

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ALBA REGINA TURIN

**EFEITO DE TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32205 (SAF
2205)**

**Curitiba
2023**

ALBA REGINA TURIN

**EFEITO DE TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32205 (SAF
2205)**

**Effect of isothermal treatments on the microstructure and corrosion resistance
of stainless-steel duplex UNS S32205 (SAF 2205)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges.

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Cousseau.

**Curitiba
2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



ALBA REGINA TURIN

EFEITO DE TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32205 (SAF 2205)

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia De Materiais.

Data de aprovação: 19 de Abril de 2023

Dr. Paulo Cesar Borges, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Carlos Marcus Gomes Da Silva Cruz, Doutorado - Universidade Tecnológica

Federal do Paraná Dr. Euclides Alexandre Bernardelli, Doutorado - Universidade

Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Luis Cesar Fontana, Doutorado - Fundação Universidade do Estado de Santa Catarina (Udesc)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 20/04/2023.

AGRADECIMENTOS

Para a conclusão do presente trabalho agradeço imensamente a todos que direta ou indiretamente auxiliaram em sua realização.

Querido Deus! Desta vez não quero pedir. Quero somente agradecer.

A minha família, meus pais, Leoni, sempre amorosa e incentivadora, Joair, ainda muito presente em minha vida e minhas irmãs, pelo apoio e amor incondicionais.

As minhas filhas Tabata Cristhie do Amaral e Bianca Maria Turin Precoma, pelo amor maior do mundo, por apoiar e incentivar sem medidas e relutância todas as investidas e aventuras de sua mãe.

Ao meu companheiro Sandro Aurelio dos Santos, por quem sou grata todos os dias pelo apoio, paciência e dedicação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo César Borges, pela oportunidade, pelo incentivo, persistência inesgotável e imensurável, por acreditar mais no meu potencial do que eu mesma muitas vezes e pela grande orientação.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Tiago Cousseau, pelas diversas colaborações e apoio.

A toda equipe do Centro de Pesquisa da Aperam South América pela colaboração. Aos funcionários MSc. Claudio de Alcantara, MSc. Reginaldo Barbosa e a técnica de pesquisa Luciana Favarato.

Ao laboratório CMCM - UTFPR pelas diversas análises realizadas (MEV-DRX).

Ao técnico Alexandre Gonçalves, pelas conversas, explicações e discussões sobre as análises. E indicações de literatura especial.

Aos Pesquisadores Prof. Dr. Julio Neves por suas diversas colaborações técnicas, políticas e vivenciais.

Aos MSc. Jomar Ribeiro, MSc Oriana Calabokis, MSc Yamid Nunes e graduando Pedro Quadros por me permitirem parasitar em sua orbitas e absorver tanto conhecimento, além sua eterna disponibilidade e boa vontade. Filhos do coração, presenteados a mim nessa imensa experiencia que foi o mestrado e é a vida.

A Empresa Artis Matriz, na pessoa do Sr Murilo Olenik, pela doação dos processos de retifica no material estudado.

Aos amigos Rafael Albarello, Marcos Valente, Alex Pizzatto, Djalma Villela, Bruna Kurello e Everaldo Fonseca, Ladislau Zempulski, Beatriz Castro.

Aos diversos amigos, colegas e colaboradores que mesmo sem saber me incentivaram e apoiaram.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (processo 141839/2020-1), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é
senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria
menor se lhe faltasse uma gota
(Madre Tereza de Calcutá).

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex (AID's) possuem elevadas propriedades mecânicas combinadas a alta resistência à corrosão. Entretanto, ciclos térmicos inadequados podem induzir precipitações de fases intermetálicas como sigma e chi, bem como alterar a proporção das fases. Com o objetivo de acrescentar dados para um adequado ciclo térmico do aço duplex padrão UNS S32205, avaliou-se neste trabalho o efeito das temperaturas de tratamento isotérmico de 850°C, 950°C, 1000°C, 1150°C com tempo de encharque de 30 minutos seguido de resfriamento em água e no estado de fornecimento (EF). Por meio de imagens obtidas por microscopia ótica na seção transversal das amostras e utilizando ataque com reagente Behara (solubilizadas – 1000 e 1150°C) e Behara modificado (envelhecidas – 850 e 950°C), foi possível obter por estereologia quantitativa as frações volumétricas em cada condição. A precipitação da fase sigma (σ) ocorreu nas temperaturas de 850 e 950°C, com proporções de $7,9 \pm 1,6$ % e $3,3 \pm 1,3$ %, respectivamente. Enquanto, para as condições de EF, 1000 e 1150°C, tem-se microestrutura bifásica, com ferrita (δ) e austenita (γ), com a obtenção de maiores porcentagens da δ para a maior temperatura de tratamento térmico (1150°C). Maiores % σ induziram maiores valores de dureza. Nos ensaios de polarização cíclica, as amostras com microestrutura mais equilibrada de δ/γ (50/50), EF e 1000°C, obtiveram menores valores de taxa de corrosão generalizada, como também camadas passivas mais protetoras e melhor capacidade de repassivação. Na temperatura de 1150°C, resultou em piores desempenhos, associado a redução da %Cr na ferrita, observado pelas medidas de EDS. Dentre as condições com δ , γ e σ , em 950°C, a pequena porcentagem de sigma não impactou nos parâmetros de corrosão generalizada e localizada, bem como a estabilidade da película passiva, quando comparadas às condições solubilizadas. Enquanto em 850°C, houve uma redução do desempenho em corrosão localizada, associado ao efeito galvânico promovido pela diferença de potenciais e elementos de liga entre as fases. Por fim, foi avaliada a susceptibilidade à corrosão por frestas utilizando uma adaptação da norma ASTM G192-08. As condições EF e 1000°C exibiram menor corrosão por fresta, apresentando menores densidades de corrente no ensaio potencioestático na região transpassiva (1,1 e 1,2 V), seguidas das condições de 1150°C e 950°C. Na condição de 850°C, como enfatizado na polarização cíclica, exibiu alta taxa de corrosão por fresta, devido à presença da fase sigma e à possível formação de pilhas galvânicas. Diante do exposto, os resultados mostram que a precipitação da fase sigma em teores superiores a 8% reduz a resistência à corrosão localizada do aço duplex UNS S32205, portanto a precipitação da fase sigma deve ser controlada e evitada na indústria.

Palavras-chave: UNS S32205; tratamento isotérmico; fresta; envelhecimento.

ABSTRACT

Duplex stainless steels (AID's) have excellent mechanical properties combined with high corrosion resistance. However, inadequate thermal cycling can induce precipitation of intermetallic phases such as sigma and chi, as well as alter the phase ratio. With the objective of adding data for an adequate thermal cycle of the UNS S32205 standard duplex steel, this work evaluated the effect of the isothermal treatment temperatures of 850°C, 950°C, 1000°C, 1150°C with soaking time of 30 minutes followed by cooling in water and in the state of supply (EF). By means of images obtained by optical microscopy in the transverse section of the samples and using etching with Behara reagent (solubilized – 1000 and 1150°C) and modified Behara (aged – 850 and 950°C), it was possible to obtain by quantitative stereology the volumetric fractions in each condition. The precipitation of the sigma phase (σ) occurred at temperatures of 850 and 950°C, with proportions of $7.9 \pm 1.6\%$ and $3.3 \pm 1.3\%$, respectively. While, for the EF conditions, 1000 and 1150°C, there is a biphasic microstructure, with ferrite (δ) and austenite (γ), obtaining higher percentages of δ for the highest heat treatment temperature (1150°C). Higher % σ induced higher hardness values. In the cyclic polarization tests, the samples with a more balanced microstructure of δ/γ (50/50), EF and 1000°C, obtained lower generalized corrosion rate values, as well as more protective passive layers and better repassivation capacity. At the temperature of 1150°C, worse performance was observed, associated with the reduction of %Cr in the ferrite, observed by the EDS measurements. Among the conditions with δ , γ and σ , at 950°C, the small percentage of sigma did not impact the generalized and localized corrosion parameters, as well as the stability of the passive film, when compared to the solubilized conditions. While at 850°C, there was a reduction in localized corrosion performance, associated with the galvanic effect promoted by the difference in potentials and alloying elements between phases. Finally, the susceptibility to crevice corrosion was evaluated using an adaptation of the ASTM G192-08 standard. The EF and 1000°C conditions exhibited less crevice corrosion, with lower current densities in the potentiostatic test in the transpassive region (1.1 and 1.2 V), followed by the 1150°C and 950°C conditions. In the 850°C condition, as emphasized in the cyclic polarization, it exhibited a high crevice corrosion rate, due to the presence of the sigma phase and the possible formation of galvanic piles. Given the above, the results show that sigma phase precipitation at levels greater than 8% reduces localized corrosion of the UNS S32205 duplex steel, therefore precipitation of the sigma phase must be controlled and avoided in the industry.

Keywords: UNS S32205; isothermal treatment; crevice; aging.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Aplicações dos AID's (adaptado pelo autor).	13
Figura 2 - Digestor contínuo na Veracel no Brasil fabricado com duplex 2205. 18	
Figura 3 - Relação aços inox austeníticos e aços inox duplex (sp0,2 x corrosão).	20
Figura 4 - Corte do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Ni com 68% de ferro.	21
Figura 5 - Diagrama TTT representando as precipitações no aço inoxidável UNS S31803.	22
Figura 6 - Frações de fase em função da temperatura para UNS31803. Calculado por software Thermocalc.	23
Figura 7 - Fotomicrografias das amostras submetidas aos TTs por 10min (a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.	23
Figura 8 - Esquema da curva de polarização cíclica.	25
Figura 9 - Influência dos elementos de liga no comportamento da curva de polarização.	27
Figura 10 - Configuração para a formação das frestas.	28
Figura 11 - Diagramas de Evans para a corrosão na fresta.	30
Figura 12 - Curvas de densidade de corrente em função do tempo durante o estágio potencioestático em 1,2 V e 1,5 V nos ensaios com formadores de fresta. (EF: Estado de fornecimento; N400: nitretada em 400°C; N450: nitretada em 450°C).	31
Figura 13 - Morfologia de corrosão por fresta formada nas amostras durante o teste CCT a 750 mVSCE em 1 mol/L NaCl soluções em (a) UNS S32101, (b) UNS S31803, (c) UNS S32750 e (d) UNS S31803 quando o teste parou em 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	32
Figura 14 - Exemplo de um ciclo de solubilização. As faixas de temperatura críticas são fortemente dependentes do tipo de aço.	33
Figura 15 - (a) PREN da ferrita e austenita versus diferentes temperaturas de recozimento da solução de UNS S32205 por 2 h. (b) Fração Volumétrica das fases ferrita e austenita em função do tratamento térmico de solubilização por 2h.	35
Figura 16 - Fração em volume de sigma obtida por estereologia quantitativa em função do tempo de envelhecimento do aço inoxidável duplex UNS S31803. ...	36
Figura 17- Curvas de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl do aço SAF 2205 com frações volumétricas crescentes de fase sigma.	37
Figura 18 - Fluxograma geral da metodologia utilizada no presente trabalho. ...	38
Figura 19 - Gráficos das curvas do tratamento térmico obtidos pelo termopar.	40
Figura 20 - Representação esquemática da configuração da montagem com formador de fresta dentro da célula. I: Eletrodo Auxiliar; II: Eletrodo de referência; III: Massas padronizadas; IV: Cabo de conexão com o eletrodo de trabalho; V: Célula de corrosão;	44
Figura 21 - Microestrutura do AID UNS S32205 - condição EF na ampliação de 1000x.	46
Figura 22 - Microestruturas do AID UNS S32205 envelhecido a 850, 950°C e solubilizadas a 1000 e 1150°C, seguido de resfriamento em água após sua condição de recebimento na ampliação de 1000x.	47
Figura 23 - Fração Volumétrica das condições avaliadas.	48

Figura 24 - Difractogramas das amostras de UNS S32205 nas condições de fornecimento (EF), 850, 950, 1000 e 1150°C.....	49
Figura 25 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal no estado de fornecimento (EF).....	50
Figura 26 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal em 850°C, 950°C, 1000°C e 1150°C.	51
Figura 27 - Valores Médios de Microdureza ao longo da seção transversal.....	53
Figura 28 - Curvas de polarização cíclica para as condições EF, 850, 950, 1000 e 1150°C, obtidas em solução de 0,5 M NaCl e taxa de varredura de 1 mV/s. ...	54
Figura 29 - Cálculo do PREN para as fases sigma, ferrita e austenita.	56
Figura 30 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de polarização cíclica das condições: (a) amostras EF - 1000°C - 1150°C; (b) 850°C; (c) 950°C.....	58
Figura 31 - Curvas de densidade de corrente em função do tempo durante o estágio potencioestático em 1,1 V e 1,2 V nos ensaios com formadores de fresta. Na condição de 850°C e 1,1V o ensaio foi conduzido durante 1h. Nos demais ensaios por 2h. a) visão geral de todas as curvas referentes aos ensaios nas seis condições; b) detalhe do perfil das curvas das amostras ensaiadas em cinco condições.....	61
Figura 32 - Média do volume/área projetada nos ensaios com formadores de fresta. Cálculo do volume obtido acima e abaixo do plano médio da superfície, normalizado pela área projetada. Potencial de 1,1 V aplicado em 850°C e EF (1,1V). Demais ensaios desenvolvidos em.....	62
Figura 33 - Razão entre a formação de depósitos (volume acima) e perda de material (volume abaixo) nos ensaios de corrosão por fresta.....	63
Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição EF (1,2V) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.....	64
Figura 35 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição 950°C (1,2V) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.....	66
Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição 1000°C (1,2V) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.....	68
Figura 37 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição 1150°C (1,2V) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.....	70
Figura 38 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição EF (1,1V – D1) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.....	72
Figura 39 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição 850°C (1,1V – E1)- a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações das ligas AIDs 31803 e 32205 em porcentagem de peso.....	24
Tabela 2 - Composição Química CQ (% em peso) do AID UNS S32205 utilizado na Pesquisa.	39
Tabela 3 - Condições de TTs avaliadas.....	39
Tabela 4 - Parâmetros experimentais adotados no ensaio potencioestático.	43
Tabela 5 - Percentual volumétrico das fases identificadas do aço inoxidável duplex UNS S32205 nas condições de estudo.	48
Tabela 6 - Composição (% peso) dos principais elementos de liga das fases sigma, ferrita e austenita analisados por MEV/EDS.....	52
Tabela 7 - Resumo dos parâmetros i_{corr} , E_{corr} , i_{pass} , E_{bd} , E_R e taxa de corrosão (TC) para todas as condições de tratamento isotérmico (\pm representa o desvio padrão).	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AID	Aço inoxidável duplex
AIISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
ASM	<i>American Society of Materials</i> (Sociedade Americana de Materiais)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Testes em Materiais)
E_{bd}	Potencial de quebra ou de início de nucleação de pite ou transpassivação
EDS	<i>Energy Dispersed Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
E_{pass}	Potencial arbitrário da região de passivação
E_{pass}	Potencial de corrosão
E_r	Potencial de repassivação
HV	<i>Hardness Vickers</i> (Dureza escala Vickers)
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
i_{crit}	Densidade de corrente crítica referente ao potencial de Flade
i_{pass}	Densidade de corrente de Passivação
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional para Padronização)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
OCP	<i>Open circuit potential</i> (Potencial de circuito aberto)
PREN	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>
SHE	<i>Standard hydrogen electrode</i> (Eletrodo normal de hidrogênio)
TT	Tratamento Térmico
UNS	<i>Unified Numbering System</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Fase gama - Austenita
δ	Fase delta – Ferrita
λ	Comprimento de onda do feixe de raios x
η	Eficiência da Proteção
σ	Fase sigma
χ	Fase Chi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	Aços Inoxidáveis Duplex	18
3.1.1	Aspectos Metalúrgicos	20
3.1.2	Cinética de Corrosão em materiais passivos.....	24
3.1.3	Corrosão por frestas.....	28
3.2	Influência de Ciclos Isotérmicos na Corrosão dos Aços	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Materiais	38
4.2	Caracterização dos materiais	40
4.2.1	Caracterização Microestrutural e Superficial	40
<u>4.2.1.1</u>	<u>Preparação metalográfica para análise</u>	<u>40</u>
<u>4.2.1.2</u>	<u>Microscopia Óptica (MO)</u>	<u>41</u>
<u>4.2.1.3</u>	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)</u>	<u>41</u>
<u>4.2.1.4</u>	<u>Difração de Raios X (DRX)</u>	<u>41</u>
4.2.2	Caracterização Mecânica	42
<u>4.2.2.1</u>	<u>Dureza</u>	<u>42</u>
4.2.3	Avaliação da corrosão.....	42
<u>4.2.3.1</u>	<u>Ensaio de Polarização Cíclica</u>	<u>42</u>
<u>4.2.3.2</u>	<u>Ensaio de polarização potencioestática com formador de fresta</u>	<u>43</u>
5	RESULTADOS	46
5.1	Caracterização Microestrutural e Mecânica	46
5.1.1	Caracterização microestrutural.....	46
5.1.2	Difração de Raios-X	49
5.1.3	MEV e EDS	50
5.1.4	Caracterização mecânica	53
5.2	Ensaio de Polarização Cíclica	54
5.3	Ensaio de Corrosão por Fresta	60
6	CONCLUSÕES	76
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE A - Cartas ICSD - DRX	83

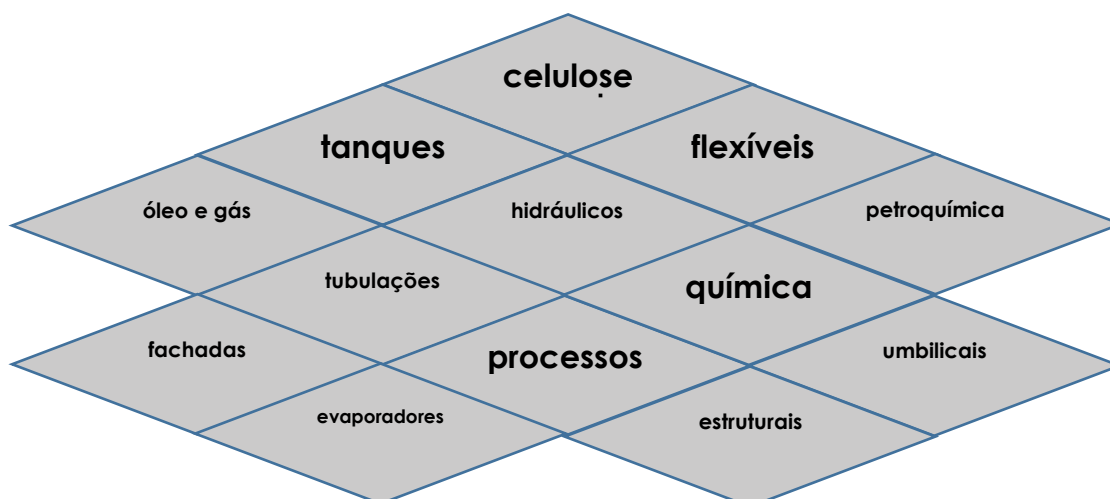
APENDICE B – ENSAIO COM FORMADOR DE FRESTAS - IMAGENS EM ESTEREOSCOPIO	86
APENDICE C – DECOMPOSIÇÃO EUTETOIDE	88

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID's) são ligas metálicas bifásicas constituídas por frações aproximadamente equitativas de ferrita (δ) e austenita (γ). Essa microestrutura, quando refinada, confere ao material uma excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão (CHARLES, 2008; TAN *et al.*, 2009; YAN *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2019).

Os AID's têm diversas aplicações (Figura 1) nas indústrias petroquímica, química e celulose, possuindo funções importantes no setor de energia e transporte marítimo (SELVABHARATHI; MURALIKANNAN, 2018). Logo, esse material se torna uma alternativa interessante em relação aos inoxidáveis austeníticos, especialmente quando exigida alta resistência à corrosão (CHARLES, 2008; CHIU *et al.*, 2010).

Figura 1 - Aplicações dos AID's.



Fonte: Adaptado de Aperam (2022).

Em relação ao desempenho do material (produto) conforme aplicação exigida, um ciclo térmico pode ser deletério para as propriedades mecânicas e de corrosão. Isso ocorre porque os parâmetros experimentais adotados, como a taxa de aquecimento, resfriamento, tempo e temperatura podem alterar a distribuição, tamanho e forma dos grãos, as proporções da austenita e ferrita, bem como permitir a formação/precipitação de fases secundárias (TAN *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2019).

Assim, alterações nas proporções das fases nos AID's serão acompanhadas de mudanças nas concentrações dos elementos químicos, nas fases alfa e gama, o cromo, molibdênio, níquel, cobre, manganês e nitrogênio. Essa mudanças na

composição química tem influência significativa na resistência à corrosão generalizada e por pites, sendo que o molibdênio e cromo tendem a se apresentar em maior quantidade na ferrita, enquanto o nitrogênio, manganês e níquel na austenita (TAN *et al.*, 2009). Além disso, em determinadas temperaturas, pode ocorrer a precipitação de fases deletérias, tais como sigma (σ), chi (χ), carbeto ($M_{23}C_6$) ou nitreto (Cr_2N), que podem ser prejudiciais, elevando as taxas de corrosão generalizada e localizada (GHOLAMI; HOSEINPOOR; MOAYED, 2015; HSIEH; WU, 2012).

Nesse sentido, são observados estudos na literatura que avaliam os efeitos de tratamentos isotérmicos na microestrutura e resistência à corrosão dos AID's (BAYÃO, 2019; DENG *et al.*, 2010; DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; GHOLAMI; HOSEINPOOR; MOAYED, 2015; MAGNABOSCO, 2001; POTGIETER, 1992; TAN *et al.*, 2009; ZANOTTO *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019; ZOU *et al.*, 2010). No trabalho de Tan *et al.* (2009), avaliou-se o efeito da temperatura de solubilização na corrosão por pites no super duplex AID SAF2507. Nesse estudo, os autores observaram que o aumento da temperatura de solubilização de 1030 °C para 1080 °C por 2 h elevou a temperatura crítica de pite, enquanto ocorre redução desse mesmo parâmetro com aumento da temperatura até 1200 °C. No mesmo material, Deng *et al.* (2010) observaram que o comportamento de corrosão é fortemente dependente da microestrutura, ou seja, da presença de fases secundárias e das frações volumétricas de alfa e gama.

Em outro estudo, utilizando o SAF 2205, Gholami *et al.* (2015) o efeito da temperatura de tratamento térmico na resistência à corrosão por pites. Os resultados obtidos evidenciaram que a resistência à corrosão foi reduzida pela solubilização da liga com o aumento da temperatura de 1050°C para 1250 °C adotando 45 minutos de patamar isotérmico. A precipitação de fases ricas em Cr e N, como Cr_2N , foi a razão para a redução da resistência à corrosão por pites.

No estudo de Zhang *et al.* (2019), o potencial de pite e a resistência à corrosão do filme passivo no AID UNS S32205 foram fortemente influenciados pela temperatura e tempo do tratamento de solubilização. Os autores concluíram que o tratamento realizado na temperatura de 1075 °C pelo tempo de 2 h resultou na melhor estabilidade do filme com uma resistência à corrosão superior.

Em relação a precipitação de fases deletérias, Bayão (2019), partindo de AID UNS S31803 (SAF 2205) solubilizado, analisou o efeito do tratamento nas

temperaturas de 750, 800 e 850°C com tempos (10 min, 30 min, 1 h, 2 h e 4 h). O autor reportou que a precipitação da fase sigma (σ) teve acréscimo com o aumento da temperatura e tempo de tratamento térmico (TT). Potgieter (1992) no aço SAF 2205 demonstrou a influência da corrosão localizada em função da fração crescente de sigma. Neste trabalho frações volumétricas maiores que 6% de sigma, imersas em solução de 3,5% NaCl, facilitaram a inicialização dos pites tanto na ferrita como na austenita.

Nesse contexto, para a avaliação da corrosão localizada em frestas, ressalta-se que os trabalhos da literatura estudam os AID's sem precipitação de fases deletérias e com microestrutura equilibrada (50:50) (CALABOKIS *et al.*, 2021; HAN *et al.*, 2011; LAHODNY-ŠARC *et al.*, 2005; MACHUCA *et al.*, 2013; MARTÍNEZ *et al.*, 2015; PANOSSIAN, Z. *et al.*, 2011). PANOSSIAN *et al.*, 2011, Machuca *et al.* (2013) e Lahodny-Sarc *et al.* (2005) estudaram os aços UNS S32750, UNS S31803 e UNS S32205, respectivamente, em condições de laboratório e de campo, sem observar sinais de corrosão localizada em frestas. Han *et al.* (2011) avaliaram a resistência à corrosão por frestas determinando a temperatura crítica com polarização potencioestática para três aços duplex: UNS S32101, UNS S31803 e UNS S32750 através de ensaios potencioestáticos. Por outro lado, Martínez *et al.* (2015) avaliaram que o potencial de repassivação no aço duplex UNS S32750 não apresentaram dependência com o aumento de temperatura da solução e da concentração de cloreto nos ensaios potencioestáticos realizados na faixa de (0,0 – 0,7 V (vs Eletrodo de calomelano saturado)). Mais recentemente, Calabokis *et al.* (2021) melhoraram a resistência à corrosão por frestas do UNS S32750 ao realizar um tratamento de nitretação por plasma na temperatura de 350°C e 400°C durante quatro horas.

Diante do exposto, evidencia-se na literatura a elevada resistência desta família de aços à corrosão por frestas quando apresentam microestrutura bifásica (50:50). Contudo, até o momento, não tem sido avaliado o efeito da precipitação das fases deletérias ou diferentes proporções das fases (δ/γ) neste tipo de corrosão localizada.

Ademais, não foram observados trabalhos na liga UNS S32205 que avaliem diferentes patamares de temperatura (850 a 1150°C) em menores tempos de tratamento isotérmico (30 minutos). Ressalta-se ainda, a ausência de estudos que analisem a influência da precipitação de fases deletérias e distintas frações

volumétricas na corrosão generalizada e localizada por frestas, inclusive quando precipitadas em frações volumétricas baixas, em função de distintas temperaturas de tratamento.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho, consiste em avaliar a resistência à corrosão generalizada e localizada (por frestas) do aço inoxidável duplex UNS S32205 submetido a distintos tratamentos isotérmicos e com indução de dissimilares proporções das fases ferrita (δ), austenita (γ) e sigma (σ).

O trabalho foi dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Determinar as proporções das fases ferrita (δ), austenita (γ) e sigma (σ) obtidas em cada temperatura de tratamento;
- Avaliar as alterações na dureza e microestrutura em função dos distintos tratamentos;
- Analisar o comportamento eletroquímico nas superfícies a partir da técnica de polarização potenciodinâmica cíclica em solução neutra contendo cloretos;
- Avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada por frestas do aço inoxidável duplex UNS S32205 em estado de fornecimento e tratado isotermicamente, com distintas proporções de fase (sigma, ferrita e austenita) utilizando uma adaptação da norma ASTM G192-08 em solução neutra contendo cloretos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Aços Inoxidáveis Duplex

Os AID's são ligas metálicas com estrutura híbrida composta por frações volumétricas equivalentes de duas fases: austenita e ferrita, sendo que a fase com menor fração não deve ser menor que 40% (LEE; KIM; LEE, 2002; SIEURIN *et al.*, 2009). Esta condição entre as frações volumétricas das fases confere ao material melhores propriedades mecânicas, tenacidade, resistência ao desgaste e resistência à corrosão (CHARLES, 2008; PADILHA, A. F.; AGUIAR; PLAUT, 2012).

As propriedades mecânicas como a alta resistência ao escoamento, imputem aos AID's vantagens quanto à seleção do material para projetos onde estas propriedades, conforme já citado, as colocam em evidência particularmente em aplicações de alta criticidade, tais como petróleo e gás, indústria química, tanques de produtos químicos, produção de papel e celulose (CHARLES, 2008; PADILHA, A. F.; AGUIAR; PLAUT, 2012). Na Figura 2, visualiza-se a aplicação de um AID SAF2205 em um digestor contínuo da empresa Veracel no Brasil.

Figura 2 - Digestor contínuo na Veracel no Brasil fabricado com duplex 2205.



Fonte: Outokump (2013).

Os AID's são classificados por famílias (5 grupos) de acordo com a composição química da liga e a resistência à corrosão que é avaliada a partir do PREN (pitting resistance equivalent number) (IMO, 2014). Sendo eles:

a) Aço Inoxidável Duplex Enxuto (Lean duplex stainless steel): menor adição de Ni e Mo, liga 2304, PREN em torno de 25.

b) Aço Inoxidável Duplex Padrão (Standard duplex stainless steel): com composição de 22% Cr – 3% Mo – 5% Ni – 0,17% N, representado pelo UNS S32205 (SAF 2205), com aplicações de cerca de 80% da classe dos AID's, este é o material de estudo do presente trabalho, PREN em torno de 34.

c) Aço duplex super liga 255 com composição de 25% Cr, Cu e S, representado por UNS S32550 com PREN maior que 40.

d) Aço Inoxidável Super Duplex (Super duplex stainless steel): com aproximadamente 25% Cr e Mo >3%, e maiores teores de Ni quando comparado aos duplex da classe 25Cr, PREN 40 a 45) como o SAF 2507.

e) Aço Inoxidável Hiper Duplex (Hyper duplex stainless steel): S32707 chamado alta liga, com maiores teores de Cr e Mo do que os super duplex, e PREN acima de 45.

O limite de escoamento do aço inoxidável duplex é maior que o aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. Este valor superior está relacionado à microestrutura híbrida onde o tamanho dos grãos das duas fases normalmente é menor gerando efeito endurecedor (APERAM, 2021). O material estudado no presente trabalho, UNS S32205 (2205), pertencente à família dos duplex padrão, são as ligas de maior utilização no mercado por sua resistência à corrosão que está numa região superior à dos aços inoxidáveis austeníticos como 304L, como mostra a Figura 3 (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Figura 3 - Relação aços inox austeníticos e aços inox duplex (sp0,2 x corrosão).



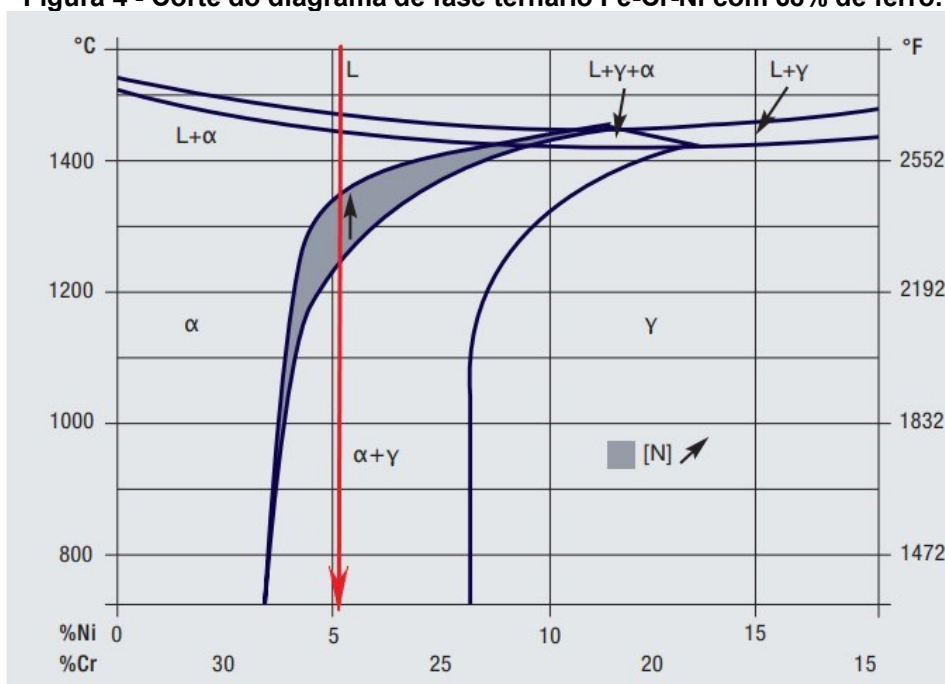
Fonte: Adaptado de Outokump (2013).

3.1.1 Aspectos Metalúrgicos

Os AID's pertencem ao sistema Fe-Cr-Ni (Figura 4). Além da equivalência entre as proporções das fases, são também caracterizados pelo baixo teor de carbono ($< 0,03\%$), teores de cromo de 20 a 30% e de níquel entre 5-10%, além da presença de Mo, N, W e Cu (PADILHA, A. F.; AGUIAR; PLAUT, 2012).

Conforme o diagrama pseudobinário apresentado na Figura 4, uma liga AID com aproximadamente 27% de Cr e 5% de Ni (linha vermelha no gráfico Figura 4) durante o resfriamento inicia a solidificação formando primeira fase sólida (ferrita delta) na temperatura de aproximadamente 1470°C e finaliza a solidificação em 1445°C . Continuando o resfriamento, a partir de aproximadamente 1340°C a ferrita se transforma parcialmente em austenita. O nitrogênio (N) evidenciado na Figura 4 (seta preta e faixa em negrito) quando adicionado, tem o efeito benéfico, aumentando a temperatura de início de transformação da austenita a partir da ferrita, o que aumenta a velocidade desta transformação.

Figura 4 - Corte do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Ni com 68% de ferro.

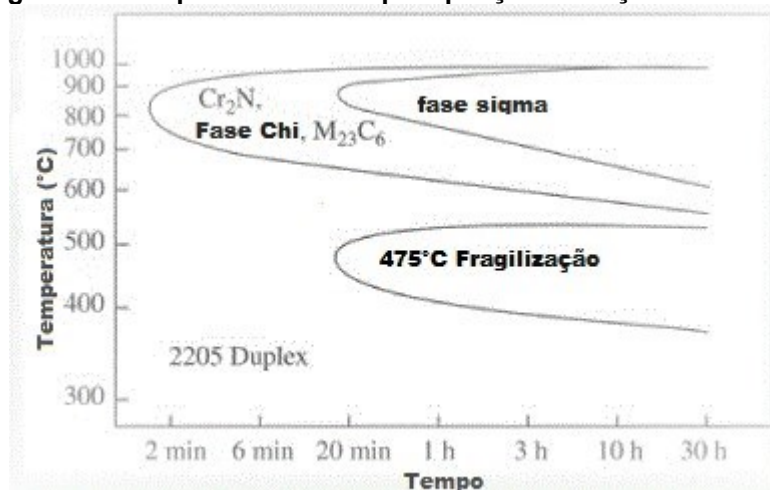


Fonte: Adaptado de (IMOA,2009))

Com a finalidade de obter a melhor microestrutura visando o controle da proporção das fases ferrita e austenita, o balanço da composição química e tratamentos termomecânicos podem ser realizados. O balanço da composição química é atingido ao se ajustar os elementos tidos como estabilizadores da fase austenítica (chamados gamagênicos), os quais são: Ni, C, N, e os elementos responsáveis pela estabilização da ferrita (os alfa-gênicos), que são Cr, Mo, Si (PADILHA, ANGELO FERNANDO, 1997; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Ademais, quando esses aços são expostos a temperaturas que variam de 300 a 500°C, pode ocorrer a formação da fase α'. Em temperaturas mais altas, outras transformações de fase de estado sólido também podem ocorrer. Na Figura 5 é apresentado um diagrama TTT, onde se pode verificar que, em temperaturas que variam de 500 a 1000 °C as transformações de fase como a formação de fase sigma, precipitação de nitretos de cromo e carbonetos são favorecidas. A ocorrência dessas fases muitas vezes pode causar perda de tenacidade e diminuição da resistência à corrosão (PAULRAJ et al.,2015; ZUCATO et al.; 2002).

Figura 5 - Diagrama TTT representando as precipitações no aço inoxidável UNS S31803.



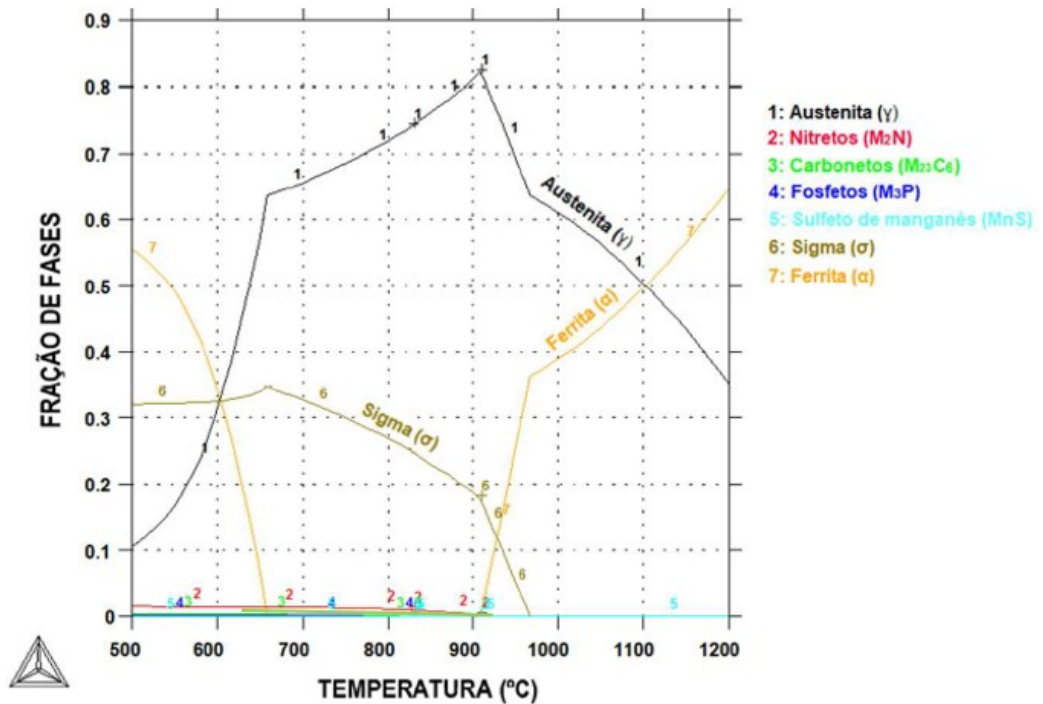
Fonte Zucato (2002) (ZUCATO et al., 2002).

Sendo assim, identificar as diferentes fases precipitadas, como também a causa da formação, características, morfologia e possíveis alterações nas propriedades dos AID's são essenciais. As principais fases deletérias são sigma (σ), chi (χ), decomposição da ferrita em alfa linha (α') referente à fragilização a 475°C, carbonetos ($M_{23}C_6$) e nitretos (CHARLES, 2008; DEBOLD, 1989; DOS SANTOS, 2013; DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; PADILHA, A. F.; AGUIAR; PLAUT, 2012).

A fase σ é uma fase rica em cromo e molibdênio formada em temperaturas entre 600 e 950°C e se configura como uma fase intermetálica dura e frágil que pode comprometer o desempenho do aço, podendo se formar em tempos inferiores a 20 min quando o material é submetido a temperaturas próximas de 850°C. Além disso, a formação dessa fase pode promover a depleção de cromo e molibdênio nas áreas circundantes e reduzir a resistência à corrosão (DEBOLD, 1989; PADILHA, A. F.; AGUIAR; PLAUT, 2012).

Na Figura 6, são apresentados os resultados obtidos por meio do software ThermoCalc, da quantidade relativa das fases formadas no equilíbrio para o aço AID 2205 (UNS31803) em função da temperatura (Bayão, 2019). Nota-se que a linha da ferrita (linha amarela) e da austenita (linha preta) se cruzam aproximadamente na temperatura de 1100°C, ponto este onde a relação da proporção de fases é de 50% de ferrita e 50% de austenita. Ademais, observa-se a ausência da fase sigma em temperaturas acima de 970°C. Em relação às proporções de ferrita e austenita, observa-se maiores frações de austenita em 970° diminuído gradativamente até 1100°C, onde a proporção da fase ferrita começa a aumentar.

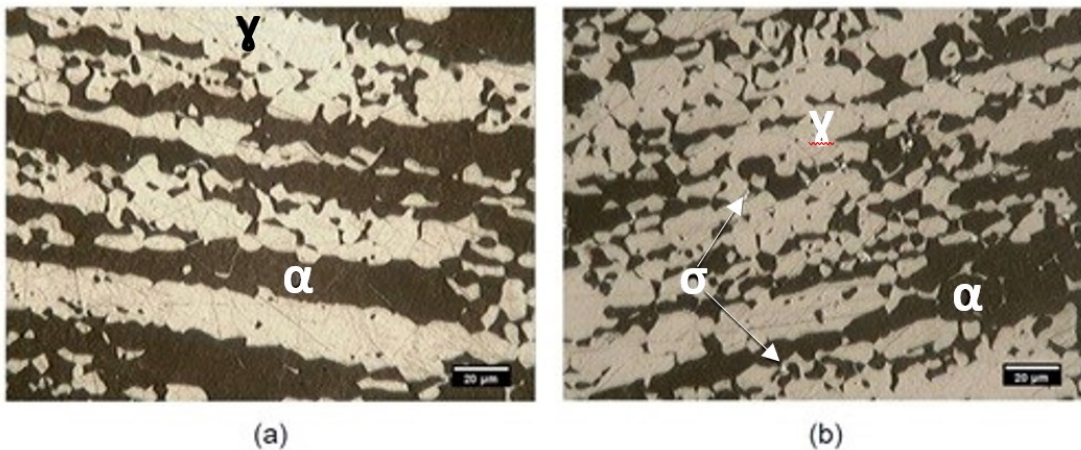
Figura 6 - Frações de fase em função da temperatura para UNS31803. Calculado por software Thermocalc.



Fonte: Bayão (2017).

Nesse sentido, espera-se que, com um ciclo térmico adequado, a microestrutura de AID 2205 seja composta somente pela austenita nucleada a partir de uma matriz ferrítica, como ilustrado na Figura 7-a. Contudo, devido a ciclos térmicos inadequados, pode ser observada a precipitação de fases deletérias como a sigma, como apresentada na Figura 7-b.

Figura 7 - Fotomicrografias das amostras submetidas aos TTs por 10min (a) $T=750^\circ\text{C}$; (b) $T=850^\circ\text{C}$. Ataque: Beraha modificado.



Fonte: Bayão (2019).

Nesse contexto, como ressaltado por Dos Santos (2013) (DOS SANTOS, 2013), a condição inicial, prévia ao tratamento de envelhecimento (parâmetros adotados na solubilização), pode exercer influência na fração volumétrica das fases, observando distintos valores na literatura em tratamentos com condições experimentais semelhantes de tempo, temperatura e resfriamento. Por exemplo, em relação a precipitação da fase sigma, o aumento da temperatura de solubilização, proporciona o aumento no tamanho de grão da estrutura e na fração de ferrita, podendo ocorrer uma diminuição da quantidade de contornos (ferrita/austenita), podendo assim, retardar a formação de sigma, pois a formação inicia preferencialmente nos contornos de grão.

Especificamente em relação à composição química do AID UNS S31803, inicialmente se possuía uma faixa ampla dos teores dos elementos químicos, conforme indicado na Tabela 1. Contudo, com a aplicação da liga, observou-se a necessidade de melhorar a resistência à corrosão intergranular e à precipitação de fases secundárias. Nessa conjuntura, os limites da composição química ficaram restringidos para intervalos mais estreitos, tendendo ao alcance de metade do limite superior dos seus intervalos. A liga, com essas novas especificações, foi denominada UNS S32205 (Tabela 1) (IMOA, 2014).

Tabela 1 - Especificações das ligas AIDs 31803 e 32205 em porcentagem de peso.

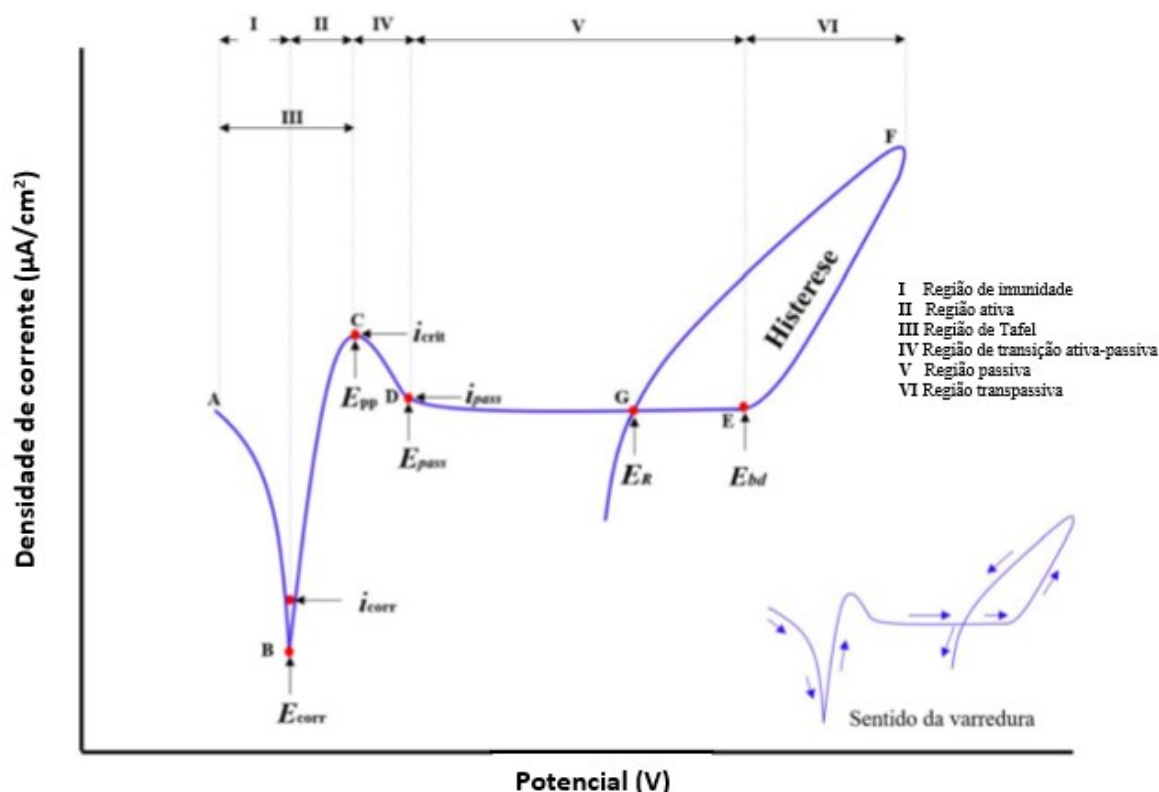
Tipo	UNS N°	EN N°	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn
2205	S31803	1.4462	0.03	21.0-23.0	4.5-6.5	2.5-3.5	0.08-0.20	2.00
2205	S32205	1.4462	0.03	22.0-23.0	4.5-6.5	3.0-3.5	0.14-0.20	2.00

Fonte: IMOA, 2009.

3.1.2 Cinética de Corrosão em materiais passivos

A curva da densidade de corrente em função do potencial aplicado ou curva de polarização potenciodinâmica cíclica de um metal ou liga que passiva como aços inoxidáveis é mostrada na Figura 8. Nota-se que existem seis regiões distintas identificadas por algarismos romanos, que fornecem informações relevantes do material: I - imunidade, II - ativa, III - tafel, IV - transição ativa-passiva, V - passiva e VI - transpassiva (MCCAFFERTY, 2009; PANOSSIAN, ZERBOUR, 1993).

Figura 8 - Esquema da curva de polarização cíclica.



Fonte Calabokis (2020).

Para a construção dessa curva, inicia-se a varredura em potenciais abaixo do potencial de corrosão E_{corr} (ponto B) e segue até a transpassivação (ponto F), onde se reverte a varredura até o potencial de início. No potencial de corrosão, a velocidade da reação catódica é igual a velocidade da reação anódica e, a partir da lei de Tafel, a interseção entre o declive catódico e anódico permite determinar a corrente de corrosão (i_{corr}) (WOLYNEC, 2003).

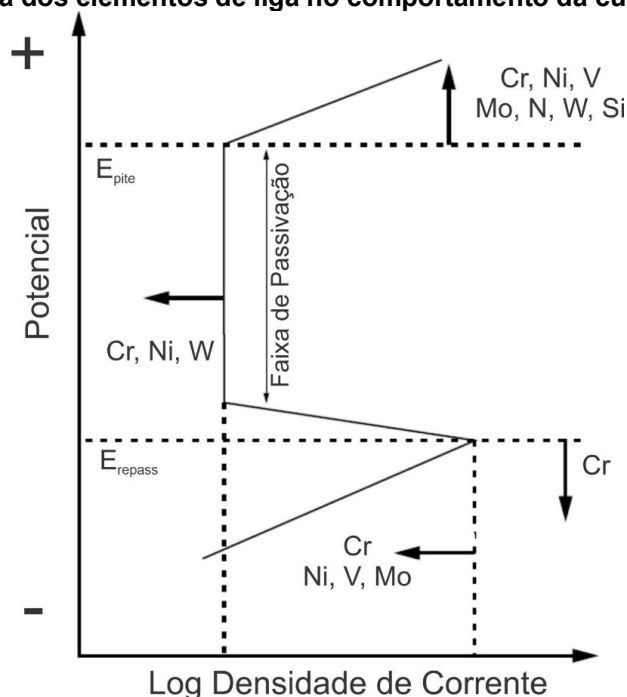
A região entre os pontos A-B corresponde à região I que é a região catódica ou de imunidade. Nessa região o eletrodo está polarizado catodicamente, por isso não há corrosão. Na região ativa (II) entre os pontos B e C da curva, a densidade de corrente cresce com o aumento do potencial até atingir um valor máximo denominado de corrente crítica (i_{crit}) e ocorre no potencial de Flade (região III), localizado no ponto C, onde inicia a região IV - transição ativa-passiva (ASTM G3, 1999; MCCAFFERTY, 2009; PANOSSIAN, ZERBOUR, 1993). Posteriormente, a corrente reduz bruscamente, com a estabilização do filme passivo e se estabelece uma corrente de passivação (i_{pass}) aproximadamente constante que caracteriza

como a região de passivação (V) (LOTHONGKUM; VONGBANDIT; NONGLUCK, 2006).

Na região transpassiva (VI), existente entre os pontos E e F, observa-se um aumento da corrente que pode estar associado a evolução do oxigênio por decomposição da água, rompimento da camada passiva e/ou corrosão localizada. O ponto E é identificado como potencial de quebra (E_{bd}), que não especifica o tipo de corrosão) ou potencial crítico de pites (E_{pite}). A partir do ponto E a densidade de corrente aumenta, pois acontece a nucleação e propagação da corrosão localizada ou da dissolução transpassiva.

Na Figura 9, tem-se de forma esquemática a influência dos elementos de liga nas curvas de polarização dos aços inoxidáveis. O cromo é o principal elemento para a formação do filme passivo, e, por consequência, em maiores porcentagens garante maior estabilidade da película passiva e proporciona redução da região ativa, menores valores de i_{crit} e maiores E_{pite} . O níquel é eficaz no alcance da repassivação, especialmente em ambientes redutores. O molibdênio em quantidades moderadas em combinação com cromo estabiliza o filme passivo na presença dos íons cloreto ao aumentar os potenciais de pite e fresta (PANOSSIAN, ZERBOUR, 1993; ROBERGE, 1999).

Figura 9 - Influência dos elementos de liga no comportamento da curva de polarização.



Fonte: Adaptado de Roberge (1999) (ROBERGE, 1999).

Quanto ao teor de carbono, menores quantidades reduzem a susceptibilidade para a precipitação de carbonetos de cromo e por consequência maior a porcentagem de cromo em solução sólida, aumentando a estabilidade da película passiva (PANOSSIAN, ZERBOUR, 1993; ROBERGE, 1999). O nitrogênio retarda a formação da fase sigma e atua no aumento da resistência à corrosão por pites, enquanto os elementos Vanádio e Tungstênio elevam as taxas de crescimento do filme passivo (ROBERGE, 1999). O silício aumenta a resistência ao pite na presença de molibdênio (FONTANA, 1987).

Considerando os elementos presentes no UNS S32205, os principais elementos que influenciam na corrosão por pites são o Cr, o Mo e o N. Por meio da Equação 1 empírica se obtém a Resistência à Corrosão por Pites Equivalente - Pitting Resistance Equivalent Number (PREN), a qual é uma maneira comum de classificar a suscetibilidade à corrosão de aço inoxidável (CRAMER; COVINO, 2003; MCGUIRE, 2008). O filme passivo consiste principalmente de óxido de Cr e óxido de Mo, que pode ser estabilizado simultaneamente. O N utilizado para preencher a lacuna do óxido desempenha um papel vital na melhoria da resistência (ZHANG *et al.*, 2019). O PREN foi correlacionado com outras medidas de resistência à corrosão para aços inoxidáveis, como a temperatura crítica de pite (CRAMER; COVINO, 2003).

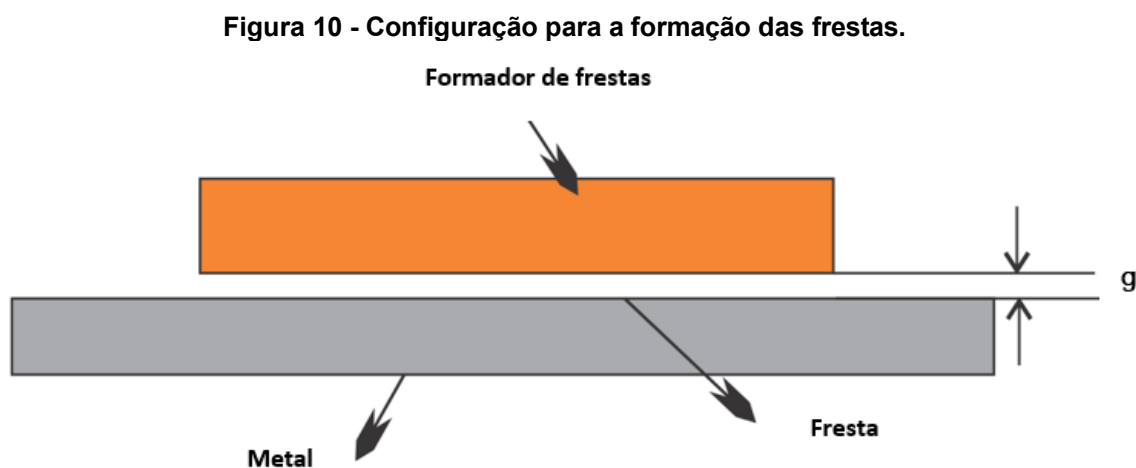
Pitting Resistance Equivalent Number

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (1)$$

3.1.3 Corrosão por frestas

A corrosão por frestas é inicializada a partir de um ambiente ocluso pré-existente. Assim, para a ocorrência desse sítio de corrosão as superfícies devem ser largas o suficiente para a entrada de eletrólito e próximas o suficiente para que haja sua estagnação. Esse tipo de corrosão localizada apresenta ocorrência marcante em superfícies de gaxetas, juntas sobrepostas, espaços sob a cabeça de porcas de parafuso, dentre outros (CRAMER; COVINO, 2003; PEREZ, 2004).

Essas superfícies podem ser uma combinação de metal/metal e metal/não metal. A diferença em relação ao pite é que pode se desenvolver em superfícies passivas ou não. Normalmente, a separação média (chamada de gap, g) entre as duas superfícies está entre 0,1 e 100 μm (Figura 10) (CRAMER; COVINO, 2003; PANOSSIAN, ZERBOUR, 1993).



Fonte: Adaptado de Mccafferty (2009) (MCCAFFERTY, 2009).

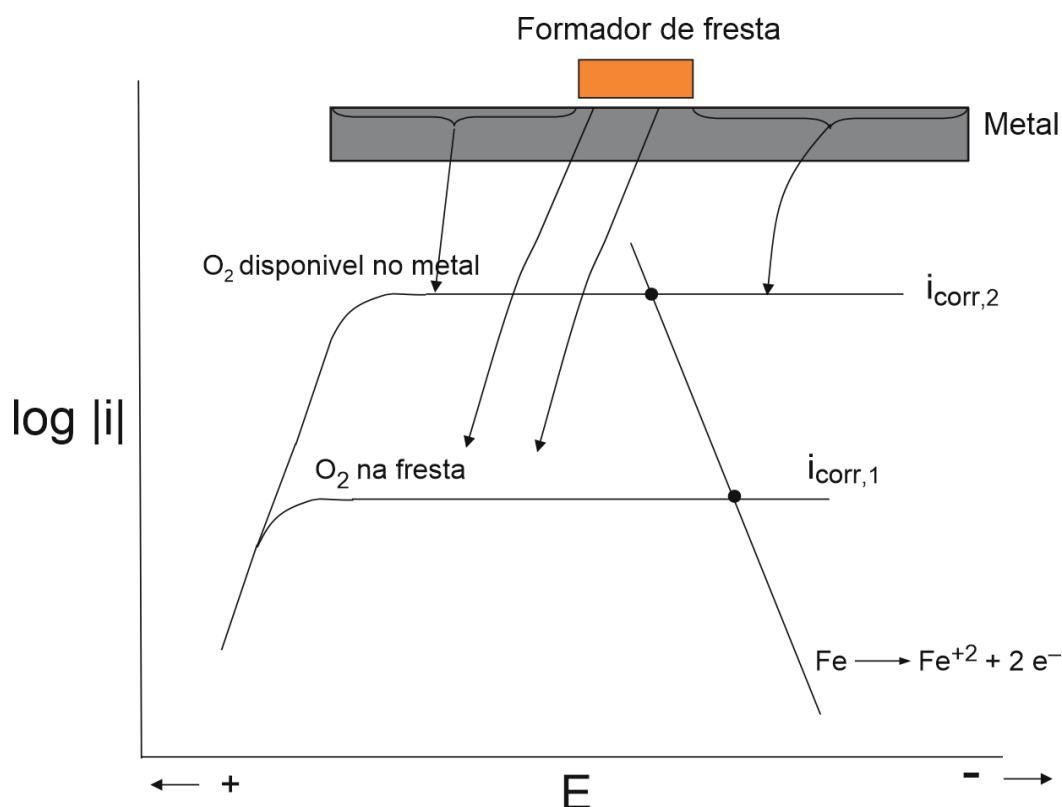
No início da exposição ao eletrólito, as curvas catódicas e anódicas dentro e fora da fresta são iguais. Porém, realizando-se uma analogia em relação ao experimento da gota salina de Evans, dentro da fresta não ocorre a reposição de O_2 , sendo que após o seu consumo, origina-se uma célula diferencial de O_2 (PANOSSIAN, ZERBOUR, 1993). Dessa forma, dentro da fresta, somente ocorre a

reação anódica que proporciona o aumento da concentração dos íons metálicos nessa região.

Para garantir a eletro neutralidade, os íons de Cl^- migram para o interior da fresta pois sua mobilidade é maior que a dos outros ânions, ocorrendo a quebra da película passiva devido a presença dos íons Cl^- e aumentando a taxa de corrosão. Dentro da fresta não ocorre passivação devido à ausência de O_2 . Ocorre polarização anódica da área da fresta pela área mais nobre. Com a migração dos íons Cl^- , tem-se a hidrólise dos cloretos metálicos pela água diminuindo o pH. Dessa forma o efeito galvânico onde a área do metal mais nobre (cátodo ou área catódica (A_c)) é muito maior que a área anódica (A_a) ou ânodo (metal menos nobre) e a hidrólise dos cloretos metálicos pela água com a diminuição do pH aceleram o processo corrosivo no interior da fresta (ROBERGE, 1999).

Para ilustrar esses eventos, tem-se o diagrama de Evans ilustrado na Figura 11. Se a região dentro da fresta não fosse acoplada ao componente externo, a fresta estaria isolada e a taxa de corrosão corresponderia ao valor de $i_{\text{corr}1}$ (o valor da densidade de corrente limite catódica para redução de oxigênio dentro da fresta). No entanto, quando a fresta é acoplada ao componente externo do metal, as duas regiões encontram-se curto-circuitadas e não há resistência à transferência de elétrons. A taxa de corrosão inicial se torna superior ($i_{\text{corr}2}$). Com o consumo de O_2 no interior da fresta, a curva catódica do oxigênio cruza o trecho ativo (se houver), levando o potencial de corrosão do metal para esta região. Aumenta-se o efeito galvânico entre a região interna (anódica) e externa (catódica) à fresta e inicia-se a corrosão dentro da fresta. Dessa forma, ocorre um grande aumento na corrosão do metal no interior da fresta devido ao efeito galvânico.

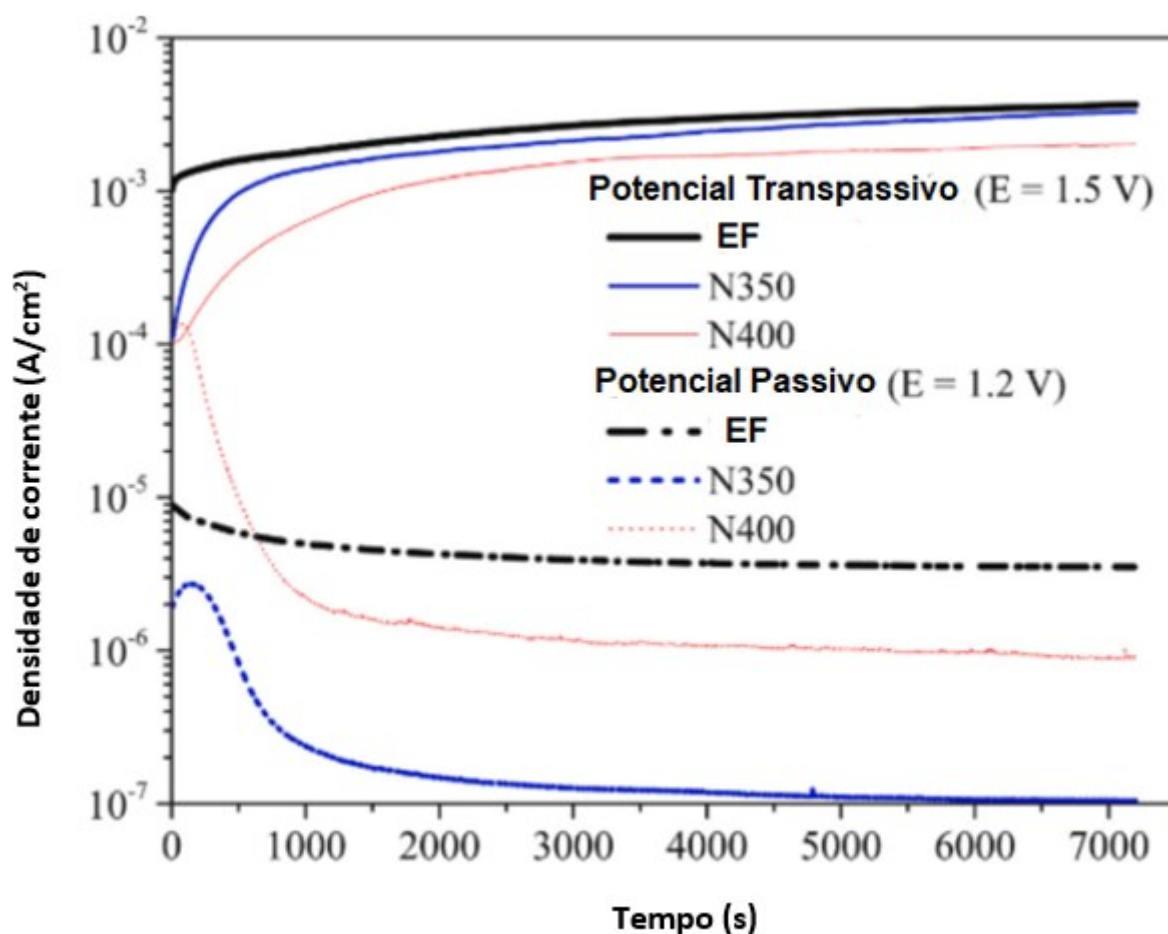
Figura 11 - Diagramas de Evans para a corrosão na fresta.



Fonte: Adaptado de Mccafferty (2009) (MCCAFFERTY, 2009).

Dentre os estudos que avaliam corrosão localizada em frestas para aços inoxidáveis duplex, destaca-se o trabalho de Calabokis et al. (2021) em que avaliaram a corrosão em frestas no aço superduplex UNS S32750 na condição de fornecimento e nitretadas. Nesse estudo, os autores obtiveram a melhora da resistência à corrosão por frestas ao realizar um tratamento de nitretação por plasma na temperatura de 350°C e 400°C durante quatro horas. Os autores utilizaram um aço super duplex UNS S32750 com microestrutura de ferrita-austenita sem presença de fases deletérias como estado de fornecimento. As superfícies nitretadas apresentaram menores densidades de corrente durante a polarização potencioestática (tanto em potencial passivo como transpassivo) (Figura 12) e menores profundidades de corrosão quando comparadas à superfície não tratada. O nitrogênio desempenhou um papel fundamental no comportamento da passivação e na suscetibilidade à repassivação da corrosão localizada tanto por frestas como por pites (avaliada através de polarização cíclica).

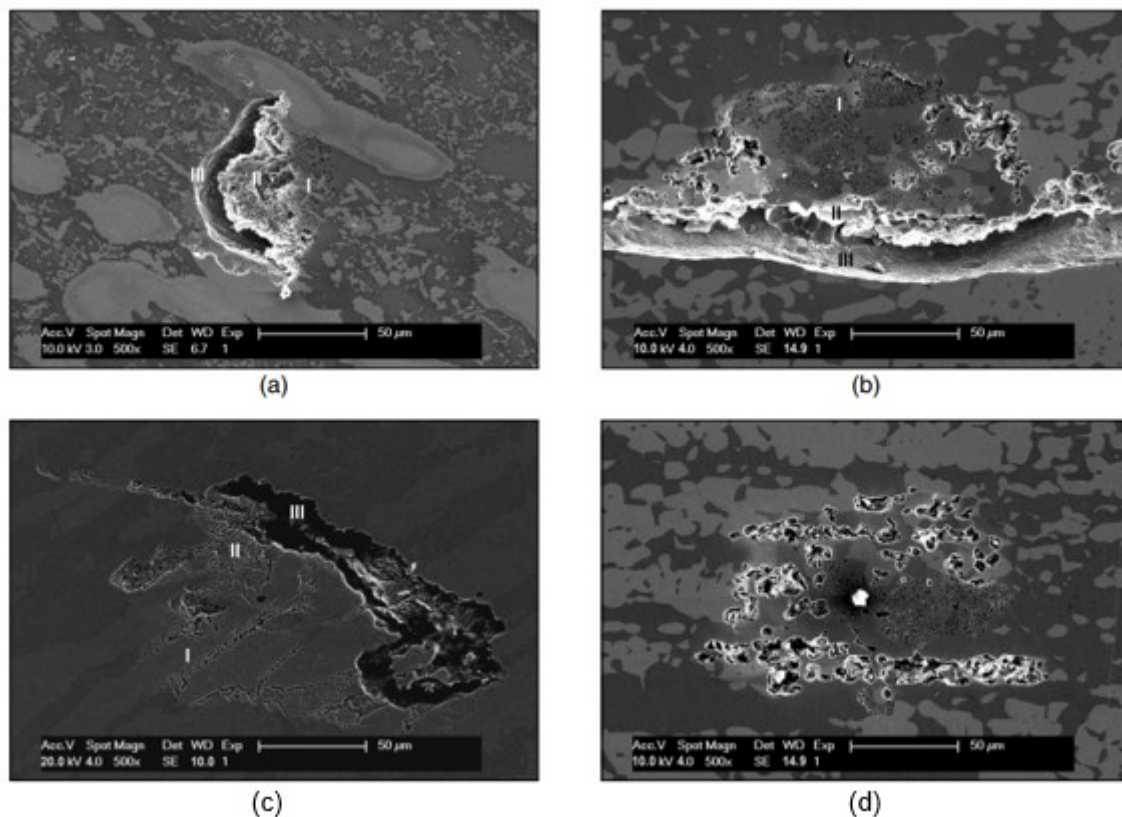
Figura 12 - Curvas de densidade de corrente em função do tempo durante o estágio potencioestático em 1,2 V e 1,5 V nos ensaios com formadores de fresta. (EF: Estado de fornecimento; N400: nitretada em 400°C; N450: nitretada em 450°C).



Fonte: Calabokis (2021).

No trabalho de Han et al. (2011) (HAN *et al.*, 2011), utilizaram-se os aços duplex UNS S32101, UNS S31803 e UNS S32750 em ensaios potencioestáticos e se avaliou a temperatura crítica de corrosão por pitting (CPT) e corrosão em frestas (CCT). Com relação aos ensaios de CPT, a corrosão por frestas se iniciou com o ataque preferencial e nucleação de micropites nas fases ferríticas. Posteriormente, no estágio de crescimento e propagação, a corrosão na fresta aconteceu por ataque generalizado em ambas as fases (Figura 13).

Figura 13 - Morfologia de corrosão por fresta formada nas amostras durante o teste CCT a 750 mV_{SCE} em 1 mol/L NaCl (a) UNS S32101, (b) UNS S31803, (c) UNS S32750 e (d) UNS S31803 quando o teste parou em 10 µA/cm².



Fonte Han et. al (2011).

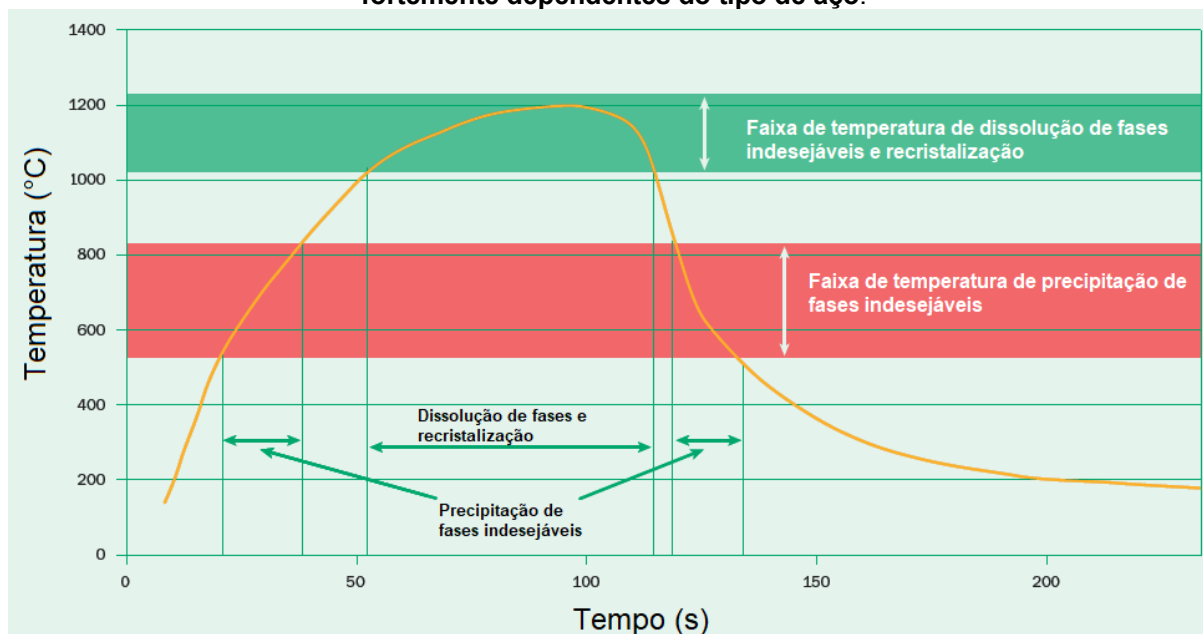
Diante do exposto, é evidenciado na literatura a elevada resistência dos AID's quando submetidos a ensaios de corrosão por frestas quando apresentam microestrutura bifásica equilibrada (50:50). Contudo, até o momento, não foram observados estudos que avaliem a corrosão por frestas em aços duplex com fases deletérias, bem como pesquisas que avaliem a influência de baixas frações volumétricas na resistência à corrosão localizada.

3.2 Influência de Ciclos Isotérmicos na Corrosão dos Aids

O objetivo do tratamento térmico de solubilização consiste em diminuir as tensões residuais do aço em função do trabalho a frio, bem como homogeneizar microestruturas, dissolver fases secundárias que podem precipitar durante o trabalho a quente ou soldagem. A temperatura adotada é normalmente entre 750 a 1200 °C, que depende da classe do aço e da finalidade do recozimento. Nota-se, na Figura 14, um exemplo de ciclo de recozimento, no qual ilustra que o resfriamento

deve ser o mais rápido possível a fim de evitar a precipitação de fases indesejáveis e recristalização (OUTOKUMPU, 2013).

Figura 14 - Exemplo de um ciclo de solubilização. As faixas de temperatura críticas são fortemente dependentes do tipo de aço.



Fonte: Outokumpu, 2013.

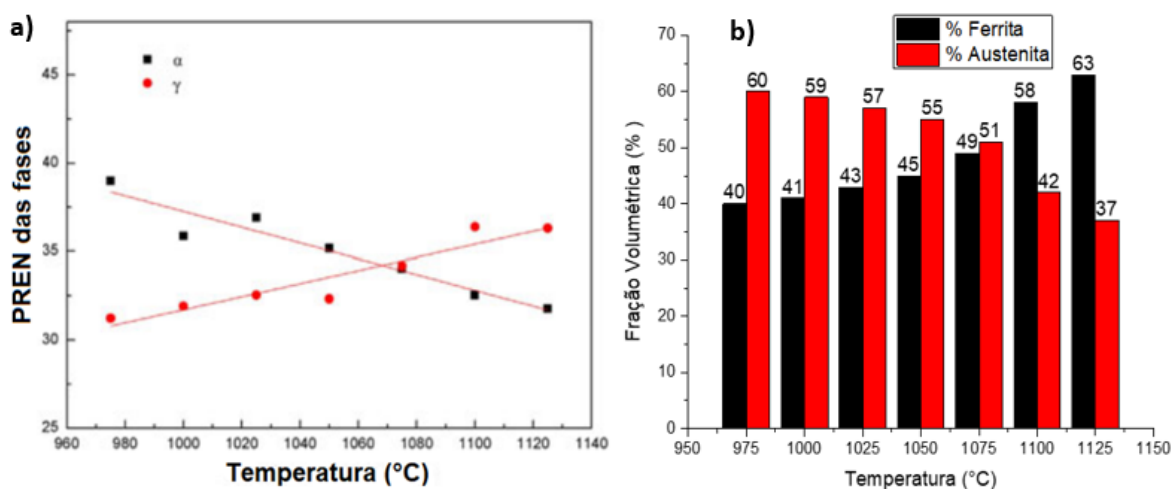
Nessa perspectiva a definição de adequadas condições operacionais de tratamento de solubilização é importante para garantir nos AID's a qualidade do filme passivo produzido e a manutenção da resistência à corrosão do aço. Esses tratamentos podem produzir, em função dos parâmetros adotados, distintas distribuições da austenita e ferrita, tamanho e forma dos grãos, bem como a formação de fases secundárias (TAN *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2019).

Um dos processos metalúrgicos em destaque nos aços inoxidáveis duplex é a decomposição eutetóide da ferrita δ para a fase sigma (σ) e austenita secundária (γ_2), que ocorre devido aos efeitos térmicos em temperaturas entre 650 e 950°C, em que a ferrita pode ser completamente consumida em algumas horas (PADILHA, A. F.; AGUIAR; PLAUT, 2012). Naturalmente, esta transformação de fase afeta fortemente a quantidade da fase ferrita, sendo responsável por degradar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão (KASHIWAR *et al.*, 2012; MA *et al.*, 2017). No mesmo range de temperatura, pode ocorrer a precipitação da fase chi (χ) na ferrita e do carboneto $M_{23}C_6$ na austenita.

Moura et al. (2008) estudaram a influência da microestrutura na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. Os autores relataram que a formação de fases secundárias como sigma e Cr₂N têm como papel principal a redução da resistência à corrosão. A deterioração das propriedades de corrosão pode estar associada à alteração da composição das fases em função de TTs inadequados, em que a fase σ é nucleada pela reação eutetóide da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), produzindo depleção de Cr e Mo na matriz (MA et al., 2017).

Em relação à influência dos elementos químicos, Zhang et al. (2018) avaliaram a corrosão localizada em diferentes temperaturas de solubilização e evidenciaram que as profundidades dos pites foram mais profundas na ferrita (característica explicada pelo valor de PREN da fase única - Figura 15-a). Tais resultados podem ser associados ao efeito sinérgico dos elementos químicos Mo e N. No mesmo estudo, os autores observaram que o PREN da ferrita diminuiu e o da austenita aumentou com o aumento da temperatura de recozimento e do tempo de processamento isotérmico. Os dois PRENs foram semelhantes para ambas as fases das amostras tratadas a 1075°C e indicaram que as duas fases tinham resistência à corrosão iguais. A variação do PREN para as fases ocorreu principalmente porque as proporções da fração volumétrica de ambas as fases mudaram e os principais elementos de liga se difundiram e foram redistribuídos nas duas fases em solução. Os autores observaram que níveis superiores de temperatura de solubilização aumentaram o teor de ferrita (Figura 15-b), provocando a redução do teor de Cr e Mo, e, por consequência, a resistência à corrosão da ferrita devido à transformação de $\gamma \rightarrow \alpha$.

Figura 15 - (a) PREN da ferrita e austenita versus diferentes temperaturas de recozimento da solução de UNS S32205 por 2 h. (b) Fração Volumétrica das fases ferrita e austenita em função do tratamento térmico de solubilização por 2h.

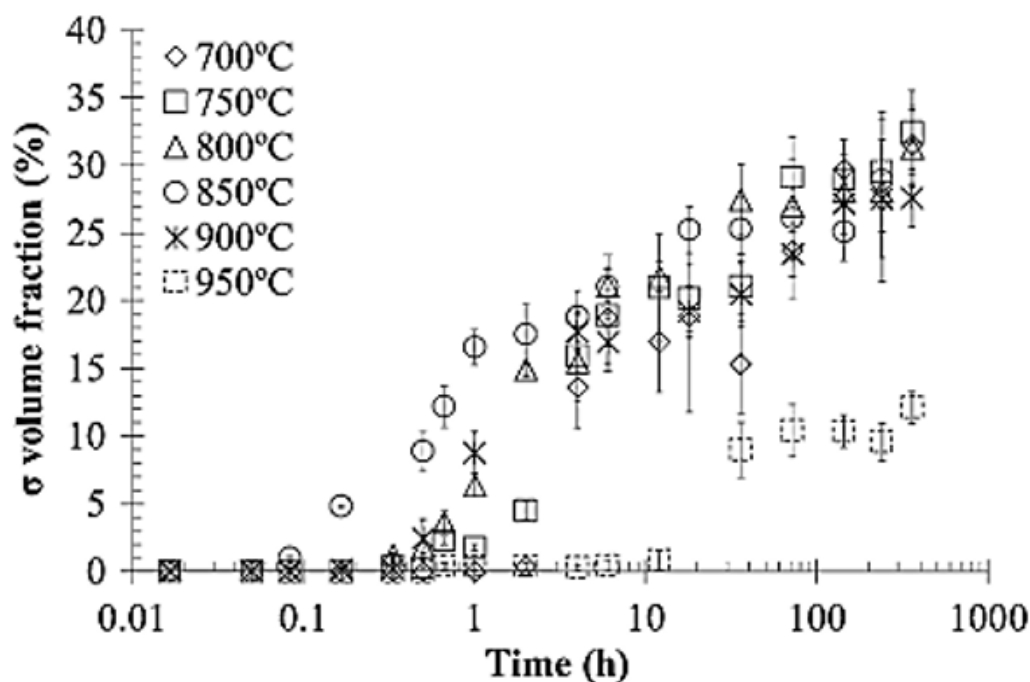


Fonte: Zhang et al. (2019). Adaptado pelo autor.

A fim de induzir a precipitação de fases deletérias, em menores temperaturas de patamar isotérmico, Bayão (2019), partindo de um AID solubilizado, analisou o efeito do tratamento de envelhecimento em 750, 800 e 850°C com tempos (10 min, 30 min, 1h, 2h e 4h). O autor reportou que os tratamentos de envelhecimento a 850°C, e por maiores tempos, induzem maiores frações da fase sigma, impactando em valores superiores de dureza.

Dos Santos (2016) realizou o tratamento de envelhecimento nas faixas de temperaturas entre 700 e 950°C. No estudo, a autora reporta que a maior cinética de formação ocorre para a temperatura de 850°C, conforme visualizado na Figura 16. Destacando ainda que nas temperaturas de 700 e 750°C a possibilidade de formação de sigma se deu por precipitação descontínua a partir da ferrita, enquanto entre 800 e 950°C ocorre a formação de sigma ocorreu por decomposição eutetóide da ferrita.

Figura 16 - Fração em volume de sigma obtida por estereologia quantitativa em função do tempo de envelhecimento do aço inoxidável duplex UNS S31803.

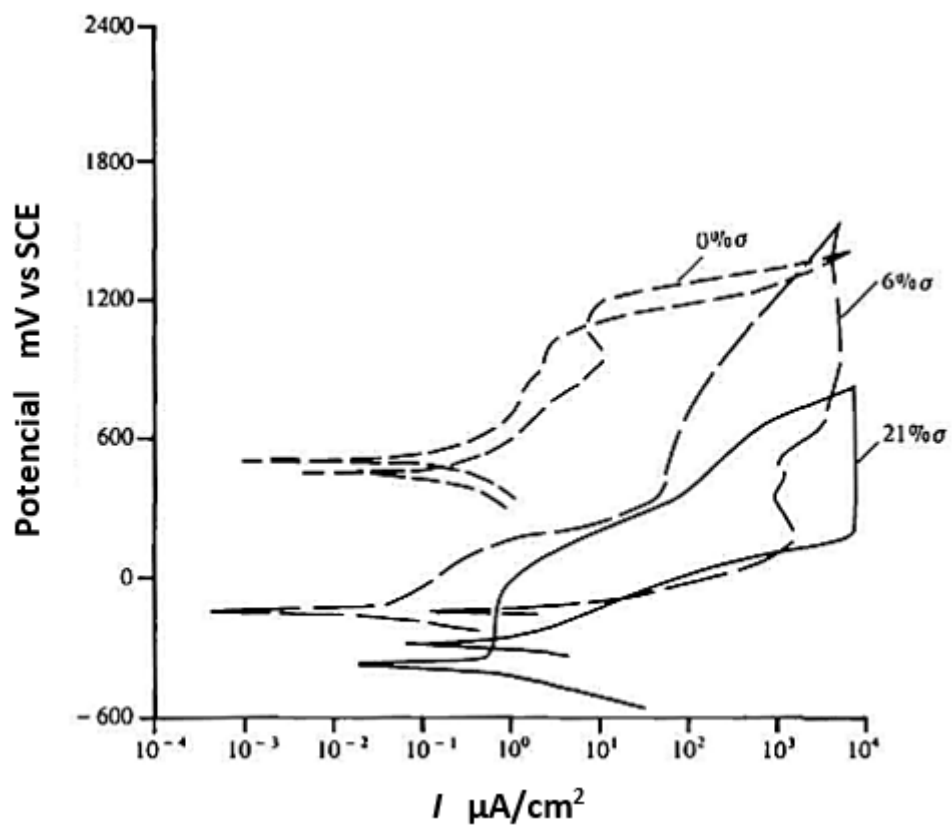


Fonte: Dos Santos (2013).

Potgieter (1992), no aço SAF 2205, demonstrou a influência da corrosão localizada com a fração crescente de sigma. Com frações volumétricas a partir de 6% de sigma, em solução 3,5% NaCl, tem-se uma inicialização dos pites facilitada, tanto na ferrita como na austenita. Além disso, o autor ressalta que a presença da fase sigma exerce maior influência na corrosão localizada, quando comparada à generalizada, como é possível observar na Figura 17.

A partir destes estudos, pode-se depreender que os diversos tratamentos térmicos (solubilização e/ou envelhecimento) aos quais os AIDs estudados, foram submetidos podem produzir e precipitar fases primárias (austenita e ferrita) e fases deletérias (sigma, carbonetos de cromo, nitretos de cromo, chi, entre outras) que afetam a resistência mecânica e à corrosão destas ligas.

Figura 17 - Curvas de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl do aço SAF 2205 com frações volumétricas crescentes de fase sigma.

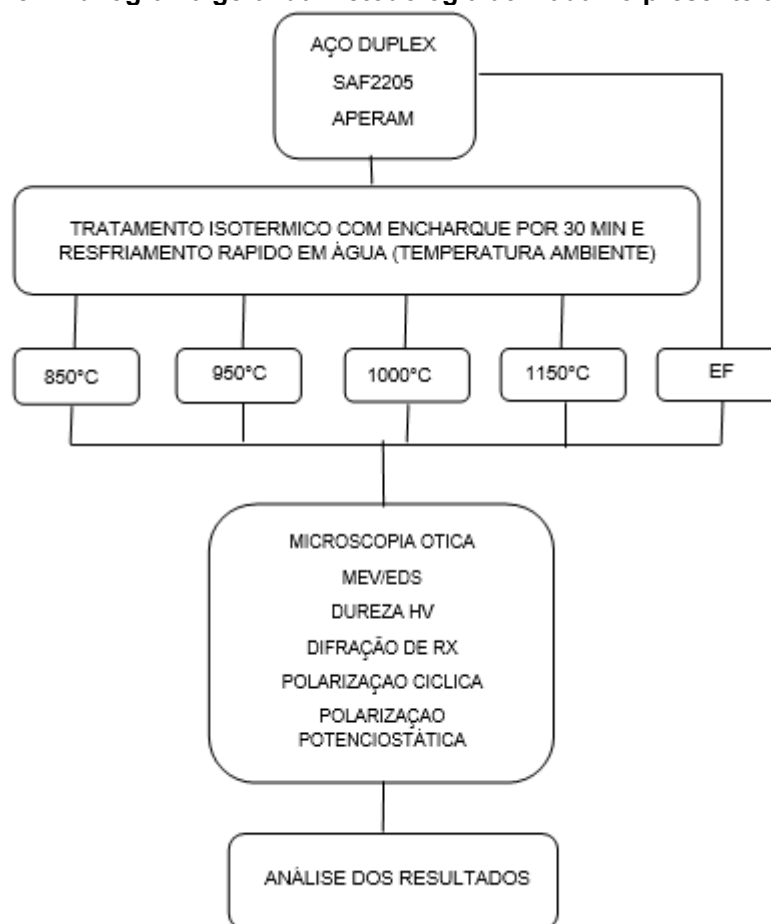


Fonte: POTGIETER, 1992.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental adotado pode ser resumido na forma de um fluxograma, conforme apresentado na Figura 18. As distintas etapas serão descritas com maiores detalhes no decorrer deste capítulo.

Figura 18 - Fluxograma geral da metodologia utilizada no presente trabalho.



Fonte: Autoria própria (2023)

4.1 Materiais

O material utilizado neste estudo foi o AID UNS S32205, cuja denominação comercial é SAF2205, produzido em escala industrial pela Aperam South América. Ele foi fornecido em chapas laminadas a quente de 150 mm x 290 mm x 5 mm em condição de fornecimento industrial. A composição química do material conforme certificado de qualidade fornecido pela empresa é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição Química CQ (% em peso) do AID UNS S32205 utilizado na Pesquisa.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,016	1,691	0,393	0,029	0,001	22,458	5,345	3,004	0,211	0,146

Fonte: Aperam (2022).

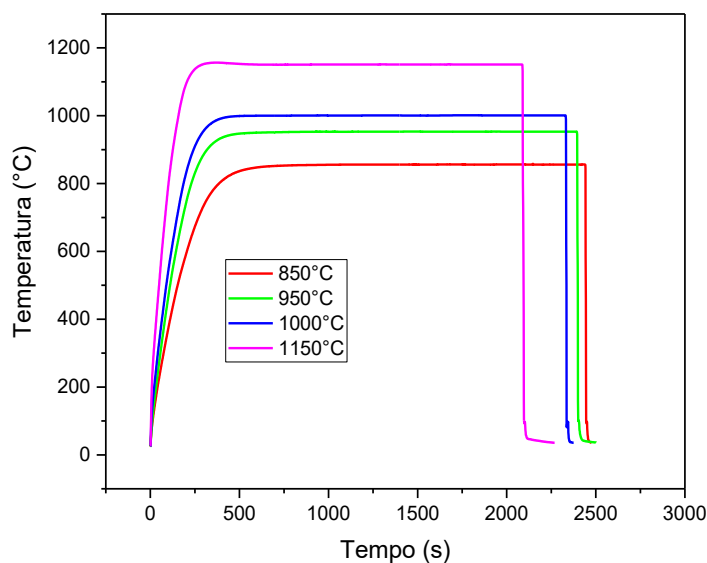
A partir do aço solubilizado comercialmente, foram delineadas quatro condições de tratamento isotérmico variando temperaturas de isoterma e fixando o tempo total (Tabela 3). Os tratamentos foram realizados no Centro de Pesquisa da Aperam South America, em forno tipo mufla modelo Combustol, com atmosfera controlada de nitrogênio. As temperaturas foram de 850 e 950°C para o tratamento de envelhecimento, enquanto de 1000 e 1150°C para solubilização. Todos os tratamentos foram conduzidos com permanência de 30 minutos e resfriamento rápido em água. O controle da temperatura foi feito através da instalação de termopar que foi acoplado ao registrador Yaskawa MV1000 para registro dos ciclos térmicos, conforme Figura 19.

Tabela 3 - Condições de TTs avaliadas.

Cp	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	Estado de Fornecimento (EF)	
2	850	30
3	950	30
4	1000	30
5	1150	30

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 19 - Gráficos das curvas do tratamento térmico obtidos pelo termopar.



Fonte: Autoria própria (2023).

Por fim, para os ensaios propostos no presente trabalho, as peças foram cortadas em jato d'água em dimensões de 12x10x5 mm e foram destinadas para os ensaios de corrosão. Enquanto para os ensaios com formadores de fresta se utilizou amostras de 22x20x5 mm.

4.2 Caracterização dos materiais

4.2.1 Caracterização Microestrutural e Superficial

4.2.1.1 Preparação metalográfica para análise

As amostras foram cortadas no sentido transversal ao de laminação e posteriormente embutidas em baquelite. A preparação dessas amostras consistiu no lixamento com lixas de carbeto de silício (SiC) com granulometrias de P220, P320, P400, P600 e P1200, seguidos da etapa de polimento, com suspensão de alumina de 1 μm .

Para caracterização via microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), as fases foram reveladas utilizando o reativo Behara modificado com solução concentrada (solução estoque) composta por 20 mL de ácido clorídrico (HCl), 80 mL de água destilada e 1 g de metabissulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$). No momento da realização do ataque foi adicionada uma quantidade

proporcional à 2 g de bifluoreto de amônio ((NH₄) HF₂) por 100 mL da solução de estoque. Esse reagente foi adotado pela diferenciação clara entre as fases δ , σ e γ observada nos trabalhos de Magnabosco (2001) e Bayão (2019). Para os ensaios de corrosão cíclica e fresta foi adotado o procedimento de Calabokis (2021) para o isolamento do contato elétrico com o eletrodo de trabalho, por meio do embutimento a frio com resina epóxi.

4.2.1.2 Microscopia Óptica (MO)

A técnica foi utilizada para determinar a quantificação das fases presentes após o ataque por estereologia quantitativa ou metalografia quantitativa, utilizando-se o software ImageJ®. As imagens foram obtidas no Microscópio Óptico Olympus BX51M, utilizando ampliações específicas conforme necessidade detectada a cada fase analisada. Para cada condição foram registradas 20 imagens e realizadas as quantificações das fases sigma (σ), γ e δ .

4.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Tem-se o objetivo de identificar a morfologia das fases primárias e das fases deletérias presentes por meio do Microscópio eletrônico EVO MA 15, da marca Zeiss, alocado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Além disso, de forma semi-quantitativa, serão estimadas a composição química das fases presentes por meio do EDS acoplado ao MEV, a fim de distinguir fases intermetálicas que precipitaram durante os tratamentos térmicos isotérmicos de 850°C a 1150°C com resfriamento rápido em água.

4.2.1.4 Difração de Raios X (DRX)

Para análise dos padrões de DRX, a fim de verificar as fases presentes na microestrutura após os TTs, foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu XRD-6100, com radiação Cu-K α , cujo comprimento de onda predominante (λ) é 1,5418 Å,

localizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM –UTFPR). As medidas foram delineadas a partir de condições de rotina em varredura θ - 2θ , passo angular de $0,02^\circ$, variação de 30 a 120° e taxa de $1^\circ/\text{min}$, voltagem 30.0 kV e corrente 30.0 mA.

4.2.2 Caracterização Mecânica

4.2.2.1 Dureza

Os ensaios de microdureza foram realizados com o microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-2, configurado para produzir indentações Vickers. Este equipamento é equipado com uma lente objetiva de $40\times$ e mesa X:Y movida por micrômetros de profundidade digitais, com resolução de $0,001$ mm. As cargas de ensaio utilizadas foram de 100 gf ($0,98$ N), 500 gf ($4,903$ N) e 1000 gf ($9,81$ N) e tempo de aplicação foi de 15 s. Foram realizadas 10 indentações ao longo da seção transversal de cada uma das condições das amostras analisadas neste trabalho. As indentações abrangem uma área onde englobam diversas fases de cada matriz, fornecendo assim uma dureza geral.

4.2.3 Avaliação da corrosão

4.2.3.1 Ensaio de Polarização Cíclica

A célula eletroquímica que foi empregada é do tipo convencional, composta por três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) (SCE) saturado em KCl com potencial $+242$ mV vs SHE, eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo de grafite e o eletrodo de trabalho (UNS S32205) nas distintas condições de tratamento térmico deste estudo. A solução adotada foi de $0,5$ M de NaCl. Todos os eletrodos foram conectados ao potenciostato da marca PalmSens, modelo EmStat3, ligado a um computador. A análise eletroquímica e o registro dos dados foram feitos mediante o software PSTrace 5.

O ensaio foi iniciado a partir do monitoramento do potencial de equilíbrio da superfície na solução (OCP), com duração de uma hora. Na sequência, foi iniciada a varredura em -200 mV vs Eocp, em sentido anódico até atingir a densidade de

corrente de 3 mA/cm² onde inicia a varredura no sentido reverso (catódico) até o potencial inicial (ASTM INTERNATIONAL, 2018). Nas curvas de polarização foram determinadas as seguintes informações em cada região: Tafel: E_{corr} , i_{corr} , taxa de corrosão; Passivação: i_{pass} e faixa de potenciais de passivação; Transpassivação: Potencial (E_{bd}); e Potencial de repassivação (E_R).

4.2.3.2 Ensaio de polarização potencioestática com formador de fresta

Os ensaios de fresta foram desenvolvidos a partir dos procedimentos adotados por Calabokis (2020) seguindo a norma ASTM G48-11 (CALABOKIS, 2020). Após o registro de OCP durante uma hora, iniciou-se a polarização potencioestática com os valores de potenciais e tempos associados às respectivas condições de tratamento, conforme Tabela 5.

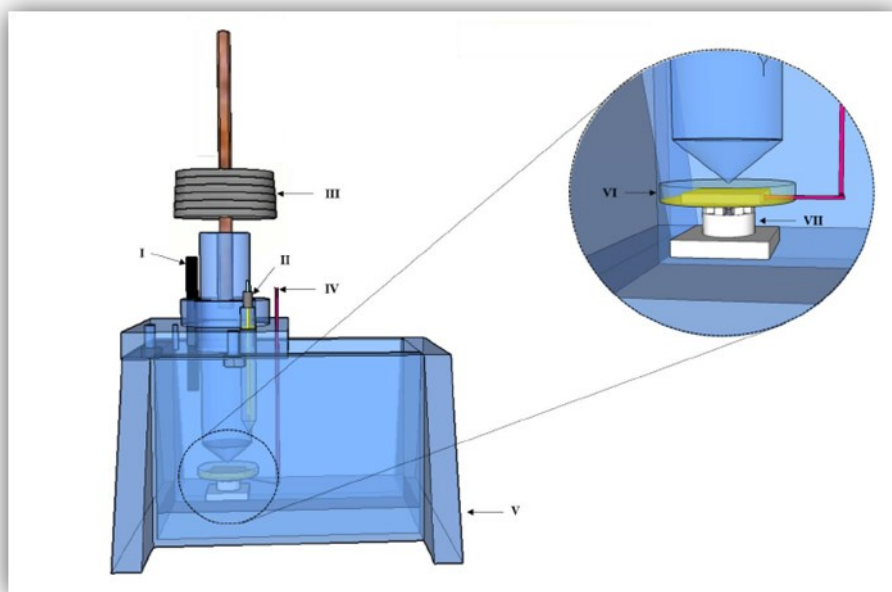
Tabela 4 - Parâmetros experimentais adotados no ensaio potencioestático.

Condição	Potenciais (V)	Tempos (h)
850°C	1,1	1
950°C	1,2	2
1000°C	1,2	2
1150°C	1,2	2
Fornecimento	1,2 e 1,1	2

Fonte: Autoria própria (2022).

O objetivo da aplicação de distintos potenciais foi estudar os fenômenos corrosivos que acontecem na região transpassiva tanto dentro como fora da fresta e a influência da variação das proporções das fases (sigma, ferrita e austenita) no aço estudado. Os formadores de frestas, bem como a montagem da célula de corrosão e os parâmetros adotados (Figura 20), foram detalhados no trabalho de Calabokis (2020). A condição 850°C foi avaliada por períodos de tempo e potencial menores devido à alta susceptibilidade à corrosão por frestas, o que impossibilitou sua avaliação nas condições 1,2 V por 2 horas.

Figura 20 - Representação esquemática da configuração da montagem com formador de fresta dentro da célula. I: Eletrodo Auxiliar; II: Eletrodo de referência; III: Massas padronizadas; IV: Cabo de conexão com o eletrodo de trabalho; V: Célula de corrosão;



Fonte: Calabokis (2020).

Nesse contexto, inicialmente, as amostras na condição de 850°C foram avaliadas em diversos potenciais entre 0,8, 0,9, 1,1 e 1,2 V. Contudo, quando aplicados os potenciais de 0,8 e 0,9 V as amostras não apresentaram quaisquer sinais visíveis de degradação por corrosão nas análises por microscopia ótica. Ao aplicar o potencial de 1,2 V as amostras sofreram súbito aumento da densidade de corrente em tempo inferiores a 30 minutos, sendo necessária a interrupção do ensaio para evitar danos ao equipamento (potenciostato) e eletrodos assistentes. Dessa forma, optou-se em adotar o potencial de 1,1 V com duração de ensaio de 60 minutos. Duas réplicas da amostra EF foram submetidas aos ensaios potenciostáticos em dois potenciais, o de 1,1 V para contrapor e/ou validar o ensaio das amostras 850°C em potencial diferenciado das demais e no potencial 1,2 V, conforme as demais amostras do estudo.

As superfícies corroídas após ensaios de eletroquímicos foram observadas por microscopia ótica, microscopia estereoscópica e MEV, objetivando a identificação dos tipos de corrosão e sua localização na microestrutura. Essas regiões foram analisadas com interferometria de luz branca para obtenção dos valores de volumes removidos, usando o equipamento de interferometria da marca Alicona, modelo Infinity Focus 5G®. Para esta análise utilizou-se o software do equipamento em que é definido um plano de referência com o nivelamento da

superfície baseado na região sem corrosão por fresta. A partir do plano médio é possível mensurar o volume acima e abaixo desta mesma referência. No presente trabalho, convencionou-se o volume acima como depósitos de produto de corrosão, baseado nas imagens obtidas microscópio ótico após limpeza por ultrassom. Enquanto, o volume abaixo foi definido como o material desgastado por corrosão. Para a padronização dos cálculos dos volumes, fez-se necessária a normalização pela área de medição projetada. No Apêndice E, encontra-se exemplos do procedimento experimental adotado.

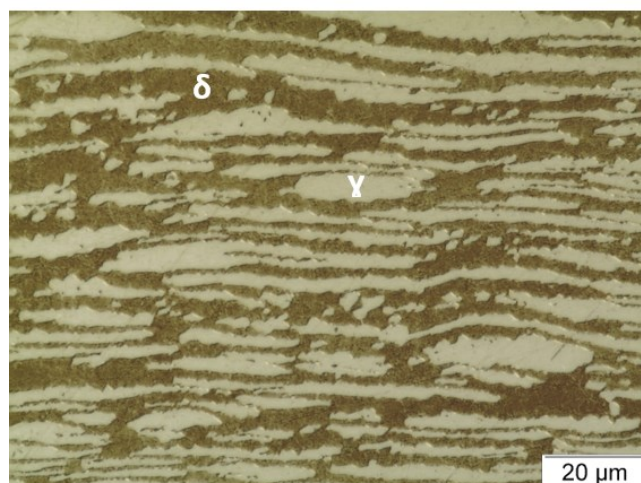
5 RESULTADOS

5.1 Caracterização Microestrutural e Mecânica

5.1.1 Caracterização microestrutural

A micrografia apresentada na Figura 21 ilustra a microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S32205 conforme fornecido, identificado como EF – estado de fornecimento. A fase escura corresponde a ferrita e as regiões claras a austenita. Destaca-se ainda, o alongamento dessas fases na direção de laminação.

**Figura 21 - Microestrutura do AID UNS S32205 - condição EF na ampliação de 1000x.
EF**



Fonte: Autoria própria (2023).

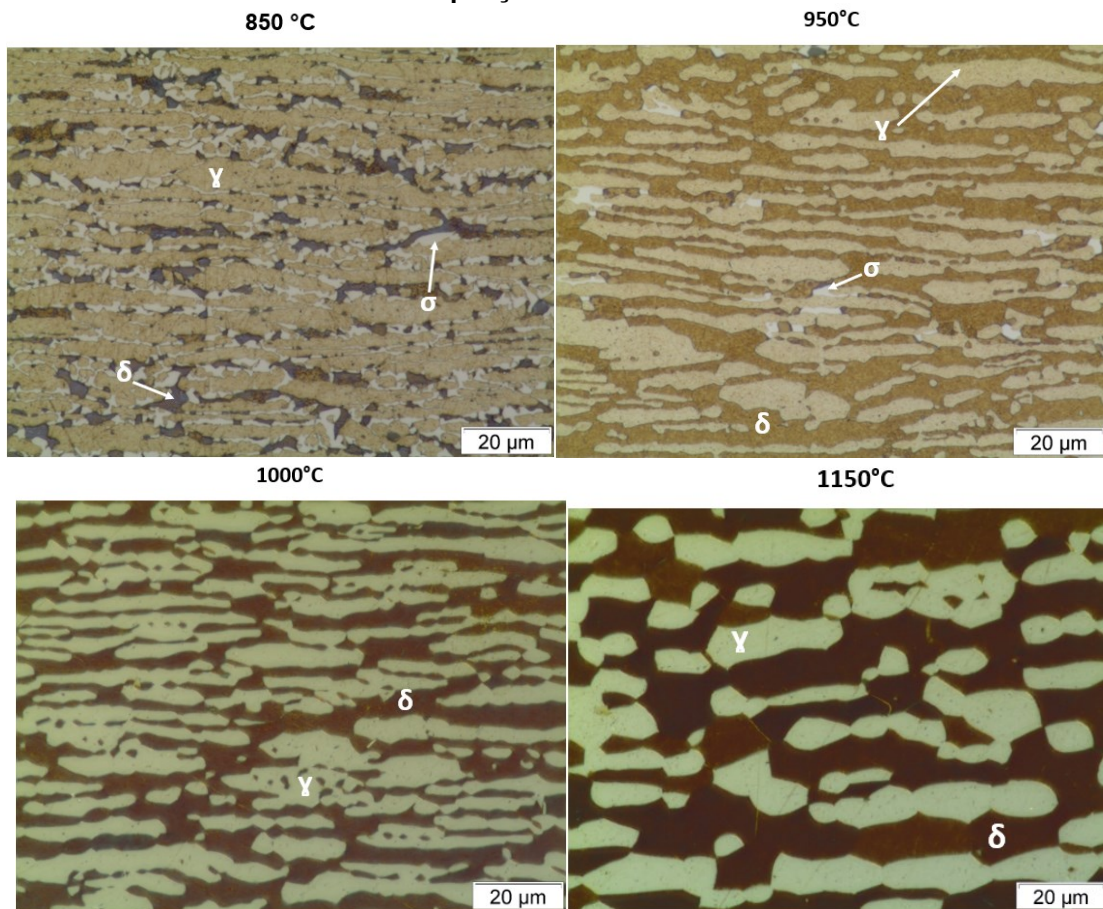
Ademais, a partir dos tratamentos térmicos nas temperaturas abaixo de 1000°C, observou-se a ocorrência de três fases: ferrita, austenita e sigma, dispostas na Figura 22. A fase sigma foi revelada na cor branca para as duas temperaturas. A fase ferrita não obteve uma coloração única para todos os ataques químicos realizados, tendo uma tonalidade marrom escuro para o envelhecimento a 850°C, marrom mais claro com algumas manchas escuras para a temperatura de 950°C, e marrom escuro para as condições solubilizadas a 1000°C e 1150°C. A fase austenita apresentou uma cor mais clara que a fase ferrítica e mais escura que a fase sigma em todas as temperaturas, sendo facilmente identificada.

Além disso, cabe ressaltar que a amostra envelhecida a 850°C foi a condição em que houve uma maior precipitação da fase sigma. Enquanto, em 950°C, contém a menor quantidade de sigma. Esses resultados condizem com a

literatura, uma vez que os estudos apontam que temperaturas em torno de 850°C favorecem a formação da fase sigma para aços inoxidáveis duplex e, conforme maior a temperatura do tratamento térmico, menor será a fração volumétrica dessa fase deletéria (BAYÃO, 2019; VIANA, 2014; ZUCATO et al., 2002).

Enquanto isso, nas microestruturas das amostras do aço SAF 2205 solubilizadas, nota-se uma microestrutura bifásica, ferrítica-austenítica, sem a precipitação de fases intermetálicas, onde a fase mais clara retrata a austenita, e a mais escura, a ferrita. Além disso, constata-se que os grãos passaram a forma mais próxima do equiaxial quando comparadas à condição de fornecimento e às peças envelhecidas, devido ao tempo e temperatura de solubilização que provocaram o processo de recuperação e recristalização dos grãos.

Figura 22 - Microestruturas do AID UNS S32205 envelhecido a 850, 950°C e solubilizadas a 1000 e 1150°C, seguido de resfriamento em água após sua condição de recebimento na ampliação de 1000x.



Fonte: Autoria própria (2023).

Por microscopia ótica é possível perceber que para as maiores temperaturas de solubilização a fração volumétrica da fase ferrita é maior do que a fração da fase

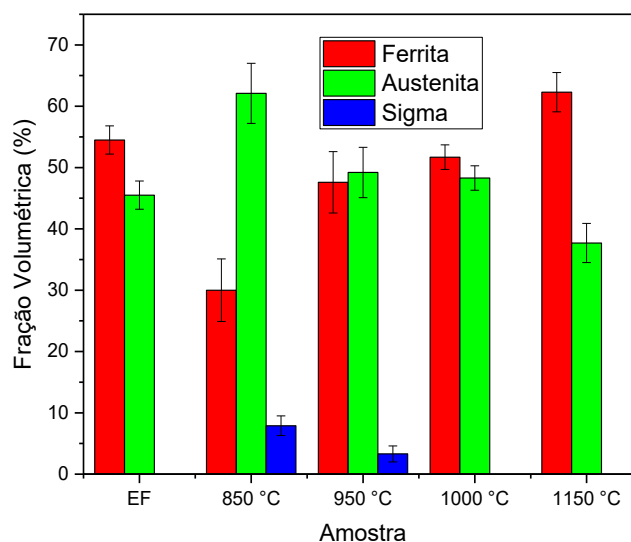
austenita. Todavia, faz-se necessário o uso da técnica de estereologia quantitativa para determinar adequadamente as frações volumétricas não só das condições de solubilização, mas também daquelas envelhecidas e do material conforme recebido da empresa. Dessa forma, os resultados foram obtidos e ilustrados na Tabela 5. A Figura-23 apresenta o percentual volumétrico das fases ferrita (δ) austenita (γ) e sigma (σ) para cada uma das condições avaliadas no trabalho.

Tabela 5 - Percentual volumétrico das fases identificadas do aço inoxidável duplex UNS S32205 nas condições de estudo.

Amostra	Média do δ	Desvio Padrão do δ	Média do γ	Desvio Padrão do γ	Média do σ	Desvio Padrão do σ
EF	54,5	2,3	45,5	2,3	-	-
850	30,0	5,1	62,1	4,9	7,9	1,6
950	47,6	5,0	49,2	4,1	3,3	1,3
1000	51,7	2,0	48,3	2,0	-	-
1150	62,3	3,2	37,7	3,2	-	-

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 23 - Fração Volumétrica das condições avaliadas.



Fonte: Autoria própria (2022).

Nota-se que a cinética de precipitação da fase sigma é maior para a temperatura de 850°C. Esse resultado é validado por Dos Santos (2013), em que realizou o tratamento de envelhecimento, no UNS S31803, nas faixas de temperaturas entre 700 e 950°C. No estudo, a autora reporta que a maior cinética de

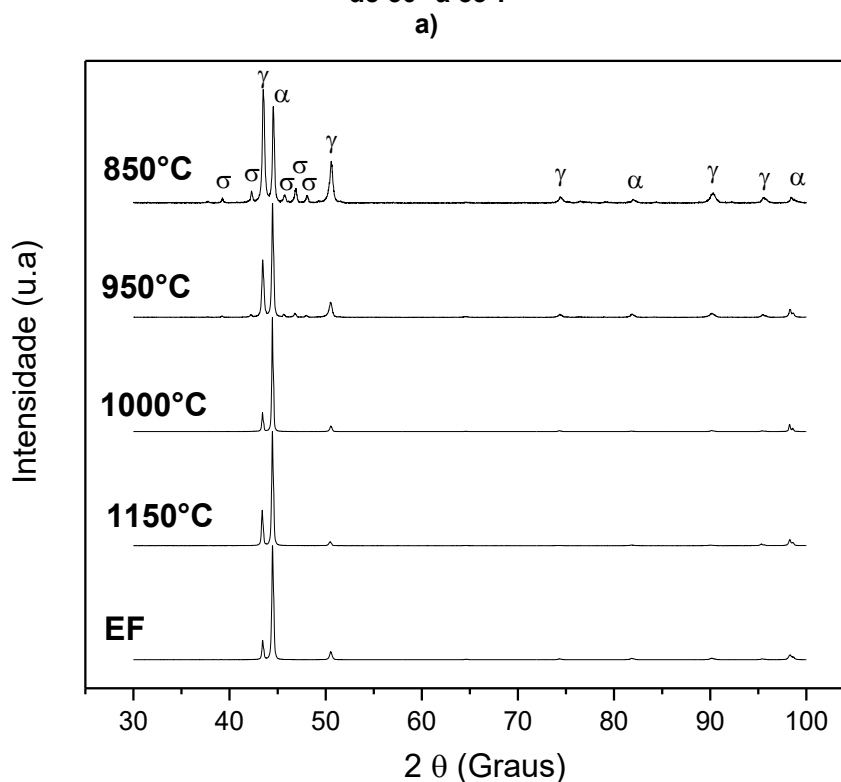
formação ocorre para a temperatura de 850°C, em que entre 800 e 950°C ocorre a formação de sigma por decomposição eutetóide da ferrita.

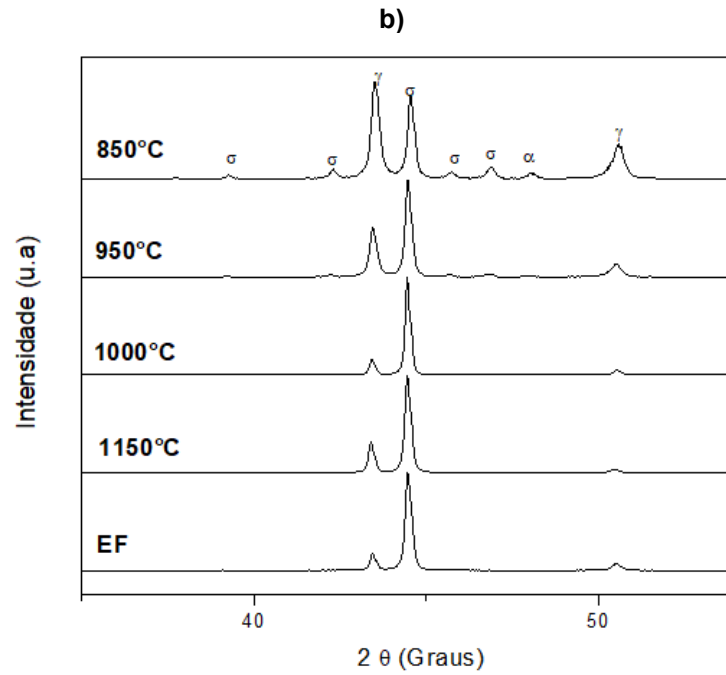
Bayão (2019), por meio do software ThermoCalc, observou a ausência da fase sigma em temperaturas acima de 970°C. Martins et al. (2017) obteve aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita na temperatura de 1020°C por 25 s, enquanto o aumento da temperatura de tratamento promoveu maiores frações de ferrita alcançando 63% no aço UNS S31803 à 1110°C (MARTINS *et al.*, 2017).

5.1.2 Difração de Raios X

Os difratogramas para todas as amostras em estudo estão mostradas na Figura 24, incluindo a identificação das fases austenita (γ), ferrita (δ) e sigma (σ). Corroborando com os resultados anteriores, nota-se a precipitação da fase sigma nas condições de 850° e 950°C. Nas demais condições de tratamento, ocorre somente a presença das fases ferrita e austenita, conforme esperado de acordo com os diagramas de fases para essa liga, apresentado na seção 3.1.1.

Figura 24 - Difratogramas das amostras de UNS S32205 nas condições de fornecimento (EF), 850, 950, 1000 e 1150°C. a) difratograma 2 θ de 30° a 100° b) detalhe da figura b) detalhe de 2 θ de 30° a 53°.



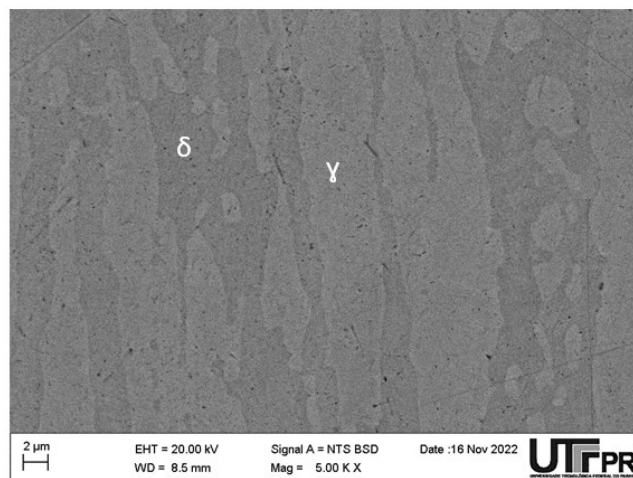


Fonte: Autoria própria (2023).

5.1.3. MEV e EDS

Na Figura 25, visualiza-se a micrografia obtida por meio da microscopia eletrônica em que ilustra a microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S32205 conforme recebimento, em sua condição industrial. A fase escura representa a ferrita e a clara, a austenita.

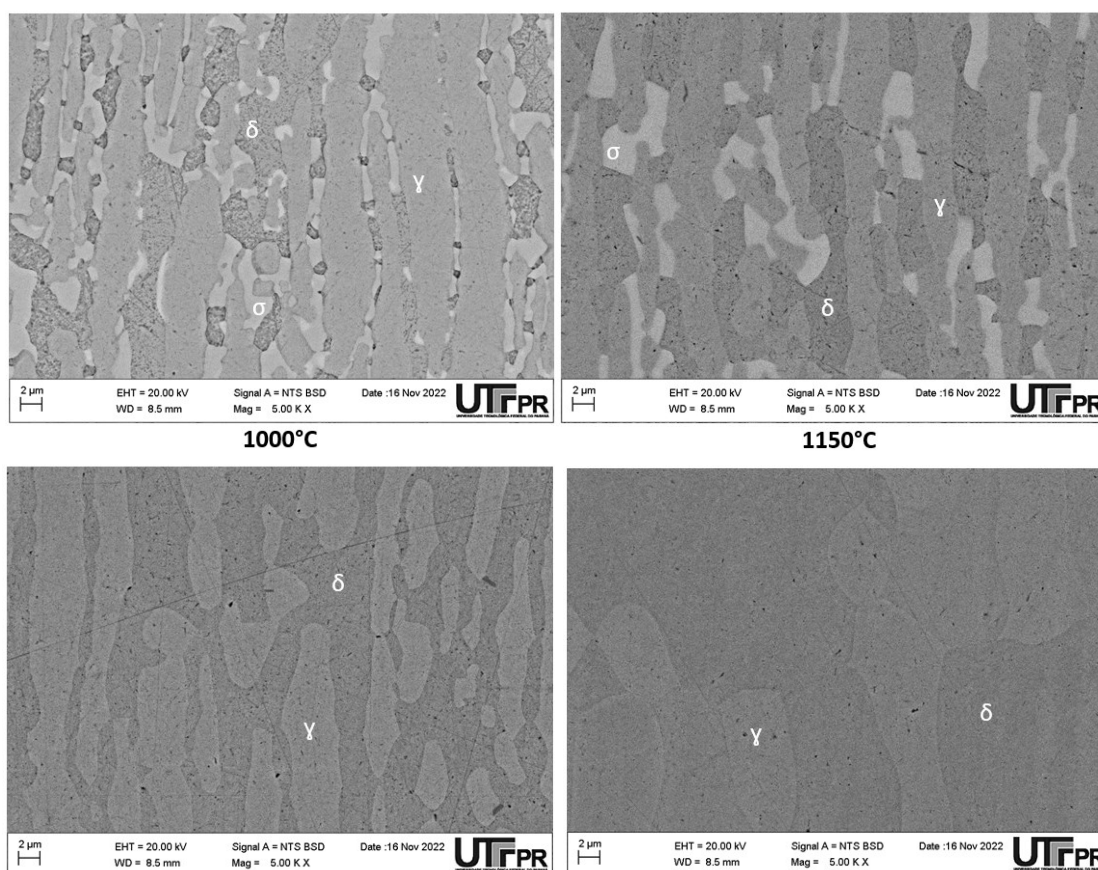
**Figura 25 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal no estado de fornecimento (EF).
EF**



Fonte: Autoria própria (2023).

Enquanto as micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica nas condições tratadas termicamente foram ilustradas na Figura 26. Como observado nas imagens de MO, nas condições de tratamento de envelhecimento, a fase sigma diverge das demais, sendo ela a fase mais clara dentre as três. Ademais, além da fase sigma, observa-se as fases ferrita e austenita nas cinco imagens de MEV. A fase δ apresenta a coloração mais escura, e a fase γ , uma tonalidade mais clara. Pode-se ainda inferir que, a formação da fase σ se dá de maneira preferencial entre os contornos de grão da austenita e ferrita, bem como nas interfaces ferrita-ferrita (DEL ABRA-ARZOLA *et al.*, 2018).

Figura 26 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal em 850°C, 950°C, 1000°C e 1150°C.



Fonte: Autoria própria (2023).

Cabe ressaltar, que na literatura, em temperaturas entre 600 e 1000°C, elencam a formação de outras fases intermetálicas como a fase chi χ e também nitretos de cromo (Cr₂N) (CHARLES, 2008; DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; NILSSON, 1992; SUN *et al.*, 2016). Contudo, nas faixas de temperatura de

envelhecimento em estudo, 850 e 950°C, Dos Santos (2016) identificaram somente a presença da fase sigma, ferrita e austenita. As baixas frações da fase chi e nitretos de cromo, quando comparadas à fase sigma, dificultam a sua caracterização e quantificação (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016).

Sendo assim, para as fases identificadas, δ , γ e σ , as porcentagens dos elementos cromo, níquel e molibdênio estão dispostos na Tabela 6, obtidos através das análises via MEV/EDS nas microestruturas bifásicas, nota-se que o molibdênio e cromo tendem a se apresentar em maior quantidade na ferrita, enquanto o níquel na austenita (TAN *et al.*, 2009).

Tabela 6 - Composição (% peso) dos principais elementos de liga das fases sigma, ferrita e austenita analisados por MEV/EDS.

Condição	Fase	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)
850°C	Sigma	27,7-28,4	2,40-2,87	5,95-6,19
	Ferrita	24,2-24,8	2,49-2,79	2,12-2,44
	Austenita	21,2-21,4	6,06-6,09	2,06-2,22
950°C	Sigma	28,6-28,7	2,77-2,87	7,96-8,14
	Ferrita	24,2-24,5	3,26-3,30	3,06-3,35
	Austenita	21,1-21,3	6,19-6,45	2,22-2,42
1000°C	Ferrita	24,3-24,4	3,54-3,63	3,58-3,66
	Austenita	21,0-21,1	6,07-6,14	2,24-2,25
1150°C	Ferrita	23,3-23,8	3,97-4,27	3,36-3,44
	Austenita	21,1-21,2	5,96-6,25	2,24-2,31
EF	Ferrita	23,7-24,1	3,43-3,63	3,68-3,77
	Austenita	20,9-21,5	5,99-6,26	2,18-2,39

Fonte: Autoria própria (2023).

Baseando-se na Tabela 6, percebe-se que a fase sigma é aquela que possui a maior porcentagem de cromo e molibdênio, nota-se que o nível de Mo é maior para a condição submetida a 950°C. Infere-se que a maior temperatura permitiu nessa situação maior processo difusional do Mo.

A ferrita manteve seu percentual de Cr muito próximo em todas as temperaturas de tratamento. No entanto, para a condição de 850°C, apresentou as menores porcentagens de níquel e molibdênio. Essa depleção de molibdênio pode ser explicada por conta de a formação da fase σ ocorrer principalmente pela decomposição eutetoide da ferrita (MA *et al.*, 2016).

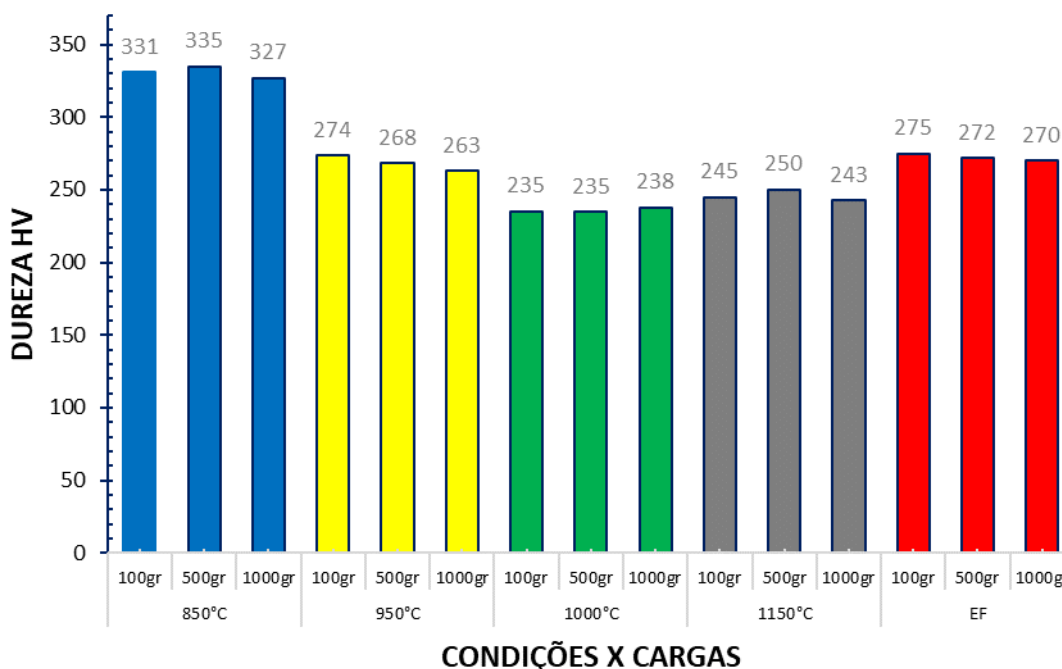
A austenita, assim como a fase δ , manteve seu nível de cromo independentemente do tratamento submetido. Contudo, a austenita apresentou seu

menor teor de Mo para a temperatura de 850°C. Além disso, também se observa o que para a condição de 950° a fase γ apresentou o maior percentual de Ni, enquanto para as outras temperaturas, o teor desse elemento se manteve.

5.1.4 Caracterização mecânica

Por meio dos resultados de microdureza, foi observado o maior valor médio na condição com maior porcentagem da fase sigma (Figura 27). Outros estudos evidenciam que o aumento da dureza é um indicativo de maior fração da fase sigma (DAVANAGERI; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; KHAN; CHHIBBER, 2020). Enquanto as demais condições, apresentaram valores de durezas próximas, dentro do desvio padrão. Cabe ressaltar, que no presente estudo, os distintos tratamentos isotérmicos além de produzirem mudanças nas frações volumétricas das fases ferrita e austenita, podem também induzir tensões internas e texturas cristalográficas que podem influenciar na resposta mecânica do aço (DUPREZ; DE COOMAN; AKDUT, 2000).

Figura 27 - Valores Médios de Microdureza ao longo da seção transversal.



Fonte: Autoria própria (2023).

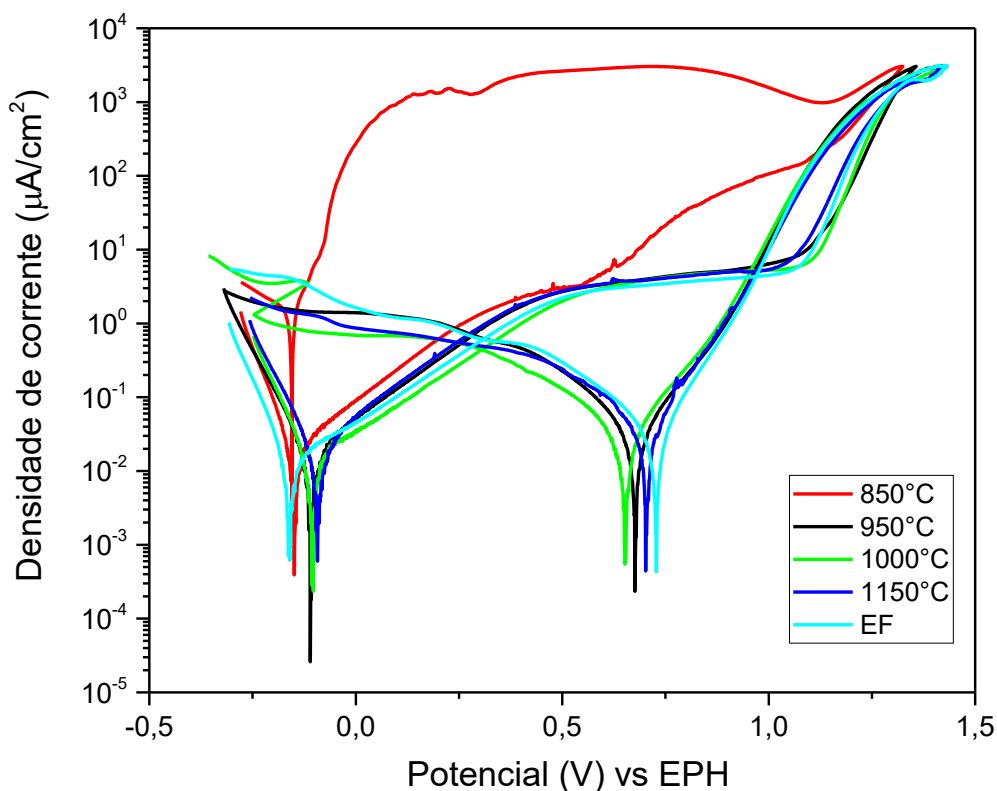
Magnabosco (2001) (MAGNABOSCO, 2001) observou que em maiores tempos de tratamento de envelhecimento, para a temperatura de 850°C, foram

obtidos maiores valores de dureza, sendo associado a maior fração volumétrica da fase sigma. No estudo, o autor obteve para a condição solubilizada uma dureza em torno de 250 HV e na condição de 30 minutos aproximadamente 330 HV.

5.2 Ensaio de Polarização Cíclica

O desempenho frente a corrosão do aço UNS S32205 no estado de fornecimento e nas condições tratadas isotericamente foram avaliados por meio da técnica de polarização cíclica. Na Figura 28, são mostradas as curvas mais representativas para as condições em estudo. A análise e os parâmetros de corrosão obtidos estão dispostos na Tabela 7, com a identificação do potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), densidade de corrente de passivação (i_{pass}), potencial de quebra da camada passiva (E_{bd}) e potencial de repassivação (E_R). Foi utilizado o termo E_{bd} em vez de E_{pit} já que nem todas as condições em estudo apresentaram corrosão localizada por pites durante os ensaios.

Figura 28 - Curvas de polarização cíclica para as condições EF, 850, 950, 1000 e 1150°C, obtidas em solução de 0,5 M NaCl e taxa de varredura de 1 mV/s.



Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 7 - Resumo dos parâmetros i_{corr} , E_{corr} , i_{pass} , E_{bd} , E_R e taxa de corrosão (TC) para todas as condições de tratamento isotérmico (\pm representa o desvio padrão).

	EF	850°C	950°C	1000°C	1150°C
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,007 \pm 0,004	0,016 \pm 0,005	0,013 \pm 0,002	0,004 \pm 0,001	0,015 \pm 0,001
E_{corr} (V) vs EPH	0,123 \pm 0,071	0,103 \pm 0,048	0,09 \pm 0,04	0,096 \pm 0,055	0,082 \pm 0,05
i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	3,75 \pm 0,23	-	3,96 \pm 0,27	4,36 \pm 0,52	4,20 \pm 0,53
E_{bd} (V)	1,017 \pm 0,001	E_{corr}	0,988 \pm 0,001	1,042 \pm 0,001	1,015 \pm 0,007
E_R (V)	0,982 \pm 0,012	-	0,959 \pm 0,011	0,963 \pm 0,010	0,960 \pm 0,020
TC($\mu\text{m}/\text{ano}$)	0,074 \pm 0,004	0,169 \pm 0,549	0,138 \pm 0,022	0,044 \pm 0,001	0,158 \pm 0,009

Fonte: Autoria própria (2023).

Sendo assim, por meio dos resultados, nota-se que os tratamentos isotérmicos não alteraram de forma significativa o potencial de corrosão (E_{corr}) do material em todas as condições analisadas. Enquanto, na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) tem-se menores valores para os tratamentos com microestrutura duplex equilibrada (50/50), compreendendo as condições de 1000°C e no estado de fornecimento. Enquanto a condição de 1150°C, detêm maiores valores de i_{corr} , quando comparadas a essas condições. Pelas análises em EDS, a condição de 1150°C no presente estudo, teve o conteúdo de Cr reduzido na fase ferrita em relação às condições de 1000°C e no EF.

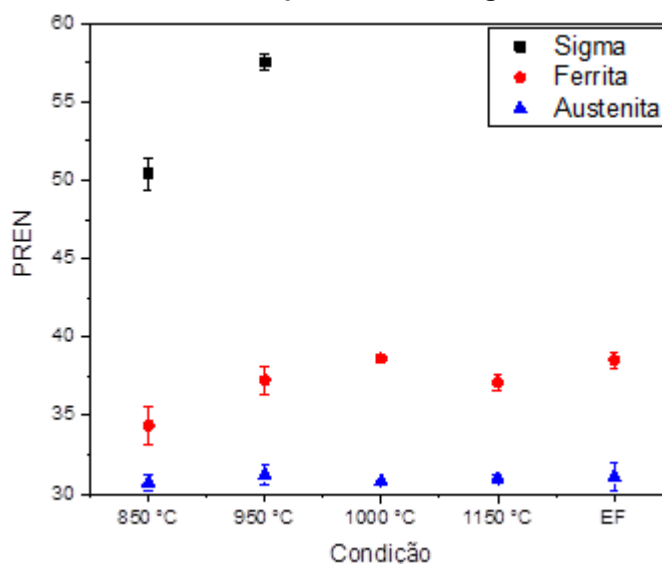
Tais resultados foram identificados por Zhang et al. (2019), em que na condição de tratamento em que se obteve frações volumétricas de ferrita e austenita similares, proporcionou maior resistência à corrosão. Além disso, os autores, observaram que em maiores temperaturas de tratamento, os teores de elementos de liga na ferrita são reduzidos, o que diminui a resistência à corrosão da ferrita.

Para a condição de 850°C, nota-se o comportamento dissimilar em relação as demais, principalmente, relacionado a capacidade de passivação e repassivação do material. As curvas de polarização de 850°C não apresentaram o patamar extenso de passivação, característico dos aços duplex. Além disso, o ponto de interseção entre a varredura no sentido catódico com o anódico, ou seja, o E_R , aconteceu na região de Tafel. Isto significa que não existe potencial de repassivação e os valores do potencial de corrosão e do potencial de pitting são os mesmos (ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK, 2018).

Em consequência do comportamento das curvas cíclicas na condição de 850°C, não foi possível definir o parâmetro de E_R e de i_{pass} . A partir desse resultado,

ressalta-se a não estabilidade do filme passivo dessa condição, associado ao maior conteúdo da fase sigma, causando a diminuição na resistência à corrosão localizada do material, devido a diferença de potenciais entre as fases, podendo gerar micropilhas galvânicas (CAVALCANTI; MUTERLLE; REINKE, 2019; RAVINDRANATH; MALHOTRA, 1995; SILVA *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022). A fim de fundamentar esses resultados, na Figura 29, foi realizado o cálculo do PREN para cada fase por meio da Equação 1 e utilizando o valor fixo de %N obtido pelos dados de composição química (Tabela 2). Diante dos resultados de PREN, nota-se valores diferenciados entre as fases austenita (30,70-31,07), ferrita (34,36-38,53) e a fase deletéria (50,42-57,55) conforme visualizado na Figura 29.

Figura 29 - Cálculo do PREN para as fases sigma, ferrita e austenita.



Fonte: Autoria própria (2023).

É possível notar ainda, a partir do cálculo do PREN, dentre as amostras solubilizadas, os menores valores de PREN associados a redução da %Cr na temperatura de 1150°C, quando comparada com EF e 1000°C. Esse resultado pode estar associado a redistribuição do cromo durante a formação de austenita a partir da ferrita, como observado por Zhang *et al.* (2019). Nota-se ainda, que a fase sigma possui a maior porcentagem de cromo e molibdênio, exibindo maiores valores de PREN, como também obtido também por Batista, Kuri e Gonçalves para o superduplex (BATISTA; KURI; GONÇALVES, 2014).

Abra-Arzola realizando testes de DL-EPR (DEL ABRA-ARZOLA *et al.*, 2018), constatou que resistência à corrosão reduz drasticamente nos contornos de $\delta - \gamma$ e

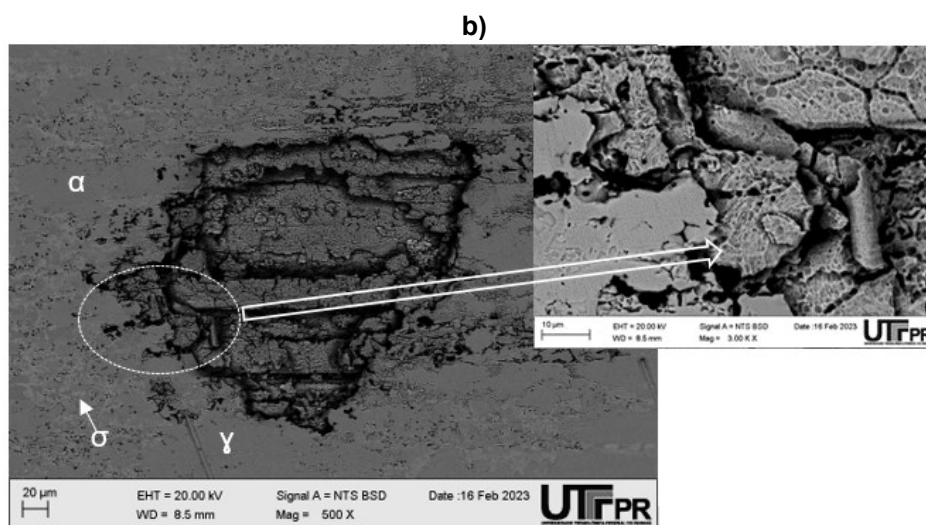
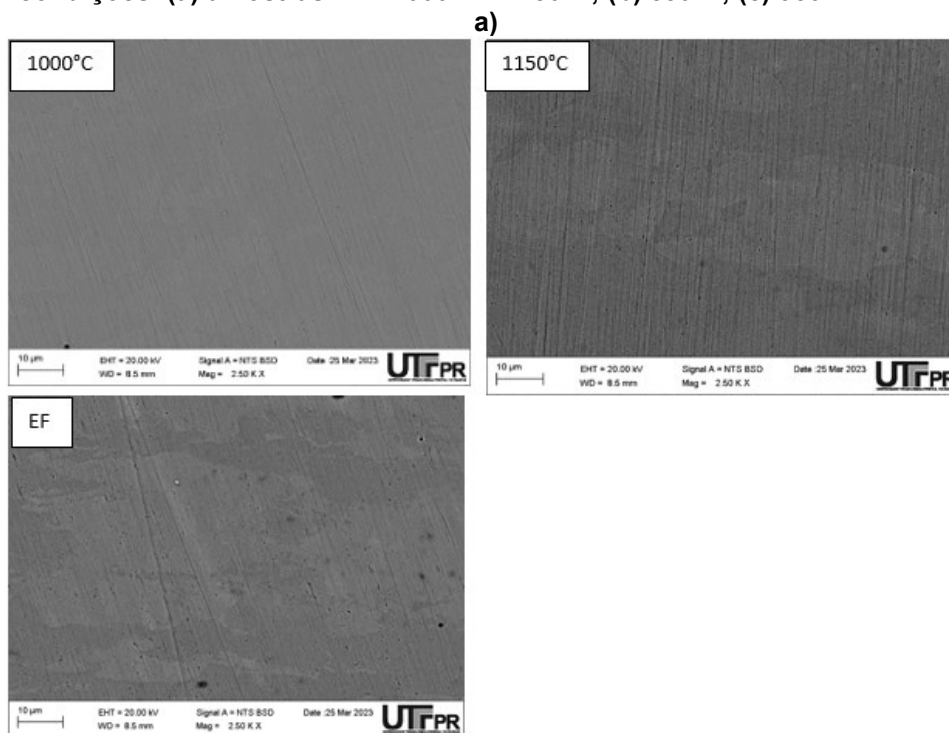
δ - δ , atribuída ao aumento da depleção de cromo e molibdênio na camada protetora na fase δ , pois as mudanças no processo de difusão cinética durante o crescimento da fase σ consomem esses elementos. Potgieter (1992), no aço UNS S32205, observou que mesmo em baixas quantidades (6% de sigma), há um aumento da área da curva de histerese, destoando da condição com ausência dessa fase. O autor associou esse resultado na dificuldade de repassivação dos pites após iniciados quando há presença da fase sigma (POTGIETER, 1992). Ademais, o autor ressalta que o efeito negativo da presença de sigma sobre a resistência à corrosão localizada é muito mais prejudicial do que a corrosão generalizada, assim como visto nas curvas cíclicas da Figura 28 e nos parâmetros de corrosão (Tabela 7).

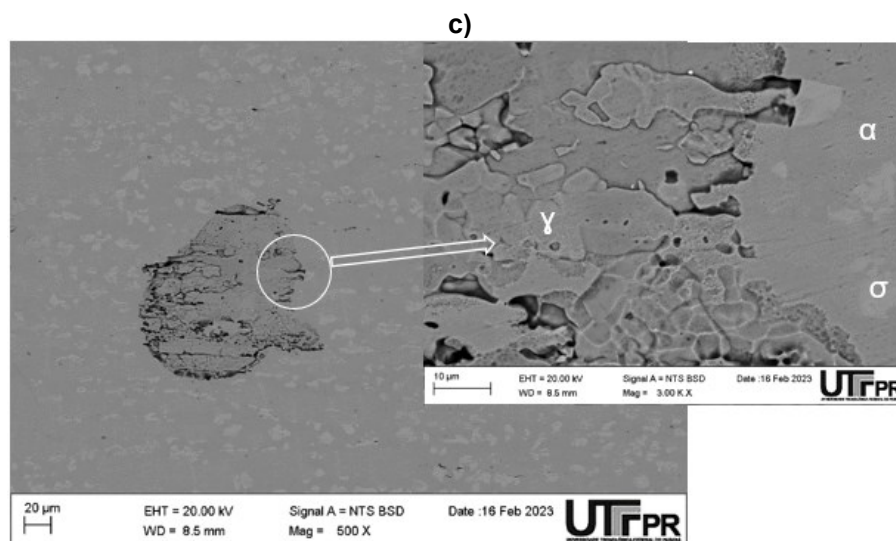
Os valores de E_{bd} e E_R , para as demais condições (EF, 950, 1000 e 1150°C) foram similares, evidenciando ainda que a presença 3% de sigma na temperatura de 950°C não proporcionou alteração nos valores desses parâmetros nas condições estudadas, sendo que varreduras de potenciais mais lentas possivelmente diferenciaria essas condições.

A camada passiva mais estável, com menor valor de i_{pass} , foi observada para a condição EF. Contudo, considerando a dispersão dos resultados, todas as condições apresentaram valores próximos de i_{pass} assim como se evidencia na Figura 28. Ademais, em relação à taxa de corrosão, a menor foi observada para a condição tratada a 1000°C e a maior taxa para 850°C. Contudo, todos os valores de TC (Tabela 7) correspondem a metais totalmente resistentes ($TC < 0,1$ mm/ano = 100 μ m/ano) (PANOSSIAN, ZERBOUR, 1993). Desta forma, os resultados da região de Tafel sugerem que a presença de sigma (com conteúdo de até 8%) pouco afeta o comportamento frente a corrosão generalizada em meios salinos sem polarização do aço dúplex UNS S32205. Contudo a condição 850°C é suscetível à nucleação de pites mesmo nessas condições, visto que o material não apresenta potencial de repassivação.

Na Figura 30 se dispõem as superfícies corroídas após ensaios de polarização cíclica para todas as condições. Nas condições EF - 1000°C 1150°C (Figura 30-a) não foram encontrados pontos de corrosão localizada, reafirmando a alta resistência à corrosão evidenciada pelas curvas de polarização cíclica nas superfícies com microestrutura bifásica. Por outro lado, detalha-se o ataque localizado e severo nas condições com precipitação de fase sigma (Figura 30 b-c).

Figura 30 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de polarização cíclica das condições: (a) amostras EF - 1000°C - 1150°C; (b) 850°C; (c) 950°C.





Fonte: Autoria própria (2023).

Por essa razão, nas condições EF, 1000°C e 1150°C, em que a microestrutura está composta unicamente de ferrita-austenita, a corrosão na região de transpassivação não aconteceu por mecanismo de piting, sendo denominado o potencial E_{bd} . O tratamento em 1000°C manteve os valores de PREN de austenita e ferrita iguais ao EF (Figura 29), enquanto o tratamento em 1150°C diminuiu as diferenças de PREN entre as fases. Em decorrência, se justifica a similitude entre a morfologia de corrosão e as curvas de polarização cíclica entre esses tratamentos e o EF. No caso da pesquisa de Zhang et al (2019), as diferenças de PREN devido aos tratamentos térmicos alteraram o comportamento frente a corrosão na microestrutura bifásica.

As amostras com precipitação de sigma, apresentaram ataques localizados caracterizados por pites macroscópicos como se observa na Figura 30 b e c. Em ambas as condições foi identificada que a propagação da corrosão ocorreu nos contornos de grão principalmente entre a sigma e ferrita. Também os macropites foram de maior tamanho e visualmente mais profundos, nas amostras tratadas em 850°C, comparado com aquelas em 950°C. Esses resultados são concordantes com as grandes diferenças do PREN entre as fases (Figura 29) que geram micropilhas galvânicas como citado anteriormente. Além disso, a maior corrosão nos contornos ferrita--sigma é concordante com a localização da fase sigma no interior dos grãos ferríticos, como vista nas micrografias da Figura 22.

A deterioração das propriedades de corrosão pode estar associada à alteração da composição das fases, como obtido na condição de 850°C. Maiores

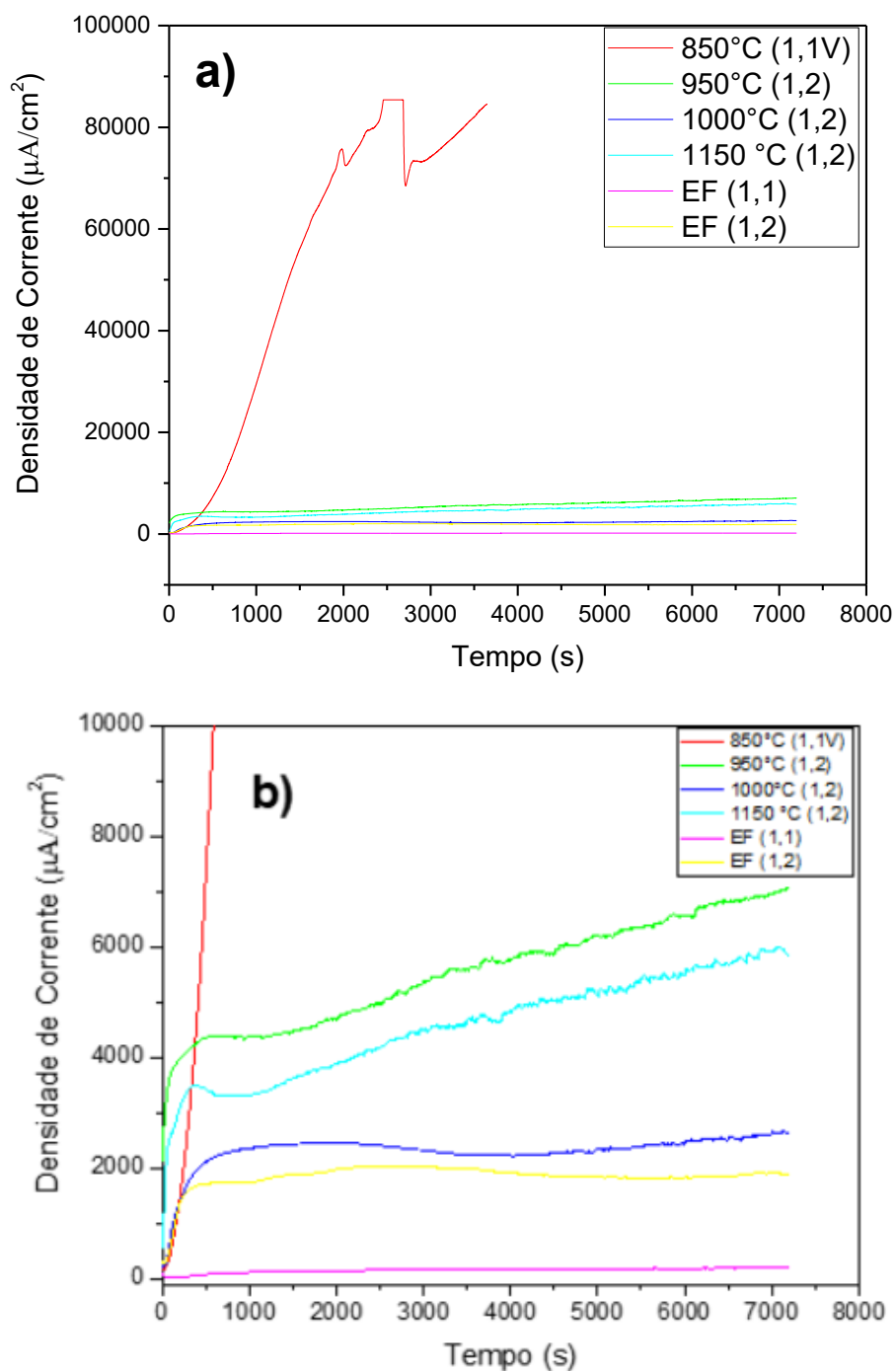
diferenças no PREN entre as fases, provocaram morfologias de corrosão de ataque localizado. Todas as condições de tratamento térmico em estudo alteraram a microestrutura, por meio da precipitação de sigma (850°C, 950°C) ou pelo balanço δ/γ , porém, não mudaram significativamente os parâmetros de corrosão na região de Tafel. Todos os valores de taxa de corrosão são considerados de metais totalmente resistentes. Uma porcentagem de sigma de 3% não alterou o comportamento eletroquímico do aço UNS S32205, enquanto de 8% prejudica a corrosão localizada de forma mais pronunciada quando comparada a generalizada e impede a passivação do aço.

5.3 Ensaios de Corrosão por Fresta

As curvas da Figura 31, representam os ensaios potencioestáticos no potencial transpassivo (1,1 e 1,2V). Na Figura 31-a, observa-se o aumento da densidade de corrente no início do ensaio para a condição de 850°C, caracterizando sua maior susceptibilidade a corrosão por fresta, associado a presença de uma maior proporção de fase sigma. Essa deterioração das características da corrosão localizada pode estar relacionada ao fato de haver mudanças na composição das fases, conforme evidenciado nas análises de EDS (Tabela 6, Figura 29). Assim como evidenciado nos ensaios de polarização cíclica, a fase sigma promove a depleção de cromo e molibdênio na matriz do material, o que altera o potencial de equilíbrio de cada fase da microestrutura, gerando assim, pares galvânicos localizados (MA *et al.*, 2017).

Enquanto para as demais condições, evidenciado na Figura 31-b, nota-se que para o potencial de 1,2 V, a que obteve maiores valores de densidade de corrente foi a condição com 3% de sigma, inferindo assim, a influência dessa pequena porcentagem de fase no comportamento da curva na presença de um formador de frestas. Enquanto, nas condições com presença de ferrita e austenita, a condição com menor densidade de corrente foi no EF, seguida das tratadas nas temperaturas 1000 e 1150°C. Tais resultados, comprovam com os obtidos na corrosão cíclica, com menor valor de i_{pass} na condição EF.

Figura 31 - Curvas de densidade de corrente em função do tempo durante o estágio potenciostático em 1,1 V e 1,2 V nos ensaios com formadores de fresta. Na condição de 850°C e 1,1V o ensaio foi conduzido durante 1h. Nos demais ensaios por 2h. a) visão geral de todas as curvas referentes aos ensaios nas seis condições; b) detalhe do perfil das curvas das amostras ensaiadas em cinco condições.

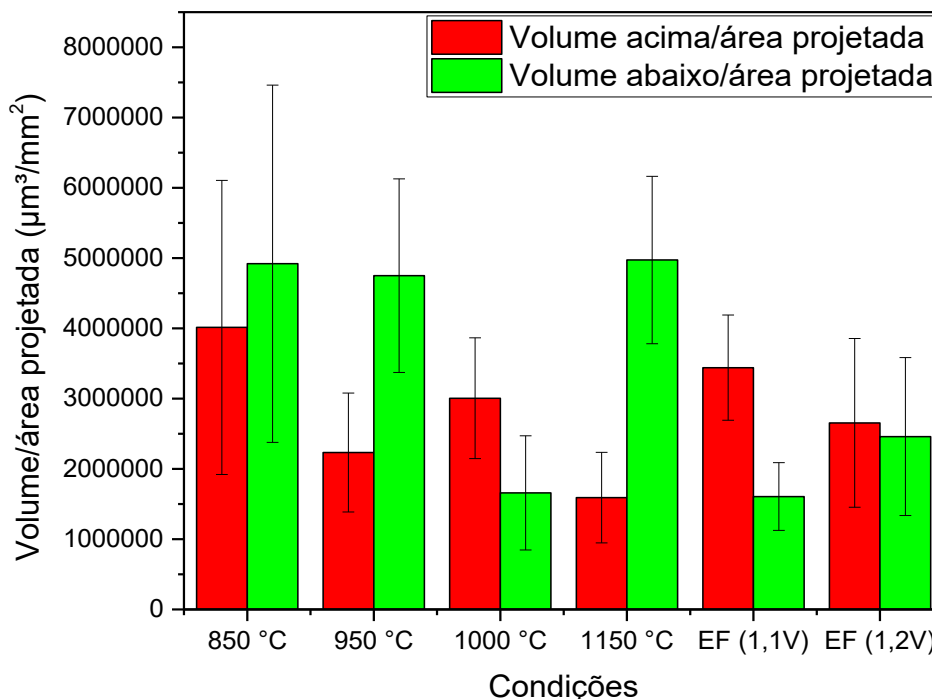


Fonte: Autoria própria (2023).

A severidade do ataque corrosivo em presença de um formador de frestas foi avaliada quantitativamente através de análises de interferometria ótica, cujos resultados se apresentam na Figura 32. O objetivo dessa análise quantitativa foi mensurar o volume perdido por corrosão. Contudo, algumas condições evidenciaram

formação de depósitos sobre a superfície. Por isso, na Figura 32, se dispõem os valores de volume acima (depósitos) e volume abaixo (perdido, corrosão severa) em relação ao plano médio da superfície. Em todos os casos foi normalizado pela área de medição já que foi diferente entre as medições (mais detalhes no Apêndice C).

Figura 32 - Média do volume/área projetada nos ensaios com formadores de fresta. Cálculo do volume obtido acima e abaixo do plano médio da superfície, normalizado pela área projetada. Potencial de 1,1 V aplicado em 850°C e EF (1,1V).

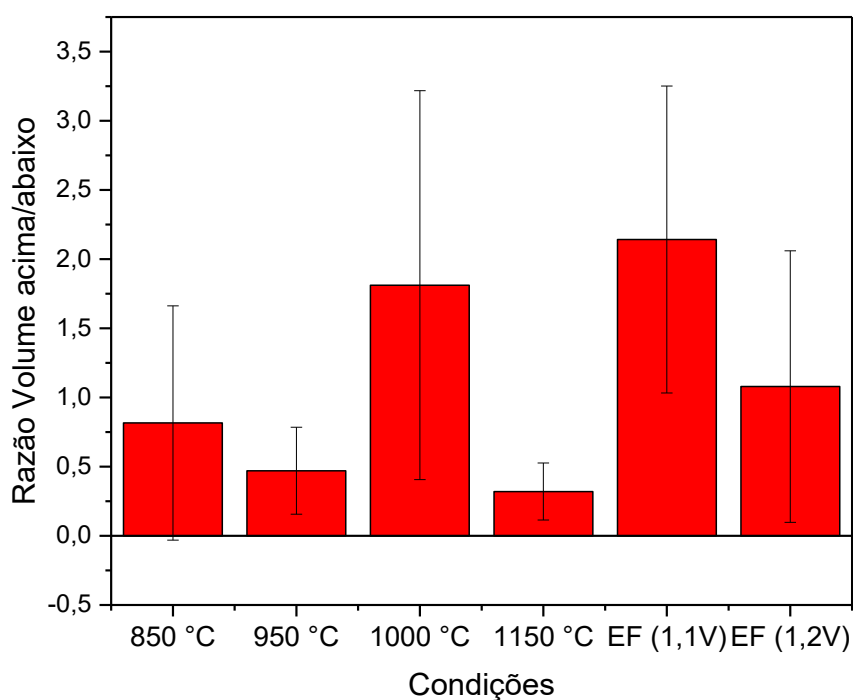


Fonte: Autoria própria (2023).

Observa-se da Figura 32 que as condições 950°C e 1150°C apresentaram maior quantidade de volume perdido por corrosão comparado com o volume ganho por formação de depósitos. Com respeito às condições 1000°C e EF (1,1 V) tem-se a tendência contrária. Enquanto as amostras de 850°C e EF (1,2 V) mostraram uma razão equivalente entre ambos os volumes. Assim, para facilitar a discussão, os resultados foram expressos como a razão entre os volumes que se apresenta na Figura 33. Na sequência, os resultados quantitativos de volume são relacionados com a caracterização superficial da corrosão por fresta realizada por MEV-EDS e microscopia ótica. Nas Figuras 34- 41 são apresentadas as superfícies corroídas após ensaios de fresta no potencial de 1,2V. Todos os ensaios (todas as condições em estudo) evidenciaram corrosão nas regiões embaixo das 6 aletas do formador de frestas. Também como tendência geral para todas as condições avaliadas, a corrosão foi preferencial nessas regiões de contato em vez da superfície restante

das amostras (fora dos contatos do formador de frestas). Contudo, a fenomenologia da corrosão foi diferente entre as condições, portanto será individualmente descrita na sequência.

Figura 33 - Razão entre a formação de depósitos (volume acima) e perda de material (volume abaixo) nos ensaios de corrosão por fresta.



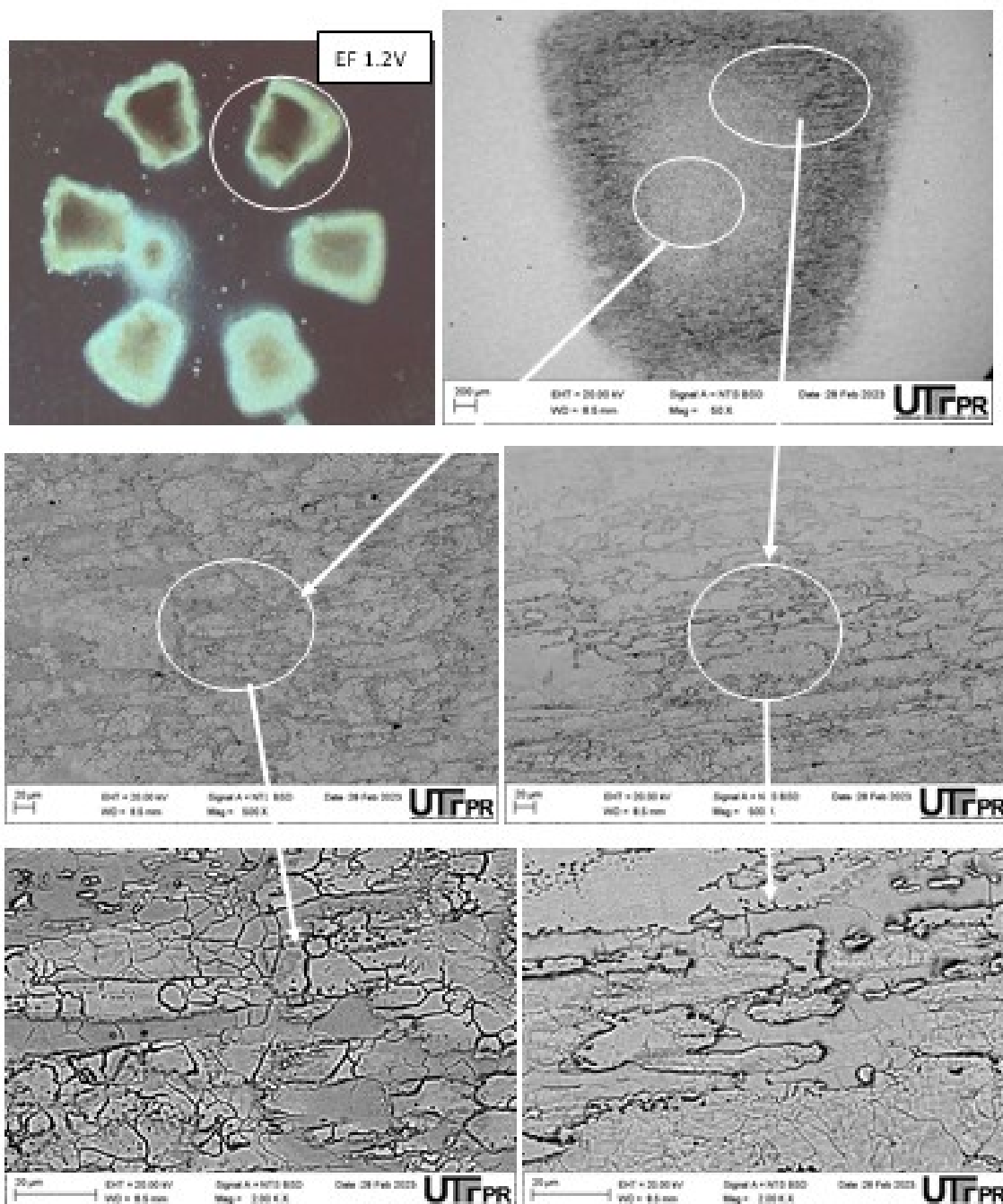
Fonte: Autoria própria (2023).

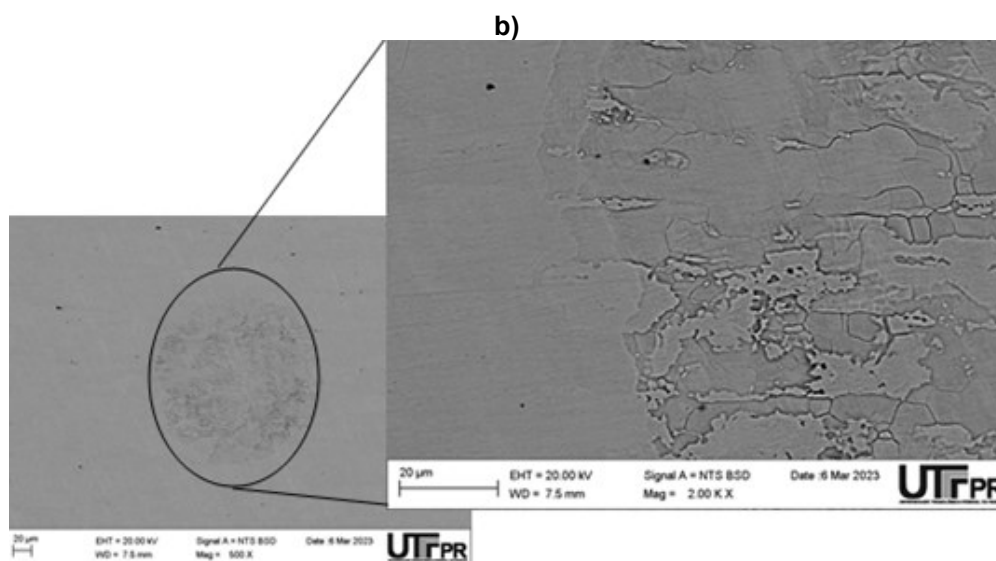
Na condição EF, Figura 34-a, com a aplicação do potencial de 1,2 V, observa-se corrosão generalizada em toda a área ocupada pelos dentes do formador de fresta, possuindo uma severidade da corrosão nos contornos. Os contornos das aletas do formador de frestas são também denominados como a região de boca ou abertura da fresta. Nota-se ainda, que o ataque foi pouco aprofundado, com revelação da microestrutura, preferencialmente no contorno dos grãos. O ataque preferencial nos contornos de grão é justificado por ser regiões heterogêneas e pelas diferenças de PREN entre as fases austenita-ferrita (Figura 29). Na região externa ao formador de fresta, foram observadas áreas de tamanho macroscópico apresentando revelação da microestrutura, veja Figura 34-b. Ademais, não foram evidenciados pites na superfície da amostra, validando os resultados obtidos a partir dos ensaios de polarização cíclica. Em relação ao desgaste por corrosão (Figura 32), nota-se que a média de volume perdido (desgastado) foi próxima à média de

volume ganho por depósitos sobre a superfície. Assim, a razão entre volume acima/abaixo (Figura 33) possui uma alta dispersão indicando a ocorrência tanto de ganho como de perda nos locais de fresta.

Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição EF (1,2V) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.

a)

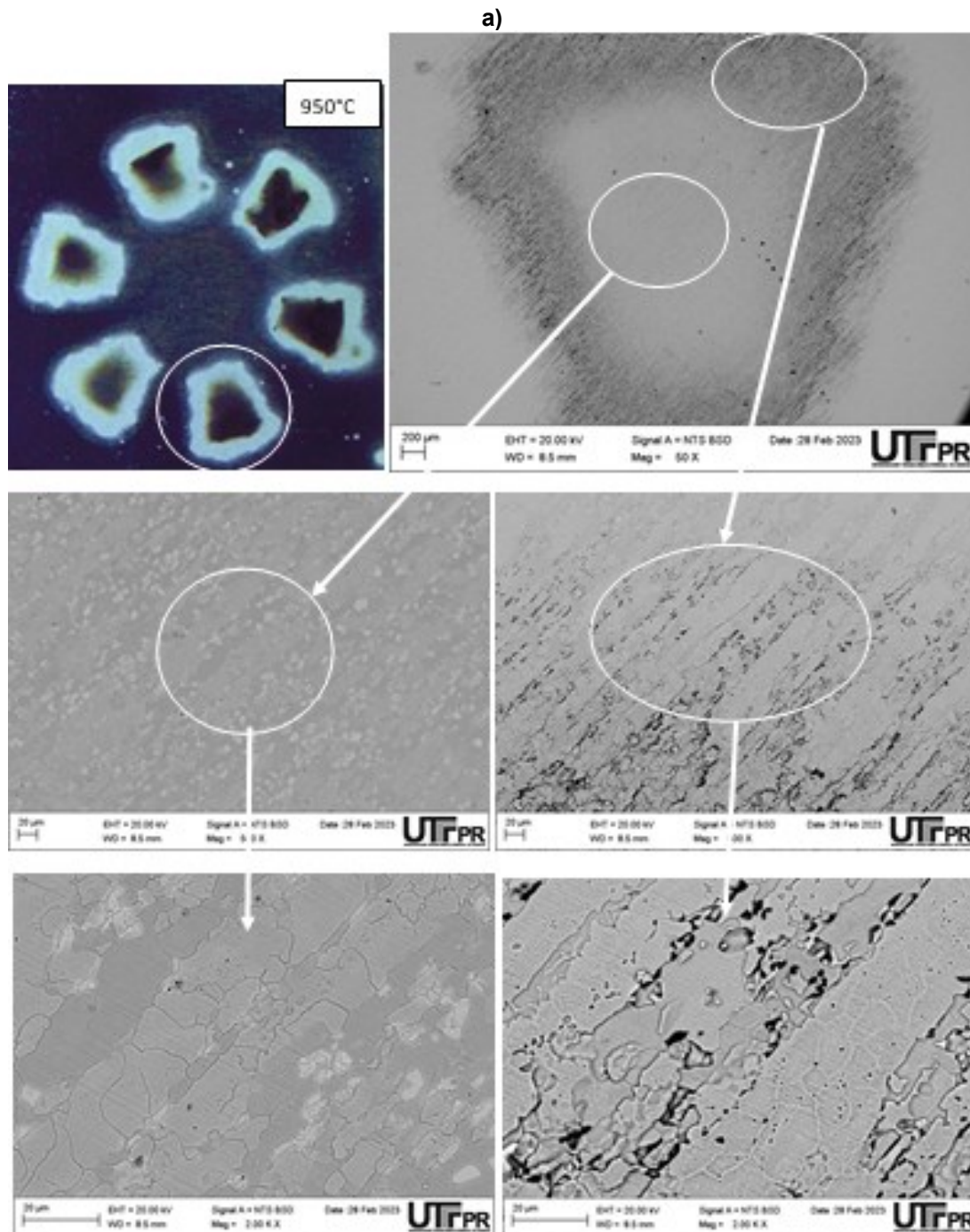


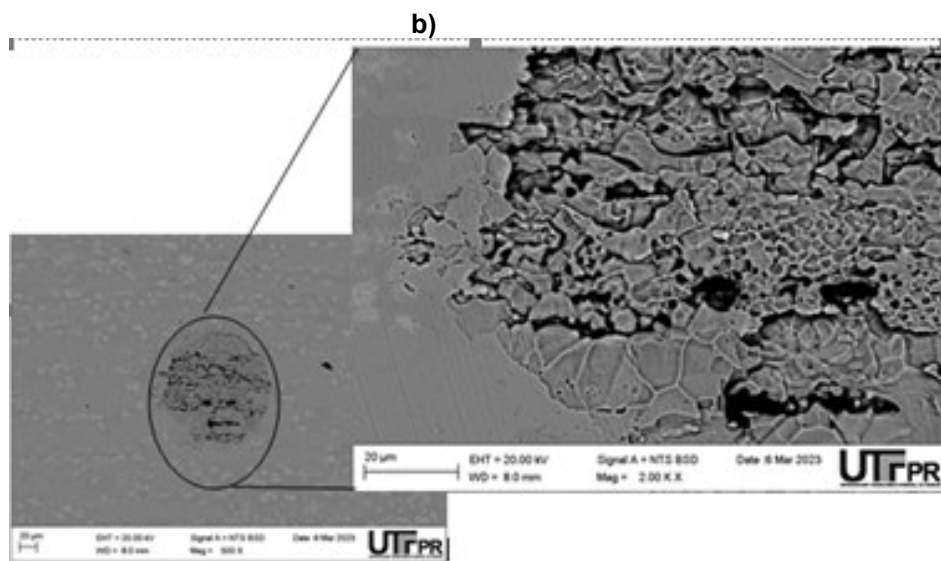


Fonte: Autoria própria (2023).

Em 950°C, a corrosão foi limitada nos contornos das regiões em contato com o formador de fresta, com maior profundidade na abertura da fresta (Figura 35-a). No interior das marcas de corrosão por fresta houve revelação dos grãos dentro das ilhas de austenita. A morfologia de corrosão na fresta nessa condição, concorda com a predominância de perda de volume por ataque aprofundado, em detrimento a formação de depósitos na superfície (Figura 32, Figura 33, Figura 35-a). Ainda, foi observado o efeito da corrosão nos contornos de sigma e nos contornos ferrita-sigma como mecanismos de propagação da corrosão na abertura da fresta. Ambos os mecanismos são esperados devido às grandes diferenças de PREN entre ambas as fases (Figura 29). Foram realizadas medidas de EDS nos pites, contudo não se observou valores com alta %Cr, inferindo assim, que ocorreu o processo corrosivo ao redor do sigma e em consequência houve perda de ancoramento do grão com o posterior deslocamento. Apesar de possuir menores frações de sigma, houve corrosão localizada por pites em regiões externas à superfície de contato dos dentes formadores de fresta (Figura 35-b) pois o potencial aplicado (1,2 V) se encontra na região de transpassivação segundo as curvas cíclicas. Este resultado mostra que o aço UNS S32205 com 3% de sigma, apesar da boa resistência a corrosão por pites obtida a partir dos ensaios de polarização cíclica, apresenta maior susceptibilidade à corrosão por fresta comparado com o aço em EF.

Figura 35 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição 950°C (1,2V) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.



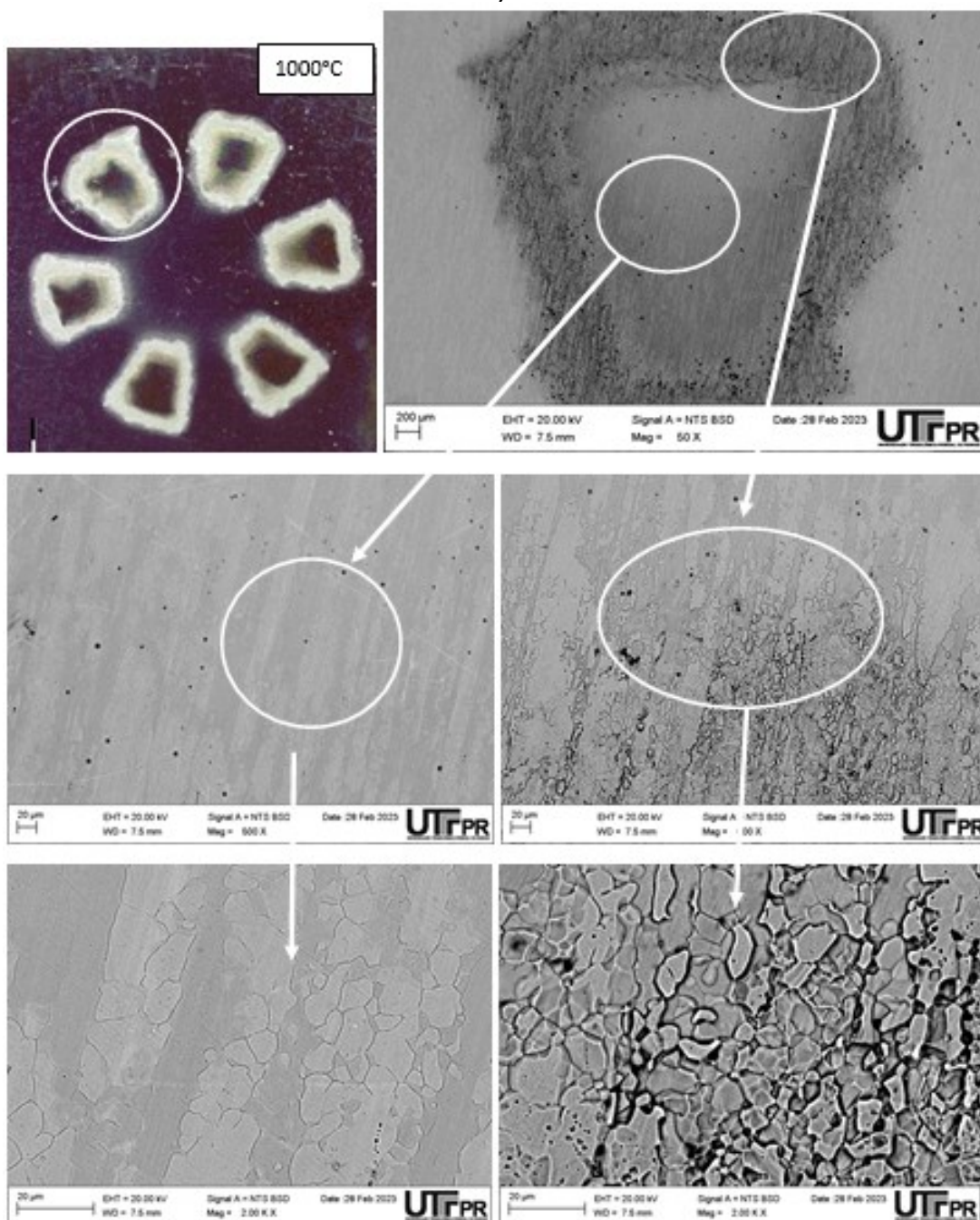


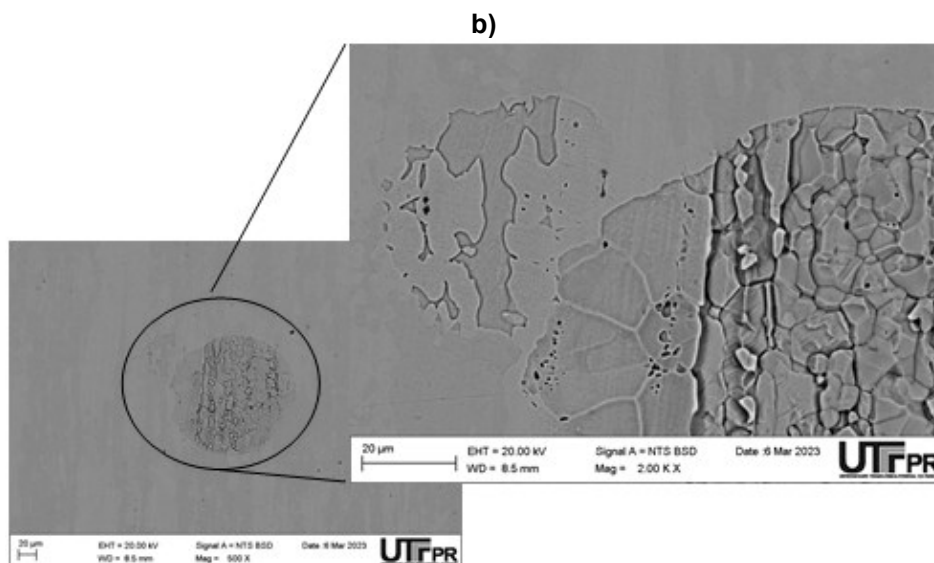
Fonte: Autoria própria (2023).

Na condição com microestrutura mais equilibrada, 1000°C, observa-se corrosão concentrada no contorno das frestas, com menor severidade que 950°C e EF (1,2V). O processo corrosivo iniciou-se pelos contornos entre austenita-ferrita (Figura 36-a). Além disso, no centro da fresta, não foram detectados ataques por pites, mas nota-se a revelação dos contornos de grão dentro das ilhas de austenita como visualizado na condição de 950°C. Nas regiões externas a frestas (Figura 36 b), não foi evidenciado a revelação da microestrutura, mas sim houve áreas de tamanho macroscópico apresentando revelação da microestrutura (semelhante à condição do EF (1,2V) (Figure 34-b). Tais resultados, mostram-se coerentes com os obtidos pela polarização cíclica, sem a presença de pites ou indícios de algum tipo de processo corrosivo localizado. Evidenciando assim, a alta resistência à corrosão para essa condição. Em relação ao desgaste por corrosão (Figura 32), a diferença do EF (1,2 V), em relação a condição tratada em 1000°C apresentou uma média de ganho de volume por depósitos sobre a superfície, superior quando comparado com o volume perdido. Contudo, a razão entre volume acima/abaixo (Figura 3) possui uma alta dispersão indicando valores próximos com EF (1,2 V).

Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição 1000°C (1,2V) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.

a)



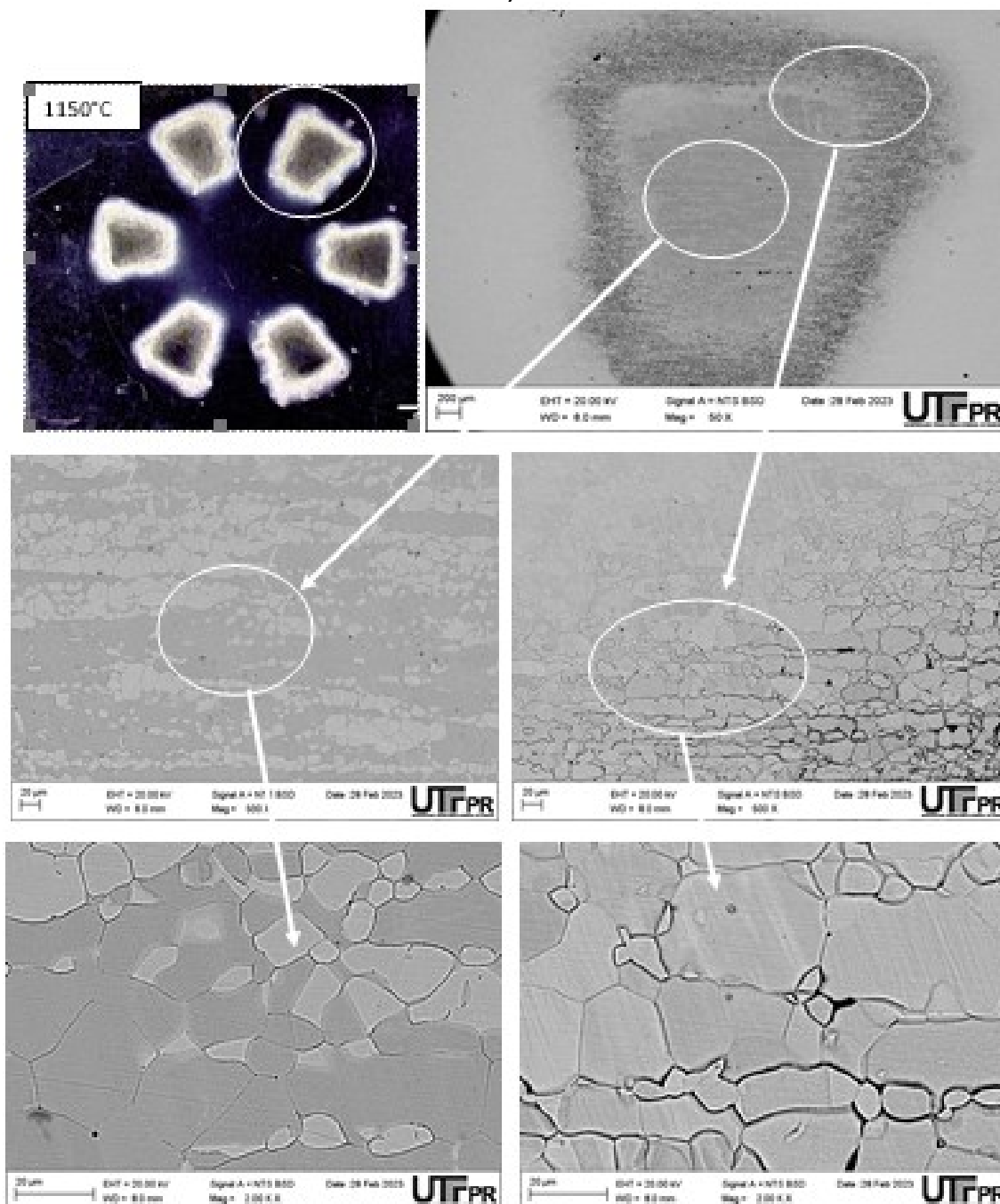


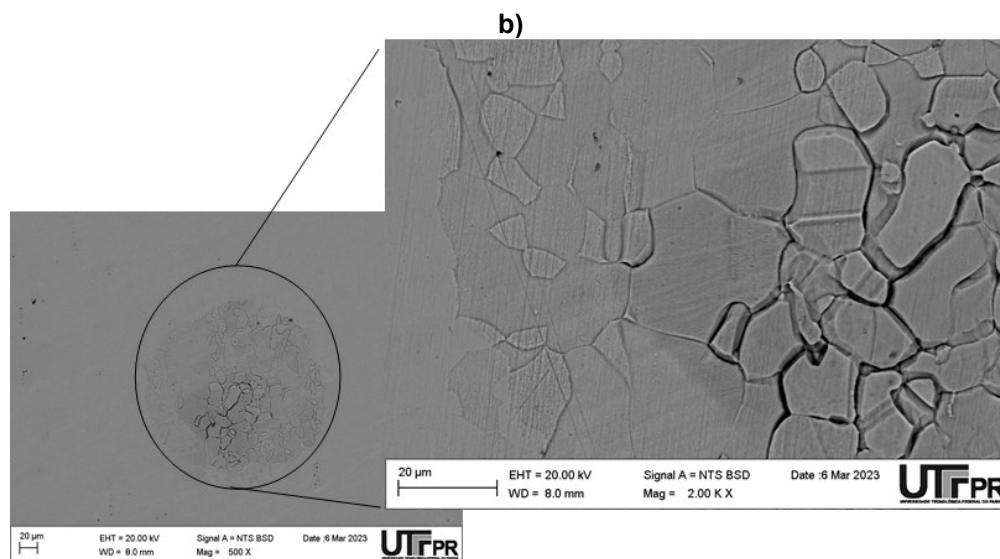
Fonte: Autoria própria (2023).

Por fim, na Figura 37, para a condição de 1150°C, evidencia-se a corrosão predominantemente no contorno da fresta com alta severidade da corrosão com valores acentuados de volume abaixo da área projetada (Figura 32). A propagação da corrosão por fresta é desenvolvida em torno dos contornos austenita-ferrita. Como nas demais condições solubilizadas, incluindo o EF, as regiões externas aos dentes do formador, não foi observado ataques localizados (pites), concordante com as polarizações cíclicas. Somente foram observadas áreas de tamanho macroscópico apresentando revelação da microestrutura (Figura 37-b), semelhante às condições 1000°C e EF (1,2 V). Assim como as condições 1000°C e EF (1,2 V), no interior das marcas de fresta, também houve revelação dos contornos de grão das ilhas de austenita e dos contornos da matriz ferrítica. A condição 1150°C detém, dentre as bifásicas, maior susceptibilidade à corrosão por fresta, vista nos superiores valores de corrosão aprofundada (Volume abaixo da Figura 32) e menor razão entre volumes (Figura 33). A pior resistência de corrosão por frestas da condição 1150°C podem estar associados à perda do balanço de fases com maior proporção de ferrita, cujo valor de PREN é inferior aos valores de PREN da ferrita das condições 1000°C e EF (Figura 29).

Figura 37 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição 1150°C (1,2V) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.

a)



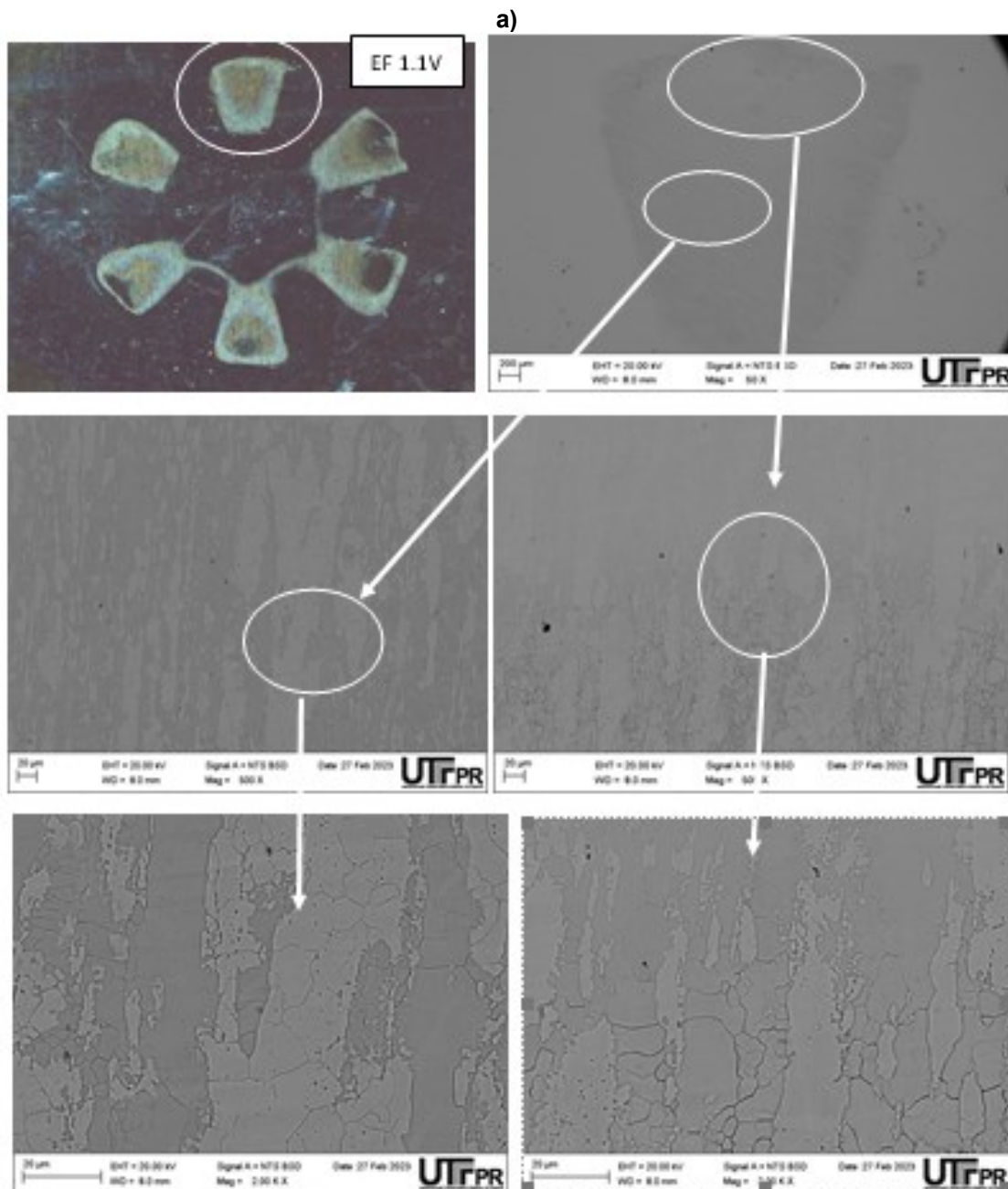


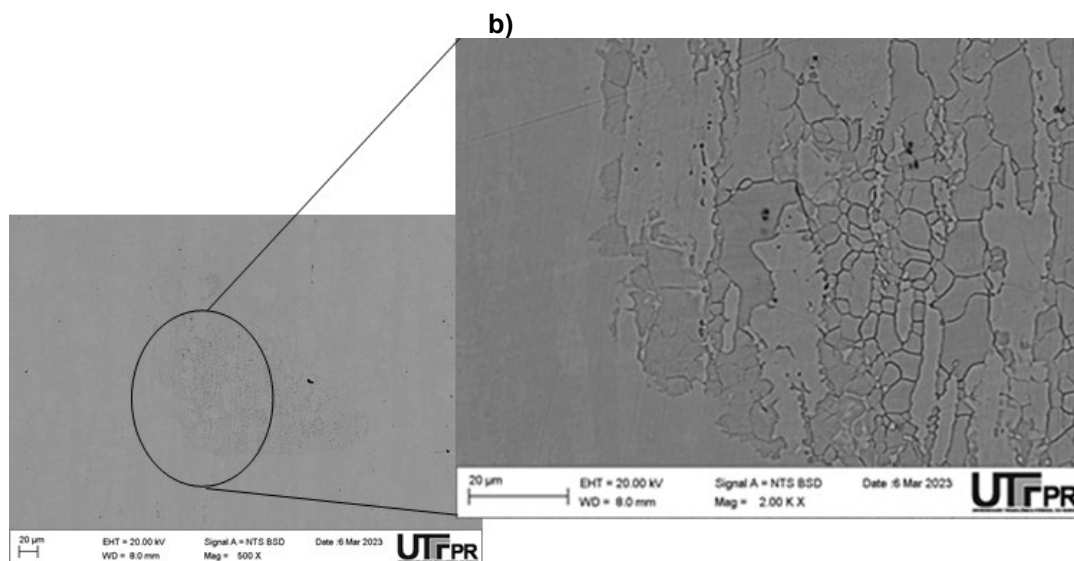
Fonte: Autoria própria (2023).

Devido à grande susceptibilidade de corrosão localizada da condição 850°C, condições de ensaio menos severas foram aplicadas: potencial de 1,1 V por 1h. Para fins comparativos, amostras do estado de fornecimento também foram polarizadas nesse potencial, mas durante duas horas. Na Figura 38, se encontram as micrografias MEV da condição EF polarizada no potencial de 1,1 V. Se observa que houve corrosão geral na área ocupada pelas aletas do formador de frestas. O ataque dentro da fresta mostrou-se pouco agressivo com somente o aspecto de revelação da microestrutura duplex (δ/γ). As superfícies restantes ficaram com o mesmo aspecto de polido, prévio ao ensaio e com algumas áreas de tamanho macroscópico apresentando revelação da microestrutura (semelhante à condição do EF (1,2V) Figure 34-b). As amostras não apresentaram corrosão localizada por pites dentro nem fora das regiões de frestas, resultado consistente com os ensaios de polarização cíclica. Comparando esse resultado com o obtido para a condição EF, 1,2V, evidencia um menor ataque, o que está de acordo com a região do potencial escolhido, sendo 1,1 V e 1,2 V, ambos no limiar da transpassivação. Esse resultado também pode ser evidenciado pelos valores de densidade de corrente obtidos no ensaio de polarização potencioestática (Figura 31). A respeito das análises quantitativas de volume (Figura 36), se observa que foi maior a contribuição de produtos de corrosão ou depósitos acima do plano médio da superfície, comparado com ataque aprofundado. Assim, a razão >1 da Figura 33 indica claramente que o EF polarizado nesse potencial (1,1 V), tende à formação de produtos de corrosão na superfície em condições de fresta. Além disso, se confirmou que um menor potencial

de polarização (1,1 V) mudou a razão de volumes assim como a morfologia de corrosão no interior da fresta.

Figura 38 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição EF (1,1V – D1) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.



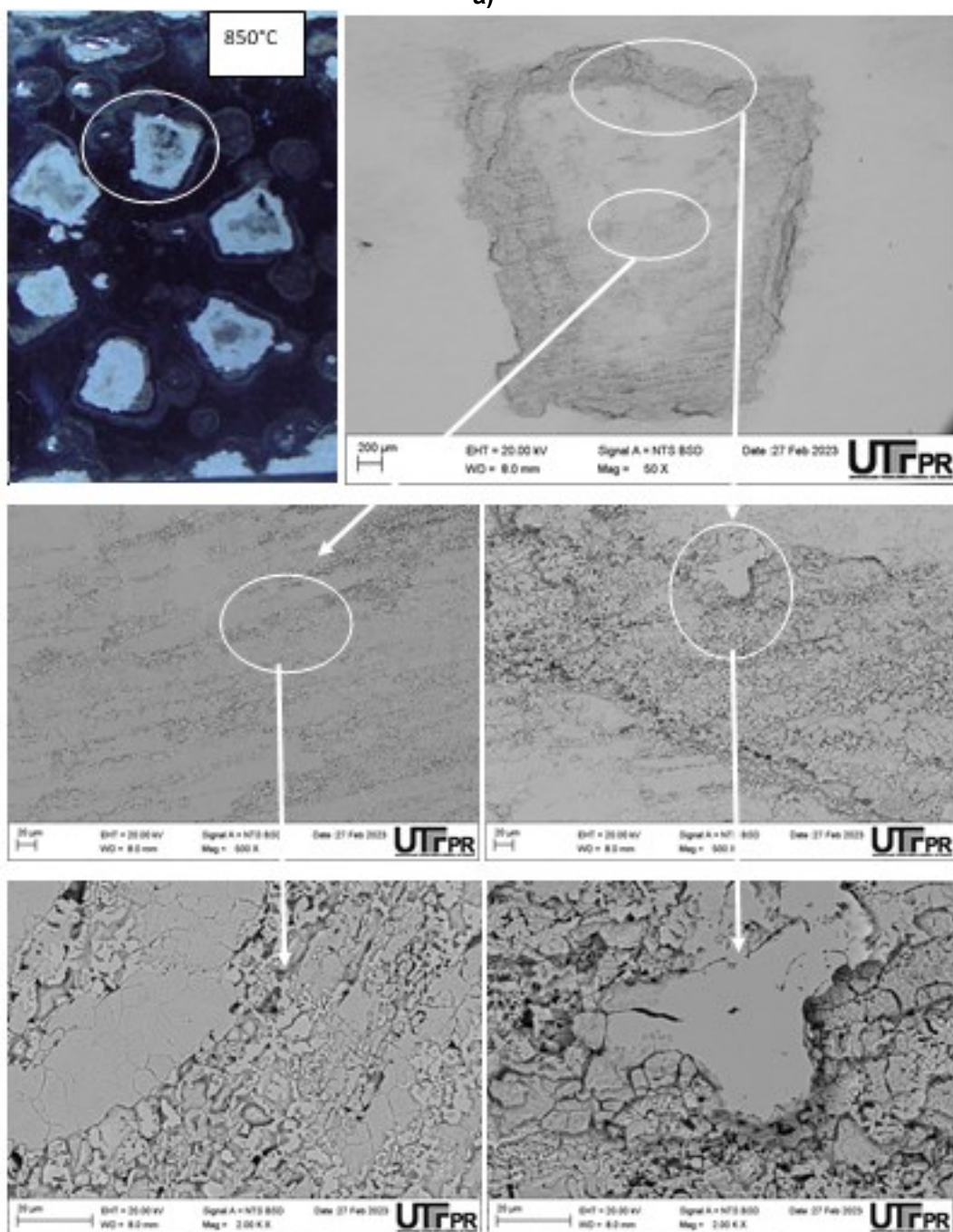


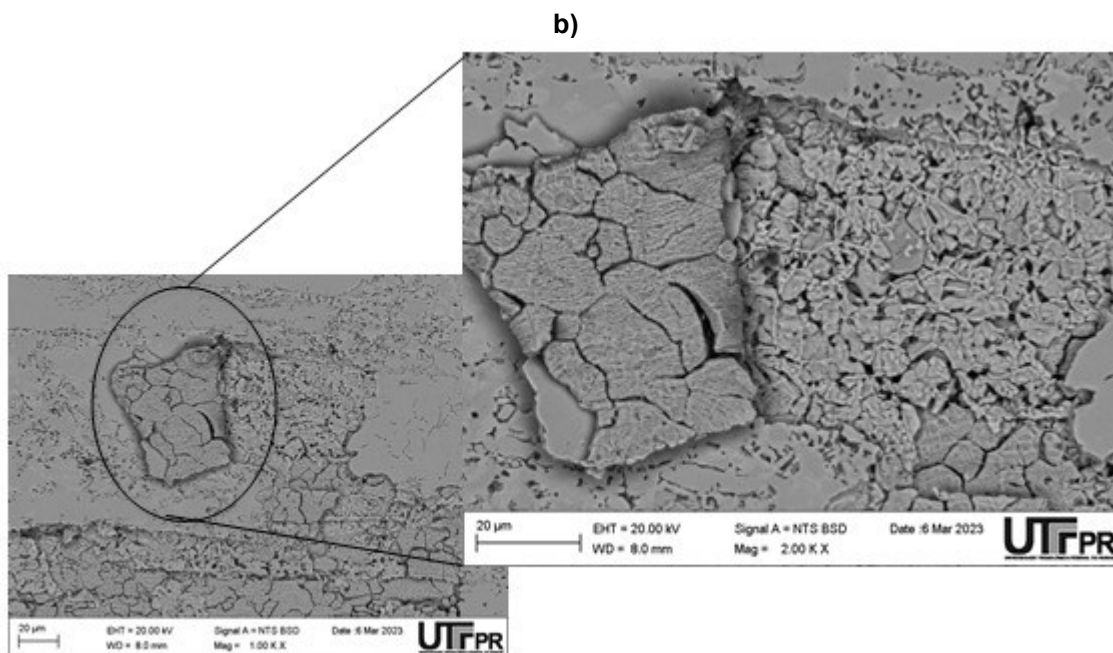
Fonte: Autoria própria (2023).

Para a condição com maior % de sigma (850°C) em relação às análises de volume, se observa no gráfico da Figura 36 que essa condição apresenta os maiores valores tanto de volume acima como volume abaixo do plano médio. Isso indica que é a condição com maior formação de produtos de corrosão e também com maior ataque aprofundado em condições de corrosão por fresta.

Pelo aspecto dos danos de corrosão na condição 850°C , nota-se que a corrosão nas superfícies das amostras se iniciou nos contornos do formador e se desenvolve por toda a microestrutura nas marcas de corrosão por fresta, como mostra a Figura 39. Observa-se também danos em regiões fora do contato com o formador de fresta, como se observa na da amostra (extremidade superior esquerda na Figura 39). A severidade do ensaio ocorreu mesmo sem a presença do formador de fresta, o que confirma os piores desempenhos na corrosão cíclica em relação aos parâmetros de corrosão localizada para essa condição. Estes resultados indicam que a presença de fase sigma em conteúdo de 8%, prejudicam severamente a corrosão localizada por pites e por frestas devido à grande heterogeneidade microestrutural e distribuição desigual dos elementos de liga.

Figura 39 - Micrografias obtidas por MEV da superfície após ensaios de corrosão por fresta condição 850°C (1,1V – E1) - a) região das aletas do formador de fresta; b) superfície livre do formador de fresta.





Fonte: Autoria própria (2023).

Os tratamentos isotérmicos no dúplex UNS S32205 produziram mudanças microestruturais que prejudicaram a resistência a corrosão por frestas. Uma perda do balanço de austenita-ferrita quando tratado em 1150°C, mostrou ter efeitos prejudiciais na densidade de corrente e na profundidade de ataque localizado quando polarizado nos ensaios com formador de frestas. Por outro lado, a precipitação de apenas 3% de sigma foi extremamente sensível à corrosão por frestas e por pites, apesar de que nos ensaios de polarização cíclica a condição 950°C mostrou curvas de polarização com comportamento eletroquímico similar ao EF e condições 1000°C e 1150°C. Um conteúdo de 8% de sigma prejudica completamente a resistência à corrosão localizada (pites e frestas), mantendo comportamento similar na região de Tafel das curvas de polarização. Os resultados revelaram o grande efeito na corrosão localizada da precipitação de fase sigma no UNS S32205 principalmente devido à alteração na distribuição dos elementos de liga que gera pares galvânicos dentro da microestrutura.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram avaliadas mudanças microestruturais promovidas por tratamentos de solubilização e envelhecimento de um aço inoxidável duplex UNS S32205 e a influência nas propriedades de corrosão generalizada e localizada (por frestas). As principais conclusões que podem ser levantadas são:

- A cinética de precipitação da fase sigma foi maior para a temperatura de 850°C ($7,9 \pm 1,6 \text{ \%}\sigma$) comparada com 950°C ($3,3 \pm 1,3 \text{ \%}\sigma$). A fase sigma teve sua nucleação de maneira preferencial entre os grãos ferríticos e austeníticos, bem como no interior dos grãos da ferrita.
- A condição com maior $\text{\%}\sigma$ (850°C) detêm maior valor de dureza.
- A fase sigma detêm maiores porcentagens de cromo e molibdênio, exibindo assim, maiores valores de PREN.
- Infere-se que o efeito galvânico, causado pelas distintas porcentagens de elementos de liga e por consequência de potenciais entre as fases são as razões pelas quais a condição de 850°C exibiu piores desempenhos nos ensaios de polarização cíclica e potencioestáticos com formadores de fresta. Enquanto $3,3 \pm 1,3 \text{ \%}\sigma$ (950°C) não impactou no desempenho eletroquímico avaliado por ensaios de polarização cíclica.
- Uma quantidade de $3,3 \pm 1,3 \text{ \%}\sigma$ (950°C) mostrou ter efeitos prejudiciais na corrosão localizada por pites e por frestas em ensaios potencioestáticos no potencial 1,2 V (limiar da passivação). Tal condição exibiu volume perdido por desgaste por corrosão por fresta comparáveis com a condição 850°C (1,1 V – 1 hora).
- Maiores temperaturas de solubilização (1150°C) promoveram o aumento da porcentagem de ferrita na microestrutura, contudo foi observado uma diminuição da \%Cr na ferrita e em decorrência, piores desempenhos em corrosão generalizada e localizada por frestas.
- Nos ensaios de polarização cíclica, as amostras com microestrutura mais equilibrada de α/γ (50/50), EF e 1000°C, obtiveram menores valores de taxa de corrosão generalizada, como também camadas passivas mais protetoras, melhor capacidade de repassivação e a maior resistência à corrosão por frestas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a susceptibilidade à corrosão por frestas das condições com precipitação da fase sigma nos AID's em distintas soluções que detêm a aplicação dessas ligas na indústria, como ácido sulfúrico e clorídrico;
- Analisar a influência do acabamento superficial nos parâmetros eletroquímicos e de volume desgastado durante os ensaios de polarização cíclica e fresta;
- Avaliar a textura e caracterizar os materiais com o auxílio da técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD);
- Induzir maiores tempos para o tratamento na temperatura de 850°C a fim de aumentar a fração de sigma e avaliar o desempenho em corrosão generalizada e frestas;

Caracterizar os produtos de corrosão e depósitos formados durante os ensaios potencioestáticos com formadores de frestas por técnicas como Espectroscopia Raman e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS). Isto com objetivo de determinar os óxidos presentes dos principais metais de liga (Fe, Ni, Cr) e a composição química de tais depósitos.

REFERÊNCIAS

ASTM G3. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. **ASTM International**, v. 89, n. Reapproved, p. 1–10, 1999.

ASTM INTERNATIONAL. G61 – 86: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 86, n. Reapproved, p. 1–5, 2018.

BATISTA, S. R.; KURI, S. E.; GONÇALVES, R. S. **Considerações Sobre PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) E Fase Sigma Na Resistência À Corrosão De Um Aço Inoxidável Dúplex**. 2014, [S.l: s.n.], 2014.

BAYÃO, D. V. **Influência das transformações de fases nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido isotermicamente a 750°C e a 850°C**. 2019. 1–170 f. CEFET-MG, 2019.

CALABOKIS, O. P. *et al.* Crevice and pitting corrosion of low temperature plasma nitrided UNS S32750 super duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 413, n. March, p. 17–20, 2021.

CAVALCANTI, D. A.; MUTERLLE, P. V.; REINKE, G. Effect of sigma phase precipitated at 850 °C on corrosion behaviour of UNS S82441 duplex stainless steel. **Revista Materia**, v. 24, n. 3, 2019.

CHARLES, J. **Duplex Stainless Steels - a Review after DSS '07 held in Grado**. steel research international, v. 79, n. 6, p. 455–465, jun. 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/srin.200806153>>.

CHIU, L. *et al.* Microstructure and Properties of Active Screen Plasma Nitrided Duplex Stainless Steel. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 25, n. 5, p. 316–323, 2010.

CRAMER, S. D.; COVINO, B. S. **ASM HANDBOOK- VOLUME 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. [S.l: s.n.], 2003.

DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH, S.; KADOLI, R. Effect of Sigma (σ) phase on Mechanical and Dry sliding wear. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 9, p. 10189–10196, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.346>>.

DEBOLD, T. A. **Duplex stainless steel-Microstructure and properties**. Jom, v. 41, n. 3, p. 12–15, 1989.

DEL ABRA-ARZOLA, J. L. *et al.* Study of the effect of sigma phase precipitation on the sliding wear and corrosion behaviour of duplex stainless steel AISI 2205. **Wear**, v. 400–401, n. December 2017, p. 43–51, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.12.019>>.

DENG, B. *et al.* Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super-duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 461–464, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.127>>.

DOS SANTOS, D. C. **Estudo das Transformações de Fase Isotérmicas do Aço UNS S31803 Envelhecido entre 700°C e 950°C. 2013.** Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2013.

DOS SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R. Kinetic Study to Predict Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 47, n. 4, p. 1554–1565, 2016.

DUPREZ, L.; DE COOMAN, B. C.; AKDUT, N. **Microstructure evolution during isothermal annealing of a standard duplex stainless steel type 1.4462.** Steel Research, v. 71, n. 10, p. 417–422, 2000.

ESMAILZADEH, S.; ALIOFKHAZRAEI, M.; SARLAK, H. **Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review.** Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, v. 54, n. 5, p. 976–989, set. 2018.

FONTANA, M. . **Corrosion Engineering.** [S.l: s.n.], 1987.

GHOLAMI, M.; HOSEINPOOR, M.; MOAYED, M. H. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 94, p. 156–164, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.054>>.

HAN, D. *et al.* Detecting critical crevice temperature for duplex stainless steels in chloride solutions. **Corrosion**, v. 67, n. 2, p. 0250041–0250047, 2011.

HSIEH, C.-C.; WU, W. Overview of Intermetallic Sigma () Phase Precipitation in Stainless Steels. **ISRN Metallurgy**, v. 2012, n. 4, p. 1–16, 2012.

KASHIWAR, A. *et al.* Effect of solution annealing temperature on precipitation in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 74, p. 55–63, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2012.09.008>>.

KHAN, W. N.; CHHIBBER, R. Effect of Intermetallic and Secondary Phases on Dry and Wet Sliding Wear Behavior of Super Duplex Stainless Steel. **Tribology Transactions**, v. 63, n. 3, p. 403–414, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10402004.2019.1694731>>.

LAHODNY-ŠARC, O. *et al.* Stainless steel crevice corrosion testing in natural and synthetic seawater. **Materials and Corrosion**, v. 56, n. 8, p. 561–565, 2005.

LEE, S. C.; KIM, Y. H.; LEE, Y. D. Analysis of creep deformation behaviors of type

2205 duplex stainless steel under continuous annealing conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 185–189, 2002.

LOTHONGKUM, G.; VONGBANDIT, P.; NONGLUCK, P. Experimental determination of E-pH diagrams for 316L stainless steel in air-saturated aqueous solutions containing 0-5,000 ppm of chloride using a potentiodynamic method. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 53, n. 3, p. 169–174, 2006.

MA, M. *et al.* A study on precipitation kinetics of sigma phase in a hot-rolled super duplex stainless steel during isothermal aging based on the Johnson–Mehl–Avrami model. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 44, n. 4, p. 311–318, 2017.

MACHUCA, L. L. *et al.* Effect of oxygen and biofilms on crevice corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in natural seawater. **Corrosion Science**, v. 67, p. 242–255, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.023>>.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. 181 f. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica., 2001. Disponível em: <<http://fei.edu.br/~rodrmagn/mestrado/teseRM.pdf>>.

MARTÍNEZ, P. A. *et al.* Crevice corrosion resistance of super-austenitic and super-duplex stainless steels in chloride solutions. **NACE - International Corrosion Conference Series**, v. 2015-Janua, n. January, 2015.

MARTINS, M. A. *et al.* **Efeito Do Tratamento Térmico Na Proporção De Fases E Nas Propriedades Mecânicas Dos Aços Inoxidáveis Duplex Uns S31803 E Uns S32304**. 2017, [S.l: s.n.], 2017. p. 1299–1305.

MCCAFFERTY, E. **Introduction of corrosion science**. [S.l: s.n.], 2009. v. 1.

MCGUIRE, M. F. **Stainless Steels for Design Engineers**. [S.l: s.n.], 2008.

NILSSON, J. O. **Super duplex stainless steels. Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.

PADILHA, A. F.; AGUIAR, D. J. M.; PLAUT, R. L. Duplex stainless steels: A dozen of significant phase transformations. **Defect and Diffusion Forum**, v. 322, p. 163–174, 2012.

PADILHA, ANGELO FERNANDO. **Materiais de engenharia, microestrutura e propriedades**. Brasil: [s.n.], 1997.

PANOSSIAN, Z. *et al.* Performance evaluation of AISI 316l and super duplex AISI F53 stainless steels regarding crevice corrosion. **18th International Corrosion Congress 2011**, v. 3, n. January, p. 1580–1596, 2011.

PANOSSIAN, ZERBOUR. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. ed. São Paulo: [s.n.], 1993.

PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**. [S.l: s.n.], 2004.

POTGIETER, J. H. Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of saf 2205 duplex stainless steel. **British Corrosion Journal**, v. 27, n. 3, p. 219–223, 1992.

RAVINDRANATH, K.; MALHOTRA, S. N. The influence of aging on the intergranular corrosion of 22 chromium-5 nickel duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 37, n. 1, 1995.

ROBERGE, P. R. Handbook of Corrosion Engineering. **Corrosion**, p. 1130, 1999.

SELVABHARATHI, R.; MURALIKANNAN, R. Influence of shot peening and plasma ion nitriding on tensile strength of 2205 duplex stainless steel using A-PAW. **Materials Science & Engineering A**, v. 709, n. August 2017, p. 232–240, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.068>>.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L**. Rem: Rev. Esc. Minas, v. 60, n. 1, p. 175–181, 2007.

SIEURIN, H. *et al.* Fracture toughness of welded commercial lean duplex stainless steels. **Welding in the World**, v. 53, n. 3–4, p. 24–33, 2009.

SILVA, D. D. S. *et al.* Microstructural influence of sigma phase on pitting corrosion behavior of duplex stainless steel/NaCl electrolyte couple. [S.l.]: **Elsevier B.V.**, 2021. v. 259. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124056>>.

SUN, Q. *et al.* Chi Phase after Short-term Aging and Corrosion Behavior in 2205 Duplex Stainless Steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 23, n. 10, p. 1071–1079, 2016.

TAN, H. *et al.* Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, n. 9, p. 1049–1054, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.009>>.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. EDUSP. São Paulo: [s.n.], 2003. p. 163.

YAN, J. *et al.* Phase Transformations During the Low-Temperature Nitriding of AISI 2205 Duplex Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 43, n. 3, p. 1461–1470, 2015.

ZANOTTO, F. *et al.* Resistance to localized corrosion of lean duplex stainless steels after brief thermal treatments. **Metallurgia Italiana**, v. 111, n. 3, p. 35–42, 2019.

ZHANG, J. *et al.* Effect of solution annealing on the microstructure evolution and corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 4, p. 676–687, 2019.

ZHANG, X. MAN *et al.* Corrosion resistances of metallic materials in environments containing chloride ions: A review. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China** (English Edition), v. 32, n. 2, p. 377–410, 2022. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65802-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65802-3)>.

ZOU, D. *et al.* Phase Transformation and Its Effects on Mechanical Properties and Pitting Corrosion Resistance of 2205 Duplex Stainless Steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 17, n. 11, p. 67–72, 1 nov. 2010. Disponível em: <[http://link.springer.com/10.1016/S1006-706X\(10\)60172-0](http://link.springer.com/10.1016/S1006-706X(10)60172-0)>.

APÊNDICE A - Cartas ICSD - DRX

FERRITA α 

Summary

Collection Code 76800

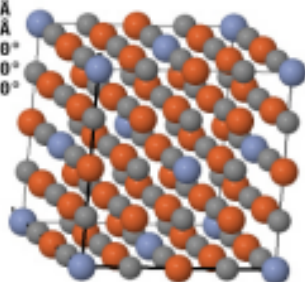
Struct. formula	Cr ₂ Fe ₁₄ C	Space group	F m -3 m (225)
Cell parameter	7.200(4) 7.2 7.2 90. 90. 90.	Z	2
Cell volume	373.25 [Å ³]	Pressure	atmospheric
Temperature	room temperature	Title	Ordering structure of austenite of chromium steel
Data quality	Standard quality		
Author	Arbuzov, M.P.; Golub, S.Ya.; Karpets, M.V.		
Reference	Fizika Metallov i Metallovedenie (1986) 62, p. 108-111		

Details

Visualization			
Chemistry			
Published Crystal Structure Data			
Standardized Crystal Structure Data			
Distances and Angles			
Bibliography			
Experimental information			
Temperature	room temperature	Pressure	atmospheric
Radiation type	X-Ray	Sample type	Powder data
PDF calc.	01-089-7245		
Additional information			
Compare Published and Standardized Structure			

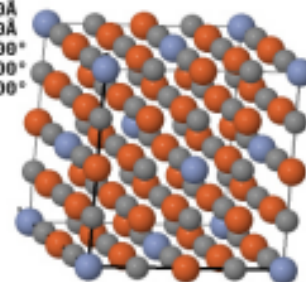
Published Crystal Structure

HM:F m -3 m #225
 a=7.200Å
 b=7.200Å
 c=7.200Å
 α=90.000°
 β=90.000°
 γ=90.000°



Standardized Crystal Structure

HM:F m -3 m #225
 a=7.200Å
 b=7.200Å
 c=7.200Å
 α=90.000°
 β=90.000°
 γ=90.000°



Interactive Visualization

AUSTENITA γ 

Summary

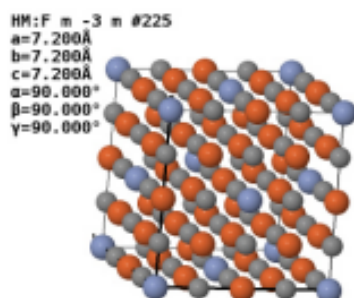
Collection Code 76800

Struct. formula	Cr ₂ Fe ₁₄ C	Space group	F m -3 m (225)
Cell parameter	7.200(4) 7.2 7.2 90. 90. 90.	Z	2
Cell volume	373.25 [Å ³]	Pressure	atmospheric
Temperature	room temperature	Title	Ordering structure of austenite of chromium steel
Data quality	Standard quality		
Author	Arbuzov, M.P.; Golub, S.Ya.; Karpets, M.V.		
Reference	Fizika Metallov i Metallovedenie (1986) 62, p. 108-111		

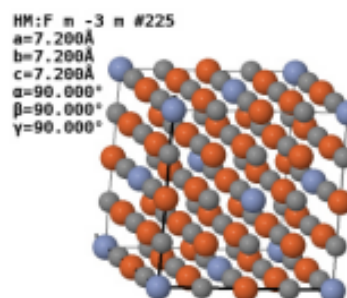
Details

Visualization			
Chemistry			
Published Crystal Structure Data			
Standardized Crystal Structure Data			
Distances and Angles			
Bibliography			
Experimental information			
Temperature	room temperature	Pressure	atmospheric
Radiation type	X-Ray	Sample type	Powder data
PDF calc.	01-089-7245		
Additional information			
Compare Published and Standardized Structure			

Published Crystal Structure



Standardized Crystal Structure



Interactive Visualization

SIGMA σ 

Summary

Collection Code 102747

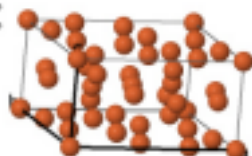
Struct. formula	Cr0.99 Fe1.01	Structure type	β -UMCr0.42Fe0.51
Cell parameter	8.7966(6) 8.7966 4.5582(3) 90. 90. 90.	Space group	P 42/m n m (136)
Cell volume	352.71 [Å ³]	Z	15
Temperature	room temperature	Pressure	atmospheric
Data quality	Standard quality	R-value	0.047
Author	Yakel, H.L., Jr.	Title	Atom distribution in sigma-phases. I. Fe and Cr atom distributions in a binary sigma phase equilibrated at 1053, 1013 and 923 K
Reference	Acta Crystallographica, Section B: Structural Science (1983) 39, p. 20-28	DOI	10.1107/S0108768183001974 🔗

Details

Visualization			
Chemistry			
Published Crystal Structure Data			
Standardized Crystal Structure Data			
Distances and Angles			
Bibliography			
Experimental information			
Temperature	room temperature	Pressure	atmospheric
Radiation type	X-Ray	Sample type	Single crystal
R-value	0.047		
PDF calc.	01-071-7530	PDF exp.	5-708
Additional information			
Compare Published and Standardized Structure			

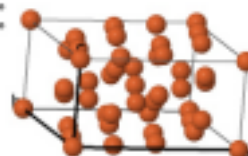
Published Crystal Structure

HM: P 42/m n m #136
 a=8.797Å
 b=8.797Å
 c=4.558Å
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=90.000^\circ$

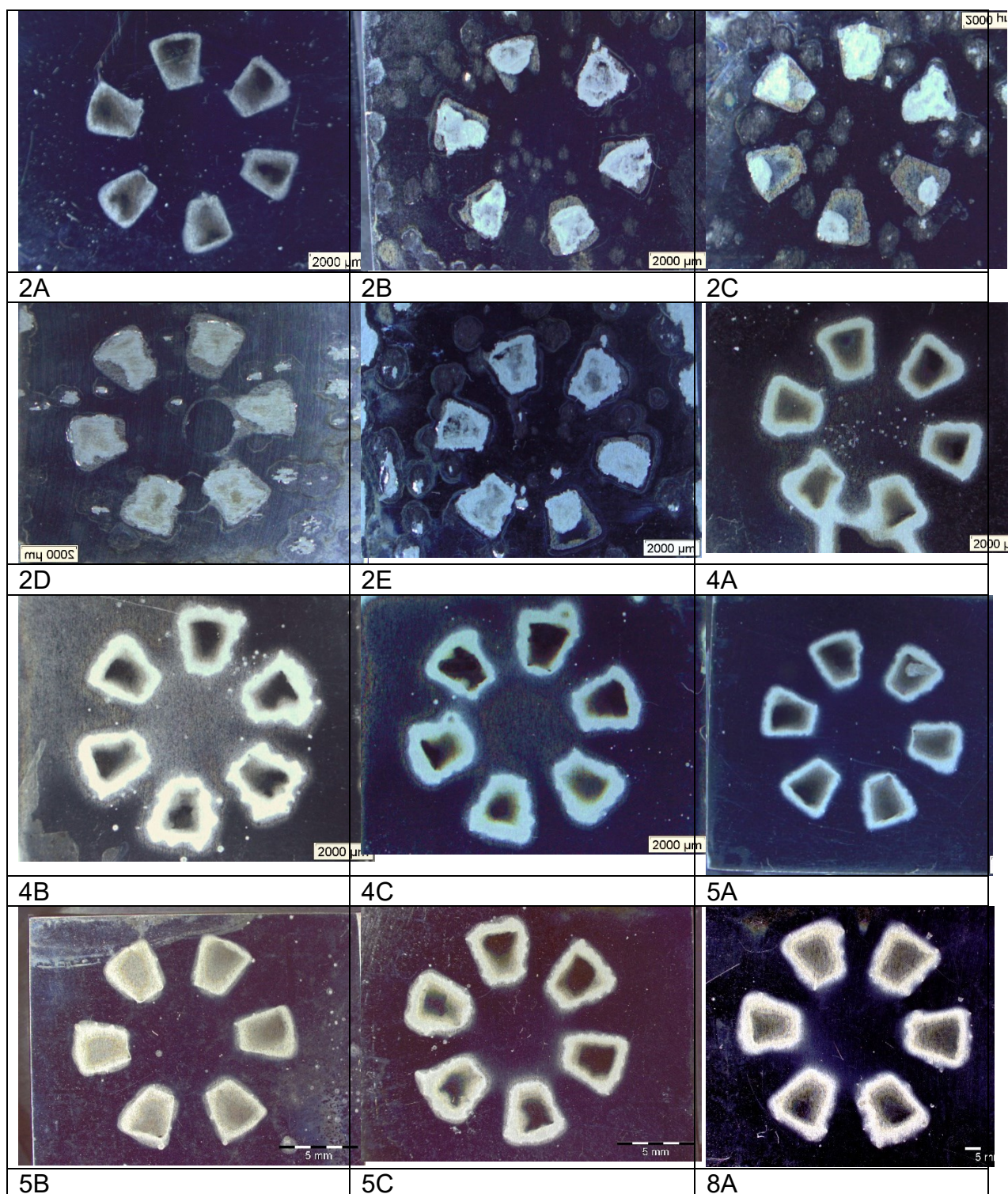


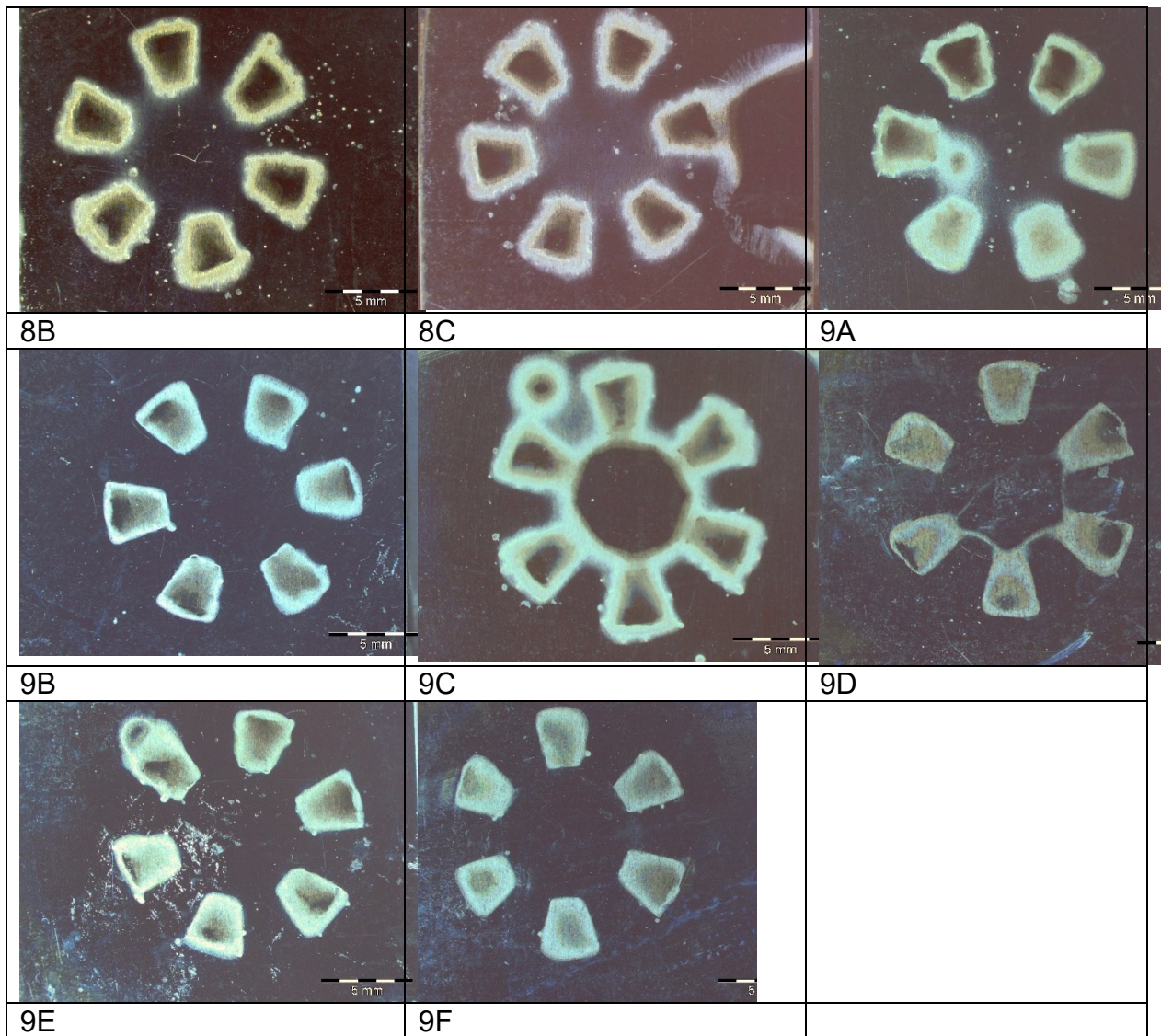
Standardized Crystal Structure

HM: P 42/m n m #136
 a=8.797Å
 b=8.797Å
 c=4.558Å
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=90.000^\circ$



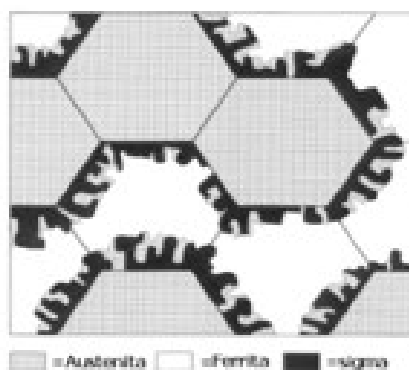
[🔗](#) Interactive Visualization

APENDICE B – ENSAIO COM FORMADOR DE FRESTAS - IMAGENS EM ESTEREOSCOPIO



APENDICE C – DECOMPOSIÇÃO EUTETOIDE

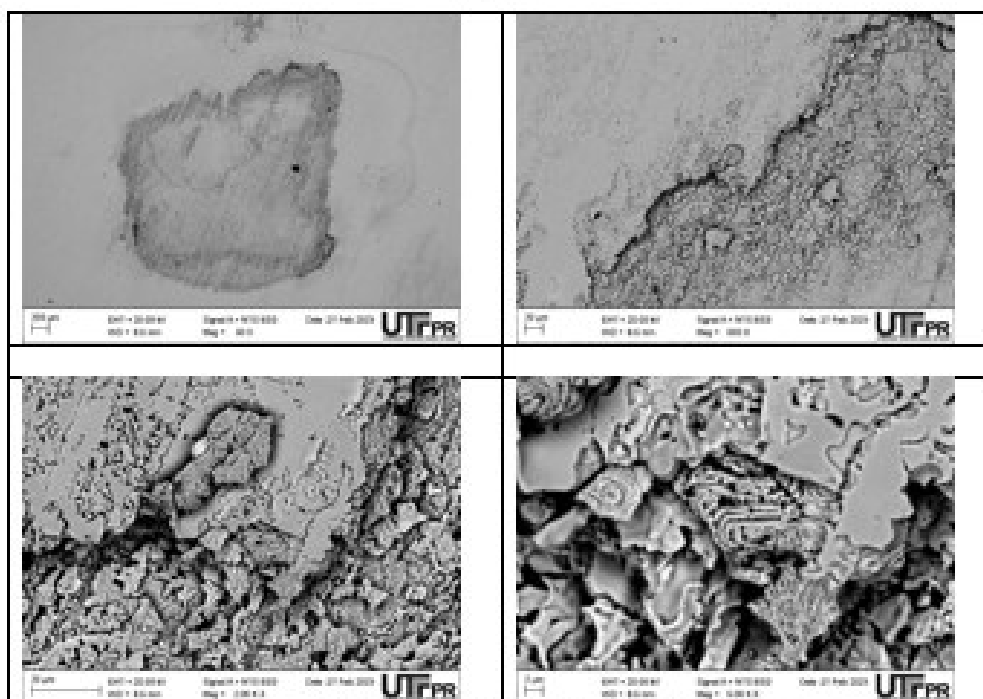
Esquema demonstrando precipitação da fase sigma na ferrita em aços duplex (decomposição eutetoide ($\delta \rightarrow \gamma + \sigma$)), com crescimento na ferrita a partir de nucleação na interface ferrita/austenita.



Fonte Pimenta Jr et al (2000)

Imagens obtidas via MEV de região sob formador de fretas pós ensaio de corrosão, revelando estrutura formada por lamelas – característica da decomposição eutetoide ($\delta \rightarrow \gamma + \sigma$)

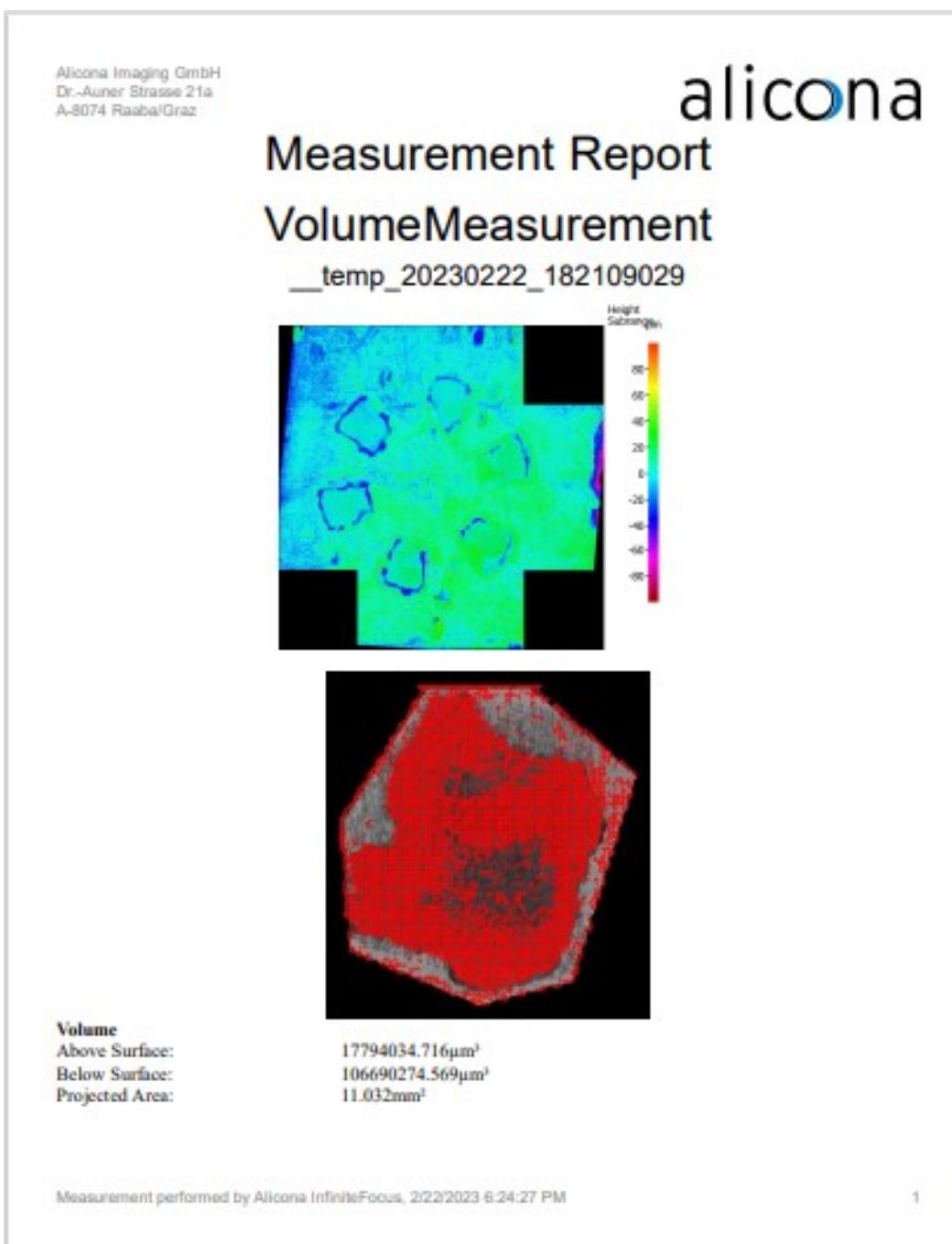
850°C



Fonte: Autoria própria (2023)

APENDICE E – ENSAIO COM FORMADOR DE FRESTAS - ANÁLISES
VIA INTERFEROMETRIA (ALICONA)

850°C



1000°C

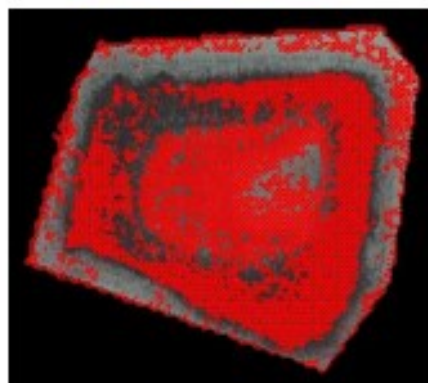
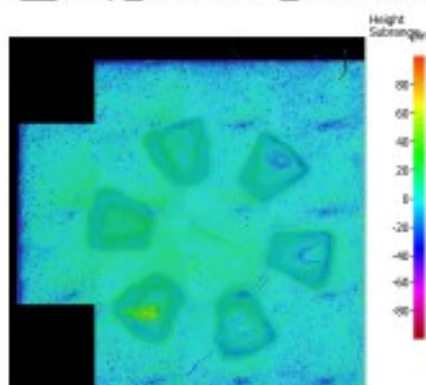
Alicona Imaging GmbH
Dr.-Auner-Strasse 21a
A-8074 Raasdorf/Graz

alicono

Measurement Report

Volume Measurement

__temp_20230222_200249566



Volume	
Above Surface:	25998326.892 μm^3
Below Surface:	39864346.238 μm^3
Projected Area:	14.232 mm^2

