

*DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2008***MODIFICAÇÕES DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX VAZADO 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu PARA MELHORIA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PICADAS**FÁBIO ANDRÉ RIBEIRO^{1A}, HENRIQUE SANTOS^{1B}¹DEMM/FEUP, R. Dr. Roberto Frias s/nº, 4200-465 Porto, Portugal^aemt02023@fe.up.pt, ^bhsantos@fe.up.pt

RESUMO: Este trabalho foi desenvolvido com o objectivo de estudar o efeito de alterações da composição química na resistência à corrosão por picadas de aços inoxidáveis duplex vazados. O trabalho foi realizado em colaboração com a Ferespe – Fundição do ferro e aço, Lda, que cedeu o material utilizado no estudo e maquinou as amostras para os ensaios realizados de acordo com a especificação ASTM G48-03. Para concretização dos objectivos foram realizados recozimentos de solubilização entre 1050°C e 1200°C sobre dois aços com diferentes PREN, no estado bruto de vazamento, com as composições químicas 25Cr-7Ni-3Mo-0,21N-0,03C e 27Cr-7Ni-5Mo-0,4N-0,02C, adiante designados por 25-7-3 e 27-7-5 respectivamente. Foi utilizado como referência um terceiro aço com a composição 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu-0,17N-0,02C, adiante designado por 25-6-3-3, há longo tempo produzido pela Ferespe. Sobre amostras sujeitas aos referidos recozimentos de solubilização foi avaliada a resistência à corrosão por picadas, aplicando os procedimentos descritos na especificação ASTM G61-96 e nos métodos A e E da especificação ASTM G48-03. Os resultados obtidos mostram que o aumento das adições de cromo, molibdénio e azoto (27-7-5) provoca um aumento da resistência à corrosão por picadas, com excepção do tratamento térmico efectuado a 1050°C, que resultou num aparecimento de fase sigma nas interfaces ferrite/austenite. A determinação da temperatura de solubilização que maximiza as propriedades de resistência à corrosão por picadas para os aços 25-7-3 e 27-7-5 foi possível através do método E da norma ASTM G48-03.

Foram avaliadas as alterações microestruturais, nomeadamente a formação de fase sigma, dos aços sujeitos a estágios isotérmicos a 900°C com durações de um, dez e cem minutos; sobre as amostras sujeitas ao referido estágio isotérmico foi realizada a avaliação da resistência à corrosão por picadas através dos procedimentos expressos nas normas ASTM G61-96 e ASTM G48-03 (método A). Os resultados evidenciaram a degradação das propriedades de resistência à corrosão por picadas de todos os aços e para qualquer duração do estágio promotor de fase sigma.

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

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

To accomplish the objective, solution annealing in a range of temperatures between 1050 and 1200°C was carried out in two steels with different chemical composition and different PREN, both in the as cast state, whose chemical composition was 25Cr-7Ni-3Mo-0,21N-0,03C and 27Cr-7Ni-5Mo-0,4N-0,02C; in this paper these steels will be called 25-7-3 and 27-7-5 respectively. A third steel with a composition 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu-0,17N-0,02C, from now on designated 25-6-3-3, produced long ago by FERESPE, was used as a reference. Pitting corrosion resistance was evaluated in the samples submitted to the above-mentioned heat treatments, using the procedures of the ASTM G 61-96 specification, and the A and E method of the ASTM G48-03 specification. The results show that the alloying elements increase, essentially chromium, molybdenum and nitrogen (27-7-5), leads to a raise in the pitting corrosion resistance, with the exception of the material solution annealed at 1050°C, which showed sigma phase appearance in the austenite/ferrite interface. The determination of the solution annealing temperature that maximizes the pitting corrosion resistance for the 25-7-3 and 27-7-5 steels was possible through the application of method E of the ASTM G 48-03 standard.

Microstructural modifications of the steels, namely sigma phase presence, were evaluated after submitting the steels to isothermal stages at 900°C, with durations of 1, 10, and 100 minutes; the evaluation of the pitting corrosion resistance was carried out in the samples submitted to the isothermal stage, with the application of the procedures expressed in the ASTM G61-96 and ASTM G48-03 (A method) standards. The results showed the degradation of the pitting corrosion resistance in all the steels at all durations of isothermal stages.

Keywords: cast duplex stainless steel, pitting corrosion, microstructures, solution annealing treatment, sigma phase.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Processamento e caracterização mecânica dos AID

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

1.1.1.Solidificação dos AID

O modo de solidificação de um AID depende, essencialmente, da composição química. A figura 1 apresenta o diagrama de Schaeffler que fornece uma indicação da previsão da microestrutura com base na noção de crómio equivalente e níquel equivalente.[3]

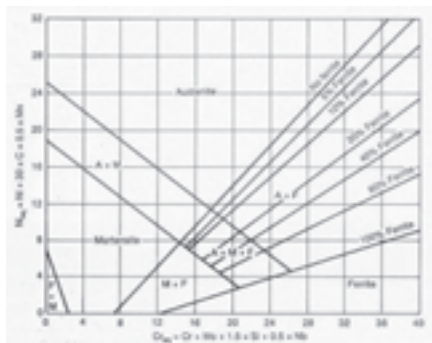


Fig. 1. Diagrama simplificado de Schaeffler para previsão da microestrutura de aços inoxidáveis.

O aço inoxidável duplex no estado bruto de vazamento (figura 2) apresenta uma microestrutura constituída por ferrite e austenite primária (intergranular grosseira) e austenite secundária (intergranular ou intragranular).[4]

A austenite intergranular, com morfologia alotriomórfica e de Widmanstätten, forma-se a elevadas temperaturas, desde cerca de 1300°C, por transformação da ferrite no estado sólido e é designada na literatura por austenite primária. Assim a austenite nucleia e cresce inicialmente nas fronteiras de grão da ferrite e avança, de seguida, em direcções cristalográficas preferenciais desta mesma fase.[2,4]

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

- a) intergranular, nas interfaces ferrite/austenite, resultante do crescimento da austenite pré-existente;
- b) acicular e intragranular, resultante de um processo de nucleação e crescimento autónomos.[4]

1.1.2.Tratamento térmico de solubilização

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

a) Ajuste da proporção das fases, austenite e ferrite

A obtenção da melhor proporção de fases num AID ao nível de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão é conseguida quando as percentagens relativas de cada fase são próximas de 50%. Este balanço é atingido principalmente pelo controlo muito apertado dos elementos estabilizadores da austenite (carbono, níquel, azoto e manganês) e ferrite (crómio, molibdénio, tungsténio e silício).[1]

O azoto é o elemento mais importante na determinação do balanço adequado de fases pelo seu forte poder estabilizador da austenite e pela sua elevada difusividade, pois é um elemento intersticial.[5]

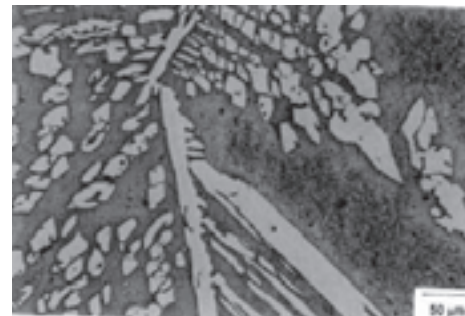


Fig. 2. Microestrutura típica de um AID no estado bruto de vazamento. Verifica-se a ocorrência de austenite primária (fase clara) e ferrite (fase escura), após ataque electrolítico com NaOH. [2,4]

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

Na solidificação dos AID, devido à lei de arrefecimento ser lenta, formam-se frequentemente fases secundárias (vide figura 3) danosas ao nível da resistência mecânica e química, nomeadamente: fase σ, austenite secundária e nitretos de crómio (Cr₂N). A fase sigma é rica em crómio e molibdénio e os nitretos de crómio consomem crómio, conduzindo à perda de inoxidabilidade; a ocorrência dessas fases, devido à sua fragilidade, degrada a resistência ao impacto. A austenite secundária apresenta teores em crómio e molibdénio inferiores à austenite primária, conduzindo a uma resistência à corrosão por picadas inferior à desta.[6]

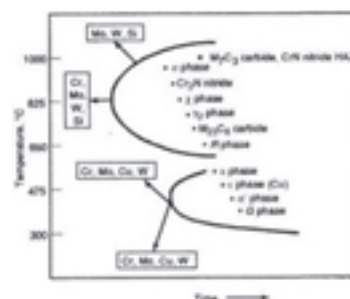


Fig. 3. diagrama TTT evidenciando a temperatura de formação das fases secundárias e o efeito dos elementos de liga nas reacções de precipitação nos AID.

A fase sigma é a fase secundária mais nefasta ao AID; o consumo do crómio e molibdénio por esta fase, provoca o

empobrecimento da vizinhança nesses elementos, tornando essas zonas mais susceptíveis à formação de picadas; forma-se a temperaturas entre 1000 e 600°C (figura 4), quer por conversão directa (a fase sigma é mais estável que a ferrite que a origina), quer através de uma reacção eutectóide. Na equação 1, a ferrite (α) decompõe-se em fase sigma (σ) e austenite secundária (γ_2).[6]



A formação de fase sigma é retardada nos AID pela presença do azoto (redução do enriquecimento em crómio e molibdénio na ferrite e pelo aumento da solubilidade desses elementos na austenite) e promovida para altos teores em crómio e molibdénio (estes elementos aumentam a cinética de formação da fase sigma).[6]

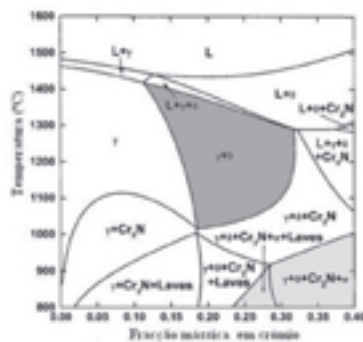


Fig. 4. Secção do diagrama de fase calculado para o aço Fe-xCr-7Ni-1,5Mo-0,25N acima dos 800°C: estão salientados os campos de fase correspondentes à formação de fase sigma (cinza claro), relativamente ao campo de fase “duplex” (cinza escuro).[6-7]

1.1.3. Propriedades mecânicas e aplicações

As propriedades principais dos AID são a elevada resistência mecânica (tabela 1), elevadas resistências à corrosão por picadas, intersticial e à corrosão sob tensão em ambientes com cloretos. Apresentam uma boa resistência à erosão e à fadiga, elevada absorção de energia ao impacto, baixa expansão térmica e boa soldabilidade.[6,8]

Tab. 1 – Propriedades mecânicas à temperatura ambiente dos AID seleccionados na norma ASTM A790.[6]

N.º UNS	R _{0,2} min.	R _m min.	Extensão após ruptura _{min.}	Dureza
	MPa	MPa	(%)	(HB)
S31200	450	690	25	280
S31500	440	630	30	290
S31803	450	620	25	290
S31304	400	600	25	290
S32550	550	760	15	297
S32750	550	800	15	310
S32760	550	750	25	200-270
S32900	485	620	20	271
S32950	480	690	20	290

A elevada tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% (R_{0,2}) permite a fabricação de componentes de

parede fina com alta resistência mecânica, possibilitando uma redução de massa e de tempos de soldadura. Os AID apresentam uma ligeira transição dúctil-frágil, todavia esta transição não é tão marcada como para a maioria dos materiais com estrutura CCC.[6]

Estas propriedades permitem que os AID apresentem um elevado desempenho numa grande diversidade de indústrias, essencialmente em ambientes húmidos, ambientes com presença de iões cloreto e como substituição dos aços inoxidáveis austeníticos, quando apresentam corrosão sob tensão em ambientes com cloretos ou corrosão por picadas; são frequentemente utilizados em permutadores de calor, dispositivos de armazenamento e transporte de químicos, reactores químicos, equipamentos da indústria do petróleo e do gás, sistemas marinhos e de evaporação salina, etc.[1,8]

1.2. Resistência à corrosão por picadas

1.2.1. Parâmetros de previsão baseados na composição química

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

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3 \times (\text{Mo} + 0,5 \times \text{W}) + 16 \times \text{N} \quad (2)$$

O PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number* ou numero equivalente de resistência à corrosão por picadas) permite a hierarquização dos AID em função da sua resistência à corrosão por picadas, com base na influência dos elementos de liga mais preponderantes para o efeito: o crómio, molibdénio e azoto. Quanto maior o valor do PREN, melhor o comportamento do material à corrosão por picadas, se devidamente processado.[6]

A determinação do PREN com base nos teores ponderais de cada elemento de liga a partir da composição química do material base pode conduzir a interpretações ilusórias. De facto, o material apresenta uma estrutura bifásica, composta por austenite e ferrite, cada uma com composição química distinta, devido à tendência dos elementos se repartirem de diferente forma entre a austenite e a ferrite; deste modo, cada fase apresentará diferentes valores de PREN, e consequentemente, diferentes resistências à corrosão por picadas, sendo então o desempenho do aço determinado pela fase com um PREN menor. Assim, idealmente, o PREN deverá apresentar um valor aproximadamente igual entre a ferrite e a austenite, maximizando a resistência à corrosão por picada de ambas as fases. Então, pode afirmar-se que um AID apresenta três valores de PREN: o PREN global, o PREN da ferrite e o PREN da austenite. [9-11]

O CPT (CPT – Critical Pitting Temperature ou temperatura crítica de picada) é outro parâmetro utilizado para prever o comportamento à corrosão por picadas da liga, cujo valor pode ser estimado a partir da relação:

$$\text{CPT} (^\circ\text{C}) = 2,5 \times \text{Cr} + 7,6 \times \text{Mo} + 31,9 \times \text{N} - 41,0 \quad (3)$$

Este parâmetro é baseado na composição química do material e indica a temperatura à qual se formam as

primeiras picadas num ensaio em que amostras do material são imersas em tricloreto de ferro. Assim, quanto maior a CPT, maior a resistência à corrosão por picadas oferecida pelo aço, já que a temperatura aumenta o potencial corrosivo da solução.

1.2.2. Influência do tratamento térmico

As condições de tratamento térmico de solubilização vão definir a microestrutura do AID, isto é, número, natureza e proporção entre as fases. Tratamento térmico de solubilização a temperaturas mais baixas (1050°C) implica uma repartição mais intensa. Esta tendência pode ser explicada com base na fracção volúmica das fases de equilíbrio, a ferrite e a austenite. A fracção volúmica da ferrite diminui com a diminuição da temperatura de tratamento térmico, causando um aumento na concentração de crómio e molibdénio na fase ferrítica, elevando o PREN dessa fase. Consequentemente, a fracção de austenite mais elevada provoca uma diminuição da concentração em crómio, molibdénio e azoto nessa fase, resultando numa diminuição do PREN da austenite (figura 5). Então, tendo em conta que a variação no PREN da ferrite e da austenite têm uma evolução contrária, em função da temperatura do tratamento térmico de solubilização, haverá uma temperatura em que o PREN das duas fases será aproximadamente igual, à qual é maximizada a resistência à corrosão de ambas as fases, e consequentemente, da liga. Assim, um recozimento de solubilização acima dessa temperatura torna previsível que a picada surja na ferrite, enquanto que um recozimento de solubilização a temperaturas inferiores faz da austenite a fase mais susceptível ao aparecimento da picada.[10,12]

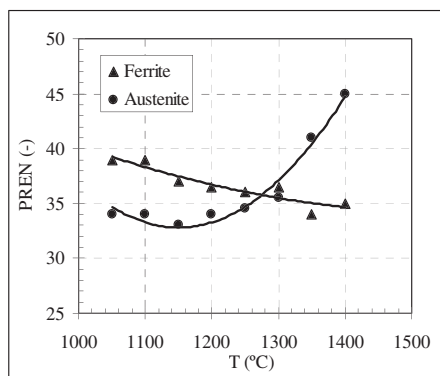


Fig. 5. Variação do PREN da austenite e da ferrite em função da temperatura de solubilização do AID de [5].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste estudo utilizaram-se dois AID comercializados pela Ferespe, Lda: GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 em conformidade com EN 10213-4:1995¹, GX2CrNiMoN25-7-3 em conformidade com EN 10283:1998². Para além destes aços, utilizou-se um terceiro aço, não normalizado, com maiores teores ponderais em

crómio, molibdénio e azoto, relativamente aos primeiros, no sentido de aumentar a resistência à corrosão por picadas (PREN). A nomenclatura³ a adoptar para estes materiais no documento será, respectivamente, a de 25-6-3-3, 25-7-3 e 27-7-5.

A elaboração dos AID foi efectuada nas instalações da FERESPE num forno eléctrico com um revestimento silicioso ligado com ácido bórico. As composições químicas dos AID deste estudo estão disponíveis na tabela 2 (determinada num espectrómetro *SpectroLabM8*).

Tab. 2 – Valores médios da composição química (em % ponderal) dos AID vazados e o respectivo PREN.

Designação	C	Cr	Mo	Ni	Cu	N	Outros	PREN
25-6-3-3	0,022	25,57	2,55	5,7	3,05	0,17		37
25-7-3	0,028	24,70	3,38	6,37	0,65	0,21	0,5W	40
27-7-5	0,024	26,62	4,74	6,88	0,12	0,37	0,7Co	48

2.1. Procedimento experimental

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

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

Num conjunto de amostras no estado “as cast”⁴, dos aços 25-7-3 e 27-7-5, realizaram-se tratamentos térmicos de solubilização (em fornos eléctricos *TERMOLAB* com controladores *Shimaden FP21* e *Shimaden SR24*) com duração de três horas entre 1050 a 1200°C, de 50 em 50°C (a taxa de aquecimento aplicada foi de aproximadamente 10°C/minuto); o meio de arrefecimento utilizado foi a água à temperatura ambiente; as amostras do aço 25-6-3-3 não foram sujeitas ao referido procedimento, pois foram recebidas já sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1075°C (temperatura resultante de estudos similares realizados pela Ferespe).

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

Para caracterização microestrutural observaram-se e registaram-se as microestruturas com recurso a uma câmara digital *AXIOCAM MRC5 Zeiss* acoplada a um microscópio óptico *Zeiss – Axiovert 100A*, e foram medidas as fracções volúmicas da austenite e ferrite por análise quantitativa de imagem no software *Paqi: Processamento e Análise Quantitativa de Imagem*, desenvolvido pelo CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto). Realizaram-se microanálises num microscópio electrónico de varrimento equipado com um sistema de microanálise

³ XX-X-X-X – Teores em crómio, níquel, molibdénio e cobre.

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

¹ EN 10213-4:1995: *Technical delivery conditions for steel castings for pressure purposes. Austenitic and austenitic-ferritic steel grades.*

² EN 10283:1998: *Corrosion resistant steel castings.*

por raios-X SEM/EDX (*FEI Quanta 400 FEG ESEM/EDAX Pegasus X4M*); foram utilizados padrões internos e tensões de aceleração de 15 KeV durante 50 segundos; analisaram-se 6 a 10 regiões diferentes em cada amostra para avaliação da composição química das fases. Finalmente, mediram-se macrodurezas (306,5N) e microdurezas Vickers (981,2 mN) com a máquina de ensaios de dureza *Frank Welltest 38505* e com o microdurímetro Duramin-1 Struers.

Foi avaliada a resistência à corrosão por picadas dos materiais nas referidas condições submetendo as amostras⁵ aos procedimentos estabelecidos pelas normas ASTM G61-96⁶ (figura 6) e ASTM G48-03⁷ [métodos A – 50°C e E (inicialmente realizou-se o ensaio a 22°C com o aço 25-7-3, do qual não se obtiveram resultados, pelo que se decidiu avançar o estudo a uma temperatura de 50°C, de acordo com a norma)]. O método E desta norma foi também aplicado, já no final da execução prática aos aços 25-7-3 e 27-7-5 em amostras sujeitas ao tratamento térmico de solubilização a 1100, 1150 e 1200°C, na tentativa de diferenciar o impacto do tratamento térmico de solubilização na resistência à corrosão por picadas, para completar os resultados obtidos pelas práticas anteriormente mencionadas.

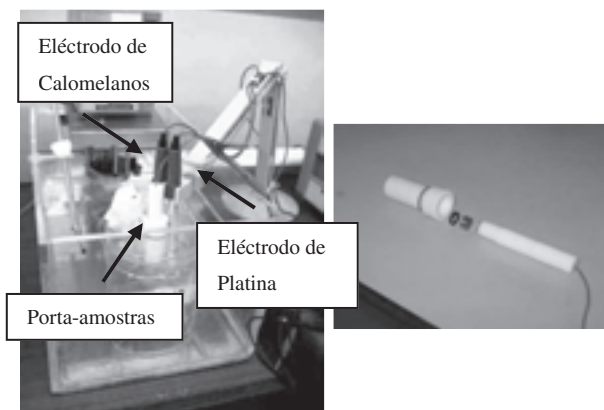


Fig. 6. Imagem da célula de polarização (à esquerda) e porta amostras (à direita) aplicadas na realização do ensaio em conformidade com ASTM G61-96.

2.1.2. Estudo da influência da composição química e duração do tratamento isotérmico, a 900°C, na cinética de precipitação de fase sigma e respectivo impacto na resistência à corrosão por picadas

Para este estudo realizaram-se tratamentos isotérmicos de precipitação de fase sigma à temperatura de 900°C (temperatura à qual a cinética de precipitação de fase sigma é mais elevada, de acordo com [4,14,23]) com estágios de duração de um, dez e cem minutos. Para o aço 25-6-3-3 este estágio foi realizado em amostras sujeitas a tratamento de solubilização a 1075°C; para o aço 25-7-3 utilizaram-se

amostras tratadas a 1150°C⁸ e para o aço 27-7-5 trataram-se termicamente as amostras a 1125°C (os resultados obtidos dos ensaios de corrosão até ao início da actividade não revelaram a degradação das propriedades de resistência à corrosão por picadas para as temperaturas de tratamento térmico de solubilização de 1100, 1150 e 1200°C; tendo em conta que se verificou a ocorrência de fase sigma, nas amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1075°C, que degrada a resistência à corrosão por picadas, foi decidido realizar o tratamento térmico de solubilização a 1125°C.)

A detecção da presença de fase sigma nestas amostras foi avaliada com base no método A da especificação da norma ASTM A923-01⁹, com recurso ao ataque electrolítico (1-3 V) com hidróxido de sódio a 40%, após desbaste das amostras com lixas de SiC e polidas com suspensão de diamante em base aquosa até um acabamento superficial de 1µm.

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

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

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

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

3.1.1. Aço 25-6-3-3

3.1.1.1. Microestrutura

Este aço foi recebido sujeito a um tratamento térmico de solubilização a 1075°C. A microestrutura resultante (figura 7) é constituída por austenite e ferrite, em que teor relativo de austenite é de 33%-67% ± 8 (resultante da análise de 30 campos com ampliação de 100x).

⁵ As amostras utilizadas no ensaio em acordo com a norma G48-03 tinham um acabamento superficial a 120 mesh, enquanto que as amostras utilizadas no procedimento da G61-96 eram polidas até 6µm; os valores resultantes destes procedimentos correspondem à média da análise de duas amostras.

⁶ **ASTM G61-96:** *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.*

⁷ **ASTM G48-03:** *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution.*

⁸ Temperatura recomendada pela EN 10283:1998, devido aos resultados obtidos na data de iniciação da tarefa não permitir definir uma temperatura adequada para maximização das propriedades de corrosão.

⁹ **A923 – 01:** *Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Wrought Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels.*

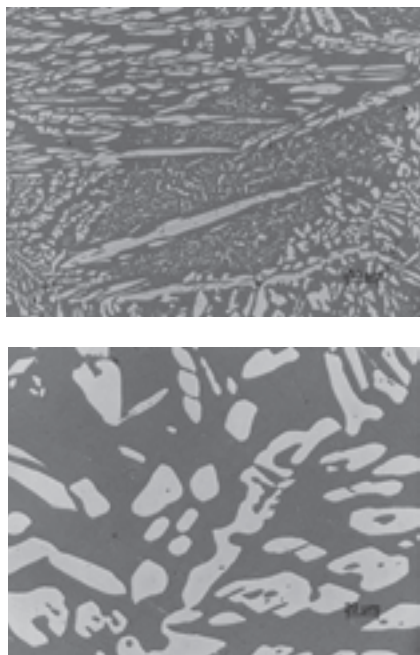


Fig. 7. Microestruturas resultantes do tratamento térmico de solubilização a 1075°C do AID 25-6-3-3, revelada com ataque electrolítico a 3V em solução de NaOH, durante 20s; a fase clara corresponde à austenite e a fase escura à ferrite

3.1.1.2. Dureza

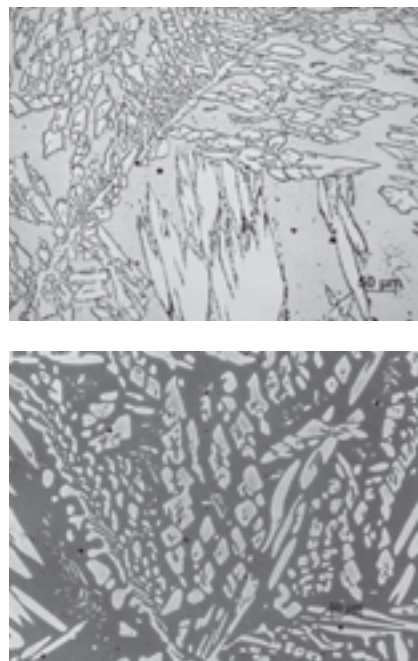
A dureza do material é de $265 \text{ HV} \pm 5$ (resultado de cinco identações com carga de 306,5N). Na medição da microdureza das fases (20 identações por fase) verificou-se que a fase austenítica ($270 \pm 15 \text{ HV}$) apresenta uma dureza ligeiramente inferior à fase ferrítica ($290 \pm 15 \text{ HV}$).

3.1.2. Aço 25-7-3

3.1.2.1. Microestrutura

As amostras do aço 25-7-3 foram recebidas no estado bruto de vazamento. Na figura 8 pode verificar-se a ocorrência de austenite intergranular grosseira e de Widmanstätten disposta na matriz ferrítica. Essas amostras foram sujeitas a tratamentos térmicos de solubilização a 1050, 1100, 1150 e 1200°C; as microestruturas resultantes são constituídas por ferrite e austenite (figura 9).

Verificou-se que o teor relativo de fases (medição de 30 campos a ampliação de 100x), em função das temperaturas de tratamento de solubilização, está dentro dos limites referidos por [1,6] (60%-40%); o teor relativo de austenite (figura 10) apresenta uma ligeira diminuição com a temperatura, em conformidade com [5,10].



Figuras 8 e 9 – Microestruturas do aço 25-7-3. Em cima, no estado bruto de vazamento, sujeita a ataque electrolítico com solução de ácido oxálico, onde se verifica a ocorrência de ferrite (fase cinza escuro) e austenite primária (fase cinza claro). Em baixo, após tratamento térmico de solubilização a 1100°C, verifica-se a ocorrência de austenite (fase clara) e ferrite (fase escura), após ataque com solução de NaOH

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

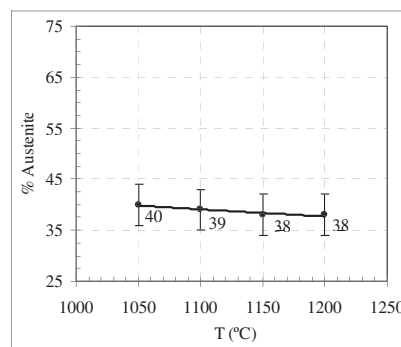


Fig. 10 – Variação da percentagem volúmica da austenite no aço 25-7-3 em função da temperatura de solubilização.

3.1.2.2. Composição química das fases (PREN)

Foram realizadas microanálises às amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1050 e 1150 °C. A tabela 3 apresenta os resultados do conjunto de medições efectuadas (valores adquiridos através de dez medições por amostra) e a figura 11 um exemplo dos espectros obtidos por EDX às fases ferrítica e austenítica da amostra sujeita a tratamento térmico de solubilização a 1050°C; verifica-se uma maior concentração de cromo, molibdénio e silício na ferrite e uma maior concentração de níquel na austenite, denunciando o carácter alfa-géneo e gama-géneo,

respectivamente, dos elementos de liga. O tungsténio (elemento alfacéneo) apresenta um comportamento dúbio, que pode ser explicado pelo baixo rigor da microanálise associado ao baixo teor deste elemento.

Estas medições permitem calcular a repartição dos elementos de liga no aço (tabela 4), com base em [5], pela seguinte expressão:

$$K_X^F = \frac{\%X \text{ na fase } F}{\%X \text{ na amostra}} \quad (4)$$

K_X^F – coeficiente de repartição do elemento X na fase F (obtida pela microanálise);

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

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

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

Os coeficientes de repartição parecem comprovar a informação de [4,5,10] que afirmam que a repartição diminui com o aumento da temperatura.

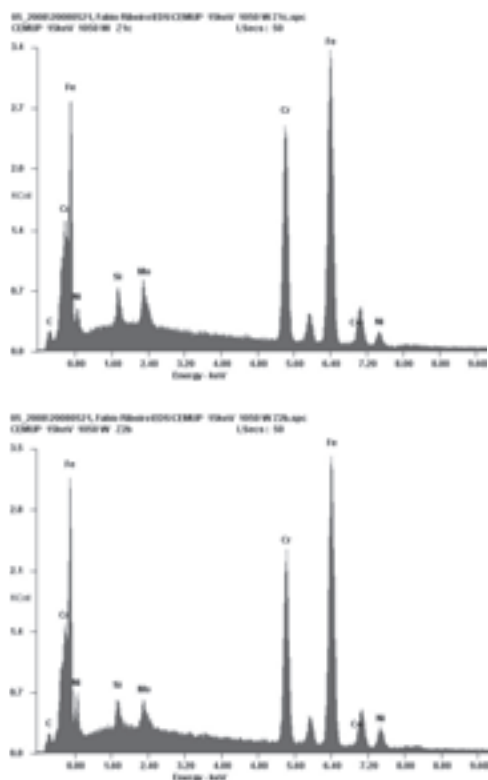


Fig. 11. Imagens dos espectros EDX resultantes de uma das análises efectuadas na ferrite (em cima) e na austenite (em baixo) do aço 25-7-3 sujeito a tratamento térmico de solubilização a 1050°C.

O cálculo do teor em azoto das fases foi efectuado com base em [5] e [10], admitindo que o limite de solubilidade do

azoto na ferrite é de 0,05% e que o restante se dissolve na austenite até ao limite de solubilidade (0,77%). A tabela 5 apresenta os resultados do cálculo com base nos pressupostos referidos.

Tab. 4 – Cálculo do coeficiente de repartição dos elementos de liga principais na austenite (γ) e na ferrite (α), em amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização do aço 25-7-3.

$T_{\text{solubilização}}$ (°C)	Coeficiente de Repartição (K_X^F)				
	Fase	Cr	Mo	W	Ni
1050	γ	0,93	0,78	1,15	1,25
	α	1,04	1,15	0,89	0,83
1100	γ	0,95	0,80	0,75	1,25
	α	1,03	1,12	1,15	0,85

O cálculo do PREN das fases, com base na equação (2), está disponível na tabela 6; pode confirmar-se a tendência de crescimento do PREN da austenite, em conformidade com a informação da literatura (vide 1.2.1.); este resultado deve-se essencialmente à variação das fracções relativas das fases em função da temperatura de tratamento térmico de solubilização; assim, esse aumento da temperatura conduz a um aumento da fracção de ferrite, e consequentemente, à diminuição da fracção de austenite; isto resulta numa diminuição da concentração dos elementos de liga na ferrite (diminuindo o PREN) e a um aumento da concentração desses elementos na austenite (aumentando o PREN).

A literatura afirma que as inclusões são locais potenciais de iniciação às picadas; no sentido de perceber a sua natureza e presumir a sua origem analisaram-se por EDX algumas inclusões. A figura 12 apresenta um exemplo de uma inclusão sujeita a microanálise e os respectivos espectros; foi possível verificar a presença óxido de silício, óxido de alumínio e sulfuretos de manganês.

Tab. 5 – Resultados do cálculo do teor em azoto disponível para de dissolver na austenite (N_γ) em função da temperatura do tratamento térmico de solubilização do aço 25-7-3.

T (°C)	f_γ	f_α	(N_γ)	N_γ
1050	0,40	0,60	0,45	0,45
1100	0,39	0,61	0,46	0,46
1150	0,38	0,62	0,47	0,47
1200	0,38	0,62	0,47	0,47

Nota: f_γ e f_α são as fracções de austenite e ferrite, (N_γ) é o teor em azoto disponível para ser dissolvido na austenite e N_γ é o azoto presente na austenite, admitindo o limite de solubilidade do azoto na austenite a 0,77%. [5]

A presença dos óxidos pode ser originária do revestimento do forno e de fracções de areia que se soltem da moldação no vazamento. A presença do sulfureto de manganês deve-se à elevada afinidade química entre o manganês e o enxofre; a bibliografia [6-7] atribui a estes precipitados uma influência negativa na resistência à corrosão por picadas.

Tab. 6 – PREN da ferrite e da austenite em função da temperatura de tratamento térmico de solubilização das amostras microanalizadas do aço 25-7-3.

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

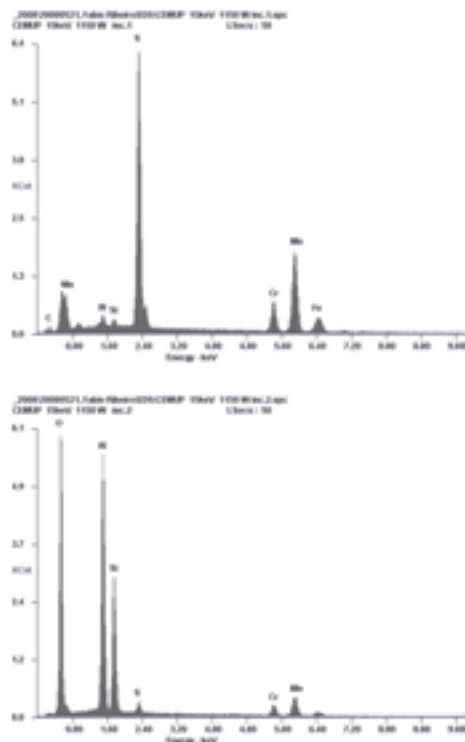


Fig. 12. Resultados da análise de uma inclusão presente no aço 25-7-3, composta por duas zonas.

3.1.2.3. Dureza

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

A microdureza das fases (figura 13) evidenciou um ligeiro aumento em função da temperatura de tratamento de solubilização em ambas as fases, presumivelmente por efeito de solução sólida, resultante do aumento da solubilidade do azoto com o aumento da temperatura do tratamento térmico de solubilização. Os valores obtidos correspondem à média de dez identificações por fase.

3.1.3. Aço 27-7-5

3.1.3.1. Microestrutura

A microestrutura no estado bruto de vazamento está exposta na figura 14, sendo constituída por austenite primária disposta numa matriz ferrítica e fase sigma, que germina na interface austenite/ferrite e cresce massivamente na ferrite; presume-se que a presença da fase sigma se deva aos

elevados teores de crómio e molibdénio, que aceleram a formação dessa fase, favorecida pelo arrefecimento lento durante a solidificação no interior da moldação (vide 1.1.2.).

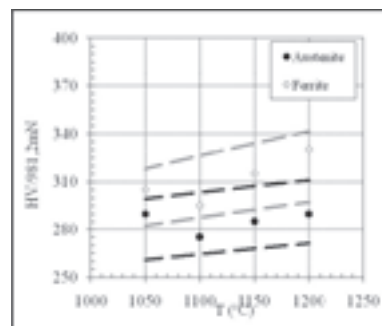


Fig. 13. Microdurezas Vickers da ferrite e austenite do aço 25-7-3 em função da temperatura de tratamento de solubilização; as linhas representadas correspondem à dispersão das medições.

O tratamento térmico de solubilização a 1050°C revelou uma microestrutura composta por ferrite, austenite e fase sigma (figura 15).

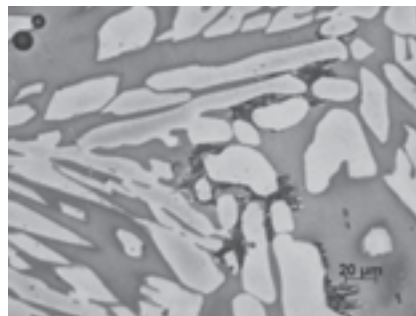
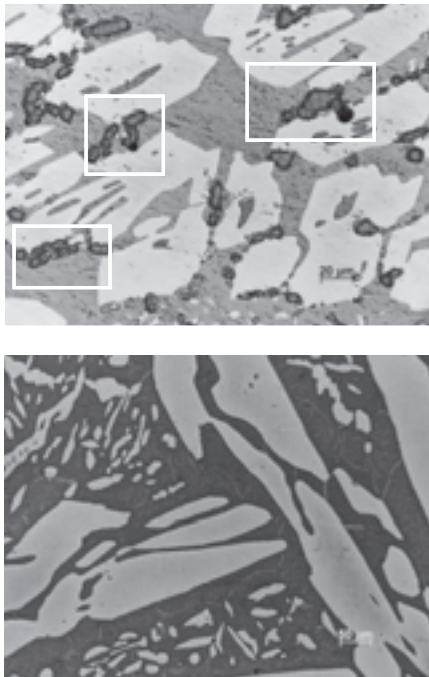


Fig. 14. Microestrutura de vazamento do aço 27-7-5 onde se pode verificar a presença de fase sigma (fase negra), austenite primária (fase clara) e ferrite (fase escura). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.

Este resultado confirma a informação da literatura [4,6,7,13] que sustenta que o aumento do teor em crómio e molibdénio, assim como a generalidade dos elementos alfa-géneos nos AID, conduzem ao aumento da susceptibilidade à formação de fase sigma (vide figura 3 e 4).

As microestruturas obtidas nas amostras sujeitas às temperaturas de solubilização de 1100 (figura 16), 1150 e 1200°C não evidenciaram a presença de fase sigma, apresentando uma microestrutura composta unicamente por ferrite e austenite.

Em virtude destes resultados, foi realizado um tratamento térmico de solubilização a temperaturas entre 1050 e 1100°C, no sentido de verificar a temperatura à qual se verifica a não ocorrência de fase sigma (limitada às três horas de estágio). Assim, conduziu-se um tratamento térmico a 1075°C em amostras do aço 27-7-5, que revelaram a ocorrência de fase sigma (figura 17), embora em menor volume que o tratamento térmico realizado a 1050°C.



Figs. 15 e 16. Microestruturas resultantes do tratamento térmico de solubilização a 1050°C (em cima) e 1100°C (em baixo), do aço 27-7-5; na primeira pode verificar-se a presença de elevadas fracções de fase sigma (rectângulos).

A variação do teor relativo de fases em função da temperatura térmico de solubilização (figura 18) demonstra que o aumento desta diminui o volume de austenite presente na microestrutura. Pode verificar-se que para qualquer temperatura de tratamento térmico de solubilização as amostras apresentam um volume de austenite dentro dos limites recomendados (60%-40%)

3.1.3.2. Composição química das fases (PREN)

Foram realizadas microanálises às amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1050, 1100 e 1200°C, no sentido de estudar a influência desse tratamento térmico na composição física do AID. Na tabela 7 estão lançados os resultados da microanálise, cujos valores resultam da média de três medições por fase.

A figura 19 apresenta um exemplo dos espectros obtidos na referida microanálise e os respectivos locais da medição. A ocorrência de fase sigma verificada nas amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1050°C apresenta uma relação entre o teor em cromo (39,09%) e molibdénio (10,71%) na ordem de três; este resultado está de acordo com os resultados de [13].

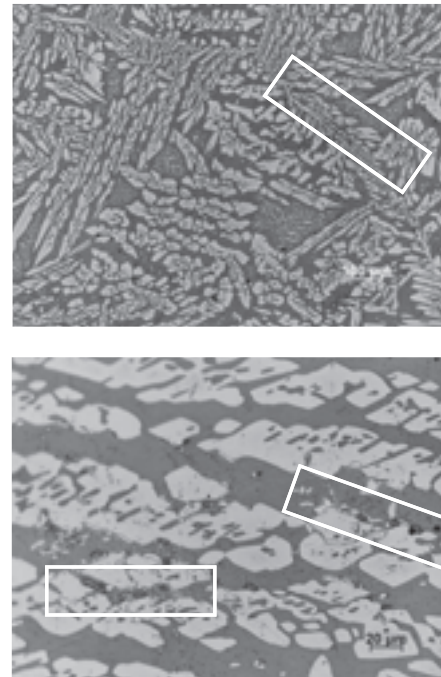


Fig. 17. Microestruturas resultantes do tratamento térmico de solubilização a 1075°C, do aço 27-7-5, onde se verifica a presença de fase sigma na interface ferrite/austenite (rectângulos). Ataque electrofítico a 3V com NaOH, durante 20s.

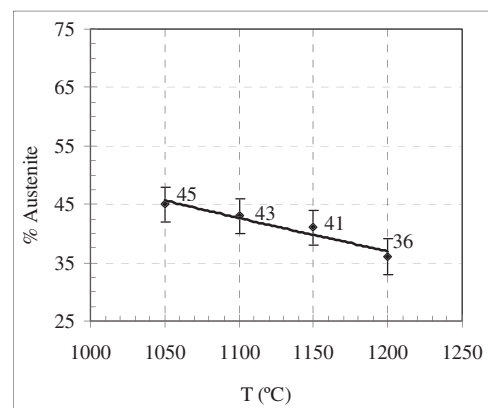


Fig. 18. Variação da percentagem volúmica relativa de austenite em função da temperatura do tratamento térmico de solubilização aplicado ao aço 27-7-5.

Tab. 7 – Valores médios das microanálises do cromo, molibdénio e níquel na austenite e ferrite, em amostras do aço 27-7-5.

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

A observação da tabela 7 e da figura 19 permite constatar, mais uma vez, a tendência alfafénea do cromo, molibdénio e silício e da tendência gamafénea do níquel.

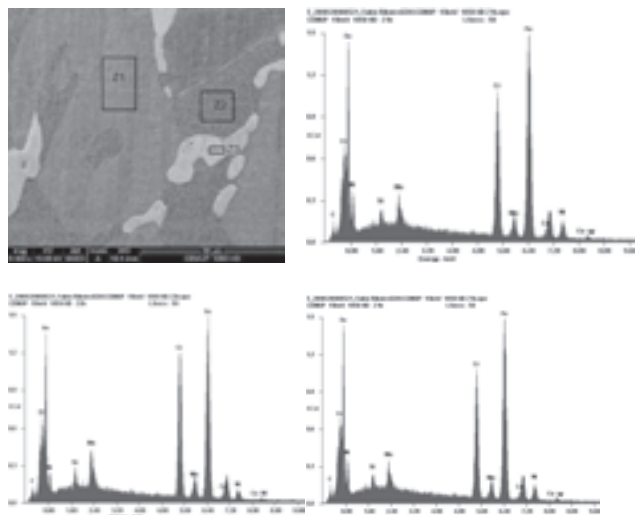


Fig. 19. Microestrutura do aço 27-7-5 sujeito a tratamento térmico de solubilização a 1050°C com as zonas analisadas e os respectivos espectros obtidos por EDX; em cima à direita, verifica-se o espectro correspondente à austenite (Z1), em baixo à esquerda, o da ferrite (Z2) e em baixo à direita, o espectro da fase sigma (Z3).

Foram calculados os coeficientes de repartição, aplicando a equação 4, cujos resultados comprovaram a informação fornecida em [4,5,14], que suportam que a repartição é mais intensa para temperaturas de tratamento térmico de solubilização inferiores, e que essa repartição é maior para o molibdénio que para o crómio.

O cálculo do azoto que permite o cálculo do PREN, de acordo com [5] e [10], está disponível na tabela 8 (vide cálculo o azoto no aço 25-7-3).

Tab. 8 – Cálculo do teor em azoto disponível para se dissolver na austenite (N_γ) do aço 27-7-5, em função da temperatura do recozimento de solubilização.

T (°C)	f_γ	f_α	(N_γ)	N_γ
1050	0,45	0,55	0,76	0,76
1100	0,43	0,57	0,79	0,77
1150	0,41	0,59	0,83	0,77
1200	0,36	0,64	0,93	0,77

Nota: f_γ e f_α são as fracções de austenite e ferrite, (N_γ) é o teor em azoto disponível para ser dissolvido na austenite e N_γ é o azoto presente na austenite, admitindo o limite de solubilidade do azoto na austenite a 0,77% [6]; o excesso de azoto fica disponível para precipitar na ferrite na forma de nitretos de crómio.

A literatura indica que a melhor resistência à corrosão por picadas é obtida quando o PREN das fases se iguala. Pode verificar-se na tabela 9 que as amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1100°C conduzem a um PREN da austenite superior ao da ferrite, o que permite concluir que a obtenção de um PREN igual entre as fases acontece a temperaturas de tratamento térmico inferiores a essa temperatura, já que o aumento temperaturas de tratamento de solubilização provoca o aumento do PREN da austenite e a diminuição do PREN da ferrite. Apesar disso, a condução de um tratamento térmico a temperaturas inferiores a

1100°C não é exequível já que se verifica a ocorrência de compostos secundários, a saber fase sigma (vide figuras 15 e 17).

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

Tab. 9 – PREN da ferrite e da austenite em função do tratamento térmico de solubilização das amostras microanalisadas do aço 27-7-5.

T (°C)	1100	1200
PREN _{ferrite}	48,1	47,5
% Ferrite	57	64
PREN _{austenite}	51,0	51,1
% Austenite	43	36

3.1.3.3. Dureza

A dureza do material não apresenta grandes alterações em função da temperatura de solubilização (300HV); de salientar o ligeiro aumento da dureza verificado na medição a 1050°C (320HV), supostamente devido à ocorrência de fase sigma. Os valores resultam de cinco identificações com carga aplicada de 306,5N.

As medições de microdurezas efectuadas na ferrite e na austenite (figura 20), resultantes de dez identificações por fase, denunciaram um ligeiro aumento em função da temperatura do tratamento térmico de solubilização, presumivelmente devido ao efeito de solução sólida; esta constatação é apenas contrariada pelas microdurezas medidas nas amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1050°C; tal como na medição da dureza, essa variação supõe-se que se deva à ocorrência de fase sigma nessas amostras.

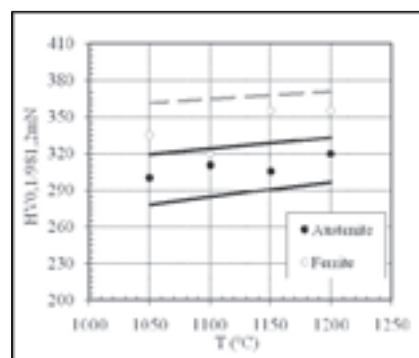


Fig. 20 – Microdurezas Vickers medidas às fases austenítica e ferrítica do aço 27-7-5 em função da temperatura de tratamento de solubilização. As linhas evidenciam a dispersão.

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

A avaliação da resistência à corrosão por picadas¹⁰ foi efectuada com base nas normas G48-03 e G61-96. Os

¹⁰ Todos os resultados dos procedimentos de análise de corrosão presentes no documento correspondem à média de duas medições.

resultados provenientes da aplicação do método A da norma G48-03 e da norma ASTM G46-94 evidenciaram que o aço 27-7-5 apresenta uma resistência à corrosão por picadas superior aos outros aços em análise, desde que não se verifique a ocorrência de fase sigma na microestrutura (vide tabela 10); as amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1100, 1150 e 1200°C não apresentaram corrosão. Os aços 25-7-3 (tabela 11) e 25-6-3-3 (tabela 12) sujeitos a esse procedimento apresentam uma resistência à corrosão por picadas idêntica.

Tab.10 – Resultados da avaliação metalográfica do aço 27-7-5 resultantes da aplicação do método A da norma ASTM G48-03 a 50°C.

T _{solubilização} (°C)	Densidade de picada (dm ⁻²)	Profundidade média de picada (µm)	Profundidade máxima de picada (µm)	Diâmetro máximo de picada (µm)
1050	71	606	1536	3328

É curioso verificar que as amostras do aço 27-7-5 sujeitas a tratamentos térmico de solubilização a 1050°C (vide figura 15) apresentam uma resistência à corrosão por picadas similar aos aços 25-7-3 e 25-6-3-3; o consumo de cromo e molibdênio das zonas adjacentes à fase sigma conduz a uma degradação das propriedades de resistência à corrosão por picadas [14,15]; apesar disso, verifica-se que os teores em cromo e molibdênio remanescentes nessas zonas, no aço 27-7-5, são suficientes para manter um desempenho, ao nível de resistência à corrosão por picadas, semelhante ao aço 25-7-3 e 25-6-3-3, que apresentam menores teores em cromo e molibdênio nas suas composições químicas.

Tab. 11 – Resultados da avaliação metalográfica do aço 25-7-3 resultantes da aplicação do método A da norma ASTM G48-03 a 50°C.

T _{solubilização} (°C)	Densidade de picada (dm ⁻²)	Profundidade média de picada (µm)	Profundidade máxima de picada (µm)	Diâmetro máximo de picada (µm)
1050	90	888	1501	5680
1100	25	514	1563	2930
1150	167	629	1431	2820
1200	142	940	1608	2555

A figura 21 apresenta um exemplo dos gráficos obtidos na aplicação do procedimento descrito pela norma ASTM G61-96.

Tab. 12 – Resultados da avaliação metalográfica do aço 25-6-3-3 resultantes da aplicação do método A da norma ASTM G48-03 a 50°C.

T _{solubilização} (°C)	Densidade de picada (dm ⁻²)	Profundidade média de picada (µm)	Profundidade máxima de picada (µm)	Diâmetro máximo de picada (µm)
1075	115	306	1518	3345

Sabendo que a diferença entre o potencial de corrosão (E_c) e o potencial de protecção (E_p) corresponde ao intervalo de potencial no qual se verifica a propagação das picadas iniciadas em E_c, pode deduzir-se que o aço 25-6-3-3 apresenta uma resistência à corrosão por picadas inferior aos aços 25-7-3 e 27-7-5 (vide tabela 13), já que apresenta um intervalo de potencial maior; as amostras dos aços 25-7-3 e 27-7-5 apresentam um intervalo de potencial entre E_c e E_p muito pequeno, revelando uma boa resistência à corrosão por picadas, não sendo evidente, entre eles, uma resposta diferenciada à corrosão por picadas.

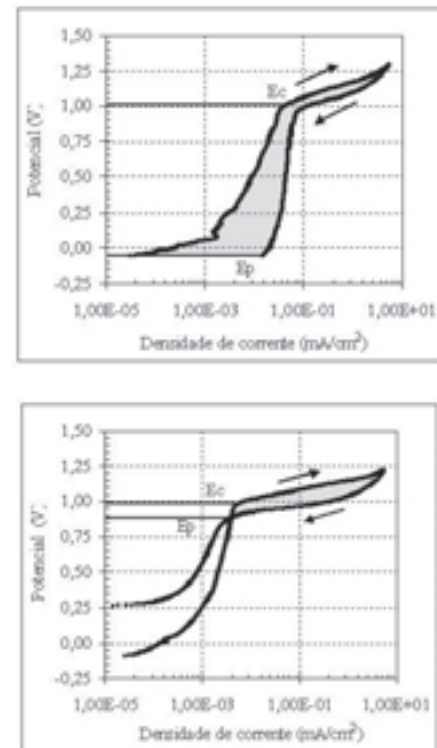


Fig. 21. Curvas de polarização cíclica. Em cima, obtida no ensaio realizado sobre amostras do aço 25-6-3-3 (1075°C), em baixo, em amostras do aço 27-7-5 (1150°C).

A área do ciclo de histerese do aço 25-6-3-3 é garantidamente superior a 0,3 mVA/cm², contudo, poderá não ser superior aos 0,4 mVA/cm² medidos para os outros dois aços, conseqüentemente, não se podem retirar conclusões com base neste indicador.

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

Tab. 13 – Valores dos potenciais de corrosão e protecção e da área do ciclo de histerese para os aços em estudo obtidos pela aplicação do procedimento da norma ASTM G61-96.

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

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

Os ensaios realizados aos aços 25-7-3 e 27-7-5 sugerem que para as temperaturas de tratamento térmico ensaiadas, os aços apresentam uma boa resistência à corrosão por picadas, já que nenhum aço revelou alterações da resistência à corrosão por picadas em função da temperatura de tratamento térmico. Devido a esse facto, foi aplicado o procedimento disponível no método E da norma ASTM G48-00 em amostras, dos aços 25-7-3 e 27-7-5, sujeitas a tratamentos térmicos de solubilização a temperaturas de 1100, 1150 e 1200°C, e determinou-se a temperatura crítica de picada (CPT).

As amostras do aço 25-7-3 sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1100°C revelaram uma CPT no intervalo de temperaturas entre 36 e 41°C. As amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1150 e 1200°C evidenciaram uma CPT entre 41 e 46°C e 41 e 43°C, respectivamente; isto permite concluir que a temperatura de tratamento térmico de solubilização mais vantajosa ao nível da resistência à corrosão por picadas é a temperatura de 1150°C. Os resultados obtidos nas amostras do aço 27-7-5 revelaram a temperatura de 1150°C como a temperatura de tratamento térmico de solubilização que maximiza as propriedades de resistência à corrosão por picadas, apresentando uma CPT entre 60 e 65°C; as amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1100 e 1200°C revelaram uma CPT entre 55 e 60°C e inferior a 60°C respectivamente¹¹.

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

O conhecimento da susceptibilidade à formação de fase sigma é de extrema importância para os AID no sentido de prever as condições de formação dessa fase em operações que exponham o aço a aquecimentos e/ou estágio de

temperaturas intermédias (como por ex. soldadura, trabalho mecânico, etc.) e prever o impacto da sua presença nas propriedades de resistência à corrosão por picadas (a fase sigma degrada a resistência à corrosão por picadas e a resistência mecânica).[16]

3.3.1. Análise microestrutural do aço 25-6-3-3

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

Nas amostras sujeitas a estágio isotérmico com as durações de um e dez minutos não foi detectada a presença de fase sigma. As amostras sujeitas a estágio isotérmico com duração de cem minutos evidenciaram uma precipitação abundante de fase sigma (figura 22), que germina na interface ferrite/austenite, crescendo de forma massiva para a ferrite; juntamente com a fase sigma detectou-se a ocorrência de austenite secundária; a presença desse constituinte denuncia a ocorrência da reacção eutectóide, segundo a qual a ferrite se transforma em fase sigma e austenite secundária (vide equação 1).

3.3.2. Análise microestrutural do aço 25-7-3

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

Nas amostras submetidas a estágio isotérmico com duração de um minuto não foi detectada a ocorrência de fase sigma. As amostras sujeitas a estágios isotérmicos com duração de dez e cem minutos revelaram a ocorrência de fase sigma; nas primeiras, a fase sigma apresentou uma precipitação contínua na interface austenite/ferrite (figura 23, à esquerda), nas segundas, verificou-se precipitação massiva de fase sigma (e austenite secundária) na ferrite (figura 23, à direita).

Estes resultados, comparativamente com os resultados do aço 25-6-3-3, sugerem que presumivelmente o maior teor em molibdenio e a presença de 0,5%p. de tungsténio do aço 25-7-3 provocam o aumento da cinética de formação da fase sigma, em acordo com a bibliografia [4,6,7,13].

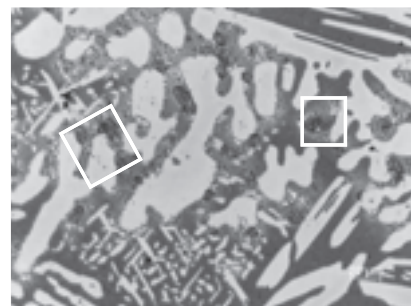


Fig. 22. Microestrutura do aço 25-6-3-3 sujeito a estágio isotérmico a 900°C com duração de cem minutos; verifica-se a ocorrência abundante de fase sigma na interface austenite/ferrite (rectângulos). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.

¹¹ Não foi obtido um intervalo de temperatura (CPT) por insuficiência de material, por uma previsão errada do material.

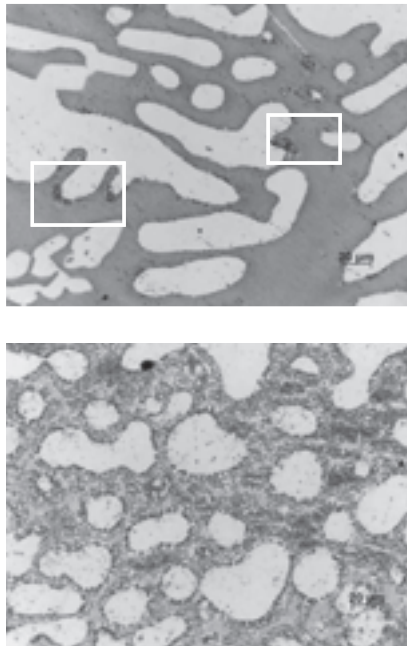


Fig. 23. Microestruturas do aço 25-7-3 sujeito a estágio isotérmico a 900°C com durações de 10 minutos (em cima) e de cem minutos (em baixo); verifica-se em ambas a presença de fase sigma (rectângulos). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.

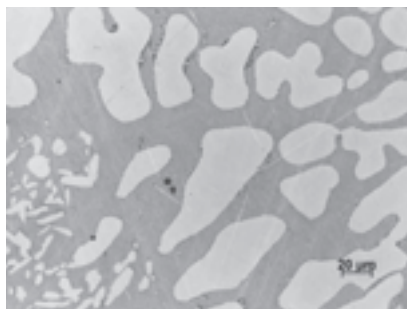


Fig. 24. Microestrutura do aço 27-7-5 sujeito a estágio isotérmico a 900°C com durações de um minutos; verifica-se a ocorrência descontínua de fase sigma (rectângulos). Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.

3.3.3. Análise microestrutural do aço 27-7-5

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

A microestrutura das amostras sujeitas ao estágio isotérmico com duração de um minuto está exposta na figura 24; pode verificar-se a ocorrência descontínua de fase sigma na interface ferrite/austenite.

As amostras sujeitas a estágios isotérmicos de dez minutos evidenciaram uma ocorrência massiva de fase sigma (figura 25, à esquerda); por sua vez, as amostras sujeitas ao estágio de cem minutos apresentaram uma microestrutura aparentemente constituída por austenite primária, austenite secundária e por fase sigma (figura 25, à direita), evidenciando a transformação total da ferrite (vide equação 1).

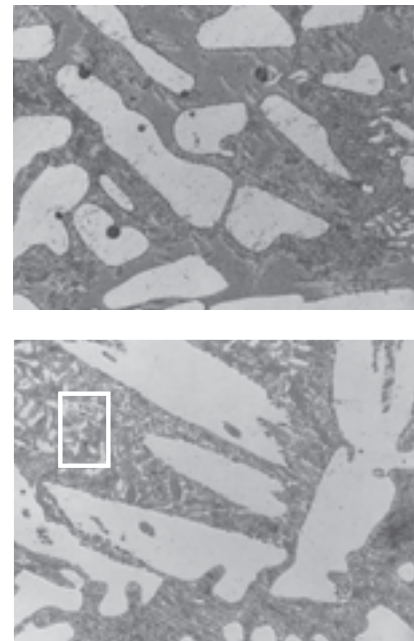


Fig. 25. Microestruturas do aço 27-7-5 sujeito a estágio isotérmico a 900°C; em cima, a amostra sujeita a durações de dez minutos, onde se verifica a abundante precipitação de fase sigma; em baixo, a amostra sujeita a cem minutos de estágio, onde se pode verificar a ocorrência de austenite secundária (rectângulo) e fase sigma. Ataque electrolítico a 3V com NaOH, durante 20s.

Estes resultados sugerem que o aumento dos teores em crómio e molibdénio aumenta a intensidade da precipitação de fase sigma do aço para as mesmas condições de temperatura e duração do estágio, de acordo com [4,6,7,18].

3.3.4. Dureza

Foi determinada a microdureza da fase sigma, em amostras do aço 27-7-5 sujeitas a tratamento isotérmico de cem minutos (vide figura 25), sendo obtido um valor de $720\text{HV}\pm 70$ (valor médios de 10 indentações com carga de 981,2 mN).

Na figura 26 pode verificar-se o aumento das durezas das amostras dos aços 25-7-3 e 27-7-5 em função da duração de exposição ao estágio isotérmico; tendo em conta a variação da fracção volúmica de fase sigma em função da duração da exposição das amostras ao estágio isotérmico, é possível prever que o aumento da dureza verificado se deve à presença de fase sigma. A dureza do aço 25-6-3-3 não apresenta uma variação significativa, em função da duração do estágio isotérmico, devido à baixa fracção de fase sigma verificada, mesmo para o estágio isotérmico com duração de cem minutos. Estes resultados sugerem que a dureza denuncia a ocorrência de fase sigma, a partir de determinado teor crítico dessa fase.

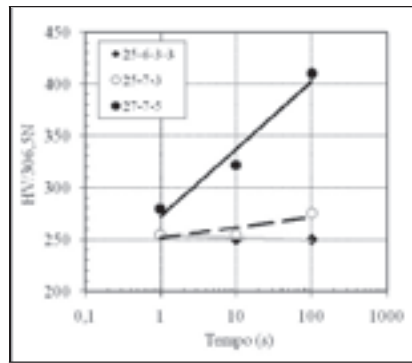


Fig. 26. Durezas Vickers dos três aços de estudo, sujeitos a tratamento de precipitação de fase sigma, em função do tempo de estágio.

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

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

Os resultados da aplicação do procedimento disponível no método A da norma ASTM G48-03 nas amostras sujeitas a estágio isotérmico a 900°C, evidenciaram o carácter pernicioso da fase sigma (tabela 14).

Tab. 14 – Resultados obtidos no ensaio realizado conforme o método A da especificação da ASTM G48-03, a 22°C, sobre os AID sujeitos ao tratamento isotérmico a 900°C.

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

As amostras do aço 25-6-3-3 apresentam corrosão para qualquer duração do estágio isotérmico, e a intensidade da corrosão evidencia-se proporcional ao aumento do teor em fase sigma; estes resultados conduzem à hipótese de que as amostras sujeitas a estágios isotérmicos com durações de um e dez minutos apresentam a ocorrência de fase sigma, embora não tenha sido detectada na observação efectuada ao microscópio óptico.

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

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

Os resultados da aplicação do procedimento em conformidade com a norma ASTM G61-96 confirmam o carácter nefasto da fase sigma, ao nível de resistência à corrosão por picadas (vide tabela 15). O aço 25-7-3 apresentou uma degradação clara das propriedades de resistência à corrosão por picadas em amostras sujeitas ao estágio isotérmico com duração de cem minutos, já que apresenta um Ep consideravelmente menor que as amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 1150°C; a área do ciclo de histerese também revelou um forte aumento, relativamente aos resultados das amostras sujeitas a tratamento de solubilização, denunciando uma resistência à corrosão por picadas inferior. Para tempos de estágio com durações de um e dez minutos, não se verificaram alterações significativas relativamente às amostras sujeitas ao tratamento térmico de solubilização (vide tabela 13).

Os resultados do aço 27-7-5 revelam a perda de propriedades de resistência à corrosão por picadas para as amostras sujeitas a durações de dez e cem minutos de estágio isotérmico; isto pode verificar-se pelo menor potencial de protecção quando comparada com o potencial de protecção das amostras sujeitas a tratamento térmico de solubilização (vide tabela 13). A um minuto de estágio, apesar de na análise metalográfica ser evidente a ocorrência de fase sigma, este procedimento não revela a degradação das propriedades de resistência à corrosão por picadas.

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

Tab. 15 – Valores dos potenciais de corrosão e protecção e da área do ciclo de histerese obtidos na aplicação do procedimento proporcionado pela ASTM G61-96 sobre amostras dos aços em estudo sujeitos a um tratamento isotérmico a 900°C.

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

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

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

4. CONCLUSÕES

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

1. O crescente teor em cromo e molibdénio nos AID aumenta a propensão à ocorrência de fase sigma no estado bruto de vazamento.
2. O aumento dos teores em elementos alfa gêneos expande o intervalo de temperatura ao qual ocorre a precipitação de fase sigma; para o aço 27-7-5 foi possível verificar a ocorrência de fase sigma quando este foi sujeito a tratamento térmico de solubilização a 1075°C, enquanto nos outros aços, para temperaturas iguais ou inferiores, não foi observada fase sigma.
3. O aço que apresenta melhores propriedades de resistência à corrosão por picadas é o aço 27-7-5, quando tratado termicamente a 1150°C, conforme resulta de todos os indicadores retirados dos ensaios realizados; o aço 25-7-3 apresenta uma resistência à corrosão superior à do aço 25-6-3-3; tendo em consideração a composição aproximada destes dois aços, parece evidente o efeito benéfico do tungsténio e do pequeno aumento do teor em azoto na resistência à corrosão do aço 25-7-3.
4. Comprova-se a informação da literatura acerca do significado do PREN global. Este parâmetro fornece indicações acerca do potencial que o material apresenta

- para resistir à corrosão por picadas. Um correcto processamento do AID deve promover fases com teor e PREN próximos e evitar a formação de fases secundárias.
5. A dureza da ferrite é ligeiramente superior à da austenite, apesar da presença do azoto que endurece a austenite por efeito de solução sólida.

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

1. Dos estágios isotérmicos a 900°C (para promover a formação da fase sigma) é possível concluir que o aumento do teor de elementos alfa gêneos no AID provoca um aumento da cinética de precipitação; pode verificar-se que a presença de 0,5% de tungsténio e de um teor superior em molibdénio no aço 25-7-3 (apesar de um teor em azoto mais elevado) provocam um aumento da cinética de fase sigma, relativamente ao aço 25-6-3-3. O aço 27-7-5 para 100 minutos de estágio a 900°C apresenta uma microestrutura completamente isenta de ferrite, tendo esta sido transformada segundo a reacção eutectoide (ferrite → fase sigma + austenite secundária).
2. A presença de fase sigma evidencia-se prejudicial ao comportamento à corrosão por picadas do AID para qualquer quantidade de fase sigma; os AID no estado solubilizado não apresentam corrosão com base no ensaio G48-03 a 22°C, contrariamente ao que se verifica quando a fase sigma está presente.
3. Após a transformação completa da ferrite em fase sigma e austenite secundária verifica-se uma ligeira recuperação da resistência à corrosão por picadas, contudo, nunca comparável à verificada quando essa fase está ausente.
4. A presença de fase sigma eleva a dureza do aço.
5. O procedimento disponível na especificação ASTM G48-03 (método A) revelou-se mais sensível à presença de fase sigma que o procedimento da especificação ASTM G61-96.

Este artigo resulta da tese de conclusão do mestrado integrado em engenharia de metalúrgica e de materiais; deixa-se um agradecimento especial à Ferespe, Lda., pela cedência do material em estudo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.W.Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, in: John Wiley & Sons, 2000, 325-330.
- [2] H. Santos, J. Leal, Revista APF 235 (2004) 28-33.
- [3] British Stainless steel association, Schaeffler diagram. (2008). Disponível em: www.bssa.org.uk/topics.php?article=121
- [4] H. Santos, J. Leal, L. Ribeiro, M. Vieira, Avaliação da susceptibilidade à corrosão por picada de um aço inoxidável duplex vazado, em diferentes estados microestruturais, in: 61º Congresso anual da ABM, ABM Brasil, Rio de Janeiro, 2006.

- [5] H. Santos, J.Leal, C. Sá, *Advanced materials Forum III* (2006) 524-528.
- [6] Davis, J.R: *Stainless steels*, ASM Specialty Handbook, ASM International, Materials Park, OH, 2nd printing, 1996, 32-34, 54, 133-136, 233-234.
- [7] S.W.Jeong, Z.H.Lee,H.M. Lee, *Materials Research and Advanced Techniques* 91 (2000) 494-499.
- [8] Outokumpu stainless AB, *Duplex Stainless Steel*, in: *Outokumpu*, 2004, 1-14.
- [9] R.A.Perren, T.A.Suter, et al., *Corrosion science* 43 (2001) 727-747.
- [10] Garfias-Mesias, J.M.Sykes, C.D.S. Tuck, *Corrosion Science* 38 (1996) 1319-1330.
- [11] J. H. Cleland, *Engineering Failure analysis* 3 (1996) 65-69.
- [12] K.S. Siow, T.Y.Song, J.H. Qiu, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 48 (2001) 31-36.
- [13] S. Sharafi, *Microstructure of super-duplex stainless steels*, in: *Department of Materials Science and Metallurgy; Tesis: Doctor*, University of Cambridge, Cambridge, 1993, 30-41.
- [14] Hosni Ezuber, A. El-Houd,F. El-Shawesh, *Desalination* 207 (2007) 268-275.
- [15] N. Lopez, M. Puiggali, *Corrosion Science* 41 (1999) 1615-1631.