, 900°C for 5, 15, 45, 135 minutes.

This material is characterized by a microstructure with elongated grains of austenite in a ferrite matrix, susceptible to sigma phase precipitation at the grain boundaries ferrite/ferrite and ferrite/austenite when subjected temperatures between 600 and 1000°C. Its precipitation has a high kinetic and its maximized at 850 ° C, followed by 800 ° C and finally to 900 ° C.

The results show that sigma phase is rich in chromium and molybdenum, but poor in nickel, which allow us to understand the reason why it precipitates in ferrite.

Another fact verified in this work is that sigma phase precipitation makes austenite volume fraction to increase, because of the precipitation of secondary austenite.

The sigma phase embrittlement nature was confirmed, particularly with respect to hardness and impact resistance. The sigma phase precipitation heat treatments cause an increase of its hardness, not only because of the sigma phase but also due to ferrite and austenite hardening. It was determined also a relationship between the content of sigma phase and the exponential decrease of impact resistance.

Finally, it was confirmed the degrading effect of sigma phase precipitation on pitting corrosion resistance. For this study it was used two different techniques, ASTM G48-03 (method E) and G150-99, whose results can be related analytically. The precipitation of sigma phase causes the depletion in chromium and molybdenum in its adjacent areas, leading to different resistances to pitting corrosion between the phases and hence variations in the critical pitting temperature of the material.

In analyzing the results after testing G48-03, one may conclude that the mass loss and pitting diameter prove to be a meaningless parameters, and that different durations of

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

immersion and pH, on the test solution, can cause variations in the critical pitting temperatures.

Keywords: Duplex stainless steel, sigma phase, ferrite, austenite, mechanical properties, pitting corrosion, critical pitting temperature, and corrosion test.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

Índice

1. Objectivo	1
2. Introdução	1
3. Caracterização microestrutural dos Aços Inoxidáveis Duplex	5
3.1. Evolução microestrutural na solidificação dos AID	5
3.2. Fases secundárias	5
3.2.1. Fase sigma.....	5
3.2.2. Outras fases secundárias	8
4. Processamento dos Aços Inoxidáveis Duplex.....	8
4.1. Deformação a quente.....	9
4.2. Tratamento de solubilização.....	9
4.2.1. Repartição de elementos de liga.....	9
4.2.2. Fases secundárias.....	10
4.3. Deformação a frio	10
4.4. Tratamentos superficiais e acabamentos finais	11
5. Propriedades mecânicas	11
6. Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.....	12
6.1. Corrosão por picada	12
6.2. Influência da composição química na classificação da resistência à corrosão por picadas	13
6.3. Normas de determinação da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis.....	14
6.3.1. Norma ASTM G48-03 – Ensaio de avaliação da resistência à corrosão por picada e por fendas em aços inoxidáveis e ligas relacionadas pela utilização de soluções de cloretos férricos.....	14
6.3.2. Norma ASTM G150-99 – Ensaio de análise electroquímica da temperatura crítica dos aços inoxidáveis.....	16
7. Materiais e procedimento experimental.....	17
7.1. Caracterização microestrutural.....	18
7.2. Avaliação de propriedades mecânicas	19
7.3. Técnicas de avaliação da resistência à corrosão por picadas.....	20
7.3.1. Norma ASTM G48-03 – Ensaio de análise da resistência à corrosão por picada e por fendas em aços inoxidáveis e ligas relacionadas pela utilização de soluções de cloretos férricos.....	20

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

7.3.2.	<i>Norma ASTM G150-99 – Ensaio de análise electroquímica da temperatura crítica de picada dos aços inoxidáveis</i>	21
8.	<i>Apresentação e discussão de resultados</i>	24
8.1.	<i>Caracterização microestrutural do AID</i>	24
8.2.	<i>Estudo qualitativo e quantitativo da precipitação de fase sigma</i>	25
8.2.1.	<i>Caracterização qualitativa da precipitação e crescimento da fase sigma</i>	25
8.2.2.	<i>Caracterização quantitativa em função dos tratamentos térmicos de precipitação de fase sigma</i>	29
8.3.	<i>Avaliação das propriedades mecânicas em função da precipitação de fase sigma</i>	33
8.3.1.	<i>Estudo das durezas</i>	33
8.3.2.	<i>Estudo da resistência ao impacto</i>	35
8.4.	<i>Caracterização da resistência à corrosão em função da precipitação de fase sigma</i>	38
8.4.1.	<i>Avaliação da influência da composição química na classificação da resistência à corrosão por picadas</i>	38
8.4.2.	<i>Avaliação da influência da precipitação de fase sigma na resistência à corrosão por picadas</i>	39
8.4.2.1.	<i>Avaliação dos resultados obtidos pela norma ASTM G48-03</i>	39
8.4.2.2.	<i>Avaliação dos resultados obtidos pela norma ASTM G150-99</i>	44
8.4.2.3.	<i>Comparação entre as técnicas de análise de resistência à corrosão por picadas</i>	46
9.	<i>Conclusões</i>	49
	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	49

1. Objectivo

A presente tese de mestrado surgiu da colaboração entre a Escola Técnica Superior de Engenheiros Industriais e de Telecomunicações, da Universidade Pública de Navarra, a Escola Técnica Superior de Náutica, da Universidade de Cantábria e o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Esta colaboração tinha o objectivo de estudar a influência da precipitação da fase sigma nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço UNS S32250, tendo resultado um artigo intitulado “Degradación de propiedades en un acero inoxidable dúplex debida a la precipitación de fase sigma” [1], apresentado no XI Congreso Nacional de Materiales que teve lugar em Saragoça entre 23 e 25 de Junho de 2010.

2. Introdução

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contêm um mínimo de 11% de crómio que lhes confere a sua reconhecida resistência à corrosão atmosférica, consequência directa da formação de um filme superficial e invisível de óxido de crómio. Este é um revestimento que se auto-regenera na presença de oxigénio, e cuja resistência aumenta quando o material se encontra ligado com elementos como o níquel, molibdénio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, azoto, entre outros [2].

Muito embora este material seja referenciado desde o início do século XIX, apenas no princípio do século XX começaram a ser publicados estudos sobre as suas estruturas e propriedades. Eram estudos que simplesmente exploravam ferros ligados ao crómio e com baixos teores de carbono, dando assim origem aos primeiros aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos. Em 1940, durante a II Guerra Mundial, surgiram, nos Estados Unidos da América, os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação. Posteriormente, em 1960, surgiram os Aços Inoxidáveis Duplex (AID) [2].

Um outro facto histórico para a actual indústria dos aços inoxidáveis foi o desenvolvimento do processo de Descarburização Árgon-Oxigénio (AOD), em 1970. A sua utilização permitiu um controlo da composição química do banho, até à data difícil de alcançar, permitindo aumentar a eficiência da remoção de carbono e enxofre, sem excessiva oxidação e, um facto muito importante, tornou possível a introdução de azoto nas ligas [2].

Como já foi referido, os aços inoxidáveis diferenciam-se em cinco grandes famílias de materiais. Dependendo da composição química que apresentem, nomeadamente no que diz respeito ao teor de níquel e crómio equivalente, dados pelas expressões,

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7\%Nb$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35\%C + 20\%N + 0,25\%Cu$$

os aços inoxidáveis classificam-se consoante o diagrama de Schaeffler, presente na figura 1 [3,4]. Porém, o diagrama não ilustra os aços inoxidáveis de endurecimento por precipitação, os quais contêm elementos como o cobre, alumínio e titânio, que permitem o endurecimento por precipitação de intermetálicos ou uma estrutura temperada resultante de tratamentos térmicos [2].

Os aços martensíticos são ligas com 12 a 18% de cromo, com teores em carbono não superiores a 1,2%, o que provoca uma estrutura austenítica a altas temperaturas, que mesmo perante arrefecimentos lentos (ao ar), a sua elevada temperabilidade origina estruturas martensíticas.

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas com teores mínimos de 18% de cromo e 8% de níquel que lhes confere uma estrutura completamente austenítica. Como se pode verificar na figura 2, são as ligas de aço inoxidável com maior taxa de deformação, apresentam excelente soldabilidade e tenacidade. Contudo, são susceptíveis à corrosão por tensão e dispendiosos devido aos elevados teores adicionados de níquel [5].

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas de Fe-Cr, com teores em cromo superiores a 11%, atingindo por vezes 30% quando é exigida maior resistência à corrosão. Na figura 2 é visível que são materiais com tensão de cedência elevada e superior aos austeníticos. São ainda ligas de baixos custos, baixa ductilidade e baixa resistência à corrosão sob tensão [5].

Os AID surgiram da necessidade de criar um material que conciliasse as características de ambos os aços austeníticos e ferríticos. São materiais que possuem teores em cromo entre 18 e 27% e 4 a 7% de níquel. Esta composição permite uma microestrutura mista de ferrite e austenite em percentagens semelhantes, o que promove a combinação de propriedades desejada, tais como: elevada resistência mecânica; elevada resistência à corrosão, nomeadamente, por picadas, intersticial e sob tensão; menor expansão e maior condutibilidade térmica que os austeníticos; boa aptidão à deformação plástica e à soldadura; e elevada resistência ao impacto [3].

Estes aços foram primariamente desenvolvidos para a indústria do papel, com a intenção de resolver determinados problemas de corrosão, causados pelas águas de arrefecimento ricas em cloretos. Eram ligas de Fe-Cr-Ni e por isso muito susceptíveis a fragilização por soldadura, dado que a zona afectada pelo calor se tornava essencialmente ferrítica depois do arrefecimento. A razão para tal feito prende-se com as elevadas

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

velocidades de arrefecimento que impedem a difusão do níquel e assim a estabilização da austenite [3].

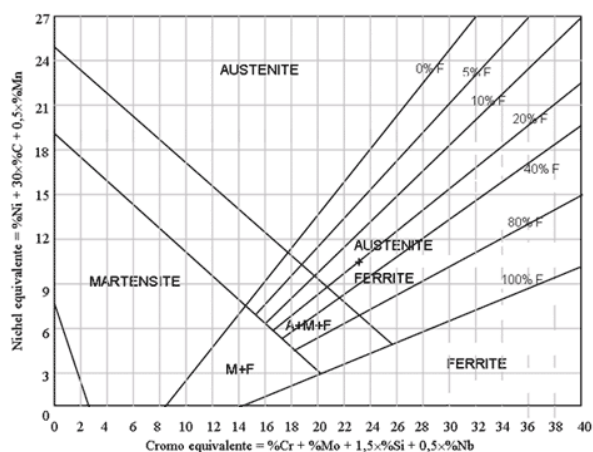


Figura 1 – Diagrama de Schaeffler [4].

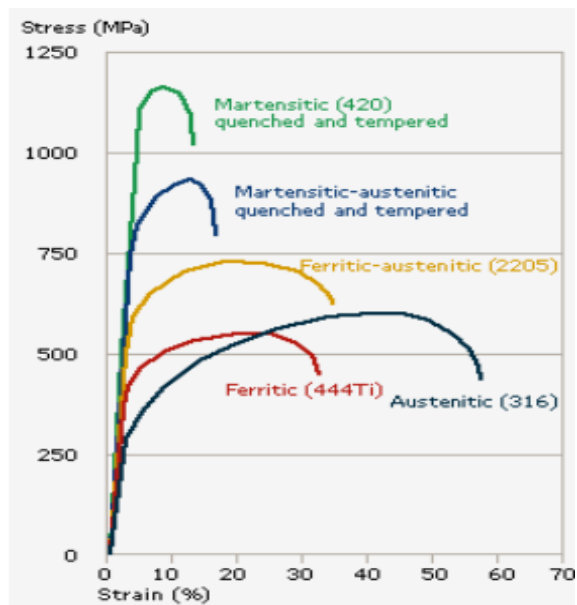


Figura 2 - Curva de tensão-deformação de alguns aços inoxidáveis característicos de cada grande família [6].

Mais tarde surgiram os AID de segunda geração, que deram um impulso enorme na competitividade industrial no mercado dos aços inoxidáveis duplex. Estes diferenciavam-se dos anteriores por possuírem azoto, elemento gamagêneo de maior difusividade na ferrite e austenite que o níquel, permitindo a redução do teor deste último na liga e favorecendo a austenitização mesmo em processos de soldadura. Assim sendo, observaram-se quedas significativas do custo do material, aumento da resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão [3,5].

O aço inoxidável duplex mais recorrentemente académica e industrialmente é o conhecido SAF¹ 2205, também designado de EN 1.4462, UNS S32205/S31803. A sua aplicação é mais direccionada a condutas e permutadores de calor sujeitos a ambientes ricos em cloretos, como em empresas de dessalinização e de produção de água oxigenada [7].

Já nos anos 80, surgiram os aços inoxidáveis super-duplex (AISD), que se diferenciam dos anteriores, principalmente por possuírem teores superiores de crómio e níquel, o que lhes confere maior resistência à corrosão por picadas. A combinação de elevada resistência à

¹ SAF – State Aeronautics Fund

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

corrosão ($PREN^2 > 40$), resistência mecânica e tenacidade com custos relativamente baixos, quando comparados com outras ligas de alto desempenho, como os aços superausteníticos e as ligas de níquel, têm sido utilizados na indústria naval e em aplicações petroquímicas [3,8,9]. O exemplo mais conhecido de um AISD é o SAF 2507, ou EN 1.4410 ou UNS S32750.

Muito embora não sofram corrosão em ambientes marinhos a baixas temperaturas, o seu comportamento é completamente diferente quando submetidos a temperaturas superiores a 80°C. Em resposta a este problema surgiram os aços hiper-duplex, como por exemplo o SAF 2707HD, com resistências à corrosão superiores aos anteriores (devido ao maior teor em cromo e molibdênio) e com a particularidade de permitirem a sua utilização em ambientes marinhos tropicais, onde o custo para a sua aquisição compensa mais que a permanente manutenção dos materiais [9].

Os aços hiper-duplex têm sido aplicados, desde o início do século XXI, numa vasta variedade de permutadores de calor industriais, a operar em ambientes corrosivos. Algumas refinarias Americanas e Europeias, têm substituído os seus equipamentos de aço ao carbono e de aço inoxidável superduplex por estes materiais. A razão para tal facto sustenta-se na elevada resistência à corrosão em ambientes marinhos, a temperaturas entre os 50 e os 100°C, permitindo tempos de vida consideravelmente superiores [9].

Recentemente, começam a aparecer estudos sobre os AID com uma estrutura microduplex, ou seja, com uma microestrutura de grão muito fino, que permite elevada superplasticidade quando submetido a elevadas temperaturas [10].

Na tabela 1 estão presentes composições químicas típicas de alguns AID.

Tabela 1 – Composições químicas típicas de AID [2,9].

Liga (SAF)	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%N
2205	0,03	1,5	0,025	0,028	0,5	22,0	5,5	3,2	0,18
2507	0,03	1,2	0,035	0,02	0,8	24,4	7,0	3,9	0,28
2707	0,03	1,0	0,04	0,01	0,3	27,0	6,5	5,0	0,4

Destes elementos químicos os mais relevantes são o cromo, molibdênio, níquel e azoto. De uma forma geral o cromo e o molibdênio têm a função de melhorar a resistência à

² $PREN = \%Cr + 3,3 (\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N$

corrosão, uma vez que estão muito relacionados com a formação e estabilização do filme protector. Por outro lado o níquel e o azoto sendo elementos gamagêneos têm a função de permitir austenite à temperatura ambiente nos AID, e assim melhorar as propriedades mecânicas do material [2].

3. Caracterização microestrutural dos Aços Inoxidáveis Duplex

3.1. Evolução microestrutural na solidificação dos AID

Os AID são caracterizados por uma estrutura bifásica de austenite (γ) e ferrite (δ), que é resultado de, no processo de solidificação, precipitar γ na matriz de δ , como se pode observar no diagrama da figura 3. É visível nesta figura que a partir da linha de *solidus* o material tem uma estrutura essencialmente ferrítica, mas à medida que a temperatura decresce e se atingem temperaturas entre os 1250 e 1350°C (dependendo do teor em azoto), começa a precipitar γ que crescerá até se atingirem teores semelhantes de ferrite e austenite [2,11].

Na figura 4 [12] está expressa a microestrutura de um AID laminado, onde são visíveis grãos alongados de austenite, a claro, numa matriz atacada de ferrite.

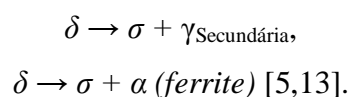
3.2. Fases secundárias

Para além da presença de ferrite e austenite, se o material estiver exposto a temperaturas entre os 300 e os 1000°C, precipitarão novas fases secundárias que poderão alterar as propriedades mecânicas e químicas do material. Na figura 5 estão esquematizadas as temperaturas de precipitação das diferentes fases secundárias.

3.2.1. Fase sigma

Talvez a fase mais prejudicial às propriedades dos AID seja a fase sigma. A sua elevada dureza, fragilidade e principalmente a sua influência na redução da resistência à corrosão, tornam-na na fase mais discutida pela bibliografia.

Na figura 6 é visível a microestrutura de um AID, com a ferrite completamente consumida pela fase sigma. Esta é uma fase rica em elementos estabilizadores da ferrite, como o crómio, molibdénio e o silício, com a composição a variar em torno de Fe-30Cr-4Ni e 4-7 Mo. A sua formação ocorre quando o material se encontra a temperaturas entre os 600 e os 1000°C através das reacções:



Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

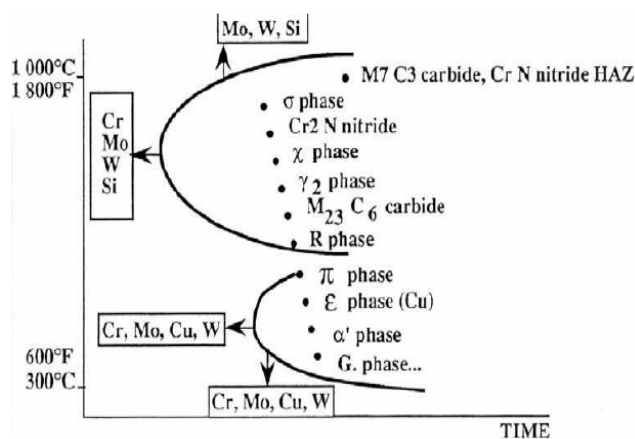


Figura 5 – Diagrama de transformação temperatura/tempo demonstrando o efeito da adição de elementos de liga nas reacções de precipitação em AID [2].

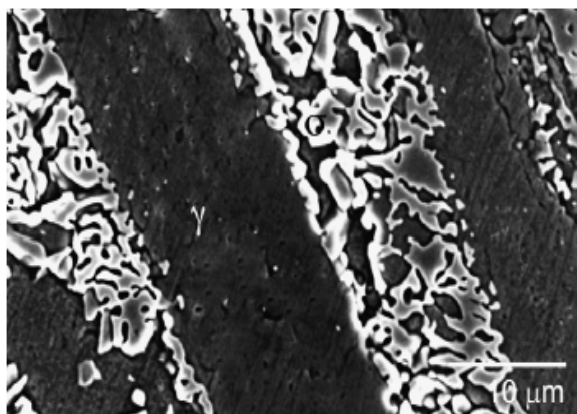


Figura 6 - Fotomicrografia em MEV, da microestrutura de um aço SAF 2205 tratado termicamente a 875°C. A zona escura é austenite e a zona brilhante é fase sigma [13].

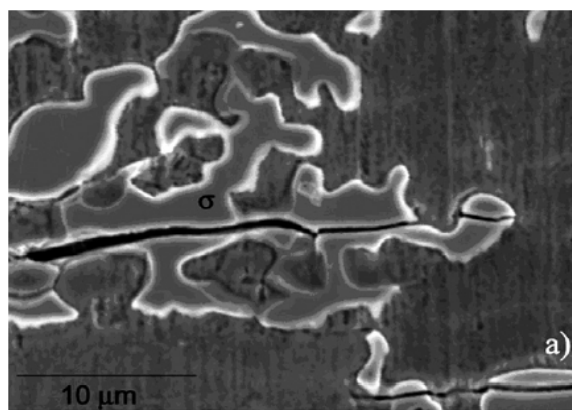


Figura 7 - Fotomicrografia em SEM de um AID EN 1.4462 (SAF 2205), tratado termicamente a 875°C. É visível uma microfissura dentro da fase sigma [13].

Um outro facto muito discutido é a redução da resistência à corrosão por picadas dos AID. Tem sido reportado que a sua precipitação na microestrutura provoca a formação de fases com diferentes resistências à corrosão por picadas (nomeadamente, diferentes PREn), o que torna o desempenho global do material (quanto à resistência à corrosão por picadas) dependente da resistência da fase mais susceptível.

Na maior parte dos casos, a sua formação pode ser suprimida por tratamentos de solubilização apropriados seguidos de arrefecimentos rápidos [2,10].

Não obstante desta realidade, certos estudos admitem que quando a distribuição e morfologia da fase sigma são controlados através de pré-tratamentos térmicos a resistência à fluência pode ser melhorada, podendo-se ainda induzir a superplasticidade nestes materiais (aços microduplex) [10].

3.2.2. Outras fases secundárias

Como é visível na figura 5, existem muitas outras fases que precipitam nos AID, quando o material se encontra sujeito a temperaturas entre os 300 e os 1000°C, como por exemplo γ_2 (austenite secundária), Cr_2N , M_{23}C_6 , entre outros.

Associada à precipitação de fase sigma está muitas vezes a precipitação de austenite secundária, a qual se forma na envolvente da fase sigma. Este facto deve-se à difusão intensa de crómio e molibdénio para a fase sigma, empobrecendo as zonas adjacentes nestes elementos e enriquecendo-as em níquel (que não se difunde para a fase sigma). Por ser pobre em crómio e molibdénio é por vezes considerada como a fase que provoca a corrosão por picadas nos AID [10].

Outra fase secundária muito debatida pela bibliografia é Cr_2N (nitretos de crómio). A sua precipitação tem sido relatada nas fronteiras de grão ferrite/ferrite, ferrite/austenite e ainda no interior dos grãos ferríticos, a temperaturas entre os 700 e os 900°C. Este facto deve-se à baixa solubilidade do azoto na ferrite, que quando o material é arrefecido rapidamente a partir das temperaturas enunciadas, provoca a sua precipitação devido à sobressaturação de azoto na ferrite [10].

A precipitação de M_{23}C_6 ocorre tendencialmente às mesmas temperaturas que as anteriores, e tem sido relatada como a precursora da formação de fase sigma e de possíveis migrações das fronteiras de grão ferrite/austenite [10]. Contudo é uma fase de baixa incidência devido ao baixo teor em carbono dos AID.

4. Processamento dos Aços Inoxidáveis Duplex

Segundo a literatura, os AID são principalmente utilizados na forma de chapas ou perfis. Assim sendo, o seu processamento mecânico começa logo a seguir ao vazamento da liga, por uma deformação a quente em vários passos de modo a se atingir a redução de espessura pretendida. É posteriormente seguido de um tratamento de solubilização e consequente processamento a frio que determinará a sua espessura final [14].

Por vezes é indicado, no final do processamento mecânico, um novo recozimento. Caso exista, o seu objectivo será aumentar a ductilidade e reduzir as tensões impostas pelo anterior processamento a frio. Sendo assim, o tratamento indicado ou seria um recozimento de alívio de tensões, o qual exige temperaturas entre os 500 e os 600°C, para aços de alta liga, ou então seria um novo tratamento de solubilização seguido de arrefecimento rápido. A primeira

opção não parece ser contudo viável, uma vez que originaria a precipitação de intermetálicos fragilizantes [14].

4.1. Deformação a quente

Os AID têm uma excelente conformabilidade a quente com tensões relativamente reduzidas. Contudo, se a conformação a quente tomar lugar a temperaturas abaixo das ideais, as tensões de deformação acumulam-se na fase ferrítica, o que pode levar à formação de microfissuras e de fases secundárias [14].

A nível industrial, a deformação a quente é, normalmente, realizada a temperaturas a rondar os 1100°C e os 1150°C de modo a aproveitar o calor latente do material saído do forno de vazamento e assim obter a maior taxa de deformação possível [14].

A uniformidade da temperatura é um factor importante a assegurar, uma vez que as superfícies dos semi-produtos tendencialmente arrefecem a velocidades superiores às do seu interior, facto que pode provocar a fissuração, ou empenos [2].

4.2. Tratamento de solubilização

Depois da deformação a quente é necessário realizar um recozimento de solubilização, seguido de um arrefecimento rápido para restaurar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. A bibliografia aconselha que, de uma forma geral, para a maior parte dos AID este tratamento seja realizado a temperaturas entre os 1100°C e os 1200°C, uma vez que é a temperatura que promove uma estrutura de teores semelhantes em ferrite e austenite e impede a precipitação de fases secundárias [5,14].

Da análise dos diagramas ternários de Fe-Cr-Ni, presentes na figura 8, é visível que temperaturas superiores podem provocar que, por exemplo, um AID SAF 2205 se torne completamente ferrítico. Ora, muito embora estes diagramas não ilustrem a realidade do comportamento dos AID, uma vez que são materiais com mais elementos de liga que os presentes, é compreensível que entre os 1100 e os 1200°C o campo bifásico $\gamma+\delta$ será superior e assim mais fácil será controlar microestruturas com teores semelhantes de γ e δ [2,14].

4.2.1. Repartição de elementos de liga

A temperatura de solubilização que origine uma microestrutura com PREns semelhantes entre a ferrite e austenite, permite que a TCP³ do material seja máxima, evitando a corrosão preferencial de uma das fases (figura 9).

³ TCP (Temperatura crítica de picada), temperatura a partir da qual se forma a primeira picada no material.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

Caso sejam utilizadas temperaturas muito superiores à temperatura enunciada, o crescimento inerente da ferrite vai provocar em si uma diluição da concentração de crómio e molibdénio reduzindo consequentemente o seu PREn e TCP, como se percebe pela análise da figura 9 [13].

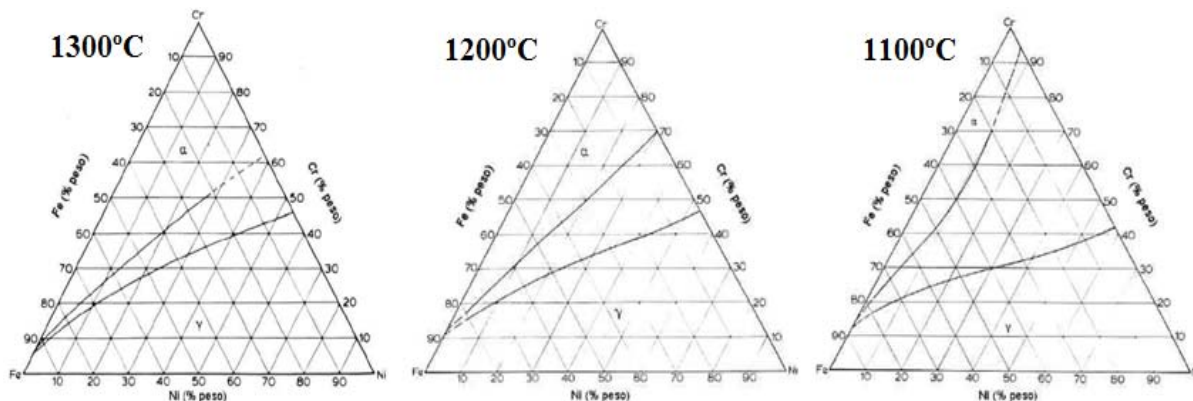


Figura 8 - Corte do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, demonstrando a evolução dos campos δ , γ e $\delta+\gamma$, entre as temperaturas 1300, 1200 e 1100°C [2].

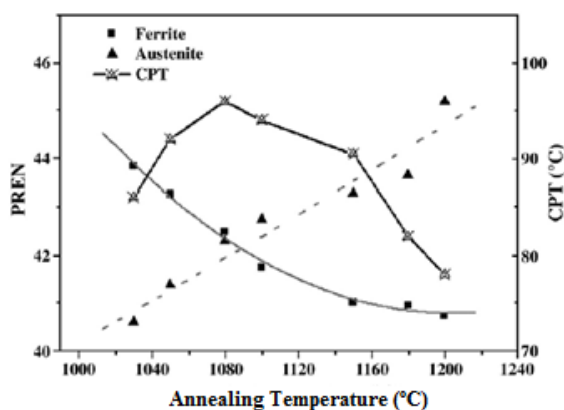


Figura 9 - PREn e TCP de cada fase em função da temperatura de solubilização de um aço UNS S32750 [13].

4.2.2. Fases secundárias

Para além da alteração da morfologia da microestrutura, estes tratamentos têm ainda o objectivo de suprimir as fases secundárias que se possam ter formado no processamento termomecânico. Segundo Fargas et al. [13] a fase secundária com maior cinética de precipitação durante tratamentos de solubilização a temperaturas inferiores à enunciada é a fase sigma, a qual precipita até os 1000°C.

4.3. Deformação a frio

A maior parte das aplicações dos AID exige conformações relativamente simples a frio, como a laminagem e a prensagem. É um processo com o objectivo de obter superfícies

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

com maior qualidade, nomeadamente a nível de acabamentos e com maior precisão dimensional, mas também para aumentar a resistência mecânica de um material anteriormente tratado termicamente [5,14].

4.4. Tratamentos superficiais e acabamentos finais

Depois de o material obter as dimensões exigidas, faz-se passar por uma solução de ácido nítrico e fluorídrico, de modo a remover óxidos superficiais e a induzir uma passivação mais eficaz. Este tratamento químico termina com uma lavagem em água e posterior secagem.

Finalmente, aplicam-se acabamentos superficiais para se obterem superfícies com as texturas desejadas e seccionam-se os semi-produtos como pretendido [5].

5. Propriedades mecânicas

Na tabela 2 estão expressas as propriedades mecânicas de alguns AID. Estes materiais são caracterizados por possuírem elevada resistência mecânica, com tensões de cedência mínimas superiores à dos aços austeníticos. Este facto, permite a fabricação de componentes de paredes mais finas que os austeníticos e com a mesma resistência, o que potencia reduções de massa, de tempos de soldadura e de custos. São ainda materiais de elevada condutibilidade térmica e com um módulo de Young geral por entre os AID de 200GPa [2,15].

Tabela 2 – Propriedades mecânicas de alguns AID à temperatura ambiente, segundo a norma ASTM A790 [2,15].

Material (UNS) ⁴	Rp0,2 Mínimo [MPa]	Tensão de ruptura [MPa]	Extensão após ruptura (%)	Dureza (HB)	Resistência ao impacto (J)
S31500	440	630	30	290	-
S31803	450	620	25	290	100
S32304	400	600	25	290	100
S32550	550	760	15	297	-
S32750	550	800	15	310	100
S32900	485	620	20	271	-
S32950	480	690	20	290	-

⁴ UNS – Unified Numbering System

6. Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis

Os mecanismos de protecção contra a corrosão dos aços inoxidáveis diferem dos aços ao carbono, dos aços ligados e da maior parte dos metais. Nestes casos existe a formação de um revestimento passivante que separa o metal da atmosfera envolvente. É um filme maioritariamente contínuo pela superfície do material, não-poroso, insolúvel, autoformador na presença de oxigénio e dependente da composição química do material. Existe ainda muita discórdia no que diz respeito à natureza do filme protector, sendo no entanto aceite a teoria de um filme óxido-hidratado de crómio [16].

A passividade característica destes materiais é normalmente estudada por gráficos iguais ao da figura 10. Um material diz-se passivado quando a presença do filme protector provoca baixas densidades de corrente, o que, indirectamente, significa uma reduzida taxa de corrosão. Perante potenciais mais baixos ou mais altos a passividade é inexistente, e as condições ambientais não permitem a sua formação, tornando assim o material susceptível à corrosão como qualquer outro aço ao carbono [16].

Nos aços inoxidáveis a passivação é autoregeneradora o que indica que perante uma qualquer descontinuidade no filme passivo e condições atmosféricas favoráveis, o filme se formará instantaneamente [16].

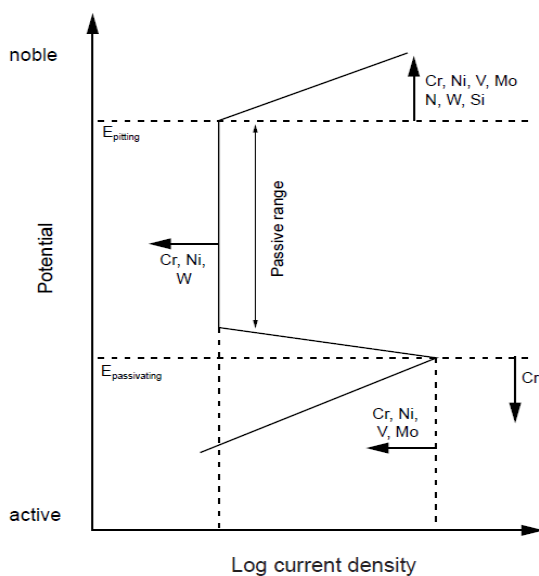


Figura 10 - Diagrama de polarização para um sistema passivante, característico dos aços inoxidáveis. Salienta-se a influência dos elementos de liga na passivação [16].

6.1. Corrosão por picada

A picada é uma forma de ataque extremamente localizada caracterizada pela formação de crateras no metal. Normalmente têm pequenos diâmetros ostentando maior corrosão em

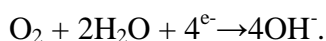
profundidade que em área superficial. Contudo, por vezes apresenta diâmetros largos, muitas vezes resultado da combinação de várias picadas acopladas umas às outras [16].

A corrosão por picadas caracteriza-se por ser muitas vezes invisível a olho nu; de difícil detecção por perda de massa, contabilização e previsão laboratorial. Estes factos aliados a tensões que o material sofra, tornam esta forma de corrosão numa das formas mais destrutíveis e perigosas conhecidas [16,17].

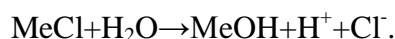
Quando existe uma descontinuidade no filme passivo, devido a imperfeições mecânicas ou possíveis segregações químicas, forma-se uma célula electrolítica, onde o metal (Me) se torna anódicamente activo, segundo a reacção,



e a sua zona adjacente protege-se catódicamente pela reacção de redução,



Perante o sistema formado, o aumento de iões metálicos no interior da picada leva à migração de aniões de cloro, para manter a neutralidade iónica. Assim, a combinação de cloretos metálicos leva à hidrólise natural da água presente no interior da picada pela reacção,



É visível que esta reacção provoca a formação de ácido clorídrico e assim a redução do pH da solução. As condições geradas impedem a migração de oxigénio, que tem muito baixa solubilidade em ambientes muito concentrados, impedindo a sua redução e consequentemente potenciando ainda mais a corrosão [16,17].

As picadas muito embora cresçam em direcção da gravidade não têm morfologias iguais, as quais podem variar bastante, como se pode ver nos esquemas da figura 11.



Figura 11 – Esquemas das morfologias possíveis das picadas [16].

6.2. Influência da composição química na classificação da resistência à corrosão por picadas

Tendo em consideração a evolução dos aços inoxidáveis, nomeadamente no que diz respeito à resistência à corrosão por picadas, tornou-se necessário determinar uma forma de classificar estes materiais, surgindo assim o índice de resistência à corrosão por picadas, PREn [3,18].

Segundo a literatura a sua determinação foi estudada por Lorenz e Medaçar, e encontra-se explicitada na norma ASTM A890-95^a descrevendo a relação entre o teor em crómio, molibdénio, azoto e/ou tungsténio segundo

$$PREn = \%Cr + 3,3 (\%Mo + 0,5\%W) + X\%$$

No entanto, Santos et al. [3] indicam que nem toda a bibliografia se encontra de acordo quando ao índice X, o qual pode tomar valores de 16 a 30, sendo o primeiro o mais referenciado. Merello et al. [18] concluíram que o índice multiplicativo que melhor relacionaria esta expressão com a resistência à corrosão por picadas era o 16 [18].

Outro parâmetro muito discutido baseia-se na adição ou não, à expressão, dos principais elementos fragilizantes do filme protector, como o fósforo, o manganês e o enxofre. Ora, segundo os mesmos autores, estes elementos não devem ser contabilizados devido aos seus teores serem muito reduzidos e também devido a existirem em teores semelhantes em todos os AID [18].

Quando se aplica esta fórmula ao estudo dos AID, muitos autores confirmam que não é de boa prática calcular o índice global da liga, uma vez que o material em causa tem duas fases bem definidas, sujeitas a composições químicas diferentes. Assim, quando se pretende realizar uma análise do PREn devem-se fazer análises quantitativas a cada fase [3,18].

Um outro índice de classificação da resistência à corrosão por picadas é a TCP (ou CPT, em inglês), que é a temperatura crítica de picada, ou seja, a temperatura mínima à qual aparece a primeira picada no material.

A sua previsão pode ser estimada através da expressão matemática presente na norma ASTM G48-03,

$$TCP (^\circ C) = (2,5 \times \%Cr) + (7,6 \times Mo) + (31,9 \times \%N) - 41,0 [19].$$

Por outro lado, a sua determinação experimental pode ser realizada por diversas técnicas, sendo as mais utilizadas, pela bibliografia consultada, as normas ASTM G48-03 e G150-99 [19,20].

6.3. Normas de determinação da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis

6.3.1. Norma ASTM G48-03 – Ensaio de avaliação da resistência à corrosão por picada e por fendas em aços inoxidáveis e ligas relacionadas pela utilização de soluções de cloretos férricos

Este ensaio envolve a exposição do material a um ambiente altamente oxidante e fortemente ácido de uma solução de cloreto férrico. É um ensaio que pretende simular a

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

composição química que se encontra dentro de uma picada aquando da sua formação. O conceito básico por detrás deste teste é a conjugação da aplicação de um potencial elevado, provocado pela reacção do conjunto redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, o qual impõe ao material um potencial de +0,45V (SCE), bem superior ao potencial de passivação do material em causa; com a utilização de um pH tão baixo que impede a sua repassivação [16,19].

É um método que se encontra dividido em 6 submétodos, onde cobre procedimentos para a determinação de resistência dos aços inoxidáveis e ligas relacionadas à corrosão por picadas e fendas sob condições ambientais oxidantes de cloretos férricos [16,19].

Para os aços inoxidáveis realçam-se o submétodo A e E.

O método A (teste de picada em cloretos férricos) consiste em colocar amostras do material em questão numa solução de 6% de FeCl_3 durante 72 horas a 22°C, ou durante 24 horas a 50°C. Este teste termina com a análise da corrosão evidente das amostras, através de exames visuais e microscópicos de avaliação da profundidade das picadas e da perda de massa do material [16,19].

O método discutido é muito semelhante ao método C da norma A923-01 [21], havendo por isso alguma discussão na bibliografia quanto à parecença entre ambas. Muito embora sejam idênticas, nomeadamente quanto à aplicação dos mesmos materiais e procedimentos laboratoriais, a G48-03 dedica-se ao estudo da resistência à corrosão por picadas nos aços inoxidáveis, enquanto o método C da norma A923-01 visa detectar a presença de fases fragilizantes nos aços inoxidáveis de conformação mecânica [19,21].

O método E da norma G48-03 é outro procedimento importante de utilizar na avaliação da resistência à corrosão por picadas. Neste é avaliada a temperatura crítica de picada, ou seja, a temperatura a partir da qual, sob um ambiente de cloretos de ferro, se forma a primeira picada no material. Segundo a norma G48-03, consideram-se picadas as crateras formadas com profundidade superior a 0,025 mm [19].

Este ensaio utiliza materiais e procedimentos iguais ao método A, contudo a temperatura do meio é função da composição química do material, traduzida pela expressão de TCP (vide 6.2). Depois de realizado o ensaio é analisada a superfície do material de modo a perceber se existem picadas ou não. Caso aconteça, a temperatura do meio é reduzida em 5°C consecutivamente até que as novas amostras não apresentem picadas. Se perante o primeiro teste à temperatura da TCP, não existirem sinais de corrosão, então é aumentado em 10°C à temperatura do ambiente em questão até que existam sinais de corrosão [19].

6.3.2. Norma ASTM G150-99 – Ensaio de análise electroquímica da temperatura crítica dos aços inoxidáveis

Uma diferente norma de elevado interesse é a ASTM G150-99, cuja aplicação serve para determinar, electroliticamente, a TCP dos aços inoxidáveis sob um ambiente de cloreto de sódio e um potencial constante de 700mV.

A determinação da temperatura crítica de picada é realizada através de uma técnica potenciostática, sujeita a um varrimento da temperatura. A amostra encontra-se submersa numa solução 1M de NaCl, inicialmente a 0°C. Depois da estabilização inicial, a amostra é aquecida à taxa de 1°C/min até que a densidade de corrente ultrapasse os 100 μ A/cm², durante 60 segundos [20].

Um exemplo dos resultados obtidos por este ensaio está presente no trabalho de Deng et al. [22], que demonstram a influência da precipitação da fase sigma na resistência à corrosão por picadas de um AID com 22% de crómio e 5% de níquel. A figura 12 ilustra os resultados obtidos em curvas típicas de densidade de corrente/temperatura para amostras com tratamentos de solubilização seguidos de tratamentos de precipitação a 850°C, durante tempos crescentes.

É visível que amostras com menores tempos de tratamento térmico estão associadas TCPs superiores, o que é um claro indicador do efeito prejudicial, da fase sigma, na resistência à corrosão dos AID. Conclui-se então que à medida que a duração do processamento térmico aumenta, e portanto a fracção de fase sigma aumenta, a TCP diminui razoavelmente [22].

Um efeito que tem sido discutido na bibliografia, é a geração de picadas metaestáveis e provisórias anteriores à formação das picadas realmente prejudiciais (picos mais curtos), como estão visíveis na figura 13. Deng et al. [22] registaram a sua formação caracterizando-os por diâmetros muito reduzidos, a rondar os 2 μ m, e com tendência a se formar nas fases de menor PREn.

Segundo os mesmos autores, os picos de corrente provisórios são resultado da formação de pequenas picadas que têm elevada tendência a se repassivarem, daí resultarem quedas abruptas e rápidas da corrente. A razão para este facto é explicada pelo diâmetro da picada; segundo os autores estas picadas metaestáveis apresentam diâmetros superiores à sua profundidade, provocando assim a diluição da solução que se encontra dentro da picada, impedindo a sua estabilização.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

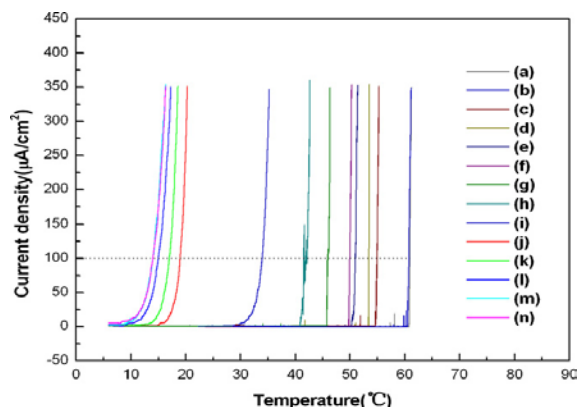


Figura 12 - Curvas típicas de um teste de TCP de um AID UNS S31803 tratado termicamente a 850°C durante : a) 0 min b) 2 min; c) 4 min, d) 6 min, e) 8 min, f) 10 min, g) 15 min, h) 30 min, i) 1 h, j) 2 h, k) 4 h, l) 8 h, m) 16 h, e n) 48 h [22].

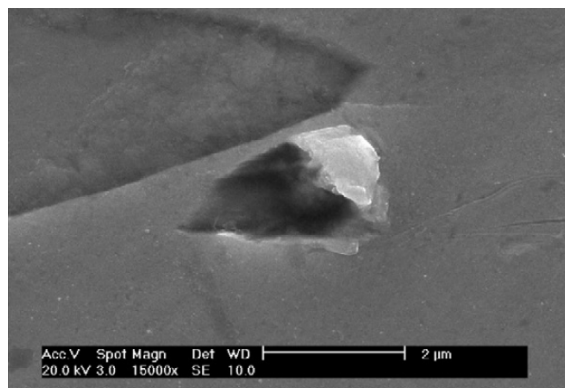


Figura 13 - Fotomicrografia em SEM de uma picada metaestável formada num AID UNS S31803 [22].

7. Materiais e procedimento experimental

O material fornecido é um AID laminado com a composição química expressa na tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do aço UNS S32250 (% em peso).

%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti	Ce
Peso	0,015	0,4	1,49	0,021	0,001	22,56	5,63	3,18	0,172	0,15	0,004	0,004

Para a execução do trabalho foram utilizadas amostras de chapas de dimensões diferentes, consoante o ensaio a estudar:

- Para os ensaios de análise à corrosão, pela norma ASTM G48-03, as amostras tinham as dimensões especificadas pela norma de $50 \times 25 \times 4 \text{mm}$; para o ensaio ASTM G150-99 utilizaram-se discos de 16mm de diâmetro e 4mm de espessura;
- Para os ensaios de caracterização microestrutural, foram utilizadas amostras com 1 a 2cm^2 com 4mm de espessura, de modo a que fossem garantidas análises microestruturais de quantificação em 50 campos.

De forma a poder estudar a influência da fase sigma nos AID, foram aplicados diferentes tratamentos térmicos de 5, 15, 45 e 135 minutos para cada estágio isotérmico a 800 , 850 e 900°C . Os tratamentos térmicos foram realizados em dois fornos eléctricos TERMOLAB com controladores Shimaden FP21 e SR24.

7.1. Caracterização microestrutural

As amostras tratadas termicamente foram desbastadas por uma série de lixas de SiC, com a seguinte sequência de granulometrias: 180, 320, 400 e 600 mesh, em meio aquoso. De seguida foram polidas em suspensão de diamante de 6 μ m seguidos de 1 μ m até que a amostra se apresentasse espelhada. Depois de polidas as amostras realizaram-se contrastações com os seguintes reagentes:

- a. Ataque electrolítico com uma solução de 20% de NaOH, seguindo as especificações da norma ASTM A923-01. Foi utilizado um eléctrodo de referência de platina a uma voltagem de 3 volts durante 1 a 3 segundos, para evidenciar intermetálicos (nomeadamente a fase sigma). Posteriormente, aumentou-se a duração do ataque para 10 a 12 segundos, de modo a revelar o conjunto ferrite mais sigma.
- b. Ataque electrolítico com uma solução de 10 % (v/v) de KOH a 3 volts durante 1 a 3 segundos para revelar fase sigma e 10 a 12 segundos para revelar conjunto ferrite mais sigma, com um eléctrodo de referência de platina;
- c. Ataque electrolítico com ácido oxálico a 10 % (v/v), a 8 volts durante 5 a 8 segundos, de modo a permitir salientar as fronteiras de grão da liga.

Foi utilizado um microscópio óptico de reflexão Zeiss-Axiovert 100A, ao qual estava acoplada uma câmara digital de modelo AXIOCAM MRC5 Zeiss onde foram retiradas as fotomicrografias utilizadas para caracterizar a microestrutura.

Para a quantificação fásica, utilizou-se um microscópio óptico de reflexão Zeiss-Axioplan, com uma câmara digital Sony – CCD-IRIS/RGB acoplada, o qual está associado a um software de quantificação de imagem, PAQI: Processamento e Análise Quantitativa de imagem produzido e disponibilizado pelo CEMUP, Centro de Materiais da Universidade do Porto. Este software foi utilizado para realizar a análise quantitativa de fases presentes na microestrutura, efectuando-se análises em 50 campos por cada amostra, sendo cada campo capturado com uma ampliação de 100x.

Utilizou-se ainda um outro microscópio Zeiss Axioplan, sempre com uma ampliação de 100x, para permitir a análise das dimensões das picadas formadas nos ensaios de corrosão segundo a norma G48-03. É de salientar que a profundidade de picada foi analisada depois de uma calibração realizada com auxílio de um fio metálico de 0,1 mm, que permitiu determinar a distância percorrida com o parafuso micrométrico do microscópio.

Para a quantificação fásica realizada por análise de imagem, revelou-se por ataque electrolítico a fase sigma, e mais tarde o conjunto ferrite mais sigma, onde se analisaram 50 campos em tons de cinzento, a uma ampliação de 100x (para cada). A partir daí, através de processamento de imagem, todas as zonas mais escuras eram transformadas em zonas vermelhas e possíveis de ser contabilizadas, como se pode verificar na figura 14.

A partir desta análise quantitativa, determinaram-se as fracções de fase sigma (f_σ) e de ferrite mais sigma ($f_\delta+f_\sigma$). A quantificação das fases austeníticas e ferríticas foi determinada por cálculo, pelas seguintes expressões:

1. fracção de Austenite – (f_γ) = 1- ($f_\delta+f_\sigma$);
2. fracção de Ferrite – (f_δ) = ($f_\delta+f_\sigma$) - f_σ

Foram ainda determinadas as densidades das amostras tratadas, com recurso ao princípio de Arquimedes. Assim pesaram-se as amostras fora e dentro de água numa balança digital, com rigor à quarta casa decimal.

Foram ainda realizadas análises em microscopia de varrimento num microscópio electrónico de varrimento equipado com um sistema de microanálise por SEM/EDS, JEOL JSM 35C/Noran Voyager, com padrões internos e sob tensões de aceleração internas de 15 KeV. No mesmo equipamento foram analisadas superfícies de fractura de amostras tratadas de 5 e 135 minutos a 850°C e fracturadas por impacto; analisaram-se ainda as microestruturas de amostras sem tratamento térmico, com 5 e 45 minutos a 850°C.

7.2. Avaliação de propriedades mecânicas

A avaliação das propriedades mecânicas do material cingiu-se à determinação de macrodurezas e microdurezas nas amostras utilizadas para análise microestrutural acima referidas. Para o estudo das macrodurezas utilizou-se uma máquina de ensaios de dureza Fank Weltest 38505, com o indentador piramidal Vickers e uma carga de 153,2N. Foram realizadas 10 identificações por cada amostra e as dimensões da incisão foram observadas por microscopia para posterior cálculo da dureza Vickers.

Foram realizadas 5 microdurezas em cada uma das fases presentes num microdurímetro Duramin-1 Struers, aplicando-se duas cargas distintas, de 98,07mN para as fases de dimensões reduzidas e de 490,0mN para a fase sigma, que estava atacada e obrigou à utilização de cargas superiores de modo a permitir determinar a sua dureza.

7.3. Técnicas de avaliação da resistência à corrosão por picadas

O estudo da resistência à corrosão destes materiais sustentou-se na análise dos resultados obtidos por duas técnicas especificadas na norma ASTM G48-03 e G150-99.

7.3.1. Norma ASTM G48-03 – Ensaio de análise da resistência à corrosão por picada e por fendas em aços inoxidáveis e ligas relacionadas pela utilização de soluções de cloretos férricos

A norma ASTM G48-03 descreve métodos de análise da resistência à corrosão por picadas e por fendas, através de um ensaio de imersão das amostras num ambiente altamente oxidante de cloretos férricos, que simula as condições geradas dentro de uma picada ou fenda.

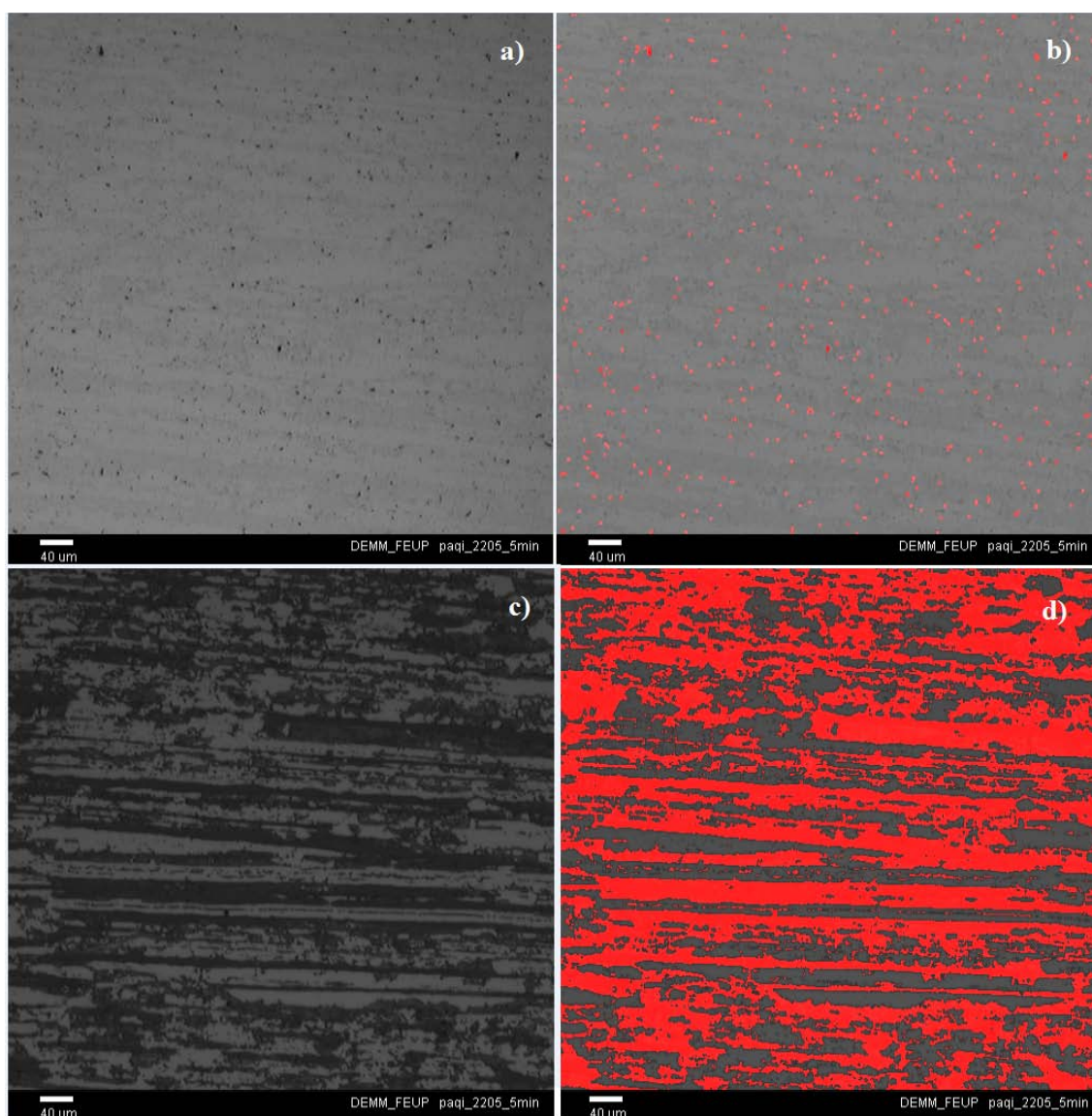


Figura 14 – Fotomicrografias em tons de cinzento e binário do AID S32250, tratado termicamente durante 5 minutos a 850°C. Em a) e b) é revelada a fase sigma presente na microestrutura. Em c) e d) é revelado o conjunto sigma mais ferrite.

A figura 15 ilustra o suporte das amostras utilizado no reservatório plástico, que permite que a amostra esteja o mais possível em contacto com a solução. Na figura 16 está presente o equipamento utilizado, onde são visíveis os recipientes plásticos que contêm as amostras em banho-maria. O aquecimento da temperatura do banho é realizado por uma resistência que permite estágios isotérmicos à temperatura desejada, a qual é controlada por um termómetro mergulhado na água.

O método E da norma propõe procedimentos de análise da TCP das amostras através de um tratamento isotérmico de imersão numa solução de 16 ml de HCl adicionados a 68,72 gramas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 600 ml de água, durante 24 horas.

A primeira temperatura de ensaio é dependente da TCP calculada pela expressão acima referida (vide 6.2). Caso a amostra apresente picadas aumentam-se 10°C à solução, caso contraio reduzem-se 5°C , até que se encontre uma temperatura onde não se formem picadas nas amostras. Ressalva-se que a corrosão ocorrida nas arestas das amostras foi desprezada por imposição da norma.

Para além da avaliação das picadas formadas, estudaram-se ainda as profundidades, os diâmetros, a perda de massa e a densidade de picadas (picadas/ cm^2).

A profundidade de picada é medida mediante a distância percorrida pelo avanço do parafuso micrométrico do microscópio utilizado, desde a sua focagem na superfície da picada até ao seu fundo, como se pode observar nas figuras 17 e 18.

7.3.2. Norma ASTM G150-99 – Ensaio de análise electroquímica da temperatura crítica de picada dos aços inoxidáveis

Para a reprodução deste ensaio, as amostras foram desbastadas por uma série de lixas com granulometrias de 240, 600 e 1200 mesh. O tratamento das amostras terminou com a passivação a 60°C , numa solução de 20% de HNO_3 e 1% de HF, durante 5 minutos, seguidas de uma lavagem em água, com posterior imersão em acetona sob a acção de ultra-sons e secagem.

Cada amostra é colocada num “porta-amostras”, como ilustrado na figura 19. Aqui a esta é colocada num suporte central e isolada com um “O-ring”, sendo o conjunto apertado contra um parafuso metálico e outro plástico de modo a impedir possíveis infiltrações entre a amostra e o centro do “porta-amostra”. Este esforço contínuo para eliminar possíveis infiltrações tem o propósito de impedir perturbações à estabilização do potencial aplicado. De

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

seguida, faz-se passar o mesmo por um banho de ultra-sons, em acetona, seguido de sua secagem com vista a eliminar possíveis bolhas que se tenham formado.

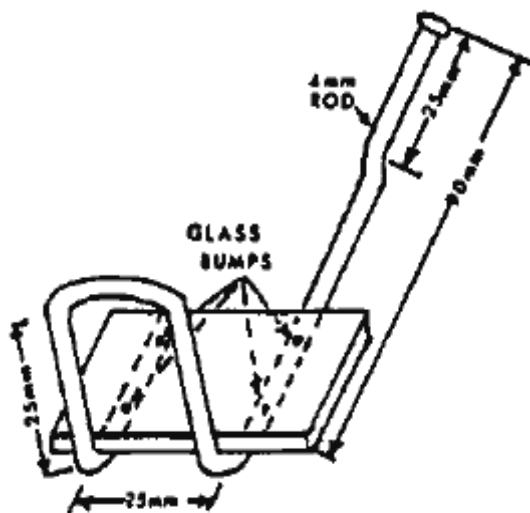


Figura 15 – Acessório de suporte das amostras segundo a norma ASTM 923-01.



Figura 16 – Teste de avaliação de resistência à corrosão por picadas pela norma ASTM G48-03.

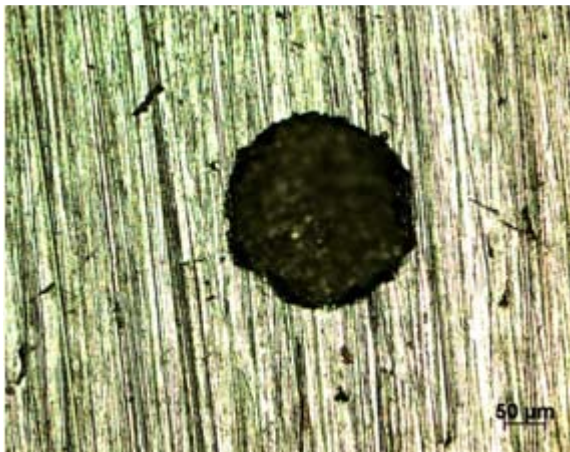


Figura 17 – Fotomicrografia da superfície de uma picada formada pelo ensaio ASTM G48-03, método E.

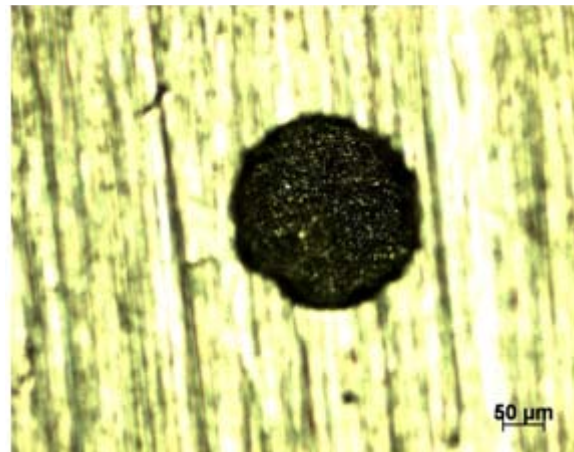


Figura 18 - Fotomicrografia do fundo de uma picada formada pelo ensaio ASTM G48-03, método E.

Depois de equipado o “porta-amostras”, o dispositivo é inserido num banho 1M de NaCl, dentro de um balão volumétrico de três bocas, como ilustrado na figura 20. Em C

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

encontra-se o porta amostras, dois eléctrodos auxiliares de platina e um eléctrodo de referência de calomelanos ligados a um potenciostato VoltaLab (A), que impõe um potencial de 700mV à solução. É de referir que este conjunto se encontra dentro de uma unidade de aquecimento (B), em “banho-maria”, para permitir o aquecimento da solução de NaCl, à qual é introduzido azoto em pressão de modo a eliminar possíveis bolhas de oxigénio no sistema.

Quando o equipamento é montado, liga-se o potenciostato já programado para aplicar 700mV e deixa-se estabilizar o banho até que a corrente, visível no software Volta Master 4, atinja valores na casa das dezenas de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Depois da célula electroquímica equipada, aumenta-se a temperatura a uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, controlada por um termómetro mergulhado na solução.

Os resultados obtidos pelo software surgem num gráfico densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) vs. tempo (minutos), que mais tarde se converte para densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) vs. temperatura ($^\circ\text{C}$), como o da figura 12.

A TCP é determinada no ponto em que a corrente registada atinge os $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, se e só se a curva exponencial formada tiver uma duração superior a 60 segundos.

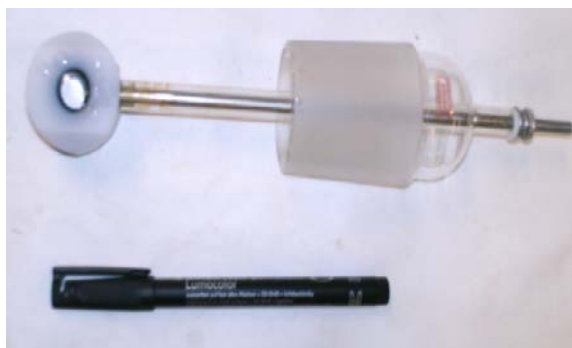


Figura 19 – Porta amostras utilizado pela técnica G150.

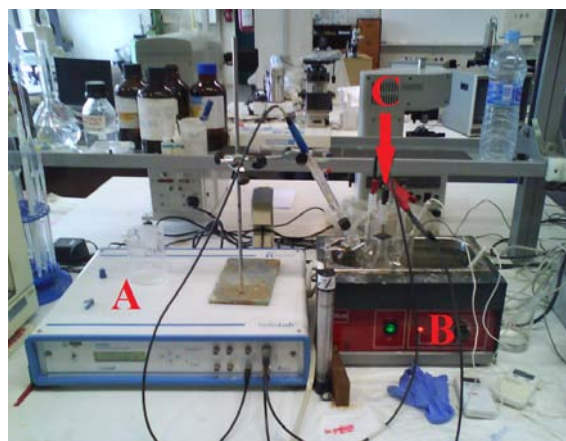


Figura 20 – Fotografia do dispositivo utilizado pela técnica G150. É evidenciado em A o potenciostato, em B a placa de aquecimento e em C o frasco de vidro que suporta o “porta-amostras”, dois eléctrodos auxiliares de platina e um eléctrodo de referência calomelanos.

8. Apresentação e discussão de resultados

8.1. Caracterização microestrutural do AID

Nas figuras 21 e 22 está presente a microestrutura característica do material em estudo. É visível uma microestrutura bifásica de grãos alongados de austenite (γ), a claro, numa matriz atacada de ferrite (δ), com percentagens fásicas de 39% e 61% (± 2), respectivamente.

A sua caracterização é normalmente realizada de modo a revelar a ferrite, escurecendo-a, através de ataques electrolíticos de NaOH, como aconselhado pela norma ASTM A923-01, ou de KOH. Tendo em consideração que ambos os procedimentos têm finalidades similares, compararam-se qualitativa e quantitativamente resultados metalográficos entre ambos.

Uma análise cuidada das figuras 21 e 22 não revela diferenças claras, uma vez que se pode constatar que ambos os reagentes atacam preferencialmente a ferrite, revelando-a a escuro. Este facto é ainda comprovado mais à frente com análises quantitativas.

É contudo de ressaltar que a solução recomendada pela norma ASTM A923-01 tem dois grandes inconvenientes: é uma solução fortemente exotérmica e muito volatilizável; e só deve ser “produzida” no momento do ataque, ou seja, não é aconselhado o seu armazenamento prolongado devido à perda de propriedades químicas, o que dificulta o processo de ataque electrolítico.

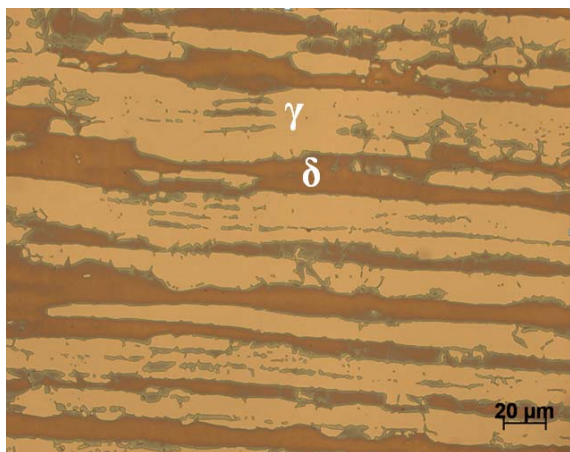


Figura 21 - Fotomicrografia do AID 2205 sem tratamento térmico atacado electroliticamente com uma solução de 20% (v/v) de NaOH.

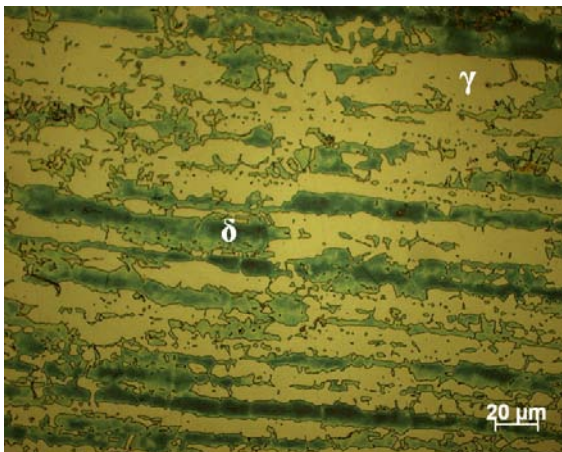


Figura 22 - Fotomicrografia do AID 2205 sem tratamento térmico atacado electroliticamente com uma solução de 10% (v/v) de KOH.

Um estudo mais detalhado de ambas as fases ferrítica e austenítica exige uma análise da respectiva composição química.

Analisaram-se as zonas da microestrutura indicadas na figura 23. Nesta microestrutura é visível a presença de ferrite a escuro e austenite a claro, cujas composições químicas determinadas em EDS estão expressas na tabela 4.

Estas análises reforçam as informações da bibliografia quando citam que o cromo e o molibdénio têm tendência a se difundir para a ferrite, demonstrando assim o seu efeito alfacéneo. Por outro lado o níquel, que é um elemento gamagéneo, encontra-se presente em maior quantidade na austenite [2,13].

Muito embora não tenham sido determinados os teores de azoto, devido à baixa sensibilidade à microanálise de elementos de baixo número atómico em EDS, estes têm sido calculados por alguns autores [2,13].

Admitindo que a ferrite está saturada em azoto, com uma solubilidade máxima de 0,05%, e que o restante se dissolve na austenite, o conhecimento das fracções fásicas de ferrite e austenite permite, através de um balanço de material, calcular o teor de azoto na austenite.

Conhecendo assim o teor em cromo, molibdénio e azoto foi possível calcular o PREn de cada fase, como presente na tabela 4. Sabendo que o PREn global da liga é de 36 (calculado com os dados da tabela 3) percebe-se que a resistência à corrosão por picada de ambas as fases é similar entre si e correspondente com a resistência à corrosão do material.

8.2. Estudo qualitativo e quantitativo da precipitação de fase sigma

8.2.1. Caracterização qualitativa da precipitação e crescimento da fase sigma

Perante os tratamentos térmicos realizados, para além da precipitação de fase sigma, podem ainda precipitar carbonetos, nitretos, fase χ e austenite δ . Contudo estes últimos apresentam-se em teores muito reduzidos, e assim de difícil resolução, pelo que à imagem de outras publicações, não serão considerados no presente trabalho [11,23].

Da análise da figura 24 pode-se afirmar que, de uma forma geral, a precipitação de fase sigma se dá em locais preferenciais nas fronteiras de grão ferrite/austenite, com tendência a crescer em direcção à ferrite.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

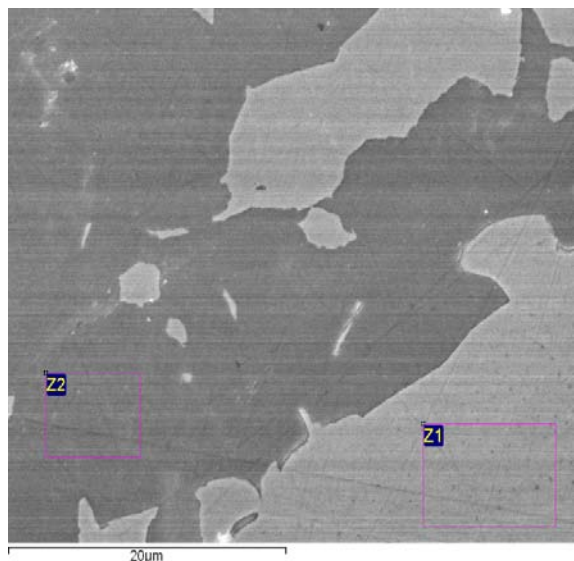


Figura 23 – Fotomicrografia de um AID SAF 2205, em SEM com electrões secundários. É visível uma microestrutura atacada com 20% de NaOH, onde Z1 é austenite e Z2 é ferrite.

Tabela 4 – Composições químicas, em % peso, das zonas 1 e 2, com PREn respectivo.

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	N	PREn
δ	0,47	24,91	1,26	64,34	4,57	4,44	0,05	40
γ	0,44	21,97	1,70	65,85	7,23	2,81	0,36	37

Para além da precipitação referida, a bibliografia cita a sua ocorrência nas fronteiras de grão ferrite/ferrite. Ora, uma vez que os ataques até então realizados não revelavam fronteiras de grão, decidiu-se revelá-las através de um ataque electrolítico com ácido oxálico, e assim poder constatar a sua ocorrência nas fronteiras de grão ferrite/ferrite. Este facto é confirmado no pormenor assinalado a vermelho da figura 25.

A precipitação de fase sigma tem sido muito discutida por vários autores, sendo já aceite de uma forma geral que a sua nucleação é favorecida entre grãos de orientações cristalográficas diferentes.

Para poder detalhar o estudo da nucleação e crescimento da fase sigma com a duração de estágio à temperatura de 850°C, analisaram-se, em SEM, as amostras de 5 e 45 minutos, como presente nas figuras 26 e 27. Pode-se concluir que a sua precipitação tende a ocorrer em locais preferenciais das fronteiras de grão γ/δ ou δ/δ , com um crescimento irregular, como visível nas zonas identificadas a vermelho na figura 27. Demonstram ainda que associado à precipitação de fase sigma (brilhante principalmente devido ao efeito do molibdénio que aumenta o peso atómico da fase) encontra-se muitas vezes uma fase mais escura, revelando baixo peso atómico, característico da austenite secundária. Segundo Huang et al. [24] esta é

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

uma fase empobrecida em crómio e molibdénio, mas com elevados índices de níquel, formada através da reacção eutectóide,

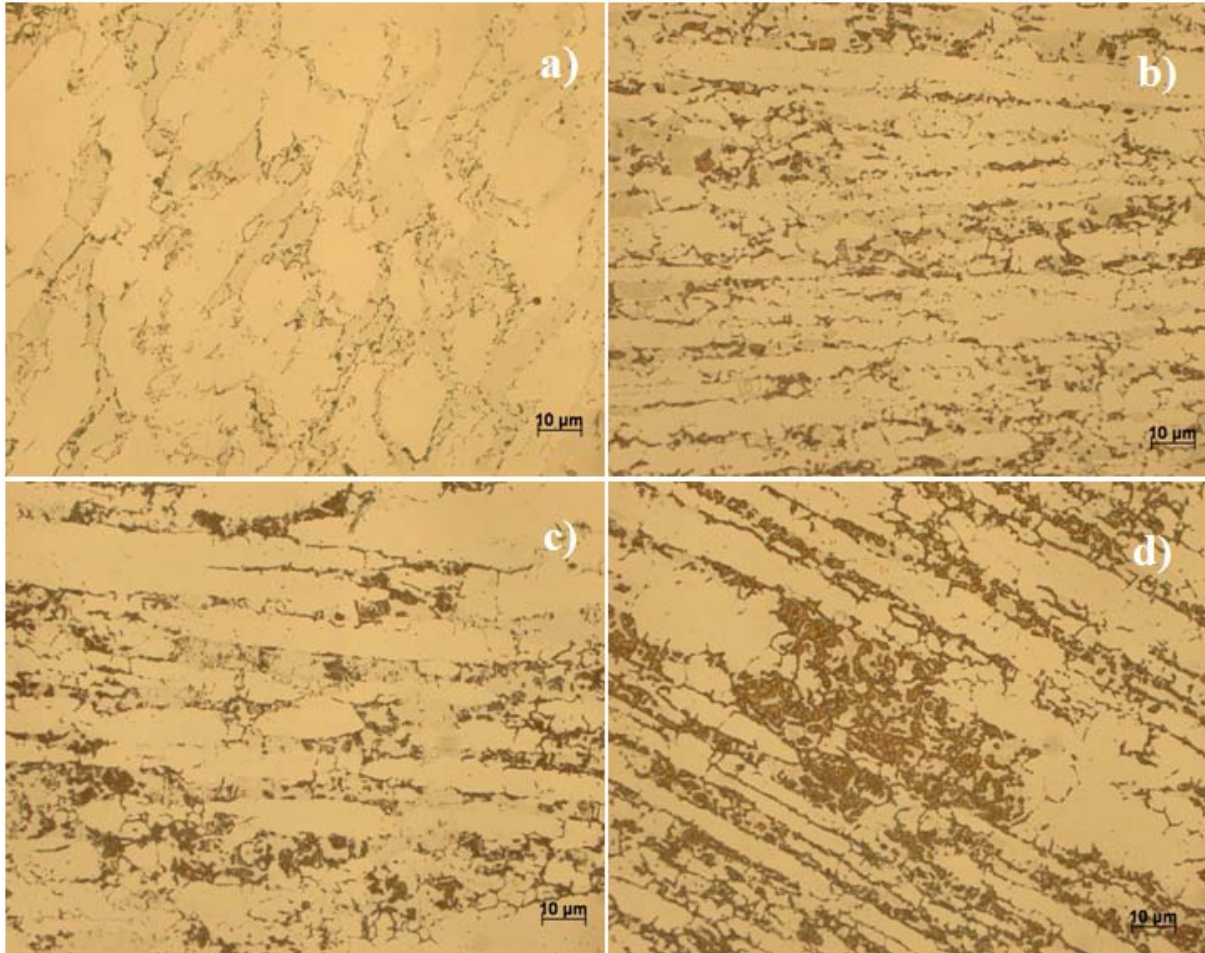
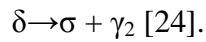


Figura 24 - Fotomicrografia de AID tratado termicamente a 850°C durante: a) 5 minutos; b) 15 minutos; c) 45 minutos; d) 135 minutos. É visível fase sigma a escuro, ferrite a uma tonalidade intermédia e austenite a claro.

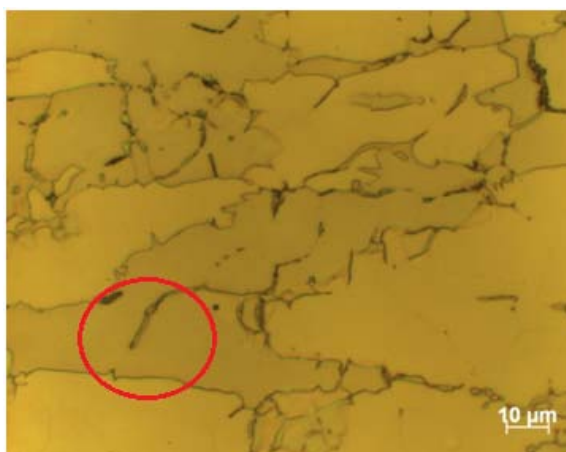


Figura 25 - AID tratado termicamente a 850°C durante 5 minutos, atacado electrolicamente com solução de 10% de ácido oxálico. É destacada a precipitação de fase sigma numa fronteira de grão δ/δ .

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

Gosh et al. [25] demonstram que dependendo da temperatura de processamento, a fase sigma tem diferentes crescimentos, passando de um formato tipo coral a temperaturas a rondar os 750°C para uma forma arredondada característica de tratamentos térmicos a 950°C. Tendo em conta este facto decidiu-se revelar duas fotos de tratamentos térmicos realizados a 800 e 900°C e tentar perceber se se verificam diferenças ou não.

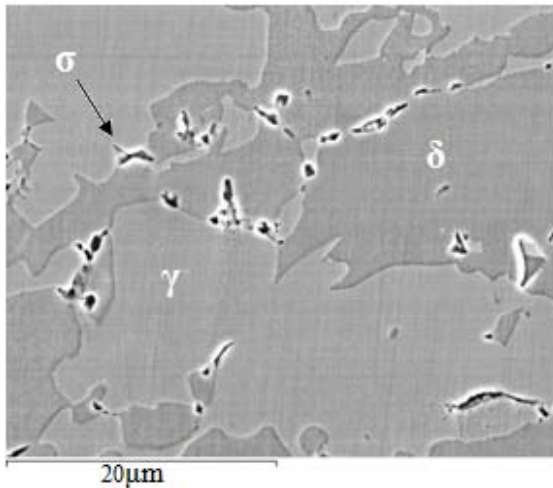


Figura 26 – Fotomicrografia em SEM com electrões secundários do AID tratado termicamente durante 5 minutos a 850°C. É visível fase sigma a escuro, ferrite a cinzento-escuro e austenite a cinzento claro.

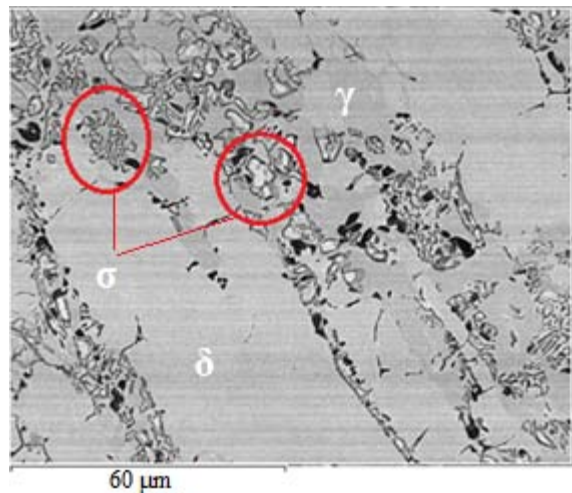


Figura 27 – Fotomicrografia em SEM, com electrões retrodifundidos, de um AID tratado termicamente a 850°C durante 45 minutos.

De facto, os resultados de Gosh et al. [25] parecem ser confirmados comparando amostras tratadas a 800 e 900°C durante 135 minutos, presentes nas figuras 28 e 29. Mesmo que as imagens não tenham ampliação suficientemente elevada para estudar cada fase ao pormenor, é perceptível que na figura 28 existem mais grãos nucleados e na figura 29 existem menos grãos mas de maior dimensão.

Segundo os mesmos, este facto deve-se às reduzidas taxas de difusão e de energia dos elementos quando sujeitos a temperaturas mais baixas. Paradoxalmente as amostras de 900°C têm cinéticas de difusão superiores, pelo que os grãos de fase sigma serão superiores [25]. Contudo, e pelos resultados obtidos no presente trabalho muito embora os grãos sejam maiores não significa que o teor em fase sigma seja superior.

Para Huang et al. [24], a transformação da ferrite em fase sigma é espontânea, uma vez que esta última é uma fase mais estável que a ferrite a elevadas temperaturas e por isso

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

dissolve mais cromo e molibdênio que a ferrite. Assim sendo, e aproveitando as análises realizadas em SEM/EDS, foi possível comprovar estes factos com microanálises realizadas em três amostras: sem tratamento térmico, 5 e 45 minutos a 850°C, cujos resultados estão presentes na tabela 5.

Os resultados obtidos demonstram o que já foi discutido, que a ferrite é uma fase mais rica em elementos alfacéneos como o cromo e o molibdênio, e a austenite é mais rica em níquel. Por outro lado é visível que a fase sigma tem teores superiores em cromo e molibdênio em comparação com a ferrite.

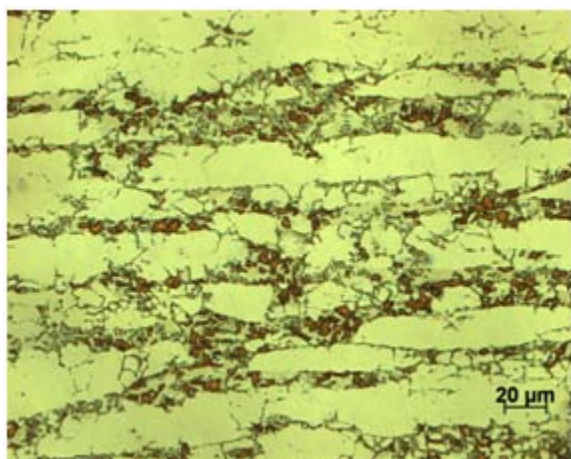


Figura 28 – Fotomicrografia do AID em estudo tratado termicamente a 800°C durante 135 minutos.

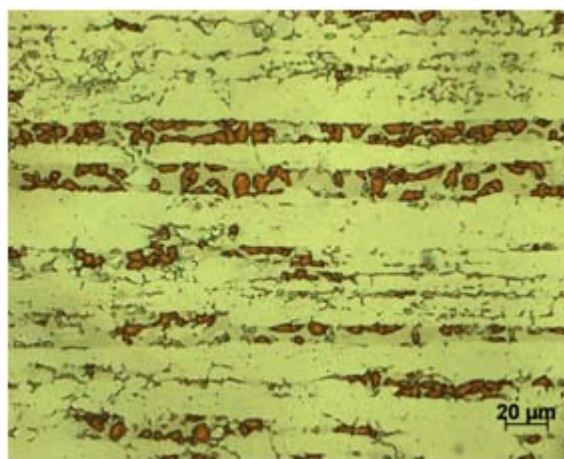


Figura 29 - Fotomicrografia do AID em estudo tratado termicamente a 900°C durante 135 minutos.

Tabela 5 – Composição química fásica de uma amostra sem tratamento de precipitação e duas amostras tratadas termicamente a 850°C durante 5 e 45 minutos.

% Peso	Sem TT			5 minutos			45 minutos		
	δ	γ	σ	δ	γ	σ	δ	γ	σ
Cr	24,91	21,97	-	25,32	21,61	-	26,37	21,45	29,63
Ni	4,57	7,23	-	4,25	7,48	-	3,09	7,1	2,72
Mo	4,44	2,81	-	5,04	3,34	-	2,94	2,73	8,79

8.2.2. Caracterização quantitativa em função dos tratamentos térmicos de precipitação de fase sigma

Muito embora o desenvolvimento da fase sigma seja evidente qualitativamente, realizaram-se análises quantitativas (em 50 campos) a todas as fases presentes na microestrutura por um software de aquisição de imagem, PAQI.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

A quantificação dos teores em δ e γ exigiu um ataque mais prolongado, que revelasse o conjunto fase sigma e ferrite, que por subtração permite a quantificação de todas as fases presentes na microestrutura, presente na tabela 6.

Uma vez que com o estágio entre os 800 e os 900°C a difusividade e a taxa de energia é mais intensa, e se promove a rejeição do cromo e do molibdénio para a ferrite e de níquel para a austenite a ferrite tem a sua transformação em fase sigma facilitada.

Este facto é comprovado pela análise dos resultados da tabela 6 que confirmam que a evolução da duração do tratamento térmico provoca um aumento gradual do teor em fase sigma, em detrimento da ferrite perante uma relação quantitativa $\% \text{ferrite} = -1,4203\% \sigma + 55,608$, presente no gráfico da figura 30.

Tabela 6 – Quantificações fásicas das amostras tratadas a 800, 850 e 900°C durante 5, 15, 45 e 135 minutos. Frações de ferrite e de austenite (a cinzento) foram calculadas através dos resultados obtidos por sigma e ferrite+sigma.

Duração (minutos)	Sigma (%)	Ferrite + Sigma (%)	Ferrite (%)	Austenite (%)
<i>800°C</i>				
5	1,6±0,5	55,6±3,0	54	44,4
15	8,9±1,8	53,6±2,4	44,7	46,4
45	17,8±0,2	49,9±2,5	32,1	50,1
135	27,9±2,0	46,6±2,8	18,7	53,4
<i>850°C</i>				
5	1,9±0,4	50,6±3,6	48,7	49,4
15	14,5±1,3	48,5±2,3	34,0	51,5
45	18,9±2,0	42,5±2,7	23,7	57,5
135	31,1±2,5	39,7±1,4	8,6	60,3
<i>900°C</i>				
5	1,8±0,3	56,6±4,5	54,8	43,4
15	8,4±1,5	53,5±2,3	45,1	46,5
45	16,9±1,7	49,7±2,3	32,8	50,3
135	25,4±2,4	46,8±2,7	21,4	53,2

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

Conclui-se também que o crescimento da fase sigma é maximizado para tratamentos realizados a 850°C, seguidos de 800°C e finalmente de 900°C, o que permite assumir um diagrama TTT semelhante ao da figura 31.

Quando se analisa a evolução das fases presentes é visível um facto curioso, que se prende ao crescimento não esperado da fase austenítica, durante o estágio isotérmico a qualquer temperatura. Uma vez que não existe informação sobre este facto na bibliografia, e sabendo de antemão que o crescimento da fase sigma se dá dentro da ferrite, levantaram-se algumas dúvidas quanto à quantificação realizada.

Sendo assim, quantificou-se o teor do conjunto ferrite mais sigma das amostras tratadas termicamente a 850°C, mas agora com o ataque electrolítico de KOH.

Os resultados expressos na figura 32 demonstram que à medida que o teor em fase sigma aumenta, existe um decréscimo de quase 10% do conjunto ferrite mais sigma, intimamente associado ao crescimento da austenite.

Muito embora o crescimento observado da austenite seja explicado pelo crescimento da austenite secundária, surgiu a ideia de que a fase sigma formada poderia ter uma densidade superior à ferrite a ser consumida; assim sendo estudaram-se as densidades das amostras tratadas termicamente. Os resultados obtidos expressos nas figuras 33 e 34, revelam, de facto, que associado ao aumento do teor em fase sigma existe um aumento da densidade do material.

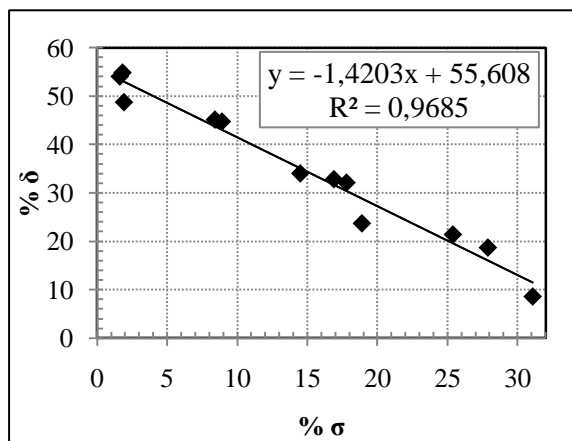


Figura 30 - Evolução do teor físico da ferrite em função do crescimento da fase sigma.

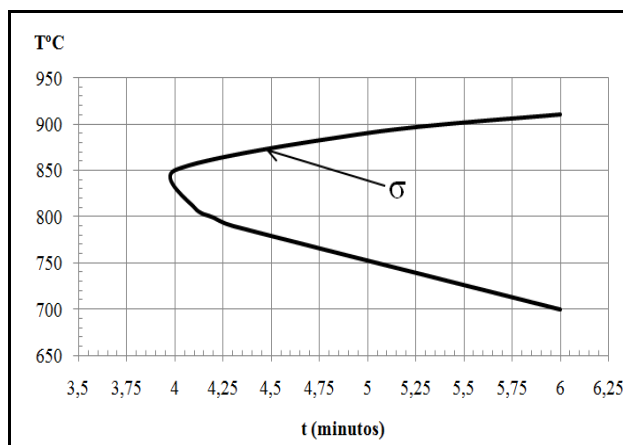


Figura 31 - Possível diagrama TTT característico da cinética de formação de fase sigma no aço SAF 2205.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

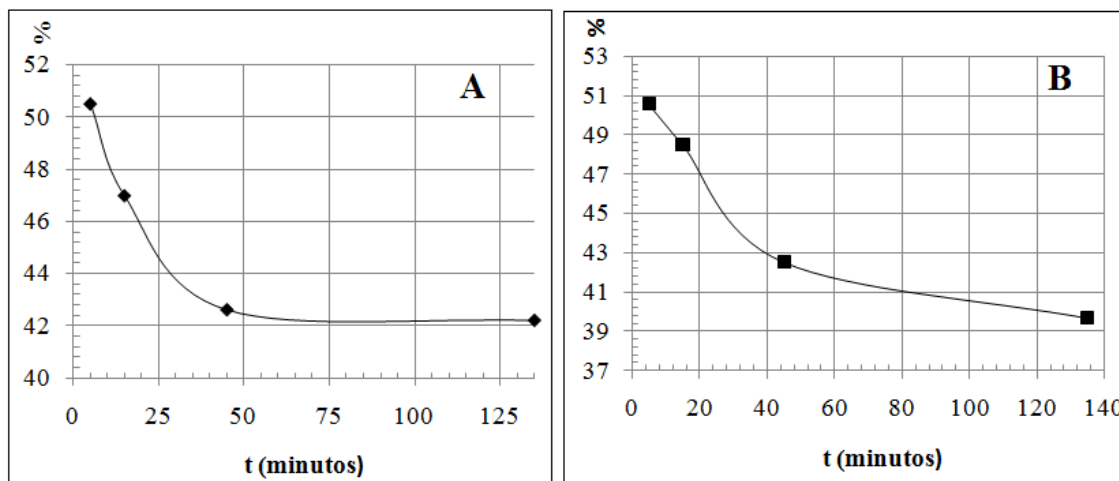


Figura 32 - Evolução do conjunto “ferrite+sigma” em função da duração do estágio a 850°C determinado por análise de imagem de amostras atacadas electroliticamente com KOH (A) e NaOH (B).

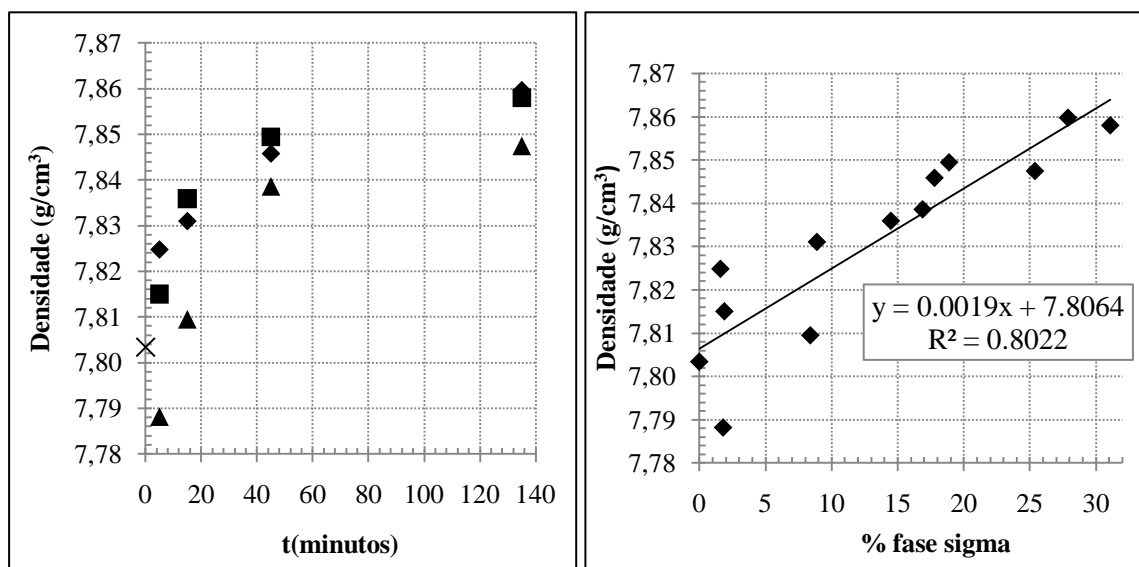


Figura 33 - Evolução da densidade das amostras em função dos tratamentos térmicos realizados, com desvio padrão médio de $\pm 2,2$. Realça-se que os losangos correspondem aos tratamentos a 800°C, os quadrados a 850°C, triângulos a 900°C e o X corresponde a amostras sem tratamento térmico de precipitação.

Figura 34 – Evolução da densidade de um AID SAF 2205 em função do teor em fase sigma.

Ora, admitindo que é conhecida a densidade geral de cada amostra, a fracção de ferrite, de austenite e de fase sigma, através de um balanço de material calcularam-se as densidades de cada fase de onde surgiu,

$$\begin{cases} \delta = 7,6150 \text{ g/cm}^3 \\ \gamma = 8,0577 \text{ g/cm}^3 \\ \sigma = 7,6420 \text{ g/cm}^3 \end{cases}$$

Assim sendo torna-se claro que, pelo menos analiticamente, a fase sigma tem densidade superior à ferrite mas inferior à austenite.

Muito embora as densidades observadas pudessem explicar o crescimento da austenite, é claro que o seu crescimento se deve principalmente ao crescimento da austenite secundária como é sucintamente explicado pela referência [10].

8.3. Avaliação das propriedades mecânicas em função da precipitação de fase sigma

A precipitação de fase sigma na degradação da resistência mecânica dos AID é um dos temas mais debatidos quando se abordam os AID. Um dos factos que é amplamente discutido pela bibliografia é a variação da dureza das ligas de AID com o aumento do teor em fase sigma. Contudo, este não é um assunto onde se possa dizer que exista uma concordância geral entre todos os autores. Muito embora, a maior parte dos artigos citem que a dureza dos AID aumenta com o teor em fase sigma [12,28], Tavares et al. [26] obtiveram resultados contraditórios, uma vez que perante amostras com tratamentos consecutivos a temperaturas de 800°C não ocorreram endurecimentos visíveis.

Assim sendo e de modo a poder caracterizar a influência da precipitação de fase sigma nos AID SAF 2205 foram realizados ensaios de macro e microdurezas às amostras utilizadas na quantificação física.

8.3.1. Estudo das durezas

Os resultados do estudo da influência da precipitação da fase sigma estão expressos no gráfico de barras da figura 35. Perante um material que no seu estado solubilizado tem uma dureza média de 328 HV, é visível que tratamentos isotérmicos entre 800 e 900°C de durações crescentes provocam o crescimento da dureza da liga. A partir destes resultados, assumindo que a dureza do material está apenas dependente da precipitação de fase sigma, determinou-se na figura 36, uma relação que pode ser expressa por $HV=3,6198\sigma+262,85$.

Muito embora, Tavares et al. [26] tenha reportado em seus resultados que a precipitação de fase sigma não provoca variações da dureza de um AID, os resultados obtidos são confirmados pelos resultados de Gosh et al. [25] e de Fargas et al. [13] que também verificaram aumentos significativos da dureza com a precipitação de fase sigma. Aqui à que

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

revelar que as durezas das amostras com menor teor em fase sigma apresentam durezas inferiores à amostra sem fase sigma. Este facto pode ser consequência de possíveis efeitos de recuperação/recristalização, muito embora a microestrutura inicial não demonstre efeitos claros de encruamento.

Uma análise mais rigorosa da dureza das ligas pede um estudo das durezas de cada fase, pelo que foram realizados ensaios de microdureza.

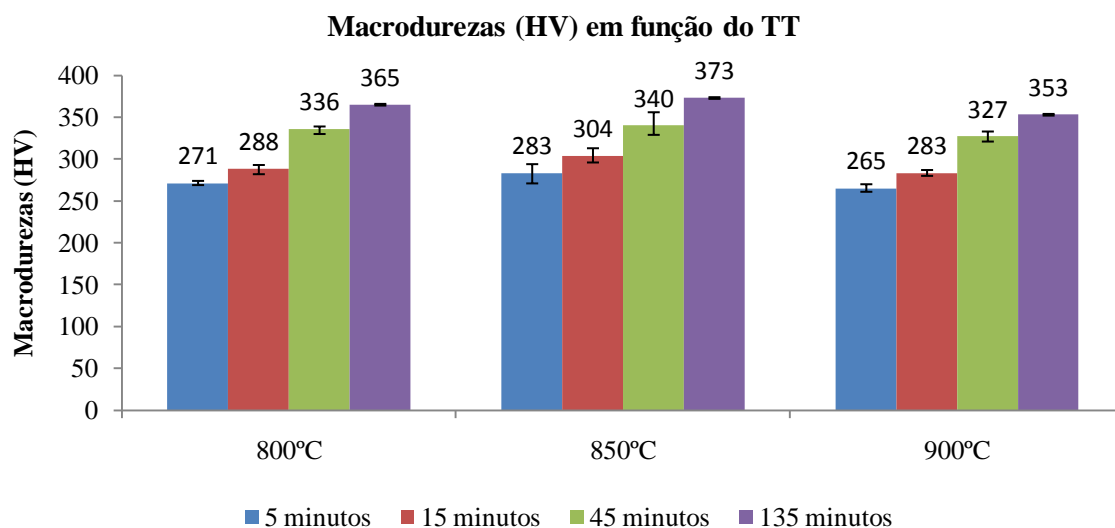


Figura 35 – Evolução das macro durezas de um AID SAF 2205 em função de tratamentos de precipitação a 800, 850 e 900°C.

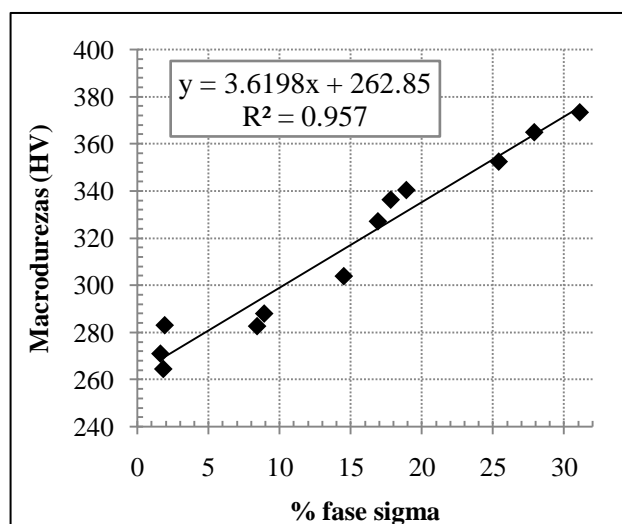


Figura 36 – Evolução das macro durezas do AID SAF 2205 em função da percentagem de fase sigma.

É de realçar que foram feitas identações com cargas de 98,07mN para as fases de reduzidas dimensões e de 490,3mN para as fases atacadas e de grandes dimensões (fase sigma).

Dos resultados obtidos, é visível que o crescimento da dureza do material não é só dependente da precipitação de fase sigma, mas também do endurecimento observado na ferrite e austenite. Na tabela 7 estão disponíveis os resultados obtidos das microdurezas onde se percebe que, embora existam desvios-padrão muito elevados associados à incerteza na leitura da incisão, a austenite cresce cerca de 100HV e a ferrite cerca de 150HV.

Este facto poderia estar associado ao endurecimento por solução sólida devido à difusão de crómio e molibdénio para a ferrite e de níquel e azoto para a austenite, contudo não foram encontradas informações na literatura, nem determinados dados quantitativos suficientes que explicassem este endurecimento.

Assim sendo, não se pode concluir que o aumento da dureza do material se deve somente à precipitação de fase sigma. Contudo, uma vez que ao endurecimento da ferrite e austenite observado está associado um tratamento térmico de precipitação de fase sigma a expressão determinada na figura 36 não deixa de ser válida.

Da análise dos resultados obtidos na fase sigma apenas se pode concluir que a sua dureza é superior à ferrite e austenite. Não é possível concluir a sua dureza exacta devido à impossibilidade de visualizar a incisão dentro da fase sigma escurecida pelo ataque electrolítico de NaOH. Para tentar contornar este facto, tentaram-se realizar microdurezas em amostras atacadas electroliticamente com ácido oxálico, mas a dificuldade em contrastar a microestrutura no microscópio acoplado ao equipamento impediu a sua determinação.

8.3.2. Estudo da resistência ao impacto

Outra propriedade mecânica recorrentemente estudada e que se encontra ligada de forma indirectamente proporcional com o aumento da dureza é a degradação da resistência ao impacto.

Assim sendo, o Professor Carlos Berlanga, realizou ensaios de Charpy a amostras do mesmo material tratado termicamente a 850°C durante 5, 15, 45 e 135 minutos.

Os resultados obtidos, e expressos na tabela 8 e figura 37, não podiam ser mais elucidativa a influência da precipitação de fase sigma [1]. Ora, muito embora seja visível que ao fim de 5 minutos a resistência ao impacto não se altere muito, facto importante para processos de soldadura, é visível que ao fim de 15 minutos a 850°C a resistência ao impacto

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

diminui para menos de metade (atingindo valores de $76,9\text{J}/\text{cm}^2$), e ao fim de 45 minutos a resistência ao impacto é quase 10 vezes inferior à resistência do material sem qualquer tratamento térmico de precipitação.

Confirma-se assim a ideia de que a precipitação de fase sigma provoca a fragilização do material, a qual pode ser expressa quantitativamente através de uma relação exponencial traduzida por $Y = 200,35e^{-0,0918x}$.

Tabela 7 – Microdurezas HV das fases presentes num AID 2205 perante diferentes tratamentos térmicos. (N.d. – não definido).

Duração de TT (minutos)	Austenite	Ferrite
Sem TT	334±11	328±10
<i>800°C</i>		
5	290±16	270±12
15	295±17	275±15
45	360±21	450±10
135	375±20	N.d.
<i>850°C</i>		
5	255±9	250±19
15	320±15	335±24
45	360±14	340±32
135	355±30	405±18
<i>900°C</i>		
5	270±9	265±2
15	305±13	340±17
45	350±8	355±20
135	355±13	N.d.

Muito embora as fotomicrografias em microscopia de varrimento, presentes na figura 38 e 39, não tenham a mesma ampliação, é perceptível que a superfície de fractura passa de um estado dúctil e característico dos AID laminados sem fase sigma, na amostra de 5 minutos, para uma estrutura característica de materiais frágeis, depois de o material ser tratado termicamente a 850°C durante 45 minutos.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

É visível na figura 38 que a superfície se encontra com um formato fibroso, com paredes granuladas, características da formação de microlacunas no processo de deformação que mais tarde coalescem até o material fracturar.

Tabela 8 – Evolução da resistência ao impacto em função de tratamentos térmicos de diferentes durações a 850°C [1].

Duração a 850°C (minutos)	Resistência ao impacto (J/cm ²)
0	192,5
5	183,2
15	76,9
45	19,5
135	13,9

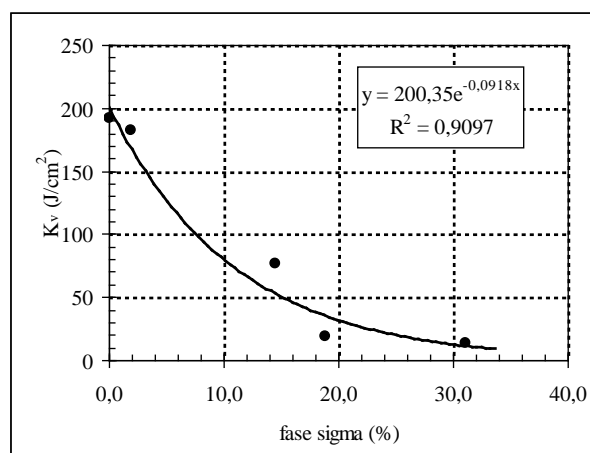


Figura 37 – Representação gráfica dos resultados da tabela 8 [1].

Quanto à figura 39 é visível uma fractura frágil, sem sinais de deformação, onde são visíveis microfissuras pontuais e superfícies de clivagem. Este facto deve-se à presença de fase sigma, que como se pode observar na figura 7 actua como um foco de tensões, provocando assim microfissuras que como consequência podem provocar fracturas frágeis no material.

De modo a tentar comprovar o efeito da fase sigma na transição de fractura observada, analisou-se, em EDS, a composição química de diferentes pontos da superfície fracturada, para ambas as amostras, com uma janela de análise de dimensões de 300x300µm.

Os resultados estão presentes na tabela 9, onde é visível que a amostra de 5 minutos a 850°C ostenta um teor em crómio e molibdénio de 24,7% e 3,64%, respectivamente. Por outro lado, a amostra de 135 minutos a 850°C tem teores superiores de crómio e molibdénio (27,57% e 4,55%, respectivamente) e inferiores de níquel (3,9%), os quais são muito semelhantes à composição já analisada da fase sigma.

Tendo em conta o teor em fase sigma da amostra (vide tabela 6) e as composições químicas das superfícies de fractura, pode-se assumir que a fractura frágil observada é resultante da presença de grandes quantidades de fase sigma.

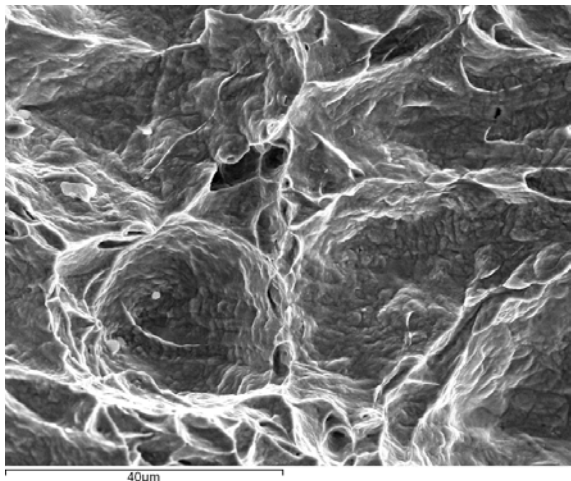


Figura 38 – Fotomicrografia em SEM em electrões secundários da superfície de fractura de um AID tratado termicamente durante 5 minutos a 850°C.

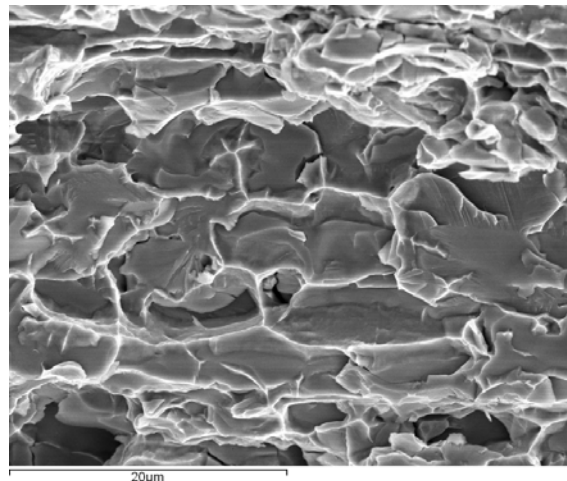


Figura 39 - Fotomicrografia em SEM em electrões secundários da superfície de fractura de um AID tratado termicamente durante 135 minutos a 850°C.

8.4. Caracterização da resistência à corrosão em função da precipitação de fase sigma

A forma principal de corrosão em aços inoxidáveis acontece ou por fenda ou por picada, sendo este último critério o mais discutido e talvez a referência no estudo da resistência à corrosão dos AID.

Tabela 9 – Composição química, em % peso, das zonas observadas.

% Peso	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
5 minutos	0,40	24,70	1,48	64,39	5,39	3,64
135 minutos	0,41	27,57	1,56	62,00	3,90	4,55

8.4.1. Avaliação da influência da composição química na classificação da resistência à corrosão por picadas

Uma forma de antever a resistência à corrosão por picadas de um material consiste em avaliar o seu PREn, que como já foi referido, deve ser semelhante entre todas as fases presentes na liga, caso contrário, existirá uma fase mais propícia à corrosão.

Segundo a fórmula de cálculo do PREn, é exigido o teor em cromo, níquel, tungsténio e azoto. Uma vez que as análises em EDS não conseguiram determinar o teor em azoto, calculou-se o mesmo da forma descrita em 8.1, para a fase austenítica e para a ferrítica. Já a sua determinação na fase sigma foi desprezada, uma vez que a literatura afirma que a sua

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

presença na liga diminui a actividade do crómio, e assim a formação de fase sigma. Da mesma forma, o teor em tungsténio não foi utilizado uma vez que a composição química de base do material não o contempla, pelo que não teria lógica a sua determinação analítica.

Os resultados da tabela 10 permitem perceber que a repartição dos elementos químicos já discutida provoca variações significativas dos PREn fásicos, ou seja, teoricamente, as fases austenítica e ferrítica ficam mais susceptíveis à corrosão por picadas, com o aumento da duração dos tratamentos isotérmicos a 850°C. Este facto é reforçado quando se constata que ao fim de 45 minutos existe mais uma fase cujo PREn é quase duas vezes superior ao índice da ferrite e austenite.

Tabela 10 – Composições químicas das fases presentes em amostras tratadas termicamente a 850°C durante 0, 5 e 45 minutos.

TT a 850°C	0 minutos			5 minutos			45 minutos		
	δ	γ	σ	δ	γ	σ	δ	γ	σ
Si	0,47	0,44	-	0,63	0,52	-	0,53	0,48	0,62
Cr	24,91	21,97	-	25,32	21,61	-	26,37	21,45	29,63
Mn	1,26	1,7	-	1,41	1,83	-	1,34	1,76	1,38
Fe	64,34	65,85	-	63,35	65,22	-	65,73	66,47	56,86
Ni	4,57	7,23	-	4,25	7,48	-	3,09	7,1	2,72
Mo	4,44	2,81	-	5,04	3,34	-	2,94	2,73	8,79
N	0,05	0,36	-	0,05	0,3	-	0,05	0,28	-
PREn	40	37	N.d.	43	37	N.d.	37	35	59

8.4.2. Avaliação da influência da precipitação de fase sigma na resistência à corrosão por picadas

A análise da resistência à corrosão no presente trabalho foi avaliada pelas técnicas ASTM G150-99 e G48-03 método E, de modo a estudar a TCP, ou seja, a temperatura a partir da qual se forma a primeira picada. Os resultados obtidos por ambas as técnicas encontram-se na tabela 11.

8.4.2.1. Avaliação dos resultados obtidos pela norma ASTM G48-03

Segundo a norma G48-03, a TCP pode ser calculada analiticamente através de

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

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

Tendo em consideração a composição química do material de base e esta expressão chega-se à conclusão que a TCP da liga será 45°C.

Os resultados obtidos por esta técnica estão expressos na tabela 11, onde se pode concluir que o crescente teor em fase sigma provoca uma redução gradual da TCP do material. É ainda perceptível que as amostras sem tratamentos térmicos de precipitação têm uma TCP estimada de 40°C, que é próxima da TCP determinada experimentalmente.

Tabela 11 - TCPs do AID SAF 2205 em estudo determinado pelas técnicas ASTM G48 e G150.

Minutos \ T(°C)	800°C		850°C		900°C	
	G48	G150	G48	G150	G48	G150
0	-		40	58,3	-	
5	35	49,5	35	43,6	35	58,7
15	30	44,9	30	38,7	35	48,8
45	25	32,5	25	27,1	30	52,0
135	25	28,4	<20	20,6	25	34,2

É de ressaltar que a determinação das TCPs das amostras tratadas a 800 e 900°C não foi sujeita à determinação sugerida pela norma (fazendo o material passar por um varrimento de temperaturas até se determinar uma em que o material não apresente picadas) por insuficiência de material. Neste caso, a determinação foi realizada com duas ou três temperaturas e amostras, mediante os resultados obtidos pelos tratamentos a 850°C.

Tendo em conta que associado a cada um dos tratamentos térmicos impostos está associado um teor em fase sigma nas amostras estudadas, é possível estudar graficamente (figura 40) a influência da sua precipitação na variação da TCP segundo a norma G48-03, a qual pode ser descrita analiticamente pela relação $TCP_{G48} = 36.611e^{-0.017\% \sigma}$.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

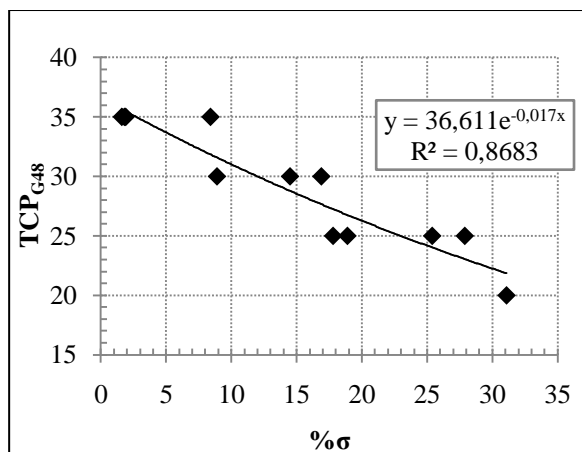


Figura 40 – Relação entre a TCP determinada pela norma ASTM G48, e o teor em fase sigma.

Segundo o método E da norma em causa, a resistência à corrosão é apenas estudada pela análise da TCP. Contudo, para além da sua determinação, foram ainda analisadas a profundidade e o diâmetro de picadas por amostra, a perda de massa o número e a densidade de picada nas amostras tratadas termicamente a 850°C (não foram determinadas para as outras temperaturas devido à insuficiência de material).

Dos resultados da tabela 12 é visível que o número de picadas se reduz de uma forma gradual com a diminuição da temperatura de imersão e com a duração dos tratamentos térmicos.

Tabela 12 – Evolução do número de picadas ao longo dos ensaios ASTM G48, método E, realizados em amostras tratadas a 850°C.

Duração (minutos)	Temperatura de imersão (°C)						
	50	45	40	35	30	25	20
0	3	1	0				
5	3	2	1	0			
15	14	1	1	1	0		
45	19	26	4	3	1	0	
135	24	14	11	11	5	3	1

Segundo Zitter et al. [27] o principal parâmetro que deve ser considerado é a profundidade de picada. Em seus resultados citam que para o estudo da falha do material em operação este parâmetro é mais relevante do que o seu diâmetro, uma vez que as picadas de maior profundidade geram focos de tensão que podem provocar a falha do material. Por outro lado, picadas com elevados diâmetros e reduzidas profundidades podem-se confundir com

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

danos mecânicos superficiais, os quais não são tão prejudiciais para a sanidade do material. Talvez por esta razão a norma ASTM G48-03 exige o estudo da profundidade de picada, na definição de TCP.

Dos resultados obtidos das profundidades e diâmetros de picadas, presentes na tabela 13, poder-se-ia assumir, por parte das profundidades de picada, um comportamento mais concordante com a realidade, onde a redução da temperatura provocaria, de uma forma geral, a redução da profundidade. Já quanto aos diâmetros constata-se que existe uma elevada variação perante as temperaturas de imersão e durações de tratamento térmico.

Assim sendo, estes resultados confirmariam Zitter et al., mas uma vez que a determinação das profundidades das picadas é realizada por microscopia, e conhecendo a variação das morfologias das picadas, não se pode admitir que foi determinada a profundidade correcta das picadas, facto que provoca resultados dúbios a este parâmetro.

Tabela 13 - Evolução da profundidade e diâmetros de picada ao longo dos ensaios ASTM G48, método E, realizados em amostras tratadas a 850°C.

Duração dos tratamentos térmicos a 850°C (minutos)	Temperatura de imersão (°C)						
	50	45	40	35	30	25	20
<i>Profundidade de picada (mm)</i>							
0	0,18	0,04	0				
5	0,13	0,03	0,03	0			
15	0,25	0,33	0,03	0,04	0		
45	0,54	0,28	0,16	0,14	0,04	0	
135	0,24	0,31	0,40	0,28	0,35	0,06	0,42
<i>Média de diâmetros das picadas (mm)</i>							
0	1,70	0,30	0				
5	0,56	0,28	1,04	0			
15	3,18	5,09	0,53	0,53	0		
45	4,45	1,74	0,44	0,55	0,56	0	
135	3,28	2,70	5,24	2,23	3,11	1,32	2,22

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

Outro parâmetro que tem sido muito utilizado para caracterizar a resistência à corrosão é a perda de massa, chegando mesmo a ser sugerida pela norma ASTM A923-01. Estes resultados estão expressos na tabela 14, onde é visível que também existe muita variação das perdas de massa consoante as variáveis em estudo.

À imagem da média dos diâmetros, este parâmetro fornece também resultados algo dúbios uma vez que: as picadas formadas nem sempre se corroem de igual forma e as amostras menos susceptíveis à corrosão por vezes sofrem maior corrosão nas arestas do que outras mais susceptíveis. Estes factos impedem que a perda de massa seja um parâmetro que evolua da mesma forma que o número de picadas.

Finalmente, outro parâmetro também utilizado foi a densidade de picadas, como expresso na tabela 15. Aqui é visível que perante condições menos agressivas, a densidade de picadas diminui, facto o qual se deve em grande parte à utilização da variável “nº de picadas” na sua determinação. E uma vez que não é igual ter as mesmas picadas em amostras com diferentes áreas, os resultados obtidos tornam este parâmetro num bom indicador da resistência à corrosão por picadas nos AID.

Muito embora no presente trabalho quer o número, quer a densidade de picadas, se tenham demonstrado como bons indicadores, não se pode assumir que tenha um comportamento tão relacionável com a fase sigma como a avaliação da TCP.

Em suma, de todos os parâmetros estudados a densidade de picadas e a TCP parecem ser os mais razoáveis, no estudo da resistência à corrosão por picadas dos AID, sendo este último o mais significativo. Em sentido contrário, a perda de massa, o diâmetro de picada e a profundidade de picada (medida pelo mesmo método) são parâmetros sem significado na caracterização da resistência à corrosão dos AID segundo a norma G48-03.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

Tabela 14 - Evolução da perda de massa (%) ao longo dos ensaios ASTM G48, método E, realizados em amostras tratadas a 850°C.

Duração (minutos)	Temperatura de imersão (°C)						
	50	45	40	35	30	25	20
0	0,10	0,01	0,01				
5	2,17	1,67	1,43	0,82			
15	7,08	5,53	2,53	3,98	1,19		
45	8,33	6,75	6,99	3,36	2,93	1,33	
135	8,66	6,09	13,11	4,09	9,00	1,22	0,69

Tabela 15 - Evolução da densidade de picada (Nº de picadas/cm²) ao longo dos ensaios ASTM G48, método E, realizados em amostras tratadas a 850°C.

Duração (minutos)	Temperatura de imersão (°C)						
	50	45	40	35	30	25	20
0	0,2605	0,0945					
5	0,2834	0,1725	0,0856				
15	1,1567	0,1134	0,0850	0,0847			
45	1,6261	1,8003	0,3346	0,2546	0,0857		
135	2,0241	0,9694	0,8739	0,9393	0,4279	0,2556	0,0874

8.4.2.2. Avaliação dos resultados obtidos pela norma ASTM G150-99

Pela técnica ASTM G150-99, a TCP é determinada perante curvas que ultrapassem densidades de corrente de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por mais de 60 segundos, sendo definida como a temperatura onde são atingidos os 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, como é visível na figura 41.

Os resultados obtidos por esta técnica de análise à corrosão apresentam-se na tabela 15, e vão ao encontro dos resultados obtidos por Deng et al. [23].

De uma forma geral as curvas obtidas tiveram a evolução esperada, ou seja, é visível que à medida que a duração dos tratamentos isotérmicos entre os 800 e os 900°C cresce a TCP do material diminui.

É de realçar que os resultados de TCP das amostras de 15 e 45 minutos a 900°C não demonstram resistência à corrosão superior a 15 seguido de 45 minutos, como seria esperado. Contudo, são resultados muito próximos e que não comprometem o estudo da evolução do TCP com o teor em fase sigma.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

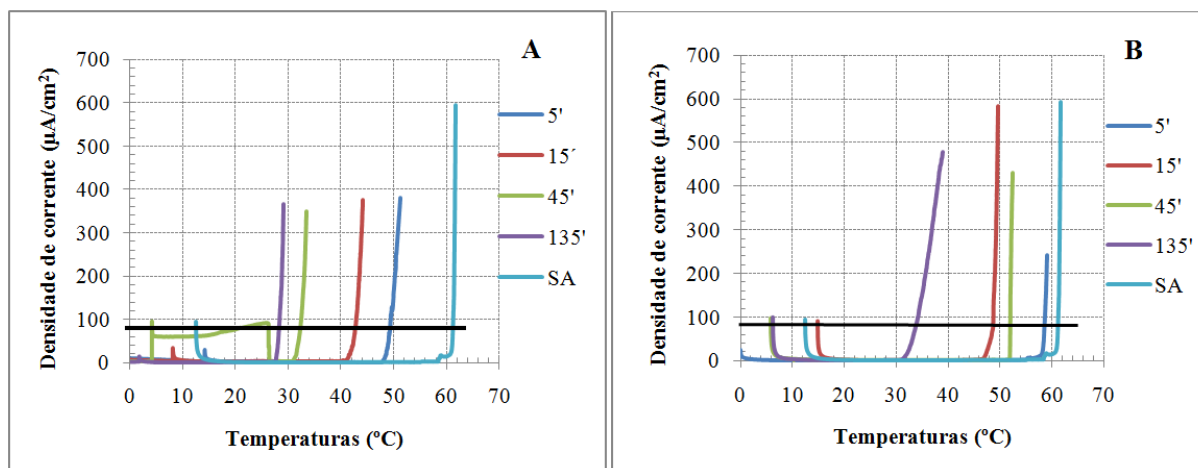


Figura 41 - Resultados experimentais do ensaio electroquímico G150 para análise da resistência à corrosão de um AID 2205 sujeito a diferentes tratamentos térmicos a 800°C (A) e a 900°C (B). É de referir que a amostra SA é a amostra sem tratamento térmico de precipitação.

Tendo em consideração que associado aos tratamentos térmicos impostos está associado um teor de fase sigma, pode-se demonstrar graficamente (figura 42) a sua influência na degradação da resistência à corrosão pela norma ASTM G150-99, a qual pode ser descrita analiticamente pela relação $TCP_{G150} = 55.435e^{-0.025\% \sigma}$. Esta nova relação é diferente da obtida perante os resultados a 850°C e descrita no artigo realizado de $TCP_{150} = 50,5 - \sigma(\%)$ [1], contudo, são duas relações que permitem a determinação, de uma forma peremptória, da resistência à corrosão de um AID 2205.

Uma análise cuidada dos resultados obtidos expressos na figura 41 A) a amostra de 45 minutos a 800°C e a amostra sem tratamento térmico apresentam um pico de corrente momentos antes do pico final. Este facto é muito discutido pela bibliografia e é associado à presença de picadas metaestáveis, que são formas de corrosão cujo diâmetro de picada é muito pequeno, da ordem dos 2 µm, e cuja profundidade de picada é ainda menor, como se pode ver na figura 13. Nestas picadas a concentração de cloretos é inferior ao caso das picadas estáveis, o que permite a repassivação do material e conseqüente redução da corrente de densidade.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

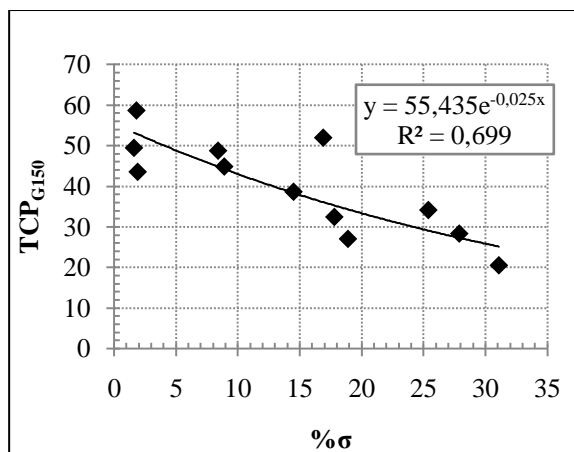


Figura 42 - Relação entre a TCP determinada pela norma ASTM G150-99, e o teor em fase sigma.

8.4.2.3. Comparação entre as técnicas de análise de resistência à corrosão por picadas

Mediante os resultados obtidos torna-se claro o efeito da precipitação de fase sigma na degradação da resistência à corrosão, facto que é suportado pela generalidade dos autores que estudam este tema com as mais diversas técnicas de análise de resistência à corrosão. [12,17,22,24]

Ambas as técnicas são utilizadas para determinar a TCP das amostras, contudo os seus resultados não são iguais uma vez que são duas técnicas diferentes, nomeadamente no que diz respeito à solução de imersão utilizada. No caso da norma ASTM G150-99 utiliza-se uma solução 1M de NaCl, para simular as condições ambientais marinhas e a norma ASTM G48-03 utiliza uma solução rica em cloretos, provenientes de uma solução de FeCl₃ e HCl, com o objectivo de simular as condições ambientais dentro de uma picada.

Muito embora os resultados obtidos pelas duas técnicas sejam diferentes, é visível na figura 43 que existe uma relação que se traduz de modo quantitativo pela expressão $TCP_{G150} = 0,3TCP_{G48}^{1,4}$.

Na realização de ambas técnicas existem parâmetros a ter em consideração, para não se obter resultados dúbios.

Quanto aos ensaios de ASTM G48, algumas fontes bibliográficas indicam que a determinação da TCP é realizada com uma imersão durante 72 horas, à imagem da duração utilizada pelo método A da mesma norma, ao contrário das 24 horas recomendadas pela norma.

Assim sendo, realizou-se um estudo do material tratado a 850°C com imersões de 24 horas e com 72 horas. A comparação entre ambos evidencia que o aumento da duração da

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

imersão do material leva a valores de TCP menores (tabela 16), resultados mais catastróficos na perda de massa (tabela 17) e maior número de picadas por amostra, como visível na tabela 18.

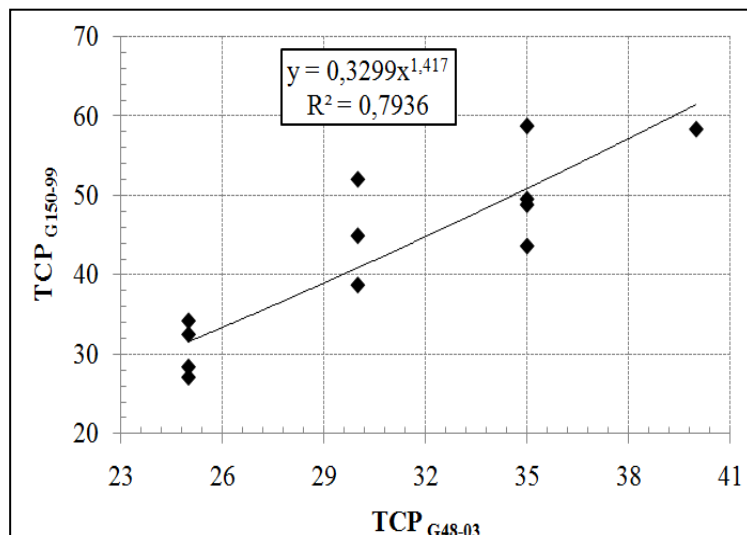


Figura 43 – Relação entre as TCPs determinadas pela técnica ASTM G150 e ASTM G48.

Tabela 16 – Resultados de ensaio ASTM G48 durante diferentes durações de imersão, perante amostras tratadas termicamente a 850°C.

	5	15	45	135
24 Horas	35	30	25	<20
72 Horas	25	20	20	<20

Outro facto a ter em consideração, e que a referência [28] sugere, é que a norma deveria definir o pH da água destilada a inserir, uma vez que diferentes pH podem provocar alterações nos resultados obtidos.

Tendo em conta esta informação, foram realizados ensaios de ASTM G48-03, com diferentes pH, em amostras sem tratamento de precipitação a uma temperatura de 40°C, característico da TCP já determinada. Para isso, na produção da solução utilizaram-se soluções com mais 5 ml de HCl, promovendo um pH de 0,05, e menos 5 ml, obtendo-se um pH de 0,5. Lembra-se que a solução inicial exige 16 ml de HCl (36,5 a 38%), e cujo pH medido foi de 0,33. O que se constatou foi que a amostra imersa na solução menos ácida sofreu corrosão, ao contrário do ensaio na solução mais ácida, que à imagem da amostra imersa numa solução com as condições pedidas não se corroeu. Este resultado é no entanto curioso, uma vez que vai contra a ideia de que quanto mais ácida for a solução mais corrosão sofrerá o material.

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

Tabela 17 - Resultados da perda de massa (%) do ensaio ASTM G48 realizado com imersões durante 72 horas.

Duração (minutos)	Temperatura de imersão (°C)						
	50	45	40	35	30	25	20
5	1,62	1,55	1,31	1,31	0,26	0,44	-
15	12,00	6,90	4,12	4,12	1,91	3,65	1,61
45	12,34	11,87	8,63	8,63	6,83	4,41	2,17
135	12,44	12,04	8,17	8,17	6,25	5,70	2,95

Tabela 18 - Evolução do número de picadas ao longo dos ensaios ASTM G48-03, método E, realizados em amostras tratadas a 850°C, em imersões de 72 horas.

Duração (minutos)	Temperatura de imersão (°C)					
	45	40	35	30	25	20
5	6	6	3	1	0	
15	17	13	5	2	1	0
45	24	20	17	9	1	0
135	29	26	23	15	4	2

Ora, muito embora não existam dados suficientes para demonstrar a influência do pH na determinação das TCPs de um AID SAF 2205, existem desde já dados que permitem concluir que diferentes pH de solução de imersão podem originar diferentes resultados.

Quanto à norma ASTM G150-99 existem também alguns parâmetros a ter em consideração, como a não definição do polimento a realizar às amostras em estudo, uma vez que existem estudos que comprovam que diferentes acabamentos superficiais podem provocar índices de corrosão diferentes [13]; a dificuldade em analisar as picadas formadas pelo ensaio, uma vez que podem ter dimensões da ordem dos nanômetros, que mesmo assim fazem crescer a densidade de corrente, e impedem a sua visualização a baixas ampliações, o que se sucedeu no presente trabalho.

9. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir o seguinte:

1. A precipitação de fase sigma apresenta uma cinética elevada, sendo detectável a sua ocorrência ao fim de 5 minutos após tratamentos isotérmicos a 800, 850 e 900°C. A sua precipitação tende a ocorrer em locais de elevada energia, como as fronteiras de grão ferrite/ferrite e ferrite/austenite.
2. A fase sigma tem uma composição química do tipo 30Cr-3Ni-9Mo, a ferrite 25Cr-3Ni-3Mo, e a austenite 20Cr-7Ni-3Mo.
3. O crescimento da fase sigma coincide com o aumento da densidade do material, devido à densidade da fase sigma ser superior à da ferrite (a partir da qual se forma) e ao crescimento da austenite que é a fase mais densa.
4. A dureza do material aumenta com a evolução dos tratamentos térmicos devido à precipitação de fase sigma e ao aumento da dureza da ferrite da austenite. A resistência ao impacto diminui exponencialmente com a percentagem de fase sigma.
5. A resistência à corrosão dos AID, avaliada pela evolução das temperaturas críticas de picada, diminui de forma significativa com a percentagem de fase sigma.
6. Na análise de resultados após o ensaio ASTM G48-03, a perda de massa, o diâmetro e a profundidade de picada revelaram-se indicadores sem significado. Pode-se ainda concluir que diferentes durações de imersão e de pH na solução de corrosão originam variações nas temperaturas críticas de picada.
7. Foi estabelecida uma relação entre a temperatura crítica de picada resultante das técnicas ASTM G48-03 e G150-99.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Berlanga C., Moreira F., Leal J., Santos H., Biezma M.V., Degradación de propiedades en un acero inoxidable dúplex debida a la precipitación de fase sigma, artigo apresentado no XI Congreso Nacional de Materiales em 23-25 Junho de 2010, Saragoça, Espanha
- [2] J. R. Davis: Stainless Steels, ASM International, Materials Park, Ohio (1996) 13-88, 133-180
- [3] Santos, H., Leal, J., Revista APF 235 (2004) 28-33
- [4] Cogne, Concrinox TM, disponível em: <http://www.cogne.com/en/concrinox7.asp>, acesso a 15 de Junho de 2010

- [5] Magnabosco, Rodrigo: Influência da microestrutura no comportamento electroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), Tese de doutoramento, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo (2001) 6-52
- [6] Outokumpu, Steel properties, Mechanical properties of stainless steels, disponível em: <http://www.outokumpu.com>, acesso a 20 de Janeiro de 2010
- [7] Olsson, J., Snis, M., Desalination 205 (2007) 104 – 113
- [8] Perren, R.A., Suter, T.A., Corrosion science 43 (2001) 727-747
- [9] Göransson K., Nyman M.L., Holmquist M., Gomes E., Sandvik Materials Technology SE-811 81 (2006) 51-63
- [10] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Materials Science and Engineering R 65 (2009) 39–104
- [11] Pohl, M., Storz, O., Glogowski, T., Materials Characterization, 58 (2007) 65-71
- [12] Mateo, A., Llanes, L., Akdut, N., Stolarz, J., Anglada, M., International Journal of Fatigue 25 (2003) 481–488
- [13] Fargas, G., Anglada, M., Mateo, A., Journal of materials processing technology 209 (2009) 1770-1782
- [14] I. Molybdenum Association, Practical guideline for the fabrication of duplex of stainless steels (2001)
- [15] Cardarelli F, Materials Handbook, A concise Desktop reference, 2nd edition, Springer (2008) 106-107
- [16] Kelly, R., ASTM, Pitting, Cap.18 (2005) 211-220
- [17] Ribeiro, F.A., Santos, H., Ciência & Tecnologia dos Materiais, Vol. 21, n.º 1/2 (2009) 68-83
- [18] Merello, R., Botana, F.J., Botella, J., Matres, M.V., Marcos, M., Corrosion Science 45 (2003) 909 – 921
- [19] ASTM G48-03, Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferritic chloride solution
- [20] ASTM G150-99, Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels
- [21] ASTM A923-01, Standard Test Methods for detecting Detrimental Intermetallic Phase in wrought duplex austenitic/ferritic stainless steels
- [22] Deng, B., Wang, Z., Jiang, Y., Wang, H., Ga, J., Li, J., Electrochimica Acta 54 (2009) 2790-2794

Influência da precipitação de fase σ nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S32250 laminado

- [23] Souza, C.M., Abreu, H.F.G., Tavares, S.S.M., Rebello, J.M.A., *Materials Characterization* 59 (2008) 1301-1306
- [24] Huang, C.S, Shih, C.C., *Materials Science and Engineering A* 402 (2005) 66-75
- [25] Gosh, S.K., Mondal, S., *Materials Characterization*, 59 (2008) 1776-1783
- [26] Tavares, S.S.M., Pardal, J.M., Guerreiro, J.L., Gomes, A.M., Silva, M.R., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 29-33
- [27] Zitter, H., Mori, G., Hochortler, G., Wieser, H., *Materials and Corrosion* 53 (2002) 37-43
- [28] Corrosion testing laboratories, Corrosion, failure analysis and materials selection specialists, disponível em: <http://www.corrosionlab.com/papers/astmg48/problems-in-utilizing-astm-g-48.htm>, acesso a 15 de Junho de 2010