

Artigo

Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

Pardal, J. M.;* Tavares, S. S. M.; Ponzio, E. A.; Schmitt, V. M.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (4), 658-677. Data de publicação na Web: 18 de agosto de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

A Review of Corrosion Resistance in Duplex and Superduplex Stainless Steels

Abstract: This work aims to approach the characteristics of corrosion resistance of duplex (DSS) and superduplex (SDSS) stainless steels considering that are alloys that combine high mechanical strength with high values of corrosion resistance. For this reason, was performed a brief review of the behavior of these steels in several corrosive media, including possible effects of generalized and localized corrosion under diverse conditions of heat treatment in order to distinguish the limits of applicability of this class of materials that has been widely used in enterprises in petroleum and petrochemical industries.

Keywords: Duplex stainless steels; superduplex stainless steels; corrosion resistance; heat treatments.

Resumo

O presente trabalho visa abordar as características da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) tendo em vista que, com o advento do pré-sal, estão sendo requisitadas ligas que conjugem elevadas resistências mecânicas com altos valores de resistência à corrosão. Por este motivo, foi realizada uma revisão sucinta do comportamento destes aços em diversos meios, abrangendo possíveis efeitos de corrosão generalizada e localizada em diversas condições de tratamento térmico visando ainda distinguir os limites de aplicabilidade desta classe de materiais que estão sendo muito utilizados em empreendimentos nas indústrias do petróleo e petroquímicas.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis duplex; aços inoxidáveis superduplex; resistência à corrosão; tratamentos térmicos.

* Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria nº 156, CEP 24210-240, Niterói-RJ, Brasil.

✉ juanmanuelpardal@yahoo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130047](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130047)

Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

Juan Manuel Pardal,^{a,*} Sérgio S. M. Tavares,^a Eduardo A. Ponzio,^b
 Vanessa M. Schmitt^a

^a Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria nº 156, CEP 24210-240, Niterói-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Rua Outeiro de São João Batista s/n, CEP 24020-141, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

* juanmanuelpardal@yahoo.com.br

Recebido em 16 de janeiro de 2013. Aceito para publicação em 15 de agosto de 2013

1. Introdução

2. Corrosão

2.1. Corrosão Generalizada

2.2. Corrosão Localizada

2.3. Fenômenos de Corrosão em AID e AISD Tratados Termicamente

3. Considerações Finais

1. Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) são materiais que aliam alta resistência mecânica com elevada resistência à corrosão por pites. Estas características são devidas à sua fina microestrutura bifásica composta por

quantidades similares de austenita (γ) e ferrita (δ) e aos elementos de liga Cr, Mo e N.¹ A elevada resistência à corrosão por pites destas ligas pode ser observada na determinação do índice equivalente de resistência ao pite (*PRE*) apresentado na Equação 1. Destaca-se que coeficientes de *PRE* maiores que 40 são característicos de AISD.²⁻³

$$PRE = \%Cr + 3,3.(\%Mo) + 16.(\%N)$$

1

A Equação 1, calculada empiricamente, é a mais empregada e pode tomar diversas formas. Entretanto, devido à introdução de

tungstênio (W), o *PRE* de alguns graus de superduplex é determinado através da Equação 2.²

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

2

Na Tabela 1 encontram-se os valores do PRE de diversas classificações de AID e AISD e a Tabela 2 apresenta a composição química de diversos AID trabalhados (*wrought*) e fundidos (*cast*), levando-se em consideração os avanços tecnológicos produzidos durante o desenvolvimento dos mesmos.³

Tabela 1. Nomes comerciais usuais, designações segundo normas e PRE dos diversos AID trabalhados

Norma Americana (UNS)	Norma Europeia (EM)	Nome Comercial	PRE
S31500	14.417	3RE60 ¹ , A903 ⁹ , VLX569 ³	23
S32304	14.362	SAF 2304 ¹⁻¹¹ , UR35N ² , VLX534 ³	25
S32404	---	UR50 ²	31
S31803	14.462	2205 ¹ , UR45N ² , Falc223 ⁸ , AF22 ¹⁰ , VS22 ³ , VLX 562 ³ , DP8 ⁴ , 318LN, A903 ⁹ , 1.4462/PRES35 ¹² , NKCr22 ¹³ , SM22Cr ⁴ , Remanit 4462 ¹⁴	34
S32205	14.462	UR45N+ ² , 2205 ¹	35
S31200	---	UHB 44LN, UR 47N ² , VLX547 ³	38
S31260	---	DP3 ⁴	38
S32550	14.507	Ferrallium 255 ⁵ , UR52N ²	38
S32900	14.460	AISI 329, UHB 44L, 10RE51 ¹ , 453S	33
S32950	---	7Mo Plus ¹⁵	36
S32520	14.507	UR52N+ ² , SD40 ⁵	41
S32750	14.410	SAF 2507 ¹⁻¹¹ , UR47N+ ²	41
S32760	14.501	Zeron 100 ⁶ , FALC100 ⁸	>40
S39274	---	DP3W ⁴	42*
S39277	---	AF918 ⁷ , 25.7NCu ⁷	42

* PRE_w

Fabricantes

¹ Avesta Sheffield Ltd; ² Creusot-Loire Industrie; ³ Valourec; ⁴ Sumitomo Metal Industries; ⁵ Haynes International;

⁶ Weir Materials Ltd; ⁷ DMV Stainless/Feroni; ⁸ Krupp Stahl; ⁹ Böhler Edelstahl; ¹⁰ Mannesmann;

¹¹ AB Sandvik Steel; ¹² Fabrique de Fer; ¹³ Nippon Kokan; ¹⁴ TEW; ¹⁵ Carpenter.

Tabela 2. Composição química (% em peso) dos diversos AID trabalhados e fundidos³

Aços Inoxidáveis Duplex (AID) Trabalhados									
Nome da liga	UNS	EN	C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W
329	S32900	14.460	0,08	23,0-28,0	2,5-5,0	1,0-2,0	---	---	---
3RE60	S31500	14.417	0,03	18,0-19,0	4,3-5,2	2,5-3,0	0,05-0,1	---	---
Uranus 50	S32404	---	0,04	20,5-22,5	5,5-8,5	2,0-3,0	---	1,0-2,0	---
2304	S32304	14.362	0,03	21,5-24,5	3,0-5,5	0,05-0,6	0,05-0,2	0,05-0,6	---
2205	S31803	14.462	0,03	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,2	---	---
2205	S32205	14.462	0,03	22,0-23,0	4,5-6,5	3,0-3,5	0,14-0,2	---	---
DP-3	S31260	---	0,03	24,0-26,0	5,5-7,5	5,5-7,5	0,1-0,3	0,2-0,8	0,1-0,5
UR 52N+	S32520	14.507	0,03	24,0-26,0	5,5-8,0	3,0-5,0	0,2-0,35	0,5-3,0	---
255	S32550	14.507	0,04	24,0-27,0	4,5-6,5	2,9-3,9	0,1-0,25	1,5-2,5	---
DP 3W	S39274	---	0,03	24,0-26,0	6,8-8,0	2,5-3,5	0,24-0,32	0,2-0,8	1,5-2,5
2507	S32750	14.410	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,32	0,5	---
Zeron 100	S32760	14.501	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-4,0	0,20-0,30	0,5-1,0	0,5-1,0
Aços Inoxidáveis Duplex (AID) Fundidos									
CD4MCuN Grade 1B	J93372	---	0,04	24,5-26,5	4,4-6,0	1,7-2,3	0,10-0,25	2,7-3,3	---
CD3MN Cast 2205 Grade 4A	J92205	---	0,03	21,0-23,5	4,5-6,5	2,5-3,5	0,10-0,30	---	---
CE3MN Atlas 958 Cast 2507 Grade 5A	J93404	14.463	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	4,0-5,0	0,10-0,30	---	---
CD3MWCuN Cast Zeron 100 Grade 6A	J93380	---	0,03	24,0-26,0	6,5-8,5	3,0-4,0	0,20-0,30	0,5-1,0	0,5-1,0

As aplicações dos AID e AISD se concentram nos setores de processamento químico, petroquímico, papel e celulose, extração de petróleo *on* e *offshore*, fertilizantes e indústria nuclear. Nestes

setores, os AID e AISD têm sido utilizados em tubulações, bombas, tanques e vasos de pressão em função do *PRE* do aço. A Tabela 3 apresenta algumas dessas aplicações em vários segmentos industriais.⁴

Tabela 3. Aplicações dos AID e AISD em função do PRE do aço⁴

Segmento Industrial	23 % Cr, sem Mo PRE=25	22 % Cr+Mo 30<PRE<36	25 % Cr 32<PRE<40	26 –27 % Cr PRE>40
Processamento Químico	---	Bombas, tanques de produtos químicos, serpentinas para fusão de enxofre e centrifugadores.	Extratores de uréia, reatores agitadores e trocadores de calor.	Evaporação salina, tubulações, bombas, sistemas de refrigeração de água do mar.
Petroquímico	Reatores tubulares com revestimento de aço carbono.	Unidades de dessalinização e destilação.	Carcaças de bombas de dessulfuração.	Tubulações para meios contendo Cl ⁻ ou HCl.
Polpa e papel	Digestores, pré-aquecedores e evaporadores.	Digestores contendo sulfatos e sulfitos.	Digestores e pré-aquecedores.	Equipamento de branqueamento contendo cloretos.
Geração de Energia (fóssil e nuclear)	Reaquecedores, aquecedores de água de alimentação.	Tubo de injeção em alta velocidade em poços geométricos.	---	Trocadores de calor e sistemas em condições geotérmicas ou salinas.
Extração de Petróleo e gás (on e offshore)	Refrigeradores, tubulações e linhas de distensão.	Estruturas e revestimentos (H ₂ S+CO ₂).	Transporte de gás sulfuroso, bombas de injeção de água salgada.	Sistemas de refrigeração, bombas, separadores, vasos de pressão e válvulas.

Devido à elevada resistência à corrosão em estado solubilizado um dos focos deste trabalho é apresentar uma breve revisão dos diversos mecanismos de corrosão que afetam os AID e AISD em condições microestruturais ideais em meios ou atmosferas corrosivas.

No entanto, apesar dos AID e AISD possuírem uma alta resistência à corrosão, em diversos meios, em relação às outras famílias de aços inoxidáveis, o alto teor de elementos de liga propicia uma maior tendência à formação de fases deletérias, tais como chi (χ), nitreto de cromo (Cr₂N) e, principalmente, a sigma (σ). Esta formação de fases deletérias pode ocorrer em faixas de temperaturas típicas de alguns processos de fabricação mecânica, contribuindo desse

modo para deterioração de tais propriedades em processos de envelhecimento térmico. Portanto, serão também abordados os fenômenos de corrosão decorrentes dos tratamentos térmicos em diversos AID e AISD.

2. Corrosão

2.1. Corrosão Generalizada

Em meios contendo ácido sulfúrico, em diferentes concentrações e temperaturas, as diversas designações de aços inoxidáveis

duplex e superduplex apresentam comportamentos bem diferenciados. As curvas de isocorrosão de diversos AID, AISD, para uma taxa de corrosão de 0,1 mm/ano com fluido estagnado de ácido sulfúrico, mostram que a designação do aço inoxidável duplex UNS S31803 apresenta resistência à corrosão aceitável à temperatura de 20 °C até concentrações de 30 % de H₂SO₄ assim como para maiores que 90 %. No entanto, a liga do aço inoxidável superduplex UNS S32750 tem um limite de aplicação maior em relação à concentração de H₂SO₄ com uma taxa de 0,1 mm/ano, na mesma temperatura, por apresentar concentrações de até aproximadamente 50 % e, concentrações maiores de 80 %. No entanto, ligas contendo cobre, como as especificações UNS S32550 e UNS S32760, se comportam satisfatoriamente em diversas concentrações com relação aos AID UNS S31803 e AISD UNS32750, sendo o mesmo comparável a uma liga de Ni (UNS S8028). Esta melhoria é devida ao fato do cobre agir como um elemento ativo na liga, reduzindo os ácidos.²

Em ácidos fortemente redutores, tal como o ácido clorídrico (HCl), os aços inoxidáveis duplex apresentam maior resistência que o AISI 316L. Por exemplo, o AID UNS S31803 pode ser utilizado satisfatoriamente a 60 °C em concentrações de aproximadamente 1 % de HCl para uma taxa de corrosão de 0,1 mm/ano em um fluido estagnado de ácido clorídrico. Enquanto isso, o AISI 316L pode ser empregado em até 0,5 % de HCl nas mesmas condições de serviço. Entretanto, o AISD UNS 32760 apresenta um melhor comportamento do que o UNS S32750 devido às adições de Cu e W. Neste sentido, o UNS S32750 terá uma taxa de corrosão de 0,1 mm/ano em contato com um fluido estagnado de 2,5 % de HCl à temperatura de 40 °C, ao passo que o UNS S32760 pode operar com concentrações de até quase 6,5 % de HCl nas mesmas condições de serviço.²

Para meios altamente oxidantes, ácido nítrico em altas concentrações, os AID e AISD exibem um comportamento adverso. Neste tipo de meio o Mo interage negativamente,

motivo pelo qual sua utilização é restrita a 2 %. O AID UNS S32304 possui um comportamento aceitável em concentrações de até 80 % de HNO₃, devido ao baixo teor de Mo. Porém, uma liga desenvolvida contendo 29 % Cr – 6 % Ni - 1,5 % Mo - 0,4 % N possui taxas de corrosão muito baixas.

O comportamento dos AID e AISD é adequado na presença de meios alcalinos, tal como o hidróxido de sódio (NaOH) em concentrações de até 30 %. Estudos efetuados em equipamentos da indústria celulósica mostram que a taxa de corrosão de AID é muito menor que os graus *standard* dos inoxidáveis austeníticos.²

Os aços inoxidáveis duplex e superduplex apresentam um comportamento extraordinário diante de ácidos orgânicos puros e contaminados. Modernos AID são resistentes à ação do ácido acético em altas temperaturas, onde o AISI 304 sofre uma corrosão elevada, podendo gerar trincas quando em altas concentrações. Para os ácidos orgânicos mais agressivos, tais como o ácido fórmico, a maioria dos aços inoxidáveis e as ligas de titânio são fortemente afetados em concentrações médias e altas temperaturas, mas o AISD UNS S32750 é resistente a este meio quase até o ponto de ebulição.

2.2. Corrosão Localizada

Este tipo de corrosão, diferentemente da uniforme, é extremamente perigosa. A corrosão localizada é um tipo de corrosão de difícil monitoramento em equipamentos e instalações. Em seguida, serão abordados dois fenômenos deste tipo de corrosão característicos em materiais de equipamentos de processo.

2.2.1. Corrosão por Pites ou Puntiforme

A corrosão por pites ou puntiforme é uma forma de corrosão localizada que consiste na

formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade, geralmente de fundo anguloso e profundidade maior do que seu diâmetro.⁵ Ocorre em determinados pontos da superfície, enquanto que o restante pode permanecer praticamente sem ataque. É um tipo de corrosão muito característica dos materiais metálicos formadores de películas protetoras (passiváveis) e resulta, de modo geral, da atuação da ilha ativa-passiva nos pontos nos quais a camada passiva é rompida. Outro aspecto importante é o mecanismo de formação dos pites já que a falha se inicia em pontos de fragilidade da película passivante (defeitos de formação) e o pH no interior do pite se altera substancialmente no sentido ácido, o que dificulta a restituição da passivação inicial. Resulta daí que a pequena área ativa formada diante de uma grande área catódica provoca a corrosão intensa e localizada.

Os únicos elementos de liga que agem a favor da resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis duplex e superduplex são os contidos na Equação 1, além do silício, que proporciona uma estabilização do filme protetor, mas limitado a 2 % devido a seus efeitos na estabilidade estrutural, entre outros motivos. Quanto ao cobre, existem controvérsias em relação à resistência à corrosão por pites.

Ao mesmo tempo, é necessário considerar a resistência à corrosão por pites da ferrita (δ) e da austenita (γ) individualmente, devido à partição de elementos de liga entre as fases, que será função da qualidade do tratamento térmico empregado. Por exemplo, uma liga com um alto valor de *PRE* pode proporcionar um baixo valor na temperatura crítica de corrosão por pites

(*Critical Pitting Temperature – CPT*), se uma das fases está empobrecida em Cr, Mo, W ou N, existindo desse modo um *PRE* localizado muito baixo.²

Existem normas da ASTM que indicam métodos para avaliar a resistência à corrosão localizada. Como exemplos, podem ser citadas a ASTM G48⁶ e a ASTM G61.⁷

A norma ASTM G48⁶ especifica ensaios para avaliar a perda de massa em aços inoxidáveis utilizando uma solução de cloreto férrico (FeCl_3). Nesta norma são indicados quatro procedimentos de ensaio, para avaliar o tipo de corrosão localizada e a *CPT*.

Entretanto, a norma ASTM G61⁷, utiliza a técnica eletroquímica de polarização cíclica em um meio de 3,5 % em peso de cloreto de sódio (NaCl). Neste tipo de ensaio pode ser determinado o potencial de pite (E_p) da liga, que infere ao menor potencial no qual o pite se inicia e cresce. O potencial de pite (E_p) é influenciado por vários fatores, como tamanho dos grãos, inclusões, entre outros. Neste contexto, Garfias–Mesias e cols.⁸ avaliaram no AID UNS S32550, através da técnica de polarização cíclica, o efeito da temperatura de solubilização na *CPT*, denotando que a condição tratada a 1020 °C exibe uma maior *CPT*.

Na Tabela 4 são apresentados os valores mínimos de temperatura de solubilização para alguns AID e AISD a partir da especificação ASTM A-480, referente aos requerimentos gerais para bobinas de chapas, lâminas e tiras de aços inoxidáveis e resistentes ao calor.³ Estes valores proporcionam à liga uma adequada partição de elementos de liga nas fases ferrita (δ) e austenita (γ), assim a resistência à corrosão destas ligas é otimizada.

Tabela 4. Temperaturas mínimas de solubilização para AID e AISD

Grau	Temperatura Mínima de Solubilização °C
Lean Duplex (2304)	980
SAF 2205	1040
25Cr Duplex	1040
Superduplex (Dependendo do grau)	1050 a 1100

2.2.2. Corrosão por Frestas

A corrosão por frestas ou *crevice* é uma forma de ataque local característica em pequenos espaços livres onde o fluido escoar com dificuldade. Ela ocorre frequentemente em juntas soldadas sobrepostas, juntas rebitadas, ligações flangeadas, ligações roscadas, revestimentos com chapas aparafusadas, debaixo de areia ou impurezas depositadas sobre a superfície do aço, além de pontos de contato com materiais não metálicos. De qualquer forma, as frestas deverão ser evitadas ou eliminadas por serem regiões preferenciais de corrosão. As frestas estão sujeitas à formação de pilhas de aeração diferencial e de concentração iônica diferencial. Quando o meio é líquido ocorre preferencialmente à pilha de concentração iônica diferencial e quando o meio é gasoso tende a ocorrer a pilha de aeração diferencial, porém cabe ressaltar que a pilha de aeração diferencial também pode ocorrer em meios líquidos, pois diferentes concentrações de O₂ (gás) dissolvidos no

eletrólito causam a diferença de potencial. Em uma fresta haverá menor concentração de O₂ no interior da fresta, pois a distância de difusão é maior que no exterior.²

A resistência à corrosão por frestas pode ser relacionada com a resistência à corrosão por pites. A temperatura crítica de corrosão por frestas (*Critical Crevice Temperature - CCT*) é aproximadamente proporcional à temperatura crítica de corrosão por pites (*CPT*), como indica a Figura 1, para uma solução com FeCl₃, empregada em vários graus de Aços Inoxidáveis Austeníticos (AIA) e AID.²

A tendência na análise experimental de corrosão por frestas é fortemente relacionada com a condição da superfície do aço, assim como materiais formadores de frestas (vidro cerâmicos e plásticos), entre outras variáveis. Em outras palavras, as condições de ensaio de corrosão por frestas são muito difíceis para controle e reprodução, mesmo quando adotada a prática B da norma ASTM G48.^{2,6}

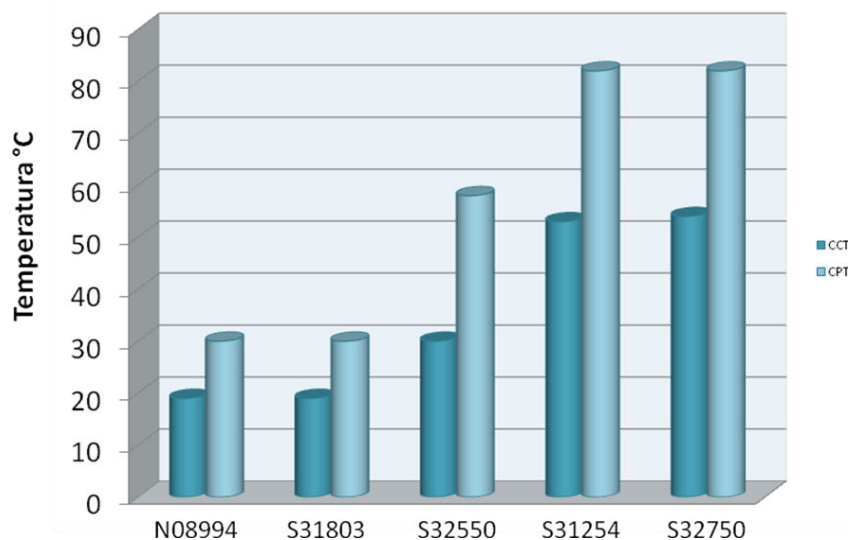


Figura 1. Comparação das temperaturas críticas de corrosão por frestas (CCT) e de corrosão por pites (CPT) de diversos materiais, em uma solução de FeCl_3 por 24 h (Adaptada da ref. 2)

2.2.3. Corrosão Sob Tensão (CST)

A corrosão sob tensão (CST) é um tipo de falha mecânica que ocorre quando um componente de um material susceptível é solicitado em tração ou possui tensões residuais em um meio agressivo. No caso dos Aços Inoxidáveis Austeníticos (AIA) e AID, soluções contendo cloretos são particularmente agressivas, principalmente em temperaturas acima de 50 °C. A resistência à corrosão sob tensão em aços inoxidáveis duplex e superduplex é considerada como intermediária entre os Aços Inoxidáveis Ferríticos (AIF) e AIA. A ferrita, por ser mais resistente a esse tipo de corrosão do que a austenita, confere ao aço um melhor desempenho, principalmente em meios contendo cloretos.²

Linton e cols.⁹ concluíram que a falha em serviço produzida em um vaso de pressão construído em AISD UNS 32750, operando com resinas de cloreto polivinílico, foi devida à combinação de corrosão localizada e CST.

Segundo Gunn,² o AISD é aparentemente imune à CST em temperaturas superiores a 250 °C, em meios contendo NaCl a 3 %. Entretanto, em relação à fragilização pelo hidrogênio (H), Chou e Tsai¹⁰ não observaram no AID UNS S31803 nenhum indicio de fragilização, quando ensaiado em tração em uma solução concentrada de NaCl com adição de HCl para manter o pH=2. Porém, quando há aplicação simultânea de potencial catódico elevado (~1500 mV vs SCE), o aço se torna extremamente frágil, devido à introdução do H atômico. A Figura 2 mostra o fenômeno de fragilização da fase ferrita quando submetida a tais condições.

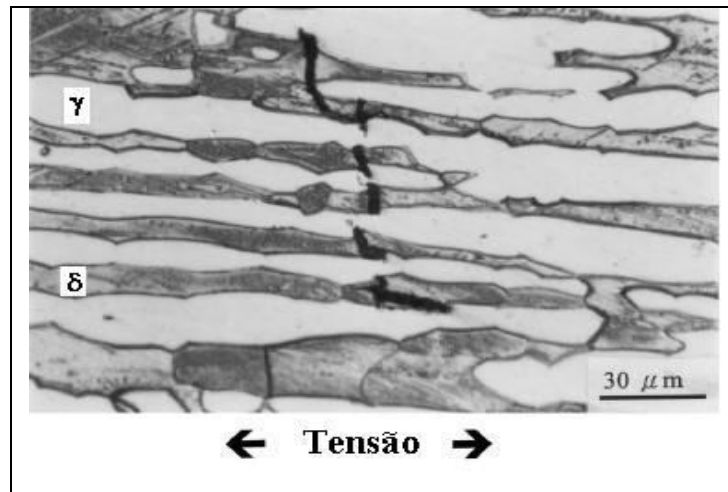


Figura 2. Micrografia da seção longitudinal mostrando trincas na fase ferrita do AID SAF 2205 em ensaios de tensão com baixa taxa de deformação. Aplicação simultânea de ~1500mV vs ECS. Solução contendo 26% de NaCl. Reprodução da ref. 10 com autorização. Copyright © 2000, Elsevier, UK

2.3. Fenômenos de Corrosão em AID e AISD Tratados Termicamente

Numerosas mudanças estruturais podem acontecer em aços inoxidáveis duplex e superduplex durante tratamentos isotérmicos. A maioria dessas transformações está relacionada à ferrita (δ), pois a taxa de difusão nesta fase é aproximadamente 100 vezes mais rápida do que na austenita (γ), o que se deve, principalmente, ao menor parâmetro de rede da estrutura cristalina CCC. Além disso, a ferrita é enriquecida em Cr e Mo, que são conhecidos por promover a precipitação de fases intermetálicas. A solubilidade destes elementos diminui na ferrita conforme o decréscimo da temperatura, aumentando a probabilidade de precipitação destes compostos durante o tratamento térmico.²

Os diagramas temperatura-tempo-transformação (TTT), produzidos por tratamentos térmicos isotérmicos seguidos de solubilização, são frequentemente empregados para descrever a susceptibilidade dos diferentes graus de fragilização e perda de resistência à corrosão. Em geral, no intervalo de temperaturas entre

600 °C e 1050 °C a construção destes diagramas é fundamentada basicamente em observações por microscopia, ao passo que no intervalo entre 300 °C e 600 °C, a construção das curvas é frequentemente feita por medições de dureza.²

A Figura 3 apresenta um diagrama TTT esquematizando os domínios de temperatura e tempo na ocorrência dos fenômenos de precipitação, além dos diversos tipos de precipitados existentes em AID e AISD devido à variedade e aos altos níveis de elementos de liga nele contidos. Esta figura também mostra como os níveis dos elementos de liga interagem modificando a extensão do domínio da precipitação desses compostos indesejáveis. Muitos desses precipitados fragilizam e diminuem a resistência à corrosão da liga devendo ser evitados. Dentre os precipitados destacam-se: sigma (σ), chi (χ) e alfa linha (α') assim como também o nitreto de cromo. Pode ser observado ainda como o Cr, Mo, W e Si tendem a acelerar a formação desses precipitados, particularmente as fases σ e χ .¹¹⁻¹²

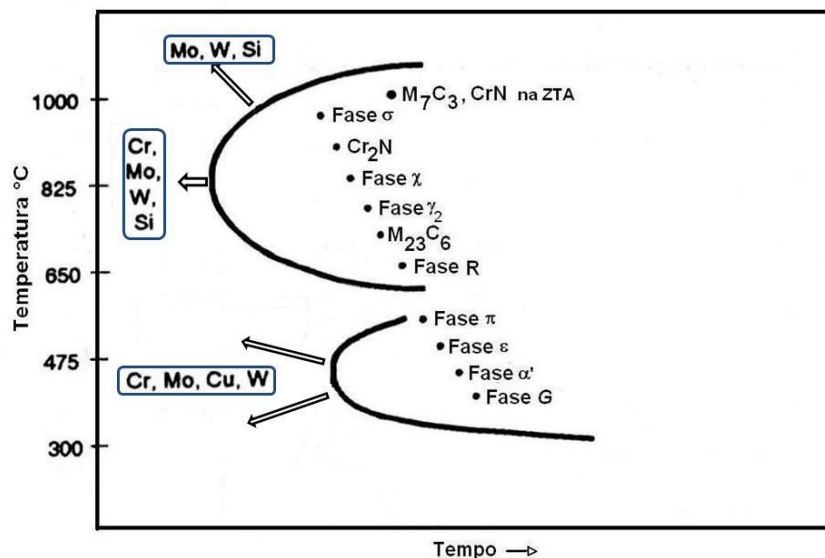


Figura 3. Diagrama TTT esquemático, mostrando as fases decorrentes em tratamentos térmicos de AID e AISD

A decomposição espinoidal da fase ferrita em AID e AISD na faixa de tratamentos térmicos de 300 °C a 550 °C pode, além de fragilizar o aço, tornar as regiões ferríticas susceptíveis à corrosão devido à presença de regiões ricas e pobres em Cr. Durante este processo ocorre o aumento gradativo da amplitude de variação do teor de Cr com o tempo. Para um determinado momento, o teor de Cr das regiões empobrecidas torna-se muito baixo, menor que 14 % atômico, e o

filme passivante é localmente destruído.¹³ Como exemplo, na Figura 4, se observa os pites de corrosão na região ferrítica da superfície lateral de um corpo de prova Charpy de AISD UNS S32760 envelhecido a 475 °C durante 1500 horas e atacado com o reagente Beraha. Observa-se ainda um detalhe da trinca percorrendo longitudinalmente a fase δ no corpo de prova.¹⁴

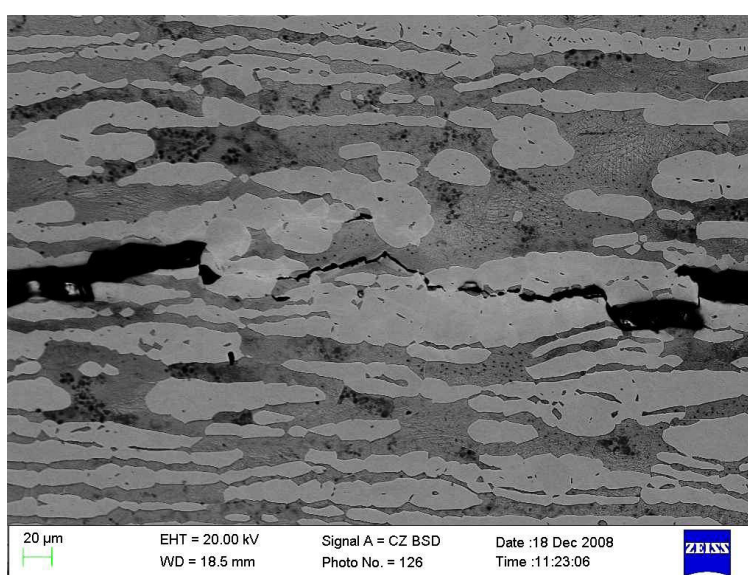


Figura 4. Detalhe de uma trinca percorrendo longitudinalmente a fase δ . Precipitação intensa de α' em diversos locais da matriz δ . Material SD-A envelhecido a 475 °C por 1500 horas¹⁴

Park e Kwon¹⁵ mencionaram que, no processo de corrosão galvânica entre a ferrita (δ) e austenita (γ), a profundidade de dissolução do grão ferrítico diminui com o tempo de envelhecimento, devido às diferenças microestruturais entre a condição solubilizada e a condição envelhecida como é

mostrado esquematicamente na Figura 5. Como pode ser observada, diferentemente da condição solubilizada, numerosas células microgalvânicas, de poucos nanômetros, são formadas entre α' e a fase vizinha rica em ferro na matriz ferrítica, conduzindo, deste modo, a uma corrosão da fase ferrita.

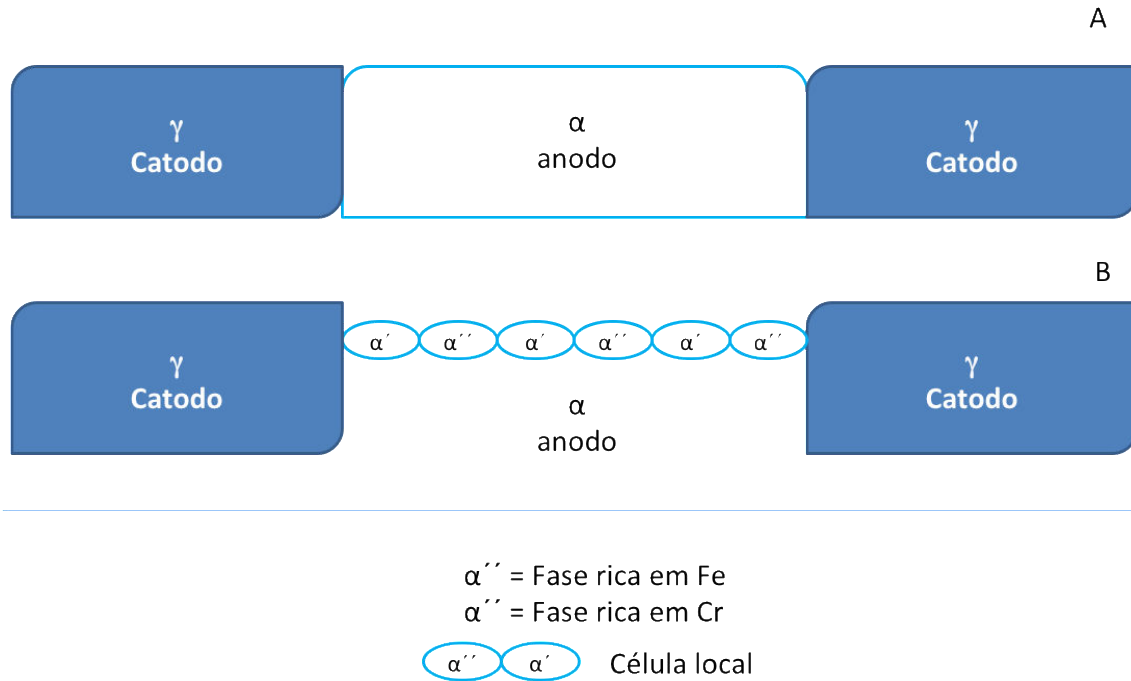


Figura 5. Esquema do comportamento da corrosão galvânica nos AID e AISD. (a) Condição solubilizada (b) Condição envelhecida. (Adaptada da ref. 15)

No mesmo trabalho, Park e Kwon¹⁵ efetuaram ensaios de polarização cíclica anódica para investigar os efeitos do envelhecimento e da adição de W na corrosão localizada de ligas *Duplex* em uma solução desaerada de 4 M NaCl a 80 °C. Os resultados obtidos, em termos de resistência à corrosão por pites em função do eletrodo de referência (mV vs Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS)), se encontram detalhados nas Figuras 6 e 7 para diversos tempos de envelhecimento e teores de W, respectivamente.

A Figura 6 mostra que a degradação na resistência à corrosão por pites das diversas ligas em função do tempo de envelhecimento a 475 °C é retardada quando a relação entre o W e Mo aumenta. Os resultados apresentados na Figura 7 mostram que o Mo combinado com o W exerce uma ação sinérgica na liga do ponto de vista da resistência à corrosão por pites. Sendo que a liga mais efetiva é aquela que possui Mo/W igual a 0,5.¹⁵

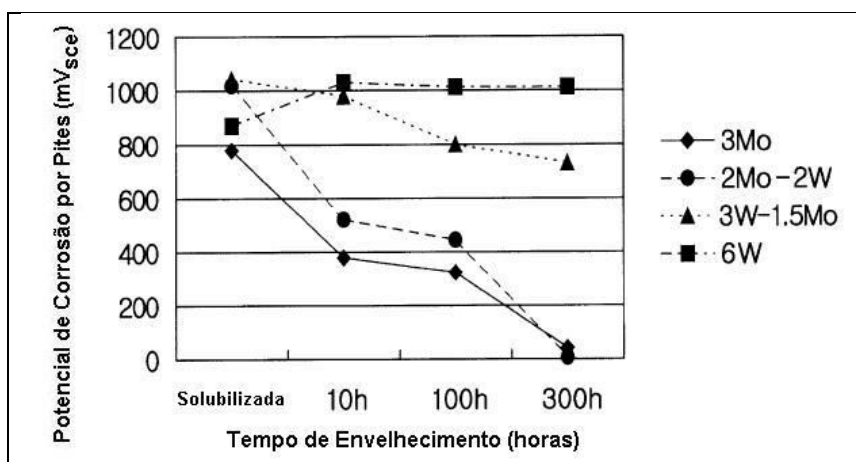


Figura 6. Efeitos do envelhecimento a 475 °C na resistência à corrosão por pites empregando ensaios de polarização anódica. Reprodução da ref. 15 com autorização. Copyright© 2003 Elsevier, U.K

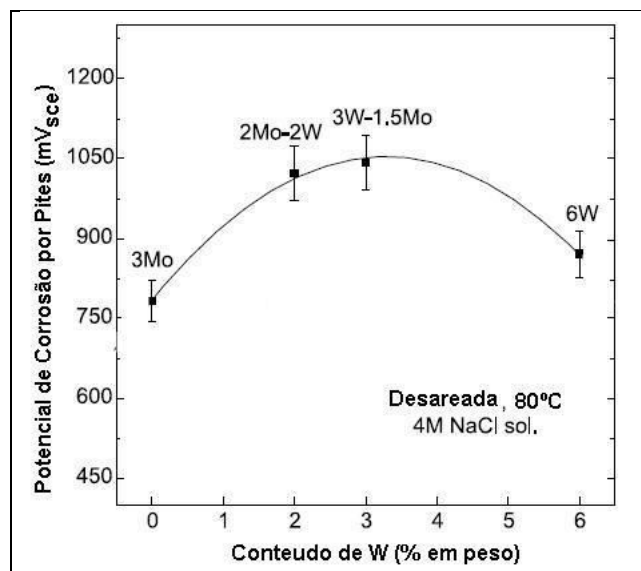


Figura 7. Potencial de corrosão por pites de diversas ligas duplex em função do teor de W contido na liga. Reprodução da ref. 15 com autorização. Copyright© 2003 Elsevier, U.K

Ensaio utilizando a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method – DL-EPR*) foram efetuados em AID envelhecidos em baixas¹⁵ e altas temperaturas.¹⁶ Esta técnica baseia-se no fato de que ao diminuir o potencial aplicado ao material, a partir de uma condição onde este se apresenta completamente passivado, haverá a quebra da película passiva preferencialmente nas zonas empobrecidas

em Cr. Os resultados do ensaio *DL-EPR* ou de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) são avaliados através da relação entre a corrente de reativação (I_r) e a corrente de ativação (I_a). Quando o valor de $I_r/I_a=0$ significa que o material não é susceptível à corrosão.

Tavares e cols.¹⁷ efetuaram ensaios utilizando esta técnica no aço inoxidável duplex UNS S31803, empregando uma

solução de 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl. Conforme apresentado na Figura 8, foi detectada uma pronunciada queda na resistência à corrosão da amostra envelhecida a 475 °C por 500 horas, no qual o valor de I_r/I_a é aproximadamente 0,86. Por

outro lado, os autores não observaram o mesmo efeito nas amostras envelhecidas a 350 °C e 400 °C, até 1000 horas de envelhecimento, como é apresentado na Figura 9 para a condição envelhecida a 400°C por 1000 horas.¹⁷

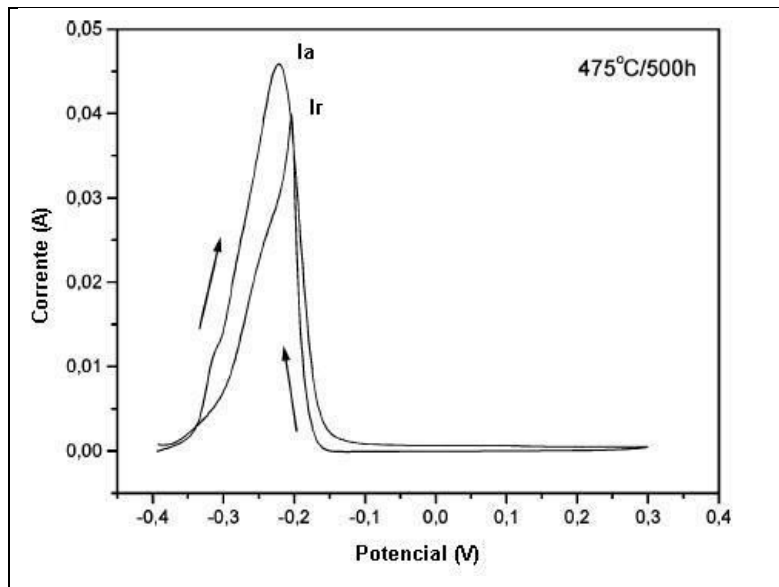


Figura 8. Curva DL-EPR da amostra envelhecida a 475°C durante 500 horas. Reprodução da ref. 17 com autorização Copyright © 2005, Springer Science + Business Media, Inc.

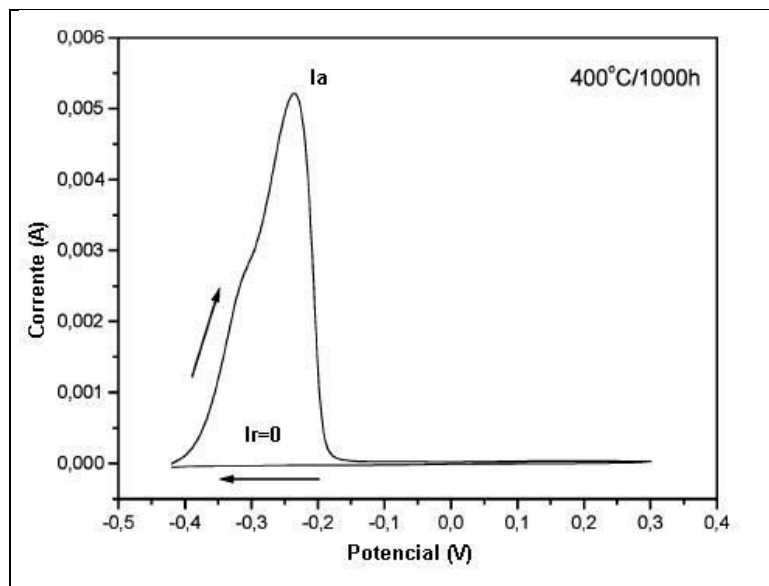


Figura 9. Curva DL-EPR da amostra envelhecida a 400°C durante 1000 horas Reprodução da ref. 17 com autorização Copyright © 2005, Springer Science + Business Media, Inc.

A Figura 10 mostra o comportamento do grau de empobrecimento de Cr da matriz, através dos valores de I_r/I_a para as diversas condições de tratamento de envelhecimento.¹⁷ A título de comparação, foram adicionados os valores obtidos por Park e Kwon¹⁵, para as ligas 25 Cr – 7 Ni – 3 Mo e 25 Cr – 7 Ni – 3 W – 1,5 Mo.

Como pode ser observado na Figura 10, Park e Kwon¹⁵ avaliaram o fenômeno até 300

horas de envelhecimento. Entretanto, Tavares e cols.¹⁷ o estudaram em amostras envelhecidas por até 1000 horas, caracterizando-se uma aparente cura (*healing*) das amostras envelhecidas a 475 °C por 1000 horas e 550 °C por 500 horas. Este processo é devido à difusão do Cr na matriz ferrítica, que reduz ou elimina a diferença de concentração deste elemento na mesma.¹⁷

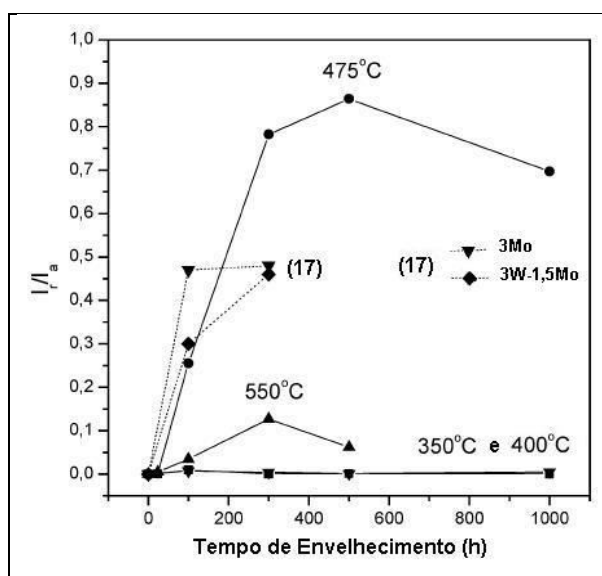


Figura 10. Valores de I_r/I_a versus tempo de envelhecimento para diversas temperaturas de tratamento. AISD UNS S31803. Reprodução da ref. 17 com autorização Copyright © 2005, Springer Science + Business Media, Inc.

O comportamento da dureza e de I_r/I_a em relação ao tempo de envelhecimento a 475 °C são bastante similares.¹⁷ Previamente, Souza¹⁸ encontrou a mesma tendência entre estes dois ensaios para amostras envelhecidas de AIF AISI 444. A condição envelhecida a 550 °C durante 300 horas exibe um aumento na razão I_r/I_a , apresentando cura após 300 horas, como pode ser

observado na Figura 10, mas o comportamento em relação à dureza do material é um pouco diferente¹⁷. Entretanto, a curva *DL-EPR* correspondente apresenta dois picos de ativação e reativação como mostram as setas da Figura 11, significando que duas fases ricas em Cr, podem estar presentes nestas condições.¹⁷

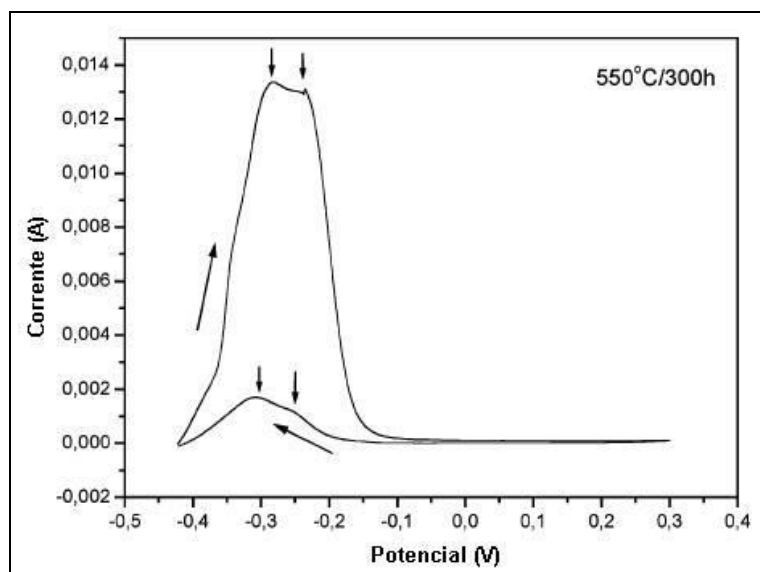


Figura 11. Curva DL-EPR da amostra envelhecida a 550 °C durante 300 horas. Reprodução da ref. 17 com autorização. Copyright © 2005, Springer Science + Business Media, Inc.

O trabalho de Park e Kwon¹⁵ se caracteriza pela ação do W e do Mo na cinética de precipitação de α' . Conforme avaliado na Figura 10, o valor de I_r/I_a para a liga com 3 % de Mo é maior que aquela contendo 3 % de W e 1,5 % de Mo para condições equivalentes de envelhecimento, demonstrando que o grau de empobrecimento em Cr na matriz é maior para a liga contendo 3 % de Mo.

No concernente aos ensaios de corrosão para amostras tratadas em altas temperaturas de tratamento térmico, Lopez e cols.¹⁶ analisaram pela técnica eletroquímica de reativação potenciocinética (DL-EPR) a influência da fase sigma (σ) na

resistência à corrosão em um aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 675 °C e 900 °C em diversos tempos de tratamento.¹⁶ Foi empregada uma solução modificada (2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl a 30 °C) e as amostras foram preparadas e ensaiadas segundo condições um pouco diferentes da normalmente empregada. Por outro lado, considera-se o material susceptível à corrosão intergranular quando (I_r/I_a) for maior que 0,05.¹⁶ Para comparação realizou-se um teste de imersão seguindo os requerimentos da norma ASTM A763, usualmente aplicados para AIF. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.¹⁶

Tabela 5. Resultados obtidos pelos testes de DL-EPR e de imersão, segundo ASTM 763, para diversas condições de tratamento no AID UNS S31803¹⁶

Tratamento Térmico	DL-EPR (I_r/I_a)	Teste de Imersão (mm/ano)
Solubilizada	0	0,3
675 °C/1 h	3×10^{-4}	0,4
675 °C/2 h	5×10^{-4}	0,8
675 °C/10 h	9×10^{-2}	3,8
900 °C/4 h	30×10^{-2}	Não efetuado

Estes resultados mostram a influência da fase σ na corrosão intergranular dos AID. Este fenômeno é observado através de ensaios de EDS, traçando o perfil do teor de Cr ao longo

da interface $\delta/\sigma/\gamma$. A Figura 12 representa este perfil, mostrando as zonas empobrecidas de Cr, maior na interface σ/γ , devido à precipitação da fase σ .^{16,19}

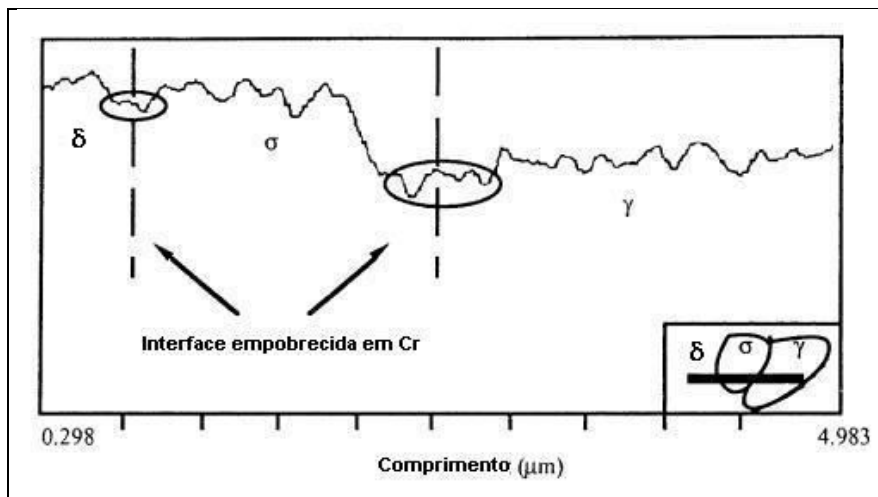


Figura 12. Perfil do conteúdo de Cr ao longo da interface $\delta/\sigma/\gamma$, obtido por EDS. Reprodução da ref. 16 com autorização. Copyright © 1999, Elsevier

A Figura 13 apresenta este fenômeno em amostras tratadas em diferentes condições no AISD UNS 32760. As amostras foram atacadas eletroliticamente com ácido oxálico (10 %), seguido de KOH (10 N). Observa-se que as regiões escuras indicam a precipitação de fases deletérias.²⁰

Recentemente, Angelini e cols.²¹ efetuaram ensaios de imersão no AID SAF 2507, seguindo as especificações da norma ASTM G48,⁶ para observar a influência da fase σ , em amostras tratadas termicamente. A Figura 14 apresenta os histogramas com os resultados obtidos para diferentes tempos de imersão das amostras.

Na Figura 14(a) observa-se que a taxa de corrosão das amostras tratadas, além de ser elevada, cresce notoriamente conforme o aumento do tempo de tratamento e de imersão na solução de cloreto férrico (FeCl_3).

Entretanto, para as amostras tratadas a 800 °C (Figura 14(b)), as taxas de corrosão são menores e parecem não ser influenciadas pelo tempo de tratamento, mas sim pelo tempo de imersão das amostras. Um comportamento totalmente diferente pode ser observado na Figura 14 (c), onde as taxas de corrosão são muito menores do que para outras condições de temperatura de tratamento. Entretanto, não se evidenciam mudanças na taxa de corrosão em função do tempo de imersão das amostras, mas o comportamento em função do tempo de tratamento é bem interessante, pois exhibe um decréscimo da taxa de corrosão conforme o aumento do tempo de tratamento. Este fenômeno pode ser devido à difusão de elementos de liga, reduzindo os gradientes de concentração de Cr e Mo entre os precipitados e os contornos de grão.²¹

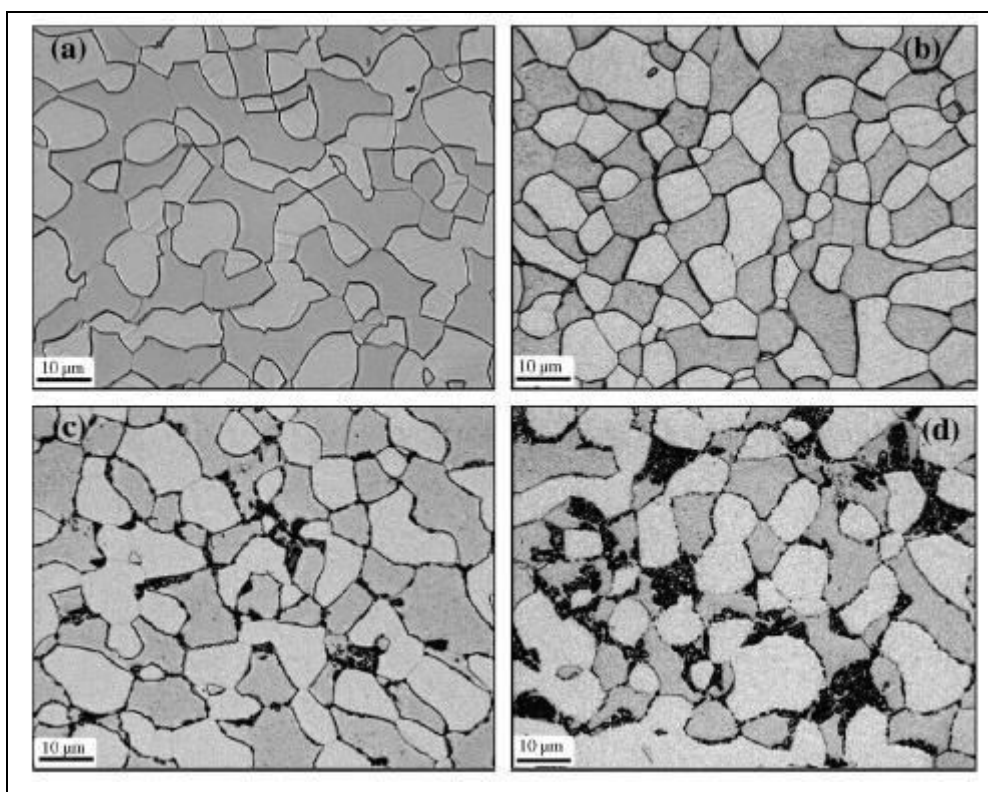


Figura 13. Micrografias obtidas por MO: (a) Condição Solubilizada. (b) Tratada a 675 °C/1000 s (c) Tratada a 825 °C/300 s (d) Tratada a 825 °C/1000 s. Reprodução da ref. 20 com autorização. Copyright © 2006, Elsevier

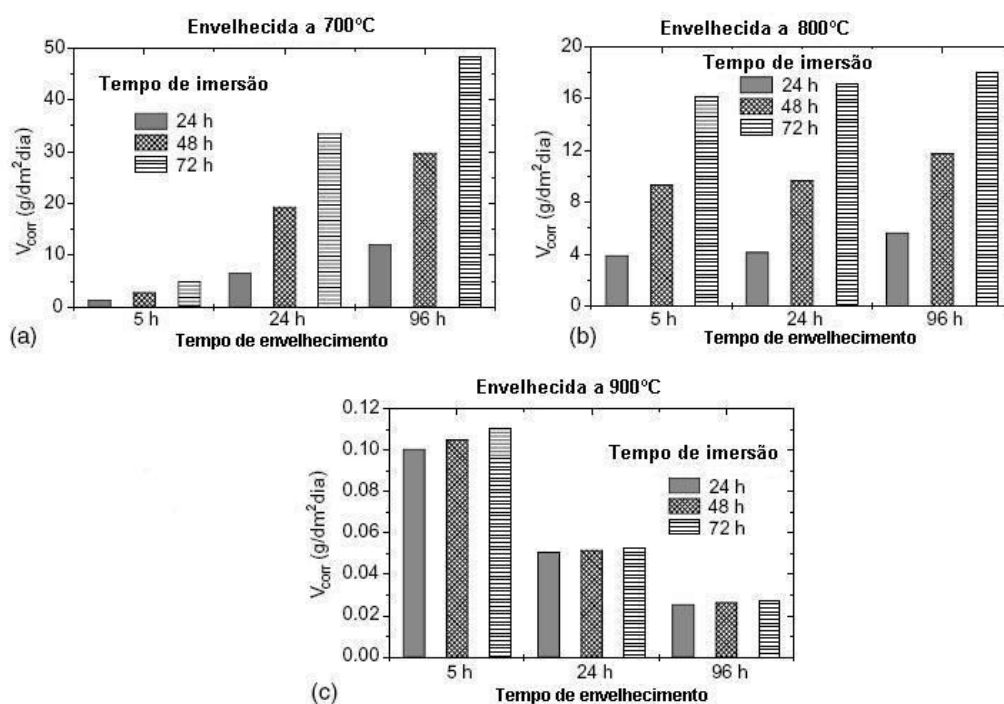


Figura 14. Histogramas mostrando as taxas de corrosão do AISD SAF 2507, tratado a 700, 800 e 900 °C, para diversos tempos de imersão em uma solução de FeCl₃. Reprodução da ref. 21 com autorização. Copyright © 2004, Elsevier

No mesmo trabalho, foram também efetuados ensaios de polarização cíclica à temperatura ambiente em uma solução desaerada contendo 3,5 % em peso de NaCl.²¹ Das análises efetuadas neste trabalho²¹, conclui-se que os ensaios de perda de massa e de polarização cíclica exibem a mesma tendência, porém, as

quantificações efetuadas por raios X, no mesmo trabalho, evidenciam um aumento da fração volumétrica da fase σ para as diversas condições de tratamento térmico. Segundo apresentado na Figura 15, foi detectado 36 % desta fase na condição tratada a 900 °C durante 168 horas.

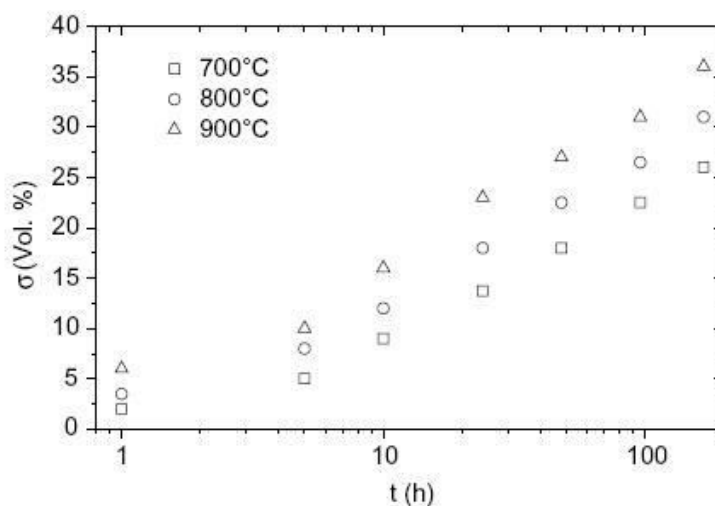


Figura 15. Fração volumétrica precipitada de fase σ . Reprodução da ref. 21 com autorização. Copyright © 2004, Elsevier

Nesse contexto, o trabalho de Potgieter,²² apresenta resultados experimentais empregando a técnica de polarização cíclica, de acordo com as especificações da ASTM G61⁷, para amostras de AID SAF 2205,

tratadas a 850 °C em tempos de até 210 minutos. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos em função da fração da fase σ precipitada.

Tabela 6. Resultados obtidos pelos ensaios de polarização cíclica da Figura 16²²

Fase σ (%)	E_{corr} (mV)	E_p (mV)
0	461	1183
6	-150	151
21	-375	25

Os resultados indicam que a susceptibilidade à corrosão é maior nas amostras com maior conteúdo de fase σ .²² Ravindranath e Malhotra¹⁹ chegaram às mesmas conclusões para o mesmo material ensaiado por Potgieter²², empregando a técnica de polarização cíclica, em amostras tratadas no intervalo entre 700 °C e 900 °C. Observou-se que somente 6 % desta fase

causam uma considerável perda na resistência à corrosão do AID SAF 2205.²²

3. Considerações Finais

Apesar dos AID e AISD possuírem uma elevada resistência à corrosão se comparados com outras famílias de aços inoxidáveis, condições inadequadas de processamento térmico podem conduzir ao decréscimo de suas propriedades. Portanto, é muito importante o conhecimento metalúrgico desta classe de ligas para atenuar possíveis efeitos negativos que possam ocorrer durante a soldagem e/ou aquecimentos localizados na montagem de componentes, assim como em surtos operacionais em condições de serviço de equipamentos construídos nesta classe de material.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, PROPPI-UFF, Petrobras e a FAPERJ (Processo E-26/102.971/2012) pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Muthupandi, V.; Bala Srinivasan, P.; Seshadri, S. K.; Sundaresan S. *Mater. Sci. Eng., A* **2003**, *358*, 9. [CrossRef]
- ² Gunn, R. N. *Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications*. Cambridge: Abington Publishing, 2003.
- ³ IMO. Disponível em: <http://www.imoa.info/files/stainless_steel/Duplex_Stainless_Steel_2d_Edition.pdf>. Acesso em: 06 agosto 2013.
- ⁴ Reick, W.; Pohl, M.; Padilha, A. F.; *Resumo do 47º Congresso Anual da Associação*

Brasileira de Metalurgia e Materiais, Belo Horizonte, Brasil, 1992.

⁵ Gentil, V.; *Corrosão*, LTC Editora: Rio de Janeiro, 2003.

⁶ Norma ASTM G-48-03. [Link]

⁷ Norma ASTM G-61- 86 (2009). [CrossRef]

⁸ Garfias-Mesias, L. F.; Sykes, J.M.; Tuck, C. D. S. *Corros. Sci.* **1996**, *38*, 1319. [CrossRef]

⁹ Linton, V. M.; Laycock, N. J.; Thomsen, S. J.; Klumpers, A. *Eng. Fail. Anal.* **2004**, *11*, 243. [CrossRef]

¹⁰ Tsai, W.-T.; Chou, S.-L. *Corros. Sci.* **2000**, *42*, 1741. [CrossRef]

¹¹ Lippold, J.C.; Kotecki, D. J.; *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. John Wiley & Sons, Inc, 2005.

¹² Davis, J. R.; *ASM Specialty Handbook-Stainless Steels*. ASM International, 1996.

¹³ Tsuchiya, S.; Ishikawa, Y.; Othaka, M.; Yoshimura, T. *JSME Int. J. A* **1995**, *38*, 384. [Link]

¹⁴ Pardal, J. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2009. [Link]

¹⁵ Park, C.-J.; Kwon, H.-S. *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 2817. [CrossRef]

¹⁶ Lopez, N.; Cid, M.; Puiggali, M. *Corros. Sci.* **1999**, *41*, 1615. [CrossRef]

¹⁷ Tavares, S. S. M.; Terra, V. F.; De Lima Neto, P.; Matos, D. E. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 4025. [CrossRef]

¹⁸ Souza, J. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2004.

¹⁹ Ravindranath, K.; Malhotra, S. N. *Corros. Sci.* **1995**, *37*, 121. [CrossRef]

²⁰ Domínguez-Aguilar, M. A.; Newman, R. C. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 2560. [CrossRef]

²¹ Angelini, E.; De Benedetti, B.; Rosalbino, F. *Corros. Sci.* **2004**, *46*, 1351. [CrossRef]

²² Potgieter, J. H. *Brit. Corros. J.* **1992**, *27*, 219. [CrossRef]