

# CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX CONTENDO DIFERENTES TEORES DE FERRITA<sup>1</sup>

Elki Cristina de Souza\*<sup>2</sup>

Sérgio Mazzer Rossiti<sup>3</sup>

João Manuel Domingos de Almeida Rollo<sup>4</sup>

## Resumo

As faixas de composição química para os aços inoxidáveis austeno-ferríticos (duplex e superduplex) especificadas pelas normas internacionais levam a teores de ferrita entre 30% e 60%. Porém, não se conhece a influência da porcentagem de ferrita no desempenho dos aços de estrutura duplex em ambientes corrosivos como os encontrados, por exemplo, em plataformas *off-shore*. Dessa forma, objetivando controlar e avaliar a influência da microestrutura de aços inoxidáveis austeno-ferríticos sobre as propriedades eletroquímicas, foram realizados estudos com o aço inoxidável superduplex ASTM A995M Gr.5A (Cr25Ni7MoN) contendo teores variados de ferrita entre 35% a 55%. Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmicas em meio de cloreto de sódio a 3,5% (em peso), na temperatura ambiente e a 80°C. Investigou-se a resistência à corrosão por pite destes materiais. Os estudos incluíram experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, a temperatura ambiente, com o intuito de se obter informações sobre os processos de proteção do filme passivo nos diferentes materiais investigados. Observou-se que o teor de ferrita não influi determinantemente na resistência a corrosão por pitting em temperatura ambiente, mesmo nos meios contendo H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> e nem a temperatura de 80°C (sem H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>). Observou-se, porém, que o filme de óxido de Cr nos materiais contendo maiores volumes de ferrita é mais resistivo.

**Palavras-chave:** Aços inoxidáveis austeno-ferríticos; Porcentagem de ferrita; Resistência à corrosão; Curvas de polarização; Espectroscopia de impedância eletroquímica.

## ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS IN DUPLEX STAINLESS STEELS CONTAINING DIFFERENT AMOUNTS OF FERRITIC PHASE

### Abstract

Ferrite content of austenitic-ferritic stainless steel DSS (duplex and super duplex) is between 30-60% considering chemical composition and heat treatment according international standards. The influence of the ferrite content in DSS on the performance on corrosive environments as *off-shore* platform is not well known. The aim of the present work is to evaluate the influence of microstructure on the electrochemical behavior of DSS. Material used was ASTM A995-Gr5A (Cr25Ni7MoN) with ferrite content in the range of 35 to 55%. Potentiodynamic polarization curves in a media of 3.5 % (wt.) NaCl at ambient temperature and at 80°C were evaluated as well as the pitting corrosion resistance. Work also includes tests of electrochemical impedance spectroscopy at room temperature to obtain information about the protection of the passive film in the different materials investigated. Results indicate that pitting corrosion resistance in media of 3.5%NaCl with or without H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> at 25°C and in media of 3.5% NaCl without H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> at 80°C is not severely affected by ferrite content; the protective film of chromium oxide is more resistive in material with higher ferrite content.

**Keywords:** austenitic-ferritic stainless steels, ferrite content, corrosion resistance, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

<sup>2</sup> Dra. Pesquisadora - Pós-doutorado/Fapesp - Depto. de Eng. de Materiais, Aeron. e Autom. EESC/USP.

<sup>3</sup> Dr. Engº. de materiais - Grupo Metal, Tietê - SP.

<sup>4</sup> Dr. Professor associado - Depto. de Eng. de Materiais, Aeronáutica e Automobilística – EESC/USP.\*e-mail: elkicsouza@yahoo.com.br

# 1 INTRODUÇÃO

As classes de aços inoxidáveis de estrutura duplex surgiram da necessidade de se obter elevada resistência às diversas formas de corrosão aliada à resistência mecânica e tenacidade. Uma das principais utilizações dos aços inoxidáveis duplex e superduplex são em aplicações *offshore*, que necessitam de componentes de grande responsabilidade como, por exemplo, bombas centrífugas e válvulas que controlam e transportam fluxos de produtos corrosivos.<sup>(1,2)</sup> A resistência à corrosão desses componentes (válvulas, bombas) é afetada pela temperatura, cloretos, sulfetos, gás carbônico e outros gases dissolvidos presentes na água do mar.<sup>(2,3)</sup> Para estes fins, os aços inoxidáveis duplex necessitam de elevada resistência às mais adversas condições de corrosão.

A resistência à corrosão é determinada pela capacidade que estes materiais têm de se passivar e permanecer neste estado no ambiente a que estiver exposto. Esta característica está relacionada, principalmente, aos elementos de liga presentes na composição química do aço, embora outros fatores como tamanho de grão, distribuição e morfologia de inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície também exerçam influência.<sup>(4)</sup> Os aços austeno-ferríticos, ou aços inoxidáveis duplex, são assim classificados pela sua microestrutura, que apresenta duas fases distintas que são: a ferrita ( $\alpha$ ) e a austenita ( $\gamma$ ) e denominados de inoxidáveis em função de possuírem fase com teor de Cr acima de 12% (em peso), responsável pela formação de um filme passivo de óxidos ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), protegendo a liga contra a corrosão nos meios onde são aplicados.<sup>(4,5)</sup> Os mecanismos de corrosão localizada mais comuns são: corrosão por pite e corrosão sob tensão. Em geral, os aços inoxidáveis duplex apresentam bom comportamento a estes tipos de corrosão, mas não são imunes. Nos aços inoxidáveis austeníticos, assim como nos ferríticos, os elementos de liga estão distribuídos em uma única fase, fazendo com que a resistência à corrosão destes aços seja relativamente homogênea. Em aços duplex solubilizados pode ocorrer pite tanto na austenita como na ferrita: se o aço contém nitrogênio, que se apresenta na austenita, a resistência à formação por pite será maior nesta fase; em aços sem nitrogênio, a ferrita tem maior resistência à formação de pites por apresentar teores mais elevados de Cr e Mo.<sup>(4,6)</sup> Embora a concentração dos elementos de liga seja diferente nas fases ferrita e austenita, os aços inoxidáveis duplex modernos possuem apurado balanceamento de elementos de liga em ambas as fases, conduzindo a propriedades de corrosão bastante equilibradas para essas duas fases.<sup>(7)</sup> O balanceamento dos elementos de liga nos aços inoxidáveis duplex tem por objetivo controlar os teores de elementos estabilizadores de austenita, ou gamagênicos, tais como níquel, carbono, nitrogênio e de elementos estabilizadores da ferrita, ou alfa-gênicos, cromo, molibdênio e silício que constituem a composição química dos aços duplex, o qual possui uma matriz ferrítica com ilhas de austenita, usualmente sendo de aproximadamente 35-55% de ferrita e 45-65% de austenita.<sup>(8)</sup>

No presente trabalho foi atribuído como material de partida o aço superduplex definido pela norma ASTM A995M Gr.5A e PREn "*Pitting Resistance Equivalent number*" maximizado (PREn >40), com a porcentagem de fase ferrita entre 35 e 60%, determinada em função da razão da  $\text{Cr}_{\text{equiv.}}/\text{Ni}_{\text{equiv.}}$ , buscando desta forma obter a melhor relação de propriedades mecânicas e propriedades de corrosão. O objetivo de elaborar e estudar aços austeno-ferríticos com variações na porcentagem de ferrita é avaliar os efeitos destas mudanças na resistência à corrosão. O conhecimento desta relação permitirá utilizá-los em aplicações em

meios agressivos, obtendo um avanço tecnológico com vantagens econômicas para a fabricação de equipamentos empregados na indústria petrolífera.

## 2 EXPERIMENTAL

Os aços inoxidáveis superduplex ASTM A995M Gr.5A (Cr25Ni7MoN) com variações na porcentagem de ferrita foram fundidos em forno de indução industrial (Grupo Metal S.A.). Após a fusão, os aços foram submetidos a um tratamento térmico de solubilização à 1.100°C durante uma hora em um forno elétrico tipo mufla. Após a preparação, as amostras metálicas foram cortadas na forma de discos com 10 mm de diâmetro, embutindo-as em resina acrílica para a análise metalográfica e testes de corrosão; sendo que para os ensaios eletroquímicos, o eletrodo de trabalho foi posicionado com a face polida na lateral, para se evitar a formação de bolhas que isolam o metal com o meio salino. Após embutidas, as amostras foram polidas com lixas de diferentes granulometrias e efetuou-se o polimento com óxido de cromo de granulação 10  $\mu\text{m}$  para acabamento final, fazendo a limpeza nos materiais com álcool etílico durante estas etapas de polimento. As microestruturas finais dos aços foram reveladas utilizando-se o reagente químico Beraha (25 mL de HCl, 3g de bifluoreto de amônia e 125 mL de H<sub>2</sub>O destilada) no qual foram adicionados 200 mg de metabissulfito de potássio. As amostras foram analisadas em um microscópio óptico LEICA equipado com uma câmera, acoplado a um microcomputador que coordena um sistema de aquisição de imagens, para se verificar a distribuição e porcentagem das fases presentes. Foram investigadas as composições dos elementos metálicos presentes nas diferentes fases dos aços austeno-ferríticos pela técnica de energia por dispersão de raios X (EDX). As frações volumétricas de ferrita das diferentes amostras foram estimadas através de microscopia ótica e de medidas ferritoscópicas, com o intuito de se observar as alterações no que diz respeito às porcentagens de fases magnéticas com a variação do teor de fase ferrita em cada material. Foram feitas medidas da microdureza Vickers das fases austenita e ferrita nas amostras utilizando-se uma carga de 100 gf, para avaliar o efeito das fases no endurecimento do material.

Experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se um equipamento potenciostato/galvanostato VoltaLab modelo 402 com *software* VoltaMaster 4 acoplado a um microcomputador para aquisição dos dados. A influência na variação do teor de fase ferrita (~35% a 60%) nos diferentes materiais sobre as propriedades eletroquímicas dos mesmos foi investigada fazendo-se o monitoramento dos perfis de potencial de circuito aberto dos eletrodos durante 20 horas em uma solução de NaCl 3,5% em peso, curvas de polarização catódica/anódica e experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica a temperatura ambiente para investigar o comportamento dos filmes de óxidos formados na superfície desses aços. Também foi avaliada a resistência à corrosão por pite em função da temperatura ambiente e a 80°C. Estudos nas ligas após o borbulhamento de uma mistura formada por H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> (proporção 30/70 ppm) na solução de NaCl 3,5% foram realizados levantando-se curvas de polarização catódica/anódica.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Microestrutura e Microdureza das Fases dos Aços Inoxidáveis Austeno-ferríticos

O processo de fundição dos diferentes materiais mostrou-se adequado, resultando em ligas que capacitam o estudo da variação na faixa de ferrita visada. Na Tabela 1 estão reunidos todos os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização física para as quatro diferentes amostras estudadas, como os valores da porcentagem de ferrita obtidos por metalografia ótica, medidas de fases magnéticas via ferritoscópio, os valores de microdureza Vickers obtidos nas duas fases dos aços duplex e os coeficientes de partição oriundos das análises química por EDX dos elementos níquel e cromo presentes nas fases observadas na estrutura duplex. Nesta seção de resultados as quatro diferentes ligas serão numeradas de um a quatro conforme a variação crescente do conteúdo de ferrita as quais correspondem a % (definida teoricamente) aproximada de: 38%, 42%, 50% e 60%, respectivamente.

**Tabela 1.** Porcentagem de fase ferrita estimada por microscopia ótica e via ferritoscópio, valores de microdureza Vickers e coeficientes de partição calculados para Cr, Ni e Mo entre a austenita ( $\gamma$ ) e a ferrita ( $\alpha$ ) para quatro diferentes aços duplex.

Liga	Microscopia Ótica % Ferrita	Ferritoscópio % Média Ferrita (fase magnética)	Microdureza Vickers (HV)		Coeficiente Partição $\gamma/\alpha$		
			$\gamma$	$\alpha$	Cr	Ni	Mo
1	36	37,3	242	283	0,905	1,509	0,660
2	46	44,2	267	337	0,967	1,389	0,943
3	54	49,4	263	347	0,915	1,465	0,617
4	58	53,4	246	291	0,878	1,627	0,515

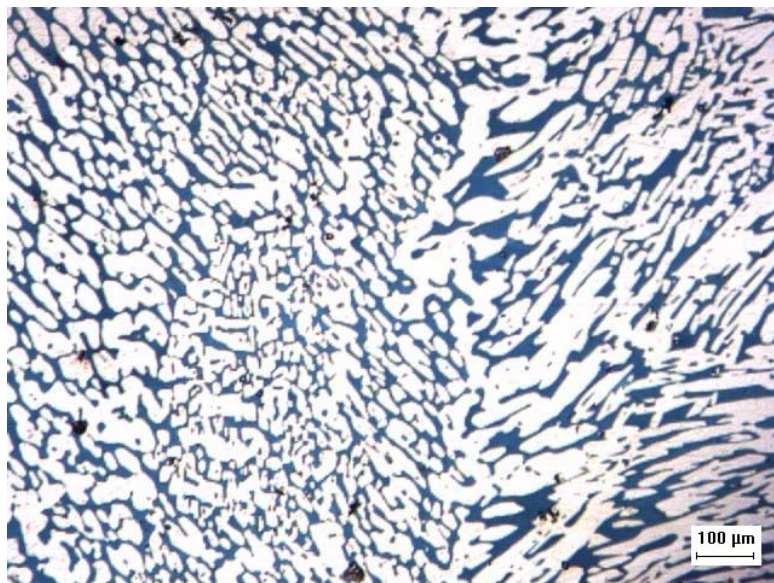
Os coeficientes de partição dos elementos químicos em cada fase (Tabela 1) demonstram que a ferrita é enriquecida em Cr e Mo e a austenita em Ni. Observa-se que a variação na porcentagem de ferrita não provocou alteração significativa nos coeficientes de partição dos elementos. Segundo Perren et al.<sup>(9)</sup> a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex em meio contendo íons cloretos é influenciada pelas partições dos elementos Cr e Mo (elementos ferritizantes) nas fases, bem como as frações volumétricas de ferrita e austenita. Tais autores assumem que a temperatura de recozimento na qual a liga foi submetida e o PREn (*"Pitting Resistance Equivalent number"*) das fases individuais também são fatores importantes.

Pela Tabela 1, observa-se para todos os materiais, que a fase ferrita possui valores de dureza Vickers (HV) superiores quando comparado com a fase austenita. Quanto à parcela de aumento de dureza relativa à quantidade de ferrita, alguns pesquisadores têm relatado uma diferença entre a ferrita e a austenita em torno de 30 HV.<sup>(10,11)</sup> Entretanto, Herbsleb et al.<sup>(12)</sup> encontraram valores similares de microdureza Vickers na austenita e na ferrita após tratamento térmico de solubilização.

Os efeitos magnéticos nos materiais originam-se nas minúsculas correntes elétricas associadas ou a elétrons em órbitas atômicas ou a spins de elétrons. Assim, classificam-se as duas diferentes fases presentes na estrutura duplex, como ferromagnética a ferrita e para-magnética a austenita. A fase ferrita ccc (cúbica de corpo centrado) apresenta momento magnético na ausência de campo externo

(ativo). Entretanto, na fase austenita cfc (cúbica de face centrada), os átomos individuais possuem momentos magnéticos, mas suas orientações ao acaso resultam em magnetização nula para um grupo de átomos, portanto um comportamento para-magnético. Assim, a menor fração volumétrica de fase magnética observada para a amostra 1 deve-se ao menor conteúdo de ferrita e, também que o conteúdo das fases magnéticas presentes, indicou um aumento na fração de fase magnética com o aumento no teor da fase ferrita nos diferentes materiais investigados. Porém, a comparação entre os valores de porcentagem volumétrica da ferrita, obtidos por métodos diferentes não é indicada. De acordo com a norma A800/A800M-91 (1995)<sup>(13)</sup> a quantidade de ferrita na microestrutura é fundamentalmente uma função da composição química da liga e de sua história térmica. Devido à segregação, a composição química pode diferir de ponto a ponto num fundido e, uma comparação direta desses resultados por qualquer desses procedimentos seria inviável, estando sujeito a vários graus de imprecisão.

Na Figura 1 está apresentada uma microestrutura típica desta classe de aço inoxidável revelada após ataque químico, a qual é composta por duas fases: uma área clara em forma alongada e orientações transversais que representa a austenita e uma fase azul escura que representa a matriz ferrítica. É possível observar que ambas as fases, austenita e ferrita, apresentam algumas inclusões.

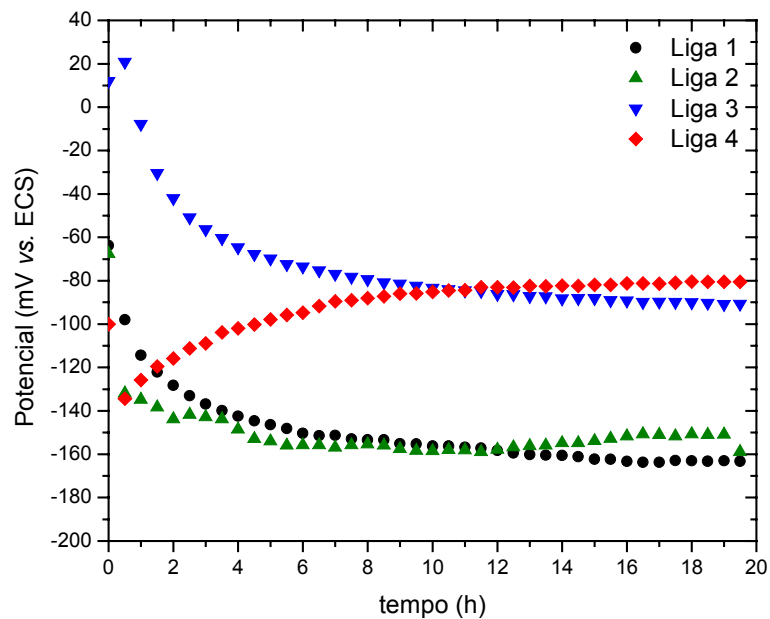


**Figura 1** - Microestrutura do aço austeno-ferrítico com conteúdo de fase ferrita ~ 40%.

### 3.2 Experimentos Eletroquímicos

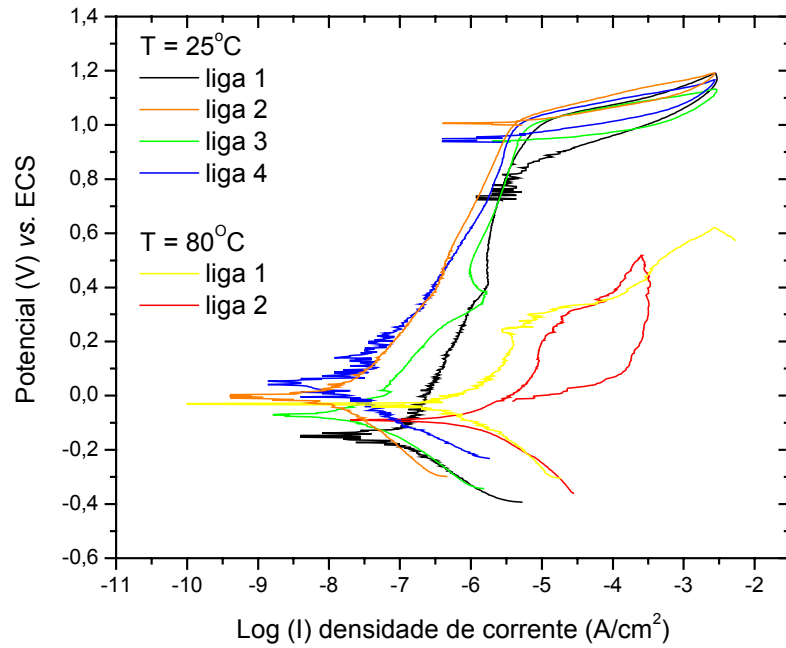
O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência num determinado período (potencial de circuito aberto). Na Figura 2 estão mostradas as curvas do potencial monitorado durante 20 horas para os eletrodos imersos em eletrólito salino. Os valores de potencial variaram nas primeiras dez horas de imersão e, após esse período, uma constante de potencial pôde ser observada para todas as amostras, indicando uma estabilidade no filme passivo. Para os materiais com maiores porcentagens de fase ferrita, maiores valores no patamar de potencial de corrosão são observados. A maioria dos metais, principalmente os que se passivam, quando imersos numa solução corrosiva,

inicialmente é acompanhada por uma variação do potencial de corrosão já que o filme passivo se torna mais protetor com o decorrer do tempo, tendendo a um patamar constante após a formação de um filme passivo que se adere na superfície do material exposto ao ambiente corrosivo.

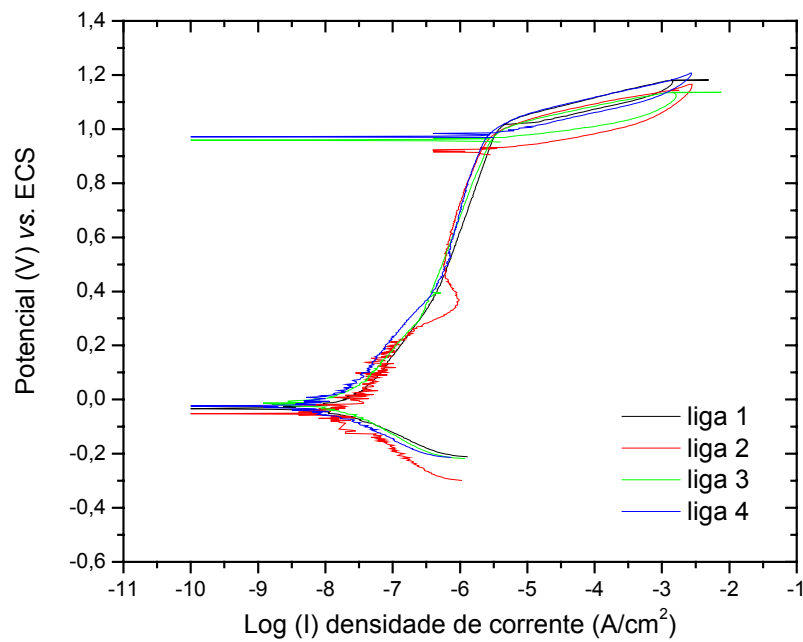


**Figura 2** - Variação do potencial de corrosão em função do tempo, dos aços inoxidáveis duplex com diferentes teores de ferrita, em solução de NaCl 3,5 %.

Ensaio eletroquímico em solução eletrolítica de NaCl 3,5%, foram realizados a temperatura ambiente e a quente (80°C) a fim de se investigar o comportamento dos aços duplex com diferentes porcentagens de ferrita frente a resistência à corrosão por pite. Na Figura 3 estão mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas, numa velocidade de varredura de potencial (v.v.) = 0,5 mV/s, para os aços inoxidáveis duplex a temperatura ambiente e as respectivas curvas de polarização obtidas à 80 °C para duas das quatro amostras estudadas. Na Tabela 2 estão apresentados os valores do potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) estimado pela intersecção das curvas de polarização anódica/catódica da Figura 3. A Figura 4 mostra as curvas de polarização para os eletrodos submetidos aos ensaios em eletrólito salino saturado com uma mistura  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  (70/30 ppm) a  $T=25^\circ\text{C}$ .



**Figura 3** - Curvas de polarização catódica e anódica obtidas para os aços inoxidáveis duplex; v.v. = 0,5 mV/s, à T= 25 °C e T= 80 °C, pH = 5,5. Solução 3,5% de NaCl.



**Figura 4** - Curvas de polarização catódica e anódica obtidas para os aços inoxidáveis duplex, saturado com H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, v.v. = 0,5 mV/s, T= 25 °C, pH =4,9. Solução 3,5% de NaCl.

**Tabela 2** - Valores de potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) obtidos para os quatro aços austeno-ferríticos estudados em solução de NaCl 3,5% saturado com  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  a  $T= 25^\circ\text{C}$  e não saturado à  $25^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ .

liga	Aços duplex (%ferrita~)	25 °C				80 °C	
		$\approx E_{\text{corr}}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$\approx E_{\text{pite}}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$\approx E_{\text{corr}}$ (mV <sub>ECS</sub> ) / $\text{H}_2\text{S}$ e $\text{CO}_2$	$\approx E_{\text{pite}}$ (mV <sub>ECS</sub> ) / $\text{H}_2\text{S}$ e $\text{CO}_2$	$\approx E_{\text{corr}}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$\approx E_{\text{pite}}$ (mV <sub>ECS</sub> )
1	37	-145	1040	-40	1020	-33	239
2	44	-5	1040	-50	1030	-90	263
3	49	-72	1130	-21	1030	-95	255
4	53	46	1150	-24	1050	-78	290

As curvas de polarização obtidas a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), para todas as amostras de aços inoxidáveis com diferentes porcentagens de fase ferrita, indicam uma alta estabilidade da camada passiva e valores similares de potencial de pite o qual é caracterizado por um grande aumento na densidade de corrente ( $E_{\text{pite}} \geq 1,1\text{V vs. ECS}$ ). De fato, testes de polarização cíclica em solução 3,5% (0,6 M) de cloreto de sódio em aços inoxidáveis duplex indicam valores de potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) entre  $1,0 V_{\text{ECS}}$  e  $1,2 V_{\text{ECS}}$ .<sup>(14)</sup> Observa-se uma ampla faixa de potencial passivo para todas as amostras, entretanto, um leve deslocamento para menores valores de densidade de corrente é observado para as ligas com maior conteúdo de fase ferrita. Nota-se nas curvas de polarização obtidas a  $80^\circ\text{C}$  (Figura 3), uma significativa diminuição do potencial de pite das amostras quando comparadas com as curvas obtidas a  $25^\circ\text{C}$ , apresentando um grande aumento no valor de densidade de corrente, mostrando um processo irreversível na formação do pite, fato este devido ao rompimento da camada passiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na superfície. Nessas condições de temperatura elevada, nesses materiais há uma tendência de quebra da camada passiva, sem crescimento estável dos pites, os quais são formados em baixos valores de potenciais ( $E_{\text{pite}} \geq 0,3\text{ V vs. ECS}$ ).

Na Figura 4, para os eletrodos submetidos ao meio da mistura  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , observa-se uma ligeira diminuição da corrente catódica e do potencial de corrosão para todos os materiais, entretanto, não foi observada uma variação do potencial de pite, mesmo havendo um aumento de acidez do meio devido à presença de sulfeto de hidrogênio e gás carbônico ( $\text{pH} \sim 4,9$ ) em relação ao meio sem essa mistura ( $\text{pH} \sim 5,5$ ).

Pelos resultados apresentados na Tabela 2, nota-se apenas uma pequena influência da porcentagem de ferrita no potencial de corrosão, não havendo, no entanto maiores alterações no comportamento à polarização potenciodinâmica.

O comportamento eletroquímico dos filmes de óxidos formados sobre a superfície dos aços inoxidáveis austeno-ferrítico com diferentes porcentagens de fase ferrita foi investigado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de NaCl 3,5%. Na Figura 5 estão representados os Diagramas Nyquist de impedância registrados no potencial polarizado na região passiva (600 mV), onde nesta Figura foi colocado um inserto para ilustrar a dependência da magnitude do arco em altas frequências em função da % de ferrita presente nos diferentes materiais investigados. Na Figura 6 estão mostrados os diagramas de Bode obtidos por EIE para todos os aços duplex estudados.



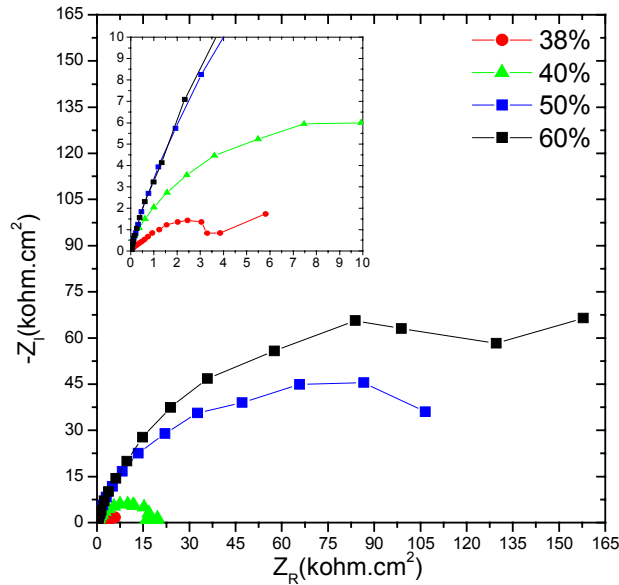


Figura 5 - Diagramas Nyquist de impedância dos aços duplex em meio de NaCl 3,5%.

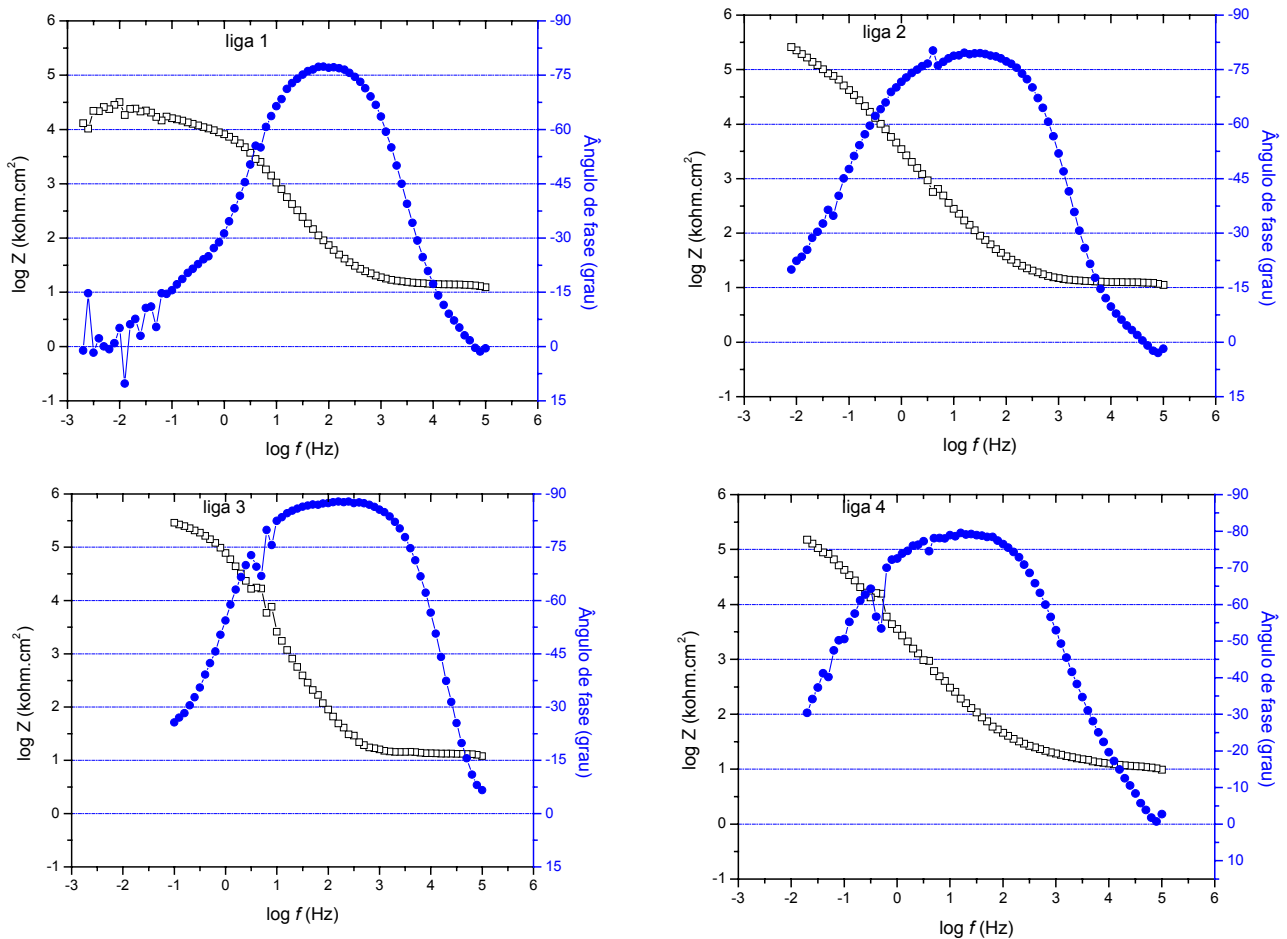
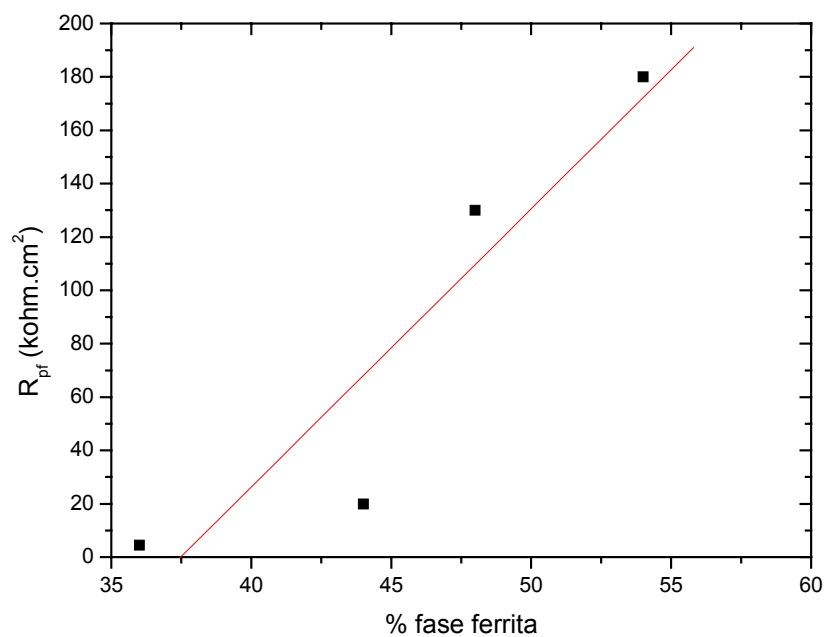


Figura 6 - Diagramas de Bode obtidos por EIE para os diferentes materiais estudados em NaCl 3,5%. T=26 °C. (□)  $\log |Z|$  vs.  $\log (f)$  e (●) ângulo de fase vs.  $\log (f)$ .

As curvas de  $\log |Z|$  vs.  $\log (f)$  do diagrama de Bode mostram claramente que há três regiões distintas. A primeira região, em altas frequências (100 kHz a 1 kHz), o diagrama de Bode mostra um valor constante de  $\log |Z|$  vs.  $\log (f)$  com valores de ângulo de fase próximo de  $0^\circ$  (Figuras 6(b)). Esta é a resposta da

resistência da solução  $R_s$ . A segunda região, em médias frequências, exibe um aumento linear no  $\log |Z|$  como um decréscimo do  $\log (f)$ , com valores de ângulo de fase próximo de  $90^\circ$ . Este é um efeito característico de uma capacitância de um filme passivo,  $C_{pf}$ , do filme aderido à superfície dos materiais. Na última região, que compreende a faixa de baixas frequências, a curva  $\log |Z|$  vs.  $\log (f)$  parece tender para uma constante com  $\log |Z|$ , com uma diminuição do ângulo de fase que rapidamente decresce para valores próximos de  $15^\circ$ . Este comportamento é típico para uma resistência de um filme passivo,  $R_{pf}$ . Analisando conjuntamente os diagramas de Nyquist e de Bode verifica-se que o processo que ocorre a frequências intermediárias e baixas é o responsável pela maior resistência à corrosão. A efetividade da camada de óxido de cromo, na proteção contra corrosão dos aços inoxidáveis, é função da espessura da camada, de sua continuidade, coerência e aderência à superfície metálica, assim como da difusibilidade do oxigênio e dos elementos metálicos através da camada. A Figura 7 mostra o valor de  $R_{pf}$  (resistência do filme passivo) em função do conteúdo da fase ferrita. Para os materiais investigados, notou-se claramente o aumento da resistência à corrosão da camada passiva com o aumento da porcentagem de ferrita, reflexo da maior quantidade de cromo presente nesses aços.



**Figura 7** - Efeito do conteúdo de fase ferrita na resistência do filme passivo calculado a partir dos diagramas de Nyquist para os diferentes materiais,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

#### 4 CONCLUSÕES

O processo de fundição dos diferentes materiais mostrou-se adequado, resultando em ligas que capacitaram o estudo na faixa de ferrita visada.

Os coeficientes de partição dos elementos químicos em cada fase demonstraram que a ferrita é enriquecida em Cr e Mo e a austenita em Ni.

Testes via ferritoscópio, indicaram que a fração volumétrica de fase magnética está intrinsecamente relacionada ao conteúdo de ferrita presente. O aumento da ferrita, leva ao aumento da fração de fase magnética.

Para os materiais contendo maiores teores de fase ferrita, valores mais positivos no patamar de potencial de corrosão foram observados.

As curvas de polarização obtidas a 25 °C, para todas as amostras, indicaram uma ampla faixa de potencial passivo e valores similares de potencial de pite superiores a 1,1V vs. ECS. Entretanto, um leve deslocamento para menores valores de densidade de corrente é observado para as ligas com maior conteúdo de fase ferrita.

Foi observado a 80°C uma significativa diminuição do potencial de pite das amostras quando comparadas com as curvas obtidas a 25°C.

Nos testes dos materiais submetidos à solução de 3,5% NaCl + H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, notou-se uma alta resistência à formação do pite, não havendo diferenças significativas quanto às curvas obtidas sem esta mistura.

Para os materiais investigados, foi observado o aumento da resistência à corrosão da camada passiva com o aumento da porcentagem de ferrita, reflexo da maior quantidade de cromo presente nesses aços.

O comportamento à polarização potenciodinâmica indicou apenas uma leve influência no potencial de corrosão quanto à variação do conteúdo de ferrita, indicando que a performance das ligas de diferentes teores de ferrita não deve ser afetada.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPESP (proc. n.º. 06/55579-0) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 Gorni, A.A.; Mei, P.R. *Aços alternativos ao HY-80 sem a necessidade de aplicação de têmpera e revenido*. Metalurgia & Materiais, v.56(4), p.287-93, 2003.
- 2 Muñoz, A.I.; Antón, J.G.; Guiñón, J.L.; Herranz, V.P. Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques. Corrosion Science, v.49, p.3200-25, 2007.
- 3 Campos, M.; Bautista, A.; Cáceres, D.; Abenojar, J.; Torralba, J.M. Study of the interfaces between austenite and ferrite grains in P/M duplex stainless steels. Journal of the European Ceramic Society, v.23, p.2813-19, 2003.
- 4 Cvijovic, Z.; Radenkovic, G. Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel. Corrosion Science, V.48, 3887–06, 2006.
- 5 Padilha, A. F. Materiais de Engenharia: *microestrutura e propriedades*, São Paulo: Hemus, p.77-86, 1997.
- 6 Bastos, I.N.; Tavares, S.S.M.; Dalarda, F.; Nogueira, R.P. Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions. Scripta Materialia, v.57, 913–16, 2007.
- 7 Yamada, T.; Okano, S.; Kuwano, H. Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel. Journal of Nuclear Materials. v.350, 47–55, 2006.
- 8 Antony, P.J.; Chongdar, S.; Kumar, P.; Ramam, R. Corrosion of 2205 duplex stainless steel in chloride medium containing sulfate-reducing bacteria. Electrochimica Acta, v.52, 3985–94, 2007.
- 9 Perren, R.A.; Suter, T.; Solenthaler, C.; Gullo, G.; Uggowitzer, P.J.; Bohni, H.; Speidal, M.O. *Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion*

- containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method: II. Influence of precipitates.* Corrosion Science, v.43, p.727-45, 2001.
- 10 Li, J.; Riquier, Y.  *$\sigma$  Phase precipitation and its effect on the mechanical properties of a super duplex stainless steel.* Materials Science and Engineering, v.174A, p.149-56, 1994.
  - 11 Ura, M.M.; Padilha, A.F.; Alonso, N. *Influência da fase alfa linha ( $\alpha'$ ) sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex.* In: 49º Congresso Anual da ABM, Anais. v. VIII, p.337-49, São Paulo, 1994.
  - 12 Herbsleb, G.; Schwaab, P. *Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids.* In: Duplex Stainless Steel Conference, ASM, v.1, p.15-40, St. Louis, 1982.
  - 13 American Society for Testing and Materials - ASTM A800/A800M/91 – *Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof.* In: 1995. Annual book of ASTM Standard, Easton, v.01.02, p.429-39.
  - 14 Magnabosco, R., Franzotti, T.C., Martin-Rabello, M.L.M., Alonso-Falleiros, N. *Uso de solução aquosa (0,3M NaCl + 0,3M NaBr) para a caracterização da corrosão por pite de dois aços inoxidáveis dúplex.* In: 59º Congresso Anual da ABM, Anais. CD-room, p.435-43, São Paulo, 2004.