UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

JOMAR JOSÉ KNAIP RIBEIRO

EFEITO DE TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS NO COMPORTAMENTO EM CORROSÃO, TRIBOLOGIA E TRIBOCORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32205

CURITIBA 2023

JOMAR JOSÉ KNAIP RIBEIRO

EFEITO DE TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS NO COMPORTAMENTO EM CORROSÃO, TRIBOLOGIA E TRIBOCORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS 832205

The effect of isothermal treatments on the corrosion, tribology, and tribocorrosion behavior of UNS S32205 duplex stainless steel

Tese apresentada como requisito à obtenção do Título de Doutor em Engenharia no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Curitiba. Área de concentração: Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges. Coorientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto.

CURITIBA 2023



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.



Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Curitiba



JOMAR JOSE KNAIP RIBEIRO

EFEITO DE TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS NO COMPORTAMENTO EM CORROSÃO, TRIBOLOGIA E TRIBOCORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32205

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

Data de aprovação: 20 de Dezembro de 2023

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

Dr. Cristiano Jose Scheuer, Doutorado - Universidade Federal de Santa Maria (Ufsm)

Dr. Giuseppe Pintaude, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Julio Cesar Klein Das Neves, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Yamid Enrique Nunez De La Rosa, Doutorado - Fundación Universitaria Los Libertadores

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 20/12/2023.

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha noiva.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, e a Cristo, o maior de todos os mestres, por todas as vitórias alcançadas que me fizeram ter forças pra prosseguir com fé e determinação, procurando sempre me basear em seus ensinamentos.

À minha mãe Lausimar e ao meu pai José, que apesar das dificuldades sempre estiveram do meu lado. Aos meus familiares, por todos os conselhos, apoio e ensinamentos que ampliaram os meus conceitos de gratidão.

À minha noiva Luana Kathelena Ribeiro Brandão, o principal pilar dessa caminhada. Apoiando desde o início da graduação e me motivando a focar nos estudos. Agradeço pelo amplo companheirismo, amor e paciência que me fizeram ter forças para seguir em frente.

Ao professor Paulo César Borges por acreditar em mim e por ser além de um excelente orientador, um amigo. Obrigado pela oportunidade na coorientação com êxito no trabalho de TCC (Pedro Quadros) e nos IC's (Vinicius Canestraro – SICITE (2023) - melhor trabalho na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica e Mateus Peripoli). Ao meu coorientador Silvio Francisco Brunatto pela ajuda na concepção inicial do trabalho e nos aprendizados como um pesquisador e amante da ciência.

Aos meus amigos que foram determinantes para persistir na fé e na realização dos experimentos apesar de todas as dificuldades e mudanças ocorridas na caminhada. Em especial, aos amigos Alba Regina Turin, Oriana Calabokis, Yamid de la Rosa, Pedro Quadros, Thomas Zeller e Vinicius Canestraro.

Aos membros da banca de defesa de tese, professores Giuseppe Pintaúde, Julio Cesar Klein das Neves, Cristiano José Scheuer e Yamid Nunes de la Rosa. Adicionalmente aos professores e pesquisadores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM) e da UTFPR que foram fundamentais para minha formação: Carlos Maurício Lepienski, Euclides Bernardelli, Márcio Mafra, Carlos H. da Silva, Carlos Cruz, Felipe Possoli e Bruna Kurelo. Aos demais pesquisadores do Laboratório de Corrosão (Labcorr/UTFPR) e Laboratório de Superfícies e Contato (LASC/UTFPR) e amigos: Leonardo Bottega, Mateus Peripoli, Denise Techio, Marcela Eduarda, Eduardo Steenbock, Amanda Pires, Elisiane Berton, Heloísa M. Colli, Walter Ochoa e Eduardo Bandil.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR (CME/UFPR) pela realização das análises de Espectroscopias Raman. Ao LabNano da UFPR pela realização dos ensaios de

nanoindentação e micro-wear por meio do Professor Carlos Maurício Lepienski e agradeço também por todos os conhecimentos repassados.

Ao laboratório CMCM/UTFPR pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e interferometria ótica. Em especial ao amigo e técnico Alexandre J. Gonçalves pela amizade, momentos de descontração e incentivo. À Heloísa M. Colli e Thomas Zeller, pelo cuidado e proatividade nas análises de interferometria. Ao Laboratório de Superfícies e Contato (LASC/UTFPR) pela disponibilização da infraestrutura para realização dos experimentos de tribocorrosão.

Agradeço também as empresas Aperam South America pelo fornecimento do material e pela disponibilização dos laboratórios para análise de composição química e processamento térmico, e Artis Matriz pela retífica das amostras.

Por fim, agradeço a CAPES pela bolsa de estudos (8888243228/2019-01) e ao PPGEM/UTFPR pelo apoio durante o curso.

"E seguindo seu caminho rumo ao céu tenta fazer, sua parte para sempre estar em perfeita harmonia com sua verdadeira face e brilhar e brilhar, intensamente até que

possa iluminar toda escuridão. Vitorioso, já não se preocupava mais em ser um vencedor aos olhos dos outros, sabia que era mais difícil dominar a si próprio

Pois tudo nos é dado só nos falta fé"

Anderson Avelar, (Mato Seco), Paulo Cezar Pereira, Rodrigo Piccolo.

RESUMO

Aços Inoxidáveis Duplex (AID's) possuem excelente combinação de resistência mecânica e à corrosão. Entretanto, ciclos térmicos inadequados podem induzir a formação de fases intermetálicas como a sigma (σ), influenciando nas suas propriedades mecânicas e na sua resistência à corrosão. Nesse sentido, o objetivo do presente estudo consiste em induzir mudanças nas proporções das fases no AID UNS S32205 a partir de Tratamentos Térmicos (TT) de envelhecimento (850 e 950 °C) e de solubilização (1000 e 1150 °C) e avaliação no desempenho em Corrosão Intergranular (CI), tribologia e tribocorrosão. As proporções das fases foram determinadas pela técnica de estereologia quantitativa. Os resultados indicaram a presença da fase sigma nas amostras tratadas nas temperaturas abaixo de 1000 °C, tendo a maior proporção volumétrica em 850 °C. Além disso, nas condições solubilizadas, o aumento da temperatura induziu aumento dos grãos de α e γ e maior porcentagem de α . Para avaliação da CI foram conduzidos ensaios de DL-EPR em soluções de H₂SO₄ nas concentrações de 0,5; 1,5 e 2,5 mol/L com adição de 1 mol/L de HCl. A sensitização ocorreu para a condição submetida à 850 °C em eletrólito composto por H₂SO₄ 2,5 mol/L e HCl 1 mol/L com corrosão preferencial nos contornos de grão da fase σ . Apesar da condição de 950 °C apresentar a fase σ , a superior resistência à corrosão dessa condição foi associada à morfologia da σ , apresentando menores áreas de contornos. A morfologia, a quantidade de σ e as concentrações de H₂SO₄ empregadas são fatores determinantes na resistência à CI do aço duplex UNS S32205. Em relação a dureza avaliada por nanoindentação os grãos de α e γ exibiram valores entre ~3,6 e 4,1 GPa, enquanto para σ entre ~8 e 8,3 GPa. Em relação ao desempenho tribológico em micro-wear foi observada menores profundidades de desgaste nos grãos de σ . Em particular, as condições envelhecidas apresentaram coeficientes de atrito (COF) mais baixos como resultado da maior dureza devido a precipitação de σ . Além disso, ensaios preliminares de tribocorrosão foram realizados no Material Base (MB) a fim de avaliar em solução de 0,5M NaCl a influência da aplicação de Potenciais Anódicos (PA), Catódicos (PC) e potencial de circuito aberto (OCP) nos parâmetros do tribossistema. Ensaios adicionais foram conduzidos em água destilada. Em termos de atrito e desgaste foram divididas as condições em dois grupos principais: I) altos COF e menores volumes desgastados para as condições com PC menores ou iguais a -0,8 V (vs Ag/AgCl 3M), bem como em água destilada; II) baixos COF e maior volume desgastado para as PA, OCP e -0,4 V. O comportamento de ambos grupos está diretamente relacionado com a caracterização química do interior das trilhas por SEM-EDS e espectroscopia Raman. Em todas condições avaliadas em tribocorrosão foi observada predominantemente a presença de riscos de abrasão no sentido do deslizamento. Nos materiais submetidos aos TT observou-se em PA de 0,5 V vs Ag/AgCl 3M desgaste severo na condição 850°C devido a maior % da fase σ e sua morfologia. Enquanto nas demais condições (-0,8 V, OCP e -0,4 V) a condição 850°C exibiu maior resistência ao desgaste e menores COF. As parcelas de sinergia associada a componente de desgaste induzido pela corrosão (ΔW_c) foi superior à da corrosão induzida pelo desgaste (ΔC_w) em todos os TT. Entretanto a razão entre essas parcelas, indicam contribuições e interações significativas entre os eventos mecânicos e corrosivos nos tribossistemas em estudo.

Palavras-Chave; tratamentos térmicos; sigma; corrosão intergranular, aço inoxidável duplex; tribocorrosão; sinergia corrosão-desgaste.

ABSTRACT

Duplex stainless steels (DSS) have the excellent combination of high mechanical and corrosion resistance. Yet, inadequate thermal cycling can induce the formation of intermetallic phases such as sigma, affecting the mechanical properties and the corrosion resistance. In this context, the present work aims to evaluate the effect of aging (850 and 950 °C) and solubilization (1000 and 1150 °C) heat treatments, and assess their performance in Intergranular Corrosion (CI), tribology, and tribocorrosion. The proportion of the phases was determined using the quantitative stereology technique. The results evinced the presence of sigma phase in samples treated below 1000 °C, while the largest volumetric proportion was achieved at 850 °C. Additionally, for samples with treatments commencing at the temperature of 1000 °C, it was noted that the higher the temperature, the greater the equiaxiality of the grains and the bigger the ferrite fraction obtained. In the DL-EPR experiments conducted in H₂SO₄ solutions at the concentrations of 0,5; 1,5 and 2,5 mol/L with the addition of 1 mol/L of HCl, it was found that the sensitization only occurred to samples submitted to 850 °C in an electrolyte composed by H₂SO₄ 2,5 mol/L and HCl 1 mol/L. Even though the condition of 950 °C presented the sigma phase, the superior corrosion resistance of it was associated with the morphology of the sigma phase, presenting smaller boundary areas. The morphology, sigma phase quantity and the concentrations of the sulphuric acid solution employed are determinant factors in the intergranular corrosion resistance of the UNS S32205 duplex stainless steel. Regarding the hardness evaluated by nanointentation, the α e γ grains varied between approximately 3,6 and 4,1 GPa, while for σ , between approximately 8 and 8,3 GPa. As for the tribological performance in microwear, it was observed a reduced wear profundity at the σ grains. In particular, the aged conditions presented lower friction coefficient values associated with higher hardness values due to the σ precipitation. Furthermore, the preliminary tribocorrosion results were conducted in the base material (MB) to evaluate the influence of the anodic potential (PA), cathodic potential (CP) and OCP in the parameters of the system in a 0,5 M NaCl solution. Additional experiments were conducted in distilled water. The conditions were divided in two categories in terms of friction and wear: I) higher COF and lesser wear volume for the conditions with PC smaller or equal to - 0,8 V (vs Ag/AgCl 3M), as well as in distilled water; II) smaller COF and higher wear volume for PA, OCP and 0,4 V. The behavior of each group is directly related with the chemical characterization inside the tracks by SEM-EDS and Raman spectroscopy. In all of the conditions evaluated in tribocorrosion it was observed the predominant presence of abrasion scratches in the direction of the sliding. In the materials submitted to the heat treatments, it was observed in the PA of 0.5 V vs Ag/AgCl 3M severe wear in the condition S850 due to a bigger percentage of the σ and its morphology. While for the other conditions (-0,8 V, OCP and - 0,4 V) the condition of 850 °C exhibited a bigger wear resistance and smaller COF. The synergy fraction related with the wear induced by corrosion (ΔWc) was superior to the one related with corrosion induced by wear (ΔCw) for all the heat treatments. Yet, the reason between them point to significant contributions and interactions among the mechanical and corrosive events in the tribosystems in study.

Keywords: heat treatments; sigma; intergranular corrosion; duplex stainless steel; tribocorrosion; corrosion-wear synergy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Avaliação dos artigos publicados na Web of Science® com as palavras "duple»	K
stainless steel" e "sigma" no resumo22	2
Figura 2 – Propriedades mecânicas e PREN26	5
Figura 3 - Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni28	3
Figura 4 – Corte vertical do diagrama. A linha em vermelho representa a composição)
química do AID UNS S3220529)
Figura 5- Conteúdo em porcentagem (%) de ferrita, austenita e sigma em função do tempo)
de envelhecimento a 850°C. Quantificação realizada utilizando microscopia óptica (MO)
conectada a um sistema automatizado de análise de imagem, determinando a	ł
porcentagem volumétrica das fases30)
Figura 6-Variação na fração volumétrica da fase a em função da temperatura de	e
recozimento. Tempo de patamar isotérmico de 40 minutos. A fração das fases fo	i
quantificada por estereologia quantitativa32	2
Figura 7 - Estudos das frações volumétricas de ferrita e austenita em distintas	S
temperaturas de tratamento térmico de solubilização32	2
Figura 8 – Diagrama TTT de aços inoxidáveis duplex	3
Figura 9 - Microestrutura do aço duplex UNS S31803 submetido a tratamento de	e
envelhecimento na temperatura de 850°C34	ł
Figura 10- Morfologia da fase sigma (indicadas pela seta preta) em relação à temperatura	ł
isotérmica de envelhecimento; (a) 950 °C, (b) 850 °C, (c) 750 °C	5
Figura 11 - Mecanismo de precipitação da fase sigma37	7
Figura 12-Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duples	K
em condição envelhecida: 750 °C por 1 hora seguido de resfriamento em água38	3
Figura 13-Representação esquemática da precipitação da fase χ em aço inoxidável duplex	•
)
Figura 14 - Composição química da fase σ e fase χ , com seus desvios-padrão (em % en	1
peso, MEV-EDS))
Figura 15- Perfil de varredura de linha EDS da amostra envelhecida por 4 h e laminada	ł
a frio (a,b)41	l
Figura 16-Microestruturas do aço inoxidável duplex UNS S32205 após diferentes	5
tratamentos térmicos: a 850°C por 15 min (a) e 4h (b)41	Ĺ
Figura 17 -Variação do potencial de pite em relação a fração de ferrita42	2
Figura 18- Superfícies 3D das superfícies corroídas galvanicamente das amostras do UNS	5
S32205 com as proporções de α de (a) 44% (b) 48% (c) 50% (d) 57% e (e) 63%	•
Profundidade média de corrosão (f)43	5
Figura 19-Micrografias FE-SEM após teste de DL-EPR44	ļ
Figura 20-Superfície da amostra envelhecida a 850°C por 30 minutos após polarização)
cíclica em 3,5% NaCl44	ļ
Figura 21-Curvas potenciodinâmicas do UNS S32205 laminado a quente (a) e a frio (b) e	9
envelhecidos por diferentes tempos de tratamento na temperatura de 850 °C46	Ś
Figura 22-Componentes de um tribossistema47	1
Figura 23 - Evolução da taxa de desgaste em função da temperatura)
Figura 24 - Desenho esquemático mostrando a evolução do processo de desgaste50)
Figura 25 - Imagens de MEV das trilhas de desgaste da amostra envelhecida a 850 °C en	1
contato com esfera de Al2O3 (contra-corpo) (a) ampliação das ilhas de óxido (b) e detritos	5
aglomerados na superfície desgastada (c)51	l
Figura 26 - Evolução da taxa de desgaste e do COF52	2

Figura 27- Tribocorrosão: tipos de interação entre a corrosão e os diversos mecanismos Figura 28-Diagrama de Evans para uma célula em tribocorrosão com controle anódico. Figura 29 - Avaliação do Potencial de circuito aberto com o desgaste......56 Figura 30-Diagrama de Evans exemplificando um processo essencialmente desenvolvido por controle catódico em que a curva de polarização catódica C_1 encontra-se sem deslizamento e na C2 a indução de desgaste mecânico......57 Figura 31 – Densidades de corrente de corrosão de amostras envelhecidas a 800 °C por 10 min, 30 min e 1 h em testes de tribocorrosão realizados em condições potenciostáticas de Figura 32 - Evolução do COF em água deionizada (DI) e polarizações anódicas (100 e 600 Figura 33-Micrografias representativas da análise da superfície da trilha de desgaste: 600 mV......60 Figura 34 - Evolução do desgaste em água deionizada e sob polarizações anódicas......60 Figura 35- Trilhas de deslizamento criadas durante testes de deslizamento a -500 mV(SCE), PCA (Potencial de Circuito em Aberto) e 100 mV(SCE). 2 N, 2 Hz.61 Figura 36- Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo para todas as condições estudas: não tratada (NT), nitretadas a 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400). Magnificação 180 X; Detector de Elétrons Figura 37- Micrografias MEV das pistas de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão contínuo, para todas as condições estudas: não tratada (NT), nitretadas a 300 e 350 °C (N300 e N350), evidenciando a formação de riscos de abrasão e a presença de oxidação. Magnificação 1,0 kX; Detector de Elétrons Retroespalhados (BSD)......63 Figura 38-Fluxograma dos procedimentos experimentais.66 Figura 39 – Metodologia mostrando posicionamento das 200 nano indentações sobre a microestrutura do material......71 Figura 40 - Célula utilizada nos ensaios de DL-EPR para avaliação da corrosão intergranular.....72 Figura 41-Desenho esquemático do tribômetro em conjunto com a célula de tribocorrosão desenvolvida pelo LabCorr da UTFPR.74 Figura 42-Metodologia utilizada para os ensaios em deslizamento reciprocante linear. I) monitoramento (corrente ou potencial) -2 min; II) Deslizamento – 6000 ciclos; III) Período Figura 43 – Cinco etapas do ensaio contínuo de tribocorrosão. I) monitoramento (corrente ou potencial) -2 min; II) 1ª série de deslizamentos -400 ciclos; III) Período de recuperação Figura 44 – Micrografias da seção normal, obtidas por MO, na magnificação de 1000 vezes do AID UNS S32205 em estado de fornecimento a) e nas condições b) S850, c) S950, d) S1000 e e) S1150 (Ataque: Behara por 30 s "a", "d" e "e"; e Behara modificado por 5 Figura 45 – Porcentagem das fases presentes na microestrutura do AID UNS S32205 em seu estado de fornecimento (BM) e submetido aos tratamentos térmicos na faixa de 850 a 1150 °C (S850, S950, S1000 e S1150). Valores obtidos a partir de estereologia quantitativa.

Figura 46 – Imagens geradas por MEV com detector BSD da superfície S850 (a). Média e desvio padrão de análises por EDS (% p.) de grãos com as morfologias indicadas (b)...86

Figura 47- Perfil de varredura em linha (EDS) para as amostras S850 (a) e S950 (c). É possível observar as regiões com alta %p. de Mo associada a fase γ (b) para a S850......87 Figura 48- Difratogramas do AID UNS S32205 do material base e submetido aos tratamentos térmicos de 850 a 1150 °C.89 Figura 49- Gráficos das curvas de DL-EPR realizadas no AID UNS S32205 em meio de ácido clorídrico (HCl 1 mol/L) com ácido sulfúrico (H2SO4) nas concentrações: a) 0,5 Figura 50-Exemplo das deconvoluções realizadas para identificação da posição dos picos de dissolução em H₂SO₄ 2,5 mol/L e HCl 1 mol/L: a) S1000 – activation scan, b) S850 – activation scan e c) S850 – reactivation scan......93 Figura 51 – Gráficos de densidade corrente pelo potencial para as condições S850 após ensaio de DL-EPR em eletrólito composto por H2SO4 2,5 mol/L e HCl 1 mol/L......95 Figura 52 – Micrografias, obtidas por MEV, do AID UNS S32205 em estado de fornecimento após ataque químico com reativo Behara por 30 segundos (a) e após ensaio de DL-EPR em eletrólito composto por HCl 1 mol/L e H₂SO₄ nas concentrações de: b) 0,5 mol/L, c) 1,5 mol/L e d) 2,5 mol/L......97 Figura 53 – Micrografias, obtidas por MEV, do AID UNS S32205 submetido a tratamento térmico a 850 °C por 30 min após ataque químico com reativo Behara modificado por 5 s (a) e após ensaio de DLEPR em eletrólito composto por HCl 1 mol/L e H₂SO₄ nas concentrações de: b) 0,5 mol/L, c) 1,5 mol/L, d) 2,5 mol/L e e) 2,5 mol/L em magnificação Figura 54 – Micrografias, obtidas por MEV, do AID UNS S32205 submetido a tratamento térmico a 950 °C por 30 min após ataque químico com reativo Behara modificado por 5 s (a) e após ensaio de DLEPR em eletrólito composto por HCl 1 mol/L e H2SO4 nas concentrações de: b) 0,5 mol/L, c) 1,5 mol/L, d) 2,5 mol/L e e) 2,5 mol/L em magnificação Figura 55 – Micrografias, obtidas por MEV, do AID UNS S32205 submetido a tratamento térmico a 1000 °C por 30 min após ataque químico com reativo Behara por 40 s (a) e após ensaio de DLEPR em eletrólito composto por HCl 1 mol/L e H₂SO₄ nas concentrações de: b) 0,5 mol/L, c) 1,5 mol/L e d) 2,5 mol/L101 Figura 56 – Micrografias, obtidas por MEV, do AID UNS S32205 submetido a tratamento térmico a 1150 °C por 30 minapós ataque químico com reativo Behara por 30 s (a) e após ensaio de DLEPR em eletrólito composto por HCl 1 mol/L e H2SO4 nas concentrações de: b) 0,5 mol/L, c) 1,5 mol/L e d) 2,5 mol/L102 Figura 57- Teor de cromo, níquel e molibdênio (em % p.) de cada fase nas amostras do UNS S32205 submetidas a tratamento térmicos de 850 a 1150 °C antes e depois dos testes Figura 58- Curvas de Carga-Deslocamento de diferentes fases nas amostras envelhecidas Figura 59- Imagens geradas por MEV com detector BSD das superfícies com indentações produzidas com cargas de 20 mN em 850 (a), 950 (b), 1000 (c) e 1150 °C (d). Nas imagens (a) e (b) for am identificadas a fase sigma (σ)......109 Figura 60 -Valores de dureza (a) e módulo de elasticidade (b) em função da temperatura Figura 61- Avaliação do perfil de profundidade x distância em micro-wear e sua morfologia: a) \$850, b) \$950, c) \$1000 e d) \$1150.....113 Figura 62-Micrografias de MEV das superfícies desgastadas. (a) Envelhecidas a 850 °C; (b) Tratadas em solução a 1150 °C. A identificação das fases foi avaliada por MEV-EDS

Figura 63-Coeficiente de atrito como uma função da temperatura de tratamento térmico. A média e os intervalos de confiança (95%) foram calculados após os primeiros 200 s.

Figura 64-Micro-Wear. Aspecto da superfície após ensaio. Efeito do acabamento (a) Amostra atacada quimicamente; (b) Amostra não atacada (mecanicamente polida); e (c) Figura 65 - Ensaios de polarização potenciodinâmica (0,5 M de NaCl, 1 mV/s, 20 ± 2 °C). Linhas tracejadas indicam os potenciais selecionados para os testes potenciostáticos. 123 Figura 66- a) Curvas de coeficiente de atrito (COF) registrado durante o deslizamento no potencial de circuito aberto (OCP), água destilada e em potenciais anódicos e catódicos aplicados sob carga de 2 N; e b) COF médio medido em função das condições de ensaio a partir de 1200 s de deslizamento (dispersão das medições baseada no desvio padrão). 124 Figura 67- Densidades de corrente nos testes de polarização potenciostática sob carga de contato de 2 N em solução de 0,5 M NaCl: (a) Registro das Densidades de Correntes em função do tempo; (b) Densidade média de Corrente em função do potencial aplicado (dispersão das medições baseada no desvio padrão).126 Figura 68- Potencial de circuito aberto (OCP) registrado antes, durante e após o deslizamento sob carga de contato de 2 N em 0,5 M NaCl.128 Figura 69-Projeção 3D das pistas de deslizamento.129 Figura 70- Volume total perdido em relação as condições avaliadas após deslizamento com carga de 2 N durante 6000 ciclos (dispersão das medições baseada no desvio padrão). 130 Figura 71- Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão para todas as condições: (a) -1.0 V; (b) -0.8 V; (c) -0.4 V; (d) OCP; (e) +0.05 V; (f) +0.8 V; (g) água destilada. Número 1 indica extremidade da pista e Número 2 indica Figura 72- Espectros Raman das áreas desgastadas do UNS S32205 nas extremidades da trilha de desgaste (a, c) e nas regiões centrais (b, d). A atribuição Raman foi baseada na análise espectroscópica Raman de compostos de ferro e aços inoxidáveis (DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997; FERREIRA et al., 1992; MOLOTO et al., Figura 73-Ensaios de polarização potenciodinâmica (0,5 M de NaCl, 1 mV/s, 20 ± 2 °C), sem deslizamento, linha sólida e com deslizamento, linha tracejadas (S). As linhas tracejadas verticais indicam os potenciais selecionados para os testes potenciostáticos. O potencial catódico (-0,8V) foi definido na seção 5.3.....141 Figura 74- Micrografias representativas da análise da superfície de S850 no ensaio potenciodinâmico em corrosão (a) e em tribocorrosão na trilha de desgaste (b). Os pontos Figura 75-Densidades de corrente nos ensaios potenciostáticos (-0,8, 0,4 e 0,5 V) sob uma carga de contato de 2 N em solução de 0,5 M NaCl.....144 Figura 76-Potencial de circuito aberto (OCP) registrado antes, durante e após o deslizamento sob carga de contato de 2 N em 0,5 M NaCl nas condições TT.....146 Figura 77- Resistência à polarização linear em função dos momentos de análise do ensaio de tribocorrosão contínuo para todas as condições avaliadas. Os índices de 1 a 5 correspondem aos momentos de análise.....147 Figura 78-Curvas de coeficiente de atrito (COF) registrado durante o deslizamento para as distintas condições de ensaio e TT......148 Figura 79-Perda total de material em relação as condições avaliadas após deslizamento com carga de 2 N durante 6000 ciclos (dispersão das medições baseada no desvio padrão). Em a) é evidenciado a perda de volume superior para a condição de 950°C em 0,5 V. Em

b) configura-se com uma região ampliada para melhor visualização das diferenças entre
as demais condições em 0,4, -0,8 v e OCP150
Figura 80- Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de
tribocorrosão contínuo para a condição S950 em todos as condições de ensaio: -0,8V, 0,4
V, 0,5 V e OCP
Figura 81- Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de
tribocorrosão para todas as condições: (a) -0.8 V; (b) OCP; (c) 0,4V. Número 1 – 850°C;
Número 2: 950°C, Número 3: 1000°C e Número 4: 1150°C. Detector de Elétrons
Retroespalhados (BSD). Magnificação 3k152
Figura 82- Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo no potencial de 0.5V
Figure 93 Decisação exenemátrica nova os ensaios de tribocorreção em maio de NaCLO 5
rigura 63-Projeção axonometrica para os ensaios de tribocorrosão em meio de NaCi 0,5
M na condição de 8850 em todas as condições de ensaio avaliadas
Figura 84- Micrografias MEV das pistas para os ensaios de tribocorrosão em meio de
NaCl 0,5 M na condição de S850 em todas as condições de ensaio avaliadas 155
Figura 85 – Porcentagens em relação ao desgaste total das taxas de Tribocorrosão (T),
desgaste puro (W_{θ}), corrosão pura (C_{θ}) e corrosão em deslizamento (C_{w})156
Figura 86- Valores obtidos para as parcelas e taxas de Sinergia (S), desgaste devido à
corrosão (ΔW_c), corrosão devido ao desgaste (ΔC_w)
Figura 87 - Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de
um metal (Me) numa solução
Figura 88-Variação com o tempo do potencial de corrosão de aco inoxidável austenítico
AISI 304 em solução 5% HNO3. Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera
por 1,5 horas; curva 2: idem, por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto
à atmosfera
Figura 89- Evolução do notencial e COF em função do desgaste
Figura 90-A curva de polarização do ferro em solução de nH 5 a 25 ° C 184
Figura 91- Curva de polarização tínica nara materiais nassivávais
Figura 91- Curva uc polarização upica para materiais passivaveis,
(a) avibinda natancial da protocão: (b) avalução da avigânia: (a) som natancial da
(a) exibilido potencial de proteção, (b) evolução do oxigenio, (c) sem potencial de
Figura 93-Curva de polarização que ilustra as condições de nucleação e propagação dos
$\mathbf{p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \mathbf{p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \mathbf{p}(\mathbf{r}) + \mathbf{p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \mathbf{p}(\mathbf{r}) + $
Figura 94 Diagrama E-pH do aço inoxidavel AISI 316L em solução aquosa solução saturada com ar ([O2] 7.8-8.5 ppm) contendo cloreto 5.000 ppm a 25°C
Figura 95-Ilustração do diagrama experimental de Pourbaix para ferro em Cl 0.01 M
(direita), construído a partir de curvas experimentais de polarização anódica (esquerda).
Figura 96- Influência dos elementos de liga no comportamento da curva de polarização
1 gara >5 milucincia dos ciementos de liga no comportamento da curva de polarização. 101
Figura 97-Gráfico de Polarização Linear Hinotética 107
Figura 97-51 and uc i vianzação Ennear Inpoletica
Figura 70 - Doyucina uv icole uc DD-DI Killing in 194

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo de parâmetros usados na literatura para o ensaio de tribocorrosão no UNS S32205. Para as condições de tratamento classificadas como "Não-informado" corresponde a AID's com microestrutura bifásica ($\gamma \in \alpha$) e sem informação do ciclo térmico em que foram expostos......65 Tabela 2 – Composição química em porcentagem de peso (% p.) do aço inoxidável duplex UNS S32205 utilizado e segundo a norma ASTM A240/A240M-22a.67 Tabela 3 – Códigos de identificação das amostras do aço inoxidável duplex UNS S32205 Tabela 5 – Resumo de parâmetros usados na literatura para o ensaio de DL-EPR em AID padrão UNS S32205 (UNS S31803)......82 Tabela 6- Percentual volumétrico das fases presentes na microestrutura do AID UNS S32205 submetido a tratamentos isotérmicos na faixa de 850 a 1150 °C e em seu Tabela 7 – Potenciais [mV], vs NHE, de dissolução da ferrita e austenita do AID UNS S32205 submetido a tratamentos térmicos na faixa de 850 a 1150 °C e em seu estado de fornecimento......94 Tabela 8 - Valores médios de dureza - H (GPa) e módulo de elasticidade - E (GPa), obtidos por nanoindentação, e dureza Vickers (HV0.5) das amostras tratadas (dispersão de medição baseada no desvio padrão).....111 Tabela 9- Valores médios de dureza (GPa) e módulo de elasticidade (GPa), obtidos via nanoindentação, das amostras nas fases ferrita e austenita (dispersão das medições baseada no desvio padrão) para o material base.....122 Tabela 10- Parâmetros eletroquímicos obtidos dos resultados em condição de corrosão e Tabela 11- Análises de composição química por EDS dos óxidos nas extremidades das Tabela 12- Parâmetros eletroquímicos obtidos dos ensaios de corrosão e tribocorrosão para as amostras TT......142 Tabela 13 – Valores obtidos para as parcelas e taxas de Tribocorrosão (T), desgaste puro Tabela 14 - Valores obtidos para as parcelas e taxas de Sinergia (S), desgaste devido à Tabela 15 – Grau de sensitização de aços inoxidáveis segundo as razões Ir/Ip, (Ir/Ip)GBA,

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI	Aço inoxidável
AIA	Aço inoxidável austenítico
AID	Aço inoxidável duplex
AID's	Aços inoxidáveis duplex
AISI	American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Ferro e Aço)
ASTM	American Society for Testing Materials (Sociedade Americana de Testes
	e Materiais)
BSD	Back-Scattered electrons Detector (Detector de elétrons retroespalhados)
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CE	Contra-eletrodo
Crea	Cromo equivalente
Nirea	Níquel equivalente
CI	Corrosão intergranular
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
COF	Coeficiente de atrito
DI	Água deionizada
DW	Água destilada
DL-EPR	Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (Reativação
	Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo)
DOS	Degree of Sensitization (Grau de Sensitização)
DRX	Difração de RajosX
Ebd	Potencial de guebra da camada de passivação
Enite	Potencial de pite
Ecorr	Potencial de corrosão
Enass	Potencial de passivação
E _r	Potencial de repassivação
Eocnd	Potencial em deslizamento
EDS	Energy Dispersed Spectroscopy (Espectroscopia por Energia Dispersiva ou
	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia)
EPR	Electrochemical Potentiokinetic / Potentiodynamic Reactivation (Reativação
	Eletroquímica Potenciocinética / Potenciodinâmica)
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
Ip	Maior corrente durante a ativação
I _r	Maior corrente durante a reativação
icorr	Densidade de corrente de corrosão (Ensaio de polarização potenciodinâmica)
icorrd	Densidade de corrente de corrosão (Ensaio de polarização potenciodinâmica em
	deslizamento)
ic	Densidade de corrente de corrosão (Ensaio de polarização potenciostática)
icrit	Densidade de corrente crítica
i _{pass}	Densidade de corrente de passivação
ISSO	International Organization for Standardization (Organização Internacional de
	Normalização)
LE	Limite de escoamento a 0,2% de deformação
LR	Limite de resistência à tração
MB	Material base

Microscopia eletrônica de varredura
Microscopia ópticatica
Normal Hydrogen Electrode (Eletrodo Padrão de Hidrogênio)
Open-Circuit Potencial (Potencial de Circuito Aberto)
Potenciais catódicos
Potenciais anódicos
Pitting Resistance Equivalent Number (Índice de Resistência à Corrosão por Pites)
Resistência a Polarização Linear (Ensaio)
Secondary Electrons (Detector/Signal) – Sinal/Detector de elétrons secundários
Sandvik Austenite Ferrite (Sandvik Austenita Ferrita)
Saturated Calomel Electrode (Eletrodo de Calomelano Saturado)
Single Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Simples)
Tempo de latência
Tratamentos térmicos
Diagrama de temperatura, tempo e transformação
Unified Numbering System (Sistema Unificado de Codificação Numérica)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Volume medido
Volume total
Volume de referência
Mudança na taxa de desgaste mecânico devido à corrosão
Mudança da taxa de corrosão devido o desgaste mecânico

LISTA DE SÍMBOLOS

Área anódica Aa Área catódica A_{c} Corrente anódica ia Corrente catódica ic Γ Fase austenita Fase austenita secundária γ2 Fase ferrita delta Δ А Fase ferrita alfa Х Fase chi Η Fase laves Σ Fase sigma Comprimento de Onda Λ Θ Theta %р. Percentual em peso Constante de tafel para a reação anódica βa Constante de tafel para a reação catódica βc

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO21
2	OBJETIVOS
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA25
3.1	Aços Inoxidáveis duplex25
3.1.1	Classificação25
3.1.2	Aspectos metalúrgicos
3.1.2.1	Precipitação de fases deletérias nos aços duplex
3.1.3	Corrosão nos AID's
3.1.4	Tribologia nos AID's47
3.1.5	Tribocorrosão nos AID's
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE 66
4.1	Material de estudo e preparação das amostras67
4.2	Técnicas Experimentais69
4.2.1	Microscopia Óptica (MO)69
4.2.2	Difração de Raios-X
4.2.3	Interferometria Óptica69
4.2.4	Microdureza, dureza em nanoescala e Módulo de Elasticidade70
4.2.5	Espectroscopia Raman71
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)71
4.3	Caracterização do comportamento em corrosão, tribológico e tribocorrosão. 72
4.3.1	Corrosão Intergranular (CI)
4.3.2	Fretting em microescala
4.3.3	Tribocorrosão74
4.3.3.1	Ensaios de Tribocorrosão no UNS S32205 com aplicação de distintos potenciais 75
4.3.3.2	Tribocorrosão e sinergia nas amostras solubilizadas e envelhecidas
4.3.4	Ensaio de polarização potenciodinâmica80
5	RESULTADOS
5.1 submetic	Caracterização microestrutural e corrosão intergranular do aço UNS S32205 lo a tratamentos de envelhecimento e solubilização81
5.1.1	Contextualização e Motivação do estudo81
5.1.2	Caracterização Microestrutural
5.1.3	Caracterização eletroquímica

5.1.4	Conclusões 104
5.2 S32205 uti	Caracterização mecânica das fases austenita, ferrita e sigma do AID UNS ilizando técnicas de nanoindentação em dureza e fretting106
5.2.1	Contextualização e Motivação do estudo 106
5.2.2	Propriedades mecânicas 107
5.2.3	Ensaio de <i>fretting</i> em microescala 113
5.2.4	Conclusões 119
5.3 tribocorro	Efeito do potencial de polarização eletroquímico no comportamento em são do AID UNS S32205120
5.3.1	Contextualização e Motivação do estudo 120
5.3.2	Propriedades mecânicas 121
5.3.3	Polarização Potenciodinâmica 122
5.3.4	Efeito do potencial no coeficiente de atrito 123
5.3.5	Densidade de corrente de corrosão durante e após o deslizamento 125
5.3.6	Perda de material na pista de desgaste 128
5.3.7	Caracterização das pistas de desgaste 131
5.3.8	Conclusões 137
5.4 no AID UN	Efeito dos potenciais de polarização e avaliação da sinergia em tribocorrosão NS S32205 tratado termicamente139
5.4.1	Contextualização e Motivação do estudo 139
5.4.2	Efeito do deslizamento nos parâmetros eletroquímicos 141
5.4.3	Efeito do potencial eletroquímico no comportamento do COF 147
5.4.4	Perda de volume na trilha de desgaste 149
5.4.5	Conclusões 157

6	CONCLUSÕES GERAIS	. 159
6.1 térmic	Em relação às distintas microestruturas obtidas a partir dos tratamentos os de solubilização e envelhecimento	; 159
6.2	Em relação ao desempenho em corrosão e tribologia	159
6.3	Em relação ao desempenho em tribocorrosão	160
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	162
REFE	RÊNCIAS	. 163
APÊN UTILI	DICE A – PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS ZADAS NOS EXPERIMENTOS	179

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de pesquisas que avaliem o desempenho em corrosão, tribologia e tribocorrosão nos aços inoxidáveis duplex (AID's) detém uma importante motivação tecnológica, pois essas ligas são amplamente aplicadas na indústria química, petroquímica e de celulose (CHARLES, 2008; CHEN; YANG, 2001; OLSSON, J; LILJAS, 1994). O seu emprego está condicionado à combinação otimizada de suas propriedades de corrosão e mecânicas, quando comparadas às outras classes de aços inoxidáveis, tais como os aços ferríticos e austeníticos (CHARLES, 2008; GAO, R. et al., 2019; SIEURIN; SANDSTRÖM, 2007).

Contudo, diversos trabalhos na literatura avaliam os efeitos prejudiciais na resistência mecânica e corrosão dos AID's, à medida em que são submetidos a processos como soldagem ou ciclos térmicos (BADJI et al., 2008; LEE; JEON; PARK, 2013; NILSSON, 1992; SIEURIN; SANDSTRÖM, 2007; ZANOTTO et al., 2019). Quando sujeitos a esses eventos, podem ocorrer mudanças metalúrgicas associadas às proporções das fases ferrita alfa (α) e austenita (γ), bem como à precipitação de fases deletérias, tais como sigma (σ), chi (χ), carbetos (M₂₃C₆) ou nitretos (Cr₂N), que aumentam a suscetibilidade à corrosão dos AID's (BADJI et al., 2008; FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013; MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006; SIEURIN; SANDSTRÖM, 2007). Fases deletérias como a sigma, causam também perda de ductilidade e tenacidade do aço (CHAVES et al., 2006; DAINEZI; BORGES; MARIANO, 2023; SATHIRACHINDA; PETTERSSON; PAN, 2009). A alta suscetibilidade dos AID's na formação de fases deletérias é frequentemente atribuída à composição da fase α , mais rica nos elementos formadores das fases $\sigma \in \chi$ (Cr, Mo e Si) (VILLANUEVA et al., 2006).

Nos últimos anos foram publicados diversos estudos que avaliam a precipitação das fases deletérias, bem como a influência nas propriedades de corrosão e tribológicas nos AID's (BIEZMA et al., 2021; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; DOS SANTOS; MAGNABOSCO; DE MOURA-NETO, 2013; NILSSON et al., 2000; VILLANUEVA et al., 2006). Dentre essas fases, a mais estudada na literatura é a fase sigma (BIEZMA et al., 2021; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007; VILLANUEVA et al., 2006), formada em vários sistemas binários, ternários e quaternários, como Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V, Fe-Mn, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Mn e Fe-Cr-Ni-Mo (VILLANUEVA et al., 2006). Outras fases secundárias, como nitretos de cromo (Cr₂N) e a fase chi (χ), são formadas em menores proporções quando comparados à fase σ (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016). Para evidenciar a evolução das pesquisas acerca do tema, realizou-se um estudo bibliométrico com o objetivo de identificar os artigos publicados, utilizando a plataforma Web of Science[®] entre os anos de 1999 e 2023. Com ferramentas do

próprio site, os dados da pesquisa foram refinados a partir das palavras "duplex stainless steel" e "sigma" (contidas no resumo dos trabalhos), obtendo 608 artigos relacionados ao tema. O aumento do interesse tecnológico e dos pesquisadores é evidenciado pelo crescente número de publicações relacionadas a esse tema, como observado na Figura 1. O interesse na fase σ vai muito além de suas propriedades tecnológicas e está relacionado ao problema fundamental da estabilidade da estrutura na química e na física dos metais e ligas (DEGTYAREVA; DUBROVINSKY; KURNOSOV, 2009).

Figura 1 - Avaliação dos artigos publicados na Web of Science® com as palavras "duplex stainless steel" e "sigma" no resumo.



Fonte: Autoria Própria.

Com base na literatura, é possível observar uma extensa área de pesquisa, além da compreensão dos efeitos de tratamentos de solubilização e envelhecimento nos AID's. Esses estudos exploram mecanismos associados à precipitação das fases deletérias e avaliam mudanças nas proporções de α - γ (ARGANDOÑA et al., 2017; DOS SANTOS; MAGNABOSCO; DE MOURA-NETO, 2013; HSIEH; WU, 2012; MAGNABOSCO, 2009; MARTINS; CASTELETTI, 2009; VILLANUEVA et al., 2006; YAMASHITA et al., 2022). Contudo, ainda existem diversas oportunidades de estudo em temas associados à corrosão intergranular, tribologia e tribocorrosão. O desenvolvimento dessas pesquisas pode contribuir para o avanço do conhecimento sobre essas ligas, como também impulsionar a inovação e

competitividade na indústria, criando oportunidades para o desenvolvimento de novos produtos e tecnologias.

Sendo assim, a fim de avaliar as propriedades de corrosão intergranular, tribológicas e tribocorrosivas dos AID's, selecionou-se o aço duplex padrão UNS S32205 (responsável por mais de 80% das aplicações dos AID's (IMOA, 2014) na condição de fornecimento, bem como submetido a tratamentos de envelhecimento (a fim de induzir a precipitação da fase sigma) e solubilização (a fim de alterar as frações volumétricas de α/γ).

Este estudo está estruturado em seis capítulos. Além da Introdução e dos Objetivos, a Fundamentação Teórica (Capítulo 3) apresenta uma abordagem geral sobre o tema de pesquisa para auxiliar na interpretação dos resultados. Este capítulo foi essencial para direcionar os experimentos apresentados no Capítulo 4, o qual foi destinado a detalhar as técnicas experimentais e os experimentos realizados. Ao passo que os resultados obtidos são apresentados no Capítulo 5.

Os capítulos de resultados são iniciados com uma introdução que contextualiza o tema estudado e identifica as lacunas existentes ("contextualização e motivação de estudo"), seguida pela discussão dos resultados e as principais conclusões. Os tópicos abordados no capítulo de resultados são: (5.1) Caracterização microestrutural e avaliação da corrosão intergranular no UNS S32205 envelhecido e solubilizado; (5.2) Avaliação de parâmetros tribológicos utilizando a técnica de nanoindentação (resultados publicados no periódico *Metals* (RIBEIRO et al., 2023)); (5.3) Análise da aplicação de potenciais catódicos e anódicos em ensaios de tribocorrosão; (5.4) Avaliação da Tribocorrosão no UNS S32205 envelhecido e solubilizado. Por fim, são apresentadas as conclusões gerais do presente trabalho (Capítulo 6).

2 OBJETIVOS

O objetivo global deste estudo é investigar sistematicamente o efeito dos tratamentos térmicos de envelhecimento e solubilização sobre o comportamento diante dos fenômenos isolados de corrosão e desgaste, assim como na sua ação sinérgica tribocorrosiva no aço duplex UNS S32205. Para atender a este objetivo geral, os seguintes objetivos específicos deverão ser alcançados:

- Caracterizar o efeito dos tratamentos de solubilização (1000 e 1150°C) e envelhecimento (850 e 950°C) sobre a microestrutura
- Analisar o efeito dos tratamentos térmicos na resistência à corrosão intergranular dos materiais, empregando a técnica de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo (DL-EPR), em soluções contendo ácido sulfúrico com concentrações de 0,5; 1,5 e 2,5 mol/L, com a adição de 1 mol/L de ácido clorídrico.
- Avaliar a influência dos tratamentos isotérmicos nas propriedades mecânicas locais e na resistência ao desgaste em microescala a partir da técnica de nanoindentação.
- Investigar os efeitos de polarizações anódicas e catódicas em ensaios em tribocorrosão e nos parâmetros de coeficiente de atrito (COF) e volume desgastado;
- Caracterizar os óxidos formados durante o processo de desgaste sobre condições de polarizações anódicas e catódicas.
- Avaliar o efeito de ensaios em tribocorrosão em meio sem cloretos (água destilada) e sob proteção catódica na inibição da corrosão;
- Avaliar a sinergia com base na norma ASTM G119-09 nas condições solubilizadas e envelhecidas por meio das parcelas de desgaste por corrosão, desgaste puro e tribocorrosão.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, serão descritas a classificação e os aspectos metalúrgicos sobre os AID's. Em seguida, é realizada uma breve revisão da literatura sobre aspectos teóricos e estudos que abordam a corrosão, tribologia e tribocorrosão nos AID's. Esses assuntos serão complementados, em cada uma das seções de resultados e nas suas seções que abordam a justificativa e motivação do estudo. Além disso, foram apresentadas no Apêndice A, revisões adicionais sobre as técnicas eletroquímicas utilizadas nos ensaios.

3.1 Aços Inoxidáveis duplex

3.1.1 Classificação

Os aços inoxidáveis (AI) são ligas categorizadas em três classes principais baseadas nos sistemas 1) Fe-Cr, 2) Fe-Cr-C e 3) Fe-Cr-Ni, com microestruturas (1) ferríticas, (2) martensíticas e (3) austeníticas. Além das classes citadas, tem-se os aços inoxidáveis duplex – AID's (microestrutura balanceada em ferrita- α e austenita- γ) e endurecíveis por precipitação (LO, K. H.; SHEK; LAI, 2009).

Nesse contexto, os AID's, destacam-se em aplicações estruturais, petroquímicas e na indústria de celulose, pois oferecem uma combinação de resistência mecânica mais elevada do que os aços inoxidáveis austeníticos (AIA), além de superior resistência à corrosão generalizada e localizada (BADDOO, 2008; CHARLES, 2008; OLSSON, Jan; SNIS, 2007). Na Figura 2 é possível avaliar o efeito do tipo de aço AID's (UNS S32304, UNS S32205 e UNS S32750) e AIA (UNS S31603 – 316 L e UNS S30403L -304L) no limite de escoamento (LE) e no limite de resistência à tração (LR), bem como no comportamento de corrosão (PREN - *Pitting Resistance Equivalent Number*). Verifica-se que as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AID's são superiores às do AIA.



Em relação aos teores de cromo, molibdênio ou nitrogênio, utilizados para o cálculo do valor do PREN os AID's, esses são classificados em cinco grupos principais: *Lean* Duplex, Duplex Padrão, Duplex 25 Cr, Super Duplex e Hiper Duplex (IMOA, 2014). A seguir, é realizada uma síntese das principais características das cinco categorias mencionadas, acompanhada de exemplos de ligas que se enquadram em cada uma delas.

a) Lean duplex: menor adição de Ni e Mo, liga S32304, PREN em torno de 25.

b) Standard duplex (duplex padrão): 22% Cr – 3% Mo – 5% Ni – 0,17% N, representado pelo UNS S32205 (SAF 2205), responsável por 80% das aplicações dos AID's. Destaca-se que este é o material de estudo do presente trabalho, PREN em torno de 34.

c) Duplex 25 Cr como a liga UNS S32550 e UNS S32520 com PREN inferior a 40, apresentandoteores em Cr entre 24-27%, Mo 4,5-6,5% e Ni 1,2-3,9%.

d) Super duplex: com aproximadamente 25% Cr e Mo >3%, e maiores teores de Ni (6,0-8,5%) quando comparados aos duplex da classe Standard, (PREN 40 a 45) como o UNS 32750 e S32520.

e) Hyper duplex: chamado alta liga, com maiores teores de Cr e Mo do que os super duplex, e PREN acima de 45, como o UNS S32707 e UNS S33207.

No que concerne ao aço duplex padrão SAF 2205, no Sistema Unificado de Codificação Numérica (UNS) são estabelecidas duas subdivisões, as quais são UNS S31803 e

o UNS S32205. A diferença está relacionada aos critérios mais rigorosos estipulados para a composição química no caso do UNS S32205. Por exemplo, a porcentagem de cromo (% Cr) para o UNS S31803 situa-se na faixa de 21-23%, enquanto que para o UNS S32205, é ligeiramente mais restrita, variando de 22% a 23% (IMOA, 2014).

3.1.2 Aspectos metalúrgicos

Os AID's são baseados nos diagramas de fases ternário Fe-Cr-Ni, como apresentado na Figura 3 (HOFFMEISTER; MUNDT, 1981; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Nestes materiais, o cromo (Cr) é adicionado, como nos inoxidáveis ferríticos e austeníticos, para aumentar a resistência à corrosão, a partir da formação de um filme passivo rico em cromo (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). O Cr também é um elemento alfagênico, cujo alto teor favorece na formação de fases intermetálicas (ricas em Cr e Mo) (BIEZMA et al., 2021; GUUN, 2003; IMOA, 2014). Nos AID's são adicionados valores de Cr superiores a 19,5% Cr p. (GUUN, 2003; IMOA, 2014). Enquanto o níquel, tem a função principal de estabilizar a austenita (elemento gamagênico), e usualmente apresenta teores entre 1,0 e 9,0%Ni p. (IMOA, 2014). O aumento da relação Cr:Ni em solução sólida, produz aumento na proporção das fases α: y devido ao efeito alfagênico do Cr. Em contrapartida, maiores quantidades de Ni em solução sólida ampliam a área da fase austenítica (BRUNATTO, 2000; CHARLES, 2008). A quantidade de elementos alfagênicos e gamagênicos, assim como o efeito dos tratamentos térmicos na solubilidade desses elementos, são fundamentais na engenharia de materiais, permitindo ajustes precisos das propriedades das ligas metálicas para aplicações específicas.



Fonte: Pohl, Storz e Glogoski (2007).

Ainda no sistema Fe-Cr-Ni, comumente são adicionados uma série de outros elementos como Molibdênio (Mo), Titânio (Ti), Nitrogênio (N), Nióbio (Nb), Alumínio (Al) e Cobre (Cu), a fim de alcançar determinadas propriedades, como a resistência à corrosão (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; LO, K. H.; SHEK; LAI, 2009). Como exemplo, o Molibdênio em quantidades moderadas na presença de cromo estabiliza o filme passivo em meios com cloreto, e consequentemente, aumenta os potenciais de pite e fresta dos materiais metálicos (PANOSSIAN, 1993; ROBERGE, 1999).

Com base na análise do diagrama apresentado na Figura 4, conforme investigado por Gauss (2015), é possível observar que ligas com uma composição aproximada de 22,5% de cromo e 5,5% de níquel, representadas pelo UNS S32205, se solidificam principalmente como ferríticas, e à medida que são resfriadas, passam por uma transformação parcial para austenita. A nucleação da γ tem seu início nos contornos de grão da fase α , em temperatura próxima a 1300°C, e posteriormente, se expande para o interior dos grãos de ferrita. Ao passo que o processo de solidificação no equilíbrio evolui, observa-se a formação da fase sigma em uma faixa de temperatura entre 950 e 980 °C. Continuando o processo de resfriamento, torna-se evidente também a formação de outras fases, como nitretos e carbonetos de cromo (temperaturas inferiores a 900 °C).



Figura 4 – Corte vertical do diagrama. A linha em vermelho representa a composição química do AID UNS S32205.

Fonte: Gauss (2015) (Adaptado).

Em geral, o termo ferrita " δ " é comumente empregado para designar qualquer sólido formado a partir do líquido com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), quando se trata de ligas ferrosas (NILSSON, 1992). Contudo, em diversos estudos é utilizada a designação fase " α " a qualquer ferrita originada por meio de reações difusionais. Tal convenção objetiva mitigar potenciais ambiguidades decorrentes de terminologias distintas, conforme elucidado por Magnabosco (2001). Nesse sentido, no presente trabalho, a fase ferrita será descrita como ferrita- α , como descrito em grande parte dos trabalhos que discorrem sobre tratamentos de envelhecimento e solubilização nos AID's (DOS SANTOS, 2013; DOS SANTOS; MAGNABOSCO; DE MOURA-NETO, 2013; MAGNABOSCO, 2009; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007; ZHANG, J. et al., 2019).

Por meio de pesquisas tem-se demonstrado que todos os AID's têm uma alta tendência para formar fases secundárias intermetálicas de Fe–Cr–Mo, tais como a fase σ , fase chi (χ), nitretos de cromo (ou seja, CrN e Cr₂N), carbonetos e fases menos comuns como a fase π , fase deLaves, fase R, em particular na faixa de temperatura entre 650 e 950 °C. Estas fases usualmente são relacionadas a deterioração nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (BIEZMA et al., 2021). Dos Santos e Magnabosco (2013) estudaram a formação das fases deletérias a partir de TT em chapas do UNS S31803 com espessura de 3 mm, com dimensões aproximadas de 300 mm de comprimento e 600 mm de largura. Os tratamentos de envelhecimento foram conduzidos a 850 °C por períodos que variaram entre 10 min à 360 h, seguido de resfriamento em água, para produzir microestruturas com diferentes frações de fase sigma. Os autores dividiram em seis intervalos de tempo ((1) a (6)) para exemplificar os mecanismos de formação da fase sigma em função do tempo de tratamento (Figura 5). As faixas destacadas em cinza compreendem as porcentagens de α (57.3±2.3%) e γ (43,7±2.3%) do material base solubilizado.





Entre 1 e 5 min, intervalo (1), não é observada a formação da fase σ , ocorrendo somente alterações nas proporções entre ferrita e austenita. No intervalo 2, associadas às amostras envelhecidas entre 5 min e 1 h, foi observada uma diminuição na fração de volume de ferrita de 40,6±2,2% para 17,5±2,9%, e o aumento significativo no teor de fase sigma, de até 22,1±4,02%. Portanto, considerando que a fração de austenita permanece quase constante (de 59±2,2% para 60,4±4,95%), a formação da fase sigma ocorre por nucleação e crescimento a

partir da ferrita, uma vez que não há um aumento no teor de austenita resultante da formação de austenita secundária.

No terceiro intervalo da Figura 5, relacionada ao envelhecimento entre 1 e 2 h, ocorre um aumento na fração de volume de sigma de $22,1\pm4,0\%$ para $35,2\pm2,9$, simultaneamente a uma diminuição na fração de ferrita de $17,5\pm2,9\%$ para $13,1\pm2,8\%$, e na fração de austenita, de $60,4\pm5,0\%$ para $51,68\pm3,3\%$. Portanto, nesta seção, a formação da fase sigma não está apenas relacionada à ferrita, mas também ao consumo de austenita. Nesse sentido, a formação da fase sigma pode estar relacionada tanto à nucleação e crescimento a partir da ferrita quanto ao crescimento a partir da austenita, promovendo a formação de austenita secundária.

No intervalo (4) de envelhecimento (Figura 5), correspondente às amostras envelhecidas entre 2 e 72 h, observa-se o consumo total de ferrita após 36 h, acompanhadas do crescimento das partículas de sigma. Por fim, no último intervalo de envelhecimento compreendido entre 144 e 360 h, observou-se que as frações de volume de sigma e austenita foram aproximadamente constantes, indicando que as frações de volume dessas fases se tornaram estáveis.

Neste contexto, a fim de impedir a formação de fases deletérias e alterar as proporções entre as fases $\alpha \in \gamma$, é possível realizar tratamentos de solubilização, ajustando a temperatura de tratamento em temperaturas iguais ou superiores à 1000 °C, seguidas de resfriamento rápido, obtendo frações volumétricas desejáveis de austenita variando entre 50% e 60% (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Diversos trabalhos que utilizaram a simulação termodinâmica ou resultados experimentais observaram que em temperaturas em torno de 1000 e 1080°C tem maior predominância da γ , enquanto em temperaturas superiores a fase α se torna majoritária (FEDOROV et al., 2021; HA et al., 2014; MAGNABOSCO, 2001; NILSSON, 1992). Ha *et al.* (2014) no aço comercial UNS S32205, por meio de distintas temperaturas de tratamento obteve-se porcentagens de α entre 44 a 63% em tratamentos realizados entre as temperaturas de 1050–1195 °C por 40 minutos (Figura 6).

Figura 6-Variação na fração volumétrica da fase α em função da temperatura de recozimento. Tempo de patamar isotérmico de 40 minutos. A fração das fases foi quantificada por estereologia quantitativa.



Fonte: Ha et al. (2014).

Em outro estudo, Zhang *et al.* (2018) realizou tratamentos de solubilização no aço duplex UNS S32205 na faixa de temperaturas entre 975 a 1125 °C, com um intervalo de 25 °C, por 2 h de patamar isotérmico e resfriamento em água. Os autores notaram que o aumento da temperatura de solubilização influenciou significativamente na porcentagem da fase ferrítica de 40% para 63% (Figura 7). Observou-se também, que a proporção 50/50% ocorre para temperatura de aproximadamente 1075 °C.

Figura 7 - Estudos das frações volumétricas de ferrita e austenita em distintas temperaturas de tratamento térmico de solubilização.



3.1.2.1 Precipitação de fases deletérias nos aços duplex

Quando expostos a temperaturas inferiores a 1000 °C, os AID's estão sujeitos a várias transformações de fase. Na Figura 8 é possível identificar a estabilidade das fases para a liga UNS S32205 a partir do diagrama TTT. Na faixa de temperatura de 1000 a 650 °C, dependendo da taxa de resfriamento, pode ocorrer a precipitação de fases intermetálicas, principalmente as fases sigma (σ) e chi (χ), além de carbonetos e nitretos (PADILHA; AGUIAR; PLAUT, 2012; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Verifica-se, ainda, que tratamentos na faixa de 475 °C levam a fragilização da ferrita causada pela precipitação da fase α ' (PADILHA; AGUIAR; PLAUT, 2012; PLAUT, 2012; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).



Fonte: Adaptado de Reick, Pohl e Padilha (1990).

Particularmente, nitretos e carbonetos de cromo, assim como as fases $\sigma e \chi$, apresentam elevados teores de cromo e cromo-molibdênio, respectivamente, o que favorece o fenômeno de sensitização no material. Esse processo ocorre devido ao empobrecimento desses elementos de liga nos contornos de grãos associado à precipitação dessas fases deletérias (DOS SANTOS; MAGNABOSCO; DE MOURA-NETO, 2013; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). A seguir serão discutidas as características das fases precipitadas σ , $\chi e \gamma_2$ no campo de temperaturas entre 650 a 1000 °C que são fases críticas em relação à mudança de propriedades mecânicas e de corrosão dos AID's (CHAIL; KANGAS, 2016; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

• Fase sigma (σ)

A fase sigma é uma fase intermetálica dura e paramagnética, enriquecida em cromo e molibdênio, caracterizada por uma estrutura tetragonal complexa, que possui 30 átomos em cada célula unitária (DEGTYAREVA; DUBROVINSKY; KURNOSOV, 2009; NILSSON et al., 2000). Esta fase apresenta teores aproximados de 30% Cr e 7% Mo e possui nucleação rápida quando a liga é aquecida aproximadamente na faixa de temperatura de 600 a 1000 °C, promovendo a redução da tenacidade e resistência à corrosão do material (CHEN; YANG, 2001; CHEN; WENG; YANG, 2002; NILSSON et al., 2000; SIEURIN; SANDSTRÖM, 2007). A Figura 9 apresenta a microestrutura característica do aço duplex UNS S31803 após envelhecimento em 850 °C, por 2 h (DOS SANTOS; MAGNABOSCO; DE MOURA-NETO, 2013). Ressalta-se a presença de quatro fases: ferrita, austenita, sigma e chi. A sigma consiste na fase deletéria em maior proporção, sendo formada predominantemente em torno dos grãos da α. Enquanto a fase em baixa fração de volume (indicada com seta preta), corresponde a fase χ.

Figura 9 - Microestrutura do aço duplex UNS S31803 submetido a tratamento de envelhecimento na temperatura de 850°C.



Fonte: Dos Santos e Magnabosco (2013).

A precipitação da fase σ em aços inoxidáveis pode ocorrer nas classes dos austeníticos, ferríticos e duplex, no entanto ocorre com maior velocidade na microestrutura duplex (VILLANUEVA et al., 2006). A formação da fase σ durante a solidificação de aços inoxidáveis duplex, bem como a fração em volume da fase irá depender da composição química e do ciclo térmico (de aquecimento e de resfriamento) realizadas durante a sua produção e aplicação na indústria (BIEZMA et al., 2021; NILSSON et al., 2000).

Nesse contexto, a velocidade máxima de precipitação de σ ocorre entre 850 e 900 °C (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; MAGNABOSCO, 2009; VILLANUEVA et al., 2006). A exposição do aço por algumas horas a 850 °C consome praticamente toda a ferrita (DOS SANTOS; MAGNABOSCO; DE MOURA-NETO, 2013; VILLANUEVA et al., 2006). Regiões empobrecidas em cromo são formadas nos contornos entre as fases α - σ devido à difusão de cromo da ferrita para a fase σ , aumentando a suscetibilidade à corrosão da interface, bem como da fase ferrítica devido ao empobrecimento em Cr.

Pohl, Storz e Glogowski (2007) observaram que em temperaturas mais baixas de precipitação, como 750 °C, a fase σ apresenta uma estrutura semelhante a "corais" (Figura 10c). Nessa condição, a quantidade de núcleos únicos de sigma no início da precipitação é relativamente alta (super-resfriamento é maior e a nucleação ocorre com um raio crítico menor). Assim, uma menor velocidade de difusão resulta em uma supersaturação local mais elevada e leva a uma maior densidade de precipitações. Enquanto em temperaturas mais elevadas (Figura 10-a), como 950 °C, a fase σ é maior e mais compacta, devido à alta taxa de difusão em temperaturas elevadas (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

Figura 10- Morfologia da fase sigma (indicadas pela seta preta) em relação à temperatura isotérmica de envelhecimento; (a) 950 °C, (b) 850 °C, (c) 750 °C.



Fonte: Adaptado de Pohl, Storz e Glogowski (2007).
Dentro desse cenário, alguns estudos (DOS SANTOS; MAGNABOSCO; DE MOURA-NETO, 2013; LO, K. H.; SHEK; LAI, 2009; MAGNABOSCO, 2009; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007) elencam os principais mecanismos de formação da fase σ nos AID's, sendo as seguintes:

- a) Precipitação Contínua ou Descontínua a partir da Ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$):
- b) Decomposição eutetóide da α (formando também γ_2 empobrecida em Cr
- e Mo) ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$)
- c) Precipitação de de Sigma a partir da Austenita ($\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$).

Contudo, apesar da existência de três mecanismos na literatura, conforme apontado por pesquisadores, o mecanismo mais utilizado para explicar a precipitação da fase sigma nos AID's consiste na decomposição eutetóide da ferrita (b), a partir da reação $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$, com a formação de austenita secundária γ_2 empobrecida em cromo (MAGNABOSCO, 2009; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007; VILLANUEVA et al., 2006). Este fenômeno é observado pelo aumento da porcentagem da fase sigma à medida que o tempo de envelhecimento aumenta, indicando o consumo gradual da ferrita. Villanueva *et al.* (2006) evidenciaram que a nucleação de σ ocorre preferencialmente nos contornos (regiões de alta energia interfacial) entre as fases α/γ , podendo nuclear-se também nos contornos de grão α/α por meio da decomposição eutetoíde da ferrita. A austenita secundária formada na reação eutetoíde é mais pobre em Cr, Mo e N do que a austenita original, o que causa uma queda considerável na resistência à corrosão do aço.

Na Figura 11, é apresentada de forma esquemática a reação $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (BIEZMA et al., 2021). Neste processo, ocorre a difusão de Cromo (Cr) e Molibdênio (Mo) da austenita para a fase σ ao longo do tempo. Os mecanismos podem ser descritos da seguinte maneira: (a) Em t₀ (tempo zero), não ocorre nucleação da fase σ ; (b) Em t₁ (tempo 1), observa-se a nucleação da fase σ na interface entre a fase γ e a fase α , com a migração de Mo e Cr da fase α para a fase σ ; (c) No estágio t₂ (tempo 2), ocorre o crescimento da fase σ ; e (d) Em t₃ (tempo 3), a fase σ continua a se expandir, unindo múltiplas fases σ e promovendo a formação da fase γ_2 entre as fases σ , resultando em uma região empobrecida em cromo próxima à fase sigma.



Figura 11 - Mecanismo de precipitação da fase sigma.

Fonte: Adaptado de Biezma et al. (2021).

Nesse contexto, Dos Santos (2013) enfatiza que condição inicial (material base), prévia ao tratamento de envelhecimento, pode exercer influência na porcentagem volumétrica da fase sigma. Por exemplo, o aumento da temperatura de solubilização, proporciona o aumento no tamanho de grão e na fração de ferrita, podendo ocorrer uma diminuição da quantidade de contornos (α/γ), podendo assim, retardar a formação de sigma, pois a formação inicia preferencialmente nos contornos de grão. Por esse motivo, distintas frações volumétricas das fases deléterias em condições experimentais semelhantes de tempo, temperatura e resfriamento são encontradas na literatura (DOS SANTOS, 2013; DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; MAGNABOSCO, 2001).

• Fase chi (χ)

A fase intermetálica χ é uma fase comumente encontrada nos AID's no campo de temperaturas entre 700-900 °C, em porcentagens muito menores que a fase σ (ESCRIBA et al., 2009; NILSSON, 1992). Em contraste com a fase sigma (σ), a precipitação da fase chi (χ) em aços inoxidáveis duplex não é termodinamicamente estável (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Essa fase também promove efeitos adversos em relação as propriedades de tenacidade e corrosão, porém o seu efeito é difícil de ser distinguido da fase σ , pois ambas coexistem (ESCRIBA et al., 2009; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Na Figura 12 é mostrada a morfologia típica da fase σ (placas ou precipitados alongados e lamelares) e χ (aglomerados de precipitados) precipitada em um AID aquecido na temperatura de 750 °C por 1h.

Figura 12-Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex em condição envelhecida: 750 °C por 1 hora seguido de resfriamento em água.



Fonte: Escribas et al. (2009).

Escriba *et al.* (2009) identificaram que a precipitação da fase χ em 700 e 750 °C ocorreu antes da precipitação da fase σ , sendo que a nucleação ocorreu na interface de α/α ($t_1>t_0$), e em seguida ($t_2>t_1$), ambas fases coexistem na microestrutura (Figura 13). Posteriormente em $t_3>t_2$, a fase χ é consumida pela precipitação da fase σ . Os autores avaliaram, ainda, que a formação da fase σ começou preferencialmente nas interfaces α/γ , mas também ocorreu nos contornos de α/α . A fase χ é metaestável neste aço e é consumida pela precipitação da fase σ (ESCRIBA et al., 2009). As partículas de chi começam a desaparecer quando são completamente cercadas por sigma e pelas fases α recém-formadas.



Figura 13-Representação esquemática da precipitação da fase χ em aço inoxidável duplex.

Fonte: Adaptado de Escriba et al. (2009).

Dos Santos e Magnabosco (2016), investigando o UNS S31803 após envelhecimento em temperaturas entre 850 e 950°C, observaram a presença da fase sigma, mas não obtiveram indícios da fase chi. Diversos trabalhos nos AID's evidenciam que essa fase é rica Mo (em torno de 10%) (CALLIARI; ZANESCO; RAMOUS, 2006; ESCRIBA et al., 2009). A diferença nos teores dos elementos Cr, Mo e Ni nas fases chi e sigma são ilustradas na Figura 14. A alta suscetibilidade dos aços inoxidáveis duplex à formação de fases intermetálicas frequentemente é atribuída à composição química da α , que é mais rica em elementos alfagênicos (Cr, Mo e Si) e mais pobre em elementos estabilizadores de γ (C, N e Ni) (ESCRIBA et al., 2009).



Figura 14 - Composição química da fase σ e fase χ, com seus desvios-padrão (em % em peso, MEV-EDS).

Fonte: Adaptado de Escriba et al. (2009).

• Austenita secundária (γ₂)

A transformação da ferrita para a austenita secundária pode manifestar-se em uma ampla faixa de temperaturas. Essencialmente, três mecanismos são discutidos na literatura em que a austenita se precipita na matriz da ferrita (GUNN, 1997; NILSSON, 1992).

- i) Decomposição eutetóide da α (formando também γ_2 empobrecida em Cr e Mo) ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$)
- ii) Como precipitados de Widmannstätten
- iii) Transformação adifusional.

No primeiro mecanismo, relacionado a reação $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$, ocorre a difusão facilitada ao longo dos contornos entre α/γ e frequentemente resulta em uma estrutura eutetoide típica de fase sigma e austenita nos grãos de ferrita. Essa reação tem ocorrência na faixa de temperatura de 700-900 °C, na qual a ferrita é desestabilizada pela precipitação da fase sigma, reduzindo o teor de Cr e Mo na ferrita (NILSSON, 1992). A austenita secundária possui baixo teor de cromo, especialmente quando ocorrem co-precipitação com nitretos de cromo Cr₂N (GUNN, 1997).

No segundo mecanismo, com ocorrência em temperaturas entre 650 e 850 °C, γ_2 precipita com a morfologia da γ Widmannstätten, enriquecida com Ni quando comparada a α , enquanto os teores de Cr e N são significativamente inferiores da austenita primária. Por fim,

no terceiro mecanismo em temperaturas inferiores a 650 °C, a γ_2 possui composição similar à da α , sugerindo uma transformação adifusional com características semelhantes a transformação martensítica (NILSSON, 1992). No estudo de Gao *et al.* (2018), os autores observaram no tratamento à 850 °C por 4 h que a ferrita foi totalmente consumida por σ e γ_2 . A γ_2 frequentemente possui teor de Cr relativamente mais baixo em comparação com as fases σ ou γ . No estudo os autores obtiveram porcentagens em cromo de γ - 21,81%, γ_2 -20,89% e α -24,74%. A maior %Mo da χ em relação à fase sigma (%p.), foi observada no perfil de varredura linear obtido por EDS das amostras com 4 h de envelhecimento (Figura 15).



Fonte: Gao et al. (2018).

Sun *et al.* (2016) identificaram a fase χ de coloração mais clara na microestrutura do UNS S32205 (Figura 16), contendo aproximadamente 26% de Cr e 12% de Mo, indicando que a fase χ é rica em Cr e Mo. A fase γ_2 de coloração cinza foi detectada ao lado da fase χ , contendo quantidades menores de Cr e Ni em comparação com a fase γ original. Enquanto a fase σ em cinza claro continha cerca de 30% de Cr e 8% de Mo.

Figura 16-Microestruturas do aço inoxidável duplex UNS S32205 após diferentes tratamentos térmicos: a 850°C por 15 min (a) e 4h (b).



Fonte: Adaptado de Sun et al (2016).

3.1.3 Corrosão nos AID's

A corrosão corresponde aos processos de perda de massa dos materiais devido a interação química ou eletroquímica com o meio ambiente. Nos materiais metálicos, tem-se a tendência em retornar ao estado termodinamicamente mais estável, resultando geralmente, na transformação por oxidação em seus minerais básicos (ROBERGE, 1999; SCHWEITZER, 2007). Os danos produzidos pelos processos associados a corrosão demandam custos estimados de aproximadamente 3 a 5% do Produto Interno Bruto (PIB) dos países, enquanto as responsabilidades associadas a esses prejuízos geralmente são difusas (ROBERGE, 1999).

Diante da relevância do tema, em relação a avaliação da corrosão nos AID's com distintas proporções de α : γ , Ha *et al.* (2014) avaliaram as temperaturas de solubilização de 1050, 1090, 1130, 1165 e 1195 °C por 1 h com resfriamento rápido em água no UNS S32205. Os autores conduziram ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de 4 M NaCl e observaram o efeito da porcentagem de α nos potenciais de pite (E_{pite}) das amostras. Conforme a porcentagem de α aumentou de 44 para 57% em volume, o potencial E_{pit} aumentou gradualmente de 0,259 para 0,433 V_{SCE}. Por outro lado, o aumento da porcentagem de 57% para 63% reduziu o potencial de pite de 0,4333 V_{SCE}. para 0,309 V_{SCE} (Figura 17).



Figura 17 - Variação do potencial de pite em relação a fração de ferrita.

Fonte: Ha et al. (2014).

Além disso, os autores avaliaram a corrosão galvânica durante o teste de imersão em solução de NaCl 4 M + HCl 0,01 M a 60 °C por 7 h. Por meio da Figura 18, observa-se que a fase seletivamente dissolvida foi a α para todas as condições. À medida que a porcentagem de α aumentou de 44 para 57% em volume, a profundidade média de corrosão diminuiu de 2,006

para 0,897 μ m. No entanto, a profundidade média de corrosão aumentou para 1,362 μ m na amostra composta por 63% (Figura 18-f). O menor E_{pite} observado nos ensaios de polarização potenciodinâmica foram correlacionados com os resultados obtidos a partir dos testes de corrosão galvânica. Foram calculados os valores de PREN das fases individualmente, contudo os autores não observaram correlação com os valores obtidos de E_{pite}.

Figura 18- Superfícies 3D das superfícies corroídas galvanicamente das amostras do UNS S32205 com as proporções de α de (a) 44% (b) 48% (c) 50% (d) 57% e (e) 63%. Profundidade média de corrosão (f).



Fonte: Ha et al. (2014).

Em relação ao comportamento de corrosão localizada do UNS S32205 na presença de fases deletérias, Del Abra-Arzola *et al.* (2018) observou redução na resistência à corrosão da fase α (δ). Essa piora foi atribuída ao aumento na depleção de cromo e molibdênio na fase, à medida que ocorre aumento da quantidade da fase σ , a partir da difusão desses elementos. No estudo, os autores avaliaram a precipitação de fases deletérias em tratamentos de envelhecimento de 5,15, 30 e 60 min na temperatura de 850 °C. Os resultados de DL-EPR mostram que a fase γ apresenta corrosão intergranular após 15 min, e a dissolução da fase α é observada após 30 min de exposição a 850 °C. No entanto, as amostras tratadas termicamente por 60 min apresentam uma dissolução seletiva mais pronunciada na fase α adjacente aos precipitados da fase σ (Figura 19). Esse comportamento pode ser explicado pelas observações da evolução dos precipitados da fase σ na fase α (δ) e nas fronteiras α - γ e α - α , onde a depleção de cromo e molibdênio é uma consequência do processo de crescimento controlado por difusão da fase σ , promovendo a dissolução ativa da fase α .



Fonte: Del Abra-Arzola et al. (2018).

Magnabosco (2001) avaliou o desempenho em corrosão do UNS S31803 submetido a tratamentos de envelhecimento na temperatura de 850 °C em distintos tempos por meio de ensaios de polarização cíclica em solução 0,5 M H₂SO₄ e 3,5% NaCl. Na condição de 30 min de tratamento, com conteúdo de 35,7% σ na microestrutura, ensaios conduzidos em 3,5% NaCl demonstraram a redução significativa do potencial de pite (243 ± 133 mV_{SCE}) em relação a condição solubilizada (1050 ± 15 mV_{SCE}). O autor observou, ainda, que quanto maior a fração de sigma, maior a tendência na redução do potencial de pite. Além disso, a morfologia da corrosão ocorreu como corrosão seletiva de fases ou nas regiões empobrecidas em cromo e molibdênio (Figura 20).

Figura 20-Superfície da amostra envelhecida a 850°C por 30 minutos após polarização cíclica em 3,5% NaCl.



Fonte: Magnabosco (2001).

Gao *et al.* (2018) investigaram a microestrutura e a resistência à corrosão do aço UNS S32205 laminado a quente e a frio e posteriormente envelhecidos por diferentes tempos de tratamento na temperatura de 850 °C. Em relação a resistência à corrosão, os autores não observaram diferenças significativas entre as amostras laminadas a quente e à frio. Contudo, nas condições envelhecidas com fases deletérias notou-se desempenho inferior para a condição laminada a frio devido as maiores porcentagens de σ (% σ). Isso se refletiu em valores menores de potencial de quebra da camada de passivação E_{bd} (ou potencial de pite – E_{pite}) (Figura 21). Além disso, observou-se que maiores tempos de envelhecimento (resultou em maior fração volumétricas de σ) e mais severo foi o ataque por corrosão. Importante destacar que as curvas de polarização, na região de Tafel não mostraram diferenças significativas, indicando que o aumento da fração de σ , não influenciou de maneira visível na corrosão generalizada.



Figura 21-Curvas potenciodinâmicas do UNS S32205 laminado a quente (a) e a frio (b) e envelhecidos por diferentes tempos de tratamento na temperatura de 850 °C.

Fonte: Gao *et al.* (2018).

Como resultado das fases formadas em função das diferentes condições de tratamento térmico, observa-se que os AID's apresentam uma redução significativa da resistência a corrosão localizada, a partir dos mecanismos de corrosão por pites e/ou corrosão intergranular. Essa redução está relacionada ao empobrecimento em cromo nos contornos de grão com precipitações de fases deletérias. A seguir, serão apresentados trabalhos específicos relacionados aos AID's, centralizados nos estudos de fenômenos de desgaste e atrito, que são foco dos estudos em tribologia.

3.1.4 Tribologia nos AID's

Nos estudos em tribologia é essencial definir o sistema tribológico ou tribossistema em estudo. Czichos (1974) conceitua o tribossistema como uma série de elementos que, por meio de suas relações e propriedades, são capazes de produzir parâmetros tribológicos associados a perda de energia e desgaste. A intensidade da deterioração do material dependerá dos parâmetros operacionais, propriedades e características superficiais dos elementos envolvidos (ANDERSON, 1992; CZICHOS, 1974; ZUM GAHR, 1987). O tribossistema é composto pelos seguintes elementos: corpo¹, contra-corpo², elemento interfacial³ e meio ambiente (ANDERSON, 1992; ZUM GAHR, 1987) (Figura 22).



Fonte: Adaptado de Zum Gahr (1987) (ZUM GAHR, 1987).

Nesse contexto, Archard e Hirst (1956) estabelecem em sistemas em deslizamento o coeficiente de desgaste (K) como a probabilidade de remover material durante o encontro entre duas asperezas. Os mesmos autores admitiram que, se as asperezas deformam plasticamente com a aplicação de cargas, assume-se que para cada evento exista uma probabilidade definida para produzir uma partícula desgastada por meio da seguinte expressão (Equação 1):

$$W = \frac{KSP}{H} \tag{1}$$

¹ O metal de interesse - em estudo – submetido ao processo de desgaste.

² Que interage com o corpo – relacionado a geometria de contato.

³ Localizado entre o corpo e contra-corpo: abrasivo, lubrificante, filme de óxido, etc.

Na equação proposta, busca-se predizer o volume do material desgastado (W) em função do coeficiente de desgaste (K), distância de deslizamento (s), carga normal aplicada (P), e da pressão de escoamento (ou dureza) do material mais mole (H). O modelo proposto admite duas regras para o desgaste: (i) taxa de desgaste é independente da área aparente de contato e (ii) diretamente proporcional a carga aplicada. A taxa de desgaste seria, portanto, proporcional a área real de contato e inversamente proporcional a dureza do material mais mole (ARCHARD; HIRST, 1956).

Archard e Hirst (1956) visaram estender as regras para o desgaste a partir de ensaios de deslizamento com a configuração pino-contra-anel, avaliando diversos materiais, cargas e velocidades sob deslizamento à seco. Os autores identificaram duas formas de desgaste nos materiais: moderado (oxidativo) e severo (adesivo). A severidade do desgaste foi favorecida pelo uso de materiais similares e altas cargas. O regime moderado (oxidativo) consiste na formação de óxidos a partir dos contatos deslizantes em consequência da elevação das temperaturas nesses pontos por meio da dissipação de calor por atrito. No desgaste severo ocorre contato por toda área real, enquanto para o moderado as superfícies em deslizamento são separadas por filmes de óxidos formados por reação triboquímica que podem ocasionalmente entrar em contato metálico direto.

Lancaster (1957) estudou as transições do regime de desgaste por meio da análise da influência da temperatura no deslizamento de um pino de latão contra o aço ferramenta. Foi observada que a transição dos regimes moderado e severo é acompanhada de um aumento na resistência ao contato com a formação de óxidos na superfície, que inibem o contato metalmetal, resultando na transição entre os regimes severo e moderado, a partir da competição existente entre as taxas de formação de óxido e do seu rompimento (Figura 23). É observada uma relação inversamente proporcional do COF em relação a taxa de desgaste (LANCASTER, 1957).



Figura 23 - Evolução da taxa de desgaste em função da temperatura.

Fonte: Adaptado de Lancaster (1957).

Nesse contexto, em relação aos eventos de tribologia nos AID's, Straffelini, Molinari e Trabucco (2002), utilizando os resultados experimentais, combinados com informações obtidas da literatura, descreveram a evolução do desgaste em três etapas (Figura 24). Na primeira etapa, Figura 24-a, ao inicializar o desgaste, as forças de atrito na superfície induzem uma deformação plástica superficial por cisalhamento, o que leva à formação de uma camada tribológica. À medida que o deslizamento continua, a uma instabilidade plástica do sistema favorece a formação de debris (Figura 24-b) que podem ser descolados por delaminação induzida por adesão. Eles podem sair da região de contato, produzindo desgaste por delaminação, ou permanecer aprisionados, ser fragmentados, oxidar e aglomerar-se para formar uma camada protetora rica em óxidos (Figura 24-c). Essa camada é protetora, mas também frágil, e pode eventualmente se romper para formar detritos contendo óxido e, assim, causar desgaste por reação triboquímica. Dessa forma, ocorre uma alteração do mecanismo de desgaste de delaminação para a tribo-oxidação, com uma redução na taxa de desgaste. Sendo que essa transição é controlada pela capacidade do sistema tribológico de formar, em sua parte externa, uma escala protetora rica em óxidos (STRAFFELINI; MOLINARI; TRABUCCO, 2002).



Figura 24 - Desenho esquemático mostrando a evolução do processo de desgaste.

Fonte: Straffelini, Molinari e Trabucco (2002).

Nos AID's, como enfatizado na seção 3.1.2.1, a formação de fases deletérias pode ocorrer, dependendo do ciclo térmico ao qual o material é submetido. A nucleação e crescimento dessas fases está associado a um aumento de dureza, conforme observado na precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis dúplex. Nestes casos, a fase sigma é responsável pela redução do coeficiente de atrito e do volume de desgaste durante ensaios tribológicos macroscópicos tipo pino sobre disco (*pin-on-disk*) (DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017), recíproco (*reciprocating*) (MAAMACHE et al., 2021) e *fretting* (WANG, M. et al., 2019).

Maamache *et al.* (2021), em ensaios tribológicos de deslizamento à seco utilizando esferas de Al₂O₃ e AISI 304L (diâmetro 6,35 mm) em carga de 10 N, observaram diferenças nos mecanismos de desgaste e na evolução do COF em relação a temperatura de tratamento do UNS S32750. As condições sem fases deletérias (1200 °C) apresentaram mecanismos de desgaste abrasivo com COF crescente sem estabilizar. Por outro lado, a condição com maior percentagem de fases deletérias (850 °C: 17% σ , 11% χ) desenvolveu mecanismos combinados

de desgaste tipo abrasivo, adesivo e oxidativo com tendência a estabilização do COF em menores valores (Figura 25 e Figura 26). Os autores, justificam esse resultado pela diminuição das áreas de contato deslizante e menor cisalhamento, devido à alta dureza oferecida pelas fases deletérias presentes no AID. Além disso, a partir da revisão da literatura, até o momento não foram observados trabalhos no UNS S32205 em que foi avaliada a influência de tratamentos de solubilização no comportamento em desgaste em condições com distintas frações volumétricas de α/γ .

Figura 25 - Imagens de MEV das trilhas de desgaste da amostra envelhecida a 850 °C em contato com esfera de Al₂O₃ (contra-corpo) (a) ampliação das ilhas de óxido (b) e detritos aglomerados na superfície desgastada (c).



Fonte: Maamache et al. (2021).





À respeito das propriedades da fase sigma nos aços duplex, salientam-se as pesquisas de Argandoña *et al.* (2017) no aço UNS S32760 e de Maamache *et al.* (2021) no UNS S32750. Em ambos trabalhos, o aumento das propriedades mecânicas macroscópicas foi atribuído ao endurecimento da microestrutura como resultado da precipitação das fases secundárias as quais apresentam superiores valores de nanodureza e módulo de elasticidade. A nanodureza da fase σ foi aproximadamente igual (7,13 ± 1,5 GPa) em todas condições de TT estudas por Argandoña *et al.* (2017), enquanto Maamache *et al.* (2021) obteve valores de 8,8 ± 0,7 GPa. Segundo Argandoña *et al.* (2017) as diferenças destes valores entre pesquisas, podem ser explicadas pela complexidade da estrutura sigma assim como pelas diferenças nas rugosidades de cada fase devido ao processo de ataque químico/eletroquímico. Além da influência dos grãos de $\alpha e \gamma$ próximas as regiões com a presença da σ . Especificamente para o UNS S32205 se destaca a pesquisa de Del Abra-Arzola *et al.* (2017) na qual encontraram que a resistência ao desgaste pode ser reduzida em altas taxas de deslizamento devido ao efeito abrasivo do desprendimento das partículas da fase σ (DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018).

Diante do exposto, nota-se que os estudos avaliando os parâmetros tribológicos em sua maioria evidenciam o que é previsto na equação de Archard (Equação 1), ou seja, o aumento da dureza das superfícies a partir da precipitação das fases deletérias induzem uma maior resistência ao desgaste a seco dos AID's. Mas cabe ressaltar que a análise do sistema tribológico é complexa. Dessa forma, faz-se necessária a avaliação de outros parâmetros e variáveis do tribossistema a fim de compreender os resultados e o desempenho das superfícies em desgaste e atrito.

3.1.5 Tribocorrosão nos AID's

A tribocorrosão é definida como o campo da ciência que estuda as transformações irreversíveis promovidas em um tribossistema, devido às interações concomitantes entre os processos físico-químicos e uma (ou combinação) solicitação mecânica (Figura 27) (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; MISCHLER et al., 1993; OBADELE et al., 2016; WOOD, 2007). A ação simultânea desses eventos ocorre comumente em diversas ligas de engenharia utilizadas nas indústrias química, petroquímica e celulose, como em componentes de válvulas, bombas e hélices de navios (BASUMATARY; NIE; WOOD, 2015; SELVAM et al., 2019).



Fonte: Adaptado de Wood (2007).

As interações entre os processos físico-químicos e mecânicos desempenham um importante papel tecnológico. A presença de uma camada de óxidos mecanicamente fraca acelera o desgaste mecânico e a corrosão ao expor o substrato sem proteção da película passiva (AMANN; WAIDELE; KAILER, 2018). Essa condição cria sítios reativos para os processos físico-químicos localizados ou pela inicialização da corrosão dinâmica com a remoção e crescimento do filme passivo (AMANN; WAIDELE; KAILER, 2018). Em outra situação, a criação de um filme protetivo na superfície do metal pode atuar como lubrificante sólido minimizando o desgaste (IWABUCHI; LEE; UCHIDATE, 2007).

A sinergia entre corrosão e desgaste é totalmente dependente da natureza e propriedades dos produtos de corrosão e tem sido objeto de estudo em diversos trabalhos (BASUMATARY; NIE; WOOD, 2015; CAO et al., 2020; DIOMIDIS et al., 2010; NEVILLE; HODGKIESS; DALLAS, 1995; NÚÑEZ et al., 2020). Nessas situações, geralmente, a perda de massa total do material não corresponde a soma das parcelas individuais das taxas de corrosão e de desgaste mecânico. Dessa forma, torna-se imprescindível a busca pela melhor compreensão das interações e mecanismos de desgaste.

Ademais, a fim de garantir uma maior compreensão da tribocorrosão, pode-se avaliar as possibilidades de alterações eletroquímicas produzidas na superfície do metal, com a solicitação mecânica, por meio do diagrama de Evans. Os processos em tribocorrosão podem ter a sua ocorrência com controle essencialmente anódico ou catódico, a depender das interações produzidas no tribossistema. Com a destruição do filme passivo tem-se uma queda no potencial de corrosão (condição mais ativa), enquanto o aumento do transporte de massa proporciona um deslocamento dos potenciais para regiões mais nobres devido ao aumento do fornecimento de oxigênio.

Para ilustrar a situação com controle anódico, tem-se no diagrama de Evans (Figura 28) o comportamento da curva de polarização para uma célula de corrosão em condições de deslizamento. Nesse caso, a corrosão é controlada pelo crescimento e dissolução/remoção da película passiva. A curva anódica torna-se menos polarizada (menos inclinada) quando se inicia o desgaste, o que resulta no deslocamento da curva anódica (A₁ para A₂), alterando o estado eletroquímico do tribossistema, consequentemente o potencial de corrosão (E_{corr}) reduz de B₁ para B₂ e a corrente aumenta de I_{corr1} para I_{corr2}. Esse comportamento é característico de materiais passiváveis, como aços inoxidáveis, e é explicado pela remoção parcial ou total da camada passiva bem como pela redução da sua espessura.



Figura 28-Diagrama de Evans para uma célula em tribocorrosão com controle anódico.

Essa redução do potencial de corrosão com o controle anódico pode ser observada a partir do monitoramento do potencial ao longo do tempo de ensaio em materiais passiváveis. Gao *et al.* (2019) avaliou o comportamento em tribocorrosão do UNS S32205 submetidos a cargas de 100 N, 300 N e 500 N com contra-corpo de Al₂O₃ em água do mar sintética (Figura 29). Durante o deslizamento, o OCP desloca-se rapidamente na direção negativa. No fim do desgaste é evidenciado o aumento do potencial, que está associado ao crescimento de uma película passiva na superfície da pista de deslizamento, porém não ocorre a estabilização no valor do potencial antes da inicialização do desgaste mecânico. O deslocamento para potenciais mais catódicos ocorre com o aumento das cargas, podendo ser associado ao maior volume perdido do material, ou seja, aumento da área ativa (GAO, R. et al., 2019). Essas mudanças normalmente são atribuídas à destruição do filme passivo, seguida pelo estabelecimento do acoplamento galvânico entre as áreas mecanicamente despassivadas (ânodo) e as áreas passivadas circundantes (cátodo) (PAPAGEORGIOU; MISCHLER, 2012).



Para uma outra situação, com controle catódico, na curva A é representada a curva anódica para um metal hipotético, enquanto C1 e C2 são as catódicas em duas condições distintas (Figura 30). Na primeira (C_1) corresponde a condições estáticas (em equilíbrio), que apresenta o coeficiente de difusão baixo, baixa concentração de O2 e uma corrente limite IL1 com potencial E_{corr1}. Na segunda situação reflete a curva em condições dinâmicas (com deslizamento) que promove agitação e o aumento do fornecimento de oxigênio, com consequente aumento da corrente limite da reação catódica, o que altera o estado eletroquímico do sistema de D1 para D₂. Observa-se o aumento da corrente limite (I_{L1} para I_{L2}) e do potencial de corrosão na direção ativa durante o deslizamento (Ecorr1 para Ecorr2). Nessa condição a alteração do estado eletroquímico se dá essencialmente devido ao transporte de massa e o aumento do corrente limite, ou seja, o aumento da densidade de corrente limite catódica desloca o potencial de corrosão para potenciais mais nobres, porém, com o aumento da corrente de corrosão.

Figura 29 - Avaliação do Potencial de circuito aberto com o desgaste.

Figura 30-Diagrama de Evans exemplificando um processo essencialmente desenvolvido por controle catódico em que a curva de polarização catódica C₁ encontra-se sem deslizamento e na C₂ a indução de desgaste mecânico.



Sabe-se que em condições sem ação mecânica, os aços inoxidáveis duplex como UNS S32205 são resistentes à corrosão localizada devido a um filme de óxido protetor rico em Cr (DONIK et al., 2011). Contudo, em condição de tribocorrosão, a aplicação de potenciais anódicos e catódicos pode interferir na formação e estabilidade do filme passivo, assim como em sua capacidade de repassivação, como demonstrado em vários trabalhos na literatura (AKONKO; LI; ZIOMEK-MOROZ, 2005; ALKAN; GÖK, 2021; LI, J. et al., 2017; POLICASTRO et al., 2022).

Em especial, para as superfícies que apresentem regiões com a precipitação de fases deletérias, a indução de polarizações anódicas em condição de tribocorrosão pode acentuar a severidade do desgaste devido as regiões de depleção de cromo na matriz. A influência do efeito de polarizações anódicas no aço super duplex UNS S32750 com fases deletérias foi avaliado no estudo de Shockley *et al.* (2017) em solução de 0,6 M de NaCl em potencias de 100 e 600 mV_{SCE} e água deionizada. Os tratamentos de envelhecimento foram conduzidos em 800°C por 10, 30 e 60 min. Nas condições de 30 e 60 min ocorre a precipitação da fase σ e χ , sendo que em 60 min a quantidade de fases deletérias é superior, porém não houve quantificação.

Em condição de polarização de 100 mV durante o ensaio de tribocorrosão, observa-se que a corrente de corrosão foi estável (entre 2 e 3,5 mA) durante todo o deslizamento (Figura

31-a). Quando é finalizado o deslizamento, as amostras rapidamente repassivam para correntes de corrosão próximas as do início do ensaio. Contudo, com o fim do desgaste, para a condição 800 °C por 1 h, ocorre o aumento da corrente após o fim do desgaste para a condição de 800 °C por 1 h, indicando uma menor capacidade de repassivação do filme formado nessa condição devido a presença das fases deletérias.

Figura 31 – Densidades de corrente de corrosão de amostras envelhecidas a 800 °C por 10 min, 30 min e 1 h em testes de tribocorrosão realizados em condições potenciostáticas de (a) 100 mV_{SCE} e (b, c) 600 mV_{SCE}.



Fonte: Shockley et al. (2017).

Para a condição de 10 min a 800 °C (ausência de fases deletérias), os autores observaram comportamento similar em 100 mV_{SCE} e 600 mV_{SCE}, demostrando uma repassivação rápida (Figura 31-a-c). No entanto, para a amostra de 30 min, a corrente detém uma tendência de aumento, flutuando significativamente, e ao final do deslizamento apresenta aproximadamente valor três vezes superior ao da amostra de 10 min. Após o término do deslizamento, a corrente cai abruptamente, mas continua a subir (mesmo com o fim da solicitação mecânica). Para a amostra de 60 min, associado a maior presença de fases deletérias, a corrente aumenta

abruptamente com o início do desgaste e evolui a uma taxa constante no decorrer do ensaio (Figura 31-b). Comportamento associado a instabilidade da película passiva da superfície (SHOCKLEY; HORTON; WAHL, 2017).

Os valores de COF para $100V_{SCE}$ e 600 mV_{SCE}, possuem um pico inicial em torno de 0,5 e, em seguida, estabilizando entre 0,38 e 0,45 (Figura 32). Na água deionizada (DI), o COF foi consideravelmente mais alto e instável, permanecendo entre 0,5 e aproximadamente 0,6. No artigo não foi mencionado qual condição de tratamento térmico foi utilizada para exemplificar os resultados de COF.



Figura 32 - Evolução do COF em água deionizada (DI) e polarizações anódicas (100 e 600 mV).

Como observado no comportamento da corrente em condição de desgaste, a perda de capacidade de repassivação das superfícies com a presença de sigma induziram corrosão localizada nas pistas (Figura 33), bem como maiores volumes desgastados em condição de 100 e 600 mV_{SCE} (Figura 34). A maior dureza da superfície, induzida pela precipitação das fases deletérias, garantiu uma maior resistência ao desgaste para as condições em água deionizada (DI) e 100 mV_{SCE}. Enquanto para a condição de 600 mV_{SCE}, quanto maior o conteúdo de σ , maior a taxa de desgaste devido a sinergia entre o desgaste e corrosão.



Figura 33-Micrografias representativas da análise da superfície da trilha de desgaste: 600 mV.

Fonte: Shockley et al. (2017).



Figura 34 - Evolução do desgaste em água deionizada e sob polarizações anódicas.

Haruman *et al.* (2020) avaliou o efeito da polarização catódica (-500 mV_{SCE}), anódica (100 mV_{SCE}) e em OCP nos aços UNS S31603 e UNS S32205 na condição de fornecimento e nitretadas (450 °C por 10 h com atmosfera gasosa de 75% NH₃ com 25% N₂). Todos os testes foram realizados com uma carga de contato de 2 N, a uma frequência de oscilação de 2 Hz, e com uma duração total de deslizamento de 5400 s. A presença de múltiplas marcas de abrasão paralelas nas trilhas de deslizamento indica que o mecanismo de desgaste predominante na condição de fornecimento foi o desgaste abrasivo (Figura 35). Enquanto, nas nitretadas, o desgaste mecânico foi ocasionado pela microabrasão, culminando em trilhas de desgaste de superfície mais uniformes. Nota-se ainda a influência do potencial catódico na obtenção de menores larguras de pista e perda de material (HARUMAN; SUN; ADENAN, 2020).



Figura 35- Trilhas de deslizamento criadas durante testes de deslizamento a -500 mV(SCE), PCA (Potencial de Circuito em Aberto) e 100 mV(SCE). 2 N, 2 Hz.

Fonte: Haruman et al. (2020)

Em uma pesquisa recente do Grupo de Materiais Tribologia e Superfície (GrMaTS) e do Laboratório de Corrosão (LabCorr) da UTFPR, Possoli (2020) avaliou o desempenho sob tribocorrosão do aço superduplex UNS S32750 no estado de fornecimento e nitretadas por plasma a temperaturas de 300, 350 e 400 °C por 4 h (N300, N350 e N400 respectivamente). Os ensaios foram realizados na configuração esfera de nitreto de silício (Si₃N₄) contra plano em movimento deslizante do tipo recíproco, em solução de 0,5 M de NaCl e carga de 2 N.

Os testes de deslizamento recíproco foram realizados sob monitoramento eletroquímico (RPL e OCP) e de atrito. Foram utilizadas duas condições de deslizamento, uma intermitente, permitindo repassivação entre os ciclos de riscamento, e outra contínua, expondo o metal continuamente ao meio agressivo.

Para o ensaio contínuo, foi observada para todas as condições a presença marcante de riscos de abrasão no sentido de deslizamento (Figura 36). Notou-se, ainda, a diminuição da largura da pista com o aumento da temperatura de tratamento termoquímico (aumento da espessura de camada). Em relação à condição N400, verificou-se uma faixa central da pista de deslizamento com maior densidade de riscos, e a existência de uma faixa mais larga marcada pela presença de um filme de óxidos, evidenciado pelo contraste mais escuro na micrografia. Foi detectada nas demais condições a presença de um filme de óxidos nas porções terminais de

pista, o que o autor sugeriu serem constituídos por *debris* que oxidaram e que se acumularam nessas regiões (POSSOLI, 2020).



Figura 36- Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo para todas as condições estudas: não tratada (NT), nitretadas a 300, 350 e 400 °C (N300, N350 e N400). Magnificação 180 X; Detector de Elétrons Retroespallhados (BSD).

Fonte: Possoli (2020).

Adicionalmente, a predominância dos riscos de abrasão para todas as condições representadas é evidenciada a partir da Figura 37, sugerindo um desgaste abrasivo. Na análise da superfície de deslizamento na condição NT, não foram observados indícios de desgaste adesivo ou de deformação plástica que levasse à delaminação por encruamento. O autor ressaltou que as condições de carregamento selecionadas favoreceram a prevalência do desgaste abrasivo em todas as situações examinadas. Além disso, a presença de sinais de oxidação entre os riscos de abrasão foi identificada pela tonalidade mais escura, sendo que essas oxidações podem estar correlacionadas com o processo de aceleração da corrosão induzida pelo desgaste mecânico.

Figura 37- Micrografias MEV das pistas de deslizamento, após ensaio de tribocorrosão contínuo, para todas as condições estudas: não tratada (NT), nitretadas a 300 e 350 °C (N300 e N350), evidenciando a formação de riscos de abrasão e a presença de oxidação. Magnificação 1,0 kX; Detector de Elétrons Retroespalhados (BSD).



Fonte: Possoli (2020).

Diante dos trabalhos identificados na literatura, também se ressalta a escassez de estudos em regime de desgaste por deslizamento no UNS S32205 na condição de fornecimento e em condições tratadas termicamente, em que são conduzidas medidas eletroquímicas concomitantes durante o desgaste, bem como realizem a aplicação de distintas polarizações anódicas e catódicas. Tais estudos, explorando distintos potenciais catódicos e anódicos foram avaliados para outras ligas (AKONKO; LI; ZIOMEK-MOROZ, 2005; ALKAN; GÖK, 2021; LI, J. et al., 2017; SUN, Yong; BAILEY, 2020)

Foram identificados estudos na literatura que avaliam os efeitos de potenciais catódicos e/ou anódicos no UNS S32205 na condição de fornecimento em ensaios com movimento deslizante do tipo recíproco. Parker, Horton e Wahl (2022) no UNS S32205 na condição de fornecimento realizou ensaios em potenciais de 300, 600 e 800 mV_{SCE} em solução de 0,6 M NaCl. Contudo, os autores não realizaram estudos que avaliem um maior número de condições de potenciais anódicos e catódicos nesses tribossistemas, bem como o efeito desses potenciais nos valores de COF, densidades de correntes e volume desgastado (PARKER; HORTON; WAHL, 2022). Em condições submetidas a tratamentos de envelhecimento, utilizando o aço super duplex UNS S32750, Shockley *et al.* (2017) avaliaram a tribocorrosão em condições com a aplicação de potencial anódico (0,1 e 0,6 V_{SCE}) e em água deionizada (DI). Neste trabalho, não avaliaram simultaneamente a variação do potencial durante o desgaste em

OCP, bem como não foi analisada a parcela relacionada ao desgaste mecânico com a aplicação de proteção catódica e o efeito no desgaste total nesses tribossistemas.

Além disso, cabe ressaltar particularidades na medição do desgaste puro em estudos em tribocorrosão para os AID's. Neste contexto, Haruman *et al.* (2020) e Gao *et al.* (2019) realizaram os testes de tribocorrosão aplicando potencial catódico como forma de deslocar o potencial do material no meio para a região de imunidade. Porém, nos trabalhos, não realizam uma avaliação preliminar do efeito de diferentes potenciais catódicos no controle da corrosão, bem como na possibilidade de fragilização ou alteração das taxas de desgaste. Além disso, não foi observado nenhum estudo que comparou os resultados tribológicos obtidos com aplicação de distintos potenciais catódicos e com a adoção de água destilada para obtenção do desgaste puro.

Nesse sentido, para o presente trabalho existem diversas oportunidades para avaliação do desgaste por deslizamento em movimento recíproco (*reciprocating*), que incluem: avaliar diferentes potenciais catódicos para o controle da corrosão e comparar com a utilização em água destilada a fim de determinar a parcela de desgaste puro nos estudos em tribocorrosão; aplicação e avaliação de distintos potenciais anódicos; utilização da técnica de resistência à polarização linear RPL (Apêndice A.1.3) durante o desgaste para avaliar a evolução da corrosão em superfícies solubilizadas (diferenças nas proporções de α/γ) e envelhecidas (com presença de fases deletérias). Além disso, a avaliar a tribocorrosão em superfícies com distintas proporções de α/γ . Até o momento não foram encontrados estudos voltados a distintos tratamentos de solubilização e análise do desempenho em tribocorrosão.

A Tabela 1 resume os parâmetros usados nos poucos trabalhos encontrados na literatura que exploram os ensaios em tribocorrosão do UNS S32205 (UNS S31803). Nos trabalhos foram elencados os tratamentos térmicos, potenciais aplicados e as soluções utilizadas para avaliar as interações entre corrosão e desgaste.

Tabela 1 – Resumo de parâmetros usados na literatura para o ensaio de tribocorrosão no UNS S32205.						
Para as condições de tratamento classificadas como "Não-informado" corresponde a AID's com						
microestrutura bifásica (γ e α) e sem informação do ciclo térmico em que foram expostos.						
Aço Duplex Eletrólito		Tratamentos Potenciais térmicos Aplicados		Referência		
	Polpa de Azeitona		Carda Ellanda			

Aço Duplex	Eletrólito	térmicos	Aplicados	Referência		
SAF 2205	Polpa de Azeitona com água de torneira	Não-informado	ОСР	Saada, Elleuch e Ponthiaux (2018).		
SAF 2205	Água do mar artificial (pH:8,2)	Não-informado	OCP e -0,8 V (vs Ag/AgCl saturado)	Gao et al. (2019).		
SAF 2205	3,5% NaCl	Não-informado	-0,5, OCP, 0,1 V (vs SCE)	Haruman, Sun e Adenan (2020).		
SAF 2205	Água do mar artificial (pH:8,2)	Não-informado	-0,9, OCP, 0,2 e 0,4 V (vs Ag/AgCl 3,5 M)	Zhang <i>et al.</i> (2021).		
SAF 2205	0,6 M NaCl e 0,6 M Na ₂ SO ₄	Não-informado	0,3, 0,6 e 0,8 V (vs SCE)	Parker, Horton e Wahl (2022)		

Fonte: Autoria própria (2023).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

As etapas relacionadas ao delineamento experimental foram descritas na Figura 38. Estas atividades incluem os seguintes procedimentos: a descrição do material de estudo e preparação das amostras (seção 4.1), técnicas experimentais para caracterização dos materiais (seção 4.2) e os experimentos de corrosão intergranular, tribologia e tribocorrosão (seção 4.3).





Fonte: O autor.

Em relação aos experimentos (seção 4.3), para investigar os efeitos dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento no comportamento em corrosão, tribologia e tribocorrosão dos AID's, o estudo foi dividido em 4 conjuntos de experimentos os quais são descritos no decorrer deste capítulo.

- I. Caracterização Microestrutural e Corrosão intergranular: foram realizados ensaios a determinar o efeito do tratamento térmico na microestrutura (distribuição e porcentagem de fases) além do desempenho em corrosão intergranular (resultados apresentados na seção 5.1).
- II. Avaliação das propriedades tribológicas a seco: determinar o efeito do tratamento térmico (fases presentes) na dureza e no desempenho em *micro-wear* por meio da técnica de indentação instrumentada (resultados apresentados na seção 5.2).
- III. Avaliação de polarizações anódicas (PA), catódicas (PC) e em OCP no material base (MB) em solução de 0,5 M NaCl – (seção 5.3): etapa complementar ao quarto conjunto de experimentos. Determinação da densidade de corrente, COF e perda de volume total. Além disso foram conduzidos ensaios em água destilada (DW) como meio lubrificante, ambiente com baixa condutividade iônica, sem cloretos e sem potencial aplicado.
- IV. Investigação dos tratamentos de envelhecimento e solubilização e das respectivas alterações metalúrgicas no comportamento em tribocorrosão (densidade de corrente, COF e a perda total de volume e sinergia) (seção 5.4).

4.1 Material de estudo e preparação das amostras

O material utilizado foi o aço inoxidável duplex UNS S32205, fornecido pela empresa Aperam South America no formato de chapas retangulares laminadas a quente, recozidas e decapadas, com dimensões aproximadas de 150 x 290 mm, e espessura nominal de 5 mm. Na Tabela 2 está apresentada a composição química fornecida pelo fabricante e pela norma ASTM A240/A240M.

utilizado e segundo a norma ASTIVI A240/A24011-22a.										
Elemento Químico	С	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Ν	Р	S
Percentual Medido	0,016	22,458	5,345	3,004	1,691	0,393	0,211	0,146	0,029	0,0004
Percentual da Norma	0,03	22,0 a 23,0	4,5 a 6,5	3,0 a 3,5	2,00	1,00	-	0,14 a 0,20	0,03	0,02

Tabela 2 – Composição química em porcentagem de peso (% p.) do aço inoxidável duplex UNS S32205 utilizado e segundo a norma ASTM A240/A240M-22a.

Os Tratamentos Térmicos (TT) de envelhecimento e solubilização foram realizados nas chapas do material base em 4 condições (Tabela 3), todos seguidos de resfriamento rápido em água. Para uma melhor identificação das condições, foi criado um código para cada uma das amostras. As temperaturas adotadas foram delineadas com base em trabalhos da literatura

Fonte: Autoria própria (2023)

que exploram a temática nos AID's (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; MAGNABOSCO, 2009; SIEURIN; SANDSTRÖM, 2007; ZHANG, J. et al., 2019). Nestes estudos, as temperaturas de 850 °C, exibiu elevada cinética de precipitação da fase σ (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; GAO, T. et al., 2018; MAGNABOSCO, 2009; SIEURIN; SANDSTRÖM, 2007); 950 °C apresentou menor fração de sigma e um aumento no percentual volumétrico da fase ferrítica (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; LI, Jianchun; WU; RIQUIER, 1994); 1000 °C revelou uma microestrutura bifásica com quantidades de γ superior a α ; e 1150 °C também retratou somente duas fases, mas a fase α se apresentou em maior quantidade do que a fase γ (TAN et al., 2009; ZHANG, J. et al., 2019).

Tabela 3 – Códigos de identificação das amostras do aço inoxidável duplex UNS S32205				
Código de Identificação	Condição de Estudo			
MB	Material Base (Condição Industrial)			
S850	MB + Envelhecimento a 850°C por 30 min			
S950	MB + Envelhecimento a 950°C por 30 min			
S1000	MB + Solubilização a 1000°C por 30 min			
S1150	MB + Solubilização a 1150°C por 30 min			

Fonte: Autoria própria (2023).

Após o tratamento térmico, as amostras foram cortadas por jato de água nas dimensões de 33 x 31 x 5 mm, e posteriormente, retificadas e lixadas com lixas grana 220 a 600, a fim de terem o acabamento recomendado para os ensaios de DL-EPR. O acabamento superficial adotado está em conformidade com aquele utilizado nos trabalhos em AID's (CRONEMBERGER et al., 2016; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; DURET-THUAL; BONIS; CROLET, 2001; GONG et al., 2010). Enquanto que, para os ensaios de tribologia e tribocorrosão, as amostras foram seccionadas em dimensões de 25x20 mm sendo posteriormente retificadas lixadas de 220 a 1200 e polidas, o qual foi em suspensão de alumina de 1 μm.

Antes de todos os ensaios, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool etílico durante 10 min, e em água destilada por mais 10 min. Para então, serem secas por convecção forçada de ar aquecido. Enquanto após os ensaios, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com água destilada por 10 min, posteriormente em álcool por mais 10 min e então, secas por convecção forçada de ar aquecido. As amostras permaneceram armazenadas em dessecador até o momento das análises das pistas de deslizamento.

Para a quantificação das fases e caracterização mecânica por meio de dureza, realizouse polimento com suspensão de alumina (Al₂O₃) (1 µm), finalizando a preparação com o ataque químico para a revelação da microestrutura do material. Para revelar a microestrutura do AID UNS S32205 utilizou-se de ataque químico por imersão, em solução Behara ($80 \text{ mL H}_2\text{O} + 20 \text{ mL HCl} + 1\text{g K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) por 30 spara as condições MB, S1000 e S1150, e em solução Behara, modificado ($80 \text{ mL H}_2\text{O} + 20 \text{ mL HCl} + 1\text{g K}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{g}$ ((NH₄) HF₂)) por 5 s nas amostras que apresentaram fase σ (S850 e S950) (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016). Após o ataque, as amostras foram limpas com água destilada e secas por convecção forçada de ar aquecido.

4.2 Técnicas Experimentais

4.2.1 Microscopia Óptica (MO)

Essa técnica foi utilizada para investigar a microestrutura e realizar a quantificação das fases presentes a partir de imagens da seção normal (topo) com ampliações de 50 a 1000x. As análises foram conduzidas no Microscópio Óptico *Olympus* BX51M que possui o software *AnalySIS* para análise das imagens. Com o auxílio destas micrografias, efetuou-se a quantificação das fases primárias (ferrita e austenita) e deletéria (sigma) do AID UNS S32205 por meio da técnica de estereologia quantitativa com o auxílio do *software* ImageJ® conforme procedimento adotado em outros trabalhos (BAYÃO, 2019; DOS SANTOS, 2013). Para cada condição de tratamento, foram analisadas 10 imagens obtidas por MO na ampliação de 1000x.

4.2.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada a fim de detectar as fases presentes na microestrutura das amostras tratadas sob as condições do material base, envelhecidas e solubilizadas. Para isso, se utilizou um difratômetro modelo XRD-7000 da marca Shimadzu com radiação incidente de cobre (CuK- α), e varredura entre 30 e 55° (2 θ), a uma taxa de 1°/min e passo angular igual a 0,02°. A varredura adotada busca identificar os picos principais das fases estudadas no presente trabalho (σ , $\gamma \in \alpha$) (SHOCKLEY; HORTON; WAHL, 2017).

4.2.3 Interferometria Óptica

Para a análise topográfica das superfícies do UNS S32205 foi utilizado o interferômetro da Taylor Hobson modelo Talysurf CCI Lite M12-3993-03. Avaliou-se o desgaste das pistas de deslizamento adotando o procedimento descrito por Possoli (2020). As pistas foram analisadas ao longo do comprimento com a lente de 20 x, possibilitando uma reconstrução 3D da pista de deslizamento e vizinhança próxima. A avaliação do volume perdido

devido à tribocorrosão foi conduzida utilizando o software *Mountainsmap*®, no qual foram aplicadas operações de nivelamento, preenchimento dos pontos não mensurados e filtro *thresholding* à superfície analisada.

O método de cálculo do volume desgastado adotado foi o Plano dos Mínimos Quadrados (*Least Squares Plane*), onde o volume calculado está delimitado pela pista de deslizamento que é contornada pelo operador através de n pontos e o plano que minimiza as diferenças dos pontos não compreendidos pelo contorno da pista. Para as pistas analisadas, o volume medido (Vm) foi comparado ao volume avaliado em uma região não desgastada da amostra correspondente – volume de referência (V_R). A região não desgastada é paralela à pista de deslizamento e possui a mesma área e contorno da pista, servindo como superfície de referência. O cálculo final do volume total (V_T) segue a Equação 2.

$$V_{\rm T} = V_{\rm m} - V_{\rm R} \tag{2}$$

Portanto, a diferença entre o volume medido para a pista de deslizamento (V_m) e o volume medido para a superfície de referência (V_R) , resulta no volume desgastado devido à tribocorrosão (V_T) . Essa abordagem permite distinguir o volume perdido nas pistas de deslizamento do volume necessário para preencher as irregularidades topográficas.

4.2.4 Microdureza, dureza em nanoescala e Módulo de Elasticidade

Os valores de dureza e módulo elástico das fases sigma, ferrita e austenita sob diferentes condições de tratamento foram obtidos usando a técnica de nanoindentação instrumentada com uma carga aplicada de 20 mN. Nas regiões de interesse, uma matriz de 200 indentações separadas por uma distância de 10 µm (Figura 39) na seção longitudinal das amostras, com um nanoindentador Zwick-Roell ZNH para a análise, empregando um método "fast", o que permitiu a rápida determinação da dureza e módulo elástico. Para isto, utilizou-se uma ponta de diamante com geometria Berkovich. Após os testes, foram tiradas imagens para identificar em qual fase ou contorno de grão ocorreu cada uma das 200 indentações, selecionando 10 indentações para cada fase.

material.

Fonte: Autoria própria (2023).

A dureza Vickers das amostras tratadas foi medida usando um microdurômetro com um indentador Vickers sob uma carga de 4,903 N ($HV_{0.5}$) por 13 s de aplicação de carga. Realizou-se treze indentações ao longo do perfil longitudinal da amostra. Para a avaliação da microdureza e as superfícies foram preparadas metalograficamente até o acabamento polido.

4.2.5 Espectroscopia Raman

Para a análise dos produtos de corrosão nas pistas submetidas aos ensaios de tribocorrosão em diferentes potenciais, empregou-se um microscópio confocal Raman WITec Alpha 300 R. Utilizou-se um laser vermelho com comprimento de onda de 532 nm, em conjunto com uma lente objetiva 50x, realizando varreduras na faixa de 30 a 2500 cm⁻¹. A potência do laser durante as medições no ar foi fixada em 3,0 mW, e o tempo de coleta de dados foi estabelecido em 60 s.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização das superfícies após os ensaios, se utilizou o microscópio eletrônico de varredura (MEV: Zeiss EVO MA15). As trilhas de desgaste dos testes de tribocorrosão foram investigadas quanto à sua morfologia e composição química. O MEV utilizado é equipado com detectores de elétrons secundários (SE) retroespalhados (BSD) e de espectrometria por dispersão de energia (EDS), permitindo análises químicas complementares qualitativas e semiquantitativas. Além disso, foram realizadas análises pontuais e em linha por EDS a fim de caracterizar e identificar as distintas fases e conteúdo dos elementos de liga antes e após os ensaios de corrosão, tribológicos e de tribocorrosão.


4.3 Caracterização do comportamento em corrosão, tribológico e tribocorrosão.

4.3.1 Corrosão Intergranular (CI)

Para a execução dos ensaios de DL-EPR foi utilizado um potenciostato portátil EmStat³⁺ da marca PalmSens, o qual é operado por meio do software PSTrace versão 5.9®. A configuração de célula foi composta por três eletrodos: eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl 3M com $E^0 = +209$ mV (v.s. eletrodo normal de hidrogênio (NHE)); eletrodo de trabalho (amostra); e contra-eletrodo (CE) de grafiteTodos os ensaios de CI foram realizados numa célula de corrosão projetada pelo LabCorr da UTFPR (Figura 40) a qual detêm uma área de contato do eletrodo de trabalho com o eletrólito igual a 0,50265 cm²(BERTON,2019). Uma fita de vinil flexível (3MTM 470) usualmente aplicada para mascaramento em processos de galvanoplastia e anodização foi aplicada na parte inferior da célula, entre a amostra e a cuba ao redor da região atacada, com a finalidade de evitar a ocorrência de corrosão por fresta. Além disso, um parafuso foi usado para a fixação do material.



Figura 40 - Célula utilizada nos ensaios de DL-EPR para avaliação da corrosão intergranular.

Fonte: Berton (2019).

Foram avaliados três diferentes eletrólitos compostos de ácido sulfúrico e clorídrico. As concentrações de H₂SO₄ selecionadas foram de 0,5; 1,5 e 2,5 mol/L, e a concentração de HCl foi de 1 mol/L para todos os ensaios. Os parâmetros adotados no ensaio eletroquímico são baseados na norma ISO 12732 (ISO 12732, 2006). Um mínimo de três repetições por condição foi considerado para assegurar a repetibilidade dos resultados.

O potencial de circuito aberto (OCP) após a sua estabilização foi medido em 300 segundos com velocidade de varredura igual a 1,67 mV/s (6 V/h). O ensaio foi iniciado em sentido anódico a partir de um potencial igual a -0,1 V versus o potencial em OCP (E_{ocp}) registrado a partir do OCP, até atingir um potencial de 0,3 V. Posteriormente, o sentido de varredura do ensaio foi revertido em sentido catódico até voltar ao potencial de corrosão. Foram medidas as máximas correntes de ativação (Ip) e de reativação (Ir) para o cálculo do grau de sensitização (DOS) através da razão (Ir/Ip).

A deconvolução dos picos de dissolução foi realizada com ajuste gaussiano para analisar separadamente as curvas representativas das fases durante a varredura de ativação e reativação, com ajustes R² superiores à 0,99. Informação complementares sobre a CI e a técnica DL-EPR encontram-se no apêndice A. O ensaio de CI foi conduzido na seção normal das amostras.

4.3.2 Fretting em microescala

Utilizou-se um dispositivo de indentação instrumentada, o Zwick-Roell ZNH, que possuía um sistema independente para aplicação de força lateral e medição de deslocamento lateral, mantendo uma força normal constante [22]. O movimento de deslizamento oscilatório do indentador para o teste de *fretting* resultou em um deslocamento total de 80 µm para cada ciclo, criando pistas com um comprimento total de cerca de 90 µm. Foram executados 50 ciclos em cada teste, utilizando uma esfera de diamante com um raio de 10 µm como contra-corpo. O teste de *fretting* em microescala foi realizado aplicando uma força normal de 20 mN, e os dados de força lateral, profundidade de penetração da ponta e posição lateral foram continuamente registrados. Perfis de profundidade também foram registrados antes do primeiro ciclo com uma carga de 2 mN e após o último ciclo. Os valores do coeficiente de atrito durante os 50 ciclos foram registrados em cada teste. Os ensaios de *fretting* foram conduzidos em triplicata na seção longitudinal das amostras.

4.3.3 Tribocorrosão

Os ensaios foram realizados em um tribômetro com deslizamento recíproco (CETR UMT-2MT s/n T1471) e simultaneamente conduzidos testes eletroquímicos (OCP, potenciodinâmicos e potenciostáticos), utilizando um potenciostato portátil (PalmSens EmStat3+). O aparato experimental (célula e disposição dos eletrodos) e o processamento dos dados de Coeficiente de Atrito (COF) foram baseados no procedimento adotado por Possoli (2020). Todos os ensaios de tribocorrosão e corrosão foram realizados numa célula de corrosão projetada pelo LabCorr da UTFPR (Figura 41) a qual detêm uma área de exposição da amostra de 1,12 cm² (POSSOLI, 2020).

Além disso, como contra-corpo utilizou-se esferas de Si₄N₃ de 10 mm de diâmetro pois apresentam baixa condutividade elétrica, são inertes ao eletrólito e devido a elevada dureza (1731 \pm 34 HV 0,5). A tensão cisalhante máxima desenvolvida no contato estático com carga normal de 2 N, foi estimada em 200 MPa (POSSOLI, 2020) que não ultrapassa o limite de escoamento do material em estudo (620 MPa) (APERAM, 2021). Os ensaios tribocorrosivos foram realizados em solução de 0,5 mol.L-¹ NaCl nas condições potentiostáticas e no potencial de circuito aberto (OCP).

Figura 41-Desenho esquemático do tribômetro em conjunto com a célula de tribocorrosão desenvolvida pelo LabCorr da UTFPR.



Fonte: Autoria própria (2023).

Durante os ensaios de tribocorrosão, o comportamento eletroquímico foi monitorado por meio de um *software* associado a um potenciostato portátil (PalmSens EmStat3+). Todos os ensaios em condições potenciostáticas e OCP foram realizados em solução de NaCl aerada a 0,5 mol.L-¹ de NaCl, simulando água do mar sintética ($20 \pm 2 \circ C$, pH = 6,25–7,00). Foi utilizado o sistema convencional de três eletrodos: uma haste de grafite como contra eletrodo,

eletrodo Ag/AgCl 3M com $E^0 = +209$ mV como eletrodo de referência e a amostra como o eletrodo de trabalho. Um mínimo de três repetições por condição foi considerado para assegurar a repetibilidade dos resultados. Os ensaios de tribocorrosão foram conduzidos na seção normal das amostras e a direção de deslizamento foi paralela à laminação.

Neste trabalho, os potenciais são reportados em relação ao eletrodo de Ag/AgCl 3M. (+209 mV vs NHE). Na Tabela 4, encontra-se um resumo dos parâmetros utilizados para o estudo tribológico para as condições avaliadas.

Parâmetros	Dados		
Diâmetro da esfera de Si ₄ N ₃	10 mm		
Carga Normal	2 N		
Amplitude de deslizamento	4 mm		
Número de ciclos	6000		
Eletrodo de referência	Ag/AgCl 3M (+209 mV vs NHE)		
Contra eletrodo	Barra de grafite		
Meio	NaCl 0,5 M, aerado		
Temperatura	$20 \pm 2^{\circ}C$		

Tabela 4 - Parâmetros tribológicos adotados nos ensaios de tribocorrosão.

Fonte: Autoria própria (2023).

No início de todos os ensaios em 0,5 M NaCl, após a imersão do corpo de prova, foi monitorado no OCP por um período de 1h, ao longo do qual todas as amostras atingiriam potenciais estáveis. Em consonância com Possoli (2020), considerou-se o potencial estável quando sua variação, após 1 h de imersão, permaneceu em uma faixa de \pm 5 mV, dentro de um período amostral de 5 min ($\Delta V/\Delta t < 1 \text{ mV/min}$). Os ensaios de tribocorrosão são delineados em duas seções (Seção 5.3 e 5.4). As distinções acerca dos objetivos e dos parâmetros adotados no estudo de cada tribossistema serão apresentados nas subseções 4.3.3.1 e 4.3.3.2.

4.3.3.1 Ensaios de Tribocorrosão no UNS S32205 com aplicação de distintos potenciais

Nesta etapa, o Material Base (MB) foi conduzido à ensaios em OCP e potenciostáticos em condição de deslizamento com o objetivo de avaliar a influência da aplicação de potenciais anódicos (PA) como catódicos (PC) nos parâmetros tribológicos. Ademais, foram realizados ensaios utilizando água destilada (DW) como meio lubrificante, a fim de avaliar um ambiente com baixa condutividade iônica, sem cloretos e sem potencial aplicado.

Os ensaios tribocorrosivos iniciaram com um período de estabilização do OCP durante 60 min. Posteriormente, foram divididos em três etapas como apresentado na Figura 42: I) Monitoramento inicial da corrente (testes potenciostáticos durante o deslizamento) ou do potencial (nos ensaios em OCP) durante 2 min; II) Início do desgaste: início da solicitação mecânica com ensaios conduzidos em carga de 2 N e amplitude de deslizamento de 4 mm com o número total de 6000 ciclos; III) Fim do desgaste: fim da solicitação mecânica e período de recuperação do potencial ou repassivação da pista de desgaste durante 8 min. Nos testes potenciostáticos durante o deslizamento a polarização foi mantida nas três etapas, monitorando a densidade de corrente e COF em função do tempo. Nos ensaios realizados em DW não foi possível a aquisição de sinais eletroquímicos, mas seguiu-se o mesmo procedimento. Para o ensaio no OCP, monitorou-se o potencial e o COF em função do tempo. Os potenciais adotados foram determinados a partir da curva de polarização potenciodinâmica em tribocorrosão (Seção 4.3.4).



Fonte: Autoria própria (2023).

Os experimentos conduzidos nesta subseção com o material base têm como finalidade identificar os parâmetros ideais para obtenção do desgaste puro nos cálculos de Sinergia aplicados aos materiais TT. Essa condição específica é geralmente alcançada na literatura por meio da aplicação de potenciais catódicos ou da alteração do eletrólito para um meio de baixa condutividade iônica e isento de cloretos, como no caso da água destilada.

4.3.3.2 Tribocorrosão e sinergia nas amostras solubilizadas e envelhecidas.

As amostras solubilizadas e envelhecidas foram avaliadas em tribocorrosão utilizando o ensaio contínuo adotado por Possoli (2020), o qual é admitido que o tempo, entre um contato e outro do contracorpo em um mesmo ponto da pista de deslizamento, conhecido como tempo de latência (T_{lat}), é curto o suficiente para impedir a repassivação da pista (DIOMIDIS et al., 2010; LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001). Os ensaios conduzidos diferem-se entre si de acordo com o potencial imposto ao eletrodo de trabalho após o período de OCP. Os potenciais de eletrodo são definidos com base em ensaios de polarização potênciodinâmica sob deslizamento, conforme detalhado na seção 4.3.4. Os potenciais de eletrodos utilizados foram: potencial de circuito aberto (Eocp), potencial sob proteção catódica (CP) de -0,8 V, potencial anódico em região passiva (Epass) de 0,4 V e potencial de quebra da região de passivação (E_{bd}) de 0,5 V. Todos os valores de potenciais expressos em relação ao eletrodo de Ag/AgCl 3M. (+209 mV vs NHE). Ao longo dos ensaios foram investigadas as variações de potencial, nos ensaios em OCP, e das correntes nos ensaios potenciostáticos.

Conforme apresentado na Figura 43, os ensaios foram divididos em cinco etapas como segue: I) após o registro do OCP, ocorre o monitoramento inicial da corrente (em testes potenciostáticos) ou do potencial (no ensaio que monitora o OCP) durante 2 min; II) 1ª série de deslizamentos: início da solicitação mecânica com ensaios conduzidos em carga de 2 N e amplitude de deslizamento de 4 mm com o número total de 400 ciclos; III) Período de recuperação por 10 min (sem deslizamento); IV) 2ª série de deslizamentos com 5600 ciclos; V) Fim do desgaste: fim da solicitação mecânica e período de recuperação do potencial ou repassivação da pista de desgaste durante 10 min.





Fonte: Autoria própria (2023).

A quantificação da parcela de sinergia foi calculada de acordo com a norma ASTM G119. Nesta norma, se obtém a parcela de sinergia (*S*) (Equação 03), em termos das parcelas individuais de perda de massa por C_0 (corrosão sem desgaste) e W₀ (desgaste puro – com aplicação de proteção catódica) e do desgaste em meio corrosivo por tribocorrosão (*T*) (Equação 04).

$$S = T - (W_0 + C_0) \tag{03}$$

$$T = W_0 + C_0 + S (04)$$

Os valores das parcelas são apresentados na norma em termos de medidas obtidas por gravimetria. Contudo, a partir do método volumétrico (nos cálculos de T e W₀) é possível obter as parcelas individuais medidas em taxas de $\frac{mm^3}{mm^2-ano}$: $\frac{mm}{ano}$ conforme procedimento adotado na ASTM-G119.

A parcela S pode ser discretizada em dois componentes de interação entre os eventos mecânicos e corrosivos (Equação 05): ΔCw associado a alteração na taxa de corrosão devido ao desgaste (Equação 06) e ΔWc relacionada a mudança na taxa de desgaste devido à corrosão (Equação 07). A parcela de *Cw* corresponde à componente de corrosão em condição de desgaste (ASTM, 2016).

$$T = W_0 + C_0 + \Delta C_W + \Delta W_C \tag{05}$$

$$W_C = W_0 + \Delta W_C \tag{06}$$

$$C_W = C_0 + \Delta C_W \tag{07}$$

A partir da norma, padroniza-se o valor da área exposta aos ensaios (112 mm²), bem como o tempo efetivo em deslizamento (t=2160 s) necessário para o contra corpo percorrer um comprimento da pista de deslizamento um *stroke* – 0,36 s nos 6000 ciclos desenvolvidos). Os ensaios e procedimentos necessários para a obtenção dessas parcelas são apresentados a seguir.

Desgaste total por tribocorrosão (*T*): obtido a partir do ensaio de tribocorrosão em OCP utilizando solução de 0,5 M NaCl conforme estabelecido na norma (Equação 08). Em que V_{T (OCP)} é a perda em volume obtida por interferometria no ensaio em OCP,

$$T = \frac{V_{T(OCP)}}{\text{Área} * t} \tag{08}$$

Desgaste mecânico puro (W₀): ensaio foi desenvolvido em proteção catódica (Potencial de -0,8 V vs Ag/AgCl 3M, previamente obtido e selecionado da seção 5.3 utilizando solução de 0,5 M NaCl (Equação 09). Em que V_{T (-0,8V)} é a perda em volume obtida por interferometria no ensaio em polarização catódica de -0,8V.

$$W_0 = \frac{V_{T(-0,8V)}}{\text{Á}rea * t} \tag{09}$$

 Desgaste por Corrosão pura (*Co*): obtido a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica sem deslizamento (Equação 10).

$$C_0 = \frac{K_1.\,i_{corr}.\,EW}{\rho} \tag{10}$$

 Desgaste por Corrosão em condição de desgaste (C_W): obtido a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica com deslizamento (Equação 11). A parcela de *i*_{corrd} corresponde a densidade de corrosão em condição de deslizamento.

$$C_W = \frac{K_1.i_{corrd}.EW}{\rho} \tag{11}$$

Para determinação de *Cw* e *Co* são utilizadas a densidade (ρ) de 7,9 g/cm³ (APERAM, 2021) e a constante $K_I = 3,73 \times 10^{-3} \left[\frac{mm*g}{\mu A*cm*h}\right]$ (ASTM G102, 2015; PEREZ, 2004). O peso equivalente (EW), parâmetro adimensional, corresponde a massa em gramas de metal que vai ser oxidada com a passagem de um Faraday de corrente (Equação 12). Em que *ni* representa a valência ou estado de oxidação, *fi* a fração em massa e *Wi* é o peso atômico (*g*/mol) do elemento "i" da liga. Somente os elementos de liga com conteúdo maior que 1% em massa são considerados. Portanto, para o UNS S32205 foram consideradas as composições obtidas de Cromo (22,458), Níquel (5,345), Molibdênio (3,004). O balanceamento de Fe é obtido sem considerar os elementos em menores proporções (100-30,807= 69,193). O peso equivalente do material em estudo foi EW= 24,7.

$$EW = 100 / \sum \frac{ni * fi}{Wi}$$
(12)

Além disso, conforme a norma, é estabelecido que o termo "efeito sinérgico" corresponde a componente associada ao aprimoramento do desgaste devido à corrosão, representada por ΔWc . Por outro lado, a expressão "efeito aditivo" é associado à variação na taxa de corrosão ocasionada pelo desgaste, ΔCw . Além disso, a partir dos valores de ΔWc e ΔCw é possível predizer a predominância dessas parcelas na componente *S*. Em que:

- ΔC_w/ΔW_c < 0.1. Nessa situação, predominam os efeitos sinérgicos, ou seja, a parcela de ΔWc
 é mais significativa do que ΔCw. Dessa forma, indica que a corrosão exerce uma influencia mais significativa sobre o desgaste, do que este sobre a corrosão.
- 0,1 < ΔC_w/ΔW_c < 1. No intervalo mencionado, as interações "aditivas" e "sinérgicas" são equiparadas em sua magnitude. Ou seja, ocorre contribuições e interações significativas entre os eventos mecânicos e corrosivos
- ΔC_w/ΔW_c > 1. Por fim, nessa situação, observa-se a predominância de efeitos aditivos, indicando que o desgaste exerce uma influência mais marcante sobre a corrosão do que a corrosão exerce sobre o desgaste.

4.3.4 Ensaio de polarização potenciodinâmica

Para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica em corrosão e tribocorrosão (em deslizamento) foi iniciada a varredura em -200 mV vs Eocp (potencial de circuito aberto), prosseguindo em sentido anódico até atingir o potencial de +1,3 V vs Ag/AgCl 3M (para o MB) e + 0,8 V vs Ag/AgCl 3M (para as condições TT – em função do potencial de quebra de passivação - S850). A taxa de varredura adotada foi de 1 mV/s.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização microestrutural e corrosão intergranular do aço UNS S32205 submetido a tratamentos de envelhecimento e solubilização.

5.1.1 Contextualização e Motivação do estudo

A precipitação de fases deletérias, como a $\sigma e \chi$ (ricas em cromo e molibdênio), empobrecem o teor de Cr as regiões adjacentes, tornando os AID's susceptíveis à corrosão intergranular (CHAVES et al., 2006; DAINEZI; BORGES; MARIANO, 2023; LO, K. H.; KWOK; CHAN, 2011; SATHIRACHINDA; PETTERSSON; PAN, 2009). Sendo assim, fazse necessária a avaliação da resistência à corrosão do material a partir de técnicas eletroquímicas. Dentre elas, pode-se destacar a técnica de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (*Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation* - DL-EPR), a qual permite determinar o grau de sensitização (*Degree of sensitization* - DOS) dos aços inoxidáveis e ligas à base de níquel com base na norma ISO 12732 (2006) (ČÍHAL, 1980; CRONEMBERGER et al., 2016). O teste de DL-EPR consiste na obtenção de I_p, que representa a dissolução em toda a área do eletrodo de trabalho, enquanto Ir da varredura inversa (reativação) relacionada apenas com a fração de área despassivada. A relação de Ir/Ip × 100 = DOS (grau de sensitização, em %) fornece uma estimativa da fração de área superficial empobrecida (ISO 12732, 2006).

A partir da norma ISO 12732 são apresentadas as soluções utilizadas nos ensaios, sendo compostas por ácido sulfúrico (H₂SO₄), em uma concentração que varia entre 0,5 a 2,5 mol/L, e tiocianato de potássio (KSCN), o qual funciona como um depassivador, em uma faixa de 0,001 a 0,05 mol/L. Entretanto, estudos na literatura reportam o uso de soluções diferentes para a avaliação da corrosão intergranular. Especificamente nos estudos em AID's, ao adotarem a técnica de DL-EPR, pesquisadores têm aplicado soluções eletrolíticas distintas, dentre as quais destaca-se a adoção de ácido sulfúrico com tioacetamida (TA) (CRONEMBERGER et al., 2016; PARK; RAO; KWON, 2005) ou adicionando ácido clorídrico (HCl) (DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; DURET-THUAL; BONIS; CROLET, 2001; SYMNIOTIS, 1990).

Nesse contexto, embora alguns autores como Symniotis (1990), Duret-Thual, Bonis e Crolet (2001) e Gong *et al.* (2010), tenham avaliado diferentes concentrações do depassivador empregado, poucos foram os trabalhos que investigaram o impacto sobre a corrosão intergranular promovido por variações na microestrutura devido a distintas temperaturas do ciclo térmico do material, bem como diferentes concentrações de ácido sulfúrico nos ensaios de DL-EPR, como proposto na norma ISO 12732. A Tabela 5 resume os parâmetros usados nos

poucos trabalhos encontrados na literatura que exploram os ensaios de DL-EPR no UNS S32205 (UNS S31803), bem como se evidencia a preparação da superfície, intervalo de polarização e as soluções utilizadas para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular do AID padrão UNS S32205 (UNS S31803).

Aço Duplex	Eletrólito	Preparação da superfície	Polarização	Referência	
SAF 2205	0,5 M H ₂ SO ₄ + 0,001 M TA	Não foi informado	-0,5 V até 0,3 V (SCE)	(CRONEMBERGER et al., 2016)	
UNS S32205	2 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCl	Lixado até lixa grana 600	-0,5 V até 0,4 V (SCE)	(DURET-THUAL; BONIS; CROLET, 2001)	
AISI 2205	2 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCl	Não foi informado	E _{start} vs OCP até 0,6 V	(DEL ABRA- ARZOLA et al., 2018)	
UNS S31803	2 M H ₂ SO ₄ + 0,1; 0,5; 1 e 2 M HCl	Lixado até lixa grana 1000	E _{start} vs OCP até 0,3 V (SCE)	(GONG et al., 2010)	

Tabela 5 – Resumo de parâmetros usados na literatura para o ensaio de DL-EPR em AID padrão UNS S32205 (UNS S31803).

Fonte: Autoria própria (2023).

Dessa forma, observa-se a necessidade de avaliar as alterações promovidas por distintos tratamentos térmicos na microestrutura dos AID's e na resistência à corrosão localizada. Ademais, ressalta-se a escassez de estudos na literatura que explorem diferentes concentrações de ácido sulfúrico para determinar o grau de sensitização dos AID's submetidos a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos utilizando a técnica de DL-EPR.

Diante do exposto, o objetivo da presente seção é avaliar o comportamento eletroquímico do UNS S32205 submetido a distintos tratamentos térmicos de envelhecimento (850 e 950 °C) e solubilização (1000 e 1150 °C) a partir da técnica de DL-EPR. Em adição, para caracterização microestrutural das superfícies e das fases presentes foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia óptica e eletrônica de varreduracom as fases reveladas por ataque químico. Foi realizada a deconvolução das curvas de DL-EPR sendo possível determinar a influência das diferentes fases (posições dos picos e suas contribuições) no comportamento de resistência a corrosão do material.

5.1.2 Caracterização Microestrutural

Na Figura 44 tem-se as imagens obtidas por microscopia óptica do aço inoxidável duplex UNS S32205 do MB e nas seguintes condições de temperatura: 850, 950, 1000 e 1150 °C. A fase austenita (γ) é identificada com a tonalidade mais clara para as condições bifásicas (Figuras 44-a, 44-d e 44-e), e com a cor intermediária para as amostras S850 e S950 (Figuras 44-b e 44-c), nas quais houve a precipitação da fase sigma (σ), a qual apresentou a coloração mais clara. A precipitação de σ nessa faixa de temperatura é encontrada em outros trabalhos que estudaram o aço duplex e superduplex (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; GAO, T. et al., 2018; MAGNABOSCO, 2009; SIEURIN; SANDSTRÖM, 2007). A fase ferrita (α), para todas as condições, apresentou tonalidade mais escura. Zhang et al. (2018) não observaram a presença de sigma para temperaturas de ciclos térmicos acima de 975 °C para o UNS S32205. A ausência da σ acima dessas temperaturas pode estar associada aos efeitos cinéticos de dissolução em altas temperaturas dessa fase deletéria, e por sua instabilidade, que se inicia a partir da temperatura de 860 °C, até atingir 985 °C, onde desaparece completamente (ELMER; PALMER; SPECHT, 2007). Além disso, nota-se que o aumento da temperatura de solubilização para 1150 °C (Figura 44-e) promove o aumento dos grãos ferríticos e austeníticos quando comparadas às temperaturas abaixo de 1000 °C, ou à condição BM. Na condição de 1150 °C também se observa o aumento da proporção de ferrita no UNS S32205.

Figura 44 – Micrografias da seção normal, obtidas por MO, na magnificação de 1000 vezes do AID UNS S32205 em estado de fornecimento a) e nas condições b) S850, c) S950, d) S1000 e e) S1150 (Ataque: Behara por 30 s "a", "d" e "e"; e Behara modificado por 5 segundos "b" e "c").



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 45 e Tabela 6, são apresentados os resultados obtidos por meio da técnica de estereologia quantitativa para a quantificação de fases. Destaca-se a maior porcentagem da fase σ na temperatura de 850 °C, apresentando uma maior cinética de precipitação quando comparada a condição de 950 °C. Nas condições S850 e S950 a fração volumétrica predominante é a da austenita. Os menores percentuais de α estão associados à precipitação de compostos intermetálicos, como a σ , com a sua formação a partir da decomposição eutetoide da ferrita (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; MAGNABOSCO, 2009).

Figura 45 – Porcentagem das fases presentes na microestrutura do AID UNS S32205 em seu estado de fornecimento (BM) e submetido aos tratamentos térmicos na faixa de 850 a 1150 °C (S850, S950, S1000 e S1150). Valores obtidos a partir de estereologia quantitativa.



Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 6- Percentual volumétrico das fases presentes na microestrutura do AID UNS S32205 submetido a tratamentos isotérmicos na faixa de 850 a 1150 °C e em seu estado de fornecimento.

$54,5 \pm 2,6$	45.5 ± 2.6	_
	-)) =	-
$16,0 \pm 1,2$	$71,0 \pm 1,4$	$13,0 \pm 0,6$
$34,7 \pm 2,5$	$54,0 \pm 2,8$	$11,2 \pm 0,9$
$44,4 \pm 3,5$	$55,6 \pm 3,5$	-
$61,0 \pm 5,3$	$39,0 \pm 5,3$	-
	$16,0 \pm 1,2 \\ 34,7 \pm 2,5 \\ 44,4 \pm 3,5 \\ 61,0 \pm 5,3 \\ \hline$	$16,0 \pm 1,2$ $71,0 \pm 1,4$ $34,7 \pm 2,5$ $54,0 \pm 2,8$ $44,4 \pm 3,5$ $55,6 \pm 3,5$ $61,0 \pm 5,3$ $39,0 \pm 5,3$

Fonte: Autoria própria (2023).

Assim, a partir dos resultados apresentados na Figura 45, é possível observar a diminuição do percentual de α nas amostras envelhecidas em comparação ao MB. A redução percentual da fase σ da S850 para S950 pode estar associado a menor estabilidade química dessa fase, sendo que a sua proporção decresce com o aumento da temperatura de envelhecimento (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016).

No estudo de Dos Santos e Magnabosco (2013) houve a avaliação da formação das fases deletérias a partir de tratamentos de envelhecimento no UNS S31803 à 850 °C em diferentes tempos. Neste estudo, para as amostras envelhecidas entre 5 min e 1 h, foi observada uma diminuição na porcentagem de α de 40,6±2,2% para 17,5±2,9%, bem como o aumento significativo no teor de fase σ , de até 22,1±4,02%. Portanto, considerando que a fração de γ permanece quase constante (de 59±2,2% para 60,4±4,95%), os autores concluíram que a formação da fase sigma ocorre por nucleação e crescimento a partir da ferrita, uma vez que não há um aumento no teor de austenita resultante da formação de austenita secundária.

Em relação aos tratamentos de solubilização, a partir do TT realizado a 1000 °C, percebe-se um aumento significativo do percentual volumétrico da fase α , sendo que a condição com menor fração volumétrica de γ foi aquela tratada a 1150 °C. Zhang *et al.* (2018), para o UNS S32205, observaram que o volume de austenita foi inferior ao de ferrita para temperaturas de tratamento superiores à 1075 °C. Segundo os autores, esse fenômeno pode ocorrer em decorrência da transformação da fase γ para a α em temperaturas acima de 1075 °C.

Em relação à caracterização química das fases, a partir da análise por EDS foi estabelecida as porcentagens dos elementos Cr, Ni e Mo para σ , $\alpha e \gamma$ antes e após os ensaios de DL-EPR (seção 5.2.3 – Figura 57). Além dessas fases, a partir das análises pontuais foi possível identificar a presença das fases $\chi e \gamma_2$ na condição de 850°C (Figura 46-a-b).

Figura 46 – Imagens geradas por MEV com detector BSD da superfície S850 (a). Média e desvio padrão de análises por EDS (% p.) de grãos com as morfologias indicadas (b).



Fonte: Autoria própria (2023).

Astenita Secundária

Fases

2.26

2,77

Sigma

2,64

Chi

0

A partir da Figura 46-b nota-se que a χ contém maior quantidade de Mo do que a σ , porém uma quantidade menor de Cr. Essa diferença confere a fase χ um brilho superior à fase σ quando examinada por elétrons retroespalhados, atribuído a maior concentração do elemento pesado Mo (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; ESCRIBA et al., 2009; GAO, T. et al., 2018; SUN et al., 2016). A maior %Mo na fase chi pode ser observada na Figura 47-a, por meio da análise em linha por EDS para a condição S850. Enquanto a fase austenita secundária de coloração cinza (γ_2) foi detectada ao lado da fase σ , contendo quantidades menores de Cr em comparação com fases σ ou γ (Figura 46-b). No estudo de Gao *et al.* (2018), os autores obtiveram no UNS S32205 as seguintes porcentagens em cromo para as fases: γ -21,81%, γ_2 - 20.89% e α -24,74%.

Figura 47- Perfil de varredura em linha (EDS) para as amostras S850 (a) e S950 (c). É possível observar as regiões com alta %p. de Mo associada a fase χ (b) para a S850.



Fonte: Autoria própria (2023).

Em relação a S950 não foi possível identificar as fases $\chi e \gamma_2$ por meio das análises empregando as técnicas de MEV e EDS (Figura 47-c), o que pode indicar o consumo dessas fases com o aumento da temperatura de tratamento de envelhecimento, conforme evidenciado em outros trabalhos (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; ESCRIBA et al., 2009). Dos Santos e Magnabosco (2016) por meio da simulação termodinâmica, constatou que a fase χ não é uma fase de equilíbrio, o que pode implicar no seu consumo com o aumento do tempo de envelhecimento. Os autores não observaram a presença da fase χ entre as temperaturas de 850 °C e 950 °C.

Por fim, na Figura 48 estão apresentados os difratogramas de raios X das condições submetidas aos tratamentos térmicos e fornecimento (MB), na faixa de 35 a 55° (2 θ). Verificase a presença das fases austenita (γ) e ferrita (α) para todas as condições estudadas. Percebe-se que os picos da fase sigma (σ) não estão presentes para a peças na condição MB, nem para aquelas submetidas aos tratamentos superiores a 1000 °C. Para a amostra MB, nota-se a presença da ferrita com picos correspondentes a 2 theta (θ) de aproximadamente 44,5;, e da austenita, 43,4; 50,5;, os quais se repetem para as outras condições. Observa-se, também, os picos da fase deletéria sigma, próximos a 39,4; 42,4; 45,7; 46,9 e 48° para as condições S850, e S950. Tais valores são corroborados com os resultados encontrados em outros estudos da literatura (CAVALCANTI; MUTERLLE; REINKE, 2019; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; MAGNABOSCO, 2009). Assim, as técnicas de análise microestrutural (MO e MEV(EDS)) e difração de raios-X foram complementares, identificando essencialmente microestruturas bifásicas com presença das fases α e γ nas condições MB, S1000 e S1150, e revelaram picos adicionais de σ nas condições S850.



Figura 48- Difratogramas do AID UNS S32205 do material base e submetido aos tratamentos térmicos de 850 a 1150 °C.

Fonte: Autoria própria (2023).

Ressalta-se a dificuldade na identificação de outras fases deletérias, como a χ , carbonetos ou nitretos, devido à baixa fração (ou ausência) em comparação com a fase σ . Em relação à fase χ , ela também promove efeitos adversos nas propriedades de tenacidade e corrosão; porém seu efeito é difícil de ser distinguido da fase σ , pois ambas coexistem (ESCRIBA et al., 2009; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Como discutido anteriormente, na condição S950, não foi possível a identificar as fases χ e γ_2 por meio das análises MEV e EDS. Contudo, isso não indica necessariamente que não estejam presentes no material (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; MAGNABOSCO, 2009).

5.1.3 Caracterização eletroquímica

Na Figura 49 são apresentados os ensaios de corrosão intergranular realizados por meios das curvas de polarização DL-EPR, realizados em soluções de ácido sulfúrico (0,5, 1,5 e 2,5 mol/L) para as condições com e sem tratamento térmico. Nota-se que, a partir das curvas de polarização, ocorre um aumento da densidade de corrente em função da molaridade de

H₂SO₄ em todas as condições. Esse comportamento indica que molaridades mais elevadas de H₂SO₄ proporcionam um meio mais reativo, intensificando o processo corrosivo no material. Duret-Thual, Bonis e Crolet (2001) (DURET-THUAL; BONIS; CROLET, 2001) também observaram aumento na corrente de ativação, quanto de reativação com o aumento da molaridade do H₂SO₄, para o teste de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (EPR).





Fonte: Autoria própria (2023).

Além disso, na Figura 49-c, identifica-se um pico de densidade de corrente durante a reativação, comportamento esperado para materiais sensitizados (S850) conforme a norma ISO 12732. Os gráficos da condição S850 foram aqueles que apresentaram maior intensidade de corrente de ativação, uma vez que essa fase deletéria contribui para a redução na resistência à corrosão do material por criar zonas de depleção de cromo, o qual é o elemento responsável por estabilizar a camada passiva dos aços inoxidáveis (MA et al., 2017; MOURA et al., 2008).

Destaca-se os menores tamanhos de grão (precipitados) para a fase σ nas condições submetidas a 850 °C, quando comparadas à condição S950, conforme evidenciado nas Figuras 44-b e 44-c. Essa característica microestrutural pode contribuir para o aumento da área de

contornos de grãos com depleção de cromo e potencial menos nobre que as regiões adjacentes. A região com depleção atua como anodo no par galvânico formado com o meio dos grãos, sendo responsável pelo aumentando a suscetibilidade à CI do material. Tal comportamento foi evidenciado no trabalho Lo, Kwok e Chan (2011), em que a morfologia e a quantidade da fase sigma no UNS S32950 influenciaram os resultados de DL-EPR. Nesse estudo, os autores inferiram que a formação da fase sigma empobrece (em cromo) a austenita primária próxima às partículas da fase sigma, tornando a camada passiva de óxidos não protetora durante a varredura de reativação. Os autores identificaram que as interfaces sigma/austenita são mais numerosas (menores tamanho de grão e maior fração de σ) em tratamentos de envelhecimento em temperaturas menores, resultando em maior gral de sensitização (DOS) (LO, K. H.; KWOK; CHAN, 2011).

Avaliando as curvas de ativação das amostras MB, S950, S1000 e S1150, percebe-se que a corrente variou de forma semelhante durante os ensaios de DL-EPR mantidas a mesma solução. Na condição de S950, apesar da precipitação da fase σ , a morfologia e a menor fração volumétrica não resultaram em uma perda significativa de resistência à corrosão do material.

Comparativamente, Sun *et al.* (2021) alcançaram um resultado semelhante ao avaliar a corrosão intergranular do aço inoxidável hiper duplex UNS S32707. Utilizando curvas de polarização de DL-EPR (em meio de H₂SO₄ 2 mol/L + HCl 1 mol/L) observaram que as condições, tanto conforme recebido quanto após tratamento a 900 °C por 30 min, resultaram em curvas semelhantes, mesmo na presença das fases deletérias σ e Cr₂N. Com base no estudos de Rezende *et al.* (2018) sobre o AID UNS S31803, os resultados de DL-EPR demonstraram similaridade para o material base e na condição solubilizada a 1100 °C (em meio de H₂SO₄ 2 mol/L + HCl 1 mol/L).

Ademais, na Figura 49, identifica-se dois picos de corrente para as curvas de polarização, destacados pelas setas 1 e 2. Esse padrão foi observado para todas as amostras, embora com menor evidência para o gráfico da Figura 49-c, em solução de H_2SO_4 2,5 mol/L + HCl 1 mol/L, onde o pico de corrente no potencial mais positivo foi significativamente superior ao do potencial mais negativo. Especialmente para essa condição, foi necessária a deconvolução das curvas para obter maior confiabilidade na definição da posição dos picos. Ressalta-se, ainda, que os dois picos de corrente também estiveram presentes para as curvas de reativação das peças S850, como indicado pelas setas 3 e 4, em meio de H_2SO_4 2,5 mol/L + HCl 1 mol/L.

De acordo com Lee, Jeon e Park (2013), o pico de corrente localizado em um potencial mais alto (mais à direita) é referente à dissolução da γ , enquanto o pico do valor de potencial mais baixo, da α (LEE; JEON; PARK, 2013). Segundo Lo *et al.* (2006), que conduziram ensaios

de polarização potenciodinâmica e potenciostática em solução de H₂SO₄ 2 mol/L + HCl 1 mol/L no UNS S32205, notou-se que os potenciais de dissolução das fases γ e α são, respectivamente, 250 mV e -315 mV (*versus* eletrodo de calomelano saturado (SCE), ou seja, aproximadamente -10mV, para γ , e -75mV, para α , *versus* eletrodo padrão de hidrogênio (NHE)) (LO, I. H. et al., 2006). Isso foi constatado após os testes de corrosão potenciostático, no quais o ataque foi seletivo em cada uma das fases. Desse modo, as setas presentes nos gráficos da Figura 49 indicam os picos de corrente localizados nos potenciais de dissolução da α (seta de número 1) e da γ (seta de número 2) durante a ativação. Ainda com base no estudo de Lo *et al.* (2006), que também avaliou variações de molaridade em meios de ácido sulfúrico e clorídrico, verificou-se que, para uma concentração de HCl a partir de 1 mol/L, o pico de corrente de dissolução da austenita tende, geralmente, a ser mais evidente e se deslocar para um potencial mais nobre, conforme o eletrólito se torna mais agressivo, como observado na Figura 49-c. Ademais, essa pode ser a razão do comportamento de todas as curvas da Figura 49 terem picos de corrente localizados em potenciais cada vez mais elevados.

Nas soluções de 0,5 e 1,5 M H₂SO₄, constatou-se que a intensidade da densidade de corrente dos picos 1 e 2 está diretamente relacionada às proporções (estereologia quantitativa) de ferrita e austenita conforme evidenciado na Figura 45. Como observado na Figura 49, a quantidade da fase α , aumenta de 850 até 1150 °C seguido pelo incremento na intensidade de corrente máxima no potencial associado à dissolução da ferrita. A condição MB apresentou o mesmo comportamento, mas somente para o ensaio realizado em 0,5 mol/L de H₂SO₄. Embora a amostra S1000 possua uma fração volumétrica ligeiramente maior de γ em comparação com α , apresentou um comportamento semelhante ao MB. Enquanto isso, nas condições S850 e S950, caracterizadas por uma maior fração de γ , o pico de maior intensidade está associado ao pico de maior potencial (pico 2). Em solução de 2,5 M H₂SO₄, um eletrólito mais agressivo, observaram-se picos de maior intensidade para a fase γ , o que pode estar relacionado a uma contribuição de pares galvânicos existentes entre as fases. Isso é destacado pela presença de picos de reativação para a condição tratada à 850°C, conforme mencionado anteriormente.

A Tabela 7 apresenta os potenciais de dissolução das fases α (pico 1) e γ (pico 2) para cada condição avaliada, durante as curvas de polarização de ativação e reativação. Os potenciais correspondentes aos picos de corrente foram identificados por meio da deconvolução das curvas de ativação e reativação. A Figura 50 fornece exemplos do processo de deconvolução das curvas para as condições S850 e S1000 em H₂SO₄ 2,5 mol/L + HCl 1 mol/L.

Figura 50-Exemplo das deconvoluções realizadas para identificação da posição dos picos de dissolução em H₂SO₄ 2,5 mol/L e HCl 1 mol/L: a) S1000 – activation scan, b) S850 – activation scan e c) S850 – reactivation scan.



Fonte: Autoria própria (2023).

Eletrólito	H2SO4 0,5 mol/L HCl 1 mol/L		H ₂ SO ₄ 1,5 mol/L HCl 1 mol/L		H ₂ SO ₄ 2,5 mol/L HCl 1 mol/L	
Fase Amostra	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita
BM	-103 ± 8	-45 ± 10	-66 ± 2	-17 ± 2	-50 ± 2	13 ± 2
S850 Ativação	-79 ± 7	-35 ± 1	-82 ± 5	1 ± 10	26 ± 2	60 ± 18
S850 Reativação	-	-	-	-	-57 ± 8	29 ± 13
S950	-93 ± 5	-38 ± 6	-67 ± 2	-14 ± 2	-35 ± 9	31 ± 33
S1000	-97 ± 1	-39 ± 1	-76 ± 5	-20 ± 4	-62 ± 10	11 ± 18
S1150	-93 ± 2	-44 ± 8	-61 ± 11	-30 ± 4	-75 ± 7	-10 ± 6
Média	-94 ± 8	-39 ± 6	-72 ± 11	-16 ± 10	-43 ± 44	22 ± 29

Tabela 7 – Potenciais [mV], vs NHE, de dissolução da ferrita e austenita do AID UNS S32205 submetido a tratamentos térmicos na faixa de 850 a 1150 °C e em seu estado de fornecimento

Fonte: Autoria própria (2023).

A dispersão dos potenciais de dissolução apresentados pelas fases $\alpha e \gamma$ foram menores para os ensaios realizados nas concentrações de 0,5 e 1,5 mol/l de H₂SO₄ + HCl 1 mol/L. A condição em que a polarização foi realizada em meio de H₂SO₄ 2,5 mol/L + HCl 1 mol/L apresentou maior desvio padrão especialmente para o pico referente a fase y. Percebe-se, partindo dos valores médios de dissolução das fases $\alpha \in \gamma$, obtidos para cada eletrólito que os potenciais se tornam cada vez mais positivos, conforme mais agressivo o eletrólito, da mesma forma como observado por Lo et al. (2006). Além disso, potenciais semelhantes, versus NHE, foram encontrados em outros estudos de AID's em meios com ácido clorídrico e sulfúrico. Lee, Jeon e Park (2013) obtiveram um potencial de dissolução para a fase α entre -76 e -61 mV, e entre -4 e 21 mV para a γ , ambos versus NHE, tendo como objeto de estudo um aço inoxidável super duplex (LEE; JEON; PARK, 2013). Já nos trabalhos de Lo et al. (2006) e Tsai e Chen (2007), o material estudado foi o AID 2205. Para um eletrólito de H_2SO_4 2 mol/L + HCl 1 mol/L, como já visto anteriormente, os potenciais verificados foram iguais a -10 mV, para γ , e -75 mV, para α, versus NHE. Enquanto isso, em um meio de ácido sulfúrico a 2 mol/L com ácido clorídrico a 0,5 mol/L, os potenciais obtidos foram de aproximadamente 0 mV para a fase γ e -50 mV para a fase α , *versus* NHE (TSAI; CHEN, 2007).

Além disso, observou-se que, para otimizar o ajuste da curva de deconvolução durante a varredura de reativação, foi necessário incorporar um pico adicional (3^{''}) na condição de S850 (1,0 mV vs NHE). O pico adicional pode estar associado à intensificação da corrosão intergranular e/ou na matriz, como também a presença de fases deletérias como γ_2 e σ . Wu e Tsai (2003) (WU; TSAI, 2003), ao investigarem o UNS N06600 (liga inconel 600) por meio da técnica de SL-EPR, notaram uma curva de polarização associada a três picos individuais. Segundo os autores, tais picos poderiam estar associados à corrosão intergranular, pites e da matriz. No presente trabalho não foi observada corrosão localizada por pites, entretanto, no que diz respeito à matriz composta por ferrita e austenita, percebe-se que nas condições em que houve a presença de um pico de reativação, além dos contornos da fase sigma terem sofrido intensa corrosão, a fase austenítica também apresentou uma corrosão cada vez mais severa com o aumento da concentração de ácido sulfúrico no eletrólito.

Desse modo, infere-se que o aumento da molaridade de H₂SO₄ no eletrólito aumentou a intensidade tanto da corrosão intergranular da fase σ , quanto da fase γ , sendo que somente na concentração de 2,5 mol/L de ácido sulfúrico, o eletrólito foi agressivo o suficiente para causar uma corrosão intergranular nos contornos dos grãos da austenita (seção 5.2.3). Ainda é importante destacar que, na maioria dos estudos existentes na literatura sobre os testes de DL-EPR em AID's, os materiais analisados eram bifásicos. No entanto, neste trabalho, algumas condições apresentaram a presença de uma terceira fase em quantidades significativas (σ). Por fim, a sensitização foi detectada na curva de polarização da condição S850, que, além do pico de ativação (I_p), também exibiu o pico de reativação (I_r) na solução de 2,5 mol/L de ácido sulfúrico (Figura 51).

Figura 51 – Gráficos de densidade corrente pelo potencial para as condições S850 após ensaio de DL-EPR em eletrólito composto por H₂SO₄ 2,5 mol/L e HCl 1 mol/L.



De acordo com a norma ISO 12732, se o valor do grau de sensitização (DOS) for inferior a 0,01, o material é considerado não sensitizado; se estiver na faixa de 0,01 e 0,05, o aço é classificado como parcialmente sensitizado. No contexto deste estudo, um valor acima de 0,05, indica que o material é categorizado como sensitizado para a condição S850, com um Ir/Ip (DOS) de 0,174 \pm 0,077. As demais condições não apresentaram o pico característico na reativação (DOS = 0).

5.2.3. Caracterização das superfícies antes e após o ensaio de DL-EPR

Nas Figuras de 52 a 56 são apresentadas as micrografías da seção normal do aço inoxidável duplex UNS S32205, na condição MB, após ataque químico com solução de Behara e após os ensaios de DL-EPR, nas distintas soluções de H₂SO₄ (0,5, 1,5 e 2,5 mol/L) com adição de HCl 1 mol/L. É possível observar nas Figura 52- b, c e d, que os riscos das lixas provenientes da preparação metalográfica persistiram nas três concentrações de ácido sulfúrico do eletrólito. Nota-se, ainda, que os riscos se tornam menos destacados à medida que o eletrólito se torna mais agressivo, que está relacionado a uma maior corrosão com o aumento da concentração de H₂SO₄, no meio eletroquímico. A avaliação do ataque promovido na superfície do MB após o ensaio de DL-EPR não revela corrosão no contorno de grão, o que se correlaciona com a inexistência de um pico de corrente de reativação nas curvas. Rezende *et al.* (2018), que estudaram o UNS S32205, também não identificaram corrosão intergranular para esse material em condição semelhante em um eletrólito similar ao utilizado no presente trabalho (H₂SO₄ 2 mol/L + HCl 1 mol/L) (DE REZENDE et al., 2018).





Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 53, tem-se as micrografias da condição S850, onde há a presença da fase sigma. Nas Figura 53-(c-e), observa-se: ataque mais severo nos contornos dos grãos da fase sigma e revelação dos contornos dos grãos austeníticos nas "ilhas" de austenita, com o aumento da concentração de H₂SO₄ no meio eletroquímico. Esses resultados podem ser correlacionados com os picos de ativação apresentados na curva de reativação de DL-EPR.

Figura 53 – Micrografias, obtidas por MEV, do AID UNS S32205 submetido a tratamento térmico a 850
°C por 30 min após ataque químico com reativo Behara modificado por 5 s (a) e após ensaio de DLEPR
em eletrólito composto por HCl 1 mol/L e H₂SO₄ nas concentrações de: b) 0,5 mol/L, c) 1,5 mol/L,
d) 2,5 mol/L e e) 2,5 mol/L em magnificação de 5000 vezes.



Fonte: Autoria própria (2023).

Analisando-se as principais mudanças superficiais após os ensaios de DL-EPR na amostra S850 em soluções de H₂SO₄ de 1,5 e 2,5 mol/L, nota-se que os contornos da fase σ se tornaram mais destacados, indicando uma corrosão intensa na interface com a fase vizinha. Alvarez *et al.* (2017) estudou o aço inoxidável super duplex UNS S32750 tratado termicamente a 850°C por tempos de 5 a 90 min. Em sua pesquisa, o autor utilizou um eletrólito composto por H₂SO₄ 2,5 mol/L + KSCN 0,02 mol/L + NaCl 1 mol/L para os testes de DL-EPR. Após os ensaios de corrosão intergranular, foram identificadas as fases sigma e austenita secundária, (produtos da reação eutetóide da dissolução da fase α) entre as "ilhas" de austenita e ao redor dos grãos ferríticos (ALVAREZ et al., 2017). De maneira semelhante, a fase γ_2 também foi detectada por Del Abra-Arzola *et al.* (2018) quando caracterizou a superfície do UNS S32205, tratado por 30 min a 850°C, após ensaio de DL-EPR em H₂SO₄ a 2 mol/L e HCl a 1 mol/L. Desse modo, a Figura 53-e apresenta regiões atacadas com maior severidade pelo teste de DL-EPR. As áreas dos grãos que fazem interface com a fase sigma foram aquelas que sofreram corrosão com maior severidade. No entanto, além dos efeitos da σ , as fases γ_2 e χ (apesar da baixa fração volumétrica) podem também ter influenciado na maior intensidade de corrosão intergranular das amostras tratadas a 850°C para o ensaio realizado no eletrólito de H₂SO₄ 2,5 mol/L + HCl 1 mol/L (DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018).

Para a condição S950, os contornos de grão tanto da fase σ , quanto da fase γ , foram atacados de forma preferencial durante os ensaios de corrosão (Figura 54). No entanto, nas "ilhas" de austenita, os contornos dos grãos austeníticos ficaram menos destacados quando comparados a S850. Esse comportamento pode ser correlacionado com as curvas de polarização dos ensaios de DL-EPR, onde a amostra S950 apresentou densidade corrente inferior a S850. Logo essa diferença na intensidade de corrosão nas curvas de ativação reflete a severidade do ataque corrosivo nos contornos da fase γ . Imagens de corrosão intergranular semelhantes foram verificadas no estudo de Zanotto *et al.* (2015), onde o material de estudo foi o AID LDX 2101[®] tratado a 650, 750, 850 °C. O autor observou que também houve a presença de um ataque nos contornos de grãos da austenita, apesar do ensaio de DL-EPR não apresentar pico de corrente na curva de reativação (ZANOTTO et al., 2015).

Além disso, cabe ressaltar que além da porcentagem da fase sigma, a morfologia dos grãos pode ser um fator determinante para uma maior susceptibilidade à corrosão intergranular (LO, K. H.; KWOK; CHAN, 2011). Como observado anteriormente nas curvas de DL-EPR, a maior resistência à corrosão intergranular da condição S950 pode estar associada ao maior tamanho dos precipitados da fase sigma, diminuindo a área de contorno entre a fase sigma e a matriz, e, portanto, a menor quantidade de fases deletérias por unidade de área.

Figura 54 – Micrografias, obtidas por MEV, do AID UNS S32205 submetido a tratamento térmico a 950 °C por 30 min após ataque químico com reativo Behara modificado por 5 s (a) e após ensaio de DLEPR em eletrólito composto por HCl 1 mol/L e H₂SO₄ nas concentrações de: b) 0,5 mol/L, c) 1,5 mol/L, d) 2,5 mol/L e e) 2,5 mol/L em magnificação de 5000 vezes.



Fonte: Autoria própria (2023).

Por fim, por meio das Figuras 55 e 56, verifica-se que as amostras S1000 e S1150 apresentaram um comportamento eletroquímico semelhante à do MB, em que não foram detectados contornos de grãos sensitizados. Esses resultados estão relacionados à presença da microestrutura bifásica (ausência da fase σ), e ao comportamento eletroquímico semelhante nas curvas de polarização. A discrepância nos percentuais volumétricos das fases α e γ nas amostras BM, S1000 e S1150, não foi identificada como um fator determinante para a susceptibilidade à corrosão intergranular (CI).

Figura 55 – Micrografias, obtidas por MEV, do AID UNS S32205 submetido a tratamento térmico a 1000 °C por 30 min após ataque químico com reativo Behara por 40 s (a) e após ensaio de DLEPR em eletrólito composto por HCl 1 mol/L e H₂SO₄ nas concentrações de: b) 0,5 mol/L, c) 1,5 mol/L e d) 2,5 mol/L



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 56 – Micrografias, obtidas por MEV, do AID UNS S32205 submetido a tratamento térmico a 1150 °C por 30 minapós ataque químico com reativo Behara por 30 s (a) e após ensaio de DLEPR em eletrólito composto por HCl 1 mol/L e H₂SO₄ nas concentrações de: b) 0,5 mol/L, c) 1,5 mol/L e d) 2,5 mol/L



Fonte: Autoria própria (2023).

A composição nominal da liga e os resultados da composição química semiquantitativa das fases antes e após os testes de corrosão, determinados por meio da técnica de EDS são apresentados na Figura 57. A partir dos resultados, verifica-se que a fase α em comparação a γ e, com exceção da condição em estado de fornecimento, possui uma maior porcentagem em peso dos elementos cromo e molibdênio, assim como esperado, uma vez que estes são classificados como elementos alfagênicos. Enquanto isso, a austenita apresentou uma composição química com maior porcentagem em peso do elemento gamagênico, níquel. Os trabalhos de Gong *et al.* (2010), Zhang *et al.* (2018) e Silva *et al.* (2022) retrataram resultados análogos para essas fases. Ademais, tanto a fase α quanto a fase γ apresentaram composições químicas em faixas próximas a outros trabalhos da literatura (GHOSH; MONDAL, 2008; SATHIRACHINDA; PETTERSSON; PAN, 2009; SILVA, R. et al., 2022).

Figura 57- Teor de cromo, níquel e molibdênio (em % p.) de cada fase nas amostras do UNS S32205 submetidas a tratamento térmicos de 850 a 1150 °C antes e depois dos testes DL-EPR.



Fonte: Autoria própria (2023).

No que diz respeito à fase σ , esta apresentou uma composição química de aproximadamente 28% de Cr, 3% de Ni e 7% de Mo. Comparativamente a fase sigma tem uma proporção em peso maior para os elementos Cr e Mo, e menor para o Ni, quando comparada às fases ferrita e austenita. Os estudos realizados por Sieurin e Sandström (2007) e Cavalcanti (2019), que empregaram os aços UNS S32205 e UNS S82441, respectivamente, constataram que, após um tratamento a 850°C, a composição química média da fase sigma foi de 31% de cromo, 2% de níquel e 5% de molibdênio (CAVALCANTI; MUTERLLE; REINKE, 2019; SIEURIN; SANDSTRÖM, 2007). Em contrapartida, para um tratamento a 930°C, os resultados revelaram uma composição da fase sigma de 32% de Cr, 2% de Ni e 9% de Mo. Contudo, por se tratar de uma análise semiquantitativa por meio de EDS, identifica-se uma diferença nos percentuais da composição química em alguns estudos. Entretanto, os valores obtidos se encontram dentro de uma faixa de composição composta por diversos estudos da literatura (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; GAO, T. et al., 2018; GHOSH; MONDAL, 2008).

Adicionalmente, a precipitação da fase σ nas condições S850 e S950, não promoveu alteração significativa na composição química (%Cr, %Ni e %Mo) das fases α e γ . Neste contexto, no trabalho de Gong *et al.* (2010) os autores ressaltaram a dificuldade em determinar a composição química das fases σ e γ_2 observadas em seu material de estudo, apesar de serem visíveis. De maneira adicional, não se observou alteração significativa após os ensaios de DL-EPR na composição química, uma vez que as fases α , γ e σ das condições estudadas permanecerem próximas àquelas medidas previamente aos testes de DL-EPR.

5.1.4 Conclusões

A partir da análise microestrutural e dos resultados de desempenho em CI do UNS S32205 submetido a tratamentos térmicos de envelhecimento e solubilização, pode-se concluir:

- As amostras do UNS S32205, tanto na condição de fornecimento (MB) quanto após tratamentos térmicos a 1000 e 1150 °C, exibiram uma microestrutura bifásica;
- A fase intermetálica sigma foi identificada apenas nas amostras tratadas a 850 a 950°C;
- A técnica de DRX confirmou a presença das fases α, γ e σ nos tratamentos de envelhecimento realizados sob as condições S850 e S950;
- A amostra tratada a 850°C exibiu uma cinética de precipitação superior para a fase sigma (13,0 ± 0,6%), em comparação com a tratada 950°C, que registrou menor porcentagem (11,2 ± 0,9%);

- A condição de tratamento térmico a 1000°C revelou uma estrutura bifásica, com frações próximas a 50% para cada uma das fases: ferrita (44,4 ± 3,5%) e austenita (55,6 ± 3,5%);
- Quanto maior a temperatura de tratamento térmico, maior o volume percentual da fase α, e consequentemente, menor o da fase γ.
- Quanto maior a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito do ensaio de DL-EPR, maior é a corrente de corrosão e maior é o dano produzido;
- A amostra S850 exibiu a maior corrente de corrosão para todas os eletrólitos testados, enquanto as outras amostras apresentaram curvas de polarização semelhantes;
- Embora as amostras tratadas a 850 e 950 °C apresentarem a fase sigma, apenas as submetidas a 850 °C exibiram corrosão intergranular no teste DL-EPR com eletrólito composto por H₂SO₄2,5 mol/L e HCl 1 mol/L;
- Nos ensaios de DL-EPR foram observados dois picos distintos de dissolução, associado a ferrita e a austenita, com o pico de dissolução da ferrita ocorrendo em potenciais mais baixo. A deconvolução revelou uma correlação direta entre a intensidade de corrente de cada pico e a fração volumétrica da fase correspondente.
- Nas curvas de reativação para as amostras sensitizadas (850 °C), notou-se a formação de um terceiro pico na varredura de reativação, que foi associado a presença da fase sigma e a sua interação com a matriz;
- As análises por meio de MEV, indicaram que a corrosão intergranular foi predominante nos contornos de grão da fase σ. Além disso, em maiores concentrações de H₂SO₄ foi identificada uma corrosão intergranular mais intensa nos contornos de grãos nas fases γ e α;
- As análises de EDS, não permitiram identificar mudanças na composição química das fases após os ensaios de DL-EPR em cada uma das amostras.

5.2 Caracterização mecânica das fases austenita, ferrita e sigma do AID UNS S32205 utilizando técnicas de nanoindentação em dureza e fretting

5.2.1 Contextualização e Motivação do estudo

Na literatura, diversos estudos sobre AID's investigaram a influência da precipitação da fase σ no desempenho em macroescala (DAVANAGERI, M. B. et al., 2015; DAVANAGERI, M.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013; KHAN; CHHIBBER, 2020; MAAMACHE et al., 2021; WANG, M. et al., 2019). Fargas, Mestra e Mateo (2013) evidenciaram melhora na resistência ao desgaste à seco em configuração pino sobre disco (*pin-on-disk*) associada a altas frações volumétricas da fase sigma (40±2%). Em contraste, baixas quantidades (6±2%), apresentaram comportamento semelhante ao UNS S32750 no estado de fornecimento (sem sigma). No estudo de Wang *et al.* (2019) no aço UNS S32507, a precipitação da fase sigma resultou na melhora do desempenho tribológico em ensaios de *fretting*, caracterizado pela redução do coeficiente de atrito e do volume desgastado.

Por outro lado, Davanageri, Narendranath e Kadoli (2017) demonstraram que a resistência ao desgaste à seco (*pin-on-disk*) do UNS S32750 melhorou com o aumento da fração da fase sigma. Recentemente, Maamache *et al.* (2021) avaliou o efeito de diferentes temperaturas de tratamento térmico (650-1150 °C) no aço super duplex UNS S32750 em deslizamento à seco. A temperatura de 850 °C apresentou maior cinética de precipitação da fase sigma, resultando em valores superiores de dureza e módulo de elasticidade, e consequentemente, na menor taxa de desgaste em comparação com todas as condições testadas.

Com base na literatura, há uma grande quantidade de resultados sobre o entendimento das alterações metalúrgicas associadas à tratamentos de solubilização e envelhecimento nessas ligas (DEBOLD, 1989; DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; DOS SANTOS; MAGNABOSCO; DE MOURA-NETO, 2013; MAGNABOSCO, 2009; ZHANG, J. et al., 2018). Contudo, é pouco explorada a influência dos TT nas propriedades mecânicas locais, utilizando a técnica de indentação instrumentada. Na presente seção, essa temática foi avaliada a partir da obtenção da dureza e do módulo de elasticidade por nanoindentação.

Neste contexto, apenas dois trabalhos exploraram essa técnica em aços super duplex tratados termicamente: Argandoña *et al.* (2017) e de Maamache *et al.* (2021), em que o aumento das propriedades mecânicas macroscópicas de aços duplex foi atribuído ao endurecimento da microestrutura como resultado da precipitação das fases secundárias (como σ), as quais apresentaram valores superiores de nanodureza e módulo de elasticidade. Enquanto no AID

padrão UNS S32205 foi identificado apenas um trabalho Wang *et al.* (2017) que avalia o material (como recebido) sem tratamento térmico.

Até o momento, não foram encontrados trabalhos avaliando dureza e módulo de elasticidade (em escala nano), como também estudos emdesgaste em microescala, utilizando a técnica de indentação instrumentada, para o UNS S32205 em tratamentos de envelhecimento e solubilização, considerando diferentes proporções de fase sigma, ferrita e austenita. Todas as pesquisas existentes abordaram o comportamento de desgaste dessa família de aços por meio de métodos tradicionais de macrodesgaste (DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; MAAMACHE et al., 2021).

Assim, os resultados da seção estão direcionados à caracterização mecânica (dureza, módulo e desgaste por *fretting*) em nanoscala nas diferentes fases (sigma, ferrita e austenita) por meio da técnica de indentação instrumentada. A influência de distintas temperaturas de tratamento térmico nas propriedades mecânicas locais do AID UNS S32205 foi avaliada utilizando técnicas de nanoindentação e ensaios de *micro-wear*. Destaca-se que os principais resultados desta seção foram previamente publicados no periódico *Metals* (RIBEIRO et al., 2023).

5.2.2 Propriedades mecânicas

As curvas de carregamento/descarregamento obtidas pela aplicação da carga em função da profundidade de penetração para as fases C, $\alpha \in \gamma$ nas condições S850 e S950 estão apresentadas na Figura 58 . O deslocamento máximo para as fases ferrita e austenita foi semelhante em ambas as condições de tratamento, enquanto para a fase sigma, o deslocamento foi reduzido, indicando um valor de dureza mais elevado.
Figura 58- Curvas de Carga-Deslocamento de diferentes fases nas amostras envelhecidas a (a) 850°C e (b) 950°C.



Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 59 são apresentadas as indentações realizadas para cada condição estudada. Nas Figura 59-a e Figura 59-b, observa-se que o tamanho da indentação na fase V é menor, indicativo de sua maior dureza. Adicionalmente, nas micrografías das amostras envelhecidas (Figura 59-a-b), nota-se a dificuldade em realizar as indentações nas fases separadamente, principalmente devido aos menores tamanhos dos grãos da fase σ .

Figura 59- Imagens geradas por MEV com detector BSD das superfícies com indentações produzidas com cargas de 20 mN em 850 (a), 950 (b), 1000 (c) e 1150 °C (d). Nas imagens (a) e (b) foram identificadas a fase sigma (σ).



Fonte: Autoria propria (2023).

Os valores de dureza e módulo de elasticidade em função da temperatura de tratamento térmico são apresentados na Figura 60-a e Figura 60-b, respectivamente. Ensaios de microdureza Vickers ao longo da seção longitudinal das amostras também foram realizados, a fim de comparar com os resultados das fases individualmente nos ensaios de nano-indentação instrumentada. Os resultados de dureza obtido por ambas as técnicas estão disponíveis na Tabela 8. Cabe ressaltar que o material em estudo é multifásico, adicionando assim, uma maior complexidade nas análises das propriedades mecânicas.



Figura 60 -Valores de dureza (a) e módulo de elasticidade (b) em função da temperatura de envelhecimento. As barras de erro representam o desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2023).

TT		H (GPa)	E (GPa)	Dureza Vickers [HV0.5]
850°C	Ferrita	$4,1 \pm 0.6$	229± 20,4	
	Austenita	$4,0\pm0.3$	220±15,4	333 ± 15
	Sigma	$8,0 \pm 1.5$	220±(10,8)	
950°C	Ferrita	3.7 ± 0.1	227± (8,93)	
	Austenita	$3,6 \pm 0.1$	214± (12,4)	264 ± 13
	Sigma	$8,3 \pm 1.8$	233± (20,6)	
1000°C	Ferrita	$3,6 \pm 0.1$	$225 \pm (13,5)$	240 ± 13
	Austenita	3.6 ± 0.1	210±(12,3)	
	Sigma	-	-	
1150°C	Ferrita	$3,8 \pm 0.1$	227±(13,1)	
	Austenita	$3,8 \pm 0.1$	209± (15,37)	249 ± 4
	Sigma	-	-	
			<i>L</i> (0.000)	

Tabela 8 - Valores médios de dureza - H (GPa) e módulo de elasticidade - E (GPa), obtidos por nanoindentação, e dureza Vickers (HV0.5) das amostras tratadas (dispersão de medição baseada no desvio padrão)

Fonte: Autoria própria (2023).

Nota-se por meio da Figura 60 e da Tabela 8, que a fase sigma apresenta maior dureza quando comparado com às fases ferrita e austenita. Além disso, na condição S850 observa-se maiores valores de dureza na fase ferrita, o que pode estar associado a formação da σ a partir da decomposição eutetóide da α (ARGANDOÑA et al., 2017; DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; MAAMACHE et al., 2021; SILVA, D. D. S. et al., 2021), evidenciado Maamache et al. (2021), realizando ensaios de pelo desvio nos valores obtidos. nanoindentação, observou diferenças significativas de dureza entre as fases α (6,6 GPa) e γ (5,9 GPa) comparadas com a σ (8,8 GPa) no aço UNS S32750. Por outro lado, Argandoña et al. (2017) verificaram um aumento da microdureza (Vickers) e nanodureza (Berkovich) das fases α e γ conforme o incremento na proporção de fase sigma (5,2% e 18.6% volume) no UNS S32706. A nanodureza passou de $6,25 \pm 0.25$ GPa para $6,75 \pm 0.35$ GPa na fase austenita e de $6,46 \pm 0.08$ GPa para $6,98 \pm 0.43$ GPa na fase ferrita. Em ambos casos os valores de dureza entre as fases são iguais.Contudo, a nanodureza da fase sigma foi aproximadamente igual independente do seu conteúdo (7,13 \pm 1,5 GPa), assim como foi obtido na presente pesquisa (Figura 60a, Tabela 8). Wang et al. (2017) avaliando o UNS S32205 solubilizado em 1120°C obteve valores de nanodureza para α de 3,95 ± 0,26 GPa e 4,10 ± 0,18 GPa na γ (WANG, X. F. et al., 2007).

A dispersão dos valores de dureza medidos em fases dispersas em uma matriz pode ser fortemente influenciada por diversos fatores, tais como: i) A relação entre tamanho da indentação e a fase sigma; ii) A rugosidade da superficie; iii) A presença de óxidos na superficie; iv) O tamanho de grão na região de medição; v) A presença e ou quantidade de outros defeitos tais como macla, discordâncias, solução sólida substitucional ou interticial. Além disso, deve-se relacionar as diferenças de dureza conhecidas nas fases ferrita e austenita, comparando os diferentes aços duplex sem precipitação das fases deletérias (ARGANDOÑA et al., 2017; DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; GADELRAB et al., 2012; MAAMACHE et al., 2021). Cabe ressaltar que neste estudo, os distintos tratamentos isotérmicos, além de produzirem mudanças nas frações volumétricas das fases $\alpha e \gamma$, também podem ter induzido tensões internas e texturas cristalográficas que podem influenciar na resposta mecânica do aço (DUPREZ; DE COOMAN; AKDUT, 2000, 2002).Com respeito ao módulo de elasticidade (Figura 60-b), observa-se que os valores médios das fases possuem valores estatisticamente iguais, caracterizado pela dispersão dos resultados apresentado na Tabela 8.

Em relação as análises de micro-dureza (Vickers - HV_{0.5}) fornecem um valor médio, e assim, sua contribuição auxilia nas análises (Tabela 8). Considerando o desvio padrão das medidas, foi obtido um aumento substancial da microdureza (HV_{0.5}) na condição com maior porcentagem de fase sigma (S850), enquanto na condição de S950 os valores são próximos aos obtidos para às condições sem a fase deletéria (S1000 e S1150). Contudo, o amolecimento das condições solubilizadas (Tabela 8) devido à ausência de σ , bem como as maiores porcentagens de γ (1000°C) e α (1150°C) podem ter contribuído para os menores valores globais obtidos em microdureza. Finalmente, assim com reportado em algumas pesquisas (ARGANDOÑA et al., 2017; DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; GADELRAB et al., 2012; MAAMACHE et al., 2021; WANG, M. et al., 2019), o aumento tanto das propriedades mecânicas macroscópicas quanto microscópicas, está atribuído ao endurecimento da microestrutura decorrente da precipitação das fases secundárias. Neste caso, a fase σ apresenta maior dureza. Esse aumento foi confirmado nos ensaios de nanodureza. Assim, o acréscimo das propriedades mecânicas com o tratamento de envelhecimento (850 e 950 °C) se explica pela precipitação da fase deletéria que aumenta a resistência da superfície (ARGANDOÑA et al., 2017; DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; MAAMACHE et al., 2021; WANG, M. et al., 2019).

5.2.3 Ensaio de fretting em microescala

Na Figura 61 são apresentadas as pistas de desgaste obtidas nas superfícies das amostras e os perfis topográficos obtidos antes (*Pre-Scan*, linha preta) e após o ensaio de *fretting* (*Post Scan*, linha vermelha), com objetivo de evidenciar o efeito da microestrutura na profundidade de desgaste. Cabe ressaltar que o material é multifásico, adicionando assim, uma maior complexidade nas análises em desgaste, dessa forma a análise nos perfis de profundidade estão associados a resistência ao desgaste que as fases individualmente proporcionam na avaliação da pista.





Fonte: Autoria própria (2023).

Nas condições envelhecidas (S850 e S950), notou-se por meio dos perfis (Figura 61), uma menor profundidade de penetração nas regiões mais claras, identificadas posteriormente por MEV-EDS como grãos da fase sigma ($28,24 \pm 0,14$ % Cr; 6,58 $\pm 0,37$ % Mo; $2,75 \pm 0,08$ % Ni). Em todas as condições de tratamento, foram observados sulcos resultantes do desgaste por *fretting* como característica predominante nas pistas de desgaste. Esta característica se observa com mais detalhe na Figura 62. O sulcamento (*ploughing*) é consequência do sistema de tensão local associado ao contato individual das asperezas, característica do modo de deformação do desgaste abrasivo. O deslocamento de material ocorre da região do sulco para as bordas (*pile-up*)

Todos os tratamentos térmicos exibiram um mecanismo de desgaste tipo sulcamento (*ploughing*) em comum, como apresentado nas Figura 62. O *ploughing* se identifica pelo deslocamento do material para os lados da pista de desgaste, consequência do sistema de tensão local associado ao contato individual das asperezas, característica do modo de deformação do desgaste abrasivo. O deslocamento de material ocorre da região do sulco para as bordas (*pile-up*) não sendo removido da superfície.

Figura 62-Micrografias de MEV das superfícies desgastadas. (a) Envelhecidas a 850 °C; (b) Tratadas em solução a 1150 °C. A identificação das fases foi avaliada por MEV-EDS



Fonte: Autoria própria (2023).

Tanto para a condição S850 como para S950 foi possível identificar ausência de trincas na pista de desgaste e menor deformação plástica nas regiões com presença da fase σ . Em nenhuma das pistas das condições TT, foram observadas trincas dentro das diferentes fases da microestrutura, nem na interfase entre elas.

O incremento na dureza constatado pelos ensaios de nanoindentação (Figura 60 e Tabela 8) justificam as menores profundidades de pista das regiões com presença da fase sigma (nas posições em que esse constituinte está presente). No caso das condições solubilizadas, obteve-se perfis de profundidade mais uniformes nas pistas (Figura 62) devido às durezas semelhantes das fases ferrita e austenita (Tabela 8 e Figura 60-a). Diversos autores tem evidenciado que a dureza introduzida pela precipitação da fase σ aumenta a resistência ao desgaste durante ensaios tribológicos macroscópicos (DAVANAGERI, M. B.: NARENDRANATH; KADOLI, 2017; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013; MAAMACHE et al., 2021; WANG, M. et al., 2019). Os efeitos de fases deletérias no aço duplex em ensaios tribológicos microscópicos não têm sido avaliados. Do mesmo modo, mecanismos de desgaste semelhantes aos observados foram obtidos em outras pesquisas (DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013). Em particular, Fargas, Mestra e Mateo (2013), avaliando por meio de ensaios de deslizamento à seco (*ball-on-disk*, 20 N, 0.048 m/s), observaram os mecanismos de desgaste do tipo abrasivo (*grooves, ploughing*) independentemente da quantidade de sigma (40% até 6%). Por outro lado, Davanageri, Narendranath e Kadoli (2017) demonstraram que a resistência ao desgaste à seco (pino sobre disco; 10-50 N; velocidade de 1-5 m/s) do AID UNS S32750 melhorou com o aumento do volume da fase sigma (11, 15 e 30%). Os pesquisadores determinaram qualitativamente a redução da deformação plástica causada pelo sulcamento *ploughing* após desgaste, justificando o aumento da resistência ao desgaste devido à maior dureza e menor ductilidade introduzida pela precipitação da fase sigma. Ainda de acordo com os autores, as fases deletérias como a sigma, aumentam a resistência pelo mecanismo de encruamento devido impedimento ao movimento das discordâncias.

Contudo, as melhoras na resistência ao desgaste macroscópico pela precipitação de fases deletérias como σ tem um limite. A respeito, há pesquisas que concordam no fato de que a resistência pode ser reduzida com aumento da distância (FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013) e da taxa de deslizamento (DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018), devido ao efeito abrasivo do desprendimento das partículas da fase σ. Além disso, tanto nos aços duplex tratados por envelhecimento como por solubilização, a perda de resistência acontece pela transição aos mecanismos de desgaste mais severos como fadiga e corte (*cutting*) (DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013). Assim, observa-se que mecanismos de desgaste semelhantes acontecem nos ensaios tribológicos à seco desenvolvidos nesta pesquisa (escala microscópica) como o observado em outros trabalhos (escala macroscópica) (DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013), onde as tensões de contato superam a tensão de escoamento e não são atingidas condições que favoreçam o desgaste por fadiga.

A Figura 63 apresenta o gráfico do coeficiente de atrito (COF) em função do tempo. Esses valores de COF foram medidos durante o movimento da ponta esférica diamantada em contato com as superfícies durante o *micro-fretting*. Observou-se que nos primeiros 200 s, o COF apresentou maiores valores devido à acomodação da esfera na superfície inicial na qual o sulco está inicialmente ausente (*pre-scan* da Figura 63). Depois dessa fase inicial, existe uma tendência à estabilização do CoF para todas as condições. Comportamento semelhante do COF em função do tempo (Figura 63) foram reportados em ensaios de *fretting* na escala macroscópica (50 N, amplitude 100 μ m, 20 Hz, ball Ø 6mm) por Wang *et al.* (2019). Esses autores ainda explicam que a estabilização do atrito acontece por dois efeitos competitivos: a formação de filmes de óxido na superfície do metal e a remoção dos mesmos com consequente contato metal-metal.

Figura 63-Coeficiente de atrito como uma função da temperatura de tratamento térmico. A média e os intervalos de confiança (95%) foram calculados após os primeiros 200 s.



Fonte: Autoria própria (2023).

Considerando a dispersão nos resultados (Figura 63), há diferenças estatisticamente significativas no COF entre as condições envelhecidas (S850 e S950) e as solubilizadas (S1000 e S1150). Além disso, notou-se uma redução do COF com o aumento da percentagem de sigma. Como tendência geral, houve um aumento significativo dos valores de COF no final do ensaio ao incrementar a temperatura de tratamento.

Diversos autores têm evidenciado que a dureza introduzida pela precipitação da fase σ em aços inoxidáveis dúplex, reduz o coeficiente de atrito durante ensaios tribológicos macroscópicos tipo pino sobre disco (*pin-on-disk*) (DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017), recíproco (*reciprocating*) (MAAMACHE et al., 2021) e *fretting* (WANG, M. et al., 2019). Segundo Davanageri, Narendranath e Kadoli (2017), a redução do atrito foi atribuída ao aumento da resistência contra as tensões de contato

desenvolvidas entre o pino e a superfície, em razão do aumento da dureza da microestrutura. Em ensaios tipo *reciprocating* (10 N, 5 mm amplitude), Maamache *et al.* (2021) observaram diferenças nos mecanismos de desgaste e na evolução do COF dependentes da temperatura de tratamento do UNS S32750. As condições sem fases deletérias (1200°C) apresentaram mecanismos de desgaste abrasivo com COF crescente sem estabilizar. Por outro lado, a condição com maior percentagem de fases deletérias (850°C: 17% σ , 11% χ) desenvolveu mecanismos combinados de desgaste tipo abrasivo, adesivo e oxidativo com tendência a estabilização do COF em menores valores. Maamache *et al.* (2021), justificam esse resultado pela diminuição das áreas de contato deslizante e menor cisalhamento, devido à alta dureza oferecida pelas fases deletérias. Apesar dos autores não mencionarem, a evolução do COF é indicativo dos mecanismos de desgaste atuantes.

Em resumo, o aumento significativo do COF ao incrementar a temperatura de tratamento responde às mudanças microestruturais no aço UNS S32205. Até a temperatura de 950°C, o baixo CoF resulta da precipitação da σ com superior dureza em nanoescala, que aumentam a resistência ao cisalhamento e às tensões de contato na superfície. Logo, o aumento da temperatura de tratamento de 1000°C para 1150°C promoveu: aumento dos grãos de austenita e ferrita (Micrografias da Figura 44-d-e); mudanças na fração volumétrica de α/γ (Figura 45); e, finalmente, uma mudança no módulo de elasticidade mantendo nanodureza semelhantes. Todos esses fatores influenciam no comportamento tribológico observado nos ensaios de desgaste em microescala. De fato, outras propriedades mecânicas não avaliadas no presente trabalho são alteradas pelas mudanças microestruturais descritas.

Finalmente, foi avaliado o efeito da preparação superficial para os ensaios de *micro-wear*. A Figura 64-a apresenta o resultado de *fretting* para uma amostra tratada em 850°C cuja superfície foi atacada quimicamente. Enquanto a Figura 64-b apresenta a mesma condição de tratamento com acabamento de polimento.

Figura 64-*Micro-Wear*. Aspecto da superfície após ensaio. Efeito do acabamento (a) Amostra atacada quimicamente; (b) Amostra não atacada (mecanicamente polida); e (c) Coeficiente de Atrito (COF) para as duas condições estudadas.



Fonte: Autoria própria (2023).

Por meio da Figura 64 a-b é possível observar a influência da presença da fase σ em relação a profundidade de penetração da esfera. Isto acontece independentemente do método de preparação superficial. Na Figura 64-c são apresentadas as curvas de COF em função do tempo, cujos valores indicados representam a média e intervalo de confiança (95%) após os primeiros 200 s de ensaio. Tais resultados estão em concordância com a pesquisa de Wang *et al.* (2007) em duplex UNS S32507, utilizando o método de Medição Contínua a Rigidez de Contato (CSM) em um equipamento de nanoindentação com ponta Berkovich. Os autores obtiveram uma dispersão superior nos resultados de dureza e módulo de elasticidade nas superfícies atacadas quimicamente em comparação com as polidas mecanicamente. Neste estudo, as diferenças de preparação superficial não representaram mudanças no valor médio do módulo de elasticidade em ambas as fases: $\alpha e \gamma$ (WANG, X. F. et al., 2007). Contudo, no que diz respeito à nanodureza, ambas as fases nas superfícies atacadas apresentaram valores médios superiores comparando com os valores nas superfícies atacadas quimicamente com objetivo de revelar a microestrutura, e assim, facilitar a escolha da localização do indentador.

5.2.4 Conclusões

Nesta seção, foram avaliadas e correlacionadas as propriedades mecânicas locais e o desempenho em *micro-wear* de um aço inoxidável duplex UNS S32205, tratado termicamente na faixa de temperaturas de 850-1150 °C. As conclusões principais obtidas foram:

- A fase σ apresentou valores maiores de nanodureza (faixa de 8,0–8,5 GPa, em média) em comparação com as fases ferrita e austenita (faixas de 3,6–4,1 GPa), independentemente de sua fração volumétrica. Esse comportamento resultou em maior resistência à deformação plástica da superfície e valores menores de Coeficiente de atrito (COF) em testes de desgaste em microescala por *fretting*,... O desgaste localizado nos grãos da fase σ foi muito menos pronunciado do que nos grãos de ferrita e austenita.
- Todos os tratamentos térmicos avaliados apresentaram mecanismos de desgaste de tipo abrasivo, como sulcos e *ploughing* nos ensaios de *fretting*, sem formação de trincas. Esses mecanismos assemelham-se aos reportados na literatura em ensaios de desgaste convencionais (macroscópicos).

5.3 Efeito do potencial de polarização eletroquímico no comportamento em tribocorrosão do AID UNS S32205

5.3.1 Contextualização e Motivação do estudo

As propriedades dos AID's podem ser alteradas quando aplicados a meios corrosivos agressivos, especialmente em superfícies sujeitas ao atrito (ABREU et al., 2022; PARKER; HORTON; WAHL, 2022; SELVABHARATHI; MURALIKANNAN, 2018). Nestes sistemas, ocorre o fenômeno denominado tribocorrosão, que consiste na ação combinada de cargas mecânicas e corrosivas, onde por meio das suas interações, podem promover a intensificação ou não das taxas de degradação das superfícies metálicas (ABREU et al., 2022; LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; NÚÑEZ et al., 2020; STEMP; MISCHLER; LANDOLT, 2003).

Neste contexto, vários estudos discorrem sobre os efeitos dos parâmetros tribológicos e eletroquímicos durante o desgaste produzido pelos eventos em tribocorrosão (DAI et al., 2023; HAN et al., 2016; MISCHLER et al., 1993; STEMP; MISCHLER; LANDOLT, 2003; SUN, Yong; BAILEY, 2020; ZAVIEH; ESPALLARGAS, 2017). Dentre o interesse dos pesquisadores, destaca-se a avaliação da aplicação de distintos potenciais em sistemas submetidos concomitantemente a processos corrosivos e mecânicos (AKONKO; LI; ZIOMEK-MOROZ, 2005; ALKAN; GÖK, 2021; LI, J. et al., 2017; SUN, Yong; BAILEY, 2020; WANG, X. Z. et al., 2022; ZHU et al., 2022). Os resultados obtidos ressaltam a influência dos potenciais aplicados no comportamento em desgaste do material.

Nesses tribossistemas, comumente são realizados cálculos das parcelas de sinergia entre os eventos mecânicos e eletroquímicos. De acordo com a norma ASTM-G119, a polarização catódica é um método aplicado para a proteção do material em relação a corrosão, obtendo-se assim, somente a parcela de desgaste mecânico (GAO, R. et al., 2019; SUN, Y.; DEARNLEY, 2015; ZHU et al., 2022). Contudo, sob a aplicação de determinados potenciais catódicos pode ocorrer outros efeitos, como a indução da fragilização por hidrogênio (AKONKO; LI; ZIOMEK-MOROZ, 2005; SUN, Yong; BAILEY, 2020). Em outros estudos, a avaliação da parcela de desgaste mecânico ocorre em água destilada ou deionizada (ABREU et al., 2022; SHOCKLEY; HORTON; WAHL, 2017). É importante destacar que essa abordagem desconsidera, qualquer possibilidade da ocorrência de corrosão ou passivação neste meio, o que pode limitar a compreensão abrangente dos fenômenos envolvidos. Abreu *et al.* (2022) no aço inoxidável ferrítico AISI 410 avaliou a tribocorrosão e os efeitos sinérgicos utilizando-se água destilada como meio lubrificante admitindo como meio neutro para aços inoxidáveis, negligenciando a perda por corrosão na avaliação da tribocorrosão. No estudo de

Shockley, Horton e Wahl (2017) no aço inoxidável super duplex 2507 avaliaram a tribocorrosão em condições com a aplicação de potencial anódico ($0,1 e 0,6 V_{SCE}$) e em água deionizada (DI). Segundo os autores, os testes realizados em DI têm como objetivo testar um ambiente com baixa condutividade iônica, sem cloretos e sem potencial aplicado.

Diante do exposto, nota-se a necessidade de comparar o desgaste total sob aplicação de polarização catódica (em meio com cloretos) e com a adoção de água destilada. Além disso, são escassos os estudos direcionados a avaliação da tribocorrosão nos AID's, inclusive no duplex padrão, UNS S32205 submetidos a distintos potenciais catódicos e anódicos. Assim, torna-se importante a avaliação dos parâmetros tribológicos quando submetidos a distintos potenciais anódicos a fim de analisar o efeito da repassivação no volume desgastado devido a interação de efeitos mecânicos.

Nesse sentido, o objetivo desta seção é investigar os efeitos de potenciais anódicos, OCP e catódicos, no aço UNS S32205 em condição de contato esfera contra plano em movimento deslizante do tipo recíproco (*reciprocating*) em meio salino. Ensaios em água destilada (DW) foram conduzidos, a fim de comparar as características tribológicas com as condições sob polarização catódica em que se tem o objetivo de obter a parcela do desgaste mecânico puro. Os parâmetros de atrito, desgaste e corrosão, bem como a resposta eletroquímica durante os testes foram medidos revelando o comportamento tribológico e eletroquímico da liga. Além disso, os resultados da análise Raman deste estudo permitiram adicionar dados à literatura em relação aos produtos de corrosão produzidos em sistema tribológicos e tribocorrosivos nas distintas condições avaliadas.

5.3.2 Propriedades mecânicas

Os ensaios de dureza e módulo de elasticidade das fases ferrita e austenita foram conduzidos utilizando a técnica de nanoindentação, instrumentada com uma carga aplicada de 20 mN, conforme adotado nas condições TT na seção 5.2. Na Tabela 9 são apresentados os valores de dureza e módulo de elasticidade e os valores de dureza Vickers obtidos por indentação instrumentada. As durezas e valores de módulo de elasticidade entre as fases foram similares as obtidas nas condições solubilizadas obtidas na seção 5.2. Além disso, comparativamente, os valores de dureza Vickers (expressos em Kp/mm²) obtidos nos testes de nanoindentação para cada fase foram mais altos do que os obtidos em microdureza Vickers para a superfície de topo ($269 \pm 10 \text{ HV}_{0.5}$).

Fase	H (GPa)	E (GPa)		
Ferrita	3,81 ± (0,07)	227 ± (14,9)		
Austenita	3,82 ± (0,19)	209 ± (15,37)		

Tabela 9- Valores médios de dureza (GPa) e módulo de elasticidade (GPa), obtidos via nanoindentação, das amostras nas fases ferrita e austenita (dispersão das medições baseada no desvio padrão) para o material base

Fonte: Autoria própria (2023).

5.3.3 Polarização Potenciodinâmica

A Figura 65 exibe as curvas de polarização potenciodinâmica em condições de tribocorrosão e corrosão, nas quais são comparadas as situações com e sem deslizamento respectivamente. Os parâmetros eletroquímicos obtidos na região de Tafel estão listados na Tabela 10. O potencial de corrosão (Ecorr) sob corrosão (sem deslizamento) foi de -0,003 V e a densidade de corrente de corrosão (icorr) foi de 0,025 µA/cm². Em comparação com a condição em deslizamento, nota-se que o Ecorr diminuiu aproximadamente -0,3 V e o icorr aumentou para 5,47 µA/cm², o que representa um aumento de mais de duas ordens de magnitude. Assim, constatou-se que em tribocorrosão, a região de Tafel se desloca para a direção catódica associado à destruição do filme passivo e ativação do metal dentro das pistas de desgaste (HARUMAN; SUN; ADENAN, 2020; SUN, Y.; RANA, 2011; ZHU et al., 2022). Por outro lado, o incremento na corrente ocorre devido à aceleração da dissolução anódica causada pela remoção do filme passivo durante o deslizamento, o que resulta na ativação das áreas de contato (HARUMAN; SUN; ADENAN, 2020; SUN, Y.; RANA, 2011; ZHU et al., 2022). A análise do potencial de quebra da camada passiva (E_{bd}), tanto com deslizamento ($1,14 \pm 0,05$ V) quanto sem deslizamento (1,18 \pm 0,04 V), demonstra pouca variação. Além disso, a análise após o ensaio de polarização potenciodinâmica não revela evidências de ataque localizado como pites ou frestas.

Figura 65 - Ensaios de polarização potenciodinâmica (0,5 M de NaCl, 1 mV/s, 20 ± 2 °C). Linhas tracejadas indicam os potenciais selecionados para os testes potenciostáticos.



Tabela 10- Parâmetros eletroquímicos obtidos dos resultados em condição de corrosão e tribocorrosão.

Condições	Ecorr	icorr	βa	βc	
	(VAg/AgCl 3M)	(µA/cm ²)	(mV/dec)	(mV/dec)	
Corrosão	$-0,003 \pm 0,002$	0,025±0,002	$0,268 \pm 0,006$	0,110±0,006	
Tribocorrosão	-0,302±0,007	5,47±1,26	0,218±0,035	0,161±0,030	

Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com a curva de polarização em tribocorrosão na Figura 65, sete potenciais foram selecionados os quais se encontram indicados com as linhas vermelhas pontilhadas. Três potenciais catódicos (-1,0, -0,8 e -0,4 V), ou seja, mais negativos em relação aos potenciais de corrosão para ambos os ensaios. Dois potenciais anódicos na região de passivação 0,05 V e 0,8 V. Por fim, o sétimo potencial foi o obtido no ensaio em OCP.

5.3.4 Efeito do potencial no coeficiente de atrito.

A Figura 66-a ilustra o efeito dos potenciais selecionados (0,8, 0,05, OCP, -0,4, -0,8 e -1,0 V) no coeficiente de atrito (COF) obtido durante os ensaios de tribocorrosão. Além disso, é apresentada a curva de coeficiente de atrito resultante do ensaio de tribo em meio de água destilada (DW). Na Figura 66-b são apresentados os valores médios de COF. Observa-se para as condições com potenciais catódicos e em água destilada (DW), o aumento significativo nos

valores de COF já nos primeiros 250 s de deslizamento. Após o incremento inicial, o COF tende à estabilização em todos os casos. Contudo, o COF inicial máximo da condição -0,4 V foi substancialmente inferior as demais catódicas e DW. Um maior atrito em deslizamento sob potenciais catódicos ou em água destilada foi observado durante testes de tribocorrosão em diversos metais passivos (SHOCKLEY; HORTON; WAHL, 2017; SUN, Y.; DEARNLEY, 2015; SUN, Y.; RANA, 2011; WANG, X. Z. et al., 2022; ZHU et al., 2022). Esse fenômeno é atribuído à ausência de uma película passiva de óxidos em potenciais catódicos, que aparentemente possui uma ação lubrificante que reduz o atrito (WANG, X. Z. et al., 2022). Nessas situações a ausência da camada passiva pode implicar no aumento da componente de adesão entre o corpo e contra corpo e por consequência do COF.

Figura 66- a) Curvas de coeficiente de atrito (COF) registrado durante o deslizamento no potencial de circuito aberto (OCP), água destilada e em potenciais anódicos e catódicos aplicados sob carga de 2 N; e b) COF médio medido em função das condições de ensaio a partir de 1200 s de deslizamento (dispersão das medições baseada no desvio padrão).



Nas condições de PA, também é observado o aumento inicial do COF após iniciar o deslizamento, seguido de uma tendencia clara à estabilização (Figura 66-a). Esse aumento devese à remoção inicial da camada de óxidos existente e ao incremento gradual da área de contato. Salienta-se que os menores valores de COF (Figura 66-b) foram obtidos nas condições potenciostáticas anódicas e na condição de OCP. Isto pode ser decorrente do efeito da formação e remoção da película de passivação, como deduzido em outros trabalhos (SHOCKLEY; HORTON; WAHL, 2017; SUN, Y.; DEARNLEY, 2015; SUN, Y.; RANA, 2011; ZHU et al., 2022). Por outro lado, na ausência de potencial aplicado, se destaca a diferença significativa do COF entre a condição DW e OCP. Infere-se que o NaCl em conjunto com a aplicação de um tribofilme, com propriedades lubrificantes, reduzindo assim o atrito no período de desgaste (SHOCKLEY; HORTON; WAHL, 2017; SUN, Y.; DEARNLEY, 2015; WANG, X. Z. et al., 2022; ZHU et al., 2022).

Schockley, Horton e Wahl (2017), em potenciais anódicos observaram menores valores de COF em relação a condição com água deionizada, o que corrobora o efeito da polarização anódica como precursor de um tribofilme para auxiliar no movimento entre o corpo e contra-corpo. Neste contexto, Wang *et al.* (2022) avaliaram o comportamento em tribocorrosão de três superligas à base de níquel (Inconel 800, 825 e 625) em solução de NaCl a 3,5%, carga de 4N e contra-corpo de Si₃N₄, sob condições de polarização catódica, anódica e OCP. Por meio dos resultados de XPS os autores confirmaram que a composição do tribofilme gerado nesses tribossistemas, dependerem da composição das ligas, e dos potenciais de polarização. Com o aumento do potencial de -0,80 V para +0,25 V, ocorre a diminuição do COF, a partir do aumento do teor de óxidos no tribofilme e maior volume desgastado.

5.3.5 Densidade de corrente de corrosão durante e após o deslizamento

Na Figura 67-a, observa-se as alterações na corrente durante o processo de desgaste concomitante a aplicação de potenciais catódicos e anódicos. Na Figura 67-b se resumem os valores médios da densidade de corrente. Nota-se que com o incremento do potencial aplicado de -1,00 V para + 0,8 V, as densidades de corrente durante o desgaste aumentam, tal comportamento está correlacionado com o processo de dissolução do material (AKONKO; LI; ZIOMEK-MOROZ, 2005; HARUMAN; SUN; ADENAN, 2020; SUN, Y.; RANA, 2011; WANG, X. Z. et al., 2022; ZHU et al., 2022). Nos potenciais catódicos -1,0 e -0,8 V, em todos os períodos do ensaio (antes, durante e após o deslizamento) a densidade de corrente é catódica, indicando que o material não foi submetido a corrosão eletroquímica, sendo assim, a perda de

material ocorre devido ao desgaste mecânico. Ao iniciar o deslizamento, o valor da corrente diminui e posteriormente retorna ao valor inicial com o fim da solicitação mecânica. A Figura 67 também mostra que a corrente catódica é influenciada pelo potencial aplicado, sendo que quanto menor for o potencial aplicado, mais negativa é a corrente, comportamento observado em outros trabalhos com ligas metálicas (SUN, Yong; BAILEY, 2020; ZHU et al., 2022). Ademais, é possível correlacionar o comportamento similar de densidade de corrente entre as condições de PA (0,8 e 0,05 V) pois os potenciais encontram-se na região passivação em condição de tribocorrosão conforme as curvas potenciodinámicas da Figura 65.

Figura 67- Densidades de corrente nos testes de polarização potenciostática sob carga de contato de 2 N em solução de 0,5 M NaCl: (a) Registro das Densidades de Correntes em função do tempo; (b) Densidade média de Corrente em função do potencial aplicado (dispersão das medições baseada no desvio padrão).



Fonte: Autoria própria (2023).

Contudo, na polarização catódica em -0.4 V, os valores de densidade de corrente aumentam com o desenvolvimento do ensaio. A partir da dispersão dos valores da curva, notase valores de corrente positivos e próximos de zero, inferindo que esse potencial não seja suficiente para limitar a dissolução por corrosão.

Em potenciais anódicos (0,05 e 0,8 V), observa-se um aumento acentuado da densidade de corrente com o início do deslizamento (Figura 67-a). Nessas situações, a densidade de corrente diminui imediatamente após finalizado o ensaio (6000 ciclos), confirmando a repassivação do material. Esse fato, corrobora com a ausência de corrosão localizada dentro e fora das pistas de desgaste, confirmado na caracterização pós ensaio utilizando microscopia eletrônica (Seção 7.5). A maior dispersão nas curvas da Figura 67 para as condições anódicas (0,05 e 0,8 V) e -0,4 V, pode ser atribuído aos processos de despassivação e repassivação que ocorrem na trilha de desgaste.

Ademais, os testes de tribocorrosão em OCP mostraram que uma vez iniciado o deslizamento, o potencial cai abruptamente para cerca de -330 mV, com um rápido aumento nos primeiros ~200 s, indicando uma tentativa de repassivação da superfície nos primeiros ciclos (Figura 68). Porém ao longo dos demais ciclos o potencial cai continuamente e tende a estabilizar no fim da solicitação mecânica. Esse comportamento pode estar associado ao aumento da área ativa no decorrer dos ensaios. Portanto, tem-se um deslocamento catódico, como observado em estudos anteriores quando o desgaste é iniciado. Essa mudança é normalmente atribuída à destruição do filme passivo, seguida pelo estabelecimento do acoplamento galvânico entre as áreas mecanicamente despassivadas (ânodo) e as áreas passivadas circundantes (cátodo) (PAPAGEORGIOU; MISCHLER, 2012). Por fim, finalizado o deslizamento, o OCP aumenta rapidamente indicando a tentativa de repassivação do filme na pista de desgaste. No entanto, o potencial registrado após a solicitação mecânica não consegue retornar rapidamente ao seu valor original, devido à superfície desgastada.

Figura 68- Potencial de circuito aberto (OCP) registrado antes, durante e após o deslizamento sob carga de contato de 2 N em 0,5 M NaCl.



5.3.6 Perda de material na pista de desgaste

As projeções 3D das pistas de desgaste são mostradas na Figura 69, destacando-se as condições extremas de polarização anódica (+0,8 V) e catódica (-1,0 V) por motivos comparativos. Nas reconstruções (Figura 69) se observa o acúmulo material principalmente nos extremos das pistas para as condições -1,0 V, OCP e DW. Além disso, as projeções permitem qualitativamente destacar diferenças na profundidade e largura das pistas, e portanto no volume de desgaste.



Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 70 se apresentam os resultados de volume de desgaste total (V_T) em todas as condições. Houve a redução do volume de desgaste total (V_T) nas condições em PC e DW, comparativamente as condições em OCP e PA. Esse resultado, é corroborado com as curvas potenciostáticas apresentadas anteriormente (Figura 67) as quais apresentam densidades de correntes negativas para as condições em PC, que sugerem que houve desgaste mecânico puro sem contribuição da parcela de corrosão.



Figura 70- Volume total perdido em relação as condições avaliadas após deslizamento com carga de 2 N durante 6000 ciclos (dispersão das medições baseada no desvio padrão).

Outros pesquisadores também observaram um maior volume de desgaste em ensaios potenciostáticos com polarização anódica em comparação com os catódicos(ALKAN; GÖK, 2021; HARUMAN; SUN; ADENAN, 2020; SUN, Yong; BAILEY, 2020). Se associa que as condições de PC prevalece a proteção contra a corrosão da superfície, enquanto a adoção de PA, a remoção da película e o potencial de passivação aplicado favorece o processo de corrosão e a formação de uma nova pelicula (ALKAN; GÖK, 2021; HARUMAN; SUN; ADENAN, 2020; SUN, Yong; BAILEY, 2020). Em testes de tribocorrosão em metais passivos, é frequentemente observado que o desgaste total em deslizamento quando se aplica PC é menor em relação ao OCP e PA, associado à contribuição reduzida da sinergia entre os eventos de corrosão e mecânicos. Diante disso, diversos pesquisadores utilizam os valores de desgaste total medidos em PC como a parcela do desgaste mecânico, que juntamente com a condição de OCP ou PA, obtêm-se a contribuição da sinergia (GAO, R. et al., 2019; HARUMAN; SUN; ADENAN, 2020; SUN, Yong; BAILEY, 2020; ZHANG, B. B. et al., 2017).

No entanto, como demonstrado na Figura 70, o desgaste em potenciais catódicos não possui um único valor, mesmo sob iguais condições de carga mecânica e deslizamento, e é dependente do potencial, sendo assim, existem outros fatores que podem contribuir para o desgaste mecânico em potenciais catódicos. Ao confrontar os resultados apresentados na Figura 67 e 70, nota-se que o aumento do potencial catódico de -0,8 para -1,0V promove redução na densidade média de corrente. No entanto, o volume de desgaste mantém-se equivalente.

Neste sentido, analisando o efeito de PC na liga de CrCoMo, Sun e Baile (2020), concluíram que é difícil determinar o componente puro de desgaste mecânico na tribocorrosão

simplesmente realizando um teste em um potencial catódico arbitrário. Especificamente em -0.4 V, nota-se que o potencial não é suficiente para garantir uma proteção contra corrosão, evidenciado nos valores próximos de zero e positivos da densidade de corrente (Figura 67-a) no decorrer do ensaio e nos elevados valores de volume desgastado (Figura 70).

No ensaio conduzido em água destilada, observou-se que a perda de volume devido ao desgaste é superior às condições de -0,8 e -1,0V, indicando que o uso de água destilada (DW) não é eficiente na proteção contra corrosão. Além disso, no tribossistema em estudo, notou-se que a água destilada proporciona um nível de proteção contra a corrosão superior em comparação a aplicação de PA e na condição de OCP. Observou-se também, que o aumento dos potenciais anódicos (0,05 e 0,8V) resultou em maiores volumes de desgaste em comparação com a condição em OCP.

5.3.7 Caracterização das pistas de desgaste

Na Figura 71 são apresentadas as imagens das extremidades e das porções centrais das pistas de deslizamento obtidas por MEV. Em todas as condições, observa-se a presença marcante de riscos de abrasão no sentido do deslizamento, indicando que o mecanismo predominante de desgaste é a abrasão. Essa predominância está relacionada a escolha dos parâmetros tribológicos e as condições de carregamento, os quais não permitem alcançar a tensão de escoamento do material no contato (ver seção 2.2.1). Haruman, Sun e Adenan (2020), ao realizar testes potenciostáticos em deslizamento (em -500, 100 mV (SCE) e OCP) em tribocorrosão no aço AISI 316L com carga de 2 N, também observaram em todos os ensaios a presença de muitas marcas paralelas de abrasão nas trilhas de deslizamento, sugerindo que o principal mecanismo de desgaste mecânico das amostras foi o desgaste abrasivo.

Figura 71- Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão para todas as condições: (a) -1.0 V; (b) -0.8 V; (c) -0.4 V; (d) OCP; (e) +0.05 V; (f) +0.8 V; (g) água destilada. Número 1 indica extremidade da pista e Número 2 indica região central; Detector de Elétrons Retroespalhados (BSD).





Fonte: Autoria própria (2023).

Nas micrografías da Figura 71 há regiões escuras para todas as condições, principalmente nas extremidades das pistas. Tais regiões foram analisadas por MEV-EDS objetivando identificar sua composição química elementar. Os resultados do MEV-EDS se são apresentados na Tabela 11. Os resultados indicam que essas regiões possuem alta porcentagem de oxigênio, inferindo a presença de *debris* de desgaste compostos por óxidos. Além disso, o conteúdo de silício, superior ao material de base, sugere uma contribuição do material do contra-corpo (esfera de Si₃N₄). Ainda para algumas análises foi detectado cloro proveniente do eletrólito utilizado durante os ensaios. A tendência à deposição de óxidos nas extremidades da pista conforme visualizado na Figura 71 a1-g1 pode ser colocada na seguinte sequência: DW, -1,0, -0,8, -0,4, OCP, +0,05 e +0,8 V. Estes resultados concordam com a concentração de depósitos observada nas projeções 3D (Figura 69) nas extremidades da pista.

Potencial aplicado (V)	0	Si	Cl	Cr	Fe	Ni	Mo
0,8	16.69	0.83	1.50	22.15	49.95	4.01	3.60
0,05	10,41	0,89	-	20,68	45,72	3,14	3,33
-0,4	22,21	2,41	0,44	20,76	45,59	4,19	2,74
-0,8	21.07	1.79	0.25	19.76	49.68	3.25	2.93
-1,0	25.39	1.84	0.31	18.02	46.56	3.64	2.09
OCP	21,54	0,97	-	21,09	43,78	4,52	3,36
DW	30,66	2,24	-	16,03	37,40	3,10	-

Tabela 11- Análises de composição química por EDS dos óxidos nas extremidades das pistas.

Fonte: Autoria própria (2023).

Também foram realizadas análises MEV-EDS nas regiões escuras nas porções centrais das pistas para algumas condições. Em tais regiões foram obtidas percentagens de oxigênio superiores ao 10% p., o que sugere a presença de óxidos como anteriormente identificado nas extremidades das pistas. As condições em -1.0 e -0.8 V (Figura 71-a2,b2) possuem marcada presença de óxidos na região central das pistas, com menor incidência nas condições de PA (Figura 71-e2, f2). Na região central das pistas das condições em OCP (Figura 71-d2), -0.4 V (Figura 71-c2) e água destilada (Figura 71-g2) não se observaram indícios de óxidos. Esse comportamento também é evidente nas pistas obtidas de Haruman, Sun e Adenan (2020) no UNS S32205, em que não se evidencia regiões oxidadas na condição com polarização anódica (0,1 V), enquanto nas demais (-0,5V e OCP) há óxidos (debris) ou a deposição no centro e em torno da pista. Sun e Bailey (2020) observaram, em potenciais catódicos crescentes, a formação de linhas paralelas na trilha de deslizamento, e associaram esse fenômeno ao carregamento de hidrogênio e a formação de uma camada segregada de hidrogênio na superfície.

Espectroscopia Raman foi empregada para a caracterização dos compostos presentes nas superfícies das pistas de desgaste. Devido às discrepâncias observadas nas imagens das superfícies no MEV (Figura 71) e na composição química (Tabela 11) entre as extremidades e a região central das pistas, foram realizadas análises Raman em ambas as regiões. Os resultados dessas análises estão apresentados na Figura 72. A identificação das bandas aos compostos indicados na legenda da Figura 72 foi baseada em estudos prévios de espectroscopia Raman em ferro e aços inoxidáveis, conforme descritos por: De Faria *et al.* (1998), Yeh *et al* (2008); Ramsey *et al.* (2001); Ningshen *et al.* (2011); Ferreira *et al.* (1992); Moloto *et al.* (2020).

Figura 72- Espectros Raman das áreas desgastadas do UNS S32205 nas extremidades da trilha de desgaste (a, c) e nas regiões centrais (b, d). A atribuição Raman foi baseada na análise espectroscópica Raman de compostos de ferro e aços inoxidáveis (DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997; FERREIRA et al., 1992; MOLOTO et al., 2019; NINGSHEN et al., 2011; RAMSEY et al., 2001; YEH et al., 2008).



Fonte: Autoria própria (2023).

Os espectros Raman revelam que os compostos formados são uma mistura heterogênea de óxidos e hidróxidos de ferro para todas as condições com e sem polarização. Isto não é surpreendente, uma vez que o ferro é o componente principal da liga. Contudo, nos ensaios polarizados anodicamente e no OCP (Figura 72-c,d), a larga banda observada ao redor do Raman shift ~900 cm⁻¹ é associada à formação de óxidos de Cr (vi) (NINGSHEN et al., 2011; RAMSEY et al., 2001). Óxidos de cromo são compostos que compõem principalmente a camada de passivação dos aços inoxidáveis, portanto sua presença é esperada nas pistas de desgaste submetidas à polarização na região passiva (+0,05 e +0,8 V da Figura 65 - Tribocorrosão). Por outro lado, a formação de óxidos de cromo nos ensaios realizados no OCP se associa à camada de proteção formada espontaneamente pelo duplex UNS S32205 após o fim do deslizamento, como foi discutido para os ensaios tribocorrosivos no OCP (Figura 68). Tais filmes de óxidos de cromo podem ser responsáveis pelo menor COF, comparado com os ensaios realizados em PC e DW. Esse comportamento pode estar associado a presença da

camada passiva que implica na diminuição da componente de adesão entre o corpo e contra corpo (devido ao seu efeito lubrificante) e por consequência do COF.

As principais diferenças na composição das superfícies entre as condições da Figura 72-a-b e da Figura 72-c-d estão na região de baixa frequência do espectro (< 500 cm⁻¹). As pistas da PC e dos ensaios em DW (Figura 72-a-b) apresentam uma maior diversidade de óxidos e hidróxidos de ferro comparado com aquelas polarizadas anódicamente e no OCP (Figura 72-c-d). A grande amplitude das bandas espectrais da Figura 72-c-d, dificultou sua resolução em componentes individuais, indicando que as superfícies estão formadas por compostos de caráter amorfo ou com baixa cristalinidade. Também o maior conteúdo de oxigênio dessas pistas, determinado por MEV-EDS (Tabela 11) concorda com as análises de Raman. A similar composição das pistas dos ensaios em PC (-1.0 e -0.8 V) e DW (Figura 72 a-b) explicam os resultados próximos de volume de desgaste (Figura 70) e de COF (Figura 66). Assim, tudo aponta a que as semelhanças entre os ensaios tribocorrosivos com proteção catódica (-1,0 e -0,8 V) e os ensaios tribológicos em água destilada, são devidas à formação de compostos de composição química similar que podem ter influenciado os maiores valores de COF e menores volume de desgaste.

A banda larga observada em todas as condições entre 500-800 cm⁻¹ foi atribuída à vários compostos: Hematita (α -Fe₂O₃), Goethita (α -Fe₀OH), Magnetita (Fe₃O₄) e Maghemita (γ - Fe₂O₃). A presença destas espécies, não pode ser descartada devido ao amplo *shoulder* da banda Raman (~700 cm⁻¹) no lado de baixa frequência do espectro. Tais compostos de ferro são comumente identificados nos produtos de corrosão de aços inoxidáveis (FERREIRA et al., 1992; MOLOTO et al., 2019; NINGSHEN et al., 2011). A possibilidade de formação de γ - Fe₂O₃ não pode ser descartada, uma vez que essa espécie apresenta uma banda cerca de ~700 cm⁻¹ e duas bandas largas em torno de 1360 e 1580 cm⁻¹, segundo De Farias *et al.* (1998) e Ferreira *et al.* (1992). De fato, em potenciais anódicos (Figura 72 c-d), se observa a melhor definição e o incremento na intensidade de ambas as bandas. Resultados semelhantes foram obtidos por Ferreira et al., (1992) em ensaios de voltametria cíclica com análise in situ de Raman.

Como tendência geral, os espectros Raman dos extremos da pista (Figura 72-a,c) apresentam bandas mais definidas que aqueles da região central (Figura 72-b, d), sendo mais significativo nos ensaios realizados em PC (-1,0 e -0,8 V) e DW, fato que concorda com a maior quantidade de regiões oxidadas e *debris* dos extremos das pistas nas micrografias da Figura 72. Dentre as hipóteses é que em condições de PA, exista uma maior probabilidade de o filme removido encontrar-se em solução no fim do ensaio, não se acumulando nas extremidades.

Enquanto, nas condições de PC e DW, condições com maiores COF, o material removido fica em solução, sendo posteriormente deslocado para as extremidades e oxida, devido à ausência da película passiva durante esse ensaio.

Contudo, dentre todos os espectros, aquele da condição -0,4 V é substancialmente diferente entre os extremos e região central da pista. O espectro da região central do ensaio em -0,4 V (Figura 72-b), é mais parecido com seus análogos da Figura 72-d (OCP e +0,8 V), devido às bandas largas e pouca definição na região de baixa frequência do espectro (< 500 cm⁻¹). Assim, como já sugeriam os resultados de desgaste (Figura 70) e de COF (Figura 66), a polarização em -0,4 V não oferece uma proteção catódica adequada para o UNS S32205 nas condições tribocorrosivas avaliadas. Estes resultados são decorrentes de que a composição dos produtos formados nos ensaios tribocorrosivos em -0.4 V possui uma composição química próxima com os ensaios em OCP e PA em 0.5 M de NaCl.

5.3.8 Conclusões

Neste estudo, foram investigados os efeitos da aplicação de potenciais de catódico a anódico em meio de NaCl, bem como da utilização de água destilada durante os ensaios de tribocorrosão do aço inoxidável duplex UNS S32205. Com base nos experimentos, as seguintes conclusões foram levantadas:

- Os menores valores de COF (~0,5) foram observados para os ensaios realizados em potencial de circuito aberto e em potenciais anódicos (PA). Esses resultados foram atribuídos à formação de óxidos e hidróxidos de ferro e óxidos de Cr (vi), identificados por Raman e atuando como agentes lubrificantes na trilha de desgaste.
- Os maiores valores de COF (~0,7) foram registrados nos ensaios realizados com polarização catódica (-0,8 e -1,0V) e em meio de água destilada (DW). Essas condições estavam associadas ao elevado conteúdo de oxigênio (> 20% p.) e uma maior quantidade/variedade de debris oxidados nas extremidades das pistas, associados a oxidação das partículas removidas durante o deslizamento.
- A polarização em -0,4 V não oferece uma proteção catódica adequada durante o ensaio de tribocorrosão, indicado pelos valores densidade de corrente próximos de zero e positivos e nos elevados valores do volume desgastado. Estes resultados são decorrentes da formação de compostos com composição química próxima daqueles formados nos ensaios em OCP e PA, principalmente na região central das pistas.

- Os resultados destacam a complexidade de associar o desgaste mecânico puro a uma condição de polarização catódica arbitrária. Diferentes potenciais catódicos (-1,0 a -0,4 V) resultaram em desempenhos tribológicos distintos. Além disso, os ensaios em DW apresentaram comportamento tribológico equivalente à polarização em -1,0 e -0,8 V.
- O desgaste superior obtido nos ensaios de deslizamento com polarização anódica (PA) quando comparado com os ensaios realizados com polarização catódica (PC), estão associados com a proteção contra a corrosão da superfície (evidenciada nos valores negativos da densidade de corrente), enquanto na adoção de PA, prevalece o processo de corrosão e formação de um novo filme (valores positivos da densidade de corrente).
- Nos ensaios realizados no OCP, a remoção da camada passiva devido aos efeitos mecânicos resultou em um deslocamento catódico do potencial. Contudo, com o fim do desgaste, o potencial aumenta devido ao crescimento do filme na pista de desgaste, exibindo COF e volume desgastado equivalentes à condição +0.05 V.
- Como resultado, a implementação prática desses resultados ressalta-se a importância de adotar uma adequada proteção catódica a fim de minimizar o desgaste dos componentes mecânicos.

5.4 Efeito dos potenciais de polarização e avaliação da sinergia em tribocorrosão no AID UNS S32205 tratado termicamente

5.4.1 Contextualização e Motivação do estudo

A tribocorrosão é um processo complexo que envolve a interação simultânea de desgaste mecânico e corrosão em um material quando está em contato com outro em um ambiente corrosivo. A interação da corrosão e desgaste mecânico, pode promover a intensificação das taxas de degradação das superfícies metálicas (DIOMIDIS et al., 2010; LÓPEZ-ORTEGA; ARANA; BAYÓN, 2018; SUN, Y.; RANA, 2011). Em aços inoxidáveis, esses eventos podem promover a remoção do filme passivo, com o consequente aumento da taxa de corrosão do metal (ESPALLARGAS et al., 2013; GAO, R. et al., 2019). A avaliação concomitante dos eventos de corrosão e desgaste mecânico, tem papel tecnológico importante e a sua ocorrência é notória em diversos campos da indústria, como em equipamentos offshore, mineração, geração de energia, biomedicina e no processamento de alimentos (BEN SAADA; ELLEUCH; PONTHIAUX, 2018; LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; MISCHLER et al., 1993; OBADELE et al., 2016; WOOD, 2007).

Submetidos à esforços concomitantes de corrosão e desgaste mecânico, encontram-se componentes mecânicos fabricados a partir de aços inoxidáveis duplex (AID's), que são ligas metálicas bifásicas constituídas por frações em proporções muito próximas de ferrita e austenita. Essa microestrutura, quando refinada, confere ao material uma excelente combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão (CHARLES, 2008; PARKER; HORTON; WAHL, 2022; TAN et al., 2009; YAN et al., 2015; ZHANG, J. et al., 2019). Os AID's têm ampla aplicação nas indústrias petroquímica, química e celulose, possuindo funções importantes no setor de energia e transporte marítimo (SELVABHARATHI; MURALIKANNAN, 2018). Sendo uma alternativa interessante em relação aos inoxidáveis austeníticos, especialmente quando exigida alta resistência à corrosão (CHARLES, 2008; CHIU et al., 2010).

Contudo, quando esses materiais são expostos a temperaturas elevadas, seja devido a processos de soldagem ou tratamento térmico inadequado, há o risco de precipitação de fases deletérias, como a fase sigma (σ). Essa precipitação ocorre rapidamente na faixa de temperatura entre 600 e 1000 °C, o que tem despertado o interesse dos pesquisadores. A fase σ , mesmo em pequenas proporções, pode comprometer propriedades essenciais, tais como tenacidade, ductilidade e resistência à corrosão localizada em ambientes com presença de cloretos (BADJI et al., 2008; FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013). Portanto, a compreensão e controle preciso

desses ciclos térmicos tornam-se cruciais para assegurar o desempenho projetado desses materiais em aplicações práticas.

Explorando a precipitação de fases deletérias nos AID's, diversos estudos na literatura avaliam os parâmetros tribológicos associados a precipitação da fase σ (DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013; KHAN; CHHIBBER, 2020; RIBEIRO et al., 2023; SHOCKLEY; HORTON; WAHL, 2017). Por exemplo, Davanageri, Narendranath e Kadoli (2017) demonstraram que a resistência ao desgaste à seco (*pin-on-disk*) do AID UNS S32750 foi aprimorada aumentando a fração de volume da fase sigma (11, 15 e 30%). Recentemente, Maamache *et al.* (2021) avaliou o efeito de diferentes condições de solubilização (650-1150°C) no aço UNS S32750 no desgaste por deslizamento à seco. A maior cinética de precipitação da fase σ foi na temperatura de 850 °C, resultando em maior valor de dureza e módulo de elasticidade, o que levou a menor taxa de desgaste dentre todas as condições.

Contudo, são escassos os trabalhos que abordam a avaliação da precipitação da fase σ nos AID's em ensaios concomitantes de corrosão e desgaste mecânico. Neste contexto, destacase o estudo de Shockley, Horton e Wahl (2017), em que os autores avaliaram a influência das fases secundárias induzidas pelo tratamento de envelhecimento na tribocorrosão no aço UNS S32750 tratado em 800 °C por 10, 30 e 60 min (100 e 600 mV_{SCE}). Importante ressaltar que neste estudo não foram avaliadas simultaneamente as variações do potencial durante o desgaste e em potencial de circuito aberto (OCP), e a parcela relacionada ao desgaste mecânico não foi avaliada com a aplicação de proteção catódica, deixando de explorar o possível efeito sinérgico nesses tribossistemas. Os próprios autores destacam a relevância do estudo, uma vez que aborda um tema pouco explorado na literatura, apesar do uso generalizado dos AID's e do elevado risco de sensitização em juntas soldadas e em componentes submetidos a ciclos térmicos durante fabricação e/ou uso.

Também é importante destacar a escassez de estudos que investigaram o impacto de diferentes proporções de fase γ/α no comportamento em tribocorrosão nos AID's, o que acarreta no interesse em avaliar as alterações microestruturais obtidas por meio de tratamento térmico de solubilização em termos de intensidade de corrosão e desgaste. Assim, nesta seção tem-se a oportunidade de estudar o desempenho em tribocorrosão da liga UNS S32205 quando submetidas a diferentes patamares de temperatura de envelhecimento, induzindo distintas proporções de fase sigma (850 e 950 °C) e de solubilização (1000 e 1150 °C) a partir da mudança nas frações de ferrita e austenita.

5.4.2 Efeito do deslizamento nos parâmetros eletroquímicos

A Figura 73 exibe as curvas de polarização potenciodinâmica para as condições de corrosão (sem desgaste) representados pelas linhas sólidas e tribocorrosão representadas pelas linhas tracejadas (*S*), respectivamente. É possível observar um comportamento distinto entre as curvas, onde, na condição de tribocorrosão (curvas tracejadas), para todas as condições avaliadas de TT, ocorre um deslocamento para esquerda e para cima, o que reflete na redução do potencial corrosão na direção catódica, acompanhada por um significativo aumento na densidade de corrente (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; MISCHLER, 2008; VIEIRA et al., 2012). Esse fenômeno é indicativo da destruição do filme passivo e à corrosão do metal nas trilhas de desgaste, resultando em um aumento significativo da densidade de corrente, provavelmente induzida pelo movimento de deslizamento (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; MISCHL

Figura 73-Ensaios de polarização potenciodinâmica (0,5 M de NaCl, 1 mV/s, 20 ± 2 °C), sem deslizamento, linha sólida e com deslizamento, linha tracejadas (S). As linhas tracejadas verticais indicam os potenciais selecionados para os testes potenciostáticos. O potencial catódico (-0,8V) foi definido na seção 5.3.



Os parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Tafel foram listados na Tabela 12. Nota-se que as densidades de corrente foram maiores nas condições em tribocorrosão. A condição que apresentou superior valor de i_{corr}, bem como potenciais de corrosão menos nobres foi a condição de 850 °C para ambos os ensaios (corrosão e tribocorrosão). Além disso, notase que a única condição apresentou potencial de quebra (E_{bd}) dentro dos potenciais aplicados, possuindo o valor em torno de 0,53 V nas duas condições de ensaio. A partir desse resultado, ressalta-se a não estabilidade do filme passivo dessa condição, associado ao maior conteúdo da fase σ , causando a diminuição na resistência à corrosão localizada do material, devido a diferença de potenciais entre as fases, com a possibilidade de produzir micropilhas galvânicas (CAVALCANTI; MUTERLLE; REINKE, 2019; RAVINDRANATH; MALHOTRA, 1995; SILVA, D. D. S. et al., 2021; ZHANG et al., 2022).

Condições Corrosão Tribocorrosão Ecorr icoor Ecorr icoor $(\mu A/cm^2)$ $(\mu A/cm^2)$ (VAg/AgCl 3M) (VAg/AgCl 3M) S850 $-0,104\pm0,043$ $0,0264 \pm 0,0004$ -0.36 ± 0.01 $14,9\pm2,4$ S950 $0,018\pm0,005$ $0,0181 \pm 0,0007$ $-0,30 \pm 0,01$ 7,7±0,1 S1000 0,013±0,007 $0,0127 \pm 0,0007$ $-0,32\pm0,02$ 6,6±0,2 S1150 0,010±0,005 $0,0205 \pm 0,0004$ $-0,28\pm0,03$ $6,8 \pm 0,8$

Tabela 12- Parâmetros eletroquímicos obtidos dos ensaios de corrosão e tribocorrosão para as amostras TT.

Fonte: Autoria própria (2023).

Nas condições S950, S1000 e S1150 não foram observados pontos de corrosão localizada, corroborando com os dados de corrosão apresentados anteriormente. Contudo, é evidenciado o ataque localizado e severo na condição em 850 °C para o ensaio de corrosão e tribocorrosão (Figura 74). As análises por MEV e EDS mostram a formação de pites microscópicos. Em ambos os ensaios foi identificada a propagação da corrosão nos contornos de grão, principalmente entre a fase sigma e a ferrita. Potgieter (1992) observou que, no aço UNS S32205, mesmo em baixas quantidades de fase σ (6%) os pites após iniciados apresentaram dificuldades de repassivação (POTGIETER, 1992).





Fonte: Autoria própria (2023).

A partir das curvas de polarização potenciodinâmica (Figura 73), foi escolhido 4 potenciais para realização de ensaios potenciostáticos em condição de desgaste: -0,8 V (proteção catódica – estabelecida no seção 5.3 para o MB), OCP, 0,4 V (potencial dentro da zona de passivação em todas as condições em estudo) e 0,5 V (próximo do potencial de quebra para a condição de 850 °C). Assim, tem-se na Figura 75 as curvas potenciostáticas em que se observa as alterações na densidade de corrente durante o processo de desgaste sob diferentes potenciais catódicos e anódicos.


Figura 75-Densidades de corrente nos ensaios potenciostáticos (-0,8 , 0,4 e 0,5 V) sob uma carga de contato de 2 N em solução de 0,5 M NaCl.

Para todas as condições, no potencial de -0,8 V, em todos os estágios do ensaio (antes, durante e após o deslizamento), a densidade de corrente é catódica, dessa forma infere-se que a corrosão esteja inibida, ou seja, apresenta potencial em uma região imune para o material. Portanto, o desgaste nessas situações ocorre essencialmente devido ao desgaste mecânico. Por outro lado, na condição de 0,4 V, os valores de densidade de corrente no início do ensaio encontram-se próximo de zero, exceto para a condição de 850 °C. Com o início do desgaste, tem-se um aumento da densidade de corrente, o que indica que o desgaste induz uma corrosão mais severa no material, que pode ser atribuído ao aumento na área de superfície da trilha de desgaste, contribuindo para a corrente total medida. O ruído para as condições com polarização anódica (0,4 e 0,5 V) pode ser atribuído a variação da área ativa como consequência dos processos de depassivação e repassivação que ocorrem na trilha de desgaste (ESPALLARGAS et al., 2013).

Em potenciais mais elevados, como em 0,5 V, observa-se o aumento similar da corrente em relação a condição de 0,4 V durante a 1ª série de deslizamentos, contudo é observado na condição de 850°C, o contínuo aumento de corrente após a 1ª série de

deslizamentos. Ademais, não se verifica nessa condição a diminuição da densidade de corrente imediatamente após a 2^a série de deslizamentos. Esse comportamento indica a dificuldade de reestabelecer a passivação, ou de formar uma nova película passiva na pista de desgaste do material submetido ao tratamento de 850°C. Enquanto nas demais condições, a densidade de corrente retorna ao valor inicial no final da solicitação mecânica, indicando a repassivação do material.

Tal comportamento foi observado no trabalho de Haruman, Sun e Adenan (2020) em ensaios de tribocorrosão no aço austenítico 316 L nitretado. Os autores associaram o aumento da corrente devido a formação de alguns pontos de corrosão na trilha de deslizamento, sugerindo assim, que esses pontos de corrosão estavam estáveis e não foram repassivados após o término do deslizamento. No aço superduplex, UNS S32750, Shockley e colaboradores observaram que a fase σ e outras fases secundárias influenciam o comportamento de repassivação, em um tribossistema com aplicação de 0,6 V_{SCE} em solução de 0,6 M de NaCl, sendo observado o aumento contínuo da corrente mesmo após a finalização da solicitação mecânica (SHOCKLEY; HORTON; WAHL, 2017).

Nas curvas potenciodinâmicas, destaca-se a instabilidade do filme passivo nas amostras tratadas à 850 °C, atribuída ao maior conteúdo da fase σ. Essa condição resulta na diminuição da resistência à corrosão localizada do material, devido às diferenças de potenciais entre as fases, podendo gerar micropilhas galvânicas (CAVALCANTI; MUTERLLE; REINKE, 2019; RAVINDRANATH; MALHOTRA, 1995; SILVA, D. D. S. et al., 2021; ZHANG et al., 2022).

Além disso, foram realizados ensaios de tribocorrosão no potencial de circuito aberto (OCP) (Figura 76), nos quais se verifica que o OCP desloca rapidamente para potenciais menos nobres (negativo). Esse fenômeno está associado ao aumento da área ativa (anódica) na superfície da amostra, devido à remoção do filme passivo, um fenômeno característico observado na tribocorrosão de metais passivos (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; MISCHLER, 2008; VIEIRA et al., 2012). Este deslocamento no sentido catódico pode ser explicado pelo acoplamento galvânico estabelecido entre as áreas mecanicamente despassivadas (ânodo) e as áreas passivas circundantes (cátodo) (VIEIRA et al., 2012). Além disso, evidencia-se que a magnitude do deslocamento catódico é dependente da condição em estudo, revelando maiores valores na condição de 1150 °C (maior volume desgastado e área da pista). Esses resultados foram identificados em estudos anteriores, como relatado por Possoli (2020), sendo que em condições com menor volume desgastado, houve um menor deslocamento catódico. Essas diferenças observadas podem ser atribuídas a diversos fatores,

como a relação entre as áreas correspondentes às regiões desgastadas e não desgastadas. Inferese que na condição de 850°C a relação entre essas áreas é menor e por consequência ocorre um deslocamento catódico menos acentuado para essa condição.

Figura 76-Potencial de circuito aberto (OCP) registrado antes, durante e após o deslizamento sob carga de contato de 2 N em 0,5 M NaCl nas condições TT.



Por meio das curvas, nota-se que o potencial inicial (antes do deslizamento) mais positivo foi obtido para a condição de 1150 °C, enquanto o mais negativo para 850 °C. Em seguida, o deslizamento foi iniciado sob carga de 2 N e o potencial para todos os níveis de TT cai abruptamente para cerca de -350 mV, aumentando o valor nos primeiros ciclos, indicando a tentativa de repassivação do material, mesmo com a solicitação mecânica. Ao fim da 1ª série de deslizamentos, ocorre a inicialização da recuperação do potencial devido a passivação da pista. Contudo, ao iniciar a 2ª série de deslizamentos, o potencial cai continuamente até o fim da solicitação mecânica (Figura 76). Portanto, em deslizamento o potencial é deslocado para potenciais menos nobres (catódicos) em todas as condições avaliadas. Ao fim do ensaio, o potencial cresce continuamente, com uma tendência de repassivação na pista de desgaste.

Os resultados de RPL associados aos ensaios RPL0 (sem deslizamento) e RPL1 ao RPL5 (com deslizamento) são apresentados na Figura 77 para todas as condições avaliadas durante os ensaios em OCP. Os resultados de RPL0 (sem deslizamento) são muito próximos entre as condições conforme indica a sobreposição das barras de desvios padrão. Esse resultado é consistente com as densidades de corrente obtidas nos ensaios de PA (Figura 75). Ademais,

nota-se que os valores de RPL1 ao RPL5, também se encontram com resultados próximos, com valores de três ordens de grandeza menores em relação aos valores de RPL0 (sem deslizamento), indicando aceleração da corrosão devido ao dano ao filme passivo pela ação mecânica do contracorpo, como evidenciado pelas curvas do ensaio de polarização potenciostática. Os ensaios desenvolvidos por Possoli (2020) no UNS S32750 no estado de fornecimento evidenciaram a queda nos valores de resistência a polarização do material com a solicitação mecânica, possuindo valores similares em todos os períodos do ensaio em que houve remoção do filme passivo.





5.4.3 Efeito do potencial eletroquímico no comportamento do COF

Na Figura 78 é ilustrado comportamento do COF em relação ao tempo de ensaio na condição de OCP (potencial de circuito aberto) e no potencial catódico (-0,8 V) e anódico (0,4 e 0,5 V). Nota-se que os coeficientes de atrito foram mais altos para condição de -0,8V, com valores próximos de COF em 0,7, sendo que esse fenômeno é atribuído à ausência de uma película de óxido em potenciais catódicos, que poderia atuar como um lubrificante para reduzir o atrito. (SHOCKLEY; HORTON; WAHL, 2017; SUN, Y.; DEARNLEY, 2015; SUN, Y.; RANA, 2011; ZHU et al., 2022). Apesar da observação da maior incidência de óxidos nas extremidades e na pista de desgaste nos ensaios sob polarização catódica, esses óxidos se

formam após a interrupção do ensaio. Esse comportamento e a natureza dos óxidos formados foi discutido para o MB na seção 5.3. Os valores de COF nas demais condições apresentaram comportamento similar, compreendendo a faixa entre 0,4 e 0,5.



Figura 78-Curvas de coeficiente de atrito (COF) registrado durante o deslizamento para as distintas condições de ensaio e TT.

Ao comparar os distintos TT, nota-se que em OCP, 0,4 V e 0,5 V tem-se uma tendência de menores coeficientes de atrito nas superfícies com presença de sigma (850 e 950°C). Esse comportamento foi também observado para os ensaios em microescala da seção 5.3. Houve o aumento significativo do COF com o aumento da temperatura de tratamento que deve estar relacionado a alteração das propriedades e microestrutura do aço UNS S32205 com os TT. Até a temperatura de 950 °C, o baixo COF resulta da precipitação da fase σ com nanodureza e módulo de elasticidade superiores, o que aumenta a resistência ao cisalhamento e às tensões de contato na superfície. O aumento da temperatura de tratamento de 1000 °C para 1150 °C resultou no aumento do COF e dos grãos de austenita e ferrita, alterações na fração volumétrica de ferrita/austenita e uma mudança no módulo de elasticidade mantendo durezas semelhantes. Ademais, diversas pesquisas têm revelado a influência da formação da fase sigma em aços

inoxidáveis dúplex nos resultados de testes tribológicos macroscópicos, como pino sobre disco (*pin-on-disk*) (DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; DAVANAGERI, M.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017), recíproco (*reciprocating*) (MAAMACHE et al., 2021) e *fretting* (RIBEIRO et al., 2023; WANG, M. et al., 2019). A presença dessa fase resulta em um aumento na dureza dos materiais, o que, por sua vez, leva a uma redução no coeficiente de atrito.

5.4.4 Perda de volume na trilha de desgaste

Os resultados obtidos de perda volumétrica total (T), em -0,8 V, OCP, 0,4 V e 0,5 V por meio da técnica de interferometria ótica, foram apresentadas na Figura 79. Nota-se que a presença da fase σ na microestrutura das amostras promove uma melhor resistência ao desgaste. Alguns estudos evidenciam que a dureza introduzida pela precipitação da fase σ aumenta a resistência ao desgaste durante ensaios tribológicos macroscópicos (DAVANAGERI, M. B.; NARENDRANATH; KADOLI, 2017; DEL ABRA-ARZOLA et al., 2018; FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013; MAAMACHE et al., 2021; WANG, M. et al., 2019). Esse comportamento pode ser explicado pela alta dureza desses precipitados, que fortalecem a superfície e melhoram sua resistência contra as tensões causadas pelos componentes do tribossistema (DAVANAGERI, M. B. et al., 2015).

Ademais, nessas condições de ensaio nota-se a influência do potencial aplicado em relação ao volume desgastado. Em potenciais catódicos de -0,8V, como ressaltado nas curvas de polarização, os materiais durante todo o período em deslizamento apresentam densidades de corrente negativas, reduzindo os efeitos de processos corrosivos no sistema (inibição da corrosão). Dessa forma, com aplicação da polarização catódica foi possível reduzir o desgaste do material. Enquanto que a condição de 0,4 V (polarização anódica) comparativamente em relação à OCP, apresentou para todos os materiais avaliados uma maior taxa de desgaste. Esse comportamento pode estar associado ao deslocamento para densidades de corrente superiores em deslizamento, evidenciando assim a maior contribuição da corrosão em condição de polarização anódica.

Analisando as condições bifásicas, é possível observar o maior volume desgastado na condição de 1150 °C. Esse comportamento pode estar associado ao aumento do tamanho de grão e da porcentagem de α quando comparado a 1000 °C, como evidenciado na seção 5.1.

Figura 79-Perda total de material em relação as condições avaliadas após deslizamento com carga de 2 N durante 6000 ciclos (dispersão das medições baseada no desvio padrão). Em a) é evidenciado a perda de volume superior para a condição de 950°C em 0,5 V. Em b) configura-se com uma região ampliada para melhor visualização das diferenças entre as demais condições em 0,4, -0,8V e OCP.



Para corroborar os resultados de volume desgastado, na Figura 79 são apresentadas as imagens das pistas de deslizamento obtidas em MEV, para a condição S950 nos distintos potenciais aplicados (Figura 80). Comportamentos similares foram obtidos para as demais

condições de TT. Há diferença de largura de pista entre as condições, sendo observado menores valores para a condição submetida a PC (-0,8 V), indicando redução severa do desgaste com a inibição da corrosão. Esse comportamento é mostrado por meio das curvas potenciostáticas, em que foram constatadas correntes negativas durante todo o período de deslizamento. Ainda é possível destacar a eficiência da proteção catódica no desgaste total do tribossistema. Enquanto, para as condições em OCP, 0,4 e 0,5 V, há o aumento da largura de pista, evidenciado pelos valores de perda em volume, sendo que em 0,4 e 0,5 V foi constatado valores similares, porém superiores em relação à OCP.

Figura 80- Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo para a condição S950 em todos as condições de ensaio: -0,8V, 0,4 V, 0,5 V e OCP.



Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 81 são ilustradas as imagens MEV das porções centrais das pistas nos potenciais de - 0,8 V, OCP e 0,4 V para todos os níveis de TT. Nota-se a presença de riscos de abrasão no sentido do deslizamento, como destacado por Possoli (2020) que constatou, a partir das pistas de deslizamento para a condição de fornecimento, a ausência de sinais de desgaste adesivo ou promovido por intensa deformação plástica (delaminação por encruamento),

indicando que as condições de carregamento selecionadas proporcionaram a predominância do

desgaste abrasivo para todas as condições retratadas.

Figura 81- Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão para todas as condições: (a) -0.8 V; (b) OCP; (c) 0,4V. Número 1 – 850°C; Número 2: 950°C, Número 3: 1000°C e Número 4: 1150°C. Detector de Elétrons Retroespalhados (BSD). Magnificação 3k



Fonte: Autoria própria (2023).

Na condição de -0,8 V, percebe-se a presença de um filme de óxidos principalmente nas porções terminais de pista, o que sugere a oxidação e acumulação nessas regiões, como obtidos para as condições em potenciais catódicos e DW apresentadas na seção 5.3 e similarmente ao observado por Possoli (2020). As análises de composição química por meio de EDS indicam a presença de elevados teores de oxigênio nas regiões mais escuras.

As superficies submetidas a polarização anódica de 0,5 V foram apresentadas na Figura 82. Em especial, para a condição de 850 °C em 0,5 V, foi observada corrosão localizada no interior da pista. Esse resultado é corroborado pelas altas correntes verificadas nos ensaios potenciostáticos em condição de deslizamento, bem como os altos valores em termos de volume perdido obtidos por interferometria. Os efeitos da morfologia e % σ também são notórios na maior susceptibilidade da corrosão localizada da condição de S850 quando comparada a S950, como apresentado nos ensaios de CI na seção 5.1.

Figura 82- Micrografias MEV das pistas de deslizamento ao final do ensaio de tribocorrosão contínuo no potencial de 0,5V.



Ademais, destaca-se na Figura 83, as projeções axonométricas das pistas de deslizamento de S850 nos distintos potenciais aplicados e as respectivas imagens de MEV nas porções centrais da pista na Figura 84. Nota-se de forma evidente, a menor susceptibilidade à corrosão localizada do material na presença da fase σ e a sua instabilidade quando aplicado o potencial de 0,5 V. Potgieter (1992) conduziu um estudo sobre o AID UNS S32205, no qual observou que a presença mesmo em proporções reduzidas (6%) da fase sigma resultou uma redução na resistência à corrosão localizada do material. O autor estabeleceu uma associação da fase σ com a dificuldade na repassivação dos pites uma vez que são iniciados em regiões

com depleção de cromo. Além disso, o autor enfatizou a natureza prejudicial do impacto da presença da fase sigma na resistência à corrosão localizada, em contraste com pouco ou nenhum efeito na corrosão generalizada do material.





Fonte: Autoria própria (2023).



Figura 84- Micrografias MEV das pistas para os ensaios de tribocorrosão em meio de NaCl 0,5 M na condição de S850 em todas as condições de ensaio avaliadas.

Fonte: Autoria própria (2023).

Por fim, a avaliação da sinergia foi conduzida a partir das parcelas de *T*, *Wo*, *Co* e *Cw* apresentadas na Tabela 13 e Figura 85. A parcela de *Co* (corrosão pura) é pequena em relação as demais, sendo sua contribuição quase nula nas taxas de desgaste total ($\approx 0\%$). Esse fato está relacionado a alta resistência à corrosão generalizada dessas ligas, mesmo na presença de fases deletérias (MAGNABOSCO, 2001; POTGIETER, 1992). Indiscutivelmente, quando testado sob potencial catódico aplicado (-0,8 V), o desgaste é reduzido em todas condições e é atribuído a perda de material causada pelo desgaste mecânico puro (*W*₀). A condição com menores contribuições dessa parcela foram as que possuem a fase deletérias (S850 e S950). Contudo, o desgaste associado a componente *C*_w foi superior em porcentagem de desgaste total, o que pode estar relacionado a menor capacidade de repassivação da fase σ . As maiores parcelas de desgaste em todas as condições estão atribuídas ao ensaio de tribocorrosão (*T*) em condição de OCP.

Condições	T (OCP)	Wo (-0,8V)	Со	Cw		
	$\left(\frac{mm^3}{mm^2-ano}\right)$	$\left(\frac{mm^3}{mm^2-ano}\right)$	$\left(\frac{mm^3}{mm^2-ano}\right)$	$\left(\frac{mm^3}{mm^2-ano}\right)$		
S850	$0,345 \pm 0,014$	$0,026{\pm}0,002$	$3,20 \ge 10^{-4} \pm 0,25 \ge 10^{-4}$	$0,143{\pm}0,025$		
S950	$0,382{\pm}0,0098$	0,045±0,001	$2,12 \text{ x } 10^{-4} \pm 0,30 \text{ x } 10^{-4}$	0,075±0,001		
S1000	0,566±0,0279	0,066±0,003	$1,32 \ge 10^{-4} \pm 0,31 \ge 10^{-4}$	$0,067{\pm}0,002$		
S1150	0,655±0,0362	0,105±0,005	$2,10 \ge 10^{-4} \pm 0,21 \ge 10^{-4}$	$0,076{\pm}0,008$		

Tabela 13 – Valores obtidos para as parcelas e taxas de Tribocorrosão (*T*), desgaste puro (*W*₀), corrosão pura (*C*₀) e corrosão em deslizamento (*C*_w).

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 85 – Porcentagens em relação ao desgaste total das taxas de Tribocorrosão (T), desgaste puro (W_{θ}), corrosão pura (C_{θ}) e corrosão em deslizamento (C_{w})



Fonte: Autoria própria (2023).

Ao mesmo tempo, a corrosão induzida pelo desgaste (ΔC_w) e o desgaste induzido pela corrosão (ΔW_c) também foram responsáveis pelo sinergismo. Esse comportamento é visível no cálculo da razão entre essas parcelas $(0,1<\Delta C_w/\Delta W_c<1)$ (Tabela 14 e Figura 86). Ou seja, ocorre contribuições e interações significativas entre os eventos mecânicos e corrosivos em todas as condições apresentadas. Contudo, a contribuição de ΔC_w é mais pronunciada para a condição de S850, podendo estar associada a menor resistência da camada passiva nas avaliações potenciostáticas em 0,5 V, bem como nas maiores densidades de corrente obtidas e, consequentemente, superiores valores de *Co* e *Cw*.

Condições	S	ΔWc	ΔCw	$\Delta Cw/\Delta Wc$
	$\left(\frac{mm^3}{mm^2-ano}\right)$	$\left(\frac{mm^3}{mm^2-ano}\right)$	$\left(\frac{mm^3}{mm^2-ano}\right)$	(Adimensional)
S850	0,319±0,016	$0,176\pm0,041$	$0,142{\pm}0,025$	0,809±0,096
S950	0,337±0,010	0,262±0,011	0,075±0,001	0,288±0,017
S1000	0,500±0,031	0,432±0,032	0,067±0,002	0,155±0,017
S1150	0,550±0,041	0,479±0,048	0,071±0,008	0,149±0,032

Tabela 14 - Valores obtidos para as parcelas e taxas de Sinergia (S), desgaste devido à corrosão (ΔW_c), corrosão devido ao desgaste (ΔC_w) e a razão entre $\Delta C_w/\Delta W_c$.

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 86- Valores obtidos para as parcelas e taxas de Sinergia (S), desgaste devido à corrosão (ΔW_c) , corrosão devido ao desgaste (ΔC_w)





5.4.5 Conclusões

Nesta seção foram investigados os efeitos de distintos tratamentos térmicos de envelhecimento e solubilização nas propriedades de corrosão e tribocorrosão do AID UNS S32205. As principais conclusões são:

 A remoção da camada passiva de óxidos devido aos efeitos mecânicos resultou em um deslocamento catódico no potencial dos materiais. Para as densidades de corrente e taxas de corrosão, houve incremento em seus valores quando em condição de deslizamento (tribocorrosão).

- Nos ensaios de polarização potenciodinamica (com aplicação de potencial até 0,8 V) em corrosão e tribocorrosão, a corrosão localizada só foi observada na condição de 850 °C.
- Os menores valores de COF (coeficiente de atrito) foram obtidos para as condições com a presença da fase sigma.
- Nas condições de OCP, 0,4 e 0,5 V notou-se uma queda no valor do coeficiente de atrito. Esse resultado pode ser na indução da formação da película passiva nessas condições e a possibilidade da formação de um tribofilme na trilha de desgaste. Enquanto foi evidenciado maiores valores de COF em -0,8 V (Proteção Catódica).
- Os valores de densidade de corrente monitorados foram influenciados pelos distintos potenciais de corrosão. Foi observado que em -0,8 V, todo o ensaio foi desenvolvido com densidades de corrente negativas.
- Em 0,4 V antes de iniciar o deslizamento a corrente fica próxima de zero, indicando o
 estado passivo do material nesses potenciais. Ao iniciar o desgaste ocorre um
 incremento da densidade de corrente apresentando valores próximos para todas as
 condições em 0,4 V.
- Em 0,5 V, especificamente para a condição de 850°C não é observado, estabelecendo um aumento contínuo da corrente após o primeiro ciclo de deslizamento. Tal comportamento é associado a instabilidade da película passiva devido a elevada % da fase sigma e maior regiões de contornos de grão.
- Nas imagens de MEV das trilhas de desgaste após os testes de tribocorrosão mostram riscos de abrasão no sentido do deslizamento para todas as condições avaliadas. Notase ainda uma correlação com aumento da largura da pista com o volume desgastado para todos os níveis de TT.
- Em todas as condições avaliadas, a parcela de desgaste induzido pela corrosão (ΔW_c) foi superior à da corrosão induzida pelo desgaste (ΔC_w). Entretanto, a razão entre as parcelas indica contribuições e interações significativas entre os eventos mecânicos e corrosivos.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Nesta seção, são apresentadas as conclusões derivadas da análise das propriedades e características microestruturais nas diferentes condições estudadas, por meio do emprego das diferentes técnicas e ensaios experimentais.

6.1 <u>Em relação às distintas microestruturas obtidas a partir dos tratamentos térmicos de</u> <u>solubilização e envelhecimento</u>

As temperaturas de tratamento térmico adotadas no trabalho resultaram em dois tipos distintos de tratamentos térmicos: tratamento de solubilização, conduzido nas temperaturas 1000 e 1150 °C, resultando em uma microestrutura bifásica composta de α e γ (S1000 e S1150) e o tratamento de envelhecimento realizado à 850 e 950 °C, evidenciando a precipitação da fase deletéria σ (S850 e S950).

Nas análises realizadas por meio da estereologia quantitativa nas superfícies de topo para as condições MB, S1000 e S1150, observou-se que a condição S1000 apresenta uma maior porcentagem de fasse γ (55,6±3,6%), enquanto a S1150 exibe predominância de fase α (61±5,3%). Em contraste, a condição MB revela proporções de 54,5±2,6% para α e 45,5±2,4% para γ . Além das discrepâncias nas porcentagens de α/γ , a condição S1150 se destaca por apresentar grãos maiores e menos alongados, associados às ilhas de austenita e ferrita, quando comparada às outras condições mencionadas.

Em relação às condições que apresentam fases deletérias, na condição S850 foi identificada, além da fase sigma, a presença da fase $\chi e \gamma_2$ resultante da decomposição eutetóide da fase α (formando também γ_2 empobrecida em Cr e Mo) ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Já na condição de S950, observou-se apenas a presença da fase σ por meio das técnicas utilizadas. Observou-se, também, diferença na morfologia da fase sigma formada. Em maiores temperaturas (S950) os grãos de σ são maiores, enquanto em S850 tem estrutura semelhante a "corais".

6.2 Em relação ao desempenho em corrosão e tribologia

O desempenho em CI nas amostras submetidas aos TT foi avaliado submetendo as superfícies a ensaios de DL-EPR utilizando solução composta de H_2SO_4 em molaridades de 0,5; 1,5 e 2,5 mol/L, em conjunto com a molaridade fixa de HCl em 1 mol/L.

Foi observado para todas as condições de TT (incluindo o MB), que o aumento da molaridade de H₂SO₄ promove aumento da densidade de corrente nos ensaios de DL-EPR. Cabe ressaltar, ainda, que para todos os níveis de H₂SO₄ a condição que apresentou maiores valores

de densidade de corrente foi a S850 (única amostra classificada como sensitizada). Este comportamento foi atribuído a presença de precipitados menores e em maior quantidade da fase σ na microestrutura, aumentando a área de contorno de grãos entre a fase σ e as regiões com depleção de cromo. Mas em ambas condições (S850 e S950), nos ensaios de DL-EPR realizados em solução com 2,5 mol/L H₂SO₄, observou-se que a interface da fase σ com a matriz (α ou γ) apresentaram corrosão severa. A diferença observada foi que em S850 os grãos da γ também apresentaram CI com maior intensidade que em S950.

Nos testes de DL-EPR foi observada uma correlação da intensidade dos dois picos de corrente com a dissolução da fase γ (maior potencial) e α (menor potencial). A alteração da proporção dessas fases produziu alteração na intensidade dos picos nos ensaios realizados em soluções com 0,5 e 1,5 mol/L de H₂SO₄.

Em relação aos ensaios de indentação instrumentada a presença da fase σ nas condições S850 e S950 resultou no aumento proporcional da dureza e do módulo de elasticidade da liga com a quantidade dessa fase. O aumento dessas propriedades reduziu os valores de COF nos ensaios *fretting* (COF_{S950} > COF_{S850}) e melhorou a resistência ao desgaste puro. Enquanto as condições solubilizadas (sem a presença da fase σ) exibiram maiores COF e inferior resistência ao desgaste.

6.3 Em relação ao desempenho em tribocorrosão

A presença de um filme passivo nos ensaios em tribocorrosão para as condições em OCP ou PA apresentaram menores valores de COF. Em PC e no ensaio em água destilada, os COF foram superiores. Este comportamento foi associado a formação de óxidos e hidróxidos de ferro e óxidos de Cr (vi), identificados por Raman. Em condição de -0,4 V, o COF estabilizou próximo as condições de PA e OCP. Maiores densidades de corrente durante os ensaios potenciostáticos foram observadas à medida que o potencial aplicado foi aumentado. Contudo, potenciais aplicados na região passiva (PA) apresentaram variações nas densidades de corrente semelhantes em razão dos processos de formação/remoção da película passiva com o deslizamento.

Na caracterização das superfícies após o ensaio, notou-se em todas as pistas predominantemente riscos de abrasão no sentido do deslizamento. Menores volumes desgastados foram obtidos para os ensaios de PC (-0,8 e -1,0 V) e água destilada quando comparadas a OCP e PA. Para a análise da componente de desgaste puro em estudos em sinergia, ambas condições podem ser adotadas, por ser difícil determinar o componente puro de desgaste mecânico na tribocorrosão simplesmente realizando um teste em um potencial

catódico arbitrário (pois apresentam V_T distintos). Contudo, para situações práticas as quais os componentes mecânicos encontram-se em solução com cloretos a aplicação em PC mostra-se efetiva nos efeitos tribocorrosivos nas distintas condições de TT e no MB do UNS S32205.

Para as amostras TT, a presença de σ induziu menores valores de COF maior resistência ao desgaste (associada à sua maior dureza). Enquanto nas amostras solubilizadas, o aumento da % α (S1150), induziu superior V_T e de COF em relação a S1000. Este comportamento foi observado nos ensaios de *fretting* em microescala em que se evidenciou uma maior resistência ao desgaste para os grãos γ e menores módulos de elasticidade para os grãos α . Em 0,5 V em S850 notou-se a corrosão severa ao desgaste como observado nas condições de CI. Sendo assim, a partir dos resultados obtidos, nota-se que a depender das condições aplicadas nos AID's, a fase σ pode induzir prejuízos aos materiais associados principalmente a redução do desempenho em corrosão e tribocorrosão devido a depleção de cromo na matriz.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação de potenciais catódicos inferiores a -1 V a fim de avaliar a possibilidade da indução da fragilização por hidrogênio das superfícies;
- Induzir maiores porcentagens de formação da fase sigma com tratamentos em 850°C por maiores tempos e avaliar em CI e tribocorrosão.
- Realizar estudos comparativos sobre a obtenção das porcentagens de precipitação da fase sigma por estereologia quantitativa nas seções normal, longitudinal e transversal do UNS S32205 submetido a tratamentos de envelhecimento;
- Realização de ensaios potenciostáticos em potenciais específicos nos ensaios em DL-EPR para evidenciar a dissolução preferencial da ferrita e austenita. Avaliar também a formação o comportamento dos três picos na varredura de reativação para o material sensitizado.
- Ensaios em tribocorrosão modificando a concentração de solução de cloretos, bem como adotando outras soluções como ácido sulfúrico e clorídrico.
- Tratamentos termoquímicos em condições com distintas porcentagens de ferrita e austenita no UNS S32205.
- Realizar testes de envelhecimento acelerado e testes de longa duração em condições reais para observar a estabilidade das propriedades do aço ao longo do tempo e entender seu comportamento em serviço prolongado.
- Realizar testes de envelhecimento de longa duração em condições reais para observar a estabilidade das propriedades do aço ao longo do tempo e entender seu comportamento em serviço.
- Estudar outros tribosistemas (cavitação-corrosão, erosão por partículas sólidascorrosão, erosão por impingimento-erosão, etc.)
- Desenvolver modelos matemáticos ou simulações computacionais para prever o comportamento do aço inoxidável duplex após tratamentos térmicos realizado sob diferentes condições daquelas adotadas esse estudo, permitindo uma compreensão mais abrangente e preditiva do impacto deste.

REFERÊNCIAS

ABREU, D. et al. Tribocorrosion in Ferritic stainless steels: An improved methodological approach. Materials Research, v. 25, 2022.

AKONKO, S.; LI, D. Y.; ZIOMEK-MOROZ, M. Effects of cathodic protection on corrosive wear of 304 stainless steel. **Tribology Letters**, v. 18, n. 3, p. 405–410, 2005.

ALKAN, S.; GÖK, M. S. Effect of sliding wear and electrochemical potential on tribocorrosion behaviour of AISI 316 stainless steel in seawater. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 24, n. 2, p. 524–532, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jestch.2020.07.004>.

AMANN, T.; WAIDELE, M.; KAILER, A. Analysis of mechanical and chemical mechanisms on cavitation erosion-corrosion of steels in salt water using electrochemical methods. **Tribology International**, v. 124, n. April, p. 238–246, 2018.

ANDERSON, A. E. ASM Handbook, Friction, Lubrication and Wear Technology. **Technology**, 1992.

APERAM.DuplexStainlessSteelDX1803/DX2205.Disponívelem:<https://www.aperam.com/product/dx2205-en-1-4462/>.Acesso em: 2 ago. 2023.

ARCHARD, J. F.; HIRST, W. The Wear of Metals under Unlubricated Conditions.
Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, v.
236, n. 1206, p. 397–410, 1956. Disponível em:
<http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1956.0144>.

ARGANDOÑA, G. et al. Effect of the temperature in the mechanical properties of austenite, ferrite and sigma phases of duplex stainless steels using hardness, microhardness and nanoindentation techniques. **Metals**, v. 7, n. 6, 2017.

ASTM. ASTM F2129 - 15 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices. **Astm**, 2015.

_____. ASTM G119 - Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion. ASTM, v. 93, n. June 2003, p. 1–7, 2016.

ASTM G102. Standard Practice for from Electrochemical Measurements. Astm, v. 89, n. Reapproved 2015, p. 1–7, 2015.

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

BADDOO, N. R. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. Journal of Constructional Steel Research, v. 64, n. 11, p. 1199–1206, 2008.

BADJI, R. et al. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Characterization**, v. 59, n. 4, p. 447–453, 2008.

BASUMATARY, J.; NIE, M.; WOOD, R. J. K. The Synergistic Effects of Cavitation Erosion– Corrosion in Ship Propeller Materials. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, v. 1, n. 2, 2015.

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.

BEN SAADA, F.; ELLEUCH, K.; PONTHIAUX, P. On the Tribocorrosion Responses of Two Stainless Steels. **Tribology Transactions**, v. 61, n. 1, p. 53–60, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1080/10402004.2016.1271930>.

BERTON, E. M. Corrosão e propriedades mecânicas da martensita de nitrogênio formada sobre o aço AISI 409 tratado pelo SHTPN. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

BIEZMA, M. V. et al. Non-destructive techniques for the detection of sigma phase in duplex stainless steel: A comprehensive review. **Engineering Failure Analysis**, v. 122, n. December 2020, p. 105227, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105227>.

BORGES, P. C.; KLEIN, A. N.; FRANCO, C. V. **Resistência à corrosão de aços sinterizados:** com e sem nitretação. [S.l.]: Novas Edições Acadêmicas, 2016.

BRUNATTO, S. F. Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco. 2000. 153 f. Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Tese de Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

CALLIARI, I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. Journal of Materials Science, v. 41, n. 22, p. 7643–7649, 2006.

CAO, L. et al. Effect of Passive Film on Cavitation Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel. International Journal of Electrochemical Science, v. 15, p. 628–638, jan. 2020.

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.

CHAIL, G.; KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels: Structures, properties and applications. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 1755–1762, 2016.

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>.

CHAVES, R. et al. Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless steel with electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8–9, p. 1842–1846, 2006.

CHEN, T. .; YANG, J. . Effects of solution treatment and continuous cooling on σ-phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering:** A, v. 311, n. 1–2, p. 28–41, jul. 2001. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150930100911X>.

CHEN, T. H.; WENG, K. L.; YANG, J. R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. Materials Science and Engineering: A, v. 338, n. 1–2, p. 259–270, 2002.

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.

ČÍHAL, V. A potentiokinetic reactivation method for predicting the I.C.C. and I.G.S.C.C. sensitivity of stainless steels and alloys. **Corrosion Science**, v. 20, n. 6, p. 737–744, jan. 1980. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0010938X80900542>.

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

CRONEMBERGER, M. E. R. et al. Effect of cooling rate on the corrosion behavior of As-Cast SAF 2205 duplex stainless steel after solution annealing treatment. **Materials Science Forum**, v. 869, n. Suppl 2, p. 620–624, 2016.

CZICHOS, H. Principles of System-Analysis and Their Application to Tribology. Asle Transactions, v. 17, n. 4, p. 300–306, 1974.

DAI, Z. X. et al. Effect of friction on corrosion behaviors of AISI 304 and Cr26Mo1 stainless steels in different solutions. Journal of Iron and Steel Research International, v. 9, 2023.

DAINEZI, I.; BORGES, S. H.; MARIANO, N. A. Effect of Precipitation of Alpha Line and Sigma Phases on the Microstructure and Corrosion Resistance of the Duplex Stainless Steel SAF 2205. Materials Research, v. 26, n. July, 2023.

DAVANAGERI, M. B. et al. Influence of heat treatment on microstructure, hardness and wear behavior of super duplex stainless steel AISI 2507. **American Journal of Materials Science**, v. 5, n. 3C, p. 48–52, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.004>.

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>.

DAVANAGERI, M.; NARENDRANATH, S.; KADOLI, R. Influence of ageing time on hardness, microstructure and wear behaviour of AISI2507 super duplex stainless steel. **Materials Research Express**, v. 4, n. 8, 2017.

DE FARIA, D. L. A.; VENÂNCIO SILVA, S.; DE OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. Journal of Raman Spectroscopy, v. 28, n. 11, p. 873–878, 1997.

DE REZENDE, S. C. et al. Effect of solution annealing time on the microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 930 MSF, n. September, p. 374–379, 2018.

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

DEGTYAREVA, V. F.; DUBROVINSKY, L.; KURNOSOV, A. Structural stability of the sigma phase FeCr under pressure up to 77GPa. Journal of Physics Condensed Matter, v. 21, n. 7, 2009.

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>.

DIOMIDIS, N. et al. Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion-wear components and effect of contact area. **Wear**, v. 269, n. 1–2, p. 93–103, 2010. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.010>.

DONIK, Č. et al. X-ray photoelectron spectroscopy depth profiling of electrochemically prepared thin oxide layers on duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 42, n. 5, p. 1044–1050, 2011.

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**, v. 47, n. 4, p. 1554–1565, 21 abr. 2016. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s11661-016-3323-z>.

DOS SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R.; DE MOURA-NETO, C. Influence of Sigma Phase Formation on Pitting Corrosion of an Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel. **Corrosion**, v. 69, n. 9, p. 900–911, 1 set. 2013.

DUPREZ, L.; DE COOMAN, B.; 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, out. 2000. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/srin.200001338>.

DUPREZ, L.; DE COOMAN, B. C.; AKDUT, N. Deformation behaviour of duplex stainless steel during industrial hot rolling. **Steel Research**, v. 73, n. 12, p. 531–538, 2002.

DURET-THUAL, C.; BONIS, M.; CROLET, J. L. Application of the EPR method to duplex stainless steels. Werkstoffe und Korrosion, v. 52, n. 1, p. 37–44, 2001.

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. Materials Science and Engineering: A, v. 459, n. 1–2, p. 151–155, 2007.

ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, n. 11, p. 1214–1219, 2009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.013>.

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.

ESPALLARGAS, N. et al. A new experimental technique for quantifying the galvanic coupling effects on stainless steel during tribocorrosion under equilibrium conditions. **Wear**, v. 307, n. 1–2, p. 190–197, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.026>.

FARGAS, G.; MESTRA, A.; MATEO, A. Effect of sigma phase on the wear behavior of a super duplex stainless steel. **Wear**, v. 303, n. 1–2, p. 584–590, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.04.010>.

FEDOROV, A. S. et al. Quantitative description of duplex stainless steels microstructure using selective etching. **Metals**, v. 11, n. 11, 2021.

FERREIRA, M. G. S. et al. Electrochemical and Laser Raman Spectroscopy Studies of Stainless Steel in 0.15M NaCl Solution. Journal of The Electrochemical Society, v. 139, n. 11, p. 3146–3151, 1992.

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

GADELRAB, K. R. et al. Local characterization of austenite and ferrite phases in duplex

stainless steel using MFM and nanoindentation. **Journal of Materials Research**, v. 27, n. 12, p. 1573–1579, 2012.

GAO, R. et al. Tribocorrosion Behavior of SAF 2205 Duplex Stainless Steel in Artificial Seawater. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 28, n. 1, p. 414–422, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11665-018-3791-y>.

GAO, T. et al. Corrosion behavior difference in initial period for hot-rolled and cold-rolled 2205 duplex stainless steels. **Metals**, v. 8, n. 6, 2018.

GAUSS, C. Evolução microestrutural do aço inoxidável dúplex UNS S32205 durante laminação a frio e posterior recozimento. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

GHOSH, S. K.; MONDAL, S. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, n. 12, p. 1776–1783, 2008. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2008.04.008>.

GONG, J. et al. Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5077–5083, 2010. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.086>.

GUNN, R. Duplex Stainless Steels Microstructure, Properties and Applications. [S.l: s.n.], 1997. v. 41.

GUUN, R. N. **Duplex stainless steels - microstructure, properties and applications**. [S.1.]: Cambridge: Abington Publishing, 2003. v. 452. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.01.003>.

HA, H. Y. et al. Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting corrosion resistance of commercial 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 89, n. C, p. 154–162, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.08.021>.

HAN, G. et al. Effects of NaCl concentration on wear-corrosion behavior of SAF 2507 super duplex stainless steel. **RSC Advances**, v. 6, n. 112, p. 111261–111268, 2016.

HARUMAN, E.; SUN, Y.; ADENAN, M. S. A comparative study of the tribocorrosion

behaviour of low temperature nitrided austenitic and duplex stainless steels in NaCl solution. **Tribology International**, v. 151, n. January, p. 106412, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106412>.

HOFFMEISTER, H.; MUNDT, R. Untersuchungen zum Einfluß des Kohlenstoffs und des Stickstoffs auf die δ - γ -Umwandlung ferritisch-austenitischer Chrom-Nickel-Stähle. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 52, n. 4, p. 159–164, 1981.

HSIEH, C.-C.; WU, W. Overview of Intermetallic Sigma () Phase Precipitation in Stainless Steels. **ISRN Metallurgy**, v. 2012, n. 4, p. 1–16, 8 mar. 2012. Disponível em: https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/732471.

IMOA. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels. International Molybdenum Association. [S.l: s.n.]. , 2014

ISO 12732. Corrosion of metals and alloys Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method). 2006.

IWABUCHI, A.; LEE, J. W.; UCHIDATE, M. Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution. **Wear**, v. 263, n. 1–6, p. 492–500, set. 2007.

KELLY, R. G. et al. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. [S.1: s.n.], 2002. v. 48.

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>.

LANCASTER, J. K. The Influence of Temperature on Metallic Wear. **Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Mathematical and Physical Sciences**, v. 70, n. 1297, p. 228–241, 1957. Disponível em: http://www.jstor.org/stable/2413876>.

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMP, M. Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3913–3929, 2001.

LEE, J. S.; JEON, S. H.; PARK, Y. S. Effects of solution annealing temperature on the galvanic corrosion behavior of the super duplex stainless steels. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 22, n. 2, p. 557–562, 2013.

LI, J. et al. The effects of electrochemical polarization condition and applied potential on tribocorrosion behaviors of Inconel 690 alloys in water environment. **Materials and Design**, v. 119, p. 93–103, 2017.

LI, Jianchun; WU, T.; RIQUIER, Y. δ phase precipitation and its effect on the mechanical properties of a super duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 174, n. 2, p. 149–156, fev. 1994. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0921509394910839>.

LIPPOLD, C. J.; KOTECKI, D. J. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel. [S.l: s.n.], 2005.

LO, I. H. et al. Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H2SO4/HCl solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 3, p. 696–708, 2006.

LO, K. H.; KWOK, C. T.; CHAN, W. K. Characterisation of duplex stainless steel subjected to long-term annealing in the sigma phase formation temperature range by the DLEPR test. **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, p. 3697–3703, 2011.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. Materials Science and Engineering R: Reports, v. 65, n. 4–6, p. 39–104, 2009.

LÓPEZ-ORTEGA, A.; ARANA, J. L.; BAYÓN, R. Tribocorrosion of Passive Materials: A Review on Test Procedures and Standards. **International Journal of Corrosion**, v. 2018, 2018.

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.

MAAMACHE, B. et al. Effect of Aging Temperature on the Microstructure, Local Mechanical Properties, and Wear Behavior of a UNS S32750 Super Duplex Stainless Steel. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 30, n. 1, p. 546–555, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/s11665-020-05332-5>.

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>.

_____. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 321–327, 2009.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, n. 8, p. 792–795, 2009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2009.01.005>.

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

MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 56, n. 4- 5 SPEC. ISS., p. 355–362, 2006.

MISCHLER, S. et al. Effect of sulphuric acid concentration on the rate of tribocorrosion of iron. Wear, v. 167, n. 2, p. 101–108, 1993.

_____. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. **Tribology International**, v. 41, n. 7, p. 573–583, 2008.

MOLOTO, A. et al. Application of Raman spectroscopy and X-ray diffraction to study the erosion-corrosion of UNS S32205 in mine water. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 1273–1277, 2019.

MOURA, V. S. et al. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Characterization**, v. 59, n. 8, p. 1127–1132, 2008.

NEVILLE, A.; HODGKIESS, T.; DALLAS, J. T. A study of the erosion-corrosion behaviour of engineering steels for marine pumping applications. **Wear**, v. 186–187, n. PART 2, p. 497–507, 1995.

NILSSON, J. O. et al. Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of σ -phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N superduplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 1, p. 35–45, jan. 2000. Disponível em:

<https://link.springer.com/10.1007/s11661-000-0050-1>.

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

NINGSHEN, S. et al. Corrosion behaviour of AISI type 304L stainless steel in nitric acid media containing oxidizing species. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 64–70, 2011. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.023>.

NÚÑEZ, Y. et al. The effect of plasma nitriding on the synergism between wear and corrosion of SAF 2205 duplex stainless steel. **Industrial Lubrication and Tribology**, 2020.

OBADELE, B. A. et al. Tribocorrosion behaviours of AISI 310 and AISI 316 austenitic stainless steels in 3.5% NaCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 171, p. 239–246, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.013>.

OLSSON, J; LILJAS, M. 60 Years of Duplex Stainless Steel Applications. **Corrosion 94**, n. 2, p. Paper 395, 1994. Disponível em: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:60+years+of+duplex+stai nless+steel+applications#0>.

OLSSON, Jan; SNIS, M. Duplex - A new generation of stainless steels for desalination plants. **Desalination**, v. 205, n. 1–3, p. 104–113, 2007.

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.

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

PAPAGEORGIOU, N.; MISCHLER, S. Electrochemical simulation of the current and potential response in sliding tribocorrosion. **Tribology Letters**, v. 48, n. 3, p. 271–283, 2012.

PARK, C. J.; RAO, V. S.; KWON, H. S. Effects of sigma phase on the initiation and propagation of pitting corrosion of duplex stainless steel. **Corrosion**, v. 61, n. 1, p. 76–83, 2005.

PARKER, M. E.; HORTON, D. J.; WAHL, K. J. Tribocorrosion Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Environments. **Tribology Letters**, v. 70, n. 3, p. 1–13, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11249-022-01601-7>.

PEREZ, N. Electrochem. Corros. Sci. [S.l: s.n.], 2004.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, n. 1, p. 65–71, 2007.

POLICASTRO, S. A. et al. Predicting the corrosion-wear response of an isolated austenite phase under anodic polarization. **Wear**, v. 494–495, n. January, p. 204249, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204249>.

POSSOLI, F. A. de A. TRIBOCORROSÃO EM MEIO SALINO DO AÇO SUPERDUPLEX UNS S32750 NITRETADO POR PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS. 2020. 1–185 f. Dissertação–Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba-PR, 2020.

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.

RAMSEY, J. D. et al. Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions. **Corrosion Science**, v. 43, n. 8, p. 1557–1572, 2001.

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.

RIBEIRO, J. J. K. et al. Mechanical Characterization at Nanoscale of Austenite, Ferrite, and Sigma Phases via Hardness Measurement and Fretting Wear Behavior of a Duplex Stainless Steel. **Metals**, v. 13, n. 5, 2023.

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

SATHIRACHINDA, N.; PETTERSSON, R.; PAN, J. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. **Corrosion Science**, v. 51, n. 8, p. 1850–1860, 2009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.012>.

SCHWEITZER, P. A. Corrosion Engineering Handbook - Fundamentals of metallic corrosion. [S.l: s.n.]., 2007

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>.

SELVAM, K. et al. Exceptional cavitation erosion-corrosion behavior of dual-phase bimodal structure in austenitic stainless steel. **Tribology International**, v. 134, n. November 2018, p. 77–86, 2019.

SHOCKLEY, J. M.; HORTON, D. J.; WAHL, K. J. Effect of aging of 2507 super duplex stainless steel on sliding tribocorrosion in chloride solution. **Wear**, v. 380–381, p. 251–259, 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2017.03.019>.

SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. Materials Science and Engineering A, v. 444, n. 1–2, p. 271–276, 2007.

SILVA, D. D. S. et al. Microstructural influence of sigma phase on pitting corrosion behavior of duplex stainless steel/NaCl electrolyte couple. [S.1.]: Elsevier B.V., 2021. v. 259. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124056>.

SILVA, R. et al. New insights into the hardening and pitting corrosion mechanisms of thermally aged duplex stainless steel at 475 °C: A comparative study between 2205 and 2101 steels. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 98, n. July, p. 123–135, 2022.

STEMP, M.; MISCHLER, S.; LANDOLT, D. The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid. **Wear**, v. 255, n. 1–6, p. 466–475, 2003.

STERN, M. A Method For Determining Corrosion Rates From Linear Polarization Data. Corrosion. [S.l: s.n.]., 1958

STERN, M.; GEABY, A. L. Electrochemical Polarization. Journal of The Electrochemical Society, v. 104, n. 1, p. 56, 1957.

STRAFFELINI, G.; MOLINARI, A.; TRABUCCO, D. Sliding wear of austenitic and austenitic-ferritic stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 3, p. 613–624, 2002.

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.

SUN, Y.; DEARNLEY, P. A. Tribocorrosion Behavior of Duplex S/Cr(N) and S/Cr(C) Coatings on CoCrMo Alloy in 0.89 % NaCl Solution. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, v. 1, n. 1, p. 1–13, 2015.

SUN, Y.; RANA, V. Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5M NaCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1–2, p. 138–147, set. 2011. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.03.063>.

SUN, Yong; BAILEY, R. Effect of applied cathodic potential on friction and wear behavior of cocrmo alloy in nacl solution. **Lubricants**, v. 8, n. 11, p. 1–15, 2020.

SYMNIOTIS, E. Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels. **Corrosion**, v. 46, n. 1, p. 2–12, 1990.

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>.

TOMLINSON, W. J.; TALKS, M. G. Erosion and corrosion of cast iron under cavitation conditions. **Tribology International**, v. 24, n. 2, p. 67–75, 1991.

TSAI, W. T.; CHEN, J. R. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, n. 9, p. 3659–3668, 2007.

VIEIRA, A. C. et al. Mechanical and electrochemical deterioration mechanisms in the tribocorrosion of Al alloys in NaCl and in NaNO3 solutions. **Corrosion Science**, v. 54, n. 1, p. 26–35, 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.041>.

VILLANUEVA, D. M. E. et al. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: Austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology**, v. 22, n. 9, p. 1098–1104, 2006.

WANG, M. et al. Effect of Heat Treatment Temperature and Lubricating Conditions on the Fretting Wear Behavior of SAF 2507 Super Duplex Stainless Steel. **Journal of Tribology**, v. 141, n. 10, p. 1–8, 2019.

WANG, X. F. et al. Nanoindentation Characterization of Mechanical Properties of Ferrite and Austenite in Duplex Stainless Steel. Advanced Materials Research, v. 26–28, p. 1165–1170, 2007.

WANG, X. Z. et al. Probing the tribocorrosion behaviors of three nickel-based superalloys in sodium chloride solution. **Tribology International**, v. 172, n. April, p. 107581, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107581>.

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

WOOD, R. J. K. Tribo-corrosion of coatings: A review. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 40, n. 18, p. 5502–5521, 2007.

WU, T. F.; TSAI, W. T. Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**, v. 45, n. 2, p. 267–280, 2003.

YAMASHITA, S. et al. Relationship between ferrite–austenite phase transformation and precipitation behavior of sigma phase in super duplex stainless steel weldment. Welding in the World, v. 66, n. 2, p. 351–362, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s40194-021-01239-4>.

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.

YEH, T. K. et al. Electrochemical characteristics of zirconium oxide treated Type 304 stainless steels of different surface oxide structures in high temperature water. **Corrosion Science**, v. 50, n. 8, p. 2327–2337, 2008. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.012>.

ZANOTTO, F. et al. Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850°C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 94, p. 38–47, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.035>.

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

ZAVIEH, A. H.; ESPALLARGAS, N. The effect of friction modifiers on tribocorrosion and tribocorrosion-fatigue of austenitic stainless steel. **Tribology International**, v. 111, p. 138–147, 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.07.020>.

ZHANG, B. B. et al. Tribocorrosion behavior of 410SS in artificial seawater: effect of applied potential. **Materials and Corrosion**, v. 68, n. 3, p. 295–305, 2017.

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, 2018.

_____. 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. L. et al. Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density. **Corrosion Science**, v. 51, n. 3, p. 581–587, 2009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.005>.

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>.

ZHU, Y. et al. Effect of polarization potentials on tribocorrosion behavior of Monel 400 alloy in seawater environment. **Tribology International**, v. 168, n. November 2021, p. 107445, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107445>.

ZUM GAHR, K. H. Microstructure and wear of materials. AMSTERDAM, THE NETHERLANDS, ELSEVIER SCI. PUBLISHERS B.V., 1987, 1987.

APÊNDICE A – PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS NOS EXPERIMENTOS

A.1. Técnicas Eletroquímicas

A.1.1. Potencial de Corrosão (Ecorr) e Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Ao considerar um processo de corrosão, composto pela reação anódica e catódica, somente ocorrerá dissolução do metal se os elétrons produzidos forem removidos. Por consequência, a reação de redução será processada após o recebimento desses elétrons. Porém, se uma dessas situações não ocorre, a reação tenderá ao equilíbrio (PEREZ, 2004; WOLYNEC, 2003).

Em condições de equilíbrio, o somatório da densidade de corrente anódica (i_a) é igual a densidade de corrente de todas as reações catódicas (i_c). Assim, o eletrodo assumirá um potencial intermediário, correspondente a intersecção das curvas anódica e catódica, como observado na Figura 87. Esse potencial pode ser designado de potencial misto ou potencial de corrosão (E_{corr}). A densidade de corrente em E_{corr} está relacionada a corrente de corrosão ou velocidade de corrosão (i_{corr}) (KELLY et al., 2002; WOLYNEC, 2003).
Figura 87 - Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal (Me) numa solução.



Portanto, o potencial referente as intersecções das curvas catódicas e anódicas corresponde ao valor do parâmetro assumido pelo metal em determinado meio e para ser obtido é suficiente proceder a medição direta através de um eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003). Essa medida também pode ser denominada de potencial de circuito aberto (OCP). Em relação aos parâmetros mencionados, Zhang et al (2009) (ZHANG, X. L. et al., 2009) enfatizaram que o potencial de E_{corr} obtido nos ensaios de polarização não é igual ao OCP⁴, devido à perturbação da corrente de carga, sendo que a extensão da distorção da curva reflete a diferença entre os dois potenciais.

A investigação do OCP pode fornecer importantes informações a respeito da resistência a corrosão de um material como por exemplo na avaliação da proteção catódica em estruturas enterradas (em oleodutos principalmente), bem como na análise da eficiência de inibidores (WOLYNEC, 2003).

Dentre os resultados possíveis através da análise do OCP, pode-se citar a avaliação da dissolução da película de óxido que é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão, como observado na Figura 88, no AISI 304 em solução de 5 % de ácido nítrico em distintas condições de preparo da superfície do corpo de prova. Essa queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva (WOLYNEC, 2003).

⁴ No presente trabalho o parâmetro Ecorr consiste no potencial obtido nas curvas de polarização (Tafel) e OCP as curvas de potencial em função do tempo.

Figura 88-Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% HNO₃. Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: idem, por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera.



Fonte: Fenili & Wolynec (1973) apud Wolynec (2003) (WOLYNEC, 2003).

Adicionalmente, a técnica pode ser empregada simultaneamente em ensaios deslizamento do tipo recíproco. Possoli (2020) (TOMLINSON; TALKS, 1991) descreveu ensaios utilizando análise concomitante de corrosão e desgaste mecânico no UNS 32750 no estado de fornecimento e em condições nitretadas à baixas temperaturas Figura 89 . Foram desenvolvidos ensaios contínuos e intermitentes utilizando a norma UNE 112086 de 2016 elaborada pela AENOR (*Asociación Española de Normalización y Certificación*). Por exemplo, ao analisar as condições o autor observou que a magnitude do deslocamento catódico varia de acordo com a condição analisada, sendo mais proeminente na amostra NT e menos expressivo para as condições nitretadas (como em 350°C).



Figura 89- Evolução do potencial e COF em função do desgaste.

A.1.2. Curvas de Polarização Experimentais

As curvas de polarização são construídas com a imposição de um potencial de eletrodo diferente do potencial de equilíbrio, comumente controlados por uma fonte externa, o potenciostato, que possibilita a medição do potencial e a corrente de polarização envolvida (WOLYNEC, 2003).

A polarização fornecida pelo potenciostato corresponde ao efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. Para um potencial E_a (anódico) maior que E*, a corrente anódica (i_a) supera em magnitude o valor da catódica (i_c) e neste caso o potenciostato supre e registra a diferença (WOLYNEC, 2003) (Equação 13):

$$\Delta \mathbf{i}_a = \mathbf{i}_a - |\mathbf{i}_c| > \mathbf{0} \tag{13}$$

De forma semelhante para um potencial catódico (Ec), menor que E*, ic supera em magnitude o valor de ia, e neste caso o potenciostato compensa e registra a diferença (Equação 14):

$$\Delta \mathbf{i}_{\mathbf{c}} = \mathbf{i}_{\mathbf{a}} - |\mathbf{i}_{\mathbf{c}}| < \mathbf{0} \tag{14}$$

A cinética de um eletrodo num sistema redox é representada de forma geral pela equação de Butler-Volmer (Equação 15). Com essa equação torna-se possível quantificar com maior precisão a cinética da reação eletroquímica (PEREZ, 2004; ROBERGE, 1999). Em que I_{reação} corresponde a corrente catódica ou anódica; βreacão é o coeficiente da reação anódica ou catódica; n é número de elétrons envolvidos na reação; F é a constante de Faraday, R constante dos gases; T é a temperatura absoluta; η é sobre-tensão aplicada (E-E*).

$$\mathbf{i}_{\text{reação}} = \mathbf{i}_{a} - \mathbf{i}_{c} = \mathbf{i}_{0} \left\{ \mathbf{e}^{\left[\beta_{\text{reação}}\frac{\mathbf{n}F}{\mathbf{R}T}\eta_{\text{reação}}\right]} - \mathbf{e}^{\left[-(1-\beta_{\text{reação}})\frac{\mathbf{n}F}{\mathbf{R}T}\eta_{\text{reação}}\right]} \right\}$$
(15)

Para extrair os parâmetros para avaliação da taxa de corrosão, utiliza-se o método de extrapolação da reta de Tafel, válido quando $|\Delta E| \ge 30 \ mv$. A equação de Butler-Volmer para esses valores de sobretensão é simplificada reduzindo-se as Equações 16 e 17 (PEREZ, 2004; WOLYNEC, 2003):

$$\Delta \mathbf{E}_{\mathbf{a}} = \mathbf{b}_{\mathbf{a}} \log \frac{|\Delta \mathbf{i}|_{\mathbf{a}}}{\mathbf{i}^*} \tag{16}$$

$$\Delta \mathbf{E}_{\mathbf{c}} = \mathbf{b}_{\mathbf{c}} \log \frac{[\Delta \mathbf{i}]_{\mathbf{c}}}{\mathbf{i}^{*}}$$
(17)

Os coeficientes βa e βc são denominados de declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente. Conforme visualizado na Figura 90, a porção linear, em que localiza-se βa e βc , ocorre aproximadamente entre -50mV e -300 mV para a região catódica e entre + 50mV e +300 mV para a região anódica. As extrapolações das porções lineares levam a uma interseção num ponto, fornecendo E_{corr} e I_{corr} (PEREZ, 2004).



Na Figura 91, tem-se a curva de polarização típica (E x log i) obtida de um material que passiva. Essa curva comumente é dividida em quatro regiões distintas para análise do comportamento frente à corrosão do metal: imunidade, ativa, passiva e transpassiva (MCCAFFERTY, 2009; PANOSSIAN, 1993).

Para a construção dessa curva, realiza-se uma varredura em potenciais abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}). Nessa faixa de potencias o material encontra-se na região de imunidade (I), ou seja, o metal não sofre corrosão. Em seguida aplica-se a polarização no sentido anódico que favorece a reação de dissolução do metal, correspondente a região ativa da curva (II). 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. Os valores desses parâmetros são característicos para cada sistema metal/meio (ASTM G3, 1999; MCCAFFERTY, 2009; PANOSSIAN, 1993).



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

Em seguida, a corrente reduz bruscamente, região de transição ativa-passiva, com a posterior estabilização da película protetiva. A densidade de corrente mantém-se constante, sendo denominada de corrente de passivação (i_{pass}) e o metal, em geral, apresenta o filme de óxidos uniformemente distribuído na superfície. A faixa de potenciais que apresenta corrente constante é classificada como região de passivação (III) (LOTHONGKUM; VONGBANDIT; NONGLUCK, 2006; PANOSSIAN, 1993). Cabe ressaltar que o valor de i_{pass} deve ser da ordem de 10⁻⁶ A/cm² ou menor para ser admitido como um trecho passivo (WOLYNEC, 2003). Pois o estabelecimento de correntes superiores nessa região, pode estar associada a polarização por concentração ou uma pseudo-passivação.

Ao prosseguir a varredura, observa-se rápido crescimento da densidade de corrente, que pode estar associado aos seguintes fenômenos: evolução do oxigênio por decomposição da água, rompimento da camada passiva ou corrosão localizada (ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK, 2018; PANOSSIAN, 1993). Se o aumento da densidade de corrente é devido a reação de decomposição da água e evolução do gás oxigênio (Equação 18) a região é denominada de região transpassiva.

$2H_20 = 0_2 + 4H^+ + 4e^- \eqno(18) \\ E = 1,228 - 0,0591 \ pH \ (T = 25^\circ \ C, P_{0_2} = 1 \ atm)$

Quando o aumento da corrente anódica ocorre abaixo do potencial de evolução do oxigênio, pode indicar a ocorrência de corrosão localizada (E_{pite}) (ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK, 2018; PANOSSIAN, 1993). Nessa situação, pode-se citar duas causas para o aumento da densidade de corrente: a película é instável podendo sofrer dissolução química a partir de um determinado potencial ou devido o rompimento do filme de óxidos ocorra o favorecimento da corrosão por pites ou frestas na presença de íons agressivos (ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK, 2018).

Nos ensaios de polarização cíclica, após a reversão do sentido de varredura, comumente a curva pode possuir três comportamentos distintos, conforme discutido na norma ASTM F2129 (ASTM, 2015). Na primeira situação (Figura 92-a) a varredura do potencial no sentido catódico, prossegue até que o ciclo de histerese seja totalmente concluído e ultrapasse a região de passivação, no potencial de repassivação (E_r).

Na segunda situação o aumento brusco da densidade de corrente pode estar associado principalmente a evolução do oxigênio e a varredura do potencial no sentido catódico ocorre com densidades de correntes menores, indicando que o filme passivo cresceu, tornou se mais estável durante a polarização no sentido anódico, consequentemente explica a redução da densidade de corrente no retorno (Figura 92-b). Na última situação o aumento de corrente se deve a deterioração do filme, formação de pites, frestas alteração da composição do anólito⁵ com consequente aumento da densidade de corrente no retorno. Nesse caso o ciclo de histerese não se fecha na região passiva. (Figura 92-c).

⁵ Eletrólito em contato com a região anódica.





Fonte: Adaptado Esmailzadeh, Aliofkhazraei e Sarlak (2018).

Como descrito, após a reversão da varredura, em alguns sistemas ocorre a intersecção com a região de transpassivação ou passiva da curva produzida no sentido anódico, sendo esse potencial denominado de proteção ou repassivação (E_r), que corresponde ao potencial que a taxa de crescimento dos pites é reduzida a valores menores do que os obtidos durante a polarização no sentido anódico, ou seja, o material no retorno apresenta taxas de corrosão menores do que as obtidas na polarização anódica. Nesses casos, a diferença entre $E_{pite} - E_r$ é um indicativo da intensidade da corrosão localizada. Entre o potencial de corrosão e de repassivação, o filme passivo é estável e nenhum pite irá se propagar, como também não haverá corrosão por frestas, como ilustrado na Figura 93 (ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK, 2018).

Entre o potencial de pite (E_{pite}) ou potencial de quebra da camada passiva (E_{bd}) e de repassivação (E_r), apenas os pites nucleados se propagam e supõe-se que nenhum adicional é formado (Figura 93) (ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK, 2018). Maiores diferenças entre E_{pit} e E_r , bem como áreas maiores de laços de histerese, indicam maior probabilidade de corrosão por pites. Maiores regiões de passivação indicam melhor comportamento frente à corrosão do metal. Por exemplo, a adição de Mo nos aços inoxidáveis aumenta o potencial de nucleação e de repassivação, consequentemente confere maior resistência à corrosão por pite.



Figura 93-Curva de polarização que ilustra as condições de nucleação e propagação dos pites.

Nesse contexto, diagramas de Pourbaix são construídos a partir das curvas de polarização. No diagrama de Pourbaix existem três domínios principais: imunidade, passividade e corrosão que ditam o estado de equilíbrio do metal na condição especificada (E e pH). Porém existem limitações quanto ao seu uso, dentre elas pode-se citar: a impossibilidade da análise da corrosão localizada na presença de íons agressivos, bem como a avaliação da qualidade do filme passivo e do grau de proteção contra corrosão (LOTHONGKUM; VONGBANDIT; NONGLUCK, 2006). Essas limitações motivaram pesquisadores a construir diagramas a partir das curvas de polarização como desenvolvidas nos trabalhos de Lothongkum et al., (2006) (LOTHONGKUM; VONGBANDIT; NONGLUCK, 2006). Essas limitações de cloreto (Figura 94). Nessa avaliação o potencial de corrosão, potencial de Flade, potencial de repassivação e potencial de corrosão são determinados a partir da curva de polarização cíclica em relação ao pH da solução e são transferidos para o diagrama de Pourbaix. Essa transição dos parâmetros de corrosão possibilita a delimitação de cinco regimes no diagrama de Pourbaix: imunidade, corrosão generalizada, passividade imperfeita, passividade perfeita e corrosão localizada.



Figura 94-- Diagrama E-pH do aço inoxidável AISI 316L em solução aquosa solução saturada com ar ([O2] 7,8-8,5 ppm) contendo cloreto 5.000 ppm a 25°C.

Fonte: Adaptado de Lothongkum, Vongbandit e Nongluck (2006) (LOTHONGKUM; VONGBANDIT; NONGLUCK, 2006).

A Figura 95 mostra à construção de um diagrama experimental de Pourbaix por meio das curvas de polarização anódica para o ferro em concentração constante de Cl– e em diferentes valores de pH. Na solução ácida (pH= 5), o metal não apresenta passivação. Com o aumento do pH (pH=9) o metal passiva e apresenta o potencias de nucleação de pites e de repassivação, enquanto na solução básica (pH=13), a faixa da região de passivação "sem" corrosão se estende (ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK, 2018). Os íons de Cl-promovem uma região de instabilidade (passivação imperfeita) que é evidenciada pela menor região de passivação e o aumento da corrente antes do potencial de oxidação da água.





Fonte: Adaptado Esmailzadeh, Aliofkhazraei e Sarlak (2018).

Na Figura 96, tem-se de forma esquemática a influência dos elementos de liga nas curvas de polarização para os aços inoxidáveis. O cromo é o elemento principal 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, 1993; ROBERGE, 1999).



Figura 96- Influência dos elementos de liga no comportamento da curva de polarização.

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

A.1.3. Resistência a polarização linear (RPL)

Stern e Geaby (1957) determinaram uma equação mais simples para a obtenção da taxa de corrosão, por meio da derivada da equação de Wagner-Traud em relação à ΔE (Equação 09). No potencial de corrosão E*, obtêm-se a seguinte relação para a corrente de corrosão (i*) (Equação 10) que corresponde ao declive do potencial de corrosão no gráfico de E vs Δi , conforme visualizado na Figura 97. Neste método se faz necessário o conhecimento prévio dos declives de Tafel $\beta a \in \beta c$ (STERN; GEABY, 1957).

$$\mathbf{R}_{\mathbf{p}}(\mathbf{ohm} - \mathbf{cm}^{2}) = \left[\frac{\Delta \mathbf{E}}{\Delta \mathbf{i}}\right]_{(\mathbf{E} - \mathbf{E}_{corr}) \to \mathbf{0}} (09) \quad \mathbf{e} \quad \mathbf{i}^{*} = \mathbf{i}_{corr} = \frac{\beta_{a}|\beta_{c}|}{2,3(\beta_{a} + |\beta_{c}|)} \frac{1}{\mathbf{R}_{p}} \quad (10)$$

sendo que os parâmetros correspondem: Rp: resistência à polarização é dada por (ohm-cm²); ΔE : Variação de potencial (V); Δi : Variação da corrente (A); β_A : Constante de Tafel da região anódica (V/decada de corrente); β_C = Constante de Tafel da região catódica expresso (V/decada de corrente) e i*=i_{corr} = Corrente de corrosão (μ A/cm²).





Fonte: Adaptado de Borges, Franco e Klein (BORGES; KLEIN; FRANCO, 2016).

Para o cálculo da taxa de corrosão i* é necessário o valor de Rp, que é determinado a partir da curva de polarização plotada no gráfico E vs ∆i traçando a tangente à mesma no potencial de corrosão. Dessa forma, um valor de Rp baixo indica uma maior facilidade em aumentar a densidade de corrente com o aumento do potencial, o que significa menor resistência a corrosão (ASTM G3, 1999; STERN, 1958; WOLYNEC, 2003).

As medições de resistência à polarização são realizadas a partir da indução de um pequeno sinal eletroquímico no sistema permitindo que os ensaios não sejam destrutivos e, portanto, possam ser reproduzidos diversas vezes no mesmo sistema. Geralmente, valores de $|\Delta E|$ menores que 50 mV são empregados. A principal vantagem da técnica Rp sobre a avaliação da perda periódica de massa é a possibilidade de monitorar continuamente as taxas de corrosão instantânea de um metal exposto a um ambiente corrosivo (CRAMER; COVINO, 2003). Portanto, consiste de uma técnica interessante para avaliação de superfícies depassivadas, como nos estudos de tribocorrosão.

A.1.4. DL-EPR

Uma das técnicas possivelmente mais proeminentes para a detecção de fases prejudiciais em aços inoxidáveis é o método de reativação eletroquímica potenciocinética. Inicialmente desenvolvido com o propósito de realizar uma avaliação quantitativa da susceptibilidade de aços inoxidáveis convencionais à corrosão intergranular devido à formação de carbonetos de cromo, ao longo do tempo, o método EPR foi adaptado para englobar uma vasta gama de ligas de aço inoxidável, abrangendo desde aquelas com estrutura martensítica até as superduplex (BIEZMA et al., 2021).

A técnica de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo, frequentemente denominada como DL-EPR, é um procedimento eletroquímico que envolve a realização de uma polarização potenciodinâmica composta por dois ciclos consecutivos. De acordo com as diretrizes apresentadas por Wolynec (2003) e as especificações estabelecidas pela norma ISO 12732 (2008) (ISO 12732, 2006), essa metodologia é particularmente apropriada para a avaliação da sensibilização de aços inoxidáveis.

Neste procedimento, a amostra é submetida a uma polarização que varia o seu potencial eletroquímico, iniciando a partir do potencial de corrosão (Ecorr), seguindo uma trajetória anódica que culmina no atingimento do potencial de passivação ou qualquer potencial em que o aço alcance um estado passivado. Em sequência, ocorre a inversão da direção da polarização, percorrendo a trajetória catódica, e o material é novamente polarizado até que se alcance o potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003) (WOLYNEC, 2003; CANAL, 2017; ALMEIDA, 2021).

O teste de DL-EPR consiste na obtenção de I_p , o que simplifica a quantificação: Ip representa a dissolução em toda a área do eletrodo de trabalho, enquanto Ir da varredura inversa (reativação) se relaciona apenas com a fração de área despassivada. Portanto, a relação de Ir/Ip $\times 100 = DOS$ (grau de sensitização, em %) fornece uma estimativa da fração de área superficial empobrecida. Da mesma forma, as cargas do pico anódico (Q_p , Q_r) podem ser usadas para calcular o DOS, o que é particularmente útil quando a varredura de reativação apresenta mais de um pico de corrente.

A sequência esquemática do teste DL-EPR envolve a modificação do estado superficial da amostra (Figura 98). No interior da matriz (1) da amostra, uma fase prejudicial (2) está presente, e a área circundante (3) é submetida à avaliação, uma vez que apresenta uma depleção de elementos de liga críticos para o processo de passivação. Durante o teste, ocorre uma varredura dos potenciais entre os valores de OCP (potencial de circuito aberto) e Emax

(potencial máximo), resultando em valores máximos de corrente representados por Ip/r e valores de carga expressos como Qp/r, respectivamente.



Fonte: Biezma et al. (2021).

Baseado nos dados retirados das curvas de polarização anódica e catódica do ensaio de DL-EPR, a norma ISO 12732 (2008) provê seis equações para a determinação do grau de sensitização do aço inoxidável estudado. A princípio a norma diz ser necessário a divisão direta da corrente de reativação pela de ativação, ou da carga de reativação pela de ativação, conforme as Equações 1 e 2.

Com base nas informações derivadas das curvas de polarização anódica e catódica obtidas no ensaio de DL-EPR, a norma ISO 12732 (2008) disponibiliza seis equações destinadas à avaliação do grau de sensitização do aço inoxidável em análise. Inicialmente, a norma estipula que a avaliação requer a determinação direta da relação entre a corrente de reativação e a corrente de ativação, bem como entre a carga de reativação e a carga de ativação, conforme especificado nas Equações 19 e 20.

$$DOS = \frac{I_r}{I_p}$$
(19)

$$DOS = \frac{Q_r}{Q_p}$$
(20)

Além disso, o anexo D da norma ISO 12732 (2008) oferece uma tabela destinada à categorização do grau de sensitização do aço inoxidável em análise, com base nos resultados obtidos por meio das equações. A classificação da gravidade da corrosão intergranular pode ser consultada na Tabela 15.

Tabela 15 – Grau de sensitização de aços inoxidáveis segundo as razões Ir/Ip, (Ir/Ip)GBA, (Qr/Qp)GBA, (Ir/Ip)GBL e (Qr/Qp)GBL da norma ISO 12732 (2008)

Grau de sensitização (DOS)	Ir/Ip	(Ir/Ip)gba ou (Qr/Qp)gba
Não sensitizado	DOS < 0,01	DOS < 5
Parcialmente sensitizado	0,01 < DOS < 0,05	5 < DOS < 20
Sensitizado	DOS > 0,05	DOS > 20

Fonte: Adaptado de ISO 12732 (2008)