

# TRANSFORMAÇÕES DE FASE A 475°C E A 650°C DO AÇO UNS S31803 E SUA INFLUÊNCIA NO POTENCIAL DE PITE EM SOLUÇÃO 0,6M NaCl<sup>1</sup>

Evelin Barbosa de Melo<sup>2</sup>  
Rodrigo Magnabosco<sup>3</sup>

## Resumo

O presente trabalho estuda as transformações de fases ocorridas durante o envelhecimento a 475°C e a 650°C do aço inoxidável dúplex UNS S31803, e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M NaCl. O material foi solubilizado a 1.175°C por 30 minutos, e resfriado em água. O envelhecimento a 475°C e a 650°C foi conduzido por tempos de até 360 horas. As amostras foram analisadas com a aplicação da técnica de microscopia óptica, realizando-se a quantificação das fases com ferritoscópio, estereologia quantitativa em microscopia óptica e medições de microdureza Vickers. Os ensaios de polarização cíclica foram realizados em solução 0,6M NaCl, com velocidade de varredura de 1mV/s. O envelhecimento a 475°C provoca contínuo aumento da microdureza do material, provavelmente devido à presença de alfa linha, e, a partir de 12 h de envelhecimento, é observada redução dos potenciais de pite. Nas amostras envelhecidas a 650°C é observada a presença crescente de fases sigma e chi, com o aumento do tempo de envelhecimento, e o potencial de pite apresenta redução já nas amostras envelhecidas durante 4h. A redução nos potenciais de pite nas temperaturas estudadas é associada à presença de ferrita e/ou austenita empobrecidas em Cr e Mo, resultantes das prováveis formações de alfa linha a 475°C, e fases sigma e chi a 650°C.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável dúplex; Fase alfa linha; Fase sigma; Potencial de pite.

## UNS S31803 STAINLESS STEEL PHASE TRANSFORMATIONS DURING 475°C AND 650°C AGING AND ITS INFLUENCE ON THE PITTING POTENTIAL IN A 0.6M NaCl SOLUTION

### Abstract

This work evaluates the phase transformations during aging at 475°C or 650°C of UNS S31803 duplex stainless steel and its influence on the pitting potential in a 0.6M NaCl solution. The material was solution treated at 1175°C and water quenched, and then aged at 475°C or 650°C for times up to 360h. Samples were analyzed by optical microscopy through quantitative metallography, and ferrite quantification was conducted with a ferritscope. Vickers microhardness measurements were also performed. Cyclic polarization tests were then conducted in a 0.6M NaCl solution, at a scan rate of 1 mV/s. It is found that aging at 475°C leads to a continuous increasing of material microhardness, probably related to the presence of alpha prime phase, and reduction in the pitting potentials were observed for samples aged for more than 12 h. Samples aged at 650°C show the presence of sigma and chi phases, which increased with aging time, and pitting potential is reduced for aging times greater than 4h. The pitting potential reduction in the aged samples is probably associated with the presence of ferrite and/or austenite impoverished in Cr and Mo, as a result of alpha prime formation at 475°C or sigma and chi formation at 650°C.

**Key words:** Duplex stainless steel; Alpha prime phase; Sigma phase; Pitting potential.

<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> Engenheira Química, [evy.barbosa@gmail.com](mailto:evy.barbosa@gmail.com)

<sup>3</sup> Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, [rodrmag@fei.edu.br](mailto:rodrmag@fei.edu.br).

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex são aqueles que possuem estrutura constituída por duas fases, ferrita e austenita, presentes em frações volumétricas aproximadamente iguais.<sup>(1)</sup> São amplamente empregados em indústrias de óleo e gás, petroquímicas e de papel e celulose. Além disso, são frequentemente utilizados em soluções aquosas contendo cloretos, onde têm substituído, com certa vantagem, os aços inoxidáveis austeníticos, que são mais susceptíveis à corrosão sob tensão e por pite.<sup>(2)</sup>

Uma atrativa combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas numa faixa de temperaturas entre -50°C e 250°C é oferecida pelos aços inoxidáveis dúplex. No entanto, pode ser formada uma grande variedade de fases secundárias indesejáveis numa faixa de temperaturas que vai de 300°C a 1000°C, devido a envelhecimento isotérmico ou em decorrência de tratamento térmico realizado de forma inadequada.<sup>(1)</sup>

Pode-se considerar que as fases secundárias indesejáveis mais importantes, que podem precipitar em uma faixa de temperaturas que varia de 300°C a 1.000°C, são as fases alfa linha ( $\alpha'$ ) e sigma ( $\sigma$ ). A fase  $\alpha'$  é rica em cromo e, dependendo da composição da ferrita, sua formação pode ser tanto via nucleação e crescimento de precipitados como pelo desenvolvimento de decomposição espinodal.<sup>(3)</sup> Além disso, a formação da fase  $\alpha'$  é esperada em temperaturas inferiores a 500°C.<sup>(1)</sup> sendo particularmente estudada a 475°C. Já a fase  $\sigma$  é rica em cromo e molibdênio se comparada à matriz da liga<sup>(4)</sup> e sua formação é esperada em uma faixa de temperaturas de 650°C a 900°C.<sup>(5)</sup>

O indicativo de formação de fase sigma em temperaturas inferiores a 700°C pode ser comprovado por intermédio dos resultados obtidos por Borba e Magnabosco,<sup>(6)</sup> onde nos envelhecimentos realizados em amostras de aço UNS S31803, em temperaturas de 600°C e 650°C, houve a formação de fase sigma, fortemente evidenciada após 96h de envelhecimento.

Com relação à resistência à corrosão, num trabalho desenvolvido por Ura, Padilha e Alonso,<sup>(7)</sup> observou-se que, após a realização de envelhecimento a 475°C por 100h, em diversos aços inoxidáveis (UR35N, UR45N, UR50, AV2205 e 3RE60), todos os aços em estudo apresentaram uma redução na resistência à corrosão por pite, atribuída à formação de fase  $\alpha'$ . O mesmo comportamento foi observado por Magnabosco e Bruno<sup>(8)</sup> num trabalho desenvolvido com o aço UNS S31803, onde a partir de 12 h de envelhecimento a 475°C ocorreu uma redução drástica do valor do potencial de pite, também atribuído à provável presença de fase  $\alpha'$ .

Já a presença de fase sigma promove a redução do potencial de pite, provavelmente devido ao ataque direto à matriz da liga imediatamente nas adjacências da fase sigma formada, já que nessa região espera-se que haja empobrecimento de cromo<sup>(4)</sup>. Esse comportamento também foi observado por outros autores,<sup>(9-12)</sup> além de haver indícios de que a corrosão de aços, onde a fase  $\sigma$  está presente (como o UNS S31803 envelhecido a 850°C), ocorra como um processo de corrosão seletiva de fases ou regiões empobrecidas de cromo e molibdênio.<sup>(9-12)</sup>

Assim, o presente trabalho tem por objetivo estudar as transformações de fase ocorridas durante o envelhecimento a 475°C e a 650°C do aço inoxidável dúplex UNS S31803, e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M NaCl.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço UNS S31803 em estudo foi adquirido sob a forma de chapa de 3,0mm de espessura, laminada a 1100°C e resfriada por jato de ar e água forçado. A composição química do material é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química (%-m) do aço em estudo

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Co	P	S	Nb	Fe
% em massa	22,48	5,74	3,20	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	0,07	0,019	0,001	0,006	Balanço

O material como recebido passou inicialmente por tratamento térmico de solubilização a 1.175°C por 30 minutos, seguido de resfriamento em água. Em seguida, foram preparadas duas séries de amostras através de tratamento térmico de envelhecimento isotérmico, nas temperaturas de 475°C e 650°C, por tempos variando de 20 minutos a 360 h, seguido de resfriamento em água. Os tratamentos foram realizados em forno tubular (com variação máxima de temperatura de 2°C), sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N<sub>2</sub>) de modo a evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos.

As amostras foram embutidas em resina fenólica de cura a quente, gerando corpos-de-prova metalográficos para a realização da caracterização microestrutural e dos ensaios eletroquímicos. A superfície de observação corresponde à direção longitudinal com relação ao sentido de laminação, com uma área exposta variando entre 0,4 cm<sup>2</sup> e 0,6 cm<sup>2</sup>.

De forma a verificar a presença de fases ricas em cromo nas amostras envelhecidas a 475°C, foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de ácido oxálico, a 6 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Além disso, com o intuito de identificar a possível presença de fase sigma nas amostras envelhecidas a 650°C, utilizou-se ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Todas as amostras preparadas metalograficamente, e após os ensaios eletroquímicos descritos a seguir, foram observadas em microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI.

Como não há a possibilidade de identificação direta da formação de fase  $\alpha'$  por microscopia óptica, foi empregado como método de avaliação indireta das transformações de fase nas amostras envelhecidas a 475°C a microdureza Vickers, sendo realizadas 20 medições por amostra utilizando-se carga de 0,5kgf, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. O mesmo procedimento de medição de dureza foi utilizado para acompanhar o progresso do envelhecimento a 650°C.

Já a avaliação da porcentagem de ferrita presente nas amostras foi realizada com auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com auxílio de padrões, com limite de detecção 0,1% de ferrita. Em cada amostra foram realizadas 20 medições. A fração volumétrica de fase sigma (% $\sigma$ ) foi determinada por estereologia quantitativa nas amostras polidas e após o ataque eletrolítico seletivo em solução 10% de hidróxido de potássio descrito anteriormente. A análise de imagens foi realizada utilizando-se o *software* QMetals, parte integrante do sistema acoplado ao microscópio LEICA DMLM. Foram analisados 30 campos por amostra, colhidos sequencialmente por toda a espessura da chapa. De posse desses dados, e desconsiderando a presença de outras fases que não ferrita, sigma



ou austenita, pode-se estimar a fração volumétrica de austenita (% $\gamma$ ), empregando-se a relação descrita pela equação 1:

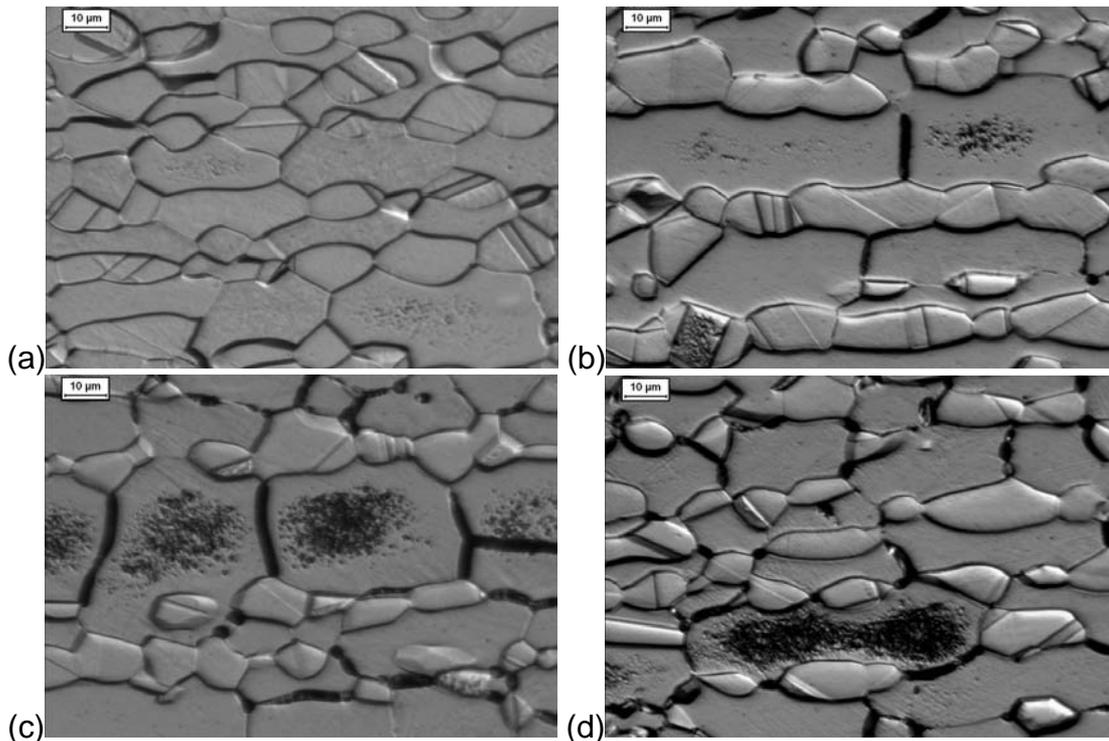
$$\% \gamma = 100 - \% \alpha - \% \sigma. \quad (\text{eq. 1})$$

Os ensaios eletroquímicos de polarização cíclica foram realizados em solução 0,6M (3,5% em massa) de cloreto de sódio (NaCl), na condição naturalmente aerada, trocando-se a solução a cada cinco ensaios de modo a prevenir contaminações. A polarização cíclica das amostras foi conduzida com auxílio do potenciostato AUTOLAB20 do Centro de Laboratórios Químicos da FEI (CLQ-FEI), sendo utilizado como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e, como contra-eletrodo, uma barra de platina com área exposta de pelo menos três vezes a área do eletrodo de trabalho. Como eletrodo de trabalho foram utilizadas as amostras polidas com pasta de diamante até a granulometria de 1 $\mu$ m. Em seguida, as amostras permaneceram em imersão na solução 0,6M NaCl, naturalmente aerada, durante 5 minutos, para então ser iniciado o ensaio de polarização cíclica, que foi conduzido a partir do potencial de circuito aberto e com velocidade de varredura de 1mV/s. O sentido de varredura foi revertido quando a densidade de corrente anódica atingiu 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>. O ensaio foi encerrado quando se atingiu o potencial de circuito aberto inicialmente medido. Após a polarização, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada e secos com álcool etílico e jato de ar quente, de modo a serem posteriormente observados por microscopia óptica. Os ensaios foram repetidos duas vezes para cada amostra, com a temperatura mantida em 22( $\pm$ 2) $^{\circ}$ C.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

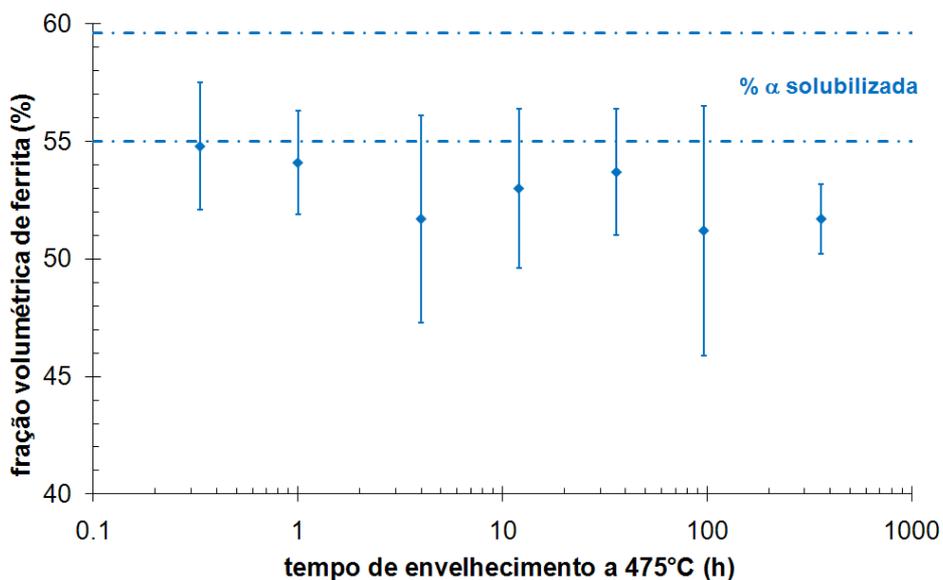
A microestrutura obtida após o tratamento térmico a 475 $^{\circ}$ C e ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% a 6 Vcc de diferença de potencial durante um minuto é apresentada na Figura 1. As amostras envelhecidas durante 36 h (Figura 1b), 96 h (Figura 1c) e 360 h (Figura 1d) a 475 $^{\circ}$ C apresentaram regiões mais escuras, quando comparadas à amostra solubilizada (Figura 1a), onde ocorreu uma remoção de material durante o ataque. Essas regiões, compostas principalmente por contornos de grão ferrita-ferrita e por regiões dispersas internamente no grão de ferrita, devem ser regiões mais ricas em cromo, já que o ataque eletrolítico de ácido oxálico ataca preferencialmente.

Desta forma, considerando-se o fato de que o ataque eletrolítico de ácido oxálico ataca preferencialmente regiões ricas em cromo, e que nas amostras envelhecidas (mostradas na Figura 1) o ataque ocorreu com maior intensidade nos contornos de grão, pode-se sugerir que essas regiões preferencialmente atacadas constituem regiões onde ocorreu a formação de fase  $\alpha'$ . Além disso, pode-se sugerir ainda que a possível formação de fase  $\alpha'$  em contornos de grão é um indício da ocorrência de um mecanismo de nucleação e crescimento de precipitados, mais especificamente nucleação heterogênea. Pode-se ainda reforçar o fato da característica da fase formada através de decomposição espinodal envolver exclusivamente a formação de partículas finamente dispersas no interior do grão.



**Figura 1:** Microscopia óptica após ataque eletrolítico de ácido oxálico da amostra solubilizada (a) e das amostras envelhecidas a 475°C por 36h (b), 96h (c) e 360h (d). Nas amostras envelhecidas as regiões mais escuras indicam as regiões ricas em cromo.

O comportamento da porcentagem volumétrica de ferrita com relação ao tempo de envelhecimento a 475°C pode ser verificado na Figura 2. Neste caso observa-se que parece haver uma tendência de queda dos valores de porcentagem volumétrica de ferrita, embora a queda seja mais evidente para a amostra envelhecida por 360h com relação à amostra solubilizada. Entretanto, os resultados da porcentagem volumétrica de ferrita não são conclusivos com relação à formação de fase  $\alpha'$ , que deveria levar à redução da porcentagem de ferrita, já que os valores de desvio-padrão encontrados são elevados.

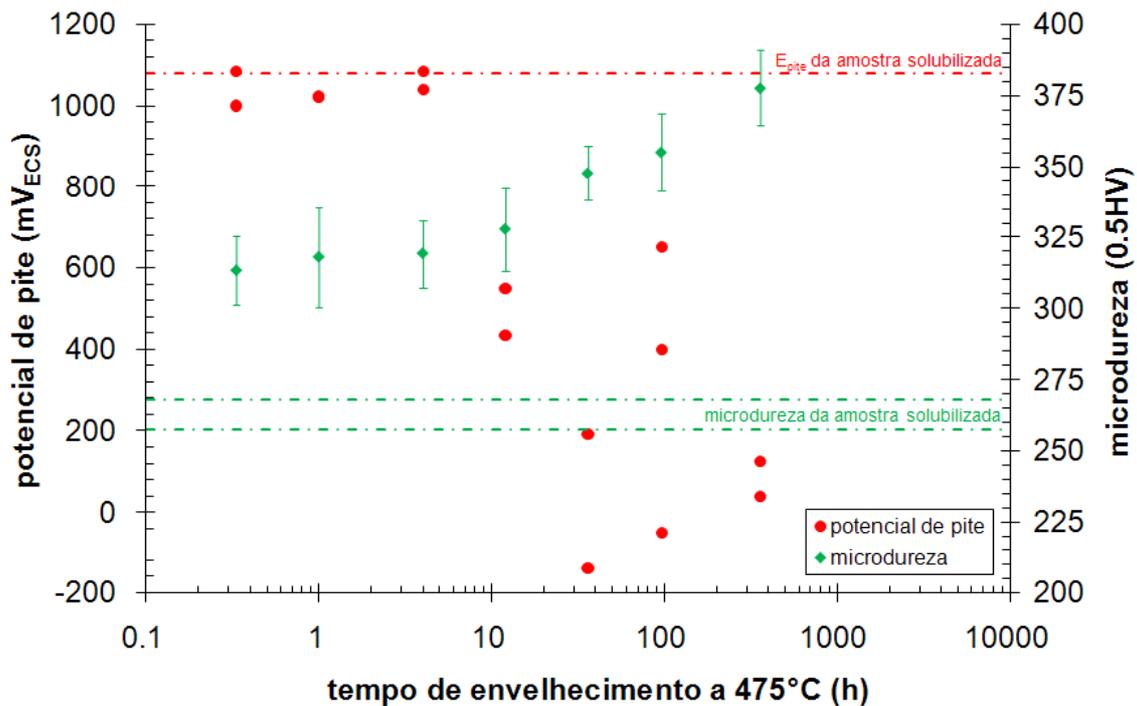


**Figura 2:** Fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas a 475°C em função do tempo de envelhecimento.

Outro indício da formação de fase  $\alpha'$  nas amostras envelhecidas a 475°C, mas desta vez de forma intragranular na ferrita, é o aumento da microdureza com o tempo de envelhecimento que pode ser observado na Figura 3. Verifica-se, porém, que a microdureza das amostras envelhecidas a 475°C aumenta continuamente até 360h de envelhecimento. Desta forma, não se pode afirmar que a formação da fase  $\alpha'$  foi finalizada após 360h de envelhecimento já que para tal se faz necessária a análise da microdureza do material em estudo em tempos superiores a 360h de envelhecimento a 475°C.

Com relação à variação do potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) em função do tempo de envelhecimento a 475°C, mostrado na Figura 3, observa-se que até cerca de 4h de envelhecimento o potencial de pite se mantém praticamente constante. Assim, esta pequena influência da presença de fase  $\alpha'$  no potencial de pite do material envelhecido a 475°C por até 4h deve estar fortemente relacionada ao mecanismo de formação desta fase. Pode-se, assim, indicar que provavelmente a fase  $\alpha'$  formada até este momento não deve ter promovido grande empobrecimento em suas adjacências. Desta forma, durante a formação dos pites, deve haver um rápido consumo da região empobrecida, fazendo com que eles atinjam uma região onde não ocorreu o empobrecimento; com isso, deve haver a repassivação desta região e, conseqüentemente, não há redução drástica no potencial de pite.

Inicialmente, podem ser propostas duas hipóteses de modo a explicar o fenômeno observado: formação da fase  $\alpha'$  pelo mecanismo de decomposição espinodal ou formação da fase  $\alpha'$  pelo mecanismo de nucleação e crescimento, já que ambos os mecanismos poderiam ser responsáveis pela formação de fase  $\alpha'$  finamente dispersa no material. Entretanto, o mecanismo de nucleação e crescimento apresenta um perfil de composições tal que, desde os primeiros instantes, formam-se regiões muito empobrecidas, diferentemente do processo de decomposição espinodal onde há um desenvolvimento gradual de regiões ricas em cromo; assim, o mecanismo mais provável de formação da fase  $\alpha'$  parece ser o de nucleação e crescimento, com predominância de nucleação homogênea nos primeiros instantes de envelhecimento estudados. Desta forma, pode-se supor que a queda do valor de potencial de pite nas amostras envelhecidas por 12 h a 475°C (Figura 3) pode estar relacionado com o crescimento dos precipitados inicialmente nucleados, aumentando o volume da matriz ferrítica empobrecida em cromo. Para tempos superiores, a nucleação heterogênea em contornos de grão leva ao empobrecimento em Cr destas regiões, o que deve contribuir para a grande redução observada do  $E_{\text{pite}}$ .



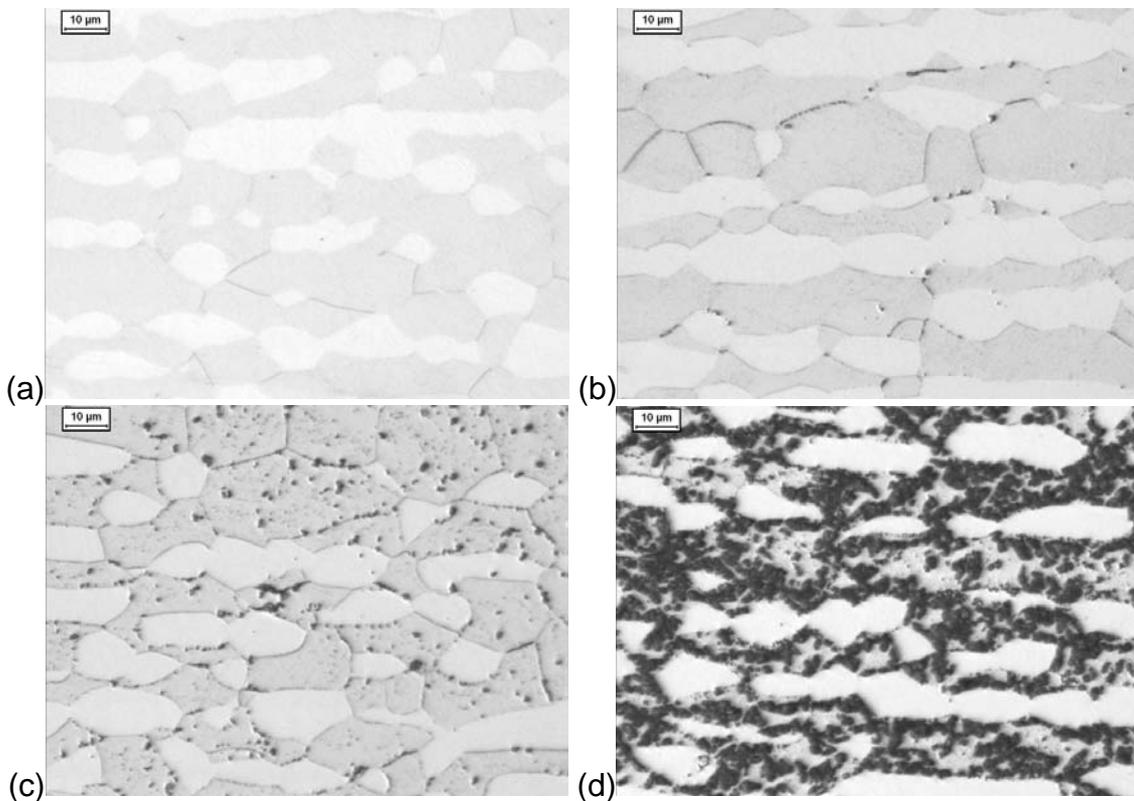
**Figura 3:** Microdureza e potencial de pite das amostras envelhecidas a 475°C, em função do tempo de envelhecimento.

A microestrutura obtida após o tratamento térmico a 650°C e ataque eletrolítico de KOH a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto está representada na Figura 4. Observa-se que, já nas amostras envelhecidas por 20 minutos a 650°C, representada pela Figura 4(a), há traços de formação de fase sigma, principalmente nos contornos de grão ferrita-ferrita. Entretanto, somente a partir de 4 h de envelhecimento a 650°C (Figura 4b) é que se observa a formação de fase sigma mais homogênea distribuída pela amostra. Assim, a partir de 4 h de envelhecimento a 650°C (Figura 4b) a formação de fase sigma fica fortemente evidenciada nos contornos de grão ferrita/ferrita, havendo também o início da formação de fase sigma no interior dos grãos de ferrita, que pode ser melhor observado nas amostras envelhecidas durante 12h (Figura 4c). Na Figura 4(d), que representa as amostras envelhecidas a 650°C por 360 h, observa-se nitidamente que o crescimento da fase sigma ocorre na direção do interior do grão de ferrita. Assim, provavelmente o mecanismo de formação de fase sigma é o de nucleação e crescimento, já que se percebem indícios de nucleação heterogênea (nos contornos de grão ferrita/ferrita) e de nucleação homogênea, com posterior crescimento de precipitados no interior do grão de ferrita.

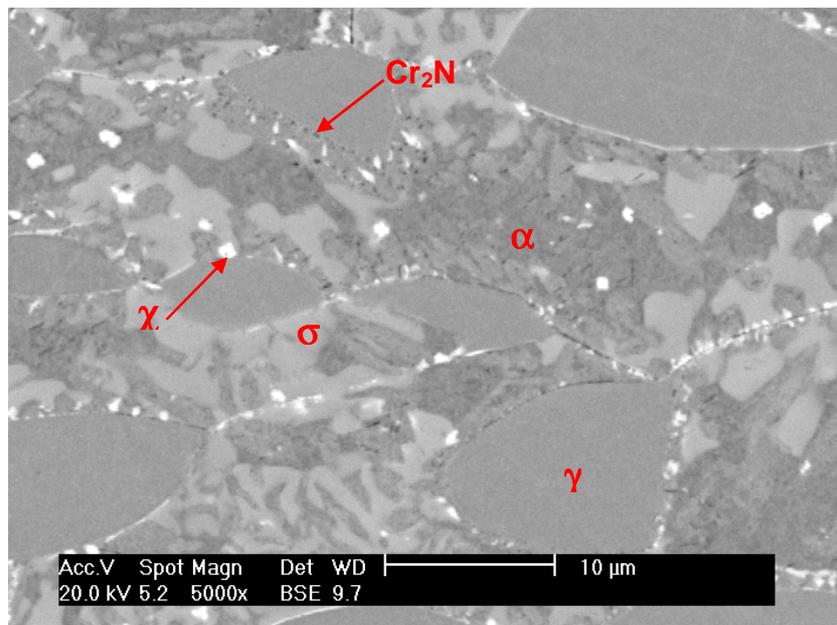
Na amostra envelhecida a 650°C por 360 h foi realizada análise complementar de microscopia eletrônica de varredura (MEV), no microscópio Philips XL-30 do PMT da Escola Politécnica da USP (EPUSP), como mostra a Figura 5. Assim, na amostra envelhecida por 360 h a 650°C (Figura 5), além das fases ferrita e austenita, observa-se a presença das fases sigma (de coloração cinza claro, devido à presença de cromo e molibdênio) e chi (de coloração branca, já que é mais rica em cromo e molibdênio do que a fase sigma), além de nitretos de cromo (de coloração mais escura devido à presença de nitrogênio).

Pelo ataque com KOH não é possível distinguir entre as fases chi e sigma, como pode ser observado. Assim, pode-se efetuar uma comparação entre a Figura 4(d) e a Figura 5, e a partir deste momento a presença de fases secundárias como chi e

sigma nas amostras envelhecidas a 650°C será tratada neste trabalho como fase intermetálica. Já a influência da presença de nitretos de cromo não é avaliada devido ao volume reduzido deste componente frente às demais fases presentes.



**Figura 4:** Microscopia óptica das amostras após ataque eletrolítico de KOH, seletivo à fase  $\sigma$  (fase escura nas micrografias), de amostras envelhecidas a 650°C durante: (a) 20 minutos, (b) 4h, (c) 12h, (d) 360h.



**Figura 5:** Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 650°C por 360h. Verifica-se a presença das fases ferrita (cinza escuro), austenita (cinza intermediário), sigma (cinza claro) e chi (branca), além da presença de nitretos de cromo (pontos escuros nos contornos de grão).



Na Figura 6, pode-se verificar a variação das frações volumétrica de ferrita, austenita e fase intermetálica em função do tempo de envelhecimento a 650°C. Observa-se, na Figura 6, que até 1h de envelhecimento a 650°C há um aumento na fração de austenita, com relação à amostra solubilizada, juntamente com um decréscimo na fração de ferrita. Para as amostras envelhecidas entre 1 h e 12 h a 650°C, nota-se que a formação de fase intermetálica está relacionada a uma redução na fração de ferrita, enquanto a fração de austenita praticamente não sofre alteração. Já com relação às amostras envelhecidas entre 12 h e 96 h a 650°C, observa-se que o aumento da fração de fase intermetálica está relacionada a uma redução das frações de ferrita e de austenita. Para as amostras envelhecidas entre 96h e 360h a 650°C, verifica-se que, enquanto a fração de austenita permanece praticamente constante, há um aumento na fração de fase intermetálica e uma redução na fração de ferrita.

O aumento da fração volumétrica de austenita até 1 h de envelhecimento a 650°C (Figura 6) pode indicar a formação de austenita de reequilíbrio, que é formada a partir da ferrita, mas provavelmente não em decorrência da formação de fase intermetálica.

Entre 1 h e 12 h de envelhecimento a 650°C, como a formação de fase intermetálica está relacionada somente ao consumo de ferrita e pela aplicação da técnica de microscopia óptica verifica-se a formação de fase intermetálica principalmente nos contornos de grão ferrita/ferrita e no interior dos grãos de ferrita. Assim, pode-se sugerir que o mecanismo de formação da fase intermetálica neste trecho é o de nucleação e crescimento a partir da ferrita, que pode ocorrer tanto de forma homogênea (no interior dos grãos de ferrita), quanto heterogênea (nos contornos de grão).

Entre 12 h e 96 h de envelhecimento a 650°C, como a formação de fase intermetálica está relacionada principalmente ao consumo da fase ferrita, o provável mecanismo de formação, mais uma vez, é o de nucleação e crescimento a partir da fase ferrita, que pode ocorrer de forma homogênea (no interior dos grãos de ferrita) ou heterogênea (nos contornos de grão ferrita/ferrita e nas interfaces ferrita/austenita). Além disso, a redução da fração de fase austenita entre 12 h e 96 h de envelhecimento a 650°C pode indicar que há a possibilidade de crescimento de fase intermetálica, formada na interface ferrita/austenita, pelo consumo de fase austenita.

Já nas amostras envelhecidas entre 96h e 360h a 650°C, ocorre o mesmo que nas amostras envelhecidas entre 1 h e 12 h a 650°C, ou seja, como a formação de fase intermetálica está relacionada somente ao consumo de ferrita, o provável mecanismo de formação é o de nucleação e crescimento a partir da ferrita (que pode ocorrer homogênea ou heterogeneamente).

Na Figura 7, que relaciona a microdureza e o potencial de pite das amostras envelhecidas a 650°C, observa-se que até 12 h de envelhecimento a microdureza das amostras envelhecidas a 650°C é inferior ou igual à da amostra solubilizada, que pode ser justificada pela formação de austenita a partir da ferrita (austenita de reequilíbrio), sendo que o aumento da microdureza a partir de 96h de envelhecimento é provavelmente decorrente da formação de fase intermetálica.

Ainda na Figura 7, verifica-se que o potencial de pite das amostras envelhecidas a 650°C até 1h oscila bastante, o que pode estar relacionado à formação da austenita de reequilíbrio, que deve ser pobre em nitrogênio por ser formada a partir da ferrita. Já a queda bastante pronunciada do potencial de pite a partir de 4h de envelhecimento deve estar principalmente associada à formação de fases



empobrecidas em cromo e molibdênio, decorrentes da formação de fase intermetálica. Entretanto, como a fração de austenita, mesmo que superior à da amostra solubilizada, permanece praticamente constante até 12h de envelhecimento, provavelmente essa redução do potencial de pite deve estar associada à formação de ferrita pobre em cromo e molibdênio decorrente da nucleação e crescimento de fases intermetálicas.

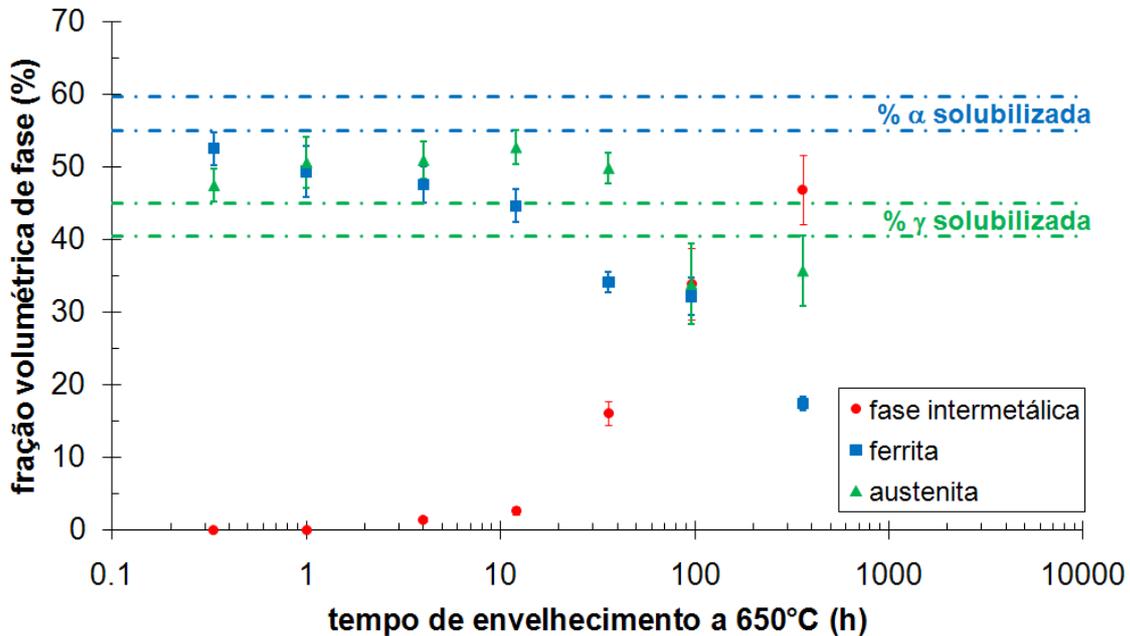


Figura 6: Fração volumétrica de ferrita, austenita e sigma das amostras envelhecidas a 650°C em função do tempo de envelhecimento.

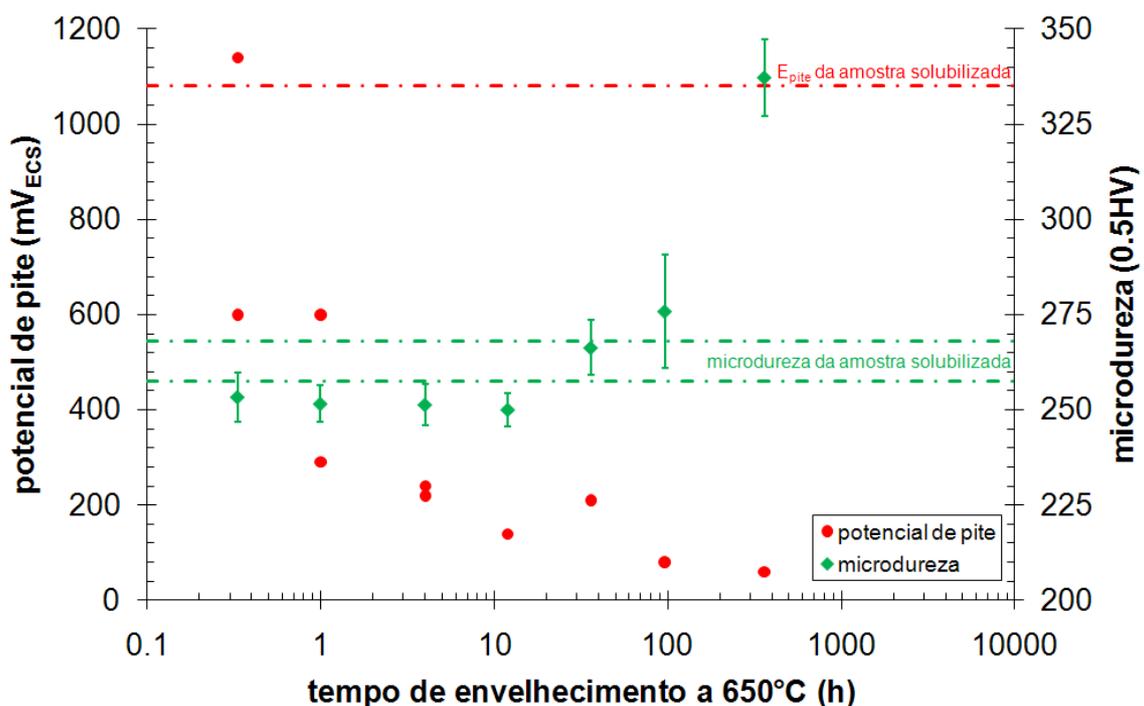


Figura 7: Microdureza e potencial de Pite das amostras envelhecidas a 650°C em função do tempo de envelhecimento.



## 5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- A formação de fase  $\alpha'$  no aço UNS S31803 envelhecido a 475°C provavelmente ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento, já que foram observados indícios de nucleação hereterogênea.
- Até cerca de 4h de envelhecimento a 475°C o potencial de pite permanece praticamente constante, provavelmente devido à formação de pequenas áreas empobrecidas nas adjacências da fase  $\alpha'$  formada, que devem ser rapidamente consumidas e repassivadas, impedindo a propagação dos pites nucleados.
- A partir de 12h de envelhecimento é observada uma queda brusca dos valores de potencial de pite para amostras envelhecidas a 475°C, que pode estar relacionada com o crescimento dos precipitados inicialmente nucleados, aumentando o volume da matriz ferrítica empobrecida em cromo. Para tempos superiores, a nucleação heterogênea em contornos de grão leva ao empobrecimento em Cr destas regiões, o que deve contribuir para a grande redução observada do  $E_{\text{pite}}$ , e a dispersão destes resultados.
- A análise por microscopia eletrônica de varredura da amostra envelhecida a 650°C por 360h evidencia que, além das fases ferrita e austenita, também há a presença de nitretos de cromo e de fases intermetálicas, como sigma e chi. Assim, para as amostras envelhecidas a 650°C, a formação de fases ricas em cromo e molibdênio, como as fases sigma e chi, é tratada de forma simplificada como a formação de fase intermetálica.
- O provável mecanismo de formação de fase intermetálica é o de nucleação e crescimento a partir da ferrita, que pode ocorrer homogênea ou heterogeneamente. Além disso, também é observada a possibilidade de crescimento de fase intermetálica, formada na interface ferrita/austenita, através do consumo de fase austenita.
- Até 1h de envelhecimento a 650°C há uma grande oscilação dos potenciais de pite, que pode estar relacionada com a formação de austenita de reequilíbrio, que tende a ser pobre em nitrogênio.
- A partir de 4h de envelhecimento a 650°C há uma queda pronunciada dos valores de potencial de pite, que deve estar principalmente relacionada à formação de fases ricas em Cr e Mo decorrentes da formação de fases intermetálicas, por nucleação e crescimento a partir da ferrita.

## Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, em especial ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin e a Vinicius Freire Elias, por terem gentilmente nos proporcionado a realização de análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

## REFERÊNCIAS

- 1 NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. Materials Science and Technology, [S.l.], v.8, p. 685-700, 1992.
- 2 TOTTEN, G. E. Steel heat treatment: metallurgy and technologies. 2. ed., NY: Taylor & Francis Group, 2006, p. 695-735.

- 3 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 1982 p. 693-756.
- 4 SEDRIKS, A.J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. Corrosion (NACE), [S.l.], v. 42, n. 7, p. 376-389, 1986.
- 5 HALL, E.O.; ALGIE, S.H. The sigma phase. Metallurgical Reviews, [S.l.], v. 11, p.61-88, 1966.
- 6 BORBA, R. M.; MAGNABOSCO, R. Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205). In: INOX 2008, 9., 2008, São Paulo. Anais...
- 7 URA, M. M.; PADILHA, A. F.; ALONSO, N. Influência da fase alfa linha sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis dúplex. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 1., 1994, São Paulo, Anais... [S.l.:s.n.], p. 337-49.
- 8 MAGNABOSCO, R.; BRUNO, D. Efeito do envelhecimento a 475°C na microestrutura e corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205). In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 62., 2007, Vitória, Anais...
- 9 KOBAYASHI, D.Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. Materials Research, [S.l.], v. 2, n. 4, p. 239-247, 1999.
- 10 MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Efeito de longos tempos de aquecimento a 850°C sobre a resistência à corrosão do aço UNS S 31803 em meio ácido e meio aquoso contendo cloreto. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6., 2002, Salvador. Anais...
- 11 MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Efeito de rápido envelhecimento a 850°C na resistência à corrosão por pite do aço SAF 2205 (UNS S31803). In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 7. ed, 2003, Florianópolis. Anais...
- 12 MAGNABOSCO, R., ALONSO-FALLEIROS, N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel . Corrosion (NACE), [S.l.], v. 61, n. 2, p. 130-136, 2005.