



# INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DE SIGMA NO POTENCIAL DE PITE DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 EM SOLUÇÃO 0,6M NaCl ENVELHECIDO A 850°C E 900°C<sup>1</sup>

Daniella Caluscio dos Santos<sup>2</sup>  
Rodrigo Magnabosco<sup>3</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho compreende a análise dos mecanismos e da cinética formação de sigma no aço UNS S31803 envelhecido a 850°C e 900°C, avaliando sua influência no potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) em solução 0,6M NaCl. Corpos-de-prova do aço UNS S31803 solubilizados foram envelhecidos isotermicamente a 850°C e 900°C em tempos de até 360 horas. Para a caracterização microestrutural foram utilizadas técnicas de estereologia quantitativa, análise com ferritoscópio e microdureza Vickers. Os ensaios de polarização cíclica, para a determinação do  $E_{\text{pite}}$  do material, foram conduzidos em amostras com acabamento polido. O comportamento eletroquímico do aço UNS S31803 envelhecido a 850°C e 900°C em solução 0,6M NaCl possui forte dependência da microestrutura do material, pois mudanças no mecanismo e na cinética de formação de sigma influenciam no  $E_{\text{pite}}$  deste. Com o aumento do tempo de envelhecimento, devido à formação de regiões empobrecidas em Cr, registram-se diminuições nos potenciais de pite no material. Oscilações nos valores de  $E_{\text{pite}}$  foram registradas devido à redistribuição de Cr possibilitada pela facilidade de difusão deste elemento em altas temperaturas.

**Palavras-chave:** Corrosão por pite; Aço inoxidável dúplex; Fase sigma.

## INFLUENCE OF THE SIGMA PHASE FORMATION IN PITTING POTENTIAL OF UNS S31803 DUPLEX STAINLESS STEEL IN 0,6M NaCl AGED AT 850 E 900°C

## Abstract

The main purpose of this work is to analyze the mechanisms and kinetics of sigma phase formation of UNS S31803 stainless steel after isothermal aging between 850 e 900°C, evaluating the influence of sigma phase formation on pitting potential in 0.6M NaCl solution. Solution treated samples of the UNS S31803 duplex stainless steel were isothermally aged at 850°C or 900°C up to 360 h. The microstructural characterization of the samples was made through quantitative metallography, ferriscope analysis and Vickers microhardness. The cyclic polarization tests used to the determination of the pitting potential were conducted in polished samples. The electrochemical behavior of aged UNS S31803 duplex stainless steel in 0.6M NaCl solution is strongly dependent on the microstructure, since both changes in mechanisms and kinetics of sigma phase formation influenced the pitting potential of the material. Increasing aging time lead to the decrease of pitting potential, due to the formation of chromium impoverished regions. Oscillations in pitting potential values were noted due to the chromium redistribution enabled by easy diffusion of this element in high temperatures.

**Key-words:** Pitting corrosion; Duplex stainless steel; Sigma phase.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Mestre em Engenharia Mecânica, daniellacaluscio@gmail.com

<sup>3</sup> Professor Titular do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrmag@fei.edu.br



## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex (AID) são aços bifásicos que possuem as fases ferrita e austenita em frações aproximadamente iguais em sua estrutura, onde ambas são consideradas inoxidáveis por conterem no mínimo 12% de cromo. A combinação destas fases faz com que os AID apresentem uma excelente resistência mecânica, bem como resistência à corrosão.<sup>(1)</sup> Nos dias atuais a produção AID compreende cerca de 1% da produção mundial de aços inoxidáveis, sendo que esta cresceu cerca de 100% na última década. A maioria de suas aplicações atende às indústrias que necessitam da utilização de materiais que possuam alta resistência à corrosão, como indústrias química, petroquímica, *off-shore*, óleo e gás para a fabricação de tubos, umbilicais, poços e sistemas de incêndio, plantas de dessalinização, equipamentos para controle de poluição, construção de pontes e papel e celulose.<sup>(2)</sup>

Porém, a exposição de um AID a elevadas temperaturas pode causar uma série de transformações metalúrgicas, dentre elas a formação de fase sigma, numa faixa de temperaturas entre 600°C e 1.000°C dependendo da composição química do material. Entre as fases passíveis de precipitar num AID, a fase sigma é considerada por alguns autores a fase mais deletéria devido à sua fragilidade.

A formação de sigma pode ocorrer por três mecanismos distintos: nucleação e crescimento a partir da ferrita formando ferrita secundária; decomposição eutetóide da ferrita formando austenita secundária; ou crescimento a partir da austenita após o total consumo de ferrita.<sup>(3-5)</sup>

Segundo alguns autores,<sup>(4,6,7)</sup> a cinética de formação de sigma pode ser descrita pela equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), de forma que o aumento da fração desta fase sigma possui um comportamento sigmoidal em função do tempo. A equação de JMA segue apresentada na equação (1).

$$f = 1 - e^{(-k.t^n)} \quad (1)$$

Além reduzir substancialmente a tenacidade do material, a formação de sigma pode ainda reduzir sua resistência à corrosão causando empobrecimento em cromo e molibdênio elementos nas regiões vizinhas à sua formação, principalmente na ferrita e austenita secundárias.<sup>(5,8,9)</sup>

Potgieter<sup>(8)</sup> trabalhando com um aço de composição similar ao UNS S31803 afirma que o  $E_{\text{pite}}$  deste material, quando obtido numa solução 3,5% (0,6M) NaCl, é drasticamente reduzido. Este potencial diminuiria de 1.183 mV<sub>(ECS)</sub> encontrado para amostra solubilizada para 151 mV<sub>(ECS)</sub> referente às amostras contendo 6% de sigma. Este comportamento se confirma em outros trabalhos<sup>(3,10,11)</sup> onde também se observa a redução no  $E_{\text{pite}}$  com o aumento na fração de sigma do material, bem como a formação de pites preferencialmente nas regiões empobrecidas em cromo e molibdênio pela formação de sigma.

O presente trabalho procura descrever a análise dos mecanismos e da cinética formação de sigma no aço UNS S31803 envelhecido a 850°C e 900°C, avaliando sua influência no  $E_{\text{pite}}$  em solução 0,6M NaCl.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O material em estudo foi adquirido como chapa de 3 mm de espessura laminada a 1.100°C e resfriada por jato forçado de ar e água. A composição química do material é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química (% em massa) do aço UNS S31803 em estudo

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
22,48	5,74	3,20	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	Bal.

A partir do material como recebido, foi realizado tratamento térmico de solubilização a 1.175°C por 30 minutos, seguido de resfriamento em água buscando-se estrutura homogênea de ferrita e austenita. Em seguida foram produzidos dois lotes de amostras através de envelhecimento isotérmico nas temperaturas de 850 e 900°C, por tempos variando de 10 minutos a 360 horas em forno tubular sob atmosfera de N<sub>2</sub> para se evitar oxidação excessiva, seguido de resfriamento em água, para produzir microestruturas com diferentes frações de fase sigma.

O material solubilizado e os cinco lotes de material envelhecido tiveram todas as suas faces lixadas até a obtenção de superfície com o acabamento conferido por lixa de granulometria 220 *mesh*. As amostras foram embutidas em resina fenólica de cura a quente, gerando corpos-de-prova metalográficos que foram lixados até granulometria de 500 *mesh*, e em seguida foram polidos até 1 µm.

A superfície de observação dos corpos-de-prova corresponde à seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação, com área exposta variando entre 0,4 cm<sup>2</sup> e 0,6 cm<sup>2</sup>.

Para a revelação da microestrutura foi utilizado ataque com reativo de Behara modificado (20 mL de ácido clorídrico - HCl - e 80 mL de água destilada e deionizada, à qual foram adicionados 1 g de metabissulfito de potássio - K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - e 2 g de bifluoreto de amônio - NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> - no momento do ataque, conduzido por períodos de tempo de até 2 minutos). Para a identificação de fase sigma foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio (KOH), a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas em microscópio óptico Leica DMLM.

A fração volumétrica de ferrita (%α) foi obtida com ferritoscópio Fischer modelo MP30, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições foram realizadas em cada uma das séries de amostras. Já a fração de fase sigma (%σ) foi determinada por estereologia quantitativa após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio já descrito com auxílio de software *QMetals*, parte integrante do sistema de análise de imagens Leica Q500/W, conectado ao microscópio Leica DMLM anteriormente citado. Foram analisados 30 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.

De posse destes dados, e assumindo a presença apenas de ferrita, austenita ou sigma nas diferentes estruturas estudadas, foi estimada a fração volumétrica de austenita (%γ) através da relação descrita pela equação (2).

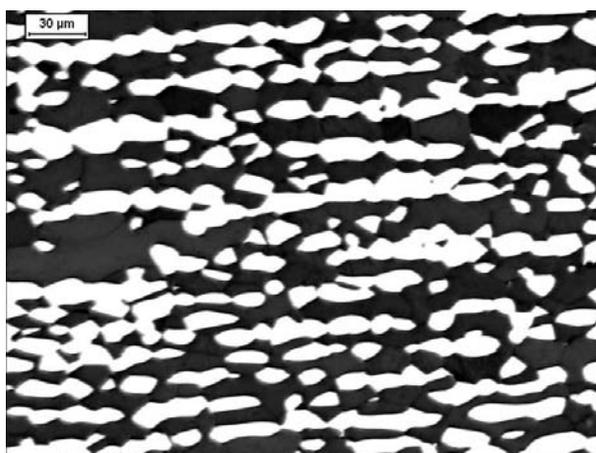
$$\% \gamma = 100 - \% \alpha - \% \sigma \quad (2)$$

Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos em solução 0,6M (3,5% em massa) de cloreto de sódio (NaCl), preparada com reagente padrão analítico e água destilada e deionizada, utilizada na condição naturalmente aerada a 22±2°C. Após

no máximo cinco ensaios a solução foi descartada visando evitar contaminações. O ensaio teve seu início cinco minutos após a imersão partindo-se do potencial de circuito aberto. Foi realizada a varredura contínua com velocidade de 1 mV/s, revertendo-se o sentido de varredura quando atingida a densidade de corrente de  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>.

### 3 RESULTADOS

Na Figura 1 tem-se micrografia da amostra solubilizada onde a fase escura corresponde à ferrita, e a fase mais clara a austenita. A amostra após solubilização contém  $57,3 \pm 2,3\%$  de ferrita e  $42,7 \pm 2,3\%$  de austenita.

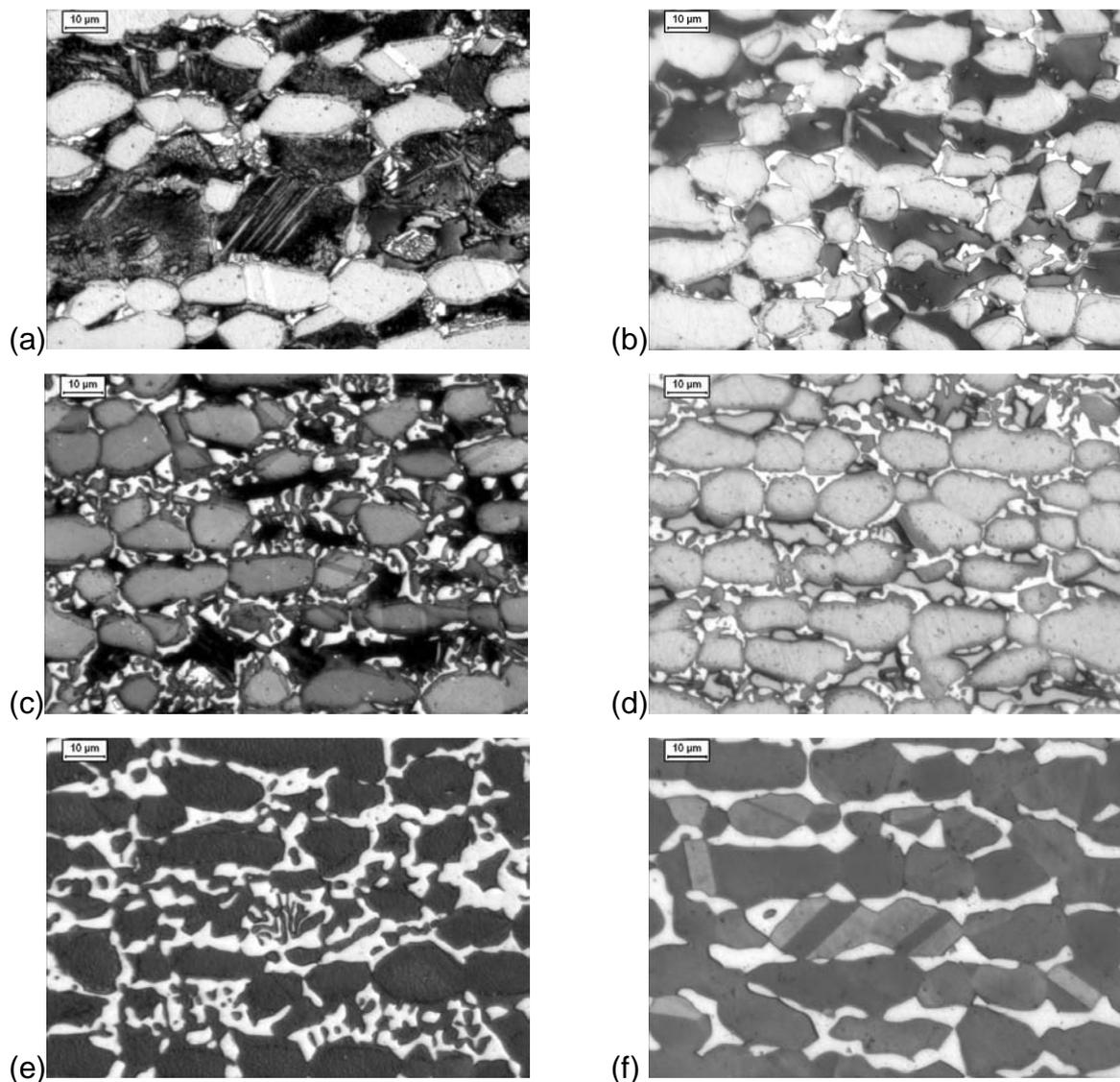


**Figura 1.** Micrografia da amostra solubilizada. Ataque: Behara Modificado.

Já na Figura 2 tem-se a evolução da microestrutura do material com o tempo de envelhecimento para as temperaturas de 850°C e 900°C. Observa-se na Figura 2(a,b), micrografias das amostras envelhecidas por 30 minutos, a presença de fase sigma (branca) formando-se a partir dos contornos de fase ferrita/austenita crescendo em direção à ferrita. Além disso, observa-se a provável formação de austenita secundária decorando os antigos contornos de austenita, que surge em cinza escuro. O comportamento supracitado também pode ser observado nas Figuras 2(c,d), referentes ao envelhecimento por 6 horas onde se observa a formação de sigma com morfologia lamelar, que pode estar relacionada à decomposição eutetóide da ferrita, ou a precipitação descontínua de sigma a partir da ferrita. Nestas micrografias percebe-se ainda uma diminuição da fração volumétrica de ferrita com o aumento do tempo de envelhecimento, sendo que nas Figuras 2 (e,f), correspondentes às amostras envelhecidas 360 horas, observou-se a ausência da mesma. Percebe-se ainda nestas figuras a morfologia de sigma mais compacta a 900°C, provavelmente relacionada à maior taxa de difusão para a esta temperatura se comparada a 850°C.

A caracterização quantitativa da microestrutura segue apresentada nas Figuras 3 e 4. Na Figura 3 (a) observa-se o aumento da fração volumétrica de sigma, e a diminuição da fração de ferrita (Figura 3(b)) com o aumento do tempo de envelhecimento, destacando-se a queda bastante acentuada já para as amostras de menores tempos de envelhecimento. Já na Figura 4(a) percebe-se o aumento na microdureza do material em função do tempo de envelhecimento que se relaciona ao aumento na fração volumétrica de sigma citada anteriormente. Observa-se ainda que as frações volumétricas de austenita calculadas para ambas as temperaturas em estudo são maiores se comparadas à amostra solubilizada.

Gráficos do  $E_{\text{pite}}$  das amostras em função do tempo de envelhecimento para as temperaturas de 850°C e 900°C seguem apresentados respectivamente nas Figuras 5 (a) e (b). Nota-se de maneira geral que ocorre uma diminuição no  $E_{\text{pite}}$  com o aumento do tempo de envelhecimento provavelmente relacionado ao aumento na fração de sigma do material. Porém registram-se oscilações nos valores de  $E_{\text{pite}}$ , indicado por setas na mesma figura.



**Figura 2.** Micrografias das amostras após envelhecimento isotérmico. Ataque: Behara modificado. Amostras envelhecidas: (a) 850°C, 30 min; (b) 900°C, 30 min; (c) 850°C, 6 h; (d) 900°C, 6h (ferrita escura, austenita acinzentada e sigma branca); em (e) 850°C, 360 h e (f) 900°C, 360h, austenita aparece cinza e sigma branca.

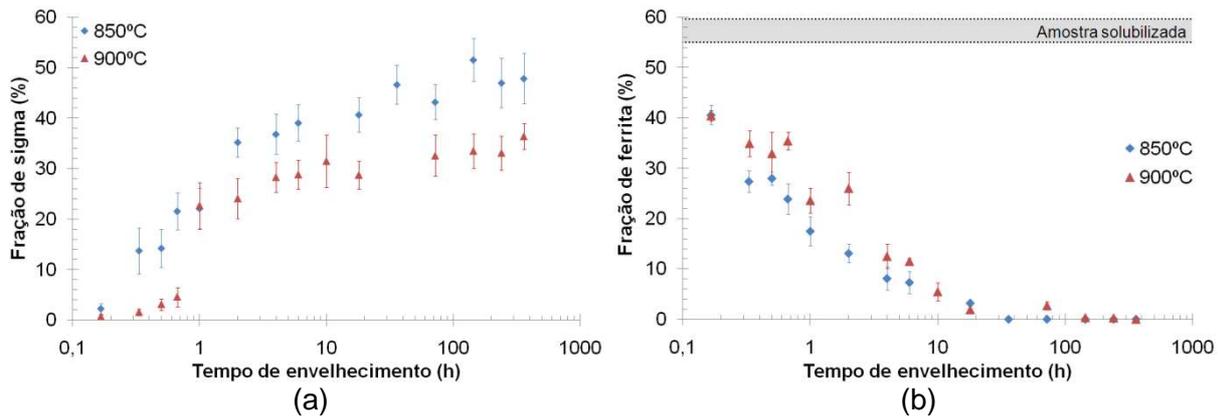


Figura 3. Fração de sigma (a) e ferrita (b) em função do tempo de envelhecimento.

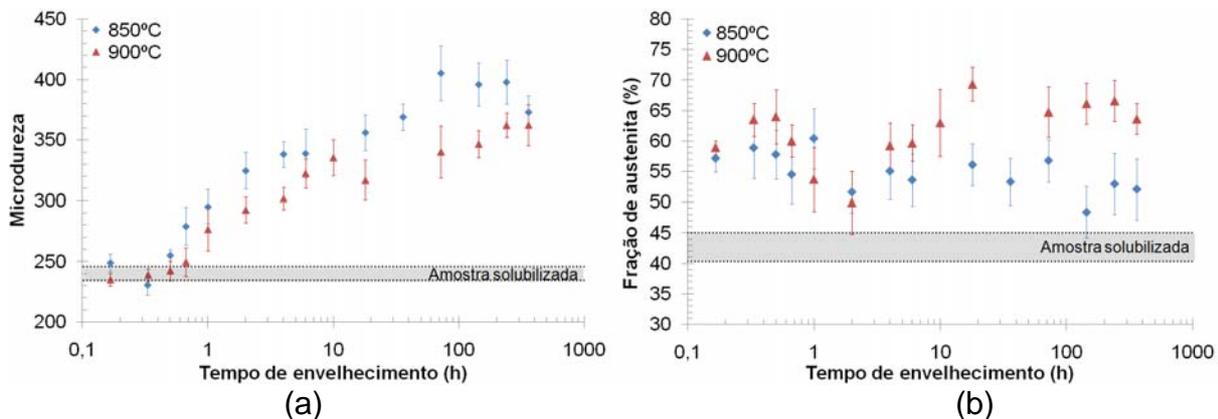


Figura 4. Microdureza (a) e fração volumétrica de austenita (b) em função do tempo de envelhecimento.

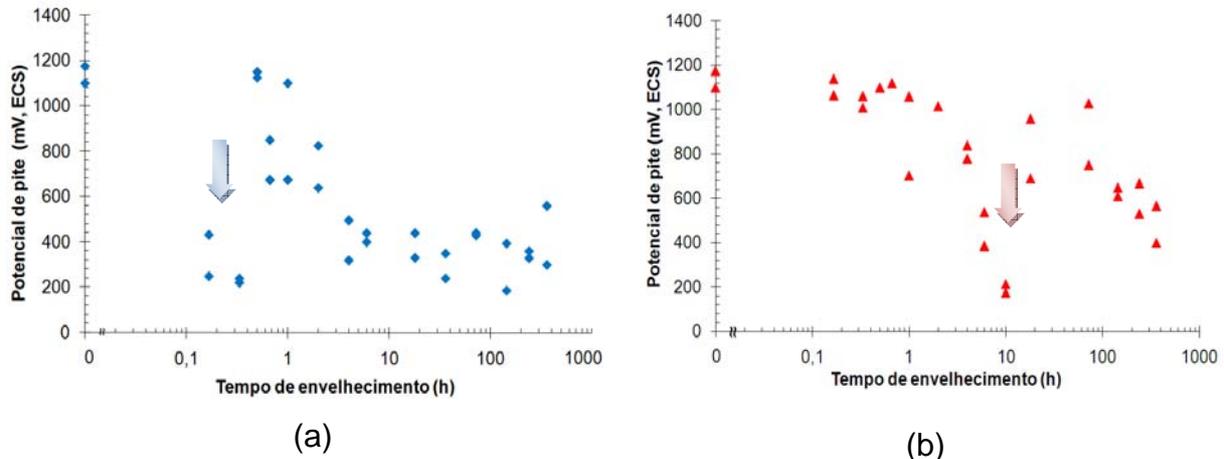


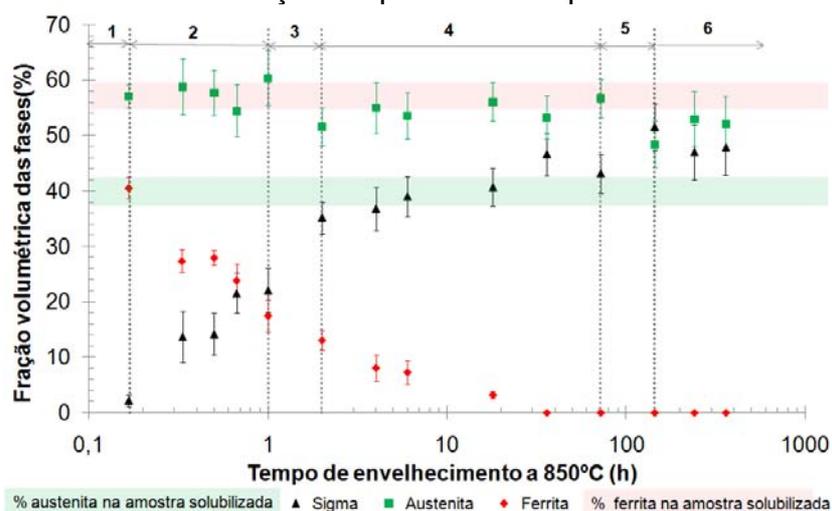
Figura 5. Potencial de pite em função do tempo de envelhecimento a (a) 850°C (b) 900°C.

#### 4 DISCUSSÃO

Analisando-se o trecho 1 da Figura 6 (até 10 minutos de envelhecimento), observa-se um aumento de austenita, paralelamente a uma diminuição na fração de ferrita em relação à amostra solubilizada. Entretanto, a porcentagem volumétrica de sigma formada foi de apenas  $2,67 \pm 1,09\%$ . Desta forma, provavelmente o aumento de austenita e diminuição de ferrita neste trecho podem se relacionar não só a formação de sigma, mas ao reequilíbrio entre ferrita e austenita após a solubilização do material. Isto ocorreria pois na temperatura de solubilização a fração de austenita

é menor em relação à fração de equilíbrio de austenita na temperatura de envelhecimento. Esta austenita de reequilíbrio, por ser oriunda da ferrita, provavelmente não contém nitrogênio, elemento essencial no aumento do  $E_{\text{pite}}$ .

Já no trecho 2, que compreende os tempos de envelhecimento entre 10 minutos e 1 hora a 850°C, registrou-se uma diminuição na fração volumétrica de ferrita, um aumento na fração volumétrica de sigma, e a manutenção na fração volumétrica de austenita. Portanto, neste trecho ocorreria a formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, já que não houve o aumento na fração de austenita que ocorreria quando da decomposição eutetóide da ferrita, formando austenita secundária. Assim, neste trecho a ferrita remanescente estaria empobrecida em cromo, utilizado na formação da fase sigma. Desta forma, esta ferrita remanescente apresentaria resistência a formação de pites menor que o restante da amostra.



**Figura 6.** Fração volumétrica das fases austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

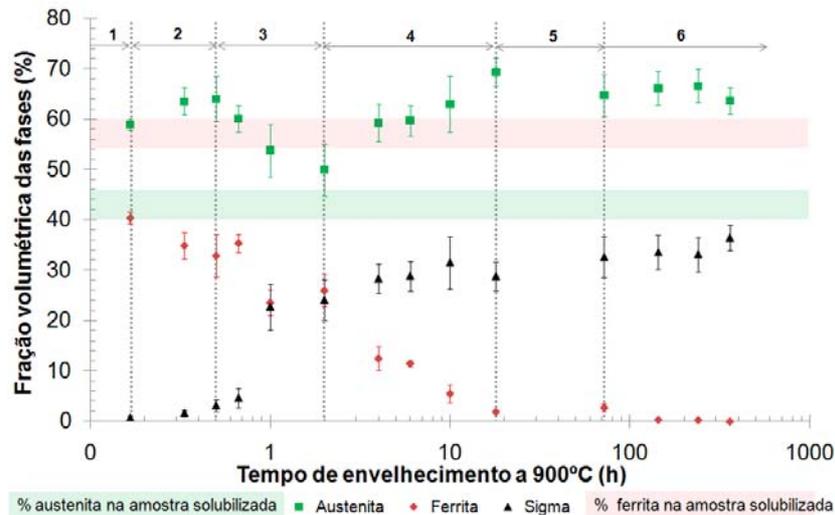
Raciocínio semelhante foi utilizado para a análise do trecho 3 da Figura 6, correspondente ao intervalo entre 1 e 2 horas de envelhecimento. Neste ocorre um aumento na fração de sigma, e diminuições nas frações de ferrita e austenita. Sendo assim, neste trecho, ao contrário do anterior, a formação de sigma pode estar relacionada não só ao consumo ferrita, mas também ao consumo de austenita. Desta forma, poderia ocorrer além da formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, mas também a formação de sigma a partir da austenita, formando também austenita secundária, ambas empobrecidas em cromo. A formação de sigma pela decomposição eutetóide da ferrita pode mais uma vez ser descartada, pois não ocorre aumento de austenita em decorrência da formação de austenita secundária.

Analisando-se o trecho 4 que corresponde ao intervalo de 2 horas a 72 horas de envelhecimento a 850°C, percebe-se: o consumo total de ferrita; um aumento na fração de sigma; e praticamente a manutenção na fração volumétrica de austenita, considerando-se os desvios das medidas. Sendo assim, neste trecho provavelmente ocorreria novamente a formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, até seu total consumo, sem a ocorrência de decomposição eutetóide da ferrita pois, se tivesse ocorrido, deveria levar a um aumento na fração volumétrica de austenita.

No trecho 5, relacionado ao intervalo entre 72 horas a 144 horas de envelhecimento isotérmico a 850°C, percebe-se que mesmo na ausência de ferrita, há um aumento na fração volumétrica de sigma, e uma diminuição na fração

volumétrica de austenita. Estes dados indicam o crescimento de sigma a partir da austenita quando na ausência de ferrita, e conseqüentemente de formação de austenita empobrecida em cromo. Analisando-se por último o trecho 6 correspondente ao intervalo de 144 horas a 360 horas de envelhecimento a 850°C, percebe-se que as frações volumétricas de sigma e austenita permanecem praticamente constantes, indicando a estabilização na fração volumétrica destas fases.

Da mesma forma, foi realizada uma comparação das frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 900°C. Esta comparação segue apresentada na Figura 7.



**Figura 7.** Fração volumétrica das fases austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 900°C.

Analisando-se o trecho 1 da Figura 7, percebe-se que assim como para a temperatura de 850°C, em até 10 minutos de envelhecimento ocorreu a diminuição de ferrita e o aumento de austenita que novamente estariam relacionados a um reequilíbrio destas duas fases após a solubilização do material. Novamente esta austenita de reequilíbrio formada é empobrecida em nitrogênio, e portanto pouco resistente à corrosão por pite se comparada à austenita original, podendo provocar diminuição no  $E_{\text{pite}}$  do material.

Já no trecho 2, correspondente ao intervalo entre 10 minutos e 30 minutos de envelhecimento, ocorre o consumo de ferrita e um aumento nas frações de sigma e austenita. Neste trecho provavelmente a formação de sigma se dá a partir da decomposição eutetóide da ferrita formando sigma e austenita secundária empobrecida em cromo. Entretanto, mais uma vez não se pode descartar a possibilidade da formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita.

Utilizando-se raciocínio semelhante para o terceiro trecho, no intervalo entre 30 minutos e 2 horas de envelhecimento a 900°C, ocorre um aumento significativo de sigma, enquanto que há uma diminuição de austenita e de ferrita. Isto indica que neste trecho ocorre tanto a formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, quanto a partir da austenita, formando conseqüentemente ferrita e austenita secundárias, novamente empobrecidas em cromo e portanto pouco resistentes à corrosão por pite.

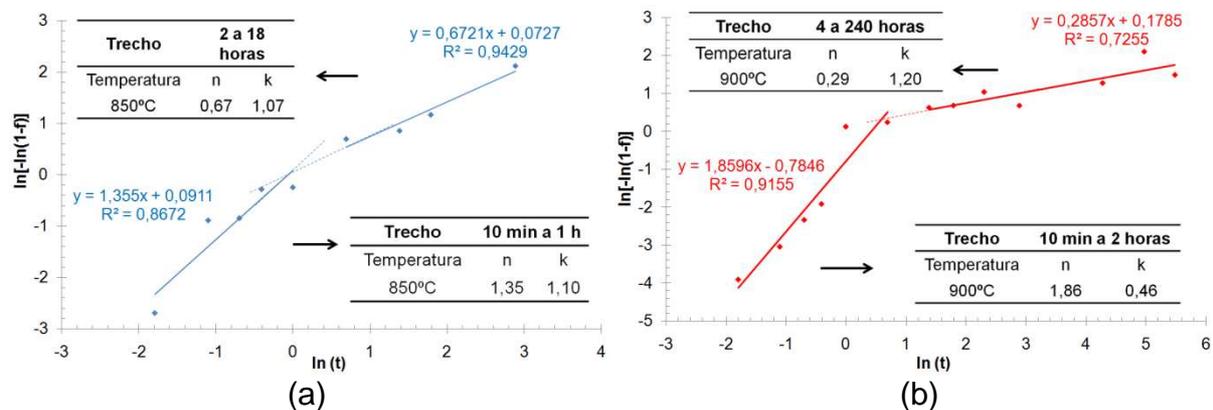
No trecho 4 correspondente aos tempos de envelhecimento entre 2 horas e 18 horas, registra-se uma diminuição na fração volumétrica de ferrita e um aumento nas frações de sigma e austenita. Portanto neste trecho ocorreria novamente a



formação de sigma a partir da ferrita, podendo estar relacionada tanto à decomposição eutetóide da ferrita, formando austenita secundária que aumentaria a fração volumétrica total de austenita, quanto à nucleação e crescimento a partir da ferrita, formando ferrita secundária; as duas fases secundárias, contudo, levariam a um aumento de regiões empobrecidas em cromo, que reduziriam a resistência a corrosão por pite.

Já no trecho 5, entre 18 horas e 72 horas de envelhecimento, observa-se que a fração ferrita é aproximadamente constante, porém ocorre aumento fração de sigma e uma diminuição na fração de austenita. Desta forma, assim como no trecho 5 da Figura 6, ocorreria a formação de sigma a partir da austenita, formando austenita secundária. Por fim, no trecho 6 da Figura 7, referente ao intervalo entre 72 horas e 360 horas de envelhecimento, ocorreria a estabilização nas frações volumétricas das fases.

A partir dos dados de fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento, e da equação de J-M-A linearizada, são determinados a constante k e o expoente de J-M-A (n) para as duas temperaturas estudadas. Os gráficos de Avrami para 850°C e 900°C são apresentados na Figura 8.



**Figura 8.** Gráficos de J-M-A para a temperatura de (a) 850°C (b) 900°C. Para a elaboração dos gráficos de J-M-A, no tempo de envelhecimento a partir do qual se registra ausência de ferrita foi determinada a máxima fração de sigma transformada ( $f = 1$ ).

A não linearidade dos gráficos apresentados sugere que haja uma mudança no principal mecanismo de formação de sigma com o aumento do tempo de envelhecimento de nucleação, para crescimento das partículas de sigma formadas.

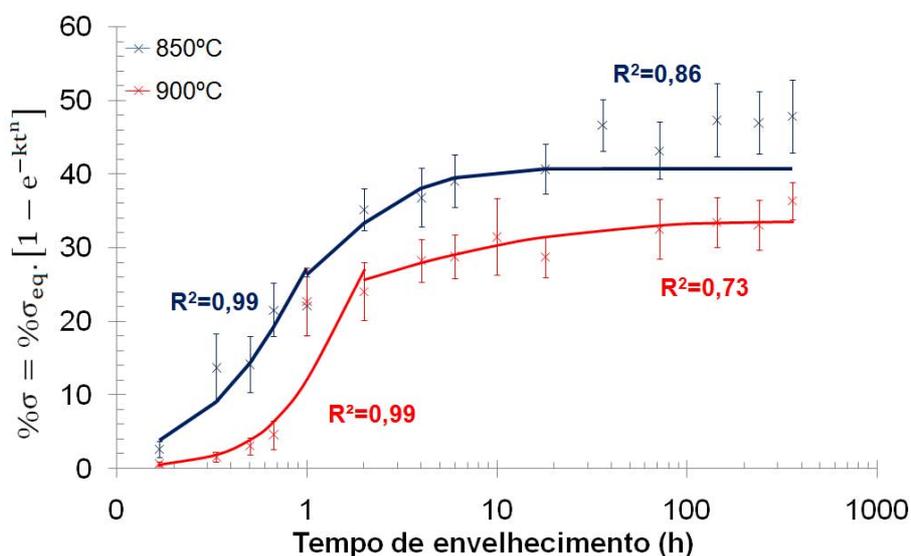
Comparando-se os valores de n encontrados aos valores expostos por Christian<sup>(12)</sup> observa-se que para os primeiros trechos nas temperaturas de 850 (n=1,35~1,0) e 900°C(n=1,86~2,0) ocorre a nucleação de sigma, sendo que para a primeira a formação de sigma se dá pela formação direta a partir da ferrita, e para a segunda ocorre a formação de sigma pela decomposição eutetóide da ferrita, formando respectivamente ferrita e austenita secundárias, empobrecidas em cromo. Tais expoentes confirmam as hipóteses de formação da fase sigma (precipitação a partir da ferrita a 850°C, e decomposição eutetóide de ferrita a 900°C) decorrentes das análises das figuras 6 e 7 anteriormente mostradas.

Já para os segundos trechos, novamente comparando-se os dados obtidos para 850(n=0,67~1,0) e 900°C(n=0,29~0,5) aos valores propostos por Christian,<sup>(12)</sup> nota-se que nestes trechos ocorre o crescimento das partículas de sigma formadas, como pode-se perceber também na Figura 2 (c) e (d). A partir dos tempos de envelhecimento onde se inicia a segunda inclinação, 2 horas e 4 horas para as temperaturas de 850°C e 900°C respectivamente, nota-se que a fração de ferrita é



muito baixa se comparada à quantidade disponível no início do envelhecimento (trecho 4 das Figuras 6 e 7). Desta forma, o crescimento de sigma se daria tanto a partir de um processo difusivo dos elementos formadores desta fase a partir da austenita, dentre eles o cromo, podendo levar a uma diminuição na resistência à corrosão nesta fase, bem como uma diminuição no  $E_{\text{pite}}$  do material.

De posse dos valores de  $n$  e  $k$  para cada trecho das duas temperaturas estudadas, pode-se relacionar a curva experimental à calculada no gráfico da Figura 9. Nestes percebe-se que a utilização das equações dos primeiros trechos para a estimativa da fração volumétrica de sigma é satisfatória devido aos bons coeficientes de correlação para ambas as temperaturas. Entretanto, para o segundo trecho a correlação entre os pontos experimentais e as curvas obtidas não se mostraram eficientes se comparados aos valores dos coeficientes obtidos para o primeiro trecho. Isto indica que para estes trechos a cinética de Avrami pode não ser válida. Desta forma, a partir de 2 e 4 horas para as temperaturas de 850°C e 900°C respectivamente, há a possibilidade da ocorrência de mais de uma transformação além do crescimento de sigma. Possivelmente ocorra simultaneamente ao processo de crescimento, a redistribuição do cromo para as regiões empobrecidas neste elemento (ferrita secundária para 850°C e austenita secundária para 900°C), controlando o crescimento de sigma. Portanto, para estes trechos o estudo da formação de sigma pelo equacionamento através da equação de J-M-A pode não ser eficiente. Como a simples presença de sigma já no início do envelhecimento mostra-se bastante deletéria à tenacidade do material e à resistência à corrosão, como será discutido a seguir, a descrição da cinética de formação de sigma para o primeiro trecho de maneira satisfatória, como nos resultados apresentados neste artigo, é de grande importância.



**Figura 9.** Fração volumétrica de sigma experimental e calculada em função do tempo de envelhecimento. A porcentagem de sigma de equilíbrio ( $\sigma_{\text{eq}}$ ) foi determinada no tempo de envelhecimento a partir do qual se registra a ausência de ferrita.

A partir das curvas de polarização da amostra solubilizada e das amostras envelhecidas a 850°C e 900°C, percebeu-se que o comportamento eletroquímico do material possui forte dependência da microestrutura. Este comportamento pode ser percebido se analisando as Figuras 5 a 7.

Observou-se que para as amostras envelhecidas a 850°C (Figura 5a) em tempos de até 20 minutos ocorre uma diminuição de aproximadamente 1.000 mV<sub>ECS</sub>



no valor do  $E_{\text{pite}}$  em relação à amostra solubilizada, provavelmente relacionado à formação de ferrita secundária empobrecida em cromo, devido à formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita original.

Com o aumento do tempo de envelhecimento (até 1 hora) nota-se um aumento no  $E_{\text{pite}}$  do material para valores próximos aos encontrados nas amostras solubilizadas. Provavelmente, após o empobrecimento inicial, causado pela formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, gerando também ferrita secundária, ocorreria a redistribuição de cromo nestas áreas, fazendo com que haja o aumento no  $E_{\text{pite}}$  no material.

A partir de 2 horas de envelhecimento a 850°C ocorre nova queda dos valores de  $E_{\text{pite}}$  e sua estabilização após 18 horas. Esta queda provavelmente relaciona-se à mudança no mecanismo de formação de sigma, onde o crescimento desta fase seria o mecanismo de formação predominante. Além disso, a queda no  $E_{\text{pite}}$  pode estar relacionada tanto à formação de austenita secundária formada a partir da austenita original, quando pela formação de ferrita secundária, oriunda da nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita original (trechos 3 e 4 da Figura 6), ambas empobrecidas em cromo. Devido a este empobrecimento a redistribuição de cromo nestas regiões poderia se tornar dificultada, fazendo com que o  $E_{\text{pite}}$  se mantenha aproximadamente constante até 360 horas de envelhecimento.

Para a temperatura de 900°C (Figura 5b) a diminuição no  $E_{\text{pite}}$  se dá somente a partir de 2 horas de envelhecimento, onde ocorre mais acentuadamente a formação de austenita secundária, empobrecida em cromo e oriunda da decomposição eutetóide da ferrita como mostrado no trecho 4 da Figura 7. Porém observa-se que este comportamento é distinto do registrado a 850°C, onde a queda dos valores de  $E_{\text{pite}}$  se dá já para as amostras envelhecidas de 10 minutos e 20 minutos de envelhecimento. Esta diferença no comportamento das curvas de  $E_{\text{pite}}$  em função do tempo de envelhecimento pode ter sido em decorrência dos diferentes mecanismos de formação de sigma (nucleação e crescimento a 850°C e decomposição eutetóide a 900°C). Além disso, nota-se que a austenita formada logo no início do envelhecimento devido ao reequilíbrio das frações das fases da temperatura do tratamento, que seria empobrecida em nitrogênio por ser oriunda da ferrita, não provocou a queda de  $E_{\text{pite}}$  para esta temperatura. Isto pode ter ocorrido devido a um reequilíbrio de nitrogênio entre as austenita original e a de reequilíbrio, possibilitada pela maior facilidade de difusão a 900°C; ou a quantidade de cromo disponível no início do envelhecimento seja suficiente para garantir ao material a resistência a corrosão necessária para que não ocorra diminuição no  $E_{\text{pite}}$ .

O  $E_{\text{pite}}$  das amostras diminui para aproximadamente 200 mV<sub>ECS</sub> para as amostras envelhecidas por 10 horas. Novamente a queda nos valores de  $E_{\text{pite}}$  pode estar associada à mudança no mecanismo de formação de sigma, pois a partir de 4 horas de envelhecimento ocorreria o crescimento da fase sigma formada, e portanto o aumento das regiões de austenita empobrecidas em cromo quando da formação de sigma.

De 10 horas a 72 horas de envelhecimento, onde se observou a possível formação de sigma a partir da austenita, ocorre novamente o aumento nos valores de  $E_{\text{pite}}$ , provavelmente relacionado à redistribuição de cromo e molibdênio. Neste intervalo de tempo observa-se praticamente a ausência de ferrita, e portanto a redistribuição de cromo ocorreria entre a austenita original e a secundária.

Após 72 horas registra-se a diminuição no  $E_{\text{pite}}$  do material, porém a fração de sigma permanece aproximadamente constante. Devido à formação intensa de fase sigma nas etapas anteriores, o fluxo difusivo de cromo para as regiões de interface



sigma/matriz pode não ser suficiente para restituir a resistência à corrosão por pite destas regiões, fazendo com que a matriz fique severamente empobrecida e consequentemente o  $E_{\text{pite}}$  diminua continuamente.

## 5 CONCLUSÕES

- ✓ A caracterização microestrutural do aço UNS S31803 mostra que o principal mecanismo de formação de sigma se dá pela nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita para o envelhecimento a 850°C, e pela decomposição eutetóide da ferrita para o envelhecimento a 900°C.
- ✓ O estudo da cinética formação de sigma de acordo com o modelo de J-M-A confirma as mudanças nos mecanismos de formação de sigma, além de ratificar a ocorrência preferencial de crescimento das partículas de sigma formadas a partir de 2 h a 850°C e 4h a 900°C.
- ✓ O comportamento eletroquímico do o aço UNS S31803 envelhecido a 850°C e 900°C em solução 0,6M NaCl possui forte dependência da microestrutura, a medida que se registra a queda no  $E_{\text{pite}}$  com o aumento de regiões empobrecidas quando da formação de sigma. Oscilações nos valores de  $E_{\text{pite}}$  foram registradas devido à redistribuição de Cr possibilitada pela facilidade de difusão deste elemento em altas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

- 1 SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park: Ohio, p. 693-756. , 1982
- 2 CHARLES, J. Duplex stainless steels, a review after DSS'07 held in Grado. Revue de Metallurgie - Cahiers Informations Techniques, v.105, n.3, p.155-171, mar.2008.
- 3 MAGNABOSCO, R., ALONSO-FALLEIROS, N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. Corrosion (NACE), v.61, n.2., p.130-136, fev. 2005.
- 4 MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. Materials Research, v.12, n.3, p.321-327, 2009.
- 5 NILSSON, J.O. Super Duplex Stainless Steel. Materials Science and Technology, v.8, p. 685-700. ago.1992.
- 6 ELMER, J.W., PALMER, T.A., SPECHT, E.D.. Direct observations of sigma phase formation in duplex stainless steels using in-situ synchrotron X-Ray diffraction. Metallurgical and Materials Transactions A, v.38A, n.3, p.464-475, 2007.
- 7 CALLIARI, I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. Journal of Materials Science, n. 41. p. 7643-7649., 2006.
- 8 HALL, E. O. ALGIE, S. H. The sigma phase. Metallurgical reviews, v. 11, p. 61-88, 1966.
- 9 BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. INOX'90 (seminário), p. 135- 52, 1990.
- 10 POTGIETER, J. H. Influence of phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. British corrosion journal, v. 27, n.3, p. 219-23, 1992.
- 11 KOBAYASHI, D.Y., WOLYNEC, S. Evaluation on the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steel. Materials Research, v.2, n.4, p. 239-247, 1999.
- 12 CHRISTIAN, J.W. The theory of Transformations in Metals and Alloys. Part I, 2ed., Pergamon, Oxford, United Kingdom, 2002, p.529-552.