



Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
Escola de Minas
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Campus Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil



MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**“CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES MECÂNICA E CORROSIVA DE UM AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32205 SUBMETIDO A TRATAMENTO
TERMOMECÂNICO”**

Ricardo Abrahão Júnior

Ouro Preto, Abril de 2022

Ricardo Abrahão Júnior

“Caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânica e corrosiva de um aço inoxidável duplex UNS S32205 submetido a tratamento termomecânico”

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Metalurgista.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Dalila Chaves Sicupira

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Pinto

Ouro Preto, Abril de 2022



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

ATA DE DEFESA DE MONOGRAFIA

Ao vigésimo nono dia do mês de abril de 2022, às 14 horas, por meio da plataforma de videoconferência Google Meet, foi realizada a defesa de monografia pelo aluno **Ricardo Abrahão Júnior**, matrícula **17.2.5983**, sendo a comissão examinadora constituída pela Prof^a. Dra. Dalila Chaves Sicupira (Orientadora – DEQUI/UFOP), pela Prof^a. Dra. Maria Aparecida Pinto (Coorientadora – DEMET/UFOP) e pelo Prof. Dr. Gilberto Henrique Tavares Álvares da Silva (DEMET/UFOP). O aluno apresentou a monografia intitulada: *“Caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânica e corrosiva de um aço inoxidável duplex UNS S32205 submetido a tratamento termomecânico”*. A comissão deliberou, por unanimidade, pela aprovação da monografia, concedendo ao aluno um prazo de 15 dias para incorporar, ao texto final, as alterações sugeridas. Na forma regulamentar, lavrou-se a presente ata que vai devidamente assinada pelos membros da comissão e pelo aluno.

Ouro Preto, 29 de abril de 2022.

Prof^a. Dra. Dalila Chaves Sicupira
Orientadora – Presidente

Prof^a. Dra. Maria Aparecida Pinto
Coorientadora – DEMET/UFOP

Prof. Dr. Gilberto Henrique Tavares Álvares da Silva
Membro – DEMET/UFOP

Ricardo Abrahão Júnior
Aluno

RESUMO

Os aços inoxidáveis representaram um grande avanço na indústria, sob o ponto de vista anticorrosivo, possuindo diversas aplicações em larga escala quando o uso de revestimentos protetores se torna inviável. O conhecimento das propriedades dessa classe de aços é de grande interesse, devido à crescente demanda ao longo dos anos. A classe dos aços duplex é bastante aplicada para tanques digestores na indústria de papel e celulose, aquecedores domésticos de água, tambores de máquina de lavar, entre outros. O aço inoxidável duplex UNS S32205 apresenta boa resistência mecânica, elevada resistência à corrosão, alta tenacidade e ductilidade. Neste sentido, o controle de sua microestrutura está intimamente associado às propriedades solicitadas, moldadas por tratamentos termomecânicos e composição química. A precipitação de fases secundárias deve ser controlada, pois estas deterioram as algumas propriedades mecânicas e corrosivas dessas ligas. Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da microestrutura recozida nas propriedades mecânica e passivas de aços inoxidáveis duplex laminados a frio. O aço inoxidável duplex UNS S32205 laminado a quente passou por uma rota posterior de processamento de laminação a frio, para 75% de redução de espessura, seguida de um recozimento isotérmico a 900°C, 1000°C e 1100°C durante 180 segundos, visando o refino de grão. Foram realizadas análises microestruturais via microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). As propriedades mecânicas foram mensuradas por meio de ensaios de tração e o comportamento corrosivo pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em solução tampão de borato. Os resultados obtidos mostraram que a amostra como fornecida apresentou menor resistência mecânica e maior ductilidade, porém menor resistência à corrosão quando comparada às amostras recozidas. Após laminação a frio, observa-se diminuição das propriedades passivas e possível formação de martensita induzida por deformação (SIM). O recozimento a 900°C levou à precipitação de fase sigma, diminuindo a ductilidade da amostra. Não foram observadas mudanças significativas na resistência à troca de carga das amostras recozidas.

Palavras-Chave: AID 2205. Tratamento termomecânico. Microestrutura. Corrosão.

ABSTRACT

Stainless steels represent a great advance in the industry from the anti-corrosion point of view, having several large-scale applications when the use of protective coatings becomes unfeasible. The knowledge of this steel class properties has a high interest, due to the growing demand over the years. The duplex steel class is widely applied to digester tanks in the pulp and paper industry, domestic water heaters, washing machine drums, among others. AID 2205 has good mechanical strength, high corrosion resistance, high toughness and ductility. In this sense, the control of its microstructure is closely associated with the requested properties, shaped by thermomechanical treatments and chemical composition. The secondary phases precipitation must be controlled, as it deteriorates the mechanical and corrosive properties of these alloys. Thus, the objective of this work is to evaluate the effect of annealed microstructure on some mechanical and passive properties of cold-rolled duplex stainless steels. The hot rolled AID 2205 went through a further cold rolling processing route for 75% thinning, followed by an isothermal annealing at 900°C, 1000°C and 1100°C for 180 seconds for refining of grain. Microstructural analyzes were performed via optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The mechanical properties were measured by tensile tests and the corrosive behavior by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique, in borate buffer solution. The results obtained showed that the sample as supplied showed lower mechanical strength and higher ductility, but lower corrosion resistance when compared to annealed samples. After cold rolling, a decrease in passive properties and possible formation of deformation-induced martensite (SIM) is observed. Annealing at 900°C led to sigma phase precipitation, decreasing the ductility of the sample. No significant changes were observed in the load exchange resistance of the annealed samples.

Keywords: AID 2205. Thermomechanical treatment. Microstructure. Corrosion.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), à Escola de Minas e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Minas (DEMET) pelo ensino de excelência.

À empresa Aperam South America pelo fornecimento das amostras de aço inoxidável duplex UNS S32205. Aos laboratórios de Corrosão e Eletroquímica Aplicada do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB – UFOP) agradeço pela infraestrutura fornecida e aos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pela parceria na realização do trabalho.

À minha orientadora, professora Dr^a. Dalila Sicupira Chaves, pelo suporte, orientação, amizade e confiança durante o projeto e por ser um grande exemplo de compromisso e dedicação. À minha coorientadora, professora Dr^a. Maria Aparecida Pinto, pelo inteiro suporte durante a graduação. Ao meu orientador acadêmico, Prof. Dr. Gilberto Henrique Tavares Álvares da Silva pelos conselhos. Ao Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos pelo suporte e parceria desenvolvida neste trabalho.

Aos companheiros de laboratório e pesquisa, Raphael França, Amanda Paiva, Victor Campideli pelos momentos de amizade e suporte técnico sempre que preciso.

Aos companheiros de graduação do “Time de Estudos” pelos momentos de descontração e árduos estudos, em especial, Marcos Vinícius Ferreira, Isadora Fernandes, Natália Meira, Gustavo Kloss e Lucas Cruz.

À República Tabajara pelo acolhimento diário, companheirismo, apoio nos momentos difíceis e por se tornar minha família em Ouro Preto.

À família e amigos pelo imenso suporte, afeto e confiança nos meus estudos em Ouro Preto. À Deus, por tudo que me proporciona em toda a minha vida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr.....	17
Figura 3.2 - Fases presentes a temperatura ambiente em sistema Fe-Cr-Ni.....	18
Figura 3.3 - Micrografia ótica composta em 3D de aço inoxidável duplex laminado a quente, cuja ferrita é a fase escura. Atacado por Behara II.....	19
Figura 3.4 - Influência dos elementos químicos na fração volumétrica das fases.....	20
Figura 3.5 - Diagrama TTT esquemático mostrando as precipitações de fase.....	22
Figura 3.6 - Etapas do típico processamento termomecânico de um AID.....	22
Figura 5.1 - Micrografia das amostras (a) AR, (b) CR, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C.	30
Figura 5.2 - Micrografia das amostras (a) AR, (b) CR, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C	31
Figura 5.3 - Difrátogramas de raios-X para as amostras: a) AR e CR (não recozidas), b) 900°C, 1000°C e 1100°C (recozidas).....	32
Figura 5.4 - Curvas de tensão versus deformação no ensaio de tração para as amostras AR, CR e recozidas a 900°C, 1000°C e 1100°C por 180s.....	33
Figura 5.5 - Caracterização eletroquímica: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode, c) Circuito elétrico equivalente empregado para determinação dos dados de EIE.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição química (% em massa) do aço inoxidável UNS S32205.	27
Tabela 5.1 - Parâmetros do ajuste dos dados de EIE para o aço inoxidável duplex UNS S32205.....	36

LISTA DE SÍMBOLOS

α - fase ferrita alfa

δ - fase ferrita delta

γ - fase austenita

σ - fase sigma

χ - fase chi

LISTA DE SIGLAS

AID - aço inoxidável duplex

AR – *as-received* (como fornecida)

ASM – *Atlas Specialty Metals* (Atlas de Metais Especiais)

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Teste de Materiais)

CCC - Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

CFC - Estrutura cristalina cúbica de face centrada

CR – *cold rolled* (laminada a frio)

DRX - Difração de raios X

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

EBSD - *Electron Backscatter Diffraction* (difração de retroespalhamento de elétrons)

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

MET – Microscópio eletrônico de transmissão

SIM - Martensita induzida por deformação

MO - Microscópio óptico

ND – *Normal direction* (Direção normal à direção de laminação)

OCP – *Open circuit potential* (Potencial de Circuito aberto ou potencial de corrosão)

PREN - *Pitting resistance corrosion number* (Número equivalente de Resistência a pites)

RD – *rolling direction* (Direção de laminação)

TD – *transversal direction* (Direção transversal)

XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy* (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS.....	15
	2.1 Objetivo Geral	15
	2.2 Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
	3.1 Aços Inoxidáveis	16
	3.2 Aços Inoxidáveis Duplex (AID)	18
	3.2.1 Microestrutura característica.....	19
	3.2.2 Efeitos dos elementos de liga	19
	3.2.3 Precipitação de fases secundárias	20
	3.3 Rota Típica de Processamento Termomecânico.....	22
	3.4 Conformação Mecânica: Laminação	23
	3.5 Recozimento de Recristalização	24
	3.6 Resistência à Corrosão	25
	3.6.1 Camada passiva	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
	4.1 Tratamento Termomecânico	27
	4.2 Caracterização Microestrutural.....	27
	4.3 Avaliação das Propriedades Mecânicas.....	28
	4.4 Preparação das Amostras para o Ensaio de Corrosão	28
	4.5 Ensaio Eletroquímico	29
	4.5.1 Técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) ..	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
	5.1 Análise Microestrutural por microscopia ótica (MO)	30

5.2	Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
5.3	Análise dos Difractogramas de Raios X (DRX)	32
5.4	Avaliação das propriedades mecânicas	33
5.5	Caracterização Eletroquímica pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	34
6	CONCLUSÕES.....	38
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	39
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da classe de aços inoxidáveis duplex (AID) representou um grande avanço no setor metalúrgico no que se refere a aplicações de elevada resistência mecânica e corrosiva, especialmente nos ramos de indústrias petroquímica, nuclear e de celulose (LUO *et al.*, 2012). Estas melhores propriedades são devidas à microestrutura com frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita, e à composição química de 22%Cr-5%Ni-3%Mo-0,16%N para o AID 2205 comercialmente mais utilizado (BHADAK *et al.*, 2014).

O alto teor de cromo em sua composição possibilita a formação de um filme passivo protetor composto de óxidos aderidos à superfície do material, que leva a uma elevada resistência à corrosão desse material (IBARRA *et al.*, 2010). A passividade do AID está relacionada com a composição química da estrutura bifásica, que é quimicamente diferente devido à partição preferencial dos elementos de liga (maiores teores de cromo e molibdênio em fase ferrítica e maiores teores de níquel e nitrogênio em fase austenítica), como também da composição química da camada de óxidos formada (camada interna composta por espécies de Cr(III) e camada externa composta por espécies de Fe(III)) (GARDINA *et al.*, 2019).

Este tipo de aço é normalmente utilizado na condição trabalhada, ou seja, após passar por modificações microestruturais por meio de uma rota de tratamento termomecânico estabelecida, definida por uma alternância de tratamentos de recozimento entre laminações a quente e a frio e após esta última (FARGAS *et al.*, 2008). Durante a conformação a frio, a queda de ductilidade é ocasionada pelo endurecimento dos grãos por encruamento, efeito das interações entre discordâncias e lacunas. Entretanto, a conformação a quente proporciona a ocorrência dos fenômenos de recuperação, recristalização e crescimento dos grãos deformados, reduzindo o encruamento e elevando sua ductilidade (PADILHA, 2005; RIZZO, 2007; BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011). A camada passiva é alterada em sua espessura e uniformidade pela laminação, sendo mais compacta e menos porosa em conformações a frio (LUO *et al.*, 2012; SESHWENI *et al.*, 2020).

Os recozimentos efetuados têm como propósito realizar um alívio das tensões adquiridas pela deformação junto a um rearranjo e redução de discordâncias. Entretanto, este tratamento térmico pode impactar na proporção de fases da estrutura bifásica e na redistribuição dos elementos de liga, variando, assim, a resistência à corrosão em cada fase. Esta influência dependerá dos parâmetros de tempo e temperatura de recozimento aplicados (ZHANG *et al.*, 2019). Nesta etapa, a precipitação de fases intermetálicas (sigma, chi e carbonetos) deletérias reduz a resistência à corrosão e algumas propriedades mecânicas, devido a um esgotamento de elementos como o cromo e molibdênio nas regiões adjacentes aos precipitados (REZENDE *et al.*, 2018).

Devido a um bom controle da microestrutura e propriedades via tratamentos termomecânicos, o estudo de seus efeitos sobre o filme passivo demonstrou ser pertinente em aplicações de cunho corrosivo. Neste contexto, o presente trabalho objetivou um estudo das mudanças de microestrutura, desempenho mecânico e resistência da camada passiva após laminação a frio de um aço inoxidável duplex UNS S32205 recozido em diferentes temperaturas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da microestrutura recozida nas propriedades mecânicas e passivas de amostras de aço inoxidável duplex UNS S32205 laminados a frio.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S32205 nas condições estudadas;
- Identificar a existência de fases secundárias presentes no aço;
- Caracterizar o comportamento eletroquímico do aço inoxidável duplex UNS S32205 em solução tampão de borato por meio da técnica de impedância eletroquímica (EIE);
- Avaliar a influência do recozimento e laminação a frio do aço inoxidável duplex UNS S32205 em sua resistência mecânica;
- Relacionar a influência da temperatura de recozimento e laminação a frio do aço inoxidável duplex UNS S32205 com a resistência do filme passivo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Inoxidáveis

Segundo o Atlas Specialty Metals (ASM) (2008), o consumo de aços inoxidáveis cresceu no ocidente cerca de 5,8% anualmente no período de 1950 a 2001, podendo ser considerado um rápido crescimento em escala global. Este grupo de ligas especiais, compostas majoritariamente de ferro e cromo, foram criadas com o objetivo de resistir a efeitos corrosivos. O efeito “inoxidável” da liga está associado a adição mínima de 12% de cromo a sua composição química, podendo ainda haver adição de outros elementos de liga (KRAUSS, 2015; KELLY, 2006).

O teor de cromo promove a criação de uma fina camada protetora, garantindo a elevada resistência à corrosão a partir do isolamento do substrato com o meio ambiente reativo. Esta proteção é usualmente denominada “passiva”, devido ao fato da reação do metal com o oxigênio atmosférico dos arredores suprimir a reação posterior, formando uma fina película de óxidos bem aderidas à superfície (BHADHESIA e HONEYCOMBE, 2017).

Os diferentes elementos de liga apresentam efeitos específicos sobre as propriedades dos aços inoxidáveis (OUTOKUMPU, 2013). A variação da composição química permite obter aços com excelentes propriedades mecânicas para diferentes finalidades, podendo ainda serem modificadas via tratamentos termomecânicos posteriores (MATHEUS, 2006). Os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco classes como: ferríticos, austeníticos, duplex, martensítico, endurecido por precipitação (KELLY, 2006).

A fim de compreender as relações de fase e microestrutura de aços inoxidáveis, deve-se atentar ao diagrama de equilíbrio ferro-cromo (Fe-Cr) apresentado na Figura 3.1 (KRAUSS, 2015).

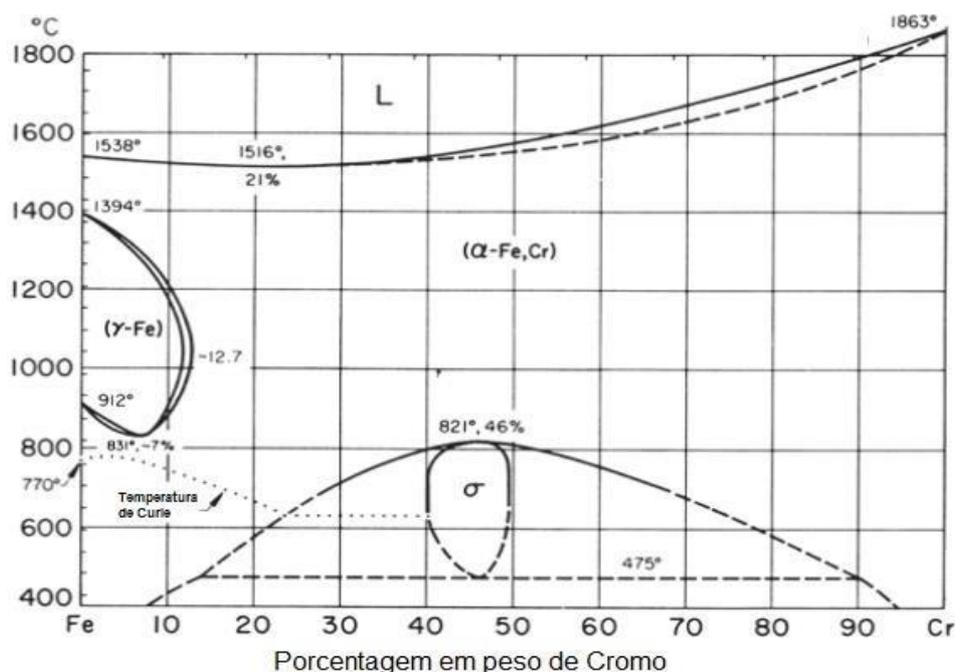


Figura 3.1. - Diagrama Fe-Cr
(Adaptado e traduzido de KRAUSS, 2015).

O elemento ferro apresenta suas alotropias características como comumente em um sistema ferro-carbono para aços carbono comuns, ocasionando diferentes campos de estabilidade ao longo deste diagrama. O elemento cromo tende a suprimir o campo de estabilidade da fase austenítica (γ) e favorecer a estabilização de ambos tipos de ferrita (δ e α), sendo denominado como um elemento alfa-gêneo. A adição mínima exigida de 12% de cromo garante a estabilidade da ferrita cúbica de corpo centrado (CCC) em temperaturas abaixo do ponto de fusão (KRAUSS, 2015).

O segundo elemento químico que mais influencia a termodinâmica dos aços inoxidáveis é o Níquel, visando garantir a estabilização da fase austenítica (γ) em uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Este elemento gama-gêneo expande o campo de estabilidade da austenita, possuindo estabilidade em todas as temperaturas acima da temperatura ambiente (KRAUSS, 2015).

Outros elementos de liga como manganês, silício e carbono atuam como estabilizadores de uma destas fases, junto ao cromo ou ao níquel, podendo ser parametrizado seus efeitos na estabilização e agrupados em um dos conjuntos como: equivalente-níquel ou equivalente-cromo. A Figura 3.2 mostra os campos de estabilidade obtidos por estas equivalências de cromo e níquel em um sistema ferro-

níquel-cromo a temperatura ambiente (BHADHESIA e HONEYCOMBE, 2017).

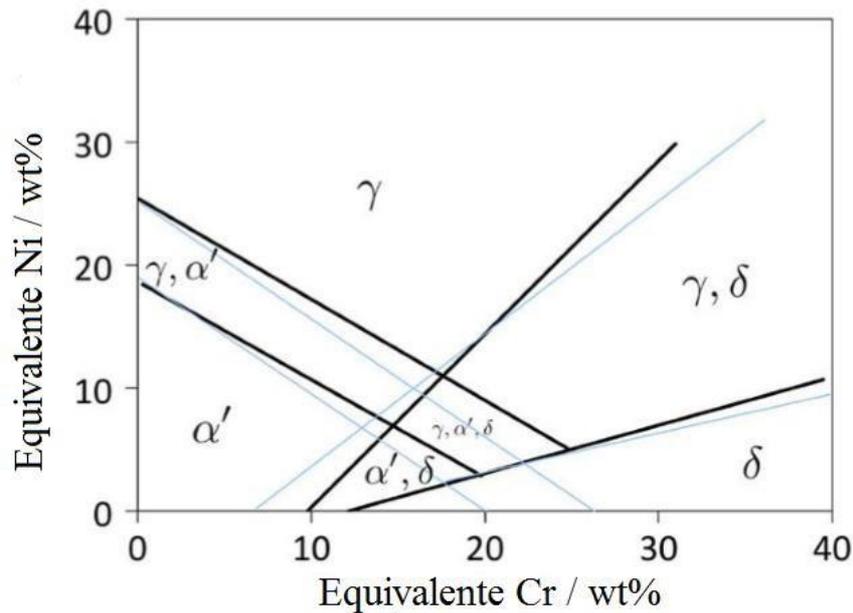


Figura 3.2 - Fases presentes a temperatura ambiente em sistema Fe-Cr-Ni (Adaptado e traduzido de BHADHESIA e HONEYCOMBE, 2017).

3.2 Aços Inoxidáveis Duplex (AID)

Nos últimos 15 anos, o desenvolvimento e utilização dos aços inoxidáveis duplex tem crescido vertiginosamente (REICK *et al.*, 1998). A produção desta classe de aços foi impulsionada pelo aumento do preço dos aços inoxidáveis austeníticos aplicados *offshore* ocasionado pela escassez de níquel no início da década de 1970. Os AID apresentam maior resistência mecânica e resistência à corrosão quando comparados aos aços inoxidáveis, devido a sua microestrutura característica (GUNN, 2003; ALVAREZ-ARMAS e DEGALLAIX- MOREUIL, 2009).

Estes aços são compostos por fases austeníticas (γ) e ferríticas (α), de forma a combinar as propriedades características de cada uma delas. O aumento da resistência à corrosão é propiciado pela fração de austenita, enquanto que a elevação da resistência mecânica é propiciado pela fração de ferrita associado a um refinamento de grão austenítico (FERREIRA, 2009). As proporções dos elementos constituintes em um sistema Fe-Cr-Ni-Mo deste aço permite a otimização do equilíbrio das frações volumétricas de austenita e ferrita (KILGORE, 1993).

O nitrogênio e o manganês podem parcialmente substituir o teor de níquel nestas ligas (JINLONG *et al.*, 2015). Alta soldabilidade, alta dureza e plasticidade

aceitável são algumas das características que os AID possuem (BHADAK *et al.*, 2014). Os AID são comumente aplicados em indústrias petroquímicas, químicas, de gás e papel, sendo o AID 2205 comercialmente mais utilizado (GUNN, 2003 ; KELLY, 2006).

3.2.1 Microestrutura característica

A composição química estabelece o equilíbrio entre elementos alfa-gêneos e gama-gêneos, contudo é o tratamento térmico que realiza a adequação das proporções exatas de α e γ . Conforme observado na Figura 3.3, lamelas alternadas de ferrita e austenita são obtidas na estrutura final trabalhada de aços laminados a quente no campo de estabilidade bifásico $\alpha + \gamma$. A microestrutura lamelar típica se deve ao fato que a energia da interface α/γ é menor que as energias dos contornos de grão α/α e γ/γ (ALVAREZ- ARMAS e DEGALLIX-MOREULLI, 2009; BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2017; GUNN, 2003).

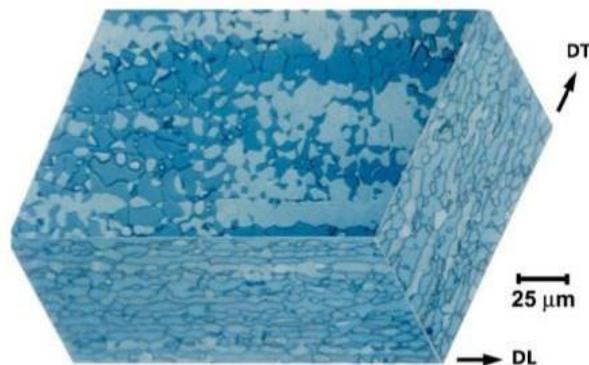


Figura 3.3 - Micrografia óptica composta em 3D de aço inoxidável duplex laminado a quente, cuja ferrita é a fase escura. Atacado por Behara II (Adaptado de ALVAREZ-ARMAS e DEGALLIX-MOREULLI, 2009).

3.2.2 Efeitos dos elementos de liga

A fim de alcançar a estrutura duplex, normalmente adiciona-se teores superiores a 20% de Cromo (BHADHESIA e HONEYCOMBE, 2017). Como dito anteriormente, o Cr é o principal responsável pela resistência à corrosão da liga devido à proteção do metal base por uma camada passiva. Segundo Sedriks (1996), em teores superiores a 10,5% de cromo, esta fina película já seria formada na superfície do material. Este elemento químico ainda é responsável pelo endurecimento das fases

ferríticas e austeníticas por solução sólida (OUTOKUMPU, 2013).

O molibdênio é um elemento alfacêneo, semelhante ao cromo, propenso à formação de fases intermetálicas que fragilizam o material. Deste modo, os teores deste elemento precisam ser controlados na liga. Todavia, este é incumbido de elevar a dureza do aço, assim como aumentar a resistência a alguns tipos de corrosão tal como por pite, em frestas, galvânica e generalizada (FARRER, 2004; KLAR e SAMAL, 2007).

Os elementos Ni, N e Mn são elementos de liga gamagêneos que melhoram as propriedades mecânicas, aumentando a ductilidade, soldabilidade, tenacidade e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Nos aços duplex, a principal função destes elementos é manter a relação α/γ e contrabalancear o efeito dos elementos Cr e Mo, conforme visto na Figura 3.4 (MCGUIRE, 2008; RASHAD *et al.*, 2015). Além do mais, o Mn é capaz de suprimir o efeito de impurezas, enquanto N reduz a tendência a sensitização de aços inoxidáveis (GUNN, 2003; OUTOKUMPU, 2013).

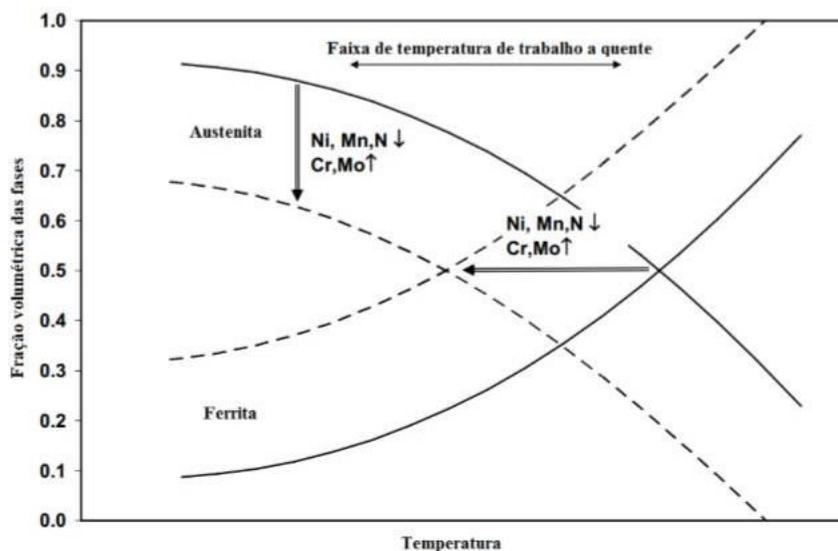


Figura 3.4 – Influência dos elementos químicos na fração volumétrica das fases (Adaptado de ALVAREZ-ARMAS & DEGALLIX-MOREULLI, 2009).

3.2.3 Precipitação de fases secundárias

A precipitação de fases secundárias ocasiona uma redução na resistência à corrosão e mecânica dos aços AID. As principais fases intermetálicas precipitadas nos aços duplex são sigma (σ), chi (χ), fase de Laves, carbonetos do tipo MC, M_6C , $M_{23}C_6$

e M_7C_3 (VILLANUEVA *et al.*, 2006).

Os AID possuem uma grande predisposição a precipitação de fase σ , devido ao particionamento preferencial dos elementos químicos nas fases α e γ , sendo a fase α rica em elementos como Cr, Mo e Si (alfagêneos), coincidentemente composta por elementos formadores de σ . Desta forma, a precipitação inicia nos contornos de grão e se desenvolve nesta fase em faixas de temperatura entre 600°C e 950°C, causando empobrecimento destes elementos químicos nas fases. É considerada a fase mais fragilizadora dos aços inoxidáveis em termos de redução de tenacidade e ductilidade, como também no fato de sensibilizar e reduzir a resistência à corrosão do material (VILLANUEVA *et al.*, 2006; BADJI *et al.*, 2008; CHAN e TJONG, 2014).

A precipitação de diferentes fases pode ocorrer numa faixa de temperatura entre 1000°C e 300°C nos aços inoxidáveis duplex. Desta forma, os diagramas temperatura-tempo-transformação (TTT) são utilizados para detalhar a susceptibilidade dos diferentes graus de fragilização. Várias condições de precipitação são mostradas na Figura 3.5, a partir de diversas condições de ocorrência de precipitação aliada à adição de diversos elementos de liga (PARDAL *et al.*, 2013; GARCIA, 2014).

Quando este material é submetido a um tratamento térmico, as precipitações indesejadas podem ocorrer, alterando deste modo o equilíbrio das fases existentes (EZUBER, 2012). A extensão da transformação pode ser controlada pela laminação, resfriamento lento e recozimento, não dependendo apenas deste equilíbrio estabilizado, mas também do tempo disponível para difundir elementos específicos (KILGORE, 1993).

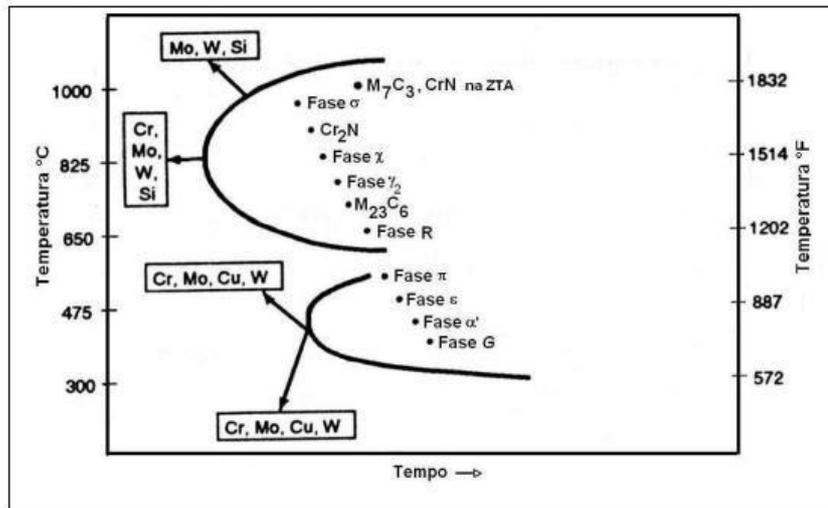


Figura 3.5 - Diagrama TTT esquemático mostrando as precipitações de fase (MATOS, 2015).

3.3 Rota Típica de Processamento Termomecânico

O aço inoxidável duplex é geralmente processado industrialmente de acordo com a rota mostrada na Figura 3.6. Após a etapa de lingotamento contínuo, como ponto de partida, segue-se a laminação a quente em uma faixa de temperatura de 1000°C a 1200°C, posteriormente recozido entre 1000°C e 1100°C. A rota termomecânica pode ser finalizada nesta última etapa citada, a fim de apenas obter uma chapa laminada a quente e recozida (GAUSS, 2015).

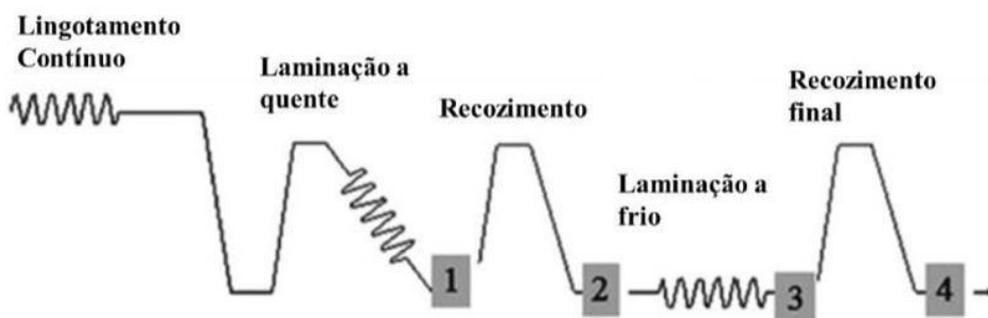


Figura 3.6 - Etapas do típico processamento termomecânico de um AID (GAUSS, 2015).

A restauração das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão ocorre por meio do rápido resfriamento realizado após o recozimento. De forma a obter controle dimensional sobre a espessura do laminado e encruamento, faz-se necessário realizar uma laminação a frio. A etapa de recozimento final (em torno de 1000°C) promove um aço recristalizado com as propriedades finais demandadas (GAUSS, 2015). No sentido de alcançar uma fração de fase adequada e evitar a

precipitação de fases prejudiciais no aço, é importante controlar a temperatura e a taxa de resfriamento durante o tratamento térmico de laminação a quente e recozimento (SILVA *et al.*, 2016).

3.4 Conformação Mecânica: Laminação

Laminação é um processo de conformação mecânica no qual o material passa entre dois cilindros em rotação em sentidos opostos, realizando uma compressão localizada direta. Este promove uma deformação plástica, na qual o produto possuirá espessura diminuída, o comprimento é aumentado e a largura pode ser aumentada ou reduzida (RIZZO, 2007). O processo pode ser feito acima da temperatura de recristalização caracterizado como laminação a quente, ou abaixo desta temperatura caracterizada como laminação a frio. Há ainda o processo com faixas de temperaturas intermediárias, denominado laminação a morno (BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011).

Na laminação a quente, o material sofre deformação plástica de tal forma que o metal recristaliza-se continuamente, alcançando uma redução no tamanho de grão. Nesta etapa promove-se grande deformação plástica, pois com o grande fornecimento de energia em alta temperatura é possível reduzir o limite de escoamento do material, exigindo menores esforços mecânicos (AZUSHIMA, 2016; RAY, 2016).

A laminação a frio é uma técnica industrial para o endurecimento de ligas, produzindo também alta quantidade de deformação e aumentando a energia interna do sistema, impactando sob a precipitação e microestrutura dos materiais, conseqüentemente obtendo um produto com melhor acabamento superficial e tolerância dimensional. O aço pode então adquirir uma maior resistência à deformação, devido à obtenção de um estado encruado pelo acúmulo e interações de discordâncias, formando diferentes subestruturas no interior do material (BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011; GAO *et al.*, 2018).

Ambas as fases da microestrutura bandada do AID 2205 possuem comportamentos mecânicos distintos entre si quando sujeitas a deformação plástica. Assim, é sabido que a fase austenítica possui estrutura cristalina CFC possui menor número de sistemas de deslizamento, entretanto com maior densidade planar atômica

conferindo maior ductilidade, associado a uma baixa energia de falha de empilhamento, ou seja, grande distância entre as deslocações parciais dificultando o deslizamento cruzado. Desta forma, a austenita encruada favorece a formação de fases induzidas por deformação e maclação, ainda associada a um início de recuperação tardia em altas temperaturas quando comparado a ferrita (REICK *et al.*, 1998).

Em contrapartida, a fase ferrítica de estrutura cristalina CCC dispõe de um maior número de sistemas de deslizamento de menor densidade planar atômica juntamente a uma alta energia de falha de empilhamento (baixo fator de empacotamento), favorecendo o deslizamento simples e recuperação dinâmica em altas temperaturas. Por consequência, a elevação da densidade de discordâncias na austenita, antes que inicie sua recristalização, promove um aumento da resistência mecânica (LACERDA, 2015).

3.5 Recozimento de Recristalização

Na rota dos AID, o recozimento de recristalização caracteriza-se pela etapa subsequente à laminação a frio com objetivo de realizar alívio de tensões adquiridas e diminuir a energia livre do sistema. O impacto direto nas propriedades mecânicas é traduzido pela redução de dureza associada e aumento de ductilidade. O recozimento pode ser dividido em três estágios que ocorrem encadeados nesta ordem: recuperação, recristalização e crescimento de grão (HAIDEMENOPOULOS, 2018).

Em tempos iniciais do tratamento térmico, as alterações microestruturais levam a um decréscimo parcial da energia armazenada na deformação plástica, restaurando parte das suas propriedades. Isto se deve ao fato de ocorrerem mecanismos de rearranjo e aniquilação de defeitos cristalinos denominado estágio de recuperação, podendo ocorrer de forma dinâmica ou estática com a deformação plástica (HUMPHREYS *et al.*, 2017).

Em segundo estágio, a formação de novos grãos livres de discordâncias impacta bruscamente, elevando os níveis de dureza anteriormente obtidos por meio do refinamento de grão, a partir da liberação da maior parte de energia armazenada.

A continuação de fornecimento de energia térmica, quando se atinge a totalização dos grãos recristalizados no material, propicia o início do estágio de crescimento de grãos (SMALLMAN e NGAN, 2014).

Entretanto, o crescimento de grãos recristalizados é limitado no interior de cada fase depois de realizada uma laminação a frio devido à estrutura bandeada gerada nesta conformação. Assim, mesmo após a fase austenita e a fase ferrita recristalizarem totalmente, a microestrutura resultante continua com esta morfologia bandeada (KEICHEL *et al.*, 2003).

3.6 Resistência à Corrosão

Em virtude da composição química contendo elementos de liga como cromo, molibdênio e nitrogênio, o aço inoxidável duplex apresenta elevada resistência à corrosão. Todavia, esta propriedade está fortemente associada à microestrutura característica do AID, sendo a estrutura bandeada de lamelas impactadas diretamente pelo tratamento termomecânico realizado. Assim, uma variação em algum parâmetro da rota de tratamento termomecânico, como por exemplo, a variável 'temperatura' pode causar mudanças metalúrgicas no aço (GHOLAMI e HOSEINPOOR, 2015; MOURA *et al.*, 2008).

Interfaces são regiões de mais alta energia, onde preferencialmente podem se desenvolver mecanismos de corrosão. A microestrutura lamelar alternada do aço inoxidável duplex dispõe de várias interfaces α/γ sujeitas a corrosão por pites, podendo estar associadas ao empobrecimento de cromo por precipitação. Portanto, o consumo de elementos passivadores na matriz ferrítica reduz a resistência desta fase α e, conseqüentemente, do duplex (GHOLAMI e HOSEINPOOR, 2015).

O particionamento dos elementos de liga entre as fases é um efeito conhecido nos aços inoxidáveis duplex, isto é, uma concentração preferencial de Cr e Mo em matriz ferrítica e uma concentração preferencial de Ni e N em matriz austenítica. A vista disso, os valores calculados de PREN (*pitting resistance equivalent number*) variam para cada fase. Desta forma, seleciona-se o PREN da fase fraca como parâmetro de resistência à corrosão por pites para o AID em estudo (CHEN *et al.*,

2012).

3.6.1 Camada passiva

A alta resistência a corrosão dos AID é alcançada a partir da formação do filme passivo aderido à superfície do material, sendo este influenciado diretamente pelos elementos de liga que, devido ao particionamento químico preferencial nas fases α e γ , podem formar um filme heterogêneo (CHENG *et al.*, 2018; VIGNAL *et al.*, 2013). Esta proteção é composta por uma dupla camada dividida em: seção externa contendo oxi-hidróxidos precipitados e seção interna contendo óxidos com defeitos pontuais. De acordo com o potencial de formação do filme, a composição deste mostra-se variável (JINLONG *et al.*, 2015; YAO *et al.*, 2019).

Dentre os parâmetros da rota de processamento termomecânico, o grau de deformação e a temperatura de laminação alteram as características do filme como em espessura, composição e uniformidade. Assim, foi observado que amostras laminadas a frio, previamente laminadas a quente, apresentam uma película passiva mais compacta e menos porosa (LUO *et al.*, 2011; SESHWENI *et al.*, 2020). Entretanto, a possibilidade de formação de martensita induzida por deformação (MID) pode reduzir a resistência desta película (GAO *et al.*, 2018; GENNARI *et al.*, 2018; PHADNIS *et al.*, 2003).

A etapa de recozimento também exerce uma forte influência sobre o filme passivo, já que em temperaturas de recozimento mais elevadas ocorre uma redução na espessura deste filme, sendo atribuído às altas taxas de dissolução. A migração por difusão de Cr e Mo para a fase austenítica é um efeito termicamente ativado em faixas de temperaturas superiores, ocasionando na redução do PREN da fase ferrítica (MALTA *et al.*, 2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço inoxidável duplex UNS S32205 foi fornecido pela Aperam South America e sua composição química encontra-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição química (% em massa) do aço inoxidável UNS S32205

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,0234	1,797	0,0374	0,001	0,278	22,52	5,54	3,246	0,148	0,157

4.1 Tratamento Termomecânico

O aço será fornecido na forma de chapas laminadas a quente e recozidas, gerando amostras denominadas AR (*as-received*), com espessuras de 4,12mm e 5,5mm e comprimento de 150mm. O material estudado foi laminado a frio, obtendo-se amostras denominadas CR (*cold rolled*), em um laminador de laboratório Fröhling em velocidade de 6,5m/min, atingindo 1,02mm em quatorze passagens ($\epsilon = 0,75$) com redução de espessura de 75%. Após laminação, a tira foi fracionada em corpos de prova de 1cm de largura e 10cm de comprimento e recozidos a 900°C, 1000°C e 1100°C por 180s (amostras 900, 1000 e 1100, respectivamente) no forno elétrico Linn Elektro Ther, seguidas de resfriamento em água com agitação.

4.2 Caracterização Microestrutural

A análise microestrutural do material recozido, nos tempos citados acima, foi realizada por meio de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura por feixe de elétrons (MEV) e difração de raios X (DRX), por meio de uma parceria com o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

As amostras para análise foram preparadas de acordo com procedimento metalográfico convencional, envolvendo seccionamento, embutimento a quente, lixamento em lixas números 100, 200, 300, 400, 600, 1000 e 2400.

Para MO e MEV as amostras foram retiradas da seção longitudinal à direção de laminação ao longo da espessura (plano ND-RD) e polidas com pasta de diamante de 9 μ m, 3 μ m, 1 μ m e solução de sílica coloidal em suspensão de tipologia 'OP-S' para

polimento final durante 180s. O contorno de grão foi revelado por ataque eletrolítico (solução de ácido oxálico 10%, 4,5V e catodo de platina) e analisado por MO. Para a MEV, a separação de fases foi revelada por ataque químico com o reativo Beraha (solução estoque: 48g de bifluoreto de amônia; 800mL de água destilada; 400mL de ácido clorídrico; solução de ataque: 100mL de solução de estoque e 1g de bissulfito de potássio).

A técnica DRX foi utilizada para a identificação das fases e a preparação foi realizada no plano de laminação (RD-TD). A preparação das amostras seguiu os mesmos passos da MO, salvo a etapa de ataque químico. Após o polimento, o embutimento foi quebrado para que a amostra fosse analisada sem a interferência da resina. O difratômetro que foi utilizado para os ensaios é o Epyrean, da marca Philips-Panalytical, com ângulo de varredura 2θ de 35° a 100° com um passo de $0,02s^{-1}$. A identificação das fases foi feita por meio da comparação dos picos de maior intensidade com a ficha padrão de cada fase, obtidas a partir da base de dados ICSD.

4.3 Avaliação das Propriedades Mecânicas

Foram realizados ensaios de tração em triplicata, com uma taxa de deformação de $10^{-3}mm.s^{-1}$, utilizando a máquina Instron modelo 5582. Para tal, corpos de prova foram usinados nas dimensões *sub-size* no plano de laminação (RD-TD) na direção de laminação (RD) por meio de eletroerosão a fio, conforme a norma ASTM A370-14 (ASTM STANDARD, 2014). Os ensaios de tração foram realizados a partir de uma parceria com o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.4 Preparação das Amostras para o Ensaio de Corrosão

As amostras foram previamente cortadas com dimensões de $1cm^2$. Foi soldado um fio metálico na superfície da amostra de forma a se estabelecer contato elétrico e as mesmas foram embutidas a frio em resina epóxi. As amostras foram lixadas utilizando as lixas de 100, 240, 320, 400 e 600 mesh, desgorduradas com detergente, álcool e lavadas em água. A região de contato entre a amostra e a resina foi selada com araldite para evitar frestas e as amostras foram armazenadas no dessecador.

4.5 Ensaio Eletroquímico

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados no Laboratório de Corrosão e Eletroquímica Aplicada vinculado ao Departamento da Química, situado no Instituto de Ciências Exatas e Biológicas na Universidade Federal de Ouro Preto. Para os testes foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência Ag/AgCl, um contraeletrodo de platina e o eletrodo de trabalho, no caso a amostra de aço inoxidável duplex UNS S32205.

4.5.1 Técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os ensaios foram realizados em solução tampão de borato pH= 9,0 ($0,05\text{mol.L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3 + 0,075\text{mol.L}^{-1} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a temperatura ambiente após 1h de estabilização do potencial de circuito aberto. Para estudo das propriedades passivas do filme foi realizada a técnica de impedância conforme a norma ASTM G 106. A EIE foi conduzida com uma amplitude de perturbação no potencial de 10mV e 10 pontos por década de frequência no intervalo de 100kHz a 5mHz. Os dados de impedância foram analisados por circuitos elétricos equivalentes e ajustados utilizando o programa ZView (*Scribner Assoc.*). Os ensaios foram realizados em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Microestrutural por microscopia ótica (MO)

A Figura 5.1 mostra as micrografias óticas de todas as amostras após o tratamento termomecânico. As amostras foram submetidas a ataque eletrolítico, revelando o contorno de grão da fase austenítica.

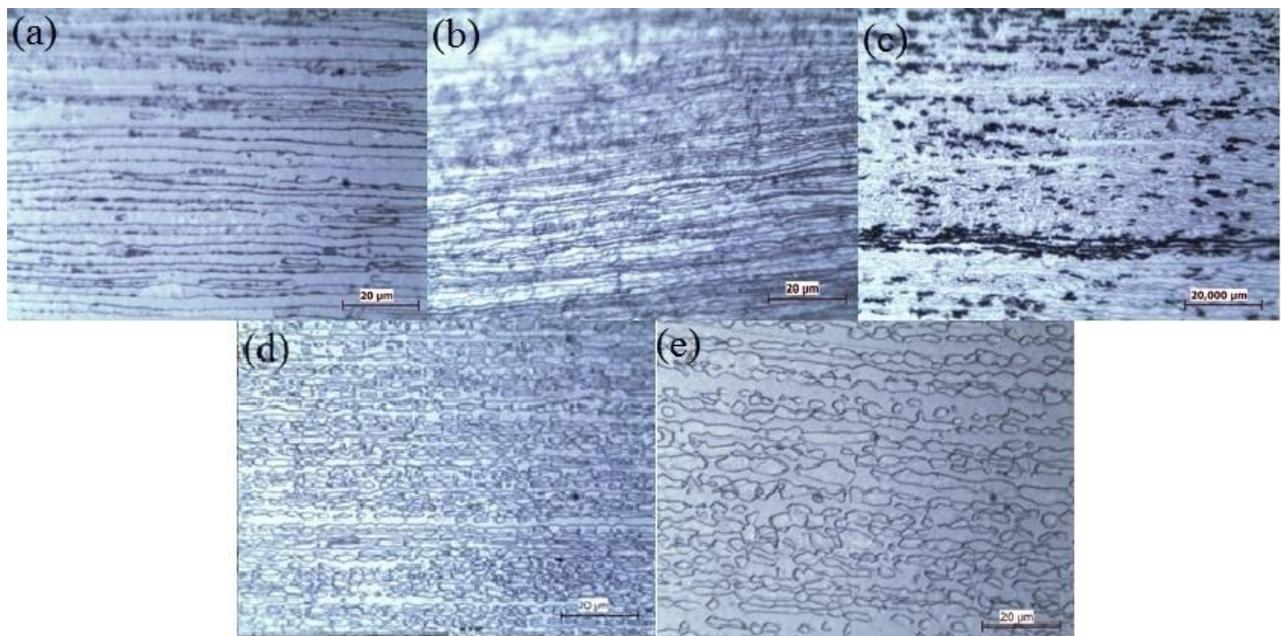


Figura 5.1 - Micrografia das amostras (a) AR, (b) CR, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C.
Ataque: Ácido oxálico 10%.

Na Figura 5.1(a), a amostra laminada a quente (AR) é caracterizada por estrutura lamelar alongada e alinhada na direção de laminação, diferentemente da estrutura apresentada na Figura 5.1(b), na qual são observadas formações de bandas de cisalhamento austeníticas em direções diferentes da direção horizontal de laminação, caracterizando o encruamento do material na laminação a frio (CR) (RYS *et al.*, 2012; GONÇALVES *et al.*, 2018).

Na micrografia da Figura 5.1(c) é perceptível a formação de possíveis precipitados (regiões escuras), especificamente de fase sigma, de acordo com o diagrama TTT adaptado de Thorvaldsson *et al.* para o AID 2205 (THORVALDSSON *et al.*, 1985). Estes precipitados são deletérios para algumas propriedades mecânicas referentes ao alongamento do material e propriedades passivas do aço (REZENDE *et*

al., 2018).

Nas amostras recozidas (Figuras 5.1(c), 5.1(d) e 5.1(e)), foram evidenciadas alterações morfológicas de grão alongado para um formato globular devido a uma recristalização da austenita, além de um aumento do tamanho desse com o aumento de temperatura de recozimento (AHMED *et al.*, 2014). Porém, mesmo com os recozimentos, a estrutura manteve-se bandeada decorrente da laminação a frio (KEICHEL *et al.*, 2003; WITKOWSKA *et al.*, 2005).

5.2 Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias da Figura 5.2 evidenciam as microestruturas típicas do AID composta de fase ferrítica (escuras) e fase austenítica (claras). Esta diferenciação das fases por contraste ocorreu devido ao ataque químico utilizado (reativo Behara).

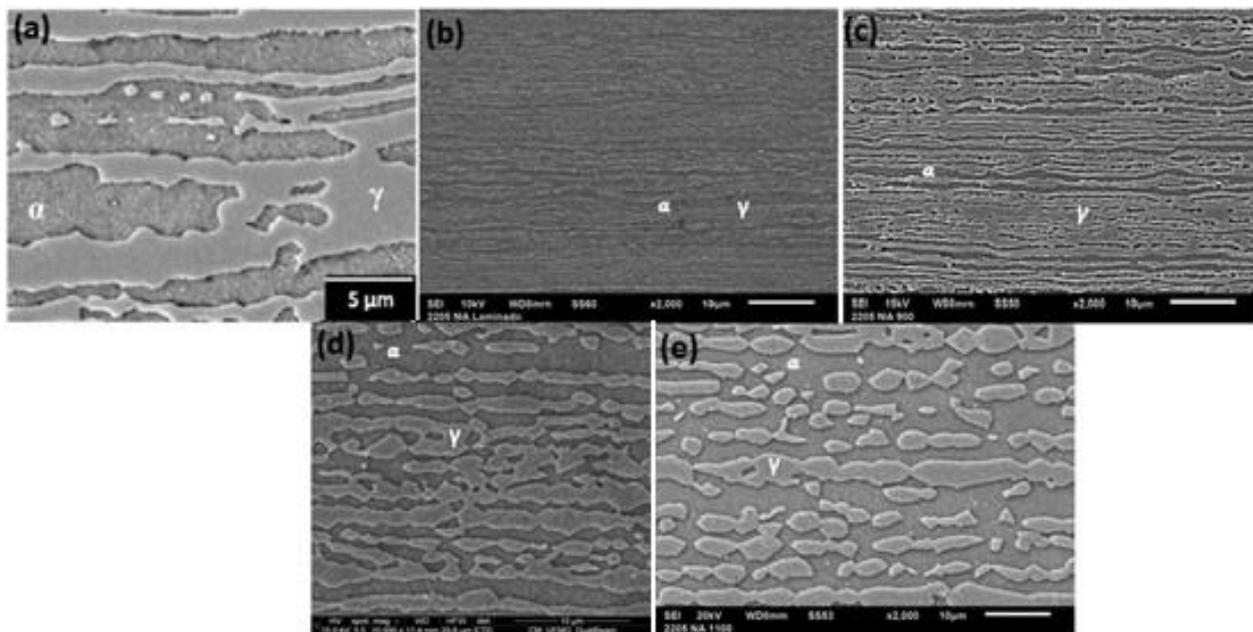


Figura 5.2 - Micrografia das amostras (a) AR, (b) CR, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C
Ataque: Behara. MEV.

As características microestruturais anteriormente visualizadas por microscopia óptica foram confirmadas nas análises via MEV, principalmente no que se refere ao bandeamento entre as duas fases constituintes numa estrutura panquecada pós-laminação a frio (RYS *et al.*, 2012).

A Figura 5.2(b) confirma a observação do refino de grão pela redução do espaçamento entre as fases constituintes nas amostras CR. Em casos de elevada deformação, é possível que haja formação de martensita induzida por deformação (SIM) segundo autores, o que não pôde ser identificado com facilidade nesta micrografia (BREDA *et al.*, 2015).

O crescimento de grão ferrítico na amostra com maior temperatura de recozimento (Figura 5.2(e)) permitiu a obtenção de maiores reduções da quantidade de lamelas, diminuição do bandeamento e consumo das lamelas de austenita (PADILHA, 2005; BRESCIANI FILHO *et al.*, 2011).

5.3 Análise dos Difratomogramas de Raios X (DRX)

A Figura 5.3 mostra os difratogramas das amostras não recozidas (à esquerda) e das amostras recozidas (à direita). Ambas as figuras possuem a representação das fases de ferrita e austenita com seus respectivos planos cristalográficos.

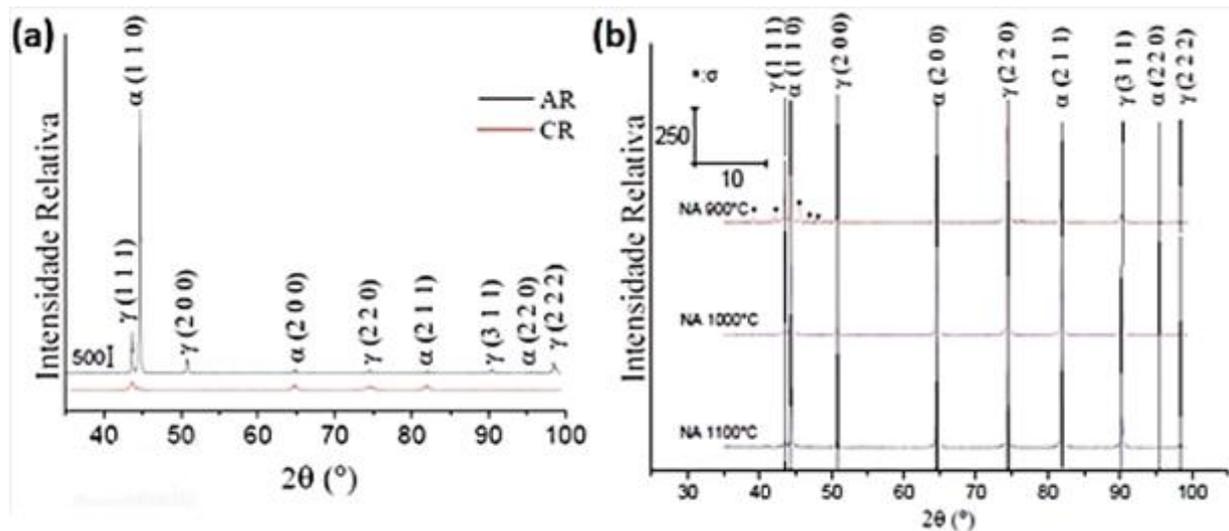


Figura 5.3 - Difratomogramas de raios-X para as amostras: a) AR e CR (não recozidas), b) 900°C, 1000°C e 1100°C (recozidas).

Na Figura 5.3(a), foi observada uma queda na intensidade do pico da amostra laminada a quente (AR) para a amostra laminada a frio (CR), principalmente no pico (200) γ . Este desaparecimento do pico acima citado em maior grau de deformação pode ser atribuído ao desenvolvimento de martensita induzida por deformação (SIM) ou de textura. No entanto, há uma sobreposição dos picos de martensita com picos

de ferrita, impedindo a identificação efetiva da SIM devido à similaridade da estrutura cristalina entre elas (BREDA *et al.*, 2015).

A precipitação da fase sigma na amostra recozida a 900°C está representada na Figura 5.3(b), corroborando a hipótese de que fases de coloração escura na micrografia óptica (Figura 5.3(c)) são de fato fases sigma deletérias. A altura de ambas as reflexões $\alpha(200)$ e $\gamma(220)$ em relação aos picos principais $\alpha(110)/\gamma(111)$ evidenciam uma textura mais forte em ambas as fases (BREDA *et al.*, 2015).

A precipitação de fase sigma a 900°C (Figura 5.3(b)) pode causar redução das propriedades mecânicas e passivas do material. Esta se dá principalmente pela decomposição da ferrita, já que é metaestável na temperatura de formação, e possui teores mais elevados dos elementos formadores do intermetálico (Cr e Mo) (THORVALDSSON *et al.*, 1985).

5.4 Avaliação das propriedades mecânicas

O comportamento mecânico das amostras apresentado na Figura 5.4, foi obtido a partir das curvas dos ensaios de tração realizados.

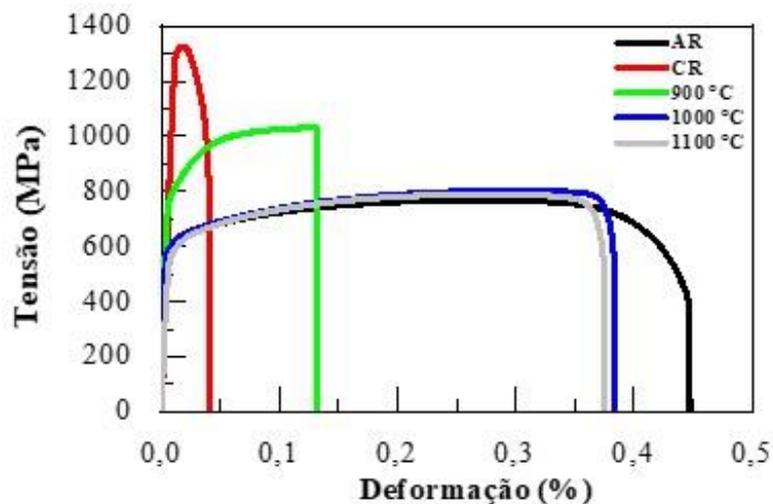


Figura 5.4 - Curvas de tensão versus deformação no ensaio de tração para as amostras AR, CR e recozidas a 900°C, 1000°C e 1100°C por 180s.

A amostra como fornecida (AR) apresentou maior ductilidade frente às demais, pois a laminação a quente propiciou a ocorrência de mecanismos termicamente ativados, propiciando a redução de dureza do material e facilitando o deslizamento de planos (PADILHA, 2005).

Como esperado, o encruamento da amostra laminada a frio (CR) elevou a resistência mecânica do material devido a um aumento na densidade de discordâncias, refinamento de grãos e possível ocorrência de martensita induzida por deformação (SIM) (PADILHA, 2005; BREDA *et al.*, 2015).

A amostra recozida a 900°C apresentou recuperação parcial da ductilidade, obtida anteriormente pela amostra AR, juntamente com uma elevação do limite de escoamento, dentre as amostras recozidas. Isto se deve à precipitação de fase sigma que resultou em uma fragilização da microestrutura (intermetálico de elevada dureza) (THORVALDSSON *et al.*, 1985).

As amostras recozidas a 1000°C e 1100°C apresentaram recuperação de ductilidade mais próxima da amostra AR, devido a fenômenos de recuperação e recristalização estática sob temperaturas mais elevadas (PADILHA *et al.*, 2012).

5.5 Caracterização Eletroquímica pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 5.5(a) mostra o diagrama de Nyquist e a Figura 5.5(b) mostra o diagrama de Bode para amostras as amostras estudadas sob análise do comportamento corrosivo por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (LUO *et al.*, 2012).

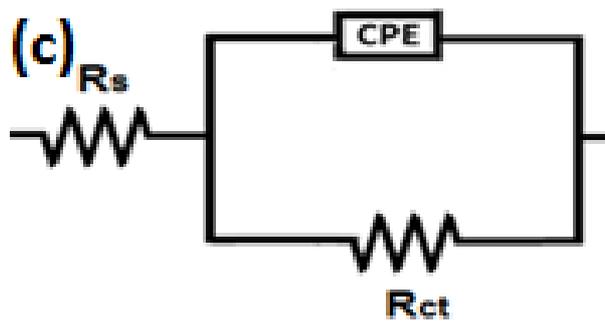
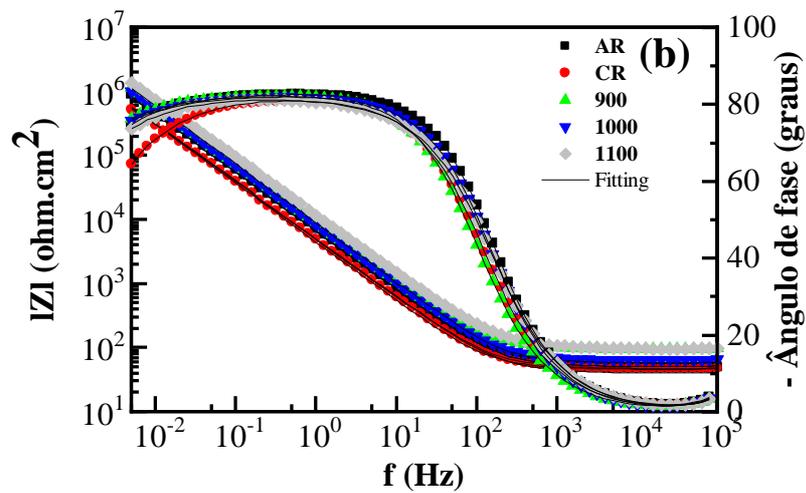
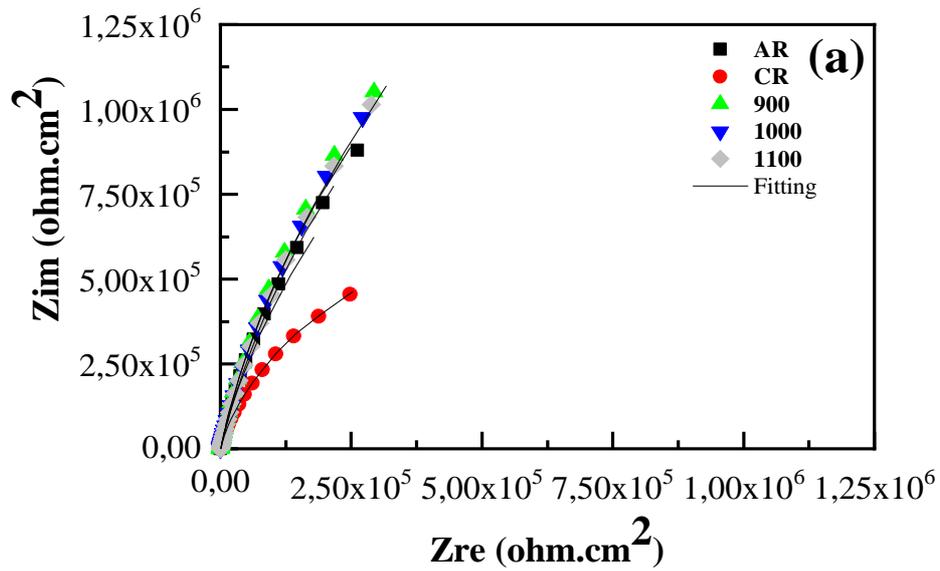


Figura 5.5 - Caracterização eletroquímica: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode, c) Circuito elétrico equivalente empregado para determinação dos dados de EIE.

O diagrama de Nyquist da Figura 5.5(a) exibe arcos capacitivos que mensuram a resistência à troca de carga (R_{ct}), sendo a amostra CR de menor diâmetro capacitivo,

ou seja, menor resistência do filme passivo (ZHANG *et al.*, 2019).

A Figura 5.5(b) evidencia altos valores de ângulos de fase ao longo de uma larga faixa de frequência, o que é comportamento característico da passivação ocorrida nos aços inoxidáveis (BENSALAH *et al.*, 2014). A existência de apenas uma constante de tempo (CPE), como modelado no circuito equivalente da Figura 5.5(c), pode ser evidenciada no formato do diagrama de Bode da Figura 5.5(b) (ZHANG *et al.*, 2019).

Os ângulos de fase máximos próximos a -90° no diagrama de Bode confirmam o comportamento capacitivo. O valor do parâmetro n (fator de desvio da idealidade) menor que 1 confirma o comportamento de um capacitor não ideal e pode ser atribuído a não homogeneidade do material dielétrico, porosidades e efeitos de relaxação, denominado como dispersão de frequência (LUO *et al.*, 2011).

O circuito elétrico equivalente da Figura 5.5(c) foi proposto para o ajuste e interpretação dos dados de EIE, descrevendo o mecanismo de corrosão produzido na interface entre o eletrólito, filme passivo e o metal. O circuito é composto por resistência da solução (R_s), elemento de constante de fase de comportamento capacitivo não-ideal (CPE) e resistência à troca de carga (R_{ct}). CPE é caracterizado pelos parâmetros Q (equivalente à capacitância do filme) e n (fator de desvio da idealidade) (LUO *et al.*, 2012).

Os dados experimentais foram ajustados utilizando-se o programa Zview e os parâmetros resultantes estão apresentados na Tabela 5.1

Tabela 5.1 - Parâmetros do ajuste dos dados de EIE para o aço inoxidável duplex UNS S32205.

Amostra	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		Q ($\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)		n	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio	Valor	Desvio	Valor	Desvio
AR	53,1	1,44	5,82E+06	1,58E+05	2,47E-05	2,53E-06	0,911	0,0109
CR	60,2	16,9	1,90E+06	5,42E+05	3,14E-05	9,72E-06	0,905	0,00987
900	63,4	6,12	6,87E+06	3,44E+05	2,52E-05	5,31E-06	0,916	0,00615
1000	61,4	4,61	6,41E+06	3,00E+05	2,82E-05	4,20E-06	0,903	0,0101
1100	59,8	6,02	6,14E+06	1,32E+05	2,57E-05	8,20E-06	0,899	0,00409

O processo de laminação a frio elevou a densidade de discordâncias juntamente com uma modificação na espessura, composição e uniformidade da camada passiva, favorecendo sua dissolução sobre a amostra CR devido à presença de regiões de menor energia de ligação, quando comparado a um cristal perfeito. O menor valor de R_{ct} nesta amostra indica este fenômeno. Ademais, a formação de martensita induzida por deformação (SIM) pode ter contribuído para diminuição de resistência à troca de carga (GREENE e SALTZMAN, 1964; CHIU *et al.*, 2006).

O recozimento pós-laminação em diferentes temperaturas trouxe melhoras significativas à resistência à troca de carga, R_{ct} superior ao obtido na amostra fornecida (AR), devido à obtenção de tamanhos de grão inferiores ao desta amostra, propiciando uma maior taxa de difusão dos elementos e cinética de absorção de oxigênio que resulta em um rápido crescimento e reparo do filme passivo em vários pontos de nucleação, tornando-o denso e completo (MOSTAED *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015).

Adicionalmente, a modificação nos teores de Cr e Mn na austenita e de Cr na ferrita podem ter contribuído para uma elevação na resistência à corrosão das amostras recozidas (ZHAO *et al.*, 2018). Considerando os desvios, as amostras recozidas apresentaram valores similares de R_{ct} , constatando que o recozimento realizado melhorou as propriedades do filme após a laminação a frio, independente da temperatura de trabalho (MONTEIRO *et al.*, 2019).

6 CONCLUSÕES

- A microestrutura bandeada das fases ferrítica e austenítica, característica deste aço duplex, mantiveram-se para todas as amostras, alongadas na direção de laminação;
- A precipitação de fase sigma na amostra recozida a 900°C mostrou ser prejudicial às propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S32205;
- A amostra como fornecida (AR) mostrou ductilidade superior frente às demais. No entanto, amostras recozidas a 1000°C e 1100°C apresentaram ductilidade próxima da amostra AR, devido a mecanismos de recuperação e recristalização;
- O aumento da densidade de discordâncias e modificações dos parâmetros do filme foram evidenciados juntamente com a possibilidade de formação de martensita induzida por deformação na amostra laminada a frio (CR);
- A laminação a frio levou a uma diminuição da resistência do filme passivo. Após recozimento, houve uma elevação significativa nos valores de R_{ct} garantindo maior estabilidade do filme passivo nas amostras recozidas;
- Os mecanismos de recuperação e recristalização levaram a uma melhora na resistência do filme passivo, sendo que um menor tamanho de grão leva a uma maior estabilidade do filme passivo;
- Não foi evidenciada mudança significativa na resistência à troca de carga entre as amostras recozidas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a evolução da textura na rota de tratamento termomecânico por meio da técnica de EBSD (*electron backscatter diffraction*), correlacionando seus efeitos sobre a resistência à corrosão;
- Verificar a existência de martensita induzida por deformação por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e avaliar seus efeitos;
- Realização de ensaio de Mott-Schottky a fim de caracterizar eletroquimicamente o comportamento da camada passiva acerca da quantidade e tipos de doadores eletrônicos;
- Avaliação superficial por meio das técnicas XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) para quantificar e compreender o particionamento químicos das fases no interior da camada passiva;
- Caracterizar eletroquimicamente a amostra do aço inoxidável duplex UNS S32205 em diferentes potenciais por meio das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e Mott-Schottky.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**. 1. ed. Cambridge: Wiley-ISTE, 2009. 464p.

AHMED, Z. M.; BHATTACHARJEE, P. P. Evolution of Microstructure and Texture during Isothermal Annealing of a Heavily Warm-rolled Duplex Steel. **ISIJ International**, v. 54, n. 12, p. 2844-2853, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **A370-14: Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products**, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2014.50p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **G106-89: Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements**, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015. 11p.

ATLAS SPECIALTY METALS (ASM). **Technical Handbook of Stainless Steels**. Atlas Specialty Metals Technical Services Department, v.1, n. 2, p. 6-7, 2008.

AZUSHIMA, A. **Tribology in Sheet Rolling Technology**. Berlim: Springer, v.1. 2016. 335p.

BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BELKESSA, B.; MAZA, H. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Characterization**, v. 59, n. 4, p. 447– 453, 2008.

BENSALAH M.; SABOT R.; DHOUBI L.; REFAIT P.; JEANNIN M. Passivity of Sanicro28 (UNS N-08028) stainless steel in polluted phosphoric acid at different temperatures studied by electrochemical impedance spectroscopy and mott–schottky analysis. **Corrosion Science**. v.86, n.1, p. 61-70, 2014.

BHADAK, B.; ZAID, M.; BHATTACHARJEE, P. P. Effect of warm rolling on the evolution of microstructure, microtexture and mechanical properties of commercial grade duplex steel. **Procedia Materials Science**, v. 5, n. 1, p. 855–862, 2014.

BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. **STEELS: Microstructure and Properties**. 4 ed. Oxônia, Reino Unido: Butterworth-Heinemann, 2017. 490p.

BREDA, M.; BRUNELLI, K.; GRAZZI, F.; SCHERILLO, A.; CALLIARI, I. Effects of cold rolling and strain-induced martensite formation in a SAF 2205 duplex stainless steel. **Metallurgical and materials transactions A: Physical metallurgy and materials science**. v.46, n.2, p. 577–586, 2015.

BRESCIANI FILHO, E.; BENTO, I.; SILVA, D. A.; BATALHA, G. F.; BUTTON, S. T. **Conformação Plástica dos Metais**. 6ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2011. 383p.

CHAN, K. W.; TJONG, S. C. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. **Materials**, v. 7, n. 7, p. 5268– 5304, 2014.

CHEN, L.; TAN, H.; WANG, Z.; LI, J.; JIANG, Y. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat- affected zone of 2304 duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 58, n. 1, p. 168–174, 2012.

CHENG, X.; WANG, Y.; LI, X.; DONG, C. Interaction between austenite-ferrite phases on passive performance of 2205 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 2140–2148, 2018.

CHIU, P. K.; WANG, S. H.; YANG, J.R.; WENG, K.L.; FANG, J. The effect of strain ratio on morphology of dislocation in low cycle fatigued SAF 2205 DSS. **Material Chemistry and Physics**. v. 98, n.1, p. 103–110, 2006.

EZUBER, H. M. Metallurgical and environmental factors affecting the pitting behavior of UNS S 32205 duplex stainless steel in chloride solutions. **Materials and Corrosion**, v. 63, n. 2, p. 111–118, 2012.

FARGAS, G.; ANGLADA, M.; MATEO, A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 4, p. 1770-1782. 2009.

FARRER, J. C. M. **The Alloy Tree: A Guide to Low-Alloy Steels, Stainless Steels, and Nickel-base Alloys**. New York: CRC Press LLC, 2004. 207p.

FERREIRA, R. C. **Estudo da formação de fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos – Foco nas ligas 317, 317L e 317LN**. 2009. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Inspeção de Equipamentos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GAO, T.; WANG, J.; SUN, Q.; HAN, P. Corrosion behavior difference in initial period for hot-rolled and cold-rolled 2205 duplex stainless steels. **Metals**, v. 8, n. 6, 2018.

GARCIA, D. P. **Efeito da velocidade de resfriamento após tratamento térmico em alta temperatura na corrosão localizada do aço UNS S31803**. 2014. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

GARDINA, E.; ZANNA, S.; SEYEUXA, A.; ALLION-MAURER, A.; MARCUS, P. **XPS and ToF-SIMS characterization of the surface oxides on lean duplex stainless steel – Global and local approaches**. *Corrosion Science*, v. 155, n.1, p. 121–133, 2019.

GAUSS, C. **Evolução microestrutural do aço inoxidável duplex UNS S32205 durante a laminação a frio e posterior recozimento**. 2015. 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

GENNARI, C.; LAGO, M.; BÖGRE, B.; MESZAROS, I.; CALLIARI, I.; PEZZATO, L. **Microstructural and corrosion properties of cold rolled laser welded UNS S32750 duplex stainless steel**. *Metals*, v. 8, n. 2, p. 1–17, 2018.

GHOLAMI, M.; HOSEINPOOR, M. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 94, n. 1, p. 156–164, 2015.

GONÇALVES, K.A.; SANTOS, D. B.; OLIVEIRA, T. Analysis of the Crystallographic Microtexture of a UNS S32205 and a UNS S32304 Duplex Stainless Steels After Cold Rolling and Heat Treatment. **Materials Research**. v.21, n.4, p. 1-7, 2018.

GREENE, N. D.; SALTZMAN, G. A. Effect of plastic deformation on the corrosion of iron and steel. **Corrosion**. v.20, n. 9, p. 293–298., 1964.

GUNN, R. N. **Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications**. 3. ed. Cambridge: Abington Publishing, 2003. 204p.

HAIDEMENOPOULOS, G. N. **Physical Metallurgy: Principles and Design**. Boca Raton: CRC Press, 2018.

HUMPHREYS, J.; ROHRER, G. S.; ROLLETT, A. **Recrystallization and Related Annealing Phenomena**. 3. ed. Amsterdã: Elsevier, 2017.

IBARRA, M.; NÚÑEZ, E.; HUERTA, J. **Manual Aceros Inoxidables**. Cerrillos, Chile: 2M Impresores Ltda, 2010.

JINLONG, L.; LIANG, T.; WANG, C.; GUO, T. Influence of sensitization on passive films in AISI 2205 duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 657–662, 2016.

KELLY, J. **Stainless Steels: Mechanical Engineers' Handbook: Materials and Mechanical Design**. 3 ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 1307p.

KEICHEL, J.; FOCT, J.; GOTTSTEIN, G. **Deformation and annealing behavior of nitrogen alloyed duplex stainless steels. Part II: Annealing**. ISIJ INTERNATIONAL, v. 43, n. 11, p. 1788-1794, 2003.

KILGORE, A. B. KOEHLER, M. L.; METZLER, J. W; STURGES, S.R. **Welding, brazing, and soldering handbook**. ASM INTERNATIONAL, v. 6, n.1, p. 62-10264, 1993.

KLAR, E.; SAMAL, P.K. Powder. **Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructure, and Properties**. Ohio: ASM International, 2007. 246p.

KRAUSS, G. **Steels: Processing, Structure, and Performance**. 2 ed. Ohio: ASM international, 2015. 682p.

LACERDA, J. C. **Comportamento em fadiga e corrosão de um aço UNS S31803 com diferentes frações de ferrita-austenita**. 2015. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

LIU, Y.; JIN, B.; LU, J. Mechanical properties and thermal stability of nanocrystallized pure aluminum produced by surface mechanical attrition treatment. **Materials Science and Engineering: A**, v. 636, n.1, p. 446–451, 2015.

LUO, H.; DONG, C. F.; LI, X. G.; XIAO, K. The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride. **Electrochimica Acta**, v. 64, n. March, p. 211–220, 2012.

LUO, H.; DONG, C. F.; LI, X. G.; XIAO. Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution. **Applied Surface Science**. v. 258, n.1, p. 631–639, 2011.

MALTA, P. O.; CONDÉ, B. L.; ASSUMPÇÃO, R. F.; PERASOLI, D. B.; SICUPIRA, D. C.; SANTOS, D. B. Effect of annealing temperature on mechanical behavior, pitting resistance and grain boundary character of a 2304 lean duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 50, n. 6, p. 2665–2677, 2019.

MATHEUS, J. R. G. **Evolução microestrutural dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 409 e AISI 430 durante o processamento em um laminador Steckel**. 2006. 246f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

MATOS, F. A. F. **Influência da temperatura de solubilização e do tempo de envelhecimento no comportamento a corrosão do aço superduplex UNS S32520**. 2015. 53f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2015.

MCGUIRE, M. F. **Stainless Steels for Design Engineers**. Ohio: ASM International, 2008. 301p.

MONTEIRO, J. C. F.; ASSUMPÇÃO, R. F.; MARIA, G. G. B.; SANTOS, D. B.;

SICUPIRA, D.C. Efeito do tempo de recozimento na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S32205. **ABM Week Proceedings TMM**, v. 1, p. 42–52, São Paulo, 2019.

MOSTAED, E.; HASHEMPOUR, M.; FABRIZI, A.; DELLASEGA, D.; BESTETTI, M.; BONOLLO, F. Microstructure, texture evolution, mechanical properties and corrosion behavior of ECAP processed ZK60 magnesium alloy for biodegradable applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**. v.37, n.1, p. 307–322, 2014.

MOURA, V. S.; LIMA, L. D.; PARDAL, J. M.; KINA, A. Y.; CORTE, R. R. A.; TAVARES, S. S. M. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Characterization**, v. 59, n. 8, p. 1127–1132, 2008.

OUTOKUMPU. **Handbook of Stainless Steel**. Espoo, Finland: Outokumpu Oyj, 2013. 92p.

PADILHA, A. F.; **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. São Paulo: ABM, 2005. 232p.

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.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; PONZIO, E. A.; SCHMITT, V. M. Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 658-677. 2013. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/417>>. Acesso em: 03 jan. 2021.

PHADNIS, S. V.; SATPATI, A. K.; MUTHE, K. P.; VYAS, J. C.; SUNDARESAN, R. I. Comparison of rolled and heat treated SS304 in chloride solution using electrochemical and XPS techniques. **Corrosion Science**, v. 45, n. 11, p. 2467–2483, 2003.

RAY, S. **Principles and Applications of Metal Rolling**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2016. 320p.

RASHAD, R.; AMER, A. E.; SHASH, A. Y.; SHENDY, H. Effect of Alloying Elements on Corrosion, Microstructure and Mechanical Properties for Casted Free-Nickel Duplex Stainless Steels. In: ÖCHSNER, A.; ALTENBACH, H. (Eds.). **Mechanical and Materials Engineering of Modern Structure and Component Design**. Cham: Springer, 2015, p. 11-12.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Recrystallization-transformation combined reactions during annealing of a cold rolled ferritic-austenitic duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 38, n.6, p. 567-571, 1998.

REZENDE, S. C. de; CRONEMBERGER, M. E. R.; SILVA, R.; ROVERE, C. A. D.; KURI, S. E.; SOUSA, L. L. de; MARIANO, N. A. Effect of solution annealing time on the microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 930 MSF, p. 374–379, 2018.

RIZZO, E. M. **Processos de laminação dos aços: Uma Introdução**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2007. 254p.

RYS, J.; ZIELINSKA-LIPIEC, A. Deformation of ferrite-austenite banded structure in cold-rolled duplex steel. **Archives of Metallurgy and Materials**, v.57, n.4, p. 1041-1053, 2012.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York: John Wiley, 1996. 464p.

SESHWENI, M. H. E.; MOLOTO, A.; ARIBO, S.; OKE, S. R.; IGE, O. O.; OLUBAMBI, P. A. Influence of cold and hot rolling on the corrosion behaviour of duplex stainless steels in mine water environment. **Materials Today: Proceedings**, n. 2, p. 912–915, 2020.

SILVA, J. D.; MAGALHÃES, C. H. X.; FARIA, G. L.; GODEFROID, L. B. Influência da taxa de deformação sobre o comportamento mecânico em tração do aço inoxidável duplex UNS S32304. In: 16° ENEMET, 71., 2016, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos**. Rio de Janeiro: Blucher, 2016. p. 1642-1652.

SMALLMAN, R.; NGAN, A. H. W. **Modern Physical Metallurgy**. 8 ed. Amsterdam: Elsevier, 2014. 720p.

THORVALDSSON T.; ERIKSSON H.; KUTKA J.; SALWEN A. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel. **Stainless Steels'84 Conference**. London: The Institute of Metals, 1985. p. 101-105.

VIGNAL, V.; KRAWIEC, H.; HEINTZ, O.; MAINY, D. Passive properties of lean duplex stainless steels after long-term ageing in air studied using EBSD, AES, XPS and local electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 67, n.1, p. 109–117, 2013.

VILLANUEVA, D. M. E.; JUNIOR, F. C. P.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. 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.

WITKOWSKA, M.; RYS, J.; RATUSZEK, W. Annealing textures and precipitation behaviour in ferritic-austenitic duplex type steels. **Archives of Metallurgy and Materials**, v.50, n.2, p. 471-478, 2005.

YAO, J.; MACDONALD, D. D.; DONG, C. Passive film on 2205 duplex stainless steel studied by photo-electrochemistry and ARXPS methods. **Corrosion Science**, v. 146, n. June 2018, p. 221–232, 2019.

ZHANG, J.; HU, X.; LIN, P.; CHOU, K. 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.

ZHAO, Y.; LIU, X.; LI, X.; WANG, Y.; ZHANG, W.; Liu, Z. Y. Pitting corrosion behavior in novel Mn–N alloyed lean duplex stainless steel containing Cu. **Journal of Material Science**, v. 53, n.1, p. 824–836, 2018.