



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

TESE DE DOUTORADO

**“FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX
E SUPERDUPLEX: CINÉTICA, MODELOS DE
CAHN, RECONSTRUÇÃO 3D E SENSITIZAÇÃO.”**

Aluna: Priscila Sousa Nilo Mendes

Orientador: Prof. Dr. Gláucio Soares da Fonseca

Volta Redonda- RJ, 10 de Outubro de 2023



Priscila Sousa Nilo Mendes

***“FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX: CINÉTICA,
MODELOS DE CAHN, RECONSTRUÇÃO 3D E SENSITIZAÇÃO.”***

Área de Concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos

Linha de Pesquisa: Microestrutura e Propriedades de Materiais

Tese de doutorado apresentada ao curso de Doutorado em Metalurgia da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Metalúrgica.

Orientador:

Prof. Dr. Gláucio Soares da Fonseca

Volta Redonda

2023

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

M538f Mendes, Priscila Sousa Nilo
FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX:
CINÉTICA, MODELOS DE CAHN, RECONSTRUÇÃO 3D E SENSITIZAÇÃO. /
Priscila Sousa Nilo Mendes. - 2023.
211 f.: il.

Orientador: Gláucio Soares Da Fonseca.
Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Escola de
Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Volta
Redonda, 2023.

1. Fase Sigma. 2. Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex. 3.
Modelos de Canh. 4. Reativação potenciodinâmica de duplo
loop (DL ? EPR). 5. Produção intelectual. I. Da Fonseca,
Gláucio Soares, orientador. II. Universidade Federal
Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de
Volta Redonda. III. Título.


CDD - XXX

Priscila Sousa Nilo Mendes


**“FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX:
CINÉTICA, MODELOS DE CAHN, RECONSTRUÇÃO 3D E SENSITIZAÇÃO.”**

Aprovada em 10 de Outubro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **GLAUCIO SOARES DA FONSECA**
Data: 13/11/2023 13:44:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Gláucio Soares da Fonseca – Orientador - (UFF-PPGEM)

Documento assinado digitalmente
 **ELIVELTON ALVES FERREIRA**
Data: 09/11/2023 14:55:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

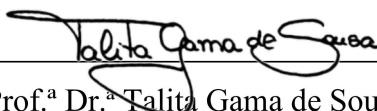
Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira – (UFF/ PPGEM)



Prof. Ph.D. Paulo Rangel Rios – (UFF/ PPGEM)



Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato - (UNESP)



Prof.^a Dr.^a Talita Gama de Sousa – (IME)

Volta Redonda

2023

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho, à minha família, por todo apoio fornecido, aos amigos que me incentivaram e principalmente a Deus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida, por ter me dado forças para enfrentar as dificuldades encontradas ao longo desta caminhada.

Aos meus pais Licério Ferreira Mendes e Ana Lúcia Sousa Nilo Mendes pelo carinho, apoio e incentivo não só durante a pós-graduação mais a minha vida toda. Sem o apoio de vocês não estaria hoje realizando esta grande conquista.

Aos meus irmãos pelos momentos de alegria compartilhados em especial a minha irmã Patrícia Sousa Nilo Mendes que sempre esteve ao meu lado, ajudando nos meus estudos, dando conselhos, sempre com palavras de incentivo e gestos de carinho.

Agradeço ao meu marido Said Morais Sírio Rocha por sempre estar ao meu lado, pela ajuda aos estudos, pela compreensão e carinho durante todos esses anos.

Ao grande Professor Gláucio Soares da Fonseca pela dedicação, apoio, paciência e carinho durante a realização deste trabalho.

Agradeço aos amigos da faculdade que estiveram sempre juntos nessa caminhada, apoiando e contribuindo para essa conquista.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Por fim, a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	45
2. OBJETIVO.....	49
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	50
3.1. Aços Inoxidáveis.....	50
3.1.1 Aços Inoxidáveis Duplex.....	51
3.1.2 Aços Inoxidáveis Superduplex.....	51
3.2. Fase Sigma.....	53
3.3. Cinética de Precipitação da Fase Sigma (σ).....	56
3.4. Metalografia Quantitativa.....	60
3.4.1 Equações básicas da metalografia quantitativa.....	62
3.5. Contiguidade.....	62
3.6. Técnica de Seccionamento em Série.....	65
3.7. Corrosão.....	70
3.7.1. Corrosão Por Pite.....	70
3.7.2. Corrosão Intergranular.....	71
3.7.2. Técnicas Eletroquímicas em corrosão.....	72
3.7.2.1 Técnica de polarização cíclica potenciodinâmica.....	73
3.7.2.2 Técnica de reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR).....	77
3.7.3. Comportamento Eletroquímico dos aços inoxidáveis duplex.....	83
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	86
4.1 Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750).....	87
4.1.1 Tratamento Térmico.....	87
4.1.2 Preparação Metalográfica.....	88
4.1.3 Microscopia Óptica (MO).....	88
4.1.4 Termodinâmica Computacional / MEV / EDS.....	89
4.1.5 Procedimentos Estereológicos.....	89
4.1.5.1 Cálculo do número de interseções por unidade de linha-teste (P_L).....	89
4.1.5.2 Cálculo da fração volumétrica (V_V).....	90
4.1.6 Contiguidade.....	92
4.1.7 Reconstrução Tridimensional.....	93

4.1.7.1	<i>Métodos Experimentais</i>	93
4.1.7.1.1	<i>Preparação Metalográfica</i>	93
4.1.7.1.2	<i>Geração das seções em série</i>	94
4.1.7.2	<i>Métodos Computacionais</i>	95
4.1.7.2.1	<i>Segmentação de imagens</i>	95
4.1.7.2.2	<i>Alinhamento das seções</i>	95
4.1.7.2.3	<i>Reconstrução e Visualização 3D</i>	97
4.1.8	<i>Ensaio de Corrosão</i>	97
4.1.8.1	<i>Polarização Cíclica Potenciodinâmica</i>	97
4.1.8.2	<i>Reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR)</i>	98
4.2	<i>Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803)</i>	99
4.2.1	<i>Tratamento Térmico</i>	99
4.2.2	<i>Preparação Metalográfica</i>	101
4.2.3	<i>Microscopia Óptica (MO)</i>	101
4.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	101
4.2.5	<i>Procedimentos Estereológicos</i>	101
4.2.6	<i>Ensaio de Corrosão</i>	102
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
5.1.	<i>Microscopia Óptica (MO)</i>	103
5.1.1	<i>Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750)</i>	103
5.1.2	<i>Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803)</i>	111
5.2.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	113
5.2.1	<i>Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803)</i>	113
5.3.	<i>Termodinâmica Computacional, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria Dispersiva de Energia</i>	115
5.3.1	<i>Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750)</i>	115
5.4.	<i>Análise quantitativa das transformações de fase</i>	117
5.4.1	<i>Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750)</i>	117
5.4.2	<i>Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803)</i>	119
5.5.	<i>Contiguidades, Taxa de Migração Interfacial e Modelos Cahn</i>	121
5.6.	<i>Reconstrução Tridimensional</i>	128
5.6.1	<i>Geração das seções em série</i>	128

5.6.2 Segmentação e Alinhamento.....	130
5.6.3 Reconstrução e Visualização Tridimensional.....	133
5.7. Ensaios Eletroquímicos.....	144
5.7.1 Ensaios de potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica.....	144
5.7.2 Ensaios de polarização cíclica – CP.....	147
5.7.2.1 Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750).....	147
5.7.2.2 Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803).....	158
5.7.3 Ensaios de reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR).....	164
5.7.3.1 Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750).....	164
5.7.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS.....	172
5.7.3.2 Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803).....	182
5.7.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS.....	187
5.7.3.3 Comparação dos resultados do ensaio de DL – EPR para os aços inoxidáveis Superduplex e Duplex.....	196
6. CONCLUSÕES.....	204
7. REFERÊNCIAS.....	207
8. APÊNDICES.....	217
9. ANEXOS.....	220

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Diagrama esquemático demonstrando a decomposição eutetóide da ferrita para a formação da fase sigma. Fonte: (D. C. SANTOS 2009). 55
- Figura 2 - Curvas de transformação versus tempo gerado a partir da equação JMAK não linearizada. Fonte: (FONSECA 2010). 58
- Figura 3 - Curvas de transformação versus tempo gerado a partir da equação JMAK na forma linearizada. Fonte: (FONSECA 2010). 59
- Figura 4 - Curvas $C_{\alpha\alpha}$ versus V_V , para alumínio comercial submetido a recristalização isotérmica a 245-280°C após 90% de deformação a frio. Fonte: (Vandermeer 2005). 64
- Figura 5 - $C_{\alpha\alpha}$ versus V_V , para alumínio comercial submetido a recristalização isotérmica a 400°C após 90% de deformação a quente (círculos preenchidos) e decomposição isotérmica de austenita em ferrita em um aço HSLA hipoeutetóide (círculos abertos). Fonte: (Vandermeer 2005). 64
- Figura 6 - Micrografias demonstrando a diminuição das microimpressões Vickers com o polimento nas secções metalográficas do seccionamento em série. Fonte: (S. G. LEE 2006). 66
- Figura 7 - (a) Pequeno volume microestrutural reconstruído a partir de uma pilha de seções planas e (b) Grande volume microestrutural obtido a partir dos pequenos volumes contínuos emparelhados. Fonte: (S. G. LEE 2007). 67
- Figura 8 - (a) Empilhamento das áreas escolhidas da secção da amostra, (b) representação gráfica do mesmo volume anterior por volumes finitos e (c) poro reconstruído presente na liga. Fonte: (S. G. LEE 2006). 68
- Figura 9 - (a) Reconstrução 3D a partir do seccionamento em série e (b) reconstrução da cementita precipitada em um grão de austenita. Fonte: (SPANOS s.d.) 68

Figura 10 – Curva esquemática da técnica de polarização potenciodinâmica. Fonte: Adaptado de (SEDRIKS 1996).	74
Figura 11 – Esquema ilustrado de uma curva de polarização cíclica com parâmetros de corrosão. As setas indicam a direção de polarização. Fonte: adaptado de (Esmailzadeh, Aliofkhhazrael e Sarlak 2018).	75
Figura 12 – Esquema de uma curva de polarização mostrando quando os pites podem ou não ocorrer. Fonte: adaptado de (SEDRIKS 1996).	76
Figura 13 – Esquema ilustrado de curvas de polarização cíclica para três condições, (a) exibindo potencial de repassivação, (b) sem registro de corrosão localizada, (c) sem indicação de potencial de repassivação. As setas indicam a direção da polarização.	76
Figura 14 – Curva esquemática de um ensaio DL – EPR. Fonte: Adaptado de (MAJID e STREICHER 1984).	77
Figura 15 – Curva de DL – EPR para amostra envelhecida a 850°C por 5h na solução 0,5M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN a temperatura de 70°C. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).	78
Figura 16 – Curva de DL – EPR para amostra envelhecida a 850°C por 5h na solução 2M H ₂ SO ₄ + 0,5M NHCl + 0,01M KSCN a temperatura de 30°C. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).	78
Figura 17 – Curva de DL – EPR para amostra envelhecida a 850°C por 5h na solução 2M H ₂ SO ₄ + 0,5M NHCl + 0,01M C ₂ H ₅ NS a temperatura de 30°C. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).	79
Figura 18 – Variação do grau de sensitização com o tempo de tratamento térmico para (a) i_{r1} / i_a e (b) i_{r2} / i_a , em temperaturas de envelhecimento de 650°C, 750°C e 850°C na amostra B. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).	80
Figura 19 – (a) Variação do grau de sensitização (i_{r1} / i_a e i_{r2} / i_a) com o tempo para solução C e (b) variação do grau de sensitização (i_{r2} / i_a) com o tempo para as três soluções. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).	80

Figura 20 – Correlação entre o grau de sensitização para o pico i_{r1} e a fração volumétrica de sigma presente nas amostras de 750°C e 850°C. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).	81
Figura 21 – Curvas do ensaio DL- EPR para o aço inoxidável duplex UNS 31803 solubilizada a 1050°C por 2h e envelhecida em tempos entre 30 minutos e 48h. Fonte: Adaptado de (GONG, et al. 2010).	82
Figura 22 – Grau de sensitização (%) em função do tempo de envelhecimento para o aço inoxidável duplex UNS 31803 solubilizada a 1050°C por 2h. Fonte: Adaptado de (GONG, et al. 2010).	82
Figura 23 – Curva típica de um ensaio de polarização cíclica para um aço inoxidável. Fonte: Adaptado de (D. SANTOS 2010).	84
Figura 24 – Curva de polarização cíclica em solução de 0,6M NaCl, envelhecido a 900°C por 1 min. Fonte: (D. SANTOS 2010).	84
Figura 25 – Curva de polarização potenciodinâmica em solução de 0,6M NaCl a 900°C por 360h. Fonte: (D. SANTOS 2010).	85
Figura 26 – Fluxograma de Materiais e Métodos descrevendo as etapas e ensaios, Autora. ...	86
Figura 27 – Figura esquemática para o arranjo de linhas para medida de P_L . Fonte: Autora ..	90
Figura 28 – Figura esquemática da grade para V_v	91
Figura 29 – Representação do processo de reconstrução tridimensional (B. C. WUNSCH 2003)	96
Figura 30 – Arranjo experimental para determinação do potencial de corrosão. Fonte: a autora.	98
Figura 31 – Curva de aquecimento do forno. Fonte: Autora.	100

Figura 32 – Micrografia da amostra como recebida (CR), mostrando α – ferrita (escura) e γ – austenita (clara) Pode-se observar os grãos alongados de ambas as fases: DL: direção de laminação. Aumento 200X, ataque Behara. Fonte: A autora.	103
Figura 33 – Micrografias da amostra tratada a 700°C por 2h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.	104
Figura 34 – Micrografia da amostra tratada a 700°C por 12h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.	105
Figura 35 – Micrografia da amostra tratada a 700°C por 50h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.	105
Figura 36 – Micrografia da amostra tratada a 750°C por 1h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.	106
Figura 37 – Micrografia da amostra tratada a 750°C por 2h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.	107
Figura 38 – Micrografia da amostra tratada a 750°C por 12h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.	108
Figura 39 – Micrografia da amostra tratada a 750°C por 50h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.	108
Figura 40 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 0,50h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.	109
Figura 41 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 1h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.	110
Figura 42 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 30h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.	110

Figura 43 – Micrografia da amostra como recebida (CR), mostrando α – ferrita (escura) e γ – austenita (clara) Pode-se observar os grãos alongados de ambas as fases: DL: direção de laminação. Aumento 200X, ataque ácido pícrico e Behara. Fonte: A autora.....	111
Figura 44 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 60 min, aumento 200X, ataque ácido pícrico e Behara. Fonte: A autora.	112
Figura 45 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 210 min, aumento 200X, ataque ácido pícrico e Behara. Fonte: A autora.	112
Figura 46 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 300 min, aumento 200X, ataque ácido pícrico e Behara. Fonte: A autora.	113
Figura 47 – Micrografia do aço inoxidável duplex tratado a 800°C por 300 min aumento 2000X no modo de elétrons secundários com indicação das fases encontradas. (Tensão de aceleração =18 kV). Fonte: A autora.....	114
Figura 48 – Micrografia do aço inoxidável duplex tratado a 800°C por 300 min aumento 2000X no modo de elétrons retroespalhados com indicação das fases encontradas. (Tensão de aceleração =18 kV). Fonte: A autora.	115
Figura 49 – Diagrama de fase de equilíbrio do aço inoxidável superduplex calculado termodinamicamente com o auxílio do software Thermocalc. Fonte: A autora.	116
Figura 50 – Micrografias da amostra tratada a 800°C por 30h, apresentando austenita (γ) e sigma (σ) em diferentes posições da amostra. A linha verde mostra a posição na qual foi realizada a leitura de EDS.....	117
Figura 51 – $\langle \lambda \rangle$ versus V_V^σ . Fonte: a autora.	118
Figura 52 – $\langle \lambda \rangle$ versus tempo de tratamento térmico. Fonte: a autora.....	118
Figura 53 – Fração volumétrica <i>versus</i> Tempo. Fonte: a autora.	119

Figura 54 – Fração volumétrica normalizada da fase sigma em função do tempo de envelhecimento, na temperatura de 800°C. A linha tracejada representa o ajuste dos dados experimentais a Equação 3 (JMAK). Fonte: a autora.....	120
Figura 55 – Contiguidade entre as fases ferrita/sigma em função da fração volumétrica da fase sigma. No caso de nucleação aleatória $C\alpha\sigma = 3V_{V\sigma}$. A reta representando essa equação é também apresentada. Fonte: a autora.	122
Figura 56 – Área interfacial ferrita/austenita ($S_{V\alpha\gamma}$) em função do tempo de tratamento para 750°C. Fonte: a autora.....	123
Figura 57 – Fração volumétrica da ferrita em função do tempo de tratamento térmico para 750°C. Fonte: A autora.	124
Figura 58 – Velocidade de crescimento (G) da fase sigma mais austenita secundária em função do tempo tempo para 750°C. Fonte: a autora.	125
Figura 59 – Fração volumétrica da fase sigma mais austenita secundária em função do tempo de tratamento, 750°C. Fonte: a autora.	127
Figura 60 – Fração volumétrica normalizada da fase sigma mais austenita secundária em função do tempo de tratamento, na temperatura de 750° C. As linhas tracejadas representam o ajuste dos dados experimentais as Equações 23 e 24, respectivamente (Modelos de Cahn). Fonte: a autora.	127
Figura 61 – Micro-região selecionada com as microimpressões Vickers (ampliação 200x, em marron tem-se a fase austenita, em preto a ferrita e em branco a fase sigma. Fonte: a autora.	129
Figura 62 – Etapa de pré-tratamento da micrografia mostrando as etapas de (a) a (c). Fonte: a autora.	130
Figura 63 – Sequência de alinhamento automático “Translação + Rotação + Corpo-Rígido” de seis imagens em 2D.	131

Figura 64 – Sequência de alinhamento automático “Rotação + Translação + Corpo-Rígido” de seis imagens em 2D.	132
Figura 65 – Sequência de alinhamento manual e automático Translação + Rotação + affine” de seis imagens em 2D.	132
Figura 66 – Renderização 3D de 100 secções para primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido” (a) face superior e (b) face inferior.	133
Figura 67 – Renderização 3D de 100 secções para segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido” (a) face superior e (b) face inferior.	134
Figura 68 – Renderização 3D de 100 secções para terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação + Rotação + affine” (a) face superior e (b) face inferior.	134
Figura 69 – Renderização 3D de 100 secções para primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido”.	135
Figura 70 – Renderização 3D de 100 secções para segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido”	135
Figura 71 – Renderização 3D de 100 secções para terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação +Rotação + affine”.....	136
Figura 72 – Renderização 3D, agora sem a matriz. (a) Primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido”. (b) Segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido” e (c) Terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação +Rotação + affine”. Escala 0,35.	137
Figura 73 – Renderização 3D, fase sigma. (a) Primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido”. (b) Segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido” e (c) Terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação +Rotação + affine”. Escala de 0,5.	137

Figura 74 – Renderização 3D, fase sigma, terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação + Rotação + affine”. Escala de 0,5.....	138
Figura 75 – Interface do software NIH ImageJ, utilizado para a etapa de reconstrução 3D..	138
Figura 76 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido”, escala de 0,71.	139
Figura 77 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido”, escala 1,07...	139
Figura 78 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido”, escala 1,87...	140
Figura 79 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido”, escala 2,3.	140
Figura 80 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação + Rotação + affine”, escala 2,3.....	140
Figura 81 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação + Rotação + affine”, escala 2,5.....	141
Figura 82 – a) Micrografia da amostra tratada a 800°C por 30h, apresentando a região de interesse para reconstrução. b) contorno a ser reconstruído apresentado em destaque e com zoom.	141
Figura 83 – Fase sigma reconstruída em 3D. (a) - (d) diferentes ângulos de visão da região reconstruída, apresentada na Figura 82.	143
Figura 84 – Potencial em circuito aberto do aço inoxidável superduplex em solução de 2H ₂ SO ₄ + 1HCl para 1800 segundos a temperatura de 25°C. Fonte: a autora.....	146

Figura 85 – Potencial em circuito aberto do aço inoxidável duplex em solução de $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{HCl}$ para 1800 segundos a temperatura de 25°C . Fonte: a autora.	147
Figura 86 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex como recebida.	149
Figura 87 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 700°C por 2h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico identificando as fases presentes austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Fonte: a autora.	151
Figura 88 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 700°C por 12h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico identificando as fases presentes austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ).	152
Figura 89 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 700°C por 50h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico utilizando um comando do MEV. Fonte: a autora.....	154
Figura 90 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 800°C por 1h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico utilizando um comando do MEV. Fonte: a autora.....	155
Figura 91 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 800°C por 7,5h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico utilizando um comando do MEV. Fonte: a autora.....	156
Figura 92 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 800°C por 30h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico. Fonte: a autora.	157
Figura 93 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Duplex como recebida.	159
Figura 94 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Duplex tratada a 800°C por 1h.	160

Figura 95 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Duplex tratada a 800°C por 2h.	161
Figura 96 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Duplex tratada a 800°C por 5h.	162
Figura 97 – (a) Gráfico DL – EPR para a amostra de aço inoxidável Superduplex como recebida, seta em verde indicando o início da varredura anódica e a em laranja a reversão no sentido catódico. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico. Fonte: a autora.	165
Figura 98 – Gráfico DL – EPR para as amostras de aço inoxidável Superduplex tratadas termicamente a 700°C por 2h, 12h e 50h, seta em verde indicando o início da varredura anódica e a em laranja a reversão no sentido catódico. Fonte: a autora.	167
Figura 99 – Superfície da amostra tratada a 700°C após ensaio eletroquímico (a) 2h, (b) 12h e (c) 50h. Fonte: a autora.	167
Figura 100 – Gráfico DL – EPR para as amostras de aço inoxidável Superduplex tratadas termicamente a 800°C por 1h, 7,5h e 30h, seta em verde indicando o início da varredura anódica e a em laranja a reversão no sentido catódico. Fonte: a autora.	169
Figura 101 – Superfície da amostra tratada a 800°C após ensaio eletroquímico (a) 1h e (b) 7,5h.	171
Figura 102 – Superfície da amostra de aço inoxidável super duplex tratada a 800°C por 30h, (a) antes do ensaio eletroquímico e (b) após ensaio eletroquímico. Fonte: a autora.	172
Figura 103 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase austenita (γ) (a) e na fase ferrita (α) (b) no aço Superduplex na condição como recebido após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.	173
Figura 104 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço superduplex como recebido realizada em três pontos na fase austenita (a), (b) e (c) e realizada em dois pontos na fase ferrita (d) e (e). Fonte: a autora.	174

Figura 105 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase sigma (σ) no aço Superduplex na condição de tratamento térmico a 700°C por 50h após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.	175
Figura 106 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço superduplex na condição de tratamento térmico a 700°C por 50h após ensaio de corrosão realizada em três pontos na fase sigma (a), (b) e (c). Fonte: a autora.	176
Figura 107 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase sigma (σ) no aço Superduplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 7,5h (a) e 30h (b) após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.	177
Figura 108 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço superduplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 7,5h (a), (b) e (c) e 30h (d), (e) e (f) após ensaio de corrosão realizada em pontos na fase sigma (a), (b) e (c). Fonte: a autora.	178
Figura 109 – Distribuição da quantidade de Cromo na amostra como recebida do aço Superduplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.	179
Figura 110 – Distribuição da quantidade de Cromo na amostra tratada a 700°C por 50h do aço Superduplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.	180
Figura 111 – Distribuição da quantidade de Cromo na amostra tratada a 800°C por 7,5 e 30h do aço Superduplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.	181
Figura 112 – (a) Gráfico DL – EPR para a amostra de aço inoxidável Duplex como recebida, seta em verde indicando o início da varredura anódica e a em laranja a reversão no sentido catódico. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico indicando as fases ferrita (α) e austenita (γ) presentes. Fonte: a autora.	183
Figura 113 – Gráfico DL – EPR para as amostras de aço inoxidável Duplex tratadas termicamente a 800°C por 1h, 2h e 5h, seta em verde indicando o início da varredura anódica e a em laranja a reversão no sentido catódico. Fonte: a autora.	184

Figura 114 – Superfície da amostra de aço inoxidável Duplex tratada a 800°C após ensaio eletroquímico identificando as regiões de sensitização, (a) 1h e (b) 2h. Fonte: a autora.	185
Figura 115 – Superfície da amostra de aço inoxidável Duplex tratada a 800°C por 5h, (a) antes do ensaio eletroquímico e (b) após ensaio eletroquímico, identificando as regiões de sensitização. Fonte: a autora.	186
Figura 116 – Pontos de realização da microanálise EDS no aço Duplex na condição como recebido após ensaio de corrosão, EDS 1 e EDS 2 na fase austenita (γ) / EDS3 e EDS4 na fase ferrita (α). Fonte: a autora.	188
Figura 117 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço Duplex como recebido realizada em dois pontos na fase austenita (a) e (b) e dois pontos na fase ferrita (c) e (d). Fonte: a autora.	189
Figura 118 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase sigma (σ) no aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 1h após ensaio de corrosão. Fonte: a autora. .	190
Figura 119 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 1h, realizada em quatro pontos na fase sigma (σ). Fonte: a autora.	190
Figura 120 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase sigma (σ) no aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 2h após ensaio de corrosão. Fonte: a autora. .	191
Figura 121 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 2h, realizada em três pontos na fase sigma (σ). Fonte: a autora.	192
Figura 122 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase sigma (σ) no aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 5h após ensaio de corrosão. Fonte: a autora. .	193
Figura 123 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 5h, realizada em quatro pontos na fase sigma (σ). Fonte: a autora.	193

Figura 124 – Distribuição da quantidade de Cromo na amostra como recebida do aço Duplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.	194
Figura 125 – Distribuição da quantidade de Cromo nas amostras tratadas a 800°C por 1h, 2h e 5h do aço Duplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.	195
Figura 126 – Relação entre i_r / i_a em função do tempo de tratamento para as amostras analisadas. Fonte: a autora.	198
Figura 127 – Relação entre i_r / i_a em função do tempo de tratamento das amostras em estudo comparados aos de (GONG, et al. 2010) e (Jufeng Hong 2013). Fonte: a autora.	199
Figura 128 – Relação entre i_r / i_a em função da fração volumétrica de sigma das amostras em estudo comparados aos de (CHAVES e WOLYNEC 2003). Fonte: a autora.	200
Figura 129 – i_r em função da fração volumétrica de sigma das amostras em estudo. Fonte: a autora.	201
Figura 130 – Comparação entre a distribuição da quantidade de Cromo na amostra como recebida do aço Superduplex e Duplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.	201
Figura 131 – Comparação entre a distribuição da quantidade de Cromo nas amostras do aço Superduplex (800°C a 7,5h e 30h) e do aço Duplex (800°C a 1h, 2h e 5h) após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.	203

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química e número de PRE de acordo com a classificação UNS para AID e AISD.	53
Tabela 2 - Decomposição da ferrita (α). Fonte: Adaptada de (MAGNABOSCO 2001).	54
Tabela 3 - Valores de n da equação JMAK para transformações de fases com crescimento controlado por difusão. Fonte: Adaptado de (S. G. LEE 2007).	60
Tabela 4 - Lista de símbolos básicos e suas definições. Fonte: Adaptado de (PADILHA e FILHO s.d.)	61
Tabela 5 – Efeitos dos elementos de liga na resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis. Fonte: (Fontana 1987).	71
Tabela 6 - Composição química dos aços inoxidáveis duplex e superduplex utilizados neste estudo. Fonte: (Martins Silva 2017), (DE OLIVEIRA 2016).	86
Tabela 7 - Tempos de tratamento térmico. Fonte: (DE OLIVEIRA 2016).	87
Tabela 8 - Sequências de alinhamentos. Fonte: Autora.	96
Tabela 9 - Tempos de tratamento térmico. Fonte: Autora.	100
Tabela 10 – Composição química da fase sigma (massa (%)) em Thermo-Calc 800°C e experimental 800°C por 30h. Fonte: a autora.	116
Tabela 11 – Amostras escolhidas para os ensaios eletroquímicos. Fonte: a autora.	144
Tabela 12 – Resultados dos ensaios de potencial em circuito aberto das amostras em estudo. Fonte: a autora	146

Tabela 13 – Parâmetros de corrosão (i_{corr}) e fração volumétrica de sigma ($V_{V\sigma}$) das amostras de aço inoxidável Superduplex sob polarização cíclica. Fonte: a autora.	150
Tabela 14 – Parâmetros de corrosão (i_{corr}) e fração volumétrica de sigma ($V_{V\sigma}$) das amostras de aço inoxidável Duplex sob polarização cíclica. Fonte: a autora.....	158
Tabela 15- Parâmetros de corrosão das amostras de aço inoxidável Duplex e Superduplex sob polarização cíclica. Fonte: a autora.	163
Tabela 16 – Valores da densidade de corrente de reativação (i_r) e fração volumétrica de sigma ($V_{V\sigma}$) das amostras do aço superduplex como recebido, tratado a 700°C por 50h e 800°C por 7,5h e 30h. Fonte: a autora	169
Tabela 17 – Valores da densidade de corrente de reativação (i_r) das amostras do aço Duplex como recebido, tratado a 800°C por 1h, 2h e 5h. Fonte: a autora.	187
Tabela 18- Grau de Sensitização (GDS) das amostras em estudo. Fonte: a autora.....	197
Tabela 19- Densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para as amostras na condição como recebida para os aços inoxidáveis Duplex e Superduplex. Fonte: a autora.	202
Tabela 20- Densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para as amostras na condição de (800°C 7,5h e 30h) para os aços inoxidáveis Superduplex e (800°C a 1h, 2h e 5h) para o Duplex. Fonte: a autora.	203
Tabela 21 - Dados obtidos do Seccionamento em Série. Fonte: a autora.	217

RESUMO

Aços inoxidáveis duplex (AID) e aços inoxidáveis superduplex (AISD) são classes importantes de aços inoxidáveis, pois combinam os benefícios das fases austenita e ferrita. Isso resulta em aços com melhores propriedades mecânicas e maior resistência à corrosão. Devido a essas características, AID e AISD são amplamente empregados na indústria. No entanto, o aparecimento de fases intermetálicas indesejáveis em sua microestrutura prejudica as propriedades do AID e do AISD. Dentre as fases intermetálicas indesejáveis, a principal é a fase sigma (σ), que pode ser nucleada quando o aço é exposto à faixa de temperatura entre 650°C e 900°C, reduzindo a tenacidade do aço e sua resistência à corrosão. Neste trabalho, a razão de contiguidade é aplicada pela primeira vez para descrever o caminho microestrutural no estudo da precipitação da fase sigma no AISD. A razão de contiguidade mostra que a distribuição dos limites ferrita/sigma é homogênea. Assim, é razoável inferir que se tem uma distribuição uniforme de núcleos de fase sigma dentro da ferrita. Sobre a cinética de formação da fase sigma, o AID pode ser descrito pela equação clássica de Johnson-Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK), enquanto para o AISD, a cinética tende a seguir o modelo de Cahn para nucleação nas arestas do grão. É apresentado a reconstrução tridimensional (3D) da fase sigma no AISD. Para tal foi empregada a técnica de seccionamento em série (“*serial section*”), com o objetivo de reconstruir a estrutura da fase sigma em uma matriz de ferrita e austenita, através da aquisição de seções planas bidimensionais da microestrutura. Os resultados demonstram que a fase sigma nucleia nas arestas das interfaces ferrita/austenita como indicado pelo modelo de Cahn. Além disso, a fase sigma cresce e consome a ferrita, mas não está totalmente interligada. Finalmente, o comportamento eletroquímico do material foi avaliado por testes eletroquímicos (potencial em circuito aberto, curva de polarização cíclica e a técnica de reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR). Foi realizada caracterização microestrutural via microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Com o auxílio da distribuição estatística de cromo após corrosão, nota-se que o grau de sensitização (GDS) aumenta com o tempo de tratamento térmico, devido à precipitação da fase sigma. Observa-se que a densidade de corrente de reativação (i_r) aumenta com o aumento da fração volumétrica de sigma, provando que a (i_r) está relacionada com a fase sigma. Nota-se também que a densidade de corrente (i_r) é maior para as amostras do AISD quando comparado as amostras do AID. A densidade de corrosão (i_{corr}) do AISD é menor que o AID, devido a sua composição química com valores mais elevados do elemento cromo que garante elevada resistência a corrosão.

Palavras-chave: fase sigma; contiguidade; cinética; Modelos de Cahn; reconstrução 3D, grau de sensitização e técnica de reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR).

ABSTRACT

Duplex stainless steels (DSS) and superduplex stainless steels (SDSS) are important classes of stainless steels, because they combine the benefits of austenite and ferrite phases. This results in steels with better mechanical properties and higher corrosion resistance. Owing to these characteristics, DSS and SDSS are widely employed in industry. However, the appearance of undesirable intermetallic phases in their microstructure impairs the properties of DSS and SDSS. Among the undesirable intermetallic phases, the main one is the sigma phase (σ), which can be nucleated when the steel is exposed to the temperature range between 650 °C and 900°C, reducing the steel's toughness and resistance to corrosion. In this work, the contiguity ratio is applied for the first time to describe the microstructural path in the study of sigma phase precipitation in SDSS. The contiguity ratio shows that the distribution of the ferrite/sigma boundaries is homogeneous. Thus, it is reasonable to infer that one has a uniform distribution of sigma phase nuclei within the ferrite. About the kinetics of sigma phase formation, the DSS can be described by the classical Johnson-Mehl, Avrami, and Kolmogorov (JMAK) equation, whereas for the SDSS, the kinetics tend to follow the Cahn model for grain edge nucleation. The three-dimensional (3D) reconstruction of the sigma phase in SDSS is presented. For this purpose, the serial sectioning technique was used, with the aim of reconstructing the structure of the sigma phase in a ferrite and austenite matrix, through the acquisition of two-dimensional plane sections of the microstructure. The results demonstrate that the sigma phase nucleates at the edges of the ferrite/austenite interfaces. Moreover, the sigma phase grows and consumes the ferrite, but is not fully interconnected. Finally, the electrochemical behavior of the material was evaluated through electrochemical tests (open circuit potential, cyclic polarization curve, and , and the double-loop potentiodynamic reactivation technique (DL-EPR). Microstructural characterization was performed using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive spectroscopy (EDS). With the aid of the statistical distribution of Chromium after corrosion, it is noted that the degree of sensitization (GDS) increases with the heat treatment time due to the precipitation of the sigma phase. It is observed that the reactivation current density (i_r) increases with the increase in the volumetric fraction of sigma, proving that the (i_r) is related to the sigma phase. It is also noticeable that the current density (i_r) is higher for the AISD samples when compared to the AID samples. The corrosion density (i_{corr}) of AISD is lower than AID, due to its chemical composition with higher values of the chromium element, which ensures high corrosion resistance.

Key words: sigma phase; contiguity; kinetics; Cahn models; 3D reconstruction, sensitization degree, and double-loop potentiodynamic reactivation technique (DL-EPR).

1. INTRODUÇÃO

O aço inoxidável duplex (AID) e o aço inoxidável superduplex (AISD) combinam favoravelmente as propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Possuem grande resistência mecânica, boa tenacidade, adequada resistência à corrosão em vários meios e excelente resistência à corrosão sob tensão. Esses aços são amplamente utilizados na indústria química e em aplicações offshore que exigem alta resistência à corrosão e excelente resistência mecânica (Da Fonseca, et al. 2017), (Fan, et al. 2010). O contínuo desenvolvimento do AID resultou na composição de aços complexos contendo quantidades consideráveis de elementos de liga. O elevado teor de elementos de liga desses aços visa a obtenção de melhores propriedades mecânicas e resistência superior à corrosão. Como sempre, os benefícios de tais adições vêm invariavelmente acompanhados a inevitáveis desvantagens, sendo o mais importante a potencial instabilidade microestrutural do material (Escriba, et al. 2009) e (Padilha e Rios 2002). Como consequência dessa instabilidade microestrutural, durante o processamento (tratamento térmico, soldagem) ou em uso em altas temperaturas, pode ocorrer a precipitação de fases intermetálicas indesejáveis, como chi (χ), alpha prime (α'), sigma (σ), carbonetos e nitretos podem acontecer. A precipitação da fase σ é de interesse significativo para AID e AISD. A presença da fase sigma piora as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão desses aços (Da Fonseca, et al. 2017), (Fonseca, et al. 2017). A fase sigma apresenta o volume mais significativo quando comparada com as outras fases intermetálicas observadas nas microestruturas AID/AISD. Portanto, em muitos casos, é comum que outras fases precipitadas nesses aços sejam desconsideradas na análise das propriedades do material, elegendo a fase sigma como a principal responsável pela degradação de tais propriedades (Da Fonseca, et al. 2017), (Fonseca, et al. 2017), (Escriba, et al. 2009) e (Fan, et al. 2010). É de grande importância entender as condições que levam à formação da fase sigma, a fim de evitá-la durante o processamento ou uso, e assim preservar as propriedades do aço.

Essas transformações de fase, que ocorrem por meio da nucleação da nova fase e seu subsequente crescimento, são frequentemente estudadas com o apoio de teorias da cinética formal. A base dos estudos cinéticos formais é a teoria de Johnson-Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK). De acordo com a teoria JMAK, os núcleos estão distribuídos aleatoriamente de forma uniforme dentro da matriz. A teoria JMAK determina a taxa geral de transformação de fase, ou seja, a fração de volume em função do tempo da transformação (Johnson e Mehl 1939) e (Kolmogorov 1937), (Avrami, J. Chem. Phys. 1939) e (Avrami 1940).

Usando a teoria JMAK, pode-se estudar a cinética de nucleação e crescimento da fase sigma. (Cahn 1956) em seu trabalho clássico, propôs outro modelo útil, que expande a teoria JMAK. Em seu trabalho, Cahn modela a nucleação no contorno do grão (face do grão), nas arestas do grão e nos cantos ou vértices do grão. No presente trabalho, foi feito uso extensivo das equações de Cahn para o estudo da precipitação da fase sigma no AISD, o que não é comum na literatura relacionar a precipitação da fase sigma com modelos de Cahn. Por exemplo, (Sato e Kokawa 1999) estudaram o local de precipitação preferencial da fase sigma em aço inoxidável duplex e concluíram que a formação da fase sigma é fortemente afetada pela coerência e energia interfacial da interface ferrita/austenita. (Chen e Yang 2001) estudaram os efeitos do tratamento de solubilização e resfriamento contínuo na precipitação da fase sigma em um aço inoxidável duplex 2205. Eles sugeriram que a precipitação da fase sigma interfacial no aço inoxidável duplex está intimamente relacionada à não coerência das interfaces ferrita-austenita e ferrita- $M_{23}C_6$. (Haghdadi, Laleh, et al. 2019) analisaram como dois tipos de morfologia austenítica, equiaxial e Widmanstätten, influenciam a precipitação da fase secundária na exposição à temperatura de solubilização. Eles concluíram que há uma clara dependência da precipitação da fase secundária na área da interface ferrita-austenita e na extensão da ferrita instável. Esses estudos (Sato e Kokawa 1999), (Haghdadi, Abou-Ras, et al. 2017), (Chen e Yang 2001) e (Haghdadi, Laleh, et al. 2019) reforçam a importância de se entender a fundo os fenômenos de precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis duplex.

Usando apenas as equações JMAK, é difícil identificar os locais preferenciais de nucleação. O caminho microestrutural (CM) sugerido por (Gokhale e Dehoff 1985) relaciona a área interfacial por unidade de volume, S_V , e a fração de volume transformada, V_V . Mais tarde, o CM foi estendido por (R. A. VANDERMEER 1992), (R. A. VANDERMEER 2001), (Vandermeer 2005). Em trabalho recente, (Fonseca, et al. 2017) utilizaram a teoria JMAK e o conceito de caminho microestrutural com o objetivo de analisar a formação, cinética e evolução microestrutural da fase sigma no AISD. No trabalho de (Fonseca, et al. 2017) indicou que a nucleação da fase sigma ocorre por saturação de sítio com “*impingement*” linear isotrópico, ou seja, a fase sigma nucleia nas arestas. No entanto, a microestrutura contém mais informações que podem ajudar a caracterizar a transformação de fase. A medição de quantidades microestruturais além de S_V e V_V , como a razão de contiguidade C (Vandermeer 2005), pode revelar outras características microestruturais. A razão de contiguidade é a área interfacial entre a nova fase dividida pela área interfacial total. A razão de contiguidade varia de zero a 1. Zero na condição não transformada e 1 na condição totalmente transformada. Vandermeer mostrou que quando a contiguidade é aproximadamente igual à fração de volume da nova fase, a

distribuição dos núcleos dentro da matriz é aleatória. Um desvio positivo dessa igualdade indicaria nucleação em clusters.

A aplicação da razão de contiguidade é frequente em estudos de recristalização quando novos núcleos surgem em uma matriz deformada. No entanto, a razão não tem sido empregada nos estudos de precipitação da fase sigma. Para utilizar a razão de contiguidade neste trabalho, foi proposto uma nova definição para ela. A nova definição é necessária porque as microestruturas analisadas neste trabalho envolvem a transformação da matriz (austenita e ferrita) em fase sigma ou fase sigma mais austenita secundária (Soares, Nilo Mendes e Silva 2019). Assim, nos aços em estudo podem estar presentes austenita, ferrita, fase sigma e austenita secundária.

Em contraste, o caso usual discutido na literatura envolve a decomposição da fase matriz, tipicamente em uma nova fase única (Gokhale e Dehoff 1985). Recentemente, (Alves, Assis e Rios 2017) definiram a razão de contiguidade para o caso de transformações simultâneas e sequenciais. Os autores propuseram várias equações para a razão de contiguidade. Ainda assim, no caso deles, eles tiveram que considerar as interfaces entre as três fases. Aqui, definir a razão de contiguidade tem um grau de dificuldade ainda maior, pois envolve interfaces entre quatro fases.

Ainda, desejando-se investigar o desenvolvimento dessa fase sigma na microestrutura do Aço Inoxidável Superduplex (AISD) UNS S32750, foi feita uma reconstrução tridimensional (3D) por seccionamento em série (M. V. KRAL 1999), (M. V. KRAL 2000) e (Hung, et al. 2002) de uma amostra de AISD tratada para atingir o equilíbrio termodinâmico. Com base nessa reconstrução 3D, é possível analisar a interconectividade da fase sigma e como ela cresce ao consumir ferrita.

Portanto, neste trabalho, pretende -se analisar as alterações microestruturais em um AID tratado a 800°C e um AISD tratado a 750°C. As temperaturas utilizadas aqui são inferiores a 850°C. Vários autores consideram 850°C como a temperatura na qual a formação da fase sigma (R. Magnabosco 2009), (ELMER 2006) e (Sieurin e Sandström 2007) se transforma com a cinética mais rápida. Foi estudado a formação da fase sigma em temperaturas abaixo de 850°C, porque considera-se essas temperaturas mais adequadas para estudar o início da nucleação e o crescimento da fase sigma.

No que diz respeito à corrosão, sobretudo a corrosão intergranular, trata-se de uma corrosão localizada em materiais metálicos que apresentam defeitos cristalinos (lacunas, discordâncias, contornos de grão e de macla) e heterogeneidades químicas (impurezas, precipitados, inclusões, microsegregações). Segundo (CHAVES e WOLYNEC 2003)

dependendo do potencial dos defeitos cristalinos e/ou da heterogeneidade química, os aços inoxidáveis podem ser atacados através dos grãos ou nos contornos dos grãos. Dentre os tipos de corrosão existentes, a corrosão intergranular é, sem sombra de dúvidas, a mais prejudicial e perigosa de todos os tipos de corrosões, pois se trata de uma corrosão visível apenas de forma microscópica, favorecendo a propagação de trincas, comprometendo estruturas e equipamentos.

Buscando ensaios eletroquímicos que não sejam destrutivos, foi desenvolvido o ensaio DL-EPR que consiste em uma polarização anódica da amostra a partir de seu potencial de circuito aberto até um potencial pré-definido que esteja na região de passivação, que quando alcançado é revertido. Neste ensaio são gerados dois pontos de máxima densidade de corrente, sendo um a corrente de ativação (i_a) e a corrente de reativação (i_r). Quanto maior a razão i_r/i_a maior o grau de sensitização do material (GDS) (MAJID e STREICHER 1984). Neste contexto o presente trabalho visa analisar o grau de sensitização dos aços inoxidáveis Superduplex UNS S32750 envelhecido a 700°C e 800°C e Duplex UNS S31803 envelhecido a 800°C por ensaios de reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL-EPR).

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo ampliar o trabalho de (Fonseca, et al. 2017), e investigar o desenvolvimento da fase sigma na microestrutura do Aço Inoxidável Superduplex (AISD) UNS S32750 e o Aço Inoxidável Duplex (AID) UNS S31803, aproveitando ao máximo as informações contidas na microestrutura.

Os objetivos específicos foram:

1. A partir das medições estereológicas (V_V , S_V e P_L) realizar a avaliação do comportamento de contiguidade em um aço inoxidável superduplex AISD UNS S32750. Os resultados ajudam a entender sobre a nucleação e o crescimento da fase sigma.;
2. Aplicar os modelos de Cahn e a equação clássica de Johnson-Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK) aos dados do AISD UNS S32750 e AID UNS S31803, respectivamente.
3. Desenvolver uma metodologia de seccionamento em série que possa ser aplicada ao Aço Inoxidável Superduplex (AISD) UNS S32750, além da caracterização e visualização tridimensional de sua microestrutura.
4. Reconstrução 3D de partes da fase sigma pela técnica de seccionamento em série, que irá permitir uma melhor visualização do desenvolvimento da mesma, as características tridimensionais do material serão investigadas a partir de procedimentos de metalografia clássica, para descrever a microestrutura 3D a partir de planos 2D.
5. Utilizar-se das técnicas de polarização cíclica potenciodinâmica e de reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR) para o entendimento sobre a influência da fase sigma nos mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis Duplex e Superduplex.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão aborda tópicos que contribuem com o embasamento teórico e suporte necessários para o direcionamento das etapas desenvolvidas nesse estudo.

3.1. Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contêm cromo, comumente, níquel, e em vários casos, outros elementos de liga. O cromo é o principal responsável pela resistência à corrosão destes aços. Apesar de aços com apenas 5% de cromo já serem mais resistentes à corrosão do que os aços comuns, convencionalmente, a definição de “aços inoxidáveis” é reservada para ligas Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni contendo pelo menos 10 a 12% de Cr. Esta concentração corresponde ao mínimo que é geralmente considerado como necessário para garantir uma superfície passivada (óxido de cromo) e uma resistência à corrosão atmosférica razoável (BAESLACK e LIPPOLD 1988).

Um dos tipos de corrosão que ocorre nestes aços é a corrosão intergranular, para se evitar deve-se reduzir a presença de carbono a no máximo 0,03%, para que este não se combine com o cromo disponível, reduzindo localmente a concentração desse elemento e permitindo maior ataque corrosivo, comprometendo a inoxidabilidade, um fenômeno conhecido como sensitização. Este fenômeno causa empobrecimento do teor total de cromo no contorno de grão e está ligada diretamente à precipitação de fases ricas em cromo nos contornos de grão ou de interface da fase matriz. Diz sensitizadas as estruturas nas quais está presente este fenômeno (Sedriks 1996).

Os inoxidáveis podem ser divididos em cinco diferentes famílias, quatro são classificadas de acordo com sua microestrutura, são elas: (1) ferríticos, (2) austeníticos, (3) martensíticos e (4) duplex (ferríticos + austeníticos) e a quinta é a dos aços inoxidáveis endurecidos por precipitação, essa por sua vez, depende do tipo de tratamento térmico que o mesmo sofrerá (Ishida 2009).

Há também os aços superferríticos e superausteníticos, os quais contêm grandes quantidades de Molibdênio (Mo) e Níquel (Ni). As famílias dos inoxidáveis possuem propriedades que se diferem entre si. Esta revisão bibliográfica trata sobre os aços inoxidáveis duplex e superduplex, pois é a classe de interesse para o presente trabalho.

3.1.1 Aços Inoxidáveis Duplex

Aço inoxidável duplex é o nome dado à classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, com frações volumétricas de, aproximadamente, 50% de cada fase, sendo que o número de contornos de grão α/α e γ/γ é similar ao número de interfaces α/γ (De Oliveira 2016).

Os aços inoxidáveis duplex foram desenvolvidos para atender as necessidades da indústria química e petroquímica, que necessitam de materiais mais resistentes que os aços inoxidáveis comuns, tanto aos meios corrosivos, quanto as altas temperaturas e pressões. O primeiro aço inoxidável duplex foi desenvolvido em 1927 e, a partir de então, experimentaram um rápido crescimento em termos de produção e desenvolvimento de novas ligas para aplicação específica (MATEO, et al. 2001).

Apesar de esses aços apresentarem um bom desempenho em serviço, o processo de obtenção de uma peça por meio de fundição é bastante difícil, devido ao fato de a metalurgia física desses sistemas ser muito complexa. O sucesso na obtenção de componentes fundidos em aço inox duplex e superduplex estão relacionados principalmente, em exercer um controle eficaz sobre a precipitação da fase sigma durante o resfriamento de solidificação, pois esse intermetálico reduz de forma acentuada a tenacidade do material (MARTINS e CASTELETTI 2007).

3.1.2 Aços Inoxidáveis Superduplex

São caracterizados pela composição química similar à dos aços inoxidáveis duplex, com maiores teores de Cr, Ni, Mo e N e com adições menores de Cu e W. São caracterizados por um comportamento de transformação e precipitação complexo. Durante o processamento, no resfriamento, desenvolvem-se microestruturas contendo frações volumétricas comparáveis de fases austeníticas e ferríticas com diferentes propriedades físicas e mecânicas.

Os aços inoxidáveis superduplex são amplamente utilizados em ambientes contendo íons da família dos halogênios, principalmente por íon cloreto (Cl^-). Os ambientes mais comuns, onde se utilizam esses materiais, são as águas dos oceanos, onde as concentrações de NaCl variam de 3,0% a 21,0% (SANTOS e BOLFARINI 2005).

Os aços inoxidáveis superduplex têm propriedades mais nobres em relação aos duplex e apresentam uma superior resistência equivalente à corrosão por pite (P. R. E. “pitting resistance equivalente”) maior que 40 (MARTINS e JULIANO 2004).

A corrosão por pites é quando a corrosão se processa em pontos ou em áreas pequenas que ficam localizadas na superfície metálica produzindo pites, essa corrosão também é chamada de corrosão puntiforme. Esses pites se apresentam como cavidades com forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro (GENTIL 2014).

O PRE é um parâmetro empírico muito utilizado na prática, para que seja avaliada por classificação numérica a resistência à corrosão localizada dos aços inoxidáveis em soluções ácidas e/ou contendo cloretos (ALVAREZ-ARMAS 2009). Esse parâmetro pode ser PRE ou PREW, o segundo equivale a composições de aço contendo Tungstênio (W). O PRE e PREW são obtidos conforme Equações (1) e (2) (GARCIA 2012):

$$PRE = (\%Cr) + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (1)$$

$$PRE_W = (\%Cr) + 3,3[\%Mo + 0,5(\%W)] + 16(\%N) \quad (2)$$

Em que:

%Cr - percentual em peso do Cromo.

%Mo - percentual em peso do Molibdênio.

%W - percentual em peso do Tungstênio.

%N - percentual em peso do Nitrogênio.

Baseado na composição típica do aço inoxidável pode-se então classificá-lo pela determinação do PRE, na Tabela 1 (MARTINS e CASTELETTI 2007).

Tabela 1- Composição química e número de PRE de acordo com a classificação UNS para AID e AISD.

Fonte: Adaptada de (PARDAL 2013).

Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex								
UNS	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%Cu	%W	PRE
S31500	0,03	18,0-19,0	4,3-5,2	2,5-3,0	0,05-0,1	---	---	23
S32404	0,04	20,5-22,5	5,5-8,5	2,0-3,0	---	1,0-2,0	---	31
S32900	0,08	23,0-28,0	2,5-5,0	1,0-2,0	---	---	---	33
S31803	0,03	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,2	---	---	34
S32205	0,03	22,0-23,0	4,5-6,5	3,0-3,5	0,14-0,2	---	---	35
S31260	0,03	24,0-26,0	5,5-7,5	5,5-7,5	0,1-0,3	0,2-0,8	0,1-0,5	38
S32550	0,04	24,0-27,0	4,5-6,5	2,9-3,9	0,1-0,25	1,5-2,5	---	38
S32760	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-4,0	0,20-0,30	0,5-1,0	0,5-1,0	>40
S32520	0,03	24,0-26,0	5,5-8,0	3,0-5,0	0,2-0,35	0,5-3,0	---	41
S32750	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,32	0,5	---	42
S39274	0,03	24,0-26,0	6,8-8,0	2,5-3,5	0,24-0,32	0,2-0,8	1,5-2,5	42

O aço inoxidável UNS S32750, é um aço com PRE superior a 40 (aproximadamente 42) e segundo (MARTINS e CASTELETTI 2007) é um aço superduplex.

3.2. Fase Sigma

A partir da ferrita na interface ferrita/austenita, ou a partir dos contornos de grão da fase da ferrita, é que se dá a precipitação da fase sigma. Na maioria das temperaturas, a ferrita se decompõe em austenita secundária (γ_2) e fase sigma (σ) com uma reação eutetóide, onde $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (Ishida 2009).

A mais proeminente das fases intermetálicas, é a fase σ que possui uma estrutura cristalina tetragonal um tanto complexa. Ela é rica em Cr e Mo quando comparada a composição nominal da liga, devido a isso seu crescimento se dá a partir da fase ferrita, essa por sua vez também possui grande quantidade dos elementos citados. Devido à diminuição de Cr e Mo nas regiões em torno do precipitado sigma, a presença da fase sigma diminui a resistência à corrosão por pite.

No aço inoxidável duplex e superduplex, quando processados a altas temperatura, pode-se observar que a fase sigma nucleia de modo heterogêneo, e a partir de qualquer contorno de grão, seja austenita/ferrita, ou ferrita/ferrita dá-se seu crescimento. Como já dito, o ideal é que se tenha austenita e ferrita nas mesmas proporções num aço inoxidável superduplex e a quantidade de fase sigma que irá surgir depende da composição da liga e da quantidade de ferrita na microestrutura de partida. Por isso essa fase será mais presente em aços inoxidáveis duplex e superduplex, quando comparados a aços inoxidáveis austeníticos, pois esse possui um baixo teor de ferrita (ELMER 2006).

Na matriz dos aços duplex pode ter a presença de ferrita proveniente da solidificação (α), dependendo é claro, da composição e tratamentos térmicos sofridos pelo aço em questão. Isso é mais comum em temperaturas acima de 1100°C, temperatura essa o qual o aço encontra-se totalmente solubilizado. Devido a esse fator, tal situação é mais frequente em peças brutas de fusão e em componentes soldados.

Já em temperatura de trabalho, abaixo de 900°C, a decomposição da ferrita α se dá em austenita e fases intermetálicas. Nos inoxidáveis que já têm a ferrita, a formação da fase sigma se dará de maneira acelerada, durante um posterior envelhecimento. Essa formação de maneira acelerada se dá graças ao fato da ferrita possuir mais elementos formadores da fase σ que a austenita.

Na Tabela 2 é mostrado que a decomposição da ferrita em fase sigma pode ocorrer de quatro formas distintas.

Tabela 2 - Decomposição da ferrita (α). Fonte: Adaptada de (MAGNABOSCO 2001).

Caminhos	Decomposição
(1) Precipitação contínua	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ empobrecida em Cr e Mo
(2) Precipitação descontínua	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ empobrecida em Cr e Mo
(3) Eutetóide lamelar	$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$
(4) Eutetóide divorciado	$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$

Na Tabela 2, os caminhos 2 e 3 formam a fase sigma com uma estrutura lamelar, que é típica de um crescimento cooperativo, já as reações 1 e 4, acarretam no surgimento dessa fase com arranjo de partículas isolada (MAGNABOSCO 2001).

O arranjo de partículas isoladas da fase sigma forma-se quando o envelhecimento dado ao aço ocorre a temperaturas próximas a 900°C, quando em temperaturas mais baixas (700°C-800°C) a fase sigma formada é do tipo lamelar, com aparecimento de uma austenita secundária (γ_2) que apresenta composição química diferente da primária, além de ser uma estrutura oriunda de uma reação eutetóide (MAGNABOSCO 2001). Essa fase sigma pode ser formada por dois diferentes caminhos, variando de acordo com o tratamento térmico, por resfriamento contínuo e lento a partir de 1000°C ou por exposição isotérmica no intervalo de 600°C a 1000°C, com a temperatura ótima para seu crescimento na faixa de 800°C a 900°C (TAVARES 2006).

A diferença entre a formação das estruturas lamelar e divorciada está associada ao potencial termodinâmico disponível para criar interfaces α/γ . Em temperaturas elevadas (estrutura isolada), o potencial termodinâmico é menor, devido a diminuição natural da supersaturação da ferrita, decorrente da precipitação da fase sigma (σ) (M. V. KRAL 1999).

Porém foi sugerido que a principal reação para a decomposição da ferrita e geração de fase sigma nos aços duplex e superduplex é a reação eutetóide, com geração de austenita secundária (γ_2), já que o consumo da fase ferrita é claramente distinguível com o avanço da formação das fases sigma (σ) e austenita secundária (γ_2), como pode ser visto na Figura 1 (MAGNABOSCO, Tese (Doutorado em Engenharia) 2001).

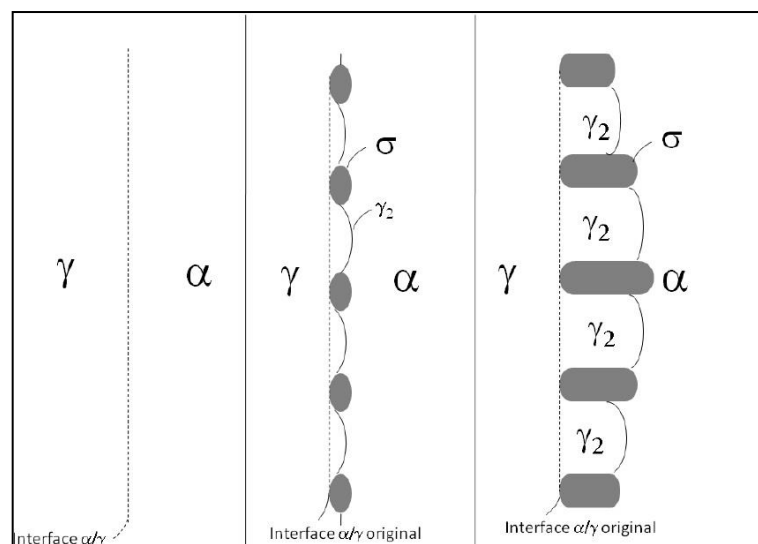


Figura 1 - Diagrama esquemático demonstrando a decomposição eutetóide da ferrita para a formação da fase sigma. Fonte: (D. C. SANTOS 2009).

Ainda segundo (MAGNABOSCO 2001), existe a possibilidade de formação da fase sigma a partir da austenita, após todo o consumo da ferrita por decomposição eutetóide durante um processo de envelhecimento.

3.3. Cinética de Precipitação da Fase Sigma (σ)

Quando a cinética é controlada pela movimentação e difusão de átomos através da rede cristalina, ela é uma transformação de fase difusional. Esse processo, o processo difusional, é termicamente ativo, o que quer dizer que em determinadas temperaturas, a movimentação atômica pode produzir variações na composição química da solução sólida em pontos específicos. Contudo, para que tal modificação química pontual seja convertida em produção de uma nova fase é necessário que haja um favorecimento termodinâmico. De acordo com (FERREIRA 2002) as mais importantes transformações difusionais são precipitação, reação eutetóide e a decomposição spinoidal.

A reação eutetóide que será tratada neste trabalho é aquela em que a fase matriz, em equilíbrio a alta temperatura, decompõe-se em duas novas fases, já que há uma impossibilidade dos átomos da liga se acomodarem numa única célula, assim o método de atingir um equilíbrio, é a formação de duas estruturas cristalinas diferentes da matriz (FERREIRA 2002).

Já foi dito que a cinética de precipitação da fase sigma é influenciada pela composição química da liga, pelas frações volumétricas de ferrita e austenita, pelas deformações a quente e/ou a frio que foram impostas ao material e também pelo tratamento térmico de solubilização.

A precipitação da fase sigma pode ser retardada pela deformação plástica, porém essa deformação seguida de recristalização pode favorecer a precipitação da fase, isso porque há uma grande movimentação atômica produzida, o que gera a formação dos núcleos da fase sigma. Logo a cinética favorável à precipitação dessa fase, deve-se ao elevado potencial termodinâmico disponível na ferrita, devido ao seu teor enriquecido de elementos formadores da fase sigma, grande número de interfaces α/γ (sítios para nucleação) e o fato do crescimento da fase sigma ser favorecido na ferrita, onde a difusão é mais rápida que na austenita (LONDOÑO 1997).

A determinação da cinética global de transformação de fases é dada pela fração volumétrica ou concentração de uma fase específica em função do tempo, sendo obtida então, a velocidade de transformação. Logo, a determinação da fração transformada (V_V) em função do tempo de reação (t) é o ponto principal de estudo da cinética das transformações de fase, em que V_V é a fração volumétrica da fase que se forma ou que se dissolve (S. G. LEE 2007).

Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), desenvolveram uma equação que descreve a taxa de transformação global e a cinética de precipitação da fase σ pode ser estudada por ela, Equação (3) (S. G. LEE 2007). A teoria JMAK foi desenvolvida considerando nucleação aleatória.

$$V_V = 1 - e^{-kt^n} \quad (3)$$

Em que:

V_V : fração volumétrica;

t: tempo;

n: expoente JMAK;

k: taxa constante dada pela Equação de Arrhenius, Equação (4) (S. G. LEE 2007).

$$k = k_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (4)$$

Em que:

K_0 : constante pré exponencial;

Q: energia de ativação da transformação (J/mol);

R: constante dos gases (J/mol.K);

T: temperatura absoluta (K).

Para encontrar a energia de ativação (Q), lineariza-se a Equação (4) obtendo a Equação (5) e assim será possível determinar a energia de ativação (Q) e a constante pré exponencial (K_0) para a nucleação e crescimento da fase sigma a partir da ferrita (S. G. LEE 2007).

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

O n, expoente JMAK, geralmente está relacionado a diferentes tipos de condições de nucleação e crescimento e é um indicador da cinética responsável pela transformação (ELMER 2006).

Ajustando a equação de JMAK aos dados experimentais, os valores de k e n são obtidos e assim há a avaliação da influência dos fatores como temperatura e composição por meio de comparações. A Figura 2 mostra como são as curvas geradas pela equação JMAK que são

curvas sigmoidais típicas de uma transformação de fases heterogêneas (ELMER 2006), (S. G. LEE 2007), (FONSECA 2010). Essas curvas terão as formas sigmoidais de forma nítida, se a escala de tempo for logarítmica (ln).

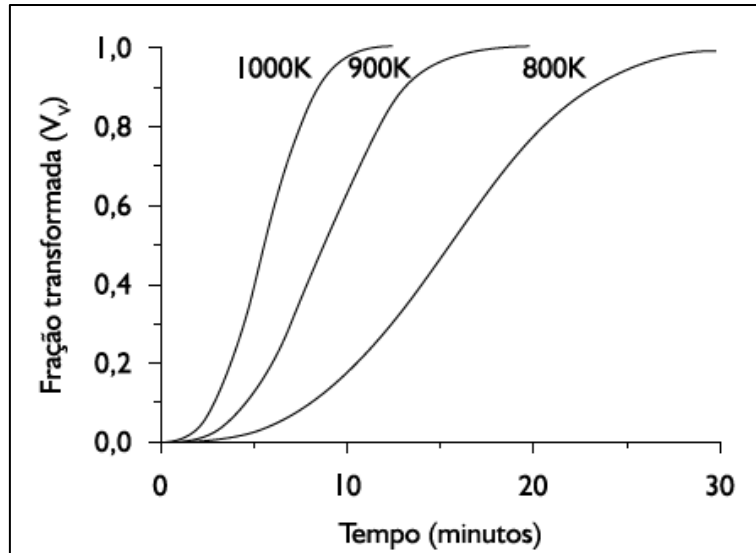


Figura 2 - Curvas de transformação versus tempo gerado a partir da equação JMAK não linearizada. Fonte: (FONSECA 2010).

Ao se ajustar os dados experimentais a Equação (3), os valores de n e k podem ser obtidos através de um software computacional. Linearizando a equação é obtido o valor de n através da curva de dados sobre as coordenadas. A Equação (6) apresenta a forma linearizada da equação JMAK.

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1 - V_v} \right) = \ln k + n \ln(t) \quad (6)$$

Assim, a equação de JMAK é usualmente utilizada possibilitando que as curvas apresentadas na Figura 3 sejam geradas.

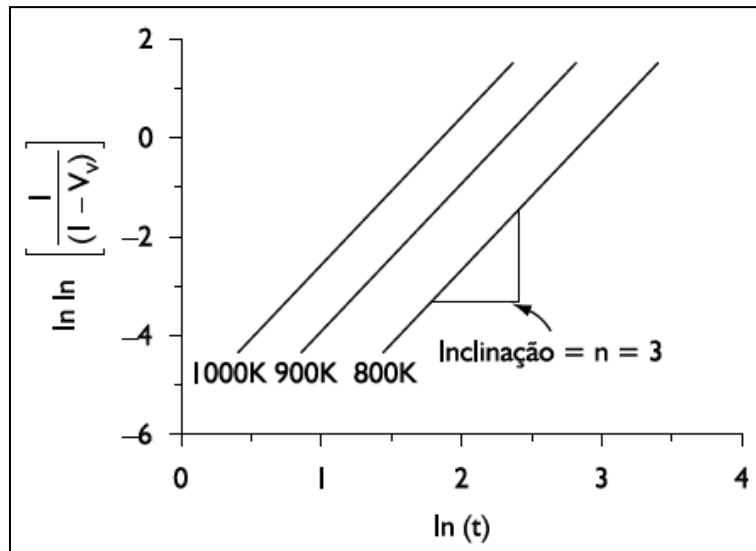


Figura 3 - Curvas de transformação versus tempo gerado a partir da equação JMAK na forma linearizada. Fonte: (FONSECA 2010).

A primeira parte da equação linearizada é plotada contra $\ln (t)$, resultando em uma linha reta, no caso de n e k serem independentes do tempo. No caso de retas paralelas, como na Figura 3, o mecanismo operante é o mesmo e a energia de ativação pode ser determinada. Em certos casos, é possível atribuir significados mais precisos a valores de n e k , relacionados a conceitos de nucleação e crescimento (S. G. LEE 2007).

Apesar de n , expoente JMAK, não poder ser usado para identificar precisamente o mecanismo de nucleação, ele pode ser utilizado como um indicador referindo-se ao tipo de condições de nucleação e crescimento que estão ocorrendo. Na Tabela 3 são apresentados os valores de n para diferentes transformações de fases.

Tabela 3 - Valores de n da equação JMAK para transformações de fases com crescimento controlado por difusão. Fonte: Adaptado de (S. G. LEE 2007).

Condições	Valor de n
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação crescente.	> 2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação constante.	2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação decrescente.	1,5 – 2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação zero.	1,5
Crescimento de partículas com volume inicial apreciável.	1 – 1,5
Agulhas e plaquetas com dimensões finitas, longas, mas pequenas em comparação com a distância entre as mesmas.	1
Engrossamento de cilindros longos (agulhas), por exemplo, após colisão completa de pontas.	1
Engrossamento de plaquetas muito grandes, por exemplo, após colisão completa de arestas.	0,5
Precipitação em discordâncias, estágios bem iniciais.	0,67 (2/3)

3.4. Metalografia Quantitativa

Ao examinar uma microestrutura através de um microscópio, obtém-se uma descrição qualitativa dos diversos microconstituintes e defeitos presentes. É amplamente reconhecido que as propriedades dos materiais estão intrinsecamente ligadas à sua microestrutura, sendo exemplos disso as influências do tamanho de grão e da dispersão de uma segunda fase nas propriedades mecânicas. Para estabelecer relações quantitativas entre a microestrutura e as propriedades do material, é necessário utilizar parâmetros que possam quantificar de forma precisa a microestrutura. A metalografia quantitativa (ou estereologia quantitativa) oferece ferramentas para essa quantificação, permitindo a determinação precisa da quantidade, forma, tamanho e distribuição das fases e defeitos presentes. (PADILHA e FILHO s.d.).

As medidas de metalografia quantitativa são feitas em superfícies opacas (ou projeções no caso de lâminas finas) e destas medidas devem ser obtidas relações que caracterizem tridimensionalmente a microestrutura. Muitos dos parâmetros em terceira dimensão podem ser

obtidos de maneira exata por meio de medidas em duas dimensões, mas estas relações exatas não são disponíveis em todos os casos. Algumas vezes a metalografia quantitativa utiliza parâmetros que não representam os valores reais em terceira dimensão, mas caracterizam muito bem a microestrutura. As medidas efetuadas têm um erro associado e a precisão da medida obtida depende das variáveis normais associadas à estatística (PADILHA e FILHO s.d.).

Algumas das notações mais utilizadas são apresentadas na Tabela 4. Nesta notação, os símbolos são utilizados indistintamente para aspectos geométricos ou para quantidades de teste. Assim P pode representar pontos na microestrutura ou pontos teste. Os símbolos compostos são sempre uma fração em que o numerador representa uma quantidade microestrutural e o denominador uma quantidade de teste ou referência geométrica. Por exemplo, S_V é equivalente a S/V onde S é a área da superfície da microestrutura contida num volume V de referência ou teste; P_L é o número de pontos (intersecções) gerados por unidade de comprimento de linha teste (PADILHA e FILHO s.d.)

Tabela 4 - Lista de símbolos básicos e suas definições. Fonte: Adaptado de (PADILHA e FILHO s.d.)

Símbolos	Unidade	Definição
P	-	Números de pontos.
P_P	-	Fração de pontos. Número de pontos incidentes no objeto de interesse pelo número total de pontos da grade.
P_L	m^{-1}	Número de intersecções por unidade de linha-teste.
P_A	m^{-2}	Número de pontos por unidade de área-teste.
P_V	m^{-3}	Número de pontos por unidade de volume-teste.
L	m	Linha-teste.
L_L	m/ m	Fração linear.
L_A	m/ m^2	Comprimento dos interceptos lineares por unidade de linha-teste.
L_V	m/ m^3	Comprimento dos interceptos lineares por unidade de volume-teste.
S_V	m^2/ m^3	Área superficial por unidade de volume-teste.
V_V	m^3/ m^3	Fração volumétrica. Volume dos objetos por unidade de volume-teste.

3.4.1 Equações básicas da metalografia quantitativa

Para obtenção de parâmetros tridimensionais a partir de medidas realizadas no plano são utilizadas algumas equações básicas, estas equações são exatas e independem do tipo de microestrutura, são válidas mesmo para microestruturas orientadas, desde que as medidas sejam realizadas ao acaso (RIOS e PADILHA 2007):

$$V_V = A_A = L_L = P_P \quad (7)$$

$$S_V = \frac{4}{\pi} L_A = 2P_L \quad (8)$$

$$L_V = 2P_A \quad (9)$$

$$P_V = \frac{1}{2} L_V S_V = 2P_A P_L \quad (10)$$

A metalografia quantitativa também fornecem algumas medidas úteis da geometria microestrutural. Uma medida representativa da escala (isto é, tamanho) é a intercepção linear média, $\langle \lambda \rangle$. Esta propriedade é o comprimento médio das linhas que interceptam os recursos no conjunto. É a distância média da superfície-superfície através das características tridimensionais na estrutura (Geometry of Microstructures s.d.). É dado:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{4V}{S} = \frac{4V_V}{S_V} \quad (11)$$

Esta propriedade deve ser aplicada com conhecimento na interpretação do seu significado. No caso do presente estudo, λ seria o tamanho médio das intersecções da fase sigma e está relacionado com a fração volumétrica da fase sigma e área interfacial da fase sigma com as outras fases em questão.

3.5. Contiguidade

Os sistemas parcialmente transformados ou parcialmente recristalizados são microestruturas contendo dois constituintes - uma fase particulada (grão novo incorporado) e a matriz deformada. Os novos grãos são definidos pelos limites de grãos. Esses limites de grãos podem separar os novos grãos da matriz deformada ou de outros grãos novos. A relação de contiguidade é um parâmetro estereológico mensurável, que se relaciona com a distribuição

espacial (dispersão) dos novos grãos incorporados, portanto o parâmetro contiguidade representa a quantidade de grãos vizinhos de mesma fase, ou o grau de adjacência ou continuidade de cada fase. Em termos de densidades da área de limites de grãos, a contiguidade, $C^{\alpha\alpha}$, é dada por:

$$C^{\alpha\alpha} = \frac{2S_V^{\alpha\alpha}}{2S_V^{\alpha\alpha} + S_V^{\alpha\beta}} \quad (12)$$

Onde $S_V^{\alpha\alpha}$ é a densidade da área do limite de grão que separa o novo grão do novo grão, ou seja, a nova área de contato do grão resultante do “*impingement*” (ancoramento) e $S_V^{\alpha\beta}$ é a densidade da área do limite de grão que separa os novos grãos da matriz. Assim, a proporção de contiguidade mede a fração do limite de grãos, área de novos grãos compartilhada por outros grãos novos. A relação variará de zero sem transformação para um valor não maior que um em transformação completa (Vandermeer 2005).

Pode argumentar-se que, para os sistemas de transformação em que os novos grãos são distribuídos aleatoriamente, o índice de contiguidade deve ser igual à fração volumétrica transformada, isto é, $C^{\alpha\alpha} \sim V_V$. Isso pode ser visto reconhecendo que o denominador na Eq. (12) é apenas a área total do limite de grãos dos novos grãos e o numerador é aquela parte da área associada apenas à porção transformada, isto é, recristalizada em ambos os lados de o limite, de modo que $C^{\alpha\alpha}$ é apenas a fração de área da área de limite de grão recristalizada associada apenas ao material recristalizado. Em sistemas dispersos aleatoriamente, a fração de área e a fração de volume são numericamente iguais. Em contraste, sistemas nos quais os grãos de produtos transformadores estão agrupados ou heterogeneamente distribuídos devem mostrar desvios positivos dessa igualdade. Os sistemas ordenados, se eles existissem, provavelmente se desviariam negativamente pelo menos em V_V baixo. Se os centros de os novos grãos são ordenados em uma rede cúbica simples, por exemplo, $C^{\alpha\alpha}$, seria zero até que algum valor finito de V_V fosse alcançado onde os grãos começassem a crescer e só então começaria a aumentar (Vandermeer 2005).

O comportamento da relação de contiguidade de três sistemas de transformação previamente estudados foi avaliado por (Vandermeer 2005) a partir de medições estereológicas. Todos os três casos foram pensados para exibir nucleação em cluster (agrupamento), são eles: recristalização de alumínio comercial trabalhado a frio, recristalização de alumínio comercial

trabalhado a quente e a decomposição da austenita para ferrita em um aço hipoeutetóide. Os resultados estão resumidos nas Figura 4 e Figura 5, onde $C_{\alpha\alpha}$ é plotado versus V_v .

As linhas retas de inclinação 1 nestas figuras representam o caso de uma nucleação aleatória, modelo de impingement (ancoramento) uniforme em que $C_{\alpha\alpha} \sim V_v$. Em todos os três casos, o forte desvio positivo do $C_{\alpha\alpha}$ do impingement (ancoramento) uniforme nos estágios iniciais de transformação (recristalização) é claro. Em V_v de 0,1-0,2, $C_{\alpha\alpha}$ é aproximadamente 0,3-0,5 nas três situações, o que significa que há uma preponderância de novos grãos / novos limites de grãos, ou seja, os novos núcleos nucleados em colônias ou aglomerados e incidem um ao outro no início do processo de transformação.

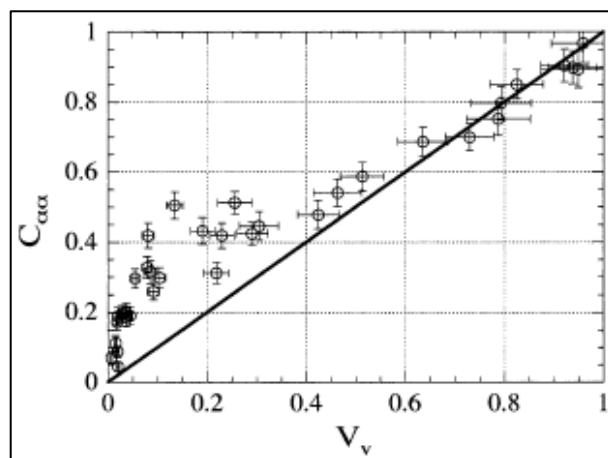


Figura 4 - Curvas $C_{\alpha\alpha}$ versus V_v , para alumínio comercial submetido a recristalização isotérmica a 245-280°C após 90% de deformação a frio. Fonte: (Vandermeer 2005).

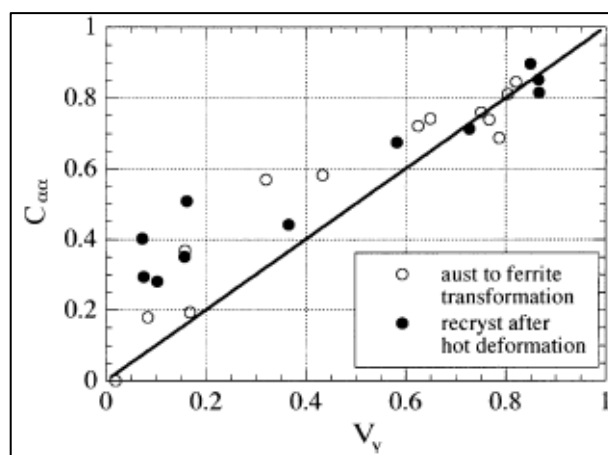


Figura 5 - $C_{\alpha\alpha}$ versus V_v , para alumínio comercial submetido a recristalização isotérmica a 400°C após 90% de deformação a quente (círculos preenchidos) e decomposição isotérmica de austenita em ferrita em um aço HSLA hipoeutetóide (círculos abertos). Fonte: (Vandermeer 2005).

Para o emprego da contiguidade, fez-se necessário um desenvolvimento do mesmo, visto que as microestruturas abordadas neste trabalho envolvem a transformação de uma fase matriz em outras duas fases, diferente dos casos abordados na literatura, que tem a transformação da fase matriz em uma única outra fase. O fato da transformação de uma fase matriz em outras duas fases, traz um grau de dificuldade maior, pois, envolve uma maior possibilidade de combinação de interfaces.

3.6. Técnica de Seccionamento em Série

A caracterização microestrutural de materiais é geralmente realizada por meio de metalografia tradicional onde seções planas em duas dimensões são observadas; no entanto, importantes parâmetros microestruturais incluindo geometria, distribuição espacial e conectividade das fases existentes não podem ser totalmente descritos pela observação das seções planares em duas dimensões. Neste caso, a visualização da estrutura em três dimensões é necessária para compreender plenamente suas microestruturas e propriedades correspondentes (DE HOFF 2000).

A técnica de seccionamento em série é utilizada para adquirir seções bidimensionais da microestrutura que posteriormente serão utilizadas na reconstrução de um sólido em três dimensões. É uma técnica que consiste na remoção sequencial de espaçadas camadas do material, para gerar uma série de seções da microestrutura, cuja superfície da amostra é caracterizada por microscopia óptica depois da remoção de cada camada (DE HOFF 2000). As seções são então segmentadas e reunidas dentro de um volume através de um programa computacional.

O processo de seccionamento em série necessita de algumas etapas básicas para a obtenção de um sólido tridimensional, estas estão descritas logo abaixo:

Etapa 1 - Preparação da amostra: é realizada através do processo de metalografia convencional, pois para caracterizar digitalmente materiais opacos é necessário desenvolver um bom contraste entre as fases e/ou grãos presentes e a matriz do material.

Etapa 2 - Microimpressões Vickers: para gerar as seções em série, uma região da amostra é escolhida, definindo assim a região que será analisada e pré-definindo o volume da microestrutura, para isso são feitas microimpressões Vickers na área selecionada para que estas possam além de auxiliar no alinhamento das seções, identificarem a exata região selecionada

após sucessivos polimentos e também medir precisamente à distância entre consecutivas seções, pois após cada polimento o tamanho da microimpressão diminui com o aumento da profundidade, conforme mostrado na Figura 6; assim, a mudança na profundidade é determinada (B. C. WUNSCH 2003) (M. V. KRAL 2000), (TEWARI 2000). À medida que o material é removido ocorre à necessidade de se fazer novas marcas ao lado ou em cima das marcas anteriores para dar continuidade ao processo de polimento da amostra.

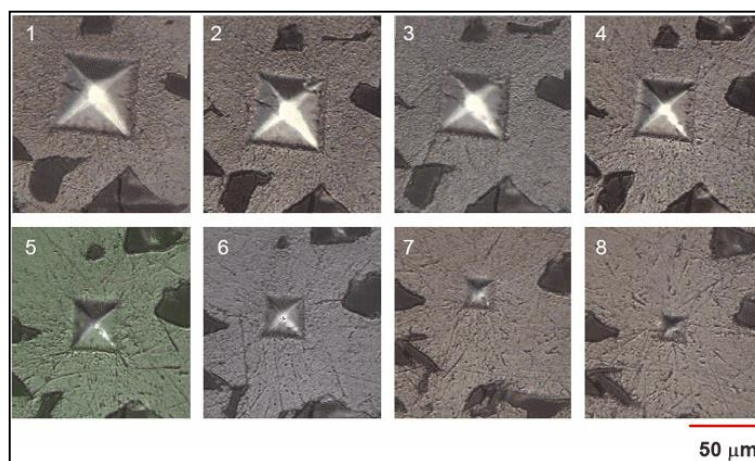


Figura 6 - Micrografias demonstrando a diminuição das microimpressões Vickers com o polimento nas seções metalográficas do seccionamento em série. Fonte: (S. G. LEE 2006).

Etapa 3 - Aquisição da imagem: nesta etapa a amostra é fotografada com o auxílio do microscópio óptico e é arquivada como primeira seção.

Etapa 4 – Polimento: Esta etapa é de extrema importância, pois existem alguns fatores que interferem na qualidade final da superfície polida e na retirada de material em cada ciclo de polimento, como: tempo de polimento, carga aplicada sobre a amostra, velocidade de polimento, granulação do pano de polimento, dentre outros (B. C. WUNSCH 2003), (LI 1998). Esta é uma das etapas críticas do processo de seccionamento em série, pois é necessário desenvolver métodos adequados de polimento para cada tipo de material, nos quais os parâmetros tempo e/ou força podem ser variados, uma vez que os agentes polidores já foram testados, e a velocidade de rotação e a granulação do pano de polimento estão fixadas.

Após a etapa de polimento, volta-se a 3ª etapa para a aquisição de uma nova imagem que é arquivada como segunda seção (B. C. WUNSCH 2003) , (TEWARI 2000), (S. G. LEE 2007), (LI 1998). Este procedimento é repetido várias vezes até obter um número de seções adequado para a reconstrução do sólido tridimensional.

Etapa 5 – Processamento assistido por computador de imagens 2D, alinhamento e renderização das imagens, e reconstrução 3D: Nesta etapa cada seção é arquivada no computador exatamente uma abaixo da outra, ou seja, a imagem é sobreposta na imagem da região vista antes do novo polimento, de forma a serem comparadas e analisadas em um programa de análise de imagens. Após a segmentação das imagens, para a remoção de artefatos que não precisam ser reconstruídos, as seções são alinhadas para remover pequenos deslocamentos de translação e de rotação entre uma seção e outra (B. C. WUNSCH 2003). Um bom alinhamento é fundamental para obter uma microestrutura reconstruída com características exatas. Assim, após sucessivos seccionamentos em série, uma pilha de seções é formada e finalmente a reconstrução tridimensional pode ser realizada.

Para gerar um grande volume da microestrutura em 3D em alta resolução, pode-se primeiramente reconstruir um pequeno volume da microestrutura como mostrado na Figura 7 (a) e combinar com os pequenos volumes que ficam ao redor deste com o intuito de gerar um volume microestrutural maior, conforme demonstrado na Figura 7 (b).

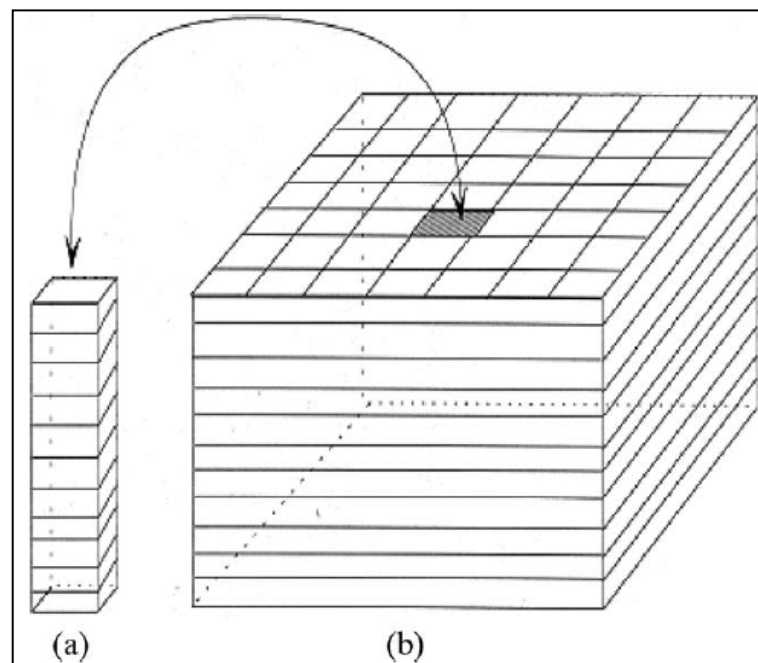


Figura 7 - (a) Pequeno volume microestrutural reconstruído a partir de uma pilha de seções planas e (b) Grande volume microestrutural obtido a partir dos pequenos volumes contínuos emparelhados. Fonte: (S. G. LEE 2007).

Alguns trabalhos foram realizados na área de reconstrução tridimensional por seccionamento em série. Entre eles, pode-se citar o trabalho de (S. G. LEE 2006), que realizou a reconstrução e a visualização da morfologia dos poros de uma liga de magnésio em 3D, através da técnica de seccionamento em série. As etapas para a obtenção dos resultados foram

às seguintes: geração de dados (secções em série); alinhamento da imagem a regularização da rede, melhoria de imagem e interpolação; e renderização de imagens 3D. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 8 onde (a) mostra a vista ampliada para uma pequena secção com 20 campos microestruturais, em (b) o mesmo volume utilizando pequenos “*mesh*” para visualização gráfica e (c) um poro da amostra reconstruído.

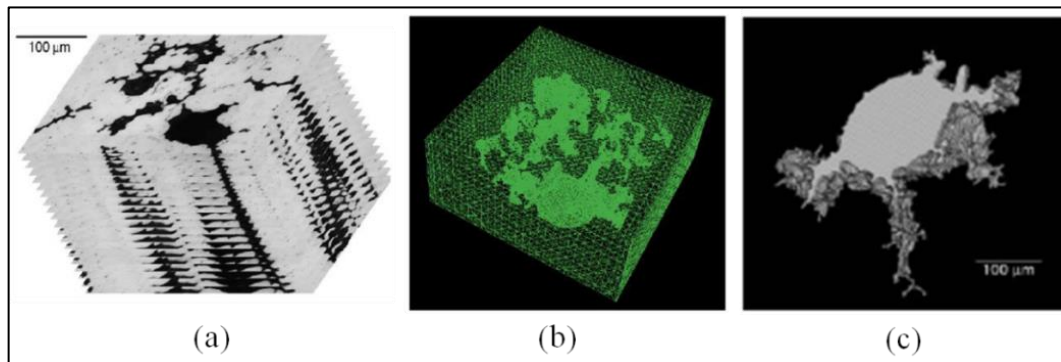


Figura 8 - (a) Empilhamento das áreas escolhidas da secção da amostra, (b) representação gráfica do mesmo volume anterior por volumes finitos e (c) poro reconstruído presente na liga. Fonte: (S. G. LEE 2006).

Em outro estudo realizado por (SPANOS s.d.), com o objetivo de visualizar a ligação entre ferrita e cementita precipitadas no aço durante o tratamento térmico das ligas, após a obtenção dos resultados foi possível verificar que conclusões erradas são frequentes quando os resultados são baseados apenas em informações 2D (SPANOS s.d.). A Figura 9 (a) mostra a reconstrução 3D da amostra e (b) a reconstrução da cementita precipitada em um grão de austenita (SPANOS s.d.).

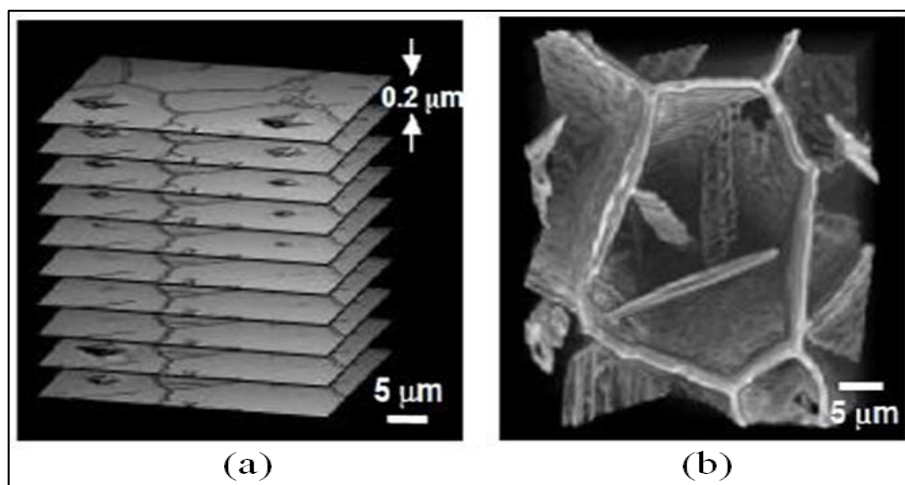


Figura 9 - (a) Reconstrução 3D a partir do seccionamento em série e (b) reconstrução da cementita precipitada em um grão de austenita. Fonte: (SPANOS s.d.)

A técnica de seccionamento em série é uma abordagem fundamental em diversas áreas da ciência e da pesquisa. Esta técnica envolve a obtenção de seções sequenciais de um objeto ou material, permitindo uma análise detalhada e sistemática de sua estrutura, composição ou comportamento. No entanto, como qualquer método de pesquisa, a técnica de seccionamento em série também apresenta vantagens e desvantagens que devem ser cuidadosamente consideradas ao decidir sua aplicação.

Vantagens: Segundo (B. C. WUNSCH 2003), (LI 1998), apesar de ser um processo bastante trabalhoso e tedioso é um dos melhores métodos utilizados na visualização de uma microestrutura tridimensional.

Embora a câmera e o microscópio façam reduzir algumas das informações a respeito da morfologia, essas reduções são pequenas e não afetam as formas gerais da microestrutura, proporcionando assim uma precisão de imagem adequada para a técnica de seccionamento em série e fornecendo resultados razoáveis na descrição de uma microestrutura (B. C. WUNSCH 2003).

Uma importante característica do processo de seccionamento em série é que a profundidade da camada retirada do material pode ser escolhida de acordo com o tamanho das particularidades da microestrutura a ser analisada (B. C. WUNSCH 2003), (GOKHALE 2005).

Desvantagens:

A técnica de seccionamento em série é ineficiente para a estimativa tridimensional da distribuição e tamanho de grãos, devido a erros significantes dos efeitos de contornos. Ou seja, quando alguns grãos maiores interceptam contornos parcialmente fora ou dentro da imagem, estes grãos não podem ser completamente medidos, gerando um erro. Além disto, a técnica também não é proveitosa para a caracterização quantitativa, tal como número de coordenação e arranjos espaciais das microestruturas devido ao mesmo problema do efeito dos contornos (GOKHALE 2005), (LIEBERMAN 2007), (LEWIS 2006), (M. V. KRAL 1997).

O contorno informa dados morfológicos da profundidade tirada. Nem todas as informações do contorno são registradas, pois somente um determinado número de pixels existe para descrever o contorno da região tirada na imagem, ocorrendo perdas na resolução do contorno durante a reconstrução da microestrutura (LIEBERMAN 2007), (LEWIS 2006).

A quantidade de trabalho experimental requerido para uma reconstrução limitada pela perda de informações nas espessuras removidas durante o polimento e a aquisição, arquivamento, manejo e processamento das imagens que necessita de melhorias computacionais (S. G. LEE 2006).

3.7. Corrosão

Segundo (WOLYNEC 2013), a corrosão é definida como sendo o ataque destrutivo e não intencional de um metal, de caráter eletroquímico e que se inicia, normalmente, na superfície do material. Em geral, nos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, tais como SO_2 , NO_x e Cl^- , produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. A corrosão tem efeitos nos materiais metálicos afetando suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade e ductilidade.

Dentre os vários tipos de corrosão existentes, podem-se citar os mais importantes: corrosão uniforme (processo em que há perda uniforme ou regular da espessura do material); corrosão alveolar e por pite (ocorrem em pequenas áreas – os alvéolos são cavidades na superfície metálica, de fundo arredondado e profundidade menor que seu diâmetro, enquanto os pites têm as mesmas características dos alvéolos, mas com profundidade maior que o diâmetro); corrosão intergranular (localizada entre os grãos da microestrutura); corrosão transgranular, (ocorre nos grãos da microestrutura); e corrosão filiforme (mais frequente sob as películas de tintas ou outros revestimentos, em meios úmidos, e caracterizada pelo aspecto de filamentos que toma o produto da corrosão) (CIENTÍFICO s.d.).

3.7.1. Corrosão Por Pite

A corrosão por pites aparece no metal como uma minúscula e profunda perfuração que se inicia com a quebra da película passiva protetora da superfície do metal. A largura desse dano não tem relação direta com a profundidade do mesmo. Pites levam a inutilização de canos de passagem de fluidos, falhas estruturais, falha de fadiga, à fadiga por corrosão, etc. (Schweitzer 2010).

As principais características da corrosão por pites são: o ataque pode ser isolado ou próximo; pites requerem um certo período de iniciação antes de se tornarem visíveis; dependendo das condições do ambiente podem se propagar sem qualquer estímulo externo; aços inoxidáveis, alumínio e suas ligas são mais resistentes à corrosão que aços carbono e os íons halogênios (cloretos, brometos) são responsáveis pela ocorrência da maioria dos pites e os hipocloritos são os mais agressivos (Schweitzer 2010).

Os pites iniciam-se em defeitos ou imperfeições existentes no filme passivo, distribuídos aleatoriamente ou causado por dano mecânicos. Em algumas ligas pode ser necessário um longo período para que o filme passivo se quebre. Os pites não devem ter início após longos períodos, mas uma vez que eles se formam podem se propagar rapidamente. Quando se propagam a corrosão é guiada pela diferença de potencial entre a área anódica dentro do pite e a área catódica ao redor dele. O ambiente corrosivo a que o pite está exposto pode acelerar o processo de corrosão. Os pites cessam quando há um aumento da resistência interna no local. (Nace 2004).

A composição química do material também é um fator que interfere diretamente no desempenho do mesmo quanto à resistência à corrosão por pites. Alguns elementos de liga tendem a ser para o material submetido à meios corrosivos, elementos favoráveis e outros deletérios as propriedades de resistência à corrosão, conforme mostrado na Tabela 5, que apresenta os efeitos de alguns elementos em aços inoxidáveis. Como já discutido, inclusões não metálicas, elementos de impureza e a precipitação de fases podem ter forte efeito na passividade e na resistência à corrosão das ligas pois estas fases formam micro pares galvânicos com a austenita, acelerando assim a corrosão localizada (Khar`kov 2019).

Tabela 5 – Efeitos dos elementos de liga na resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis. Fonte: (Fontana 1987).

Elemento	Efeito na resistência à corrosão por pites
Cr	Aumenta
Ni	
Mo	
Si	Diminui (aumenta quando há na composição o molibdênio.)
Ti e Nb	Diminui em meio FeCl ₃ . Em outros não há efeito.
S e Sc	Diminui
C	Diminui (especialmente em codição sensibilizada do material).
N	Aumenta

3.7.2. Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular é considerada como sendo um dos tipos mais estudados de corrosão atualmente, uma vez que os resultados da corrosão intergranular são a perda severa da resistência a corrosão, dureza e ductilidade do material em estudo. Segundo (WOLYNEC 2013), a corrosão intergranular em aços inoxidáveis é verificada quando há uma diferença de

potencial induzida entre a matriz do aço e a zona de precipitados de cromo, que irá favorecer a formação de carbeto de cromo, localizados principalmente nas regiões de contornos de grãos. (PARDO, MERINO, et al. 2007) citam que os carbeto e carbonitretos de cromo são os principais formadores de precipitados em contornos de grãos, bem como as fases σ e χ , localizados nos contornos de grãos δ/γ , δ/δ , contornos de macla e no interior dos grãos de ferrita.

(PADILHA e GUEDES 1994) aborda a presença de defeitos cristalinos em materiais metálicos, como lacunas, discordâncias e contornos de grãos, assim como a existência de heterogeneidades químicas, incluindo impurezas, precipitados, inclusões e microsegregações. É comum encontrar essas heterogeneidades químicas associadas aos defeitos cristalinos, pois tendem a ter menor energia livre. Isso ocorre porque a formação de precipitados é mais favorecida por difusão do que a formação de filmes passivos de Cr_2O_3 . Dependendo do potencial eletroquímico dos defeitos cristalinos e/ou das heterogeneidades em relação às suas respectivas energias livres, o material pode sofrer ataques, seja através dos grãos ou nos contornos de grãos.

A corrosão intergranular, e também transgranular, é um tipo de corrosão particularmente perigosa, pois a quantidade de metal oxidado é pequena, mas as características mecânicas do material são alteradas pelas fissuras produzidas em profundidade.

3.7.2. Técnicas Eletroquímicas em corrosão

Os testes de corrosão devem ser escolhidos com muito cuidado. Os testes têm ainda maior importância à medida em que a estrutura do material é feita para se assemelhar o máximo possível com sua estrutura acabada e o máximo possível com as condições operacionais mais severas (ASM 2005).

Vasta é a gama de métodos de avaliação da corrosão, entre eles a inspeção visual, inspeção microscópica, variação na massa, curvas de polarização, reativação potencinética conhecida como técnica EPR (*electrochemical potentiokinetic reactivation*) com duas variações, a de ciclo simples (single loop) e a de ciclo duplo (*double loop*) para determinação da susceptibilidade à corrosão intergranular etc. (WOLYNEC 2013)

Para uma caracterização eletroquímica, é indispensável o uso de um potenciostato. Este é descrito como um circuito elétrico capaz de manter constante uma diferença de potencial entre o corpo-de-prova em estudo (chamado de eletrodo de trabalho) e um eletrodo inerte, chamado de contra eletrodo, usualmente construído de grafite ou platina; um eletrodo de referência (como o de calomelano) permite a leitura do potencial a que está submetido o eletrodo de trabalho.

Esta informação, e a corrente registrada no sistema, permitem caracterizar as reações eletroquímicas que se estabelecem, ajudando por exemplo na compreensão da passividade dos aços inoxidáveis (EDELEANU 1957), (EDELEANU 1958).

O potenciostato permite que o eletrodo de trabalho seja polarizado tanto positivamente quanto negativamente. Aplica-se uma diferença de potencial entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho, gerando corrente elétrica pelo eletrólito. O eletrodo de referência faz a leitura do potencial aplicado no eletrodo de trabalho, permitindo a correção deste no caso de desvios acentuados. O circuito elétrico que compõe o potenciostato deve ter baixa resistência interna e deve ser construído prevendo reações rápidas, permitindo a precisão no ajuste de potencial (CIHAL 1959).

3.7.2.1 Técnica de polarização cíclica potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é a técnica para obtenção de curvas de polarização, a qual se realiza a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (potencial em circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas, elevando-se assim, o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura do potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (AMARO 2006).

A Figura 10 apresenta uma curva de polarização potenciodinâmica esquemática para um material que sofre passivação. A curva pode ser dividida em três regiões distintas conhecidas como ativa, passiva e transpassiva. O ensaio começa com um aumento contínuo do potencial aplicado de circuito aberto (E_{corr}), sendo possível observar um aumento grande da densidade de corrente para incrementos pequenos de potencial, sendo está a zona ativa, indicando uma dissolução do metal. Em certo momento (E_{PP}), com o aumento do potencial ocorre a queda e estabilização da corrente, esta zona é a passiva, onde ocorre a formação da película passiva e a taxa de corrosão do material é praticamente nula (i_{pass}). Finalmente, em potenciais elevados ocorre a quebra da película passiva (E_T), caracterizando novamente um aumento da densidade de corrente, ou seja, ocorre corrosão do material. Esta zona é conhecida como zona transpassiva (SEDRIKS 1996).

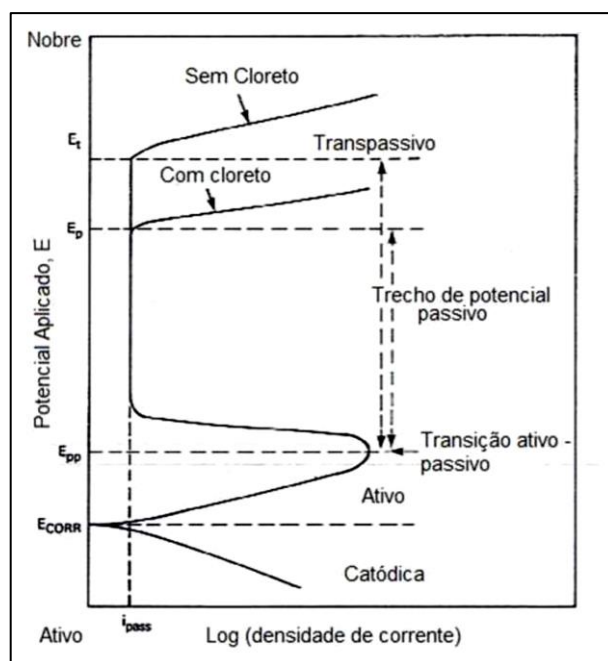


Figura 10 – Curva esquemática da técnica de polarização potenciodinâmica. Fonte: Adaptado de (SEDRIKS 1996).

O principal problema para os aços inoxidáveis é a presença de íons de grupo halogênico como cloro, bromo, iodo nas soluções a quais os mesmos são expostos. Isto ocorre, pois, estes íons têm capacidade de serem adsorvidos em regiões não passivadas, ou seja, sem a proteção da película passiva e formarem sais solúveis em água. Esta solubilidade permite que ocorra o desprendimento de sal solúvel novamente de outro íon, tornando o processo autocatalítico (D. SANTOS 2010).

A Figura 11 mostra alguns parâmetros eletroquímicos que podem ser obtidos através dos ensaios de polarização cíclica, além de indicar as regiões de incidência e não incidência de pites. Como mencionado anteriormente, o potencial de corrosão, E_{corr} é o potencial registrado após estabilização de um metal imerso em/limitado por um eletrólito, sem a imposição de corrente elétrica. O potencial de pites, E_{pite} , é o potencial limite mínimo para a corrosão por pites. Já o potencial de repassivação (ou potencial de proteção), E_{rep} é aquele em que abaixo dele o metal permanece passivo, onde não há ocorrência por pites. Se este potencial estiver acima de potencial de corrosão, o filme passivo tende à sua regeneração após sua ruptura e quanto maior a diferença entre estes potenciais, maior a chance dessa repassivação. Já, se o potencial de repassivação for registrado abaixo do potencial de corrosão, há uma indicação de que os pites que se formaram continuarão a crescer após a ruptura da camada de passivação. (Araújo 1999).

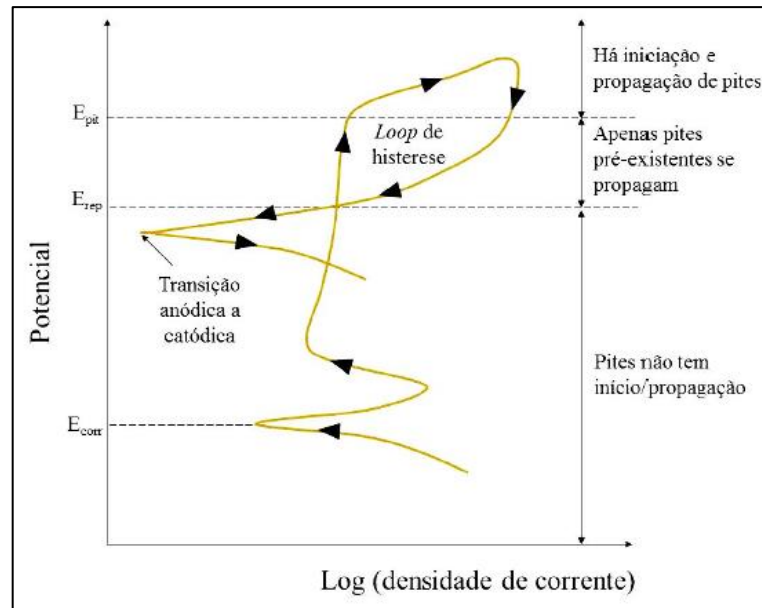


Figura 11 – Esquema ilustrado de uma curva de polarização cíclica com parâmetros de corrosão. As setas indicam a direção de polarização. Fonte: adaptado de (Esmailzadeh, Aliofkhaezel e Sarlak 2018).

Quando ocorre a reversão do potencial a curva formada inicia a formação de uma histerese. A área do *loop* da histerese indica a resistência à corrosão por pites do material: quanto maior a área do *loop* menor a resistência por pites (Potgieter 1992). Se E_{CORR} está próximo ao E_{PIT} qualquer pequena alteração nas características de oxidação da solução, pode produzir pites reduzindo esta diferença entre estes potenciais, como mostra a Figura 12. O caso A da figura mostra que quando o sistema metal-solução tem pouca probabilidade de experimentar a ocorrência de pites, o potencial de corrosão está mais distante do potencial de pites. De outra forma a corrosão generalizada ocorrerá (Sedriks 1996).

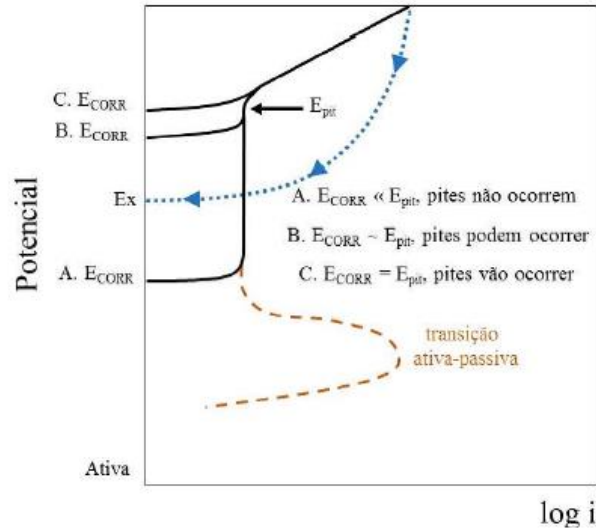


Figura 12 – Esquema de uma curva de polarização mostrando quando os pites podem ou não ocorrer. Fonte: adaptado de (SEDRIKS 1996).

Após a reversão do potencial as curvas de polarização podem apresentar-se de três formas distintas: a varredura continua até o potencial de passivação ser alcançado Figura 13 (a) ou até que um potencial de transição anódica para catódica seja estabelecido Figura 13 (b) ou com loop de histerese não se completando e alcançando o potencial de corrosão Figura 13 (c).

A Figura 13 também mostra os dois tipos de histereses que podem ser vistas nas curvas de polarização após a inversão do potencial: histerese positiva em (a) e (c) e histerese negativa em (b). Elas também trazem informação acerca da corrosão sofrida pelo metal pois quando a histerese ocorre de forma positiva os danos do filme passivo não serão reparados e a corrosão por pites é instaurada. Já quando ela ocorre de forma negativa há uma indicação que o filme passivo consegue se regenerar (Esmailzadeh, Aliofkhhazrael e Sarlak 2018).

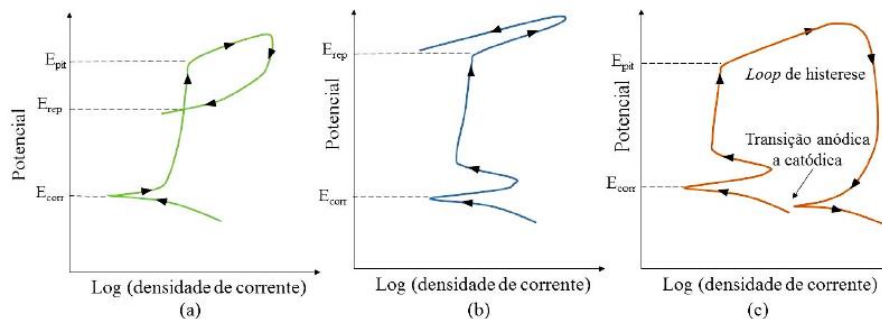


Figura 13 – Esquema ilustrado de curvas de polarização cíclica para três condições, (a) exibindo potencial de repassivação, (b) sem registro de corrosão localizada, (c) sem indicação de potencial de repassivação. As setas indicam a direção da polarização.

3.7.2.2 Técnica de reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR)

O ensaio DL – EPR é um ensaio não-destrutivo desenvolvido por (MAJID e STREICHER 1984) . O ensaio é realizado polarizando-se anodicamente a amostra a partir de seu potencial de corrosão até um potencial onde ela se encontre na região passiva e, em seguida, reverte-se a varredura, e a amostra é polarizada em direção a região catódica de volta ao potencial de corrosão. Em ambas as polarizações, a velocidade de varredura é a mesma (MAJID e STREICHER 1984). Vale ressaltar que a reversão é feita no trecho passivo, mas devido à presença de fases intermetálicas como sigma, pode ocorrer a quebra parcial da película em alguns trechos.

A Figura 14 apresenta uma curva esquemática para um ensaio de DL-EPR.

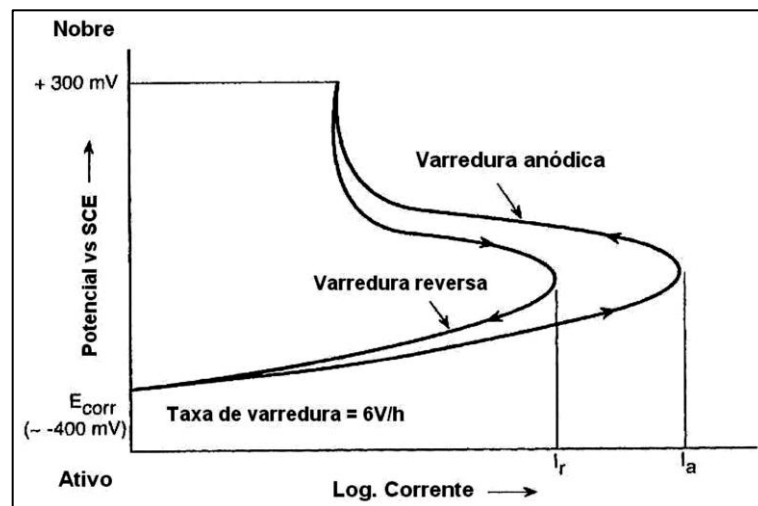


Figura 14 – Curva esquemática de um ensaio DL – EPR. Fonte: Adaptado de (MAJID e STREICHER 1984).

O ensaio exibe dois máximos de corrente, sendo o máximo de ativação (i_a), que ocorre na polarização anódica e o máximo de reativação (i_r), que ocorre na polarização catódica. A razão entre estes dois picos representa o grau de sensitização que ocorre no aço, representada pela equação (13).

$$GDS = \frac{i_r}{i_a} \quad (13)$$

(CHAVES e WOLYNEC 2003), realizaram ensaios de DL – EPR em amostras de aços UNS 31803 buscando reavaliar a técnica e buscar a melhor solução para o estudo da sensitização em aços inoxidáveis dúplex.

Os autores realizaram testes em três soluções distintas e em diferentes temperaturas. Foi utilizado um aço UNS 31803 solubilizado a 1050°C por 30 minutos, e envelhecido em temperaturas de 650°C, 750°C e 850°C por tempos entre 30 minutos e 10h.

As Figura 15, Figura 16 e Figura 17 apresentam as curvas obtidas nos ensaios das amostras envelhecidas a 850°C por 5 horas nas três diferentes soluções.

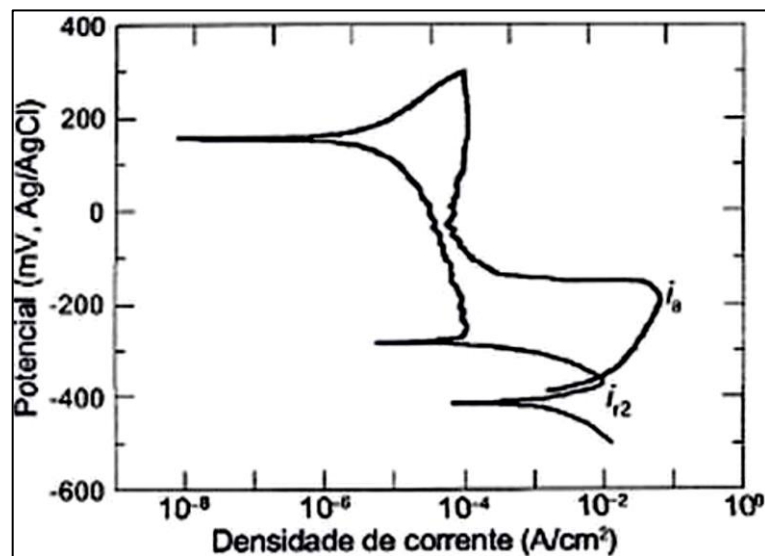


Figura 15 – Curva de DL – EPR para amostra envelhecida a 850°C por 5h na solução 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN a temperatura de 70°C. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).

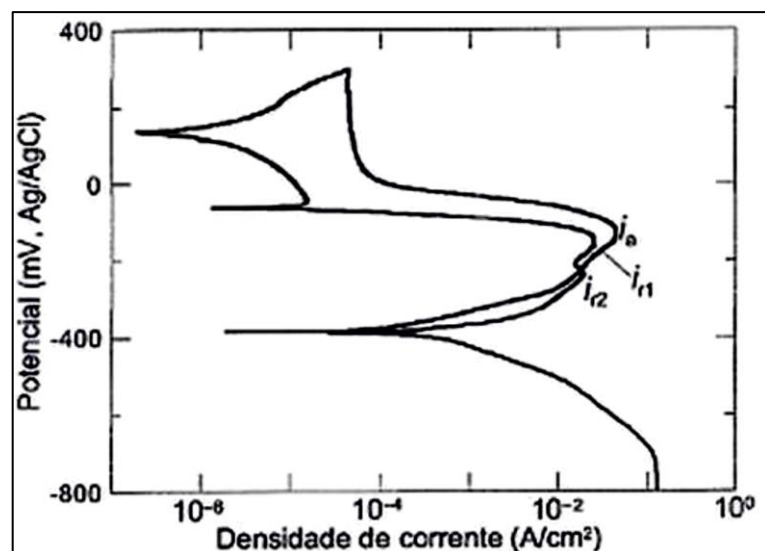


Figura 16 – Curva de DL – EPR para amostra envelhecida a 850°C por 5h na solução 2M H₂SO₄ + 0,5M NH₄Cl + 0,01M KSCN a temperatura de 30°C. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).

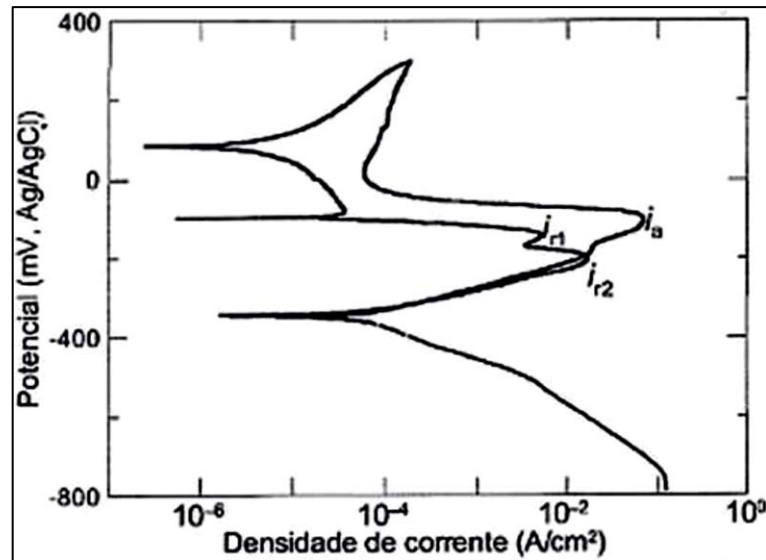


Figura 17 – Curva de DL – EPR para amostra envelhecida a 850°C por 5h na solução 2M H₂SO₄ + 0,5M NHCl + 0,01M C₂H₅NS a temperatura de 30°C. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).

Analisando as curvas, pode-se observar que o comportamento eletroquímico do material também apresenta relação direta com a solução utilizada, já que para a curva da primeira solução é observado apenas um pico de corrente na reativação, enquanto que para a segunda e terceira solução apresentam dois picos. Esses picos representam a existência de duas regiões distintas susceptíveis à corrosão, sendo sua existência decorrente da formação das fases intermetálicas, que ocasionam o empobrecimento em elementos de liga de diferentes tipos.

O grau de sensitização obtido em cada um dos ensaios foi relacionado ao tempo de tratamento, conforme mostrado na Figura 18. Vale ressaltar que o cálculo do grau de sensitização foi feito levando em consideração os dois picos obtidos, relacionados a mecanismos diferentes de corrosão.

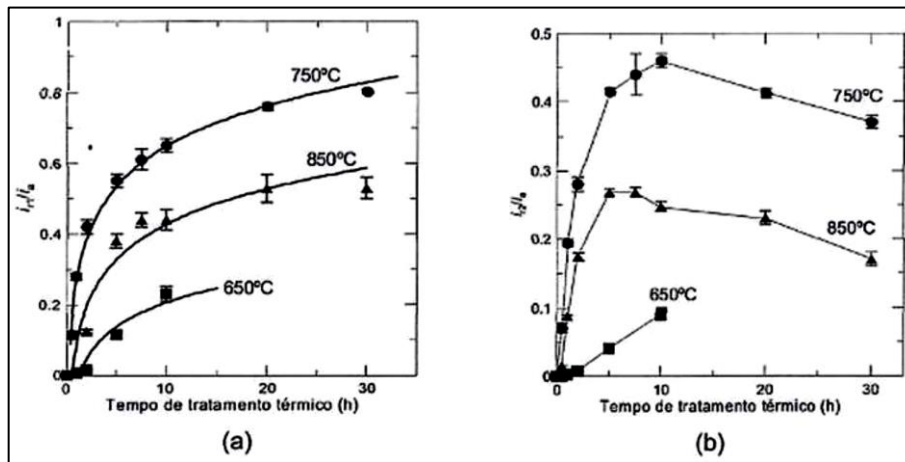


Figura 18 – Variação do grau de sensibilização com o tempo de tratamento térmico para (a) i_{r1} / i_a e (b) i_{r2} / i_a , em temperaturas de envelhecimento de 650°C, 750°C e 850°C na amostra B. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).

A Figura 19 apresenta a variação do grau de sensibilização medido em cada uma das soluções para as amostras envelhecidas a 850°C.

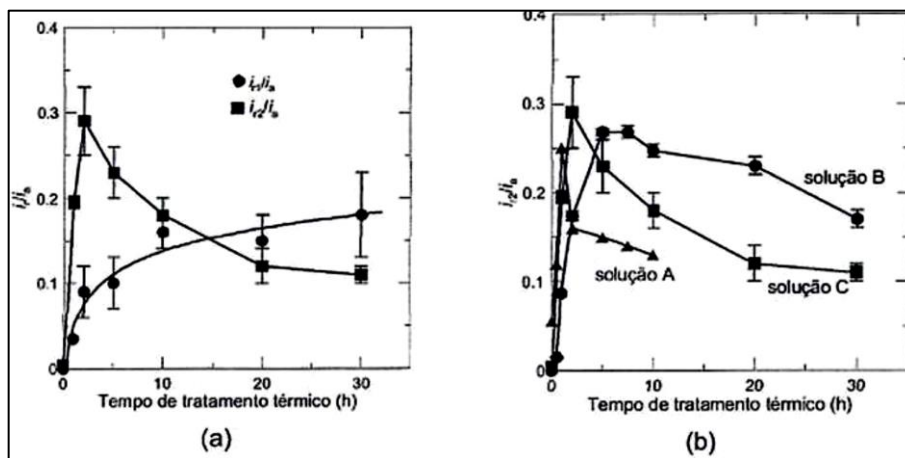


Figura 19 – (a) Variação do grau de sensibilização (i_{r1} / i_a e i_{r2} / i_a) com o tempo para solução C e (b) variação do grau de sensibilização (i_{r2} / i_a) com o tempo para as três soluções. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).

Analisando a Figura 19 (b), é notável o rápido crescimento do grau de sensitização para o pico i_{r2} em um curto período de tempo e após um máximo, tem-se uma queda gradativa e lenta. Isso pode estar relacionado com as fases intermetálicas χ_1 , nitretos e carbonetos, que se formam em tempos de tratamento térmico menores, aumentando o grau de sensitização, e devido a provável recuperação parcial das regiões empobrecidas, que ocorre devido a difusão dos elementos das regiões mais ricas para regiões mais empobrecidas, ocorre a queda lenta do grau de sensitização.

Buscando provar que a corrente i_{r1} está relacionada com a fase sigma, os autores correlacionaram a fração volumétrica de fase sigma com o grau de sensitização para i_{r1} , obtendo uma boa relação de linearidade, conforme mostrado na Figura 20.

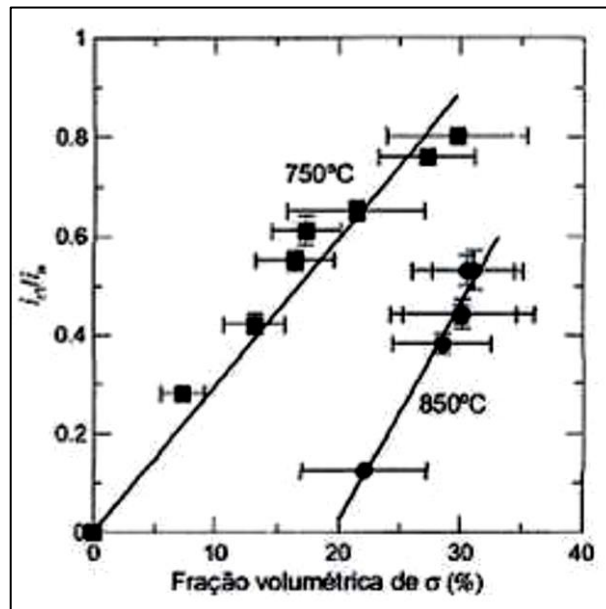


Figura 20 – Correlação entre o grau de sensitização para o pico i_{r1} e a fração volumétrica de sigma presente nas amostras de 750°C e 850°C. Fonte: (CHAVES e WOLYNEC 2003).

Devido a este alto grau de linearidade ($R^2 = 0,9897$ para 750°C e $R^2 = 0,9656$ para 850°C), os autores atribuem relação ao pico i_{r1} / i_a à fração de fase sigma presente na amostra.

Outro fator importante é a temperatura de trabalho (30°C) desta solução, que é bem mais baixa que a primeira solução a (70°C).

(GONG, et al. 2010), estudou a corrosão no aço inoxidável duplex UNS31803 e maneiras de otimizar o ensaio DL- EPR. As amostras em estudo passaram por um processo de solubilização a 1050°C por 2h em atmosfera de argônio e resfriada em água, sendo que após solubilização foram envelhecidas a 800°C entre tempos de 30 minutos até 48h. O ensaio de DL

– EPR foi conduzido em uma solução de 2M H₂SO₄ + 1M NaCl em uma temperatura de 30°C e potencial de passivação de +300 mV.

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos nos ensaios conduzidos pelo autor.

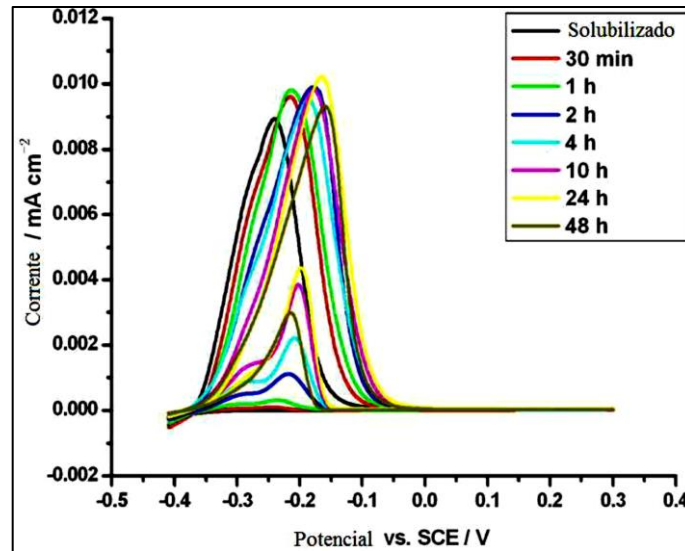


Figura 21 – Curvas do ensaio DL- EPR para o aço inoxidável duplex UNS 31803 solubilizada a 1050°C por 2h e envelhecida em tempos entre 30 minutos e 48h. Fonte: Adaptado de (GONG, et al. 2010).

A Figura 22 apresenta o grau de sensitização em função do tempo de envelhecimento.

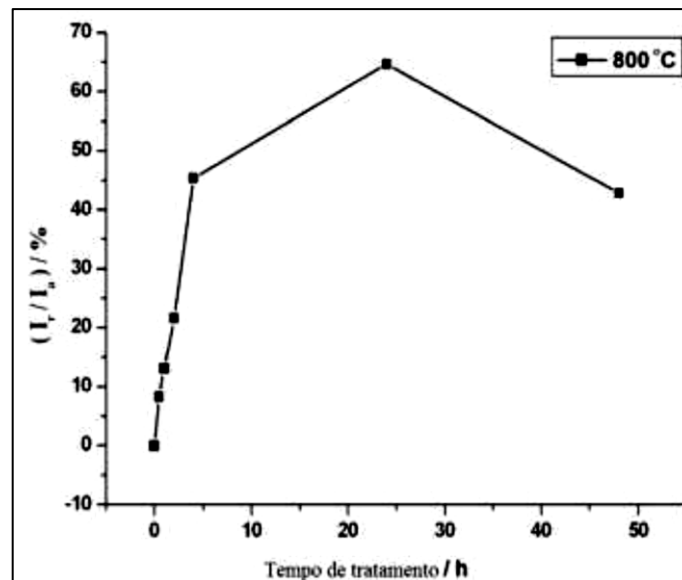


Figura 22 – Grau de sensitização (%) em função do tempo de envelhecimento para o aço inoxidável duplex UNS 31803 solubilizada a 1050°C por 2h. Fonte: Adaptado de (GONG, et al. 2010).

É possível notar que o grau de sensitização sobe de 0,12% para o aço solubilizado para valores de 64,68% para um material que foi envelhecido por 24h. Isto ocorre justamente devido a formação de sigma que gera zonas empobrecidas em cromo e molibdênio, o que diminui a resistência a corrosão intergranular e ocasiona a sensitização do material. Para valores acima de 24h de envelhecimento ocorre uma queda no grau de sensitização do material, o que é justificado pela redistribuição do cromo e do molibdênio para as regiões mais empobrecidas.

3.7.3. Comportamento Eletroquímico dos aços inoxidáveis duplex

Em estudo realizado por (D. SANTOS 2010) sobre a corrosão por pite em um aço UNS 31803 em solução de 0,6M NaCl, verificou-se por meio de ensaio de polarização anódica que em temperaturas de envelhecimento entre 850°C e 900°C o comportamento eletroquímico deste aço está fortemente ligado a microestrutura, devido a variação do potencial de pite conforme ocorre a redistribuição de cromo. As variações do potencial de pite das amostras envelhecidas em relação a amostra solubilizada chegam a 1000 mV (ECS), sendo que esta variação é provavelmente causada pelo empobrecimento de cromo da matriz com a formação de sigma. Outros fatores como tempo e temperatura de envelhecimento afetam diretamente o comportamento eletroquímico. (D. SANTOS 2010)

A Figura 23 indica uma curva típica de polarização cíclica, sendo que o teste é conduzido em uma amostra (eletrodo de estudo) dentro de uma solução, em que se partindo do potencial em circuito aberto (E_{ca}), ocorrem incrementos de tensão. Percebe-se que conforme ocorre o aumento do potencial, ocorre um aumento substancial da corrente, indicando assim a dissolução do metal. Este aumento ocorre até a região passiva do material, onde ocorre formação da película que não permite uma dissolução elevada, e é representada no gráfico pela região onde a corrente se mantém constante. Registra-se o potencial de pite (E_{pite}) quando ocorre a quebra da película passiva, sendo que isto acarreta o aumento da densidade de corrente, já que o material voltará a sofrer a dissolução. O aumento de potencial devido à quebra de passividade ocorre até a corrente de reversão (i_{rev}), que é definida pelo controlador.

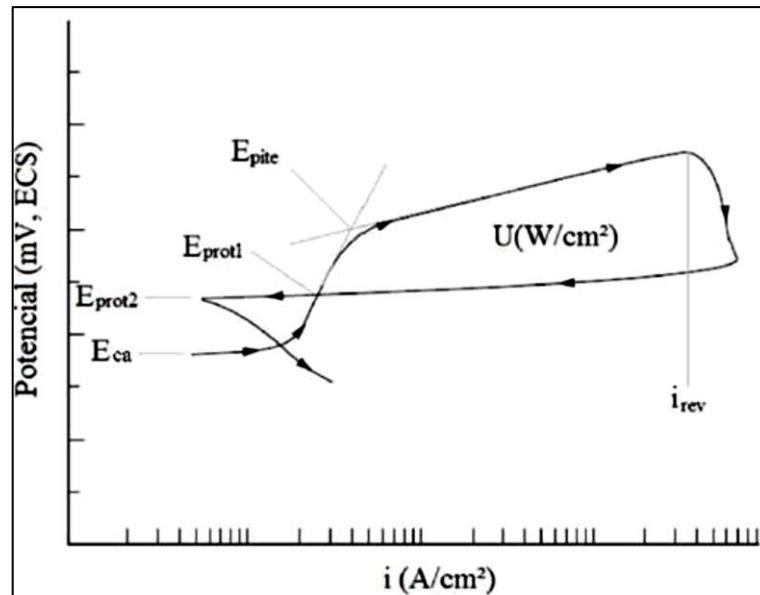


Figura 23 – Curva típica de um ensaio de polarização cíclica para um aço inoxidável. Fonte: Adaptado de (D. SANTOS 2010)

As Figura 24 e Figura 25 apresentam ensaios provenientes do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecida a 900°C em solução de 0,6M NaCl, para tempos de 1 min até 360 horas.

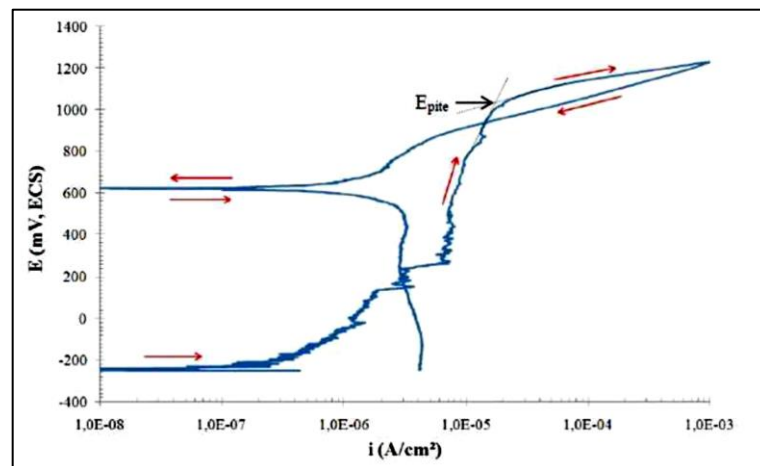


Figura 24 – Curva de polarização cíclica em solução de 0,6M NaCl, envelhecido a 900°C por 1 min. Fonte: (D. SANTOS 2010).

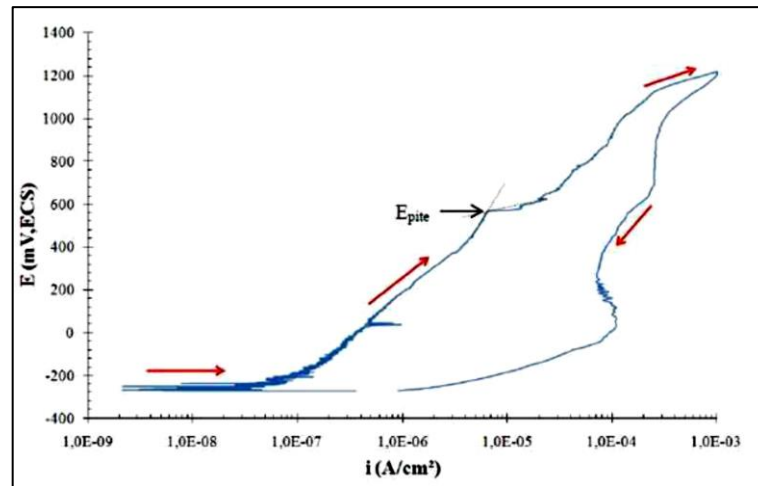


Figura 25 – Curva de polarização potenciodinâmica em solução de 0,6M NaCl a 900°C por 360h. Fonte: (D. SANTOS 2010).

Quando comparadas as curvas é possível perceber que quanto maior o tempo de envelhecimento no qual a amostra foi exposta, menor será o potencial de pite, ou seja, mais susceptível a corrosão por pite o material estará.

Os ensaios de polarização aplicados atualmente apresentam algumas desvantagens como uma difícil interpretação e para baixas frações volumétricas de fases secundárias, que são pobres em cromo e molibdênio, demandam uma quantidade grande de amostras para obtenção de uma curva representativa. É um teste que quase sempre causa inutilização da amostra. Buscando outros métodos de análise e baseando-se no ensaio SL – EPR (Single Loop), foi desenvolvido o DL – EPR (Doble Loop) apresentado na sessão 3.7.2.2 (WOLYNEC 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os recursos necessários para a execução da etapa experimental, bem como as metodologias utilizadas nesse trabalho estão descritas a seguir. O fluxograma da Figura 26 apresenta as etapas realizadas para obtenção dos resultados desse trabalho. A composição química do material utilizado é mostrada na Tabela 6.

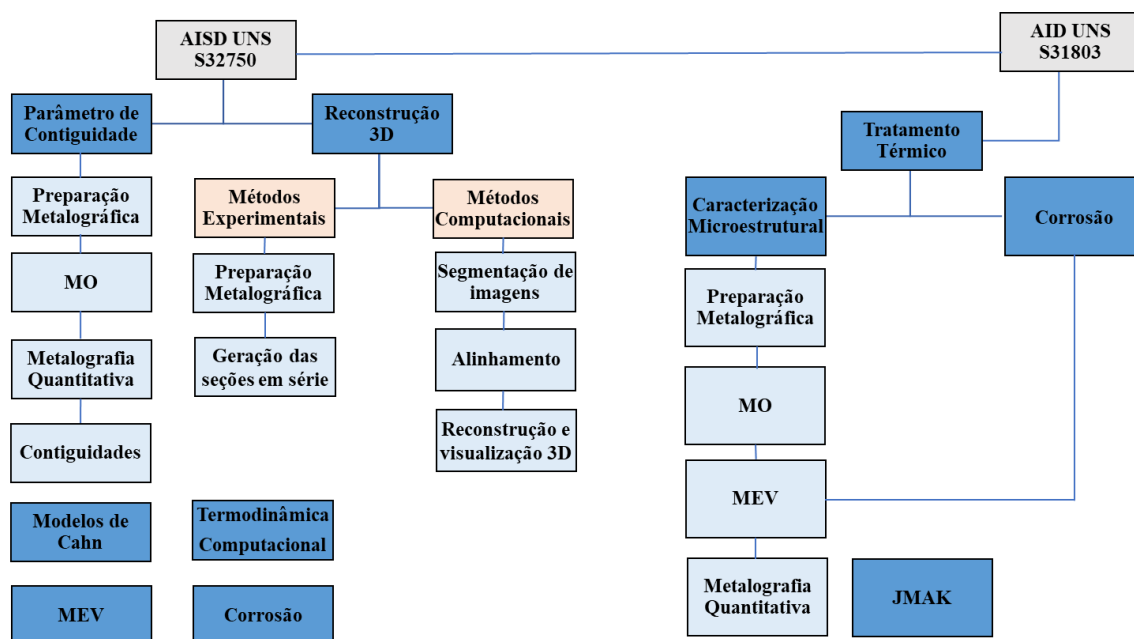


Figura 26 – Fluxograma de Materiais e Métodos descrevendo as etapas e ensaios, Autora.

Tabela 6 - Composição química dos aços inoxidáveis duplex e superduplex utilizados neste estudo. Fonte: (Martins Silva 2017), (DE OLIVEIRA 2016).

Aço Inoxidável Duplex e Superduplex										
UNS	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%Cu
S31803	0,023	0,320	1,85	0,030	0,001	22,50	5,30	2,90	0,166	0,030
S32750	0,0205	0,328	0,85	0,0267	0,0009	24,89	6,82	3,72	0,278	0,156

4.1 Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750)

Foram utilizadas doze amostras de dimensões 20 x 20 x 10 mm extraída de uma chapa espessa laminada a quente de AISD UNS S32750.

4.1.1 Tratamento Térmico

As amostras foram tratadas termicamente a 700°C, 750°C e 800°C, temperaturas e tempos tradicionais usados na literatura (Soares, Nilo Mendes e Silva 2019), (MAGNABOSCO 2005) e posteriormente refrigeradas ao ar em estudo realizado por (DE OLIVEIRA 2016). A Tabela 7 mostra os tempos de tratamento em que as amostras foram submetidas.

Tabela 7 - Tempos de tratamento térmico. Fonte: (DE OLIVEIRA 2016).

Amostra	Tempo de Tratamento Térmico (s)	Tempo de Tratamento Térmico (h)
0	0	0,00
1	1.800	0,50
2	2.700	0,75
3	3.600	1,00
4	5.400	1,50
5	7.200	2,00
6	12.600	3,50
7	27.000	7,50
8	43.200	12,00
9	72.000	20,00
10	108.000	30,00
11	180.000	50,00

4.1.2 Preparação Metalográfica

Para etapa de lixamento foram usadas lixas d'água de carbeto de silício de granulometria de 120 a 2500 mesh, em equipamento Arotec Aropol 2V com lubrificação constante de água corrente.

Para o polimento das amostras foi utilizada pasta de diamante de granulação 6, 3 e 1 μ m, com uso do lubrificante para materiais ferrosos Arotec. Nesta etapa foi utilizado um pano de feltro Arotec numa politriz Buehler AUTOMET 250.

Por fim, para revelar a microestrutura do material foram realizados dois ataques químicos, o primeiro para os contornos de grão austeníticos, cuja composição é 10 mg de ácido pícrico diluído em 10 ml de ácido clorídrico (HCl) durante 60 segundos e o segundo empregando a solução Behara modificado, feito de 20 ml de ácido clorídrico (HCl), 80 ml de água destilada (H₂O) e 0,3 g de metabissulfito de potássio (K₂S₂O₅), este ataque foi realizado por imersão durante o tempo de 1 minuto e 30 segundos para revelação da fase sigma.

4.1.3 Microscopia Óptica (MO)

Neste trabalho, uma primeira análise da superfície para verificação da microestrutura, foi realizada utilizando um microscópio Olympus BX51M e programa de captura de imagens "Stream Basic 8.1" do laboratório de Metalografia, da EEIMVR/UFF.

As imagens obtidas com aumento de 500x foram analisadas através software de domínio público ImageJ, de versão 1,42q (S 1997). Foram geradas 05 micrografias em pontos diferentes de cada amostra, para que fosse possível analisar diversas áreas de cada amostra. O ImageJ permitiu calcular a área e as estatísticas de valores de pixels das seções definidas pelo usuário. Dessa forma foi possível quantificar as fases presente na micrografia analisada e assim estimar a quantidade dessa fase presente no material usando a equação 7.

Essa técnica foi usada para quantificar as fases presentes nas amostras, além de possibilitar uma análise, através de imagens, da microestrutura do material.

4.1.4 Termodinâmica Computacional / MEV / EDS

O cálculo da quantidade de massa dos principais elementos (Fe, Cr, Ni e Mo) a 800°C para o aço inoxidável superduplex foi realizado usando o software Thermo-Calc (Thermo-Calc Software, Solna, Suécia) com o banco de dados TCFE7. Além disso, a composição em massa dos elementos mencionados anteriormente foi medida experimentalmente, nas amostras do aço inoxidável superduplex tratadas a 800°C, por espectrometria dispersiva de energia (EDS), (EDAX, Mahwah, NJ, Estados Unidos) em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). O microscópio eletrônico de varredura, modelo EVO MA10 (Carl Zeiss, Stuttgart, Alemanha), que opera com filamentos de hexaboreto de lantânio (LaB6). Na amostra tratada a 800°C por 30 h, a composição da fase sigma estava mais próxima daquela calculada pelo Thermo-Calc do que qualquer outra amostra. Como resultado, esta amostra foi escolhida para a reconstrução 3D. A ideia era reconstruir a fase sigma o mais próximo possível do equilíbrio termodinâmico.

4.1.5 Procedimentos Estereológicos

4.1.5.1 Cálculo do número de interseções por unidade de linha-teste (P_L).

Baseado em métodos clássicos de estereologia (PADILHA e FILHO, Técnicas de análise microestrutural. s.d.), (RUSS e DEHOFF 2000) a estrutura é analisada por seções planas; ou por uma grade de linhas de teste, pontos de teste ou elementos de volume finos, chamados de disector.

Um arranjo de linhas retas ou circulares é superposto na microestrutura. A Figura 27 apresenta arranjos de linhas paralelas utilizadas nesta etapa para medições de P_L . Os comprimentos das linhas são prefixados para facilitar os cálculos.

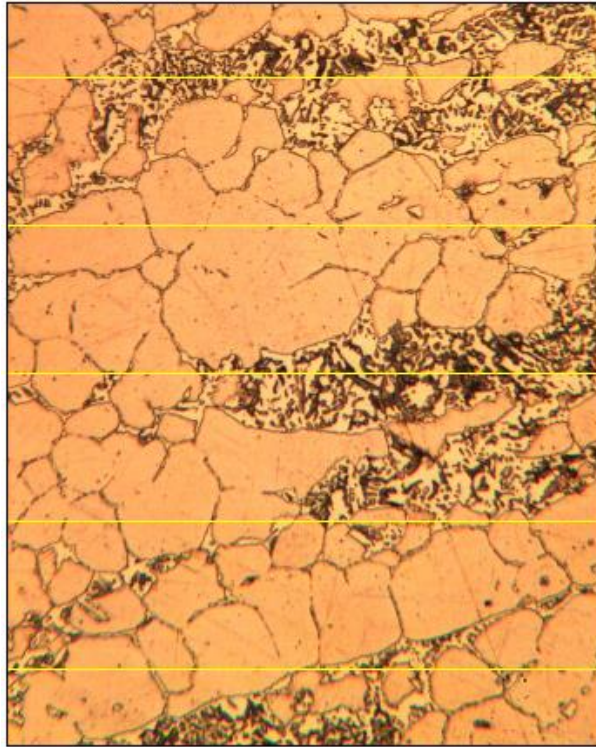


Figura 27 – Figura esquemática para o arranjo de linhas para medida de P_L . Fonte: Autora

P_L é a razão do número de interceptos entre a linha horizontal e as fases, pelo comprimento total das linhas da grade. Para esse cálculo foram utilizadas 05 linhas horizontais de $63,6\mu\text{m}$. Essas medidas devem ser repetidas para se obter um valor médio representativo. Quando as linhas testes parecem tangenciar as linhas de interesse deve-se considerar como 1 (uma) intersecção e quando a intersecção for numa junção tripla deve-se contar 1,5. A partir dos valores de P_L e utilizando das equações básicas citadas no item 3.4.1 pode-se obter os valores de outras propriedades geométricas desejadas como a área superficial por unidade de volume-teste (S_V).

4.1.5.2 Cálculo da fração volumétrica (V_V).

A sobreposição da grade foi realizada em todas as imagens capturadas de cada amostra utilizando o Software de domínio público Image J. A partir daí foram realizadas as contagens de pontos incidentes nos grãos e precipitados das fases presentes na microestrutura. A Figura 28 apresenta a grade esquemática utilizada nessa etapa.

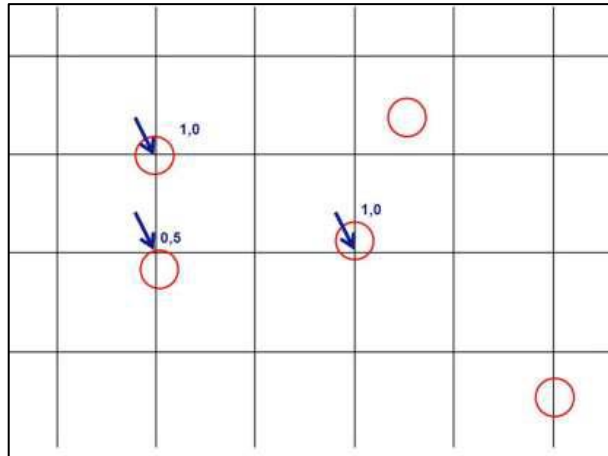


Figura 28 – Figura esquemática da grade para V_V .

Os pontos incidentes na borda do grão ou precipitado foram contados como $\frac{1}{2}$ e o que incidia dentro, 1. Após obtenção desses valores, foi possível realizar o cálculo de V_V , dividindo o número de pontos incidentes em cada fase pelo total de pontos, de acordo com a (Equação 14). Em que P_P é o número de pontos incidentes no grão ou precipitado da fase contada e P_T é o total de pontos da malha.

$$V_V = \frac{P_P}{P_T} \quad (14)$$

A norma utilizada foi ASTM E 562 e, como o software não fornece uma malha quadrada e sim uma que cubra toda a microestrutura, considerou-se 77 pontos da malha projetada. A determinação da cinética global de transformação de fases é dada pela fração volumétrica ou concentração de uma fase específica em função do tempo, sendo obtida então, a velocidade de transformação. Logo, a determinação da fração transformada (V_V) em função do tempo de reação (t) é o ponto principal de estudo da cinética das transformações de fase, em que V_V é a fração volumétrica da fase que se forma ou que se dissolve. Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), desenvolveram uma equação que descreve a taxa de transformação global e a cinética de precipitação da fase σ pode ser estudada por ela, Equação (3). A teoria JMAK foi desenvolvida considerando nucleação aleatória.

4.1.6 Contiguidade

O parâmetro da contiguidade foi escolhido para melhor descrever as microestruturas. A intenção ao se adotar esse parâmetro é realizar uma quantificação das microestruturas, trazendo valores além dos tradicionais V_V e S_V .

Recentemente, (Soares, Nilo Mendes e Silva 2019) deduziram uma equação para contiguidade considerando uma matriz que se transforma em duas outras fases, obtendo a equação 15. Estenderam assim, o conceito de contiguidade para mais de 2 constituintes. Os autores levaram em considerações reações simultâneas e sequenciais baseada no trabalho de (Alves, Assis e Rios 2017).

$$C_1 = \frac{2(S_V)_{11} + (S_V)_{12} + (S_V)_{1M}}{2(S_V)_{11} + 2(S_V)_{22} + 2(S_V)_{12} + (S_V)_{1M} + (S_V)_{2M}} \quad (15)$$

Onde $(S_V)_{11}$ é área interfacial entre a fase 1 e a fase 1. $(S_V)_{22}$ é área interfacial entre a fase 2 e a fase 2. $(S_V)_{12}$ é a área interfacial entre a fase 1 e a fase 2. $(S_V)_{1M}$ e $(S_V)_{2M}$ são as áreas interfaciais entre as fases 1 e 2 com a matriz, respectivamente. Para o caso do presente estudo é necessário apresentar uma nova expressão para contiguidade, já que se tem, em tese uma matriz de ferrita e austenita, e uma parte da matriz se transforma em fase sigma e austenita secundária. Logo existe a possibilidade de na microestrutura ter as seguintes interfaces: ferrita-ferrita ($\alpha\alpha$), austenita-austenita ($\gamma\gamma$), ferrita-austenita ($\alpha\gamma$), sigma-sigma ($\sigma\sigma$), ferrita-sigma ($\alpha\sigma$), austenita-sigma ($\gamma\sigma$), austenita secundária/sigma ($\gamma_2\sigma$) e austenita secundária/ferrita ($\gamma_2\alpha$). Inúmeras combinações de interfaces são possíveis. No presente estudo, é admitido a hipótese que a fase sigma nucleia e cresce em conjunto com a austenita secundária, consumindo a ferrita, presente na interface ferrita/austenita. Assim a contiguidade, $C_{\alpha\sigma}$, pode ser obtida pela Equação 16.

$$C_{\alpha\sigma} = \frac{S'_{V\alpha\sigma}}{2S_{V\alpha\alpha} + S_{V\alpha\gamma} + S'_{V\alpha\sigma}} \quad (16)$$

Onde, $S_{V\alpha\gamma}$ é a área interfacial entre os grãos de ferrita e austenita e $S'_{V\alpha\sigma}$ é a área interfacial entre os grãos de ferrita e a fase sigma (valores da área interfacial austenita secundária/sigma ($S_{V\gamma_2\sigma}$) e austenita secundária/ferrita ($S_{V\gamma_2\alpha}$), foram somados a este $S_{V\alpha\sigma}$.

Assim, tem-se a Equação 17:

$$S'_{V\alpha\sigma} = S_{V\alpha\sigma} + S_{V\gamma_2\sigma} + S_{V\gamma_2\alpha} \quad (17)$$

Todos os valores de S_V apresentados na Equação 17, foram medidos pela Equação 8, de acordo com a interface interceptada. Com o passar do tempo, o surgimento das fases sigma e austenita secundária geram o desaparecimento principalmente da interface ferrita/sigma e ferrita/ferrita.

4.1.7 Reconstrução Tridimensional

A metodologia se dividiu em duas partes: métodos experimentais (preparação metalográfica e geração das seções em séries) e métodos computacionais (segmentação das imagens, alinhamento, reconstrução e visualização tridimensional).

4.1.7.1 Métodos Experimentais

4.1.7.1.1 Preparação Metalográfica

Antes de iniciar a etapa seguinte de geração das seções em série as amostras passaram por uma preparação metalográfica de lixamento, polimento e ataque para revelar a microestrutura do material. Para isso, todo procedimento segue o item 4.1.2

4.1.7.1.2 Geração das seções em série

Para a reconstrução tridimensional foi utilizada a técnica de seccionamento em série. Esse método de seccionamento de planos 2D em série compreende etapas como adequada preparação de amostras por polimento, ataque químico, marcação com penetrador de dureza Vickers e aquisição de imagem.

Após preparação metalográfica um campo da amostra foi aleatoriamente escolhido de modo a garantir a continuidade das imagens bidimensionais de um mesmo campo e também para medir precisamente a distância entre consecutivas seções, para esta etapa foi necessária a realização de microimpressões Vickers com carga de 980,7mN por 15 segundos. As marcações foram realizadas em microdurômetro da Shimadzu modelo HMV-2T.

Os cortes, que permitiram obter os planos, foram executados através de polimentos que foram executados na preparação da amostra. Para o cálculo das distâncias entre os planos (Δh) foram utilizadas as diferenças entre as diagonais ($D1 - D2$), onde $D1$ é a medida da diagonal antes do polimento e $D2$ a medida depois, e assim:

$$\Delta h = \frac{D1 - D2}{2 \tan(\phi/2)} \quad (18)$$

Onde ϕ é o ângulo formado entre as faces opostas da pirâmide e a base quadrada do penetrador que é igual a 136° .

Após a remoção da primeira camada por polimento, outras microimpressões foram feitas à medida que as anteriores se tornaram visivelmente menores, para então levá-la ao polimento novamente. Deve-se garantir que as microimpressões não sejam totalmente polidas, pois assim fica impossível o alinhamento das imagens e também o conhecimento da quantidade de material removido. Assim, as imagens das micrografias foram adquiridas via microscopia óptica com ampliação 200x em cada ciclo de polimento, com a utilização de um microscópio óptico *Olympus – Modelo BX51RF* com câmera *Olympus SC30* conectada a um computador com o programa “*Stream Basic*” para a aquisição das imagens (dimensões 2048x1532 pixels).

Alguns testes iniciais foram feitos para definir o agente polidor, tempo, força e rotação que seriam aplicados à politriz semi-automática para remoção da espessura adequada, assim o polimento ocorreu com pasta de diamante de $1\mu\text{m}$, durante 25 minutos com uma força de 10N e rotação 110rpm. Assim, esta etapa do procedimento (polimento, microimpressões Vickers e

aquisição de imagens) foi repetida por 100 vezes para a obtenção de um volume microestrutural tridimensional.

4.1.7.2 Métodos Computacionais

O software de domínio público NIH ImageJ, versão 1.46r, foi utilizado para o processo de reconstrução tridimensional das imagens (S 1997). Este processo de visualização tridimensional inclui as seguintes etapas: segmentação de imagens, alinhamento das seções, reconstrução e visualização tridimensional do sólido.

4.1.7.2.1 Segmentação de imagens

Após a obtenção das micrografias bidimensionais em microscópio óptico, deu-se início ao pré-tratamento das mesmas. Este pré-tratamento também chamado de segmentação de imagens consiste em evidenciar a diferença de contraste entre uma fase e outra, contidas em uma amostra e pela diferenciação de pixels as imagens são binarizadas de forma a separar a fase de interesse das outras (matriz). Antes da etapa de alinhamento, alguns plugins disponíveis para melhoria das imagens foram utilizados. Primeiramente a imagem foi transformada em imagem 8bit em tom de escala cinza para diferenciar a fase sigma das outras fases. Então foi aplicado o “enhanced image”, “Contrast and Brightness” e melhorias no contraste e brilho para melhorar a diferenciação entre a fase sigma e matriz.

4.1.7.2.2 Alinhamento das seções

Nesta etapa as micrografias foram abertas sequencialmente para assim serem perfeitamente alinhadas. Duas séries de secção consecutivas são alinhadas através de pontos em comum (como as microimpressões Vickers no presente estudo). No processo de reconstrução tridimensional um bom alinhamento entre as seções é necessário para que ocorra precisão morfológica, conforme representado pela Figura 29.

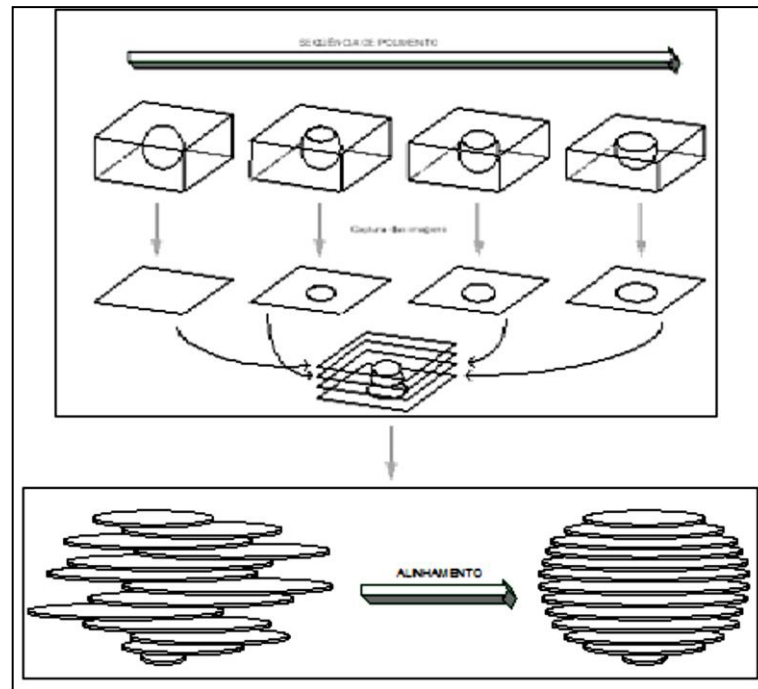


Figura 29 – Representação do processo de reconstrução tridimensional (B. C. WUNSCH 2003)

Para realização deste procedimento, foram testadas algumas sequências de alinhamentos desenvolvidas com alguns dos alinhamentos automáticos do programa Image J e também o alinhamento manual, utilizando o plug-in *Align Slice*, desenvolvido por (LANDINI 2006) para posteriormente utilizar o plug-in *StackReg* desenvolvido por (THÉVENAZ 2009).

Foram feitas combinações com cada um dos alinhamentos em ordens diferentes para verificar, após a reconstrução do sólido tridimensional, qual delas apresentaria melhor resultado ao aço Inoxidável Superduplex (AISD) UNS S32750, conforme mostrada na Tabela 8.

Tabela 8 - Sequências de alinhamentos. Fonte: Autora

Sequência	Alinhamentos
Automático	Translação + Rotação + Corpo-Rígido (1) Rotação + Translação + Corpo-Rígido (2)
Manual + Automático	Manual + Translação + Rotação + "affine" (3)

O passo seguinte foi a correção da pilha de imagens alinhadas, recortando as imagens para retirar as bordas onde visivelmente aparecia o alinhamento.

4.1.7.2.3 Reconstrução e Visualização 3D

A renderização do volume foi feita com a ajuda do plug-in “*Volume Viewer*”, desenvolvido por (BARTHEL 2009), foi possível visualizar o volume reconstruído tanto com a matriz, quanto com a ausência desta, podendo analisar o interior da microestrutura e consequentemente a morfologia da fase sigma.

4.1.8 Ensaio de Corrosão

Os testes eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica do ICEx.

4.1.8.1 Polarização Cíclica Potenciodinâmica

Para realização do ensaio foi utilizada uma célula eletroquímica do tipo Tait com reservatório para o eletrólito e três eletrodos: um de referência (Ag|AgCl|KCl_{sat.}), um de trabalho (amostras do aço AISD UNS S32750, com área de 1 cm²) e um contra eletrodo de platina, demonstrado na Figura 30. Os eletrodos de trabalho foram lixados (sem ataque) seguindo o sequenciamento descrito no item 4.1.2 de preparação metalográfica. Os ensaios eletroquímicos (potencial em circuito aberto e polarização cíclica potenciodinâmica) foram conduzidos em solução de 2H₂SO₄ + 1HCl, com o objetivo de avaliar a corrosão na presença de cloreto e ácido forte. As concentrações das soluções de HCl e H₂SO₄ foram dimensionadas de acordo com a pesquisa realizada por (Jufeng Hong 2013). A mesma foi preparada com água deionizada, e utilizada em temperatura ambiente. A solução foi descartada após cada ensaio, tendo sido sempre utilizada uma nova solução com o objetivo de evitar a influência da contaminação nos resultados. O ensaio foi repetido 5X para cada amostra afim de avaliar a reprodutibilidade do teste.

O ensaio consiste em duas etapas, onde a primeira é realizada medidas de potencial em circuito aberto (OCP). Esta primeira etapa define o potencial de corrosão, que se estabelece espontaneamente à superfície de um metal quando entra em contato com um meio, sem aplicação de corrente externa. Assim que este potencial se encontra estabilizado dá-se início a segunda etapa, onde são definidas as curvas de polarização (CP).

Para as medidas de potencial em circuito aberto, os valores de OCP em cada amostra foram monitorados utilizando potenciostato portátil da PalmSens, modelo EmStat3+. As curvas

foram geradas pelo *software PStTrace*. Os eletrodos ficaram imersos na solução descrita anteriormente por um período de 1800s.

Para a obtenção das curvas de polarização (CP), foi fixado no software como início da varredura um valor de -0,2V abaixo do potencial de corrosão encontrado, e como um valor de 1,5V acima do potencial encontrado para reverter o sentido da varredura. A velocidade de varredura foi definida como 1mV/s. O tempo de duração do ensaio para definição da curva de polarização cíclica foi de aproximadamente 50 min.

Ao final do ensaio as amostras foram lavadas com água destilada seguido de álcool isopropílico. Posteriormente com o objetivo de avaliar a superfície após ensaio, as amostras foram submetidas à análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

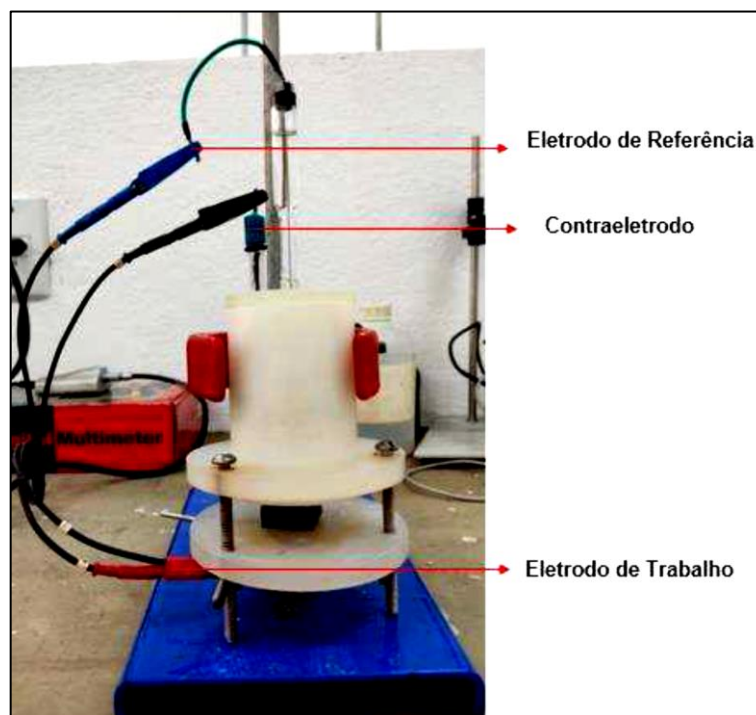


Figura 30 – Arranjo experimental para determinação do potencial de corrosão. Fonte: a autora.

4.1.8.2 Reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR)

O grau de sensitização das amostras (GDS) foi obtido por meio do teste de DL – EPR. O eletrodo de trabalho foi imerso em uma solução de 2M H_2SO_4 com uma adição controlada de HCl (0,5, 1, 1,5, 2 M). O arranjo experimental assim como a preparação das amostras segue o item anterior 4.1.8.1. Antes de iniciar o ensaio foram feitas as medidas de potencial aberto

(OCP). Primeiramente o eletrodo de trabalho foi polarizado catodicamente em -900mV vs. (Ag|AgCl|KCl_{sat.}) por 2 minutos para melhor reprodutibilidade.

As amostras foram polarizadas anodicamente a partir do potencial de corrosão estabelecido, até o potencial de +400 mV onde o material se encontrava passivo. Tal processo é chamado de ativação. Em seguida, a varredura foi revertida e a amostra foi polarizada catodicamente de volta ao potencial de corrosão (reativação). Tanto na ativação quanto na reativação a taxa de varredura empregada foi de 1,5mV s⁻¹. Durante a varredura anódica e a varredura reversa, o pico da corrente de ativação (i_a) e o pico da corrente de reativação (i_r) foram medidos. O grau de sensitização (GDS) de cada amostra foi calculado pela razão entre a corrente de reativação máxima (i_r) e a corrente de ativação (anódica) máxima (i_a) de acordo com a equação 13.

4.2 Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803)

Foram utilizadas dez amostras extraídas de uma chapa espessa laminada de AID UNS S31803. Este é classificado de acordo com sua composição química em aço inoxidável duplex de média liga e é um dos mais utilizados, por apresentarem resistência à corrosão intermediária e excelentes propriedades mecânicas. Sua composição química é descrita na Tabela 6.

Nove amostras sofreram tratamento térmico, enquanto uma delas foi mantida conforme recebida, para efeito de comparação com as demais. A temperatura do tratamento térmico foi determinada a partir de estudo preliminar que mostrou que poucos experimentos foram feitos a temperatura mais baixa do que a temperatura de cinética máxima (850°C) da nucleação e crescimento da fase sigma em aço inoxidável duplex. Já os tempos do tratamento térmico para o estudo da fase sigma, foram determinados a fim de que fosse possível obter dados significativos sobre o estudo de sua nucleação e crescimento.

4.2.1 Tratamento Térmico

Para o tratamento térmico utilizou-se o forno 01 localizado no laboratório de Tratamento Térmico da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR), com variação de temperatura de 1°C. O tratamento foi realizado com tempos diferentes variando de 1 minuto a 300 minutos a uma temperatura de 800°C, e posteriormente resfriadas ao ar para maior precipitação da fase sigma. Os tempos de tratamento térmico os quais as amostras ficaram expostas estão detalhados na Tabela 9.

Tabela 9 - Tempos de tratamento térmico. Fonte: Autora.

Amostra	Temperatura (°C)	Encharque (min)	Tempo (min)	Tempo Total (min)
1	800	13	1	14
2	800	13	15	28
3	800	13	30	43
4	800	13	45	58
5	800	13	60	73
6	800	13	90	103
7	800	13	120	133
8	800	13	210	223
9	800	13	300	313

O tempo de encharque foi determinado através do levantamento da curva de aquecimento do forno utilizado. Uma amostra do material foi conectada a um termopar do tipo K e esse conectado ao aparelho Spider 8, o qual possui portas de entrada para os dados oriundos do termopar. Com o auxílio do software Catman 4.5, que armazena os dados recebidos na frequência de 1 a 9.600 Hz, foi mensurada a temperatura em função do tempo e gerado então tabelas e gráficos. Neste trabalho, foi escolhida a frequência de 1 Hz possibilitando a obtenção dos dados sobre a evolução de aquecimento das amostras e assim determinando o tempo médio para homogeneização da temperatura. A Figura 31 demonstra a curva de aquecimento do forno obtida.

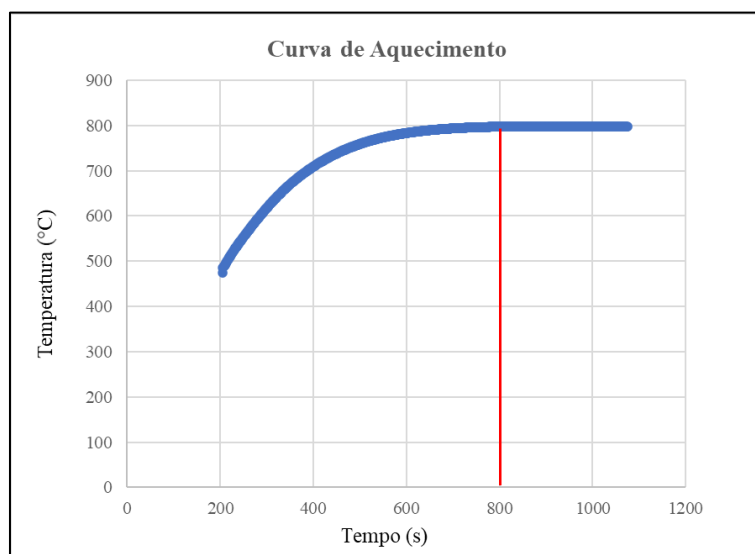


Figura 31 – Curva de aquecimento do forno. Fonte: Autora.

Como o tamanho das amostras pode variar por se tratar de um corte feito com máquina de corte convencional, optou-se pelo tempo de homogeneização de 800 segundos para ser o mais conservador possível.

4.2.2 Preparação Metalográfica

Para esta etapa de preparação metalográfica das amostras do aço inoxidável duplex foram realizados os procedimentos de lixamento, polimento e ataque químico para revelar a microestrutura conforme o item 4.1.2.

4.2.3 Microscopia Óptica (MO)

A análise da superfície para verificação da microestrutura via microscopia óptica foi realizada seguindo o item 4.1.3.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas das amostras foram observadas com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura EVO MA10 da Zeiss com filamento hexaboreto de lantânio (LB₆), que se encontra instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LMME) da EEIMVR/UFF. O microscópio foi operado no modo de elétrons retroespalhados e secundários, tensão de aceleração 20 kV, com um detector de estado-sólido de quatro quadrantes.

4.2.5 Procedimentos Estereológicos

Baseado em métodos clássicos de estereologia, a estrutura é analisada por seções planas. Os mesmos procedimentos utilizados para análise do aço inoxidável superduplex mencionados no item 4.1.5., também foram utilizadas para o aço inoxidável duplex.

4.2.6 Ensaio de Corrosão

Os testes eletroquímicos para análise das curvas de polarização e avaliação do grau de sensitização das amostras do aço inoxidável duplex foram realizados de acordo com os procedimentos utilizados nos itens 4.1.8.; 4.1.8.1 e 4.1.8.2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica foi utilizada para visualização da microestrutura dos materiais em estudo e para os procedimentos estereológicos.

5.1.1 Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750)

Com o auxílio do microscópio óptico, foram geradas as micrografias e a partir dessas foi possível realizar uma demonstração da evolução da microestrutura de acordo com o tempo de tratamento térmico. A Figura 32 apresenta a microestrutura da amostra do aço inoxidável superduplex como recebido. Em que a ferrita (α) se apresenta como a fase mais escura e austenita (γ) como a fase mais clara, ambas alongadas na direção de laminação.

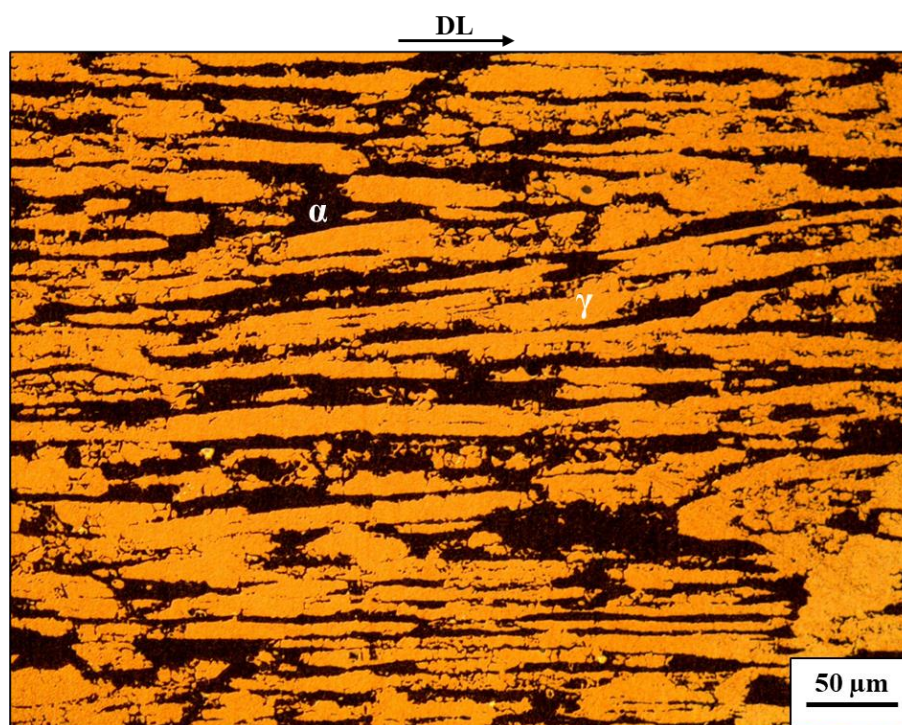


Figura 32 – Micrografia da amostra como recebida (CR), mostrando α – ferrita (escura) e γ – austenita (clara). Pode-se observar os grãos alongados de ambas as fases: DL: direção de laminação. Aumento 200X, ataque Behara. Fonte: A autora.

As amostras tratadas a 700°C por 0,50h; 0,75h; 1h e 1,5h têm microestrutura semelhantes à amostra CR, pois para essa temperatura de tratamento o surgimento da fase sigma (σ) se dá a partir do tempo de 2,0h e se apresenta como pontos brancos, sendo uma fase que ocorre sempre associada aos contornos de grão ferrita/austenita, de acordo com a Figura 33.

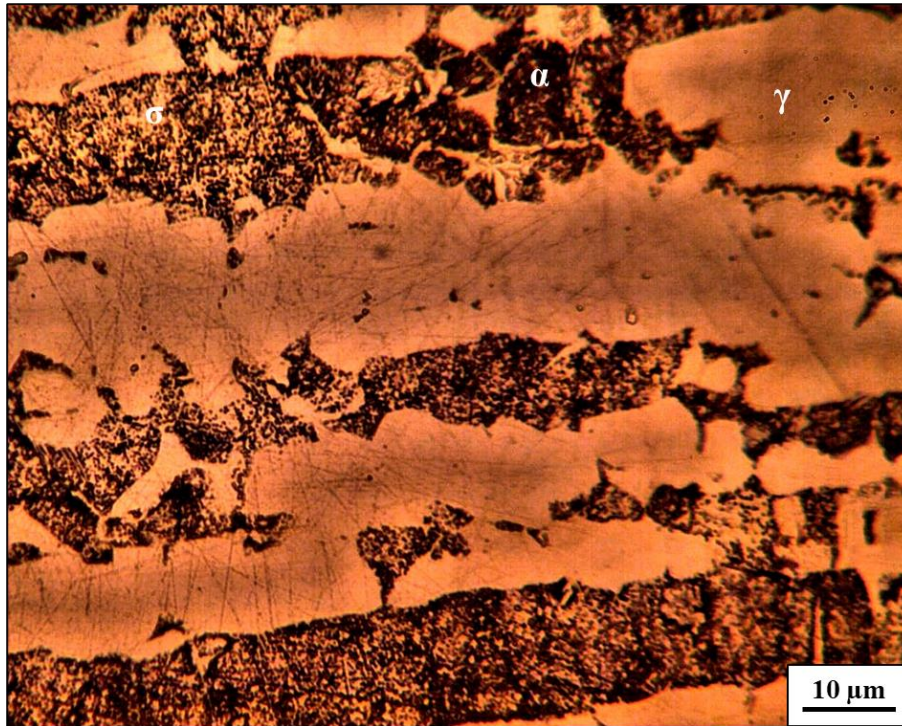


Figura 33 – Micrografias da amostra tratada a 700°C por 2h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.

Segundo (Borba 2008), a morfologia da fase sigma pode ser de duas formas: morfologia maciça presente em temperaturas mais altas (900°C) e microestruturas lamelares presentes em temperaturas mais baixas (700°C).

Com 12h de tratamento térmico, o aço apresenta sigma (σ) em sua estrutura e pode-se observar a diminuição de ferrita (α). A microestrutura da Figura 34 demonstra formação de sigma (σ) em lamelas, provavelmente intercaladas com ferrita ou austenita empobrecidas, indicando a formação de sigma por precipitação descontínua ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ empobrecida em Cr e Mo) ou por decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$).

Com o aumento do tempo de exposição ao tratamento térmico a fase sigma vai aumentando de tamanho a partir do consumo da ferrita e fica mais evidenciada no tempo de 50h (Figura 38).

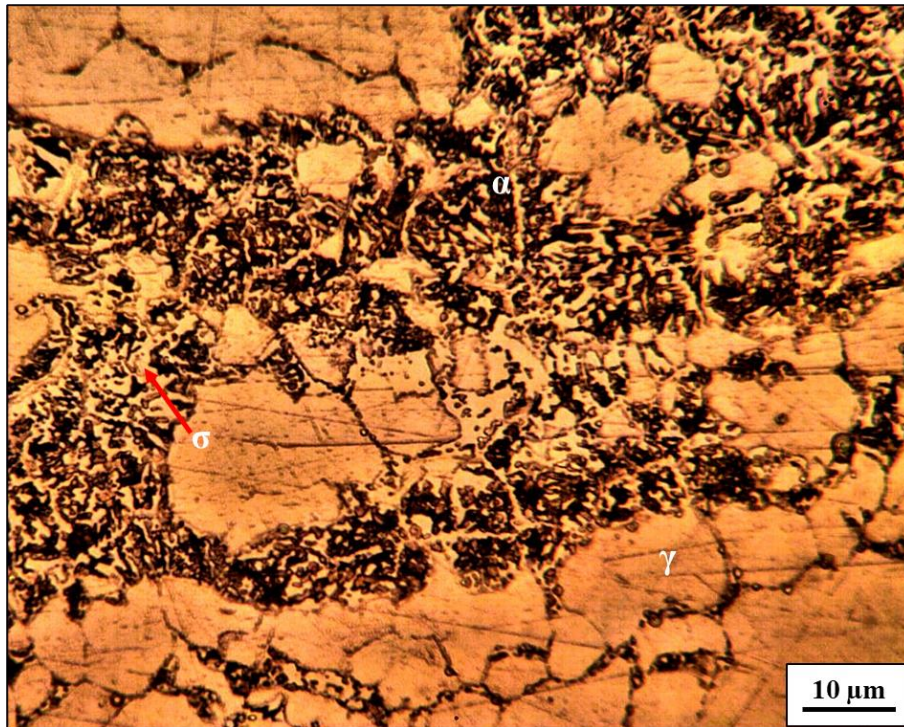


Figura 34 – Micrografia da amostra tratada a 700°C por 12h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.



Figura 35 – Micrografia da amostra tratada a 700°C por 50h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.

As amostras tratadas por 0,50h e 0,75h a 750°C apresentaram em suas estruturas apenas as fases ferrita (α) e austenita (γ), assim como a amostra recebida. Já na Figura 36 é possível verificar o aparecimento da fase sigma entre os grãos de ferrita e austenita. O surgimento da fase sigma para essa temperatura ocorre em menor tempo de exposição em comparação a 700°C, se dá em 1h de tratamento térmico.

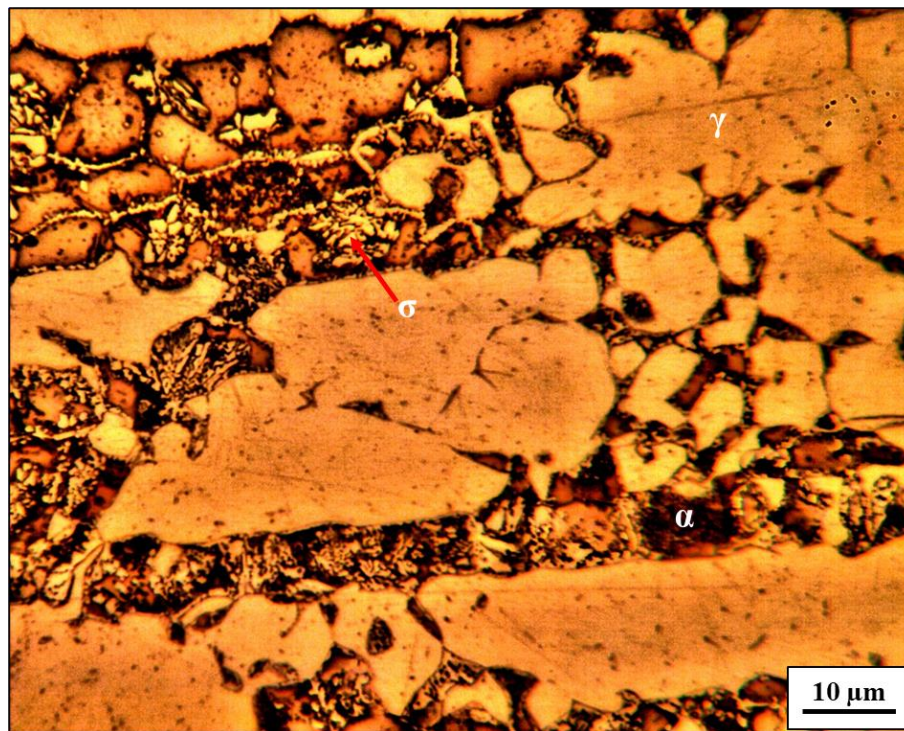


Figura 36 – Micrografia da amostra tratada a 750°C por 1h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.

De acordo com (POHL, STORZ e GLOGOWSKI 2007), dependendo da temperatura de trabalho, diferentes morfologias podem ser encontradas para a fase sigma. Na decomposição lamelar há crescimento cooperativo de sigma, formando lamelas das fases sigma e austenita dentro da estrutura da ferrita, usando o cromo cedido pela ferrita, processo observado em materiais expostos a temperaturas entre 700°C e 800°C. Ainda, (POHL, STORZ e GLOGOWSKI 2007) diz que no material envelhecido entre 750°C e 800°C é formado uma fase σ com morfologia do tipo “coral” (*coral like structure*), com placas de fase sigma (σ) menores distribuídas sobre forma de rede.

Na microestrutura da Figura 37, referente à amostra tratada por 2h a 750°C observa-se lamelas de sigma e, aparentemente, ferrita, originadas de precipitação descontínua de ferrita em sigma e ferrita empobrecida ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$). Existe a formação tipo coral, indicando que parte da formação de sigma pode ser originária da precipitação descontínua de ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$). Mas ainda outras duas hipóteses de transformação de fases ocorridas nesta amostra: decomposição

eutetóide lamelar ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), gerando lamelas de sigma e austenita secundária, ou transformação da ferrita empobrecida em austenita secundária.

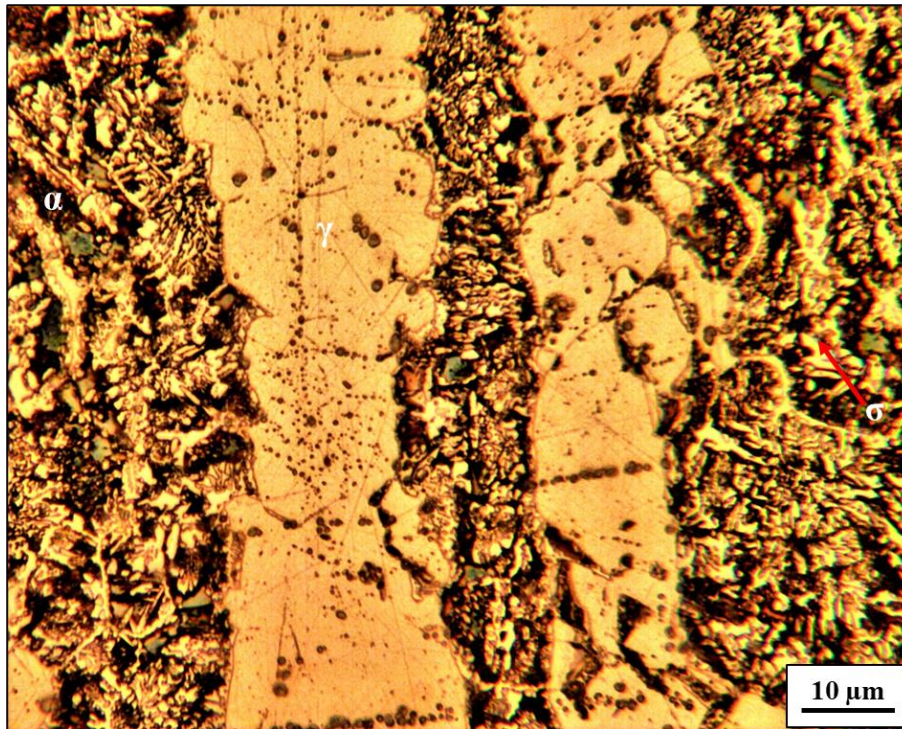


Figura 37 – Micrografia da amostra tratada a 750°C por 2h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.

Na amostra tratada a 750°C por 12h mostrada na Figura 38 nota-se que praticamente não existe mais qualquer fração de ferrita na estrutura. As lamelas encontradas no material podem ser tanto indicações de decomposição eutetóide lamelar de ferrita em sigma e austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) ou transformação da ferrita secundária (proveniente da precipitação descontínua de sigma a partir da ferrita) em austenita secundária. Percebe-se, nesta amostra, que as lamelas se apresentam mais largas do que na amostra de 2h (Figura 37), indicando possível crescimento de sigma a partir da austenita existente no material.

Após 50h de tratamento térmico a 750°C não existe mais ferrita na estrutura do aço (Figura 39). O que se observa é uma morfologia mais maciça de sigma entre os grãos de austenita, além de pontos de sigma no interior da austenita. Como praticamente já não existia ferrita na estrutura do aço desde as 12h de tratamento, esta fase provavelmente está se formando a partir da austenita secundária presente na estrutura do aço.

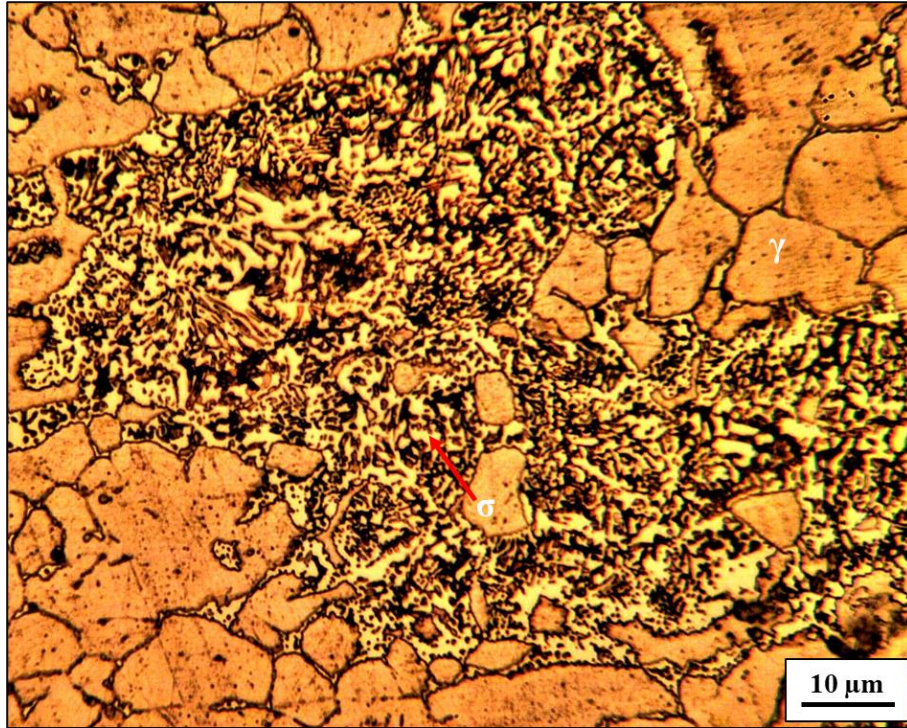


Figura 38 – Micrografia da amostra tratada a 750°C por 12h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.

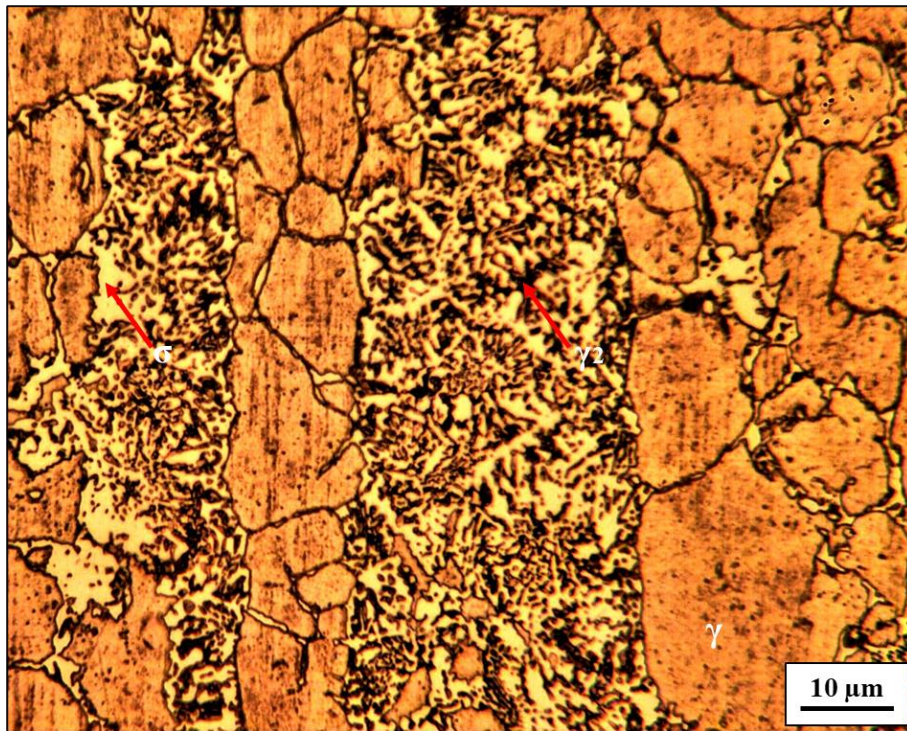


Figura 39 – Micrografia da amostra tratada a 750°C por 50h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.

No tratamento térmico a 800°C, já no primeiro tempo de tratamento, 0,50h, é possível observar o surgimento de maneira bem relevante da fase sigma (Figura 40).

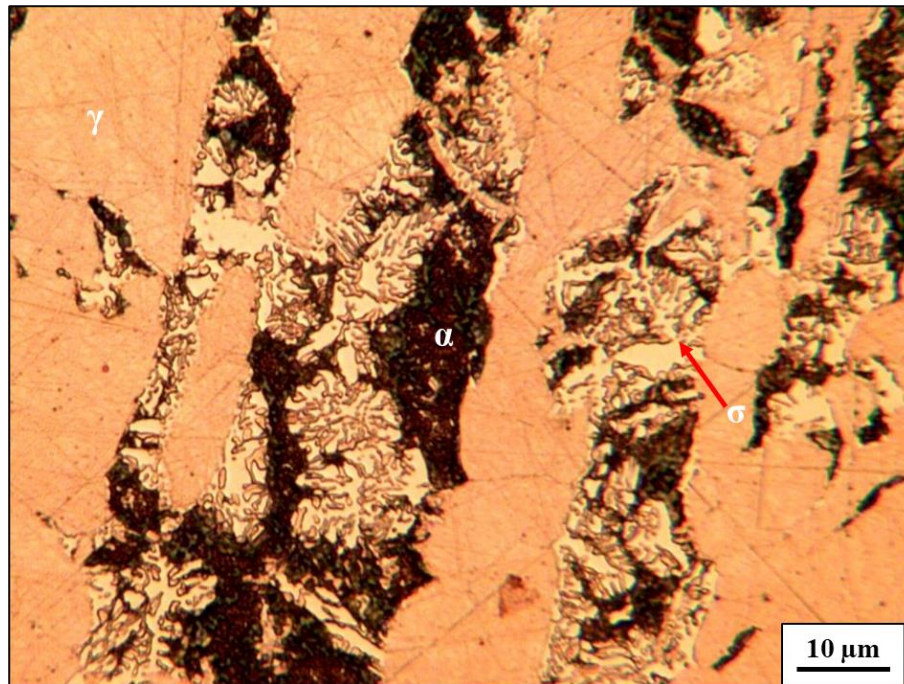


Figura 40 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 0,50h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.

Na Figura 41 observa-se a microestrutura da amostra tratada a 800°C por 1h. Nela verifica-se a fase sigma com morfologia em coral, indicando ou precipitação descontínua de sigma e formação de ferrita empobrecida a partir da ferrita original do material ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), ou decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), que geraria sigma e austenita secundária intercaladas. Contudo, há também formações de sigma mais maciças localizadas entre os grãos de ferrita e austenita, o que caracterizaria outros dois possíveis mecanismos de formação de sigma: decomposição eutetóide divorciada ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) ou precipitação contínua de sigma ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$).

A partir de 12h de tratamento térmico a 800°C quase não se é encontrada ferrita na estrutura do aço. Após 30h (Figura 42) as únicas fases encontradas no aço inoxidável são sigma e austenita. A morfologia de sigma neste momento é maciça e bem definida entre os grãos de austenita. Há, inclusive, precipitados de sigma no interior do grão da austenita, indicando a nucleação de sigma a partir da austenita. (MAGNABOSCO, ALONSO-FALEIROS, et al. 2002) observaram este fenômeno após envelhecimento isotérmico a 850°C por mais de 100 horas. Estudos de (THORVALDSSON, et al. 1985) demonstraram que um aço SAF2205 tratado a 850°C por mais de 9 horas apresenta crescimento da fase sigma após consumo total

da ferrita durante decomposição eutetóide desta fase ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Neste momento, a fase sigma está crescendo a partir da austenita.

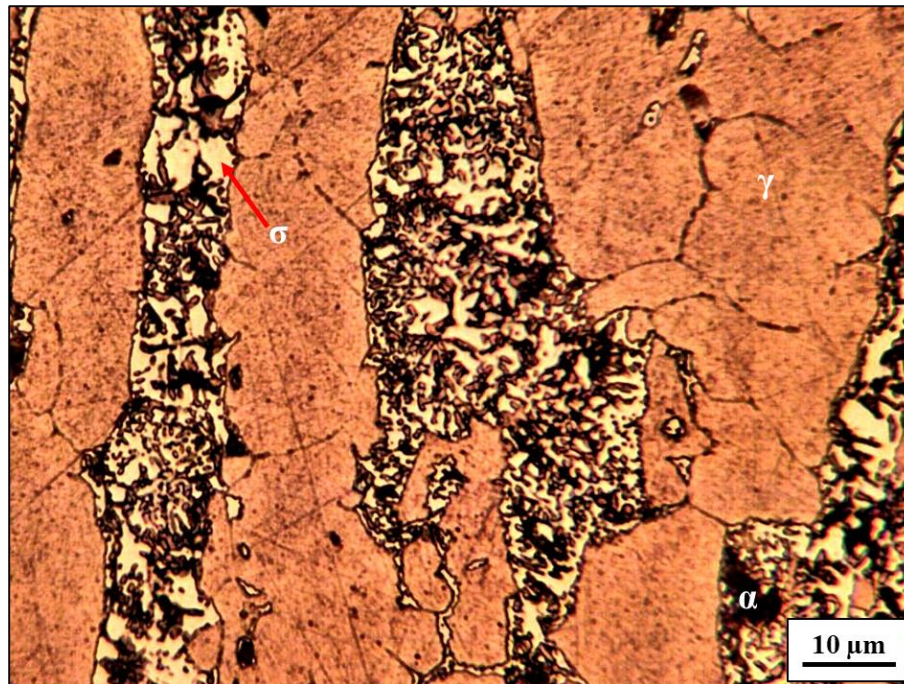


Figura 41 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 1h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.

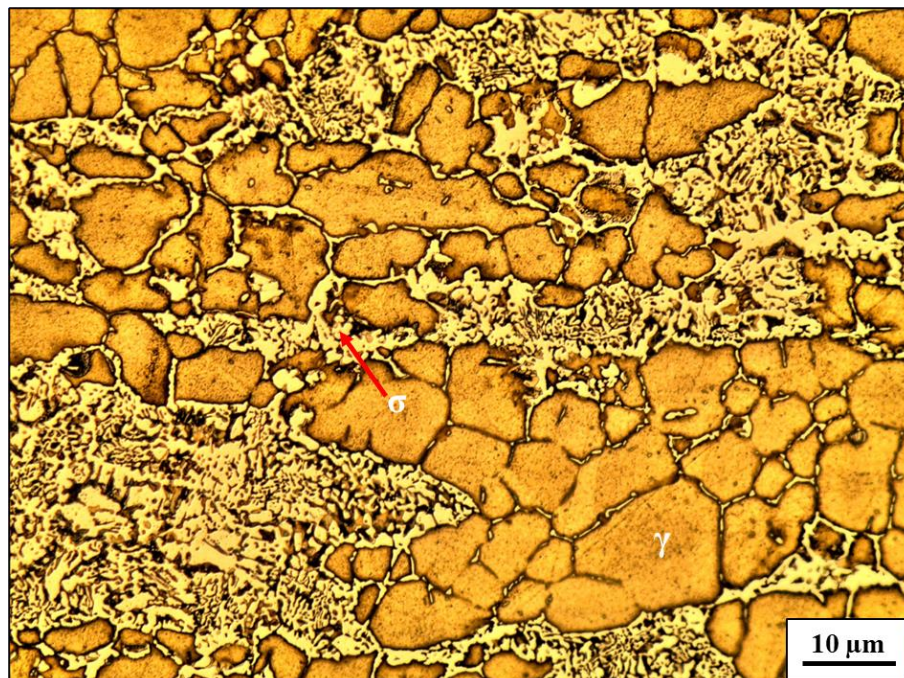


Figura 42 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 30h, aumento 500X, ataque Behara. Fonte: A autora.

5.1.2 Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803)

Com o auxílio do microscópio óptico, foram geradas as micrografias e a partir dessas foi possível realizar uma demonstração da evolução da microestrutura de acordo com o tempo de tratamento térmico. A Figura 43 apresenta a microestrutura da amostra do aço inoxidável Duplex como recebido. Em que a ferrita (α) se apresenta como a fase mais escura e austenita (γ) como a fase mais clara.

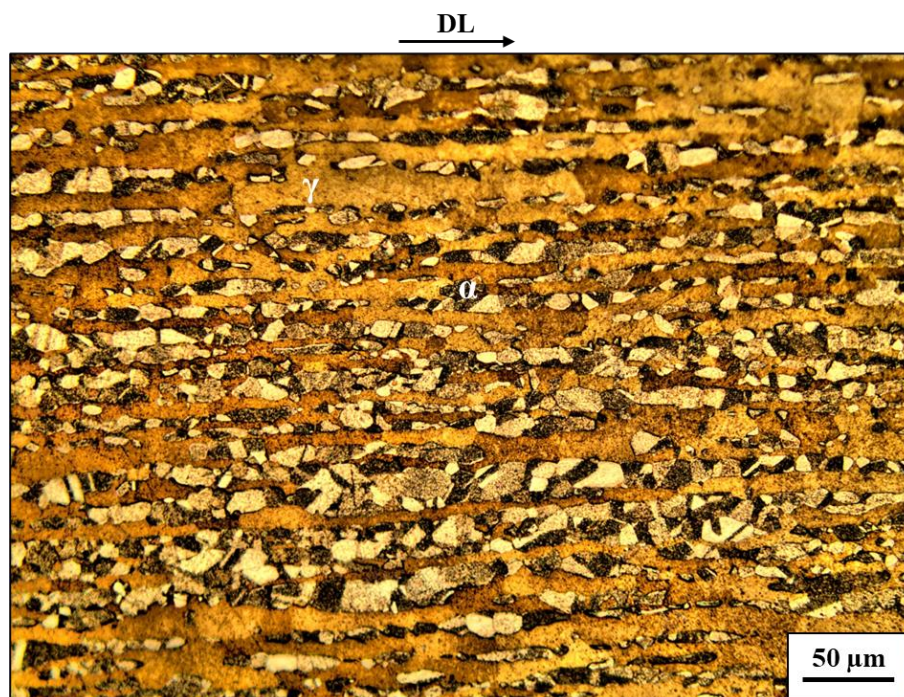


Figura 43 – Micrografia da amostra como recebida (CR), mostrando α – ferrita (escura) e γ – austenita (clara) Pode-se observar os grãos alongados de ambas as fases: DL: direção de laminação. Aumento 200X, ataque ácido pícrico e Behara. Fonte: A autora.

Uma das possíveis maneiras pelas quais ocorre a formação da fase sigma (σ) na estrutura dos aços inoxidáveis é nucleação e crescimento a partir da ferrita originalmente encontrada na estrutura do aço, podendo se apresentar de forma contínua ou descontínua (MAGNABOSCO 2001). A fase sigma (σ) tem seu surgimento evidenciado nas amostras que sofreram tratamento térmico, no entanto foi possível observar o seu surgimento apenas a partir do tratamento térmico por 60 min (Figura 44), antes desse tempo de tratamento foi possível observar que não há mudança microestrutural significativa. Este comportamento evidencia que o tempo empregado de 60 min foi suficiente para o início da nucleação da fase sigma.

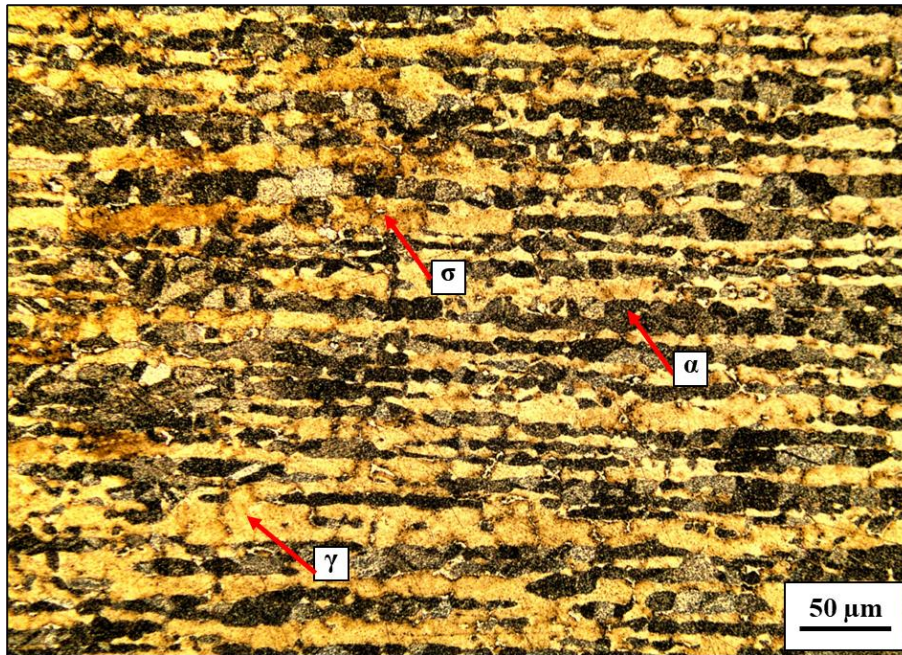


Figura 44 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 60 min, aumento 200X, ataque ácido pícrico e Behara.

Fonte: A autora.

Com o aumento do tempo de exposição ao tratamento térmico a fase sigma vai aumentando de tamanho a partir do consumo da ferrita e fica mais evidenciada no tempo de 210 e 300 min. Observa-se também os grãos de ferrita e austenita recristalizados, adquirindo assim uma morfologia diferente daquelas apresentadas até o momento.

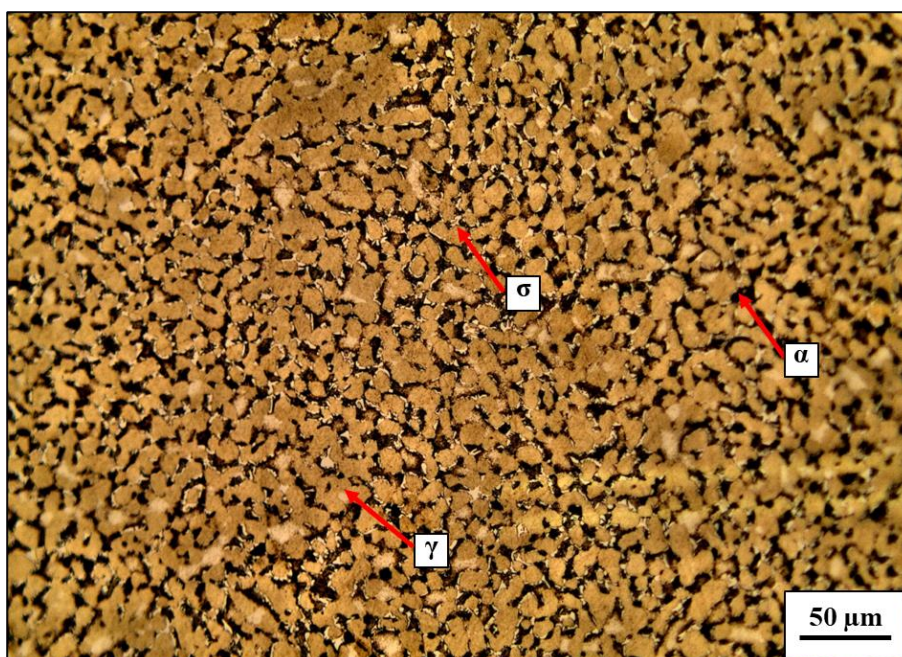


Figura 45 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 210 min, aumento 200X, ataque ácido pícrico e Behara.

Fonte: A autora.

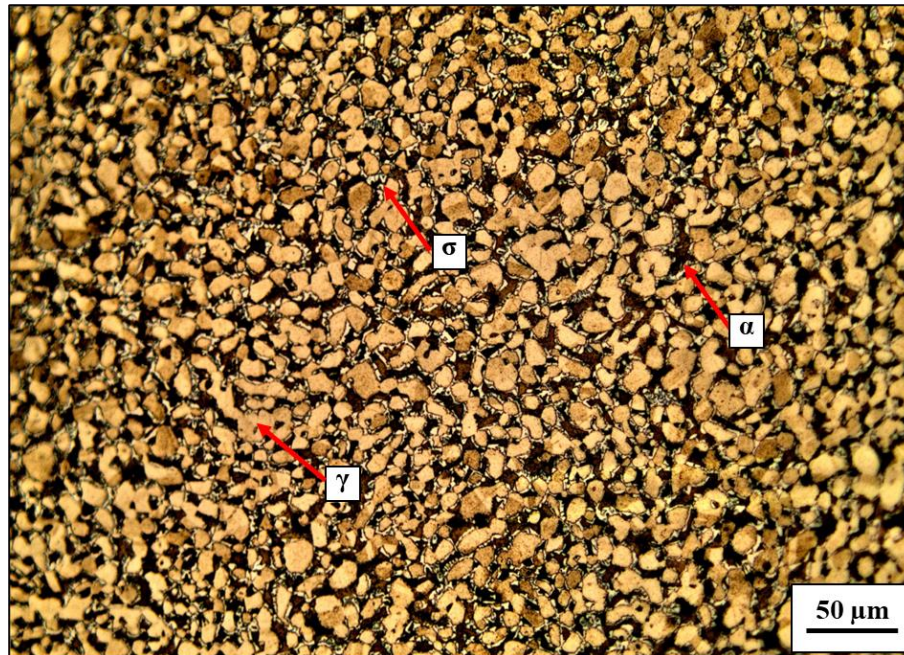


Figura 46 – Micrografia da amostra tratada a 800°C por 300 min, aumento 200X, ataque ácido pícrico e Behara.

Fonte: A autora.

5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É importante destacar que a utilização do MEV vem como um auxílio ao uso do microscópio óptico para análise das fases presentes.

5.2.1 Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803)

Para visualização das fases presentes, foram feitas imagens na amostra tratada a 300 minutos com auxílio do MEV utilizando-se dos sinais de elétrons secundários (ES) e retroespalhados (ERE). Com o sinal de elétrons secundários (Figura 47) é possível obter imagens onde se podem ver os relevos das fases presentes, já com o sinal de elétrons retroespalhados (Figura 48) o detector é instalado de maneira que a imagem forneça contraste por número atômico das espécies químicas presentes. A imagem produzida será escura para elementos de baixo número atômico e clara para elementos químicos mais pesados.

As Figura 47 e Figura 48 mostram a morfologia das principais fases encontradas no aço inoxidável duplex na condição de TT de envelhecimento a 800°C por 300 minutos numa micrografia eletrônica obtida com o auxílio do sinal de elétrons secundários e retroespalhados

com aumento de 2000X. A ferrita presente no aço inoxidável pode se transformar em sigma e ferrita pobre em cromo e molibdênio ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), ou decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), que geraria sigma e austenita secundária intercaladas. Esta ferrita pobre em seus elementos estabilizadores pode tornar-se rica em níquel (elemento estabilizador da austenita) e ficar instável, transformando-se em austenita secundária, assim chamada por apresentar composição química diferente da austenita original. Quando o crescimento de sigma é descontínuo (ou celular), apresenta-se na estrutura do aço como uma formação de corais (por isso é chamada “*coral-like*”) (WAGNER e ZWILLING 1984). Esta morfologia é observada no presente trabalho.

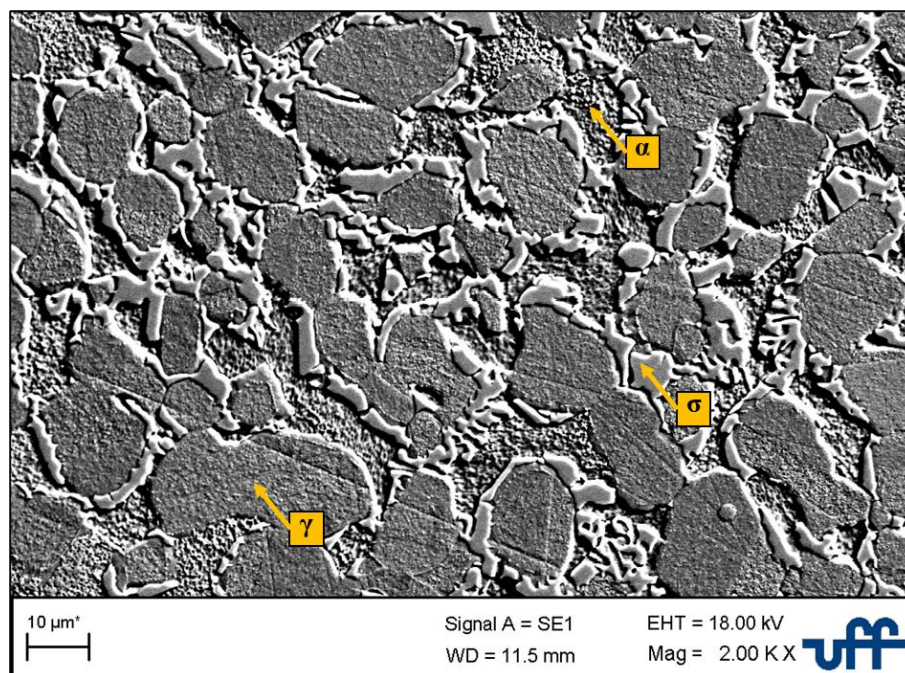


Figura 47 – Micrografia do aço inoxidável duplex tratado a 800°C por 300 min aumento 2000X no modo de elétrons secundários com indicação das fases encontradas. (Tensão de aceleração =18 kV). Fonte: A autora.

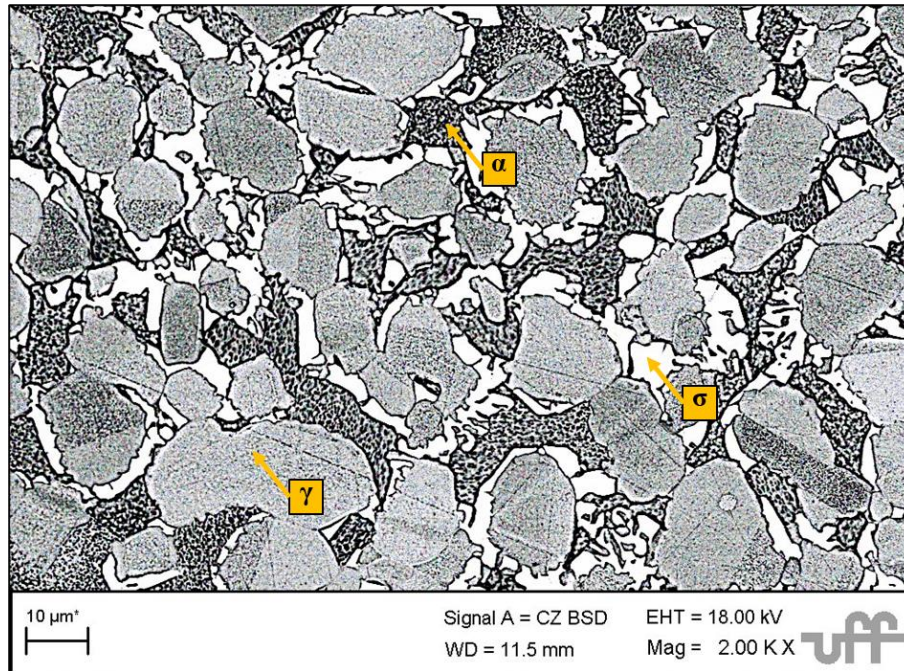


Figura 48 – Micrografia do aço inoxidável duplex tratado a 800°C por 300 min aumento 2000X no modo de elétrons retroespalhados com indicação das fases encontradas. (Tensão de aceleração =18 kV). Fonte: A autora.

5.3. Termodinâmica Computacional, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria Dispersiva de Energia

5.3.1 Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750)

Foi levantado o diagrama de equilíbrio do aço inoxidável superduplex com composição química apresentada na Tabela 1 com o auxílio do software Thermo-Calc com banco de dados TCFE7. O diagrama é apresentado na Figura 49. Através deste diagrama, é possível extrair a porcentagem em massa dos elementos em qualquer temperatura desejada. A Tabela 10 contém a porcentagem em massa dos elementos Fe, Cr, Mo e Ni a 800°C, na fase sigma, obtidos pelo diagrama da Figura 49.

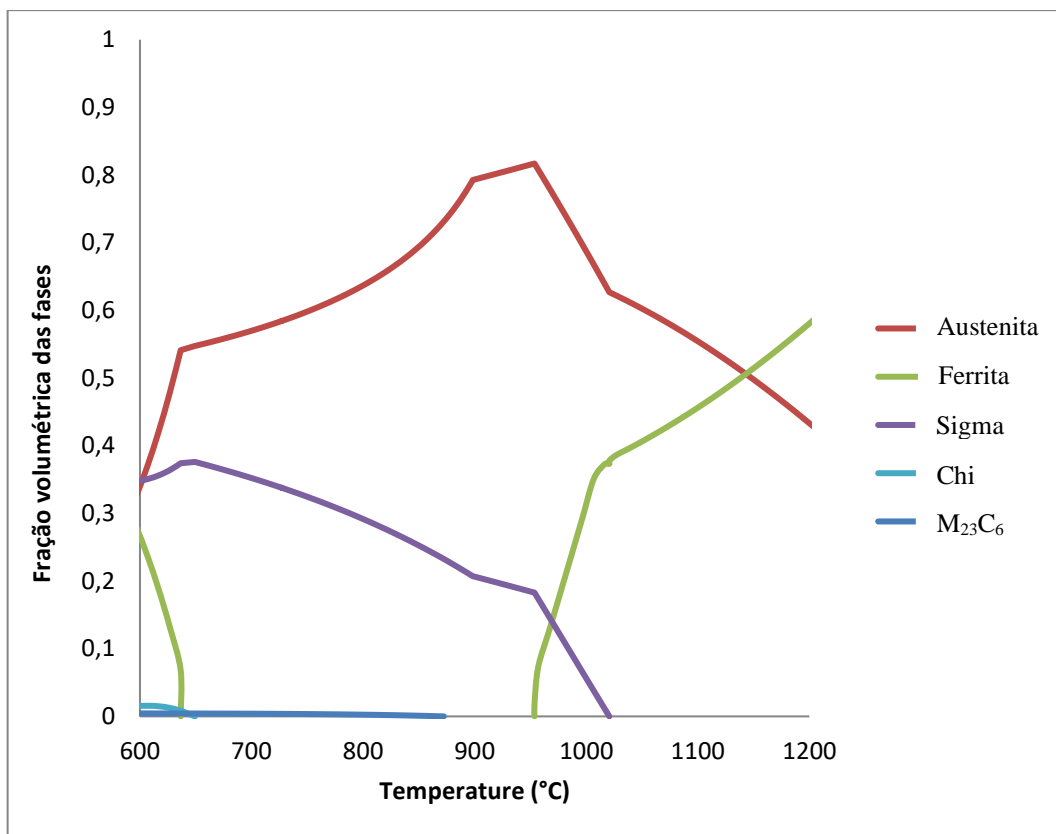


Figura 49 – Diagrama de fase de equilíbrio do aço inoxidável superduplex calculado termodinamicamente com o auxílio do software Thermocalc. Fonte: A autora.

Tabela 10 – Composição química da fase sigma (massa (%)) em Thermo-Calc 800°C e experimental 800°C por 30h. Fonte: a autora.

Elementos	Fe	Cr	Mo	Ni
Thermocalc	53,7	34,5	8,3	3,0
Experimental	53,2 ± 1,0	30,2 ± 0,5	10,5 ± 0,4	6,0 ± 1,0

Com o auxílio do MEV, acoplado ao EDS determinou-se a porcentagem em massa da fase sigma (Fe, Cr, Mo e Ni) nas amostras tratadas a 800°C até 30h, conforme apresentado na Tabela 2, para comparação com os dados fornecido pela Thermo-Calc. A Figura 50 mostra duas micrografias obtidas usando MEV da amostra tratada a 800°C por 30h. Essas micrografias mostram os locais da análise EDS. Cada linha na micrografia teve uma média de 10 pontos de leitura. Vinte linhas foram medidas. Assim, um total de 200 pontos gerou os valores médios apresentados na Tabela 10. A amostra tratada a 800°C por 30 h foi a que mais se aproximou dos valores de equilíbrio mostrados no Thermo-Calc.

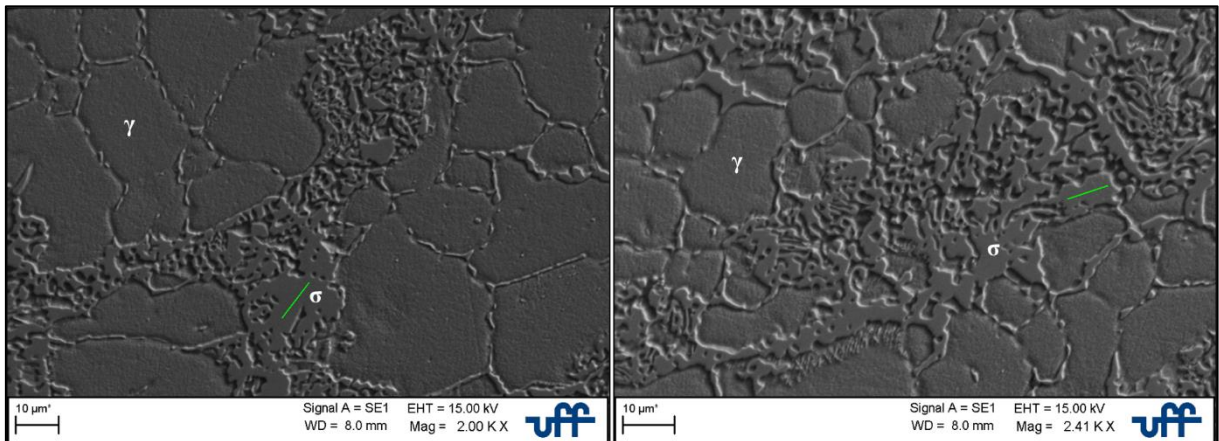


Figura 50 – Micrografias da amostra tratada a 800°C por 30h, apresentando austenita (γ) e sigma (σ) em diferentes posições da amostra. A linha verde mostra a posição na qual foi realizada a leitura de EDS.

Fonte: A autora.

Os valores encontrados pela análise EDS estão de acordo com a composição calculada com o auxílio do software Thermo-Calc (Tabela 10). Por isso, esta amostra foi escolhida para a reconstrução 3D como mostrado no item 5.6, representando o aço inoxidável superduplex em equilíbrio.

5.4. Análise quantitativa das transformações de fase

Após serem geradas as micrografias foi possível medir as frações volumétricas das fases presentes e o tamanho da fase sigma através da metalografia quantitativa (estereologia quantitativa).

5.4.1 Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750)

A partir das medidas estereológicas realizadas nas amostras do aço inoxidável Superduplex tratado a 750°C foi possível calcular através da equação (11) descrita no item 3.4.1, o tamanho médio das intersecções da fase sigma e está relacionado com a fração volumétrica da fase sigma e área interfacial da fase sigma com as outras fases em questão.

A temperatura utilizada aqui é inferior a 850°C, porque essa temperatura é considerada mais adequada para estudar o início da nucleação e o crescimento da fase sigma, pois vários autores consideram 850°C como a temperatura na qual a formação da fase sigma (R.

Magnabosco 2009), (ELMER 2006) e (Sieurin e Sandström 2007) se transforma com a cinética mais rápida.

A Figura 51 mostra que o tamanho médio de sigma $\langle \lambda \rangle$ cresce em função da sua fração volumétrica, chegando ao tamanho máximo de $3,25\mu\text{m}$. Pela Figura 52 observa-se também que o tamanho médio de sigma $\langle \lambda \rangle$ cresce em função do tempo de tratamento térmico, onde seu surgimento se dá a partir de 1h de tratamento.

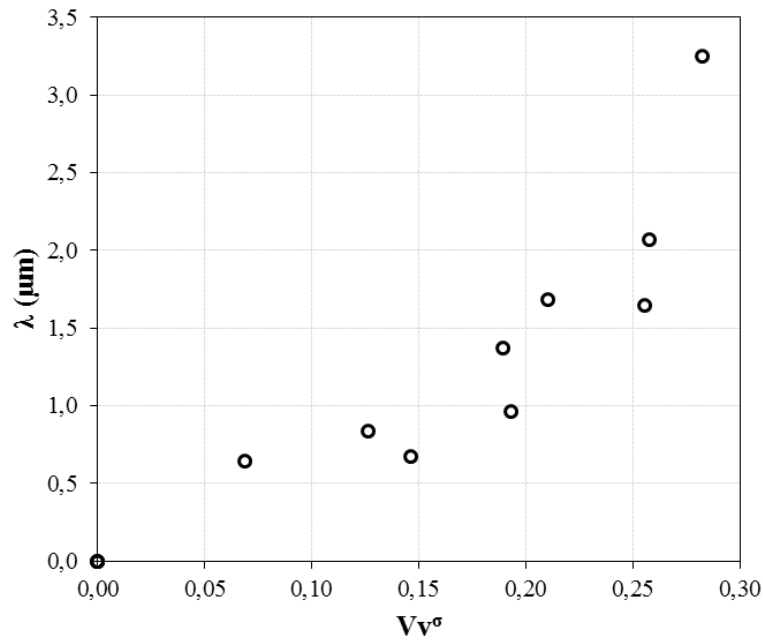


Figura 51 – $\langle \lambda \rangle$ versus Vv^σ . Fonte: a autora.

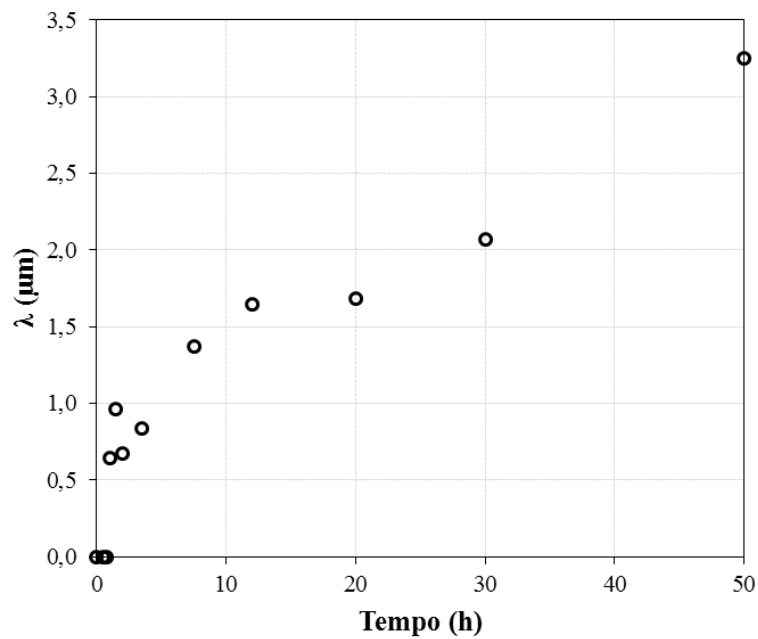


Figura 52 – $\langle \lambda \rangle$ versus tempo de tratamento térmico. Fonte: a autora.

5.4.2 Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803)

A partir das medidas estereológicas foi possível calcular as frações volumétricas das fases. Foram realizados cálculos dos valores das médias das frações volumétricas das fases austenita, ferrita e sigma, para ser verificada a evolução da formação da fase sigma e o consumo da ferrita. Pode-se observar pela Figura 53 que há um aumento da fase sigma em função do tempo de tratamento térmico e que seu crescimento está diretamente ligado ao consumo da ferrita existente na amostra. A fase sigma surge a partir da interface ferrita/austenita ou ferrita/ferrita e avança em direção à ferrita. Observa-se o surgimento de fase sigma a partir de 60 minutos de tratamento até 300 minutos com um grande consumo de ferrita, acarretando no aumento da fase sigma, sendo os tempos de envelhecimento utilizados insuficiente para consumir toda a ferrita do aço. A austenita se mantém praticamente constante, o que mostra que a fase sigma não interferiu nessa fase. Nota-se que o valor máximo de sigma formado é em torno de 0,292 ou 29,20%.

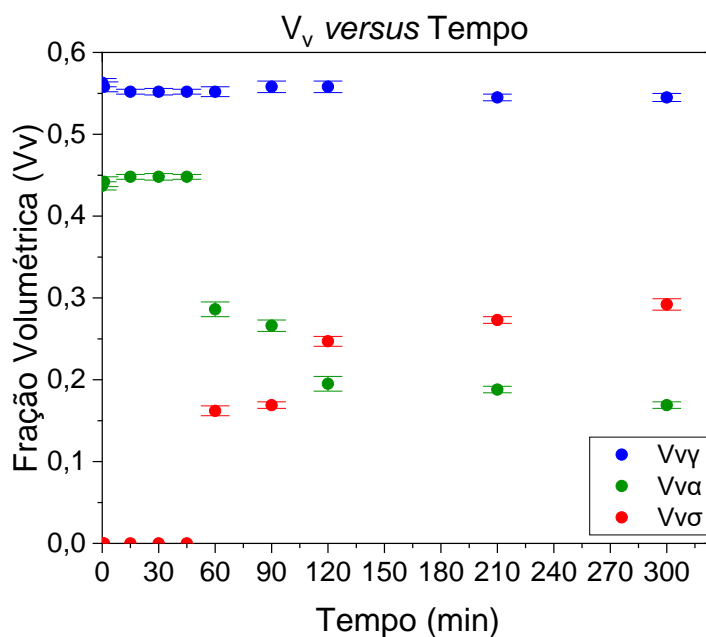


Figura 53 – Fração volumétrica *versus* Tempo. Fonte: a autora.

Como apresentado por (R. Magnabosco 2009) a cinética de precipitação da fase sigma em aço inoxidável duplex na faixa de 700-850°C pode ser representada por equação do tipo JMAK, Equação 3. Onde k e n são constantes, que dependem da taxa de nucleação, crescimento e forma dos precipitados. (R. Magnabosco 2009) encontrou n igual a 0,92 para a amostra envelhecida a 800°C. A microestrutura inicial mostrada por ele era de morfologia lamelar. Neste trabalho a microestrutura inicial do aço inoxidável duplex também tem morfologia lamelar dos grãos austenita, Figura 43. Após o envelhecimento a 800°C em tempos até 300 minutos, foi realizada para cada tempo de tratamento, a medida da fração volumétrica de fase sigma como apresentado pela equação 3 e a cinética de precipitação da referida fase é apresentada na Figura 54. Os dados da Figura 53 para a fase sigma foram normalizados, dividindo-se a fração volumétrica de sigma obtida em cada tempo pelo valor máximo encontrado ao final do tratamento. Assim, esses dados são mostrados na Figura 54 e os dados foram ajustados com a Equação 3, JMAK linearizada.

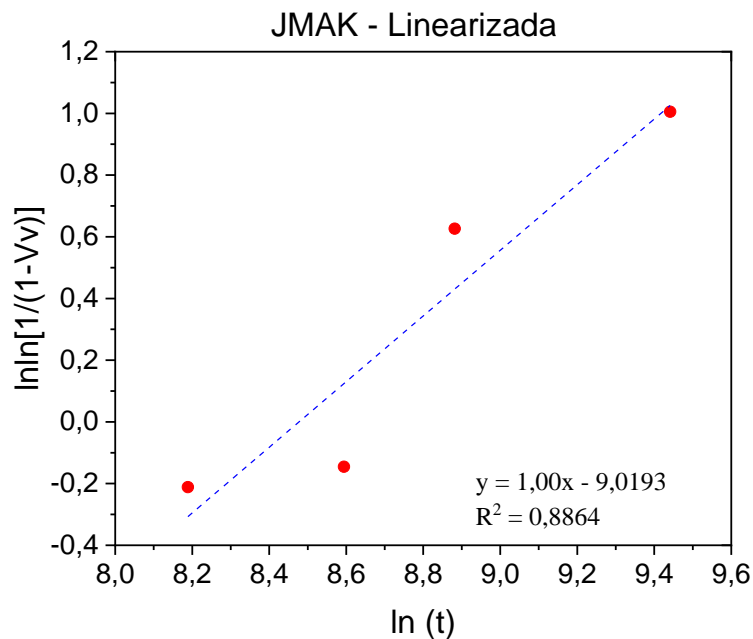


Figura 54 – Fração volumétrica normalizada da fase sigma em função do tempo de envelhecimento, na temperatura de 800°C. A linha tracejada representa o ajuste dos dados experimentais a Equação 3 (JMAK). Fonte: a autora.

O valor obtido utilizando JMAK aplicada aos dados experimentais, foi $n = 1,00$ e $k = 1,2105 \times 10^{-4}$, com o coeficiente de determinação R^2 em torno de 0,9, mostrando um excelente ajuste. O valor de n é igual a 1, o que indica que a nucleação da fase sigma é controlada pela difusão, no caso, do cromo na matriz, conforme Tabela 3. Este resultado está de acordo com o encontrado por (R. Magnabosco 2009).

5.5. Contiguidades, Taxa de Migração Interfacial e Modelos Cahn

A partir das medidas estereológicas realizadas nas amostras do aço inoxidável Superduplex tratado a 750°C, a relação de contiguidade foi calculada usando as equações descritas anteriormente no item 4.1.6. Essa temperatura foi escolhida baseada em estudos anteriores para que fosse possível entender melhor os mecanismos de nucleação, e foram utilizados diferentes e variados tempos para que fosse estudado a cinética do AISD.

Uma questão sobre a nucleação da fase sigma pode ser levantada. Ela surgiria nos contornos ferrita/austenita ou nas arestas/faces/contornos dos grãos? Em trabalho anterior (Soares, Nilo Mendes e Silva 2019) sugeriram que ela surgiria nas arestas e cresceria em direção a fase ferrita.

Analisar a contiguidade das fases passa a ser primordial para entendimento de como ela forma e cresce. Será que ela nucleia homoganeamente ou em cluster? A contiguidade é usada geralmente em estudos de recristalização, mas pode ser utilizada para qualquer transformação de fase no estado sólido (R. A. VANDERMEER 2001). Só é necessária uma dedução específica para o presente trabalho. Para termos de esclarecimento, como o interesse era nas interfaces individuais, a análise de contiguidade da fase ferrita/sigma é comparada com a fração volumétrica de sigma formada, medida por estereologia, equação 14.

A Figura 56 apresenta o gráfico de contiguidade entre as fases ferrita/sigma obtida pela equação 16 e a fração volumétrica de sigma, para os tempos de tratamento térmico de 750°C para o aço superduplex. Como a fase sigma não consome todas as outras fases presentes, o valor total de sigma ficou em torno de 30%, medida pela equação 17, não chegando a 100% de transformação. Assim $C_{\alpha\sigma} = 3V_{V\sigma}$, ou seja, é feita uma adaptação do apresentado por Vandermeer. O 100% de transformação apresentado para o caso da transformação completa de uma matriz para novos grãos, aqui no caso, seria em torno de (1/3) de transformação.

Nota-se pela Figura 56 que os pontos estão próximos ao modelo. O que indicaria que os núcleos da fase sigma estão distribuídos aleatoriamente em relação a ferrita. Não apresentando um desvio linear positivo em relação a fração volumétrica. (R. A. VANDERMEER 1992) a

partir de medições estereológicas (S_V e V_V) estudou previamente o comportamento da relação de contiguidade de três sistemas de transformação. Todos os três casos exibiram desvio linear positivo. No caso de Vandermmmer foi estudado a recristalização de alumínio comercial trabalhado a frio, recristalização de alumínio comercial trabalhado a quente e a decomposição da austenita para ferrita em um aço hipoeutetóide. Ou seja, apresentou nucleação por clusters. No presente trabalho, os núcleos indicam estar distribuídos aleatoriamente. Esse foi primeiro resultado apresentado na literatura de contiguidade entre as fases sigma e ferrita em aço inoxidável superduplex. A diferença para os resultados de vandermmmer é que a transformação aqui não obtém 100%. A fase sigma precipita até em torno de 30%, o que pode ser visto pelo no gráfico da Figura 56.

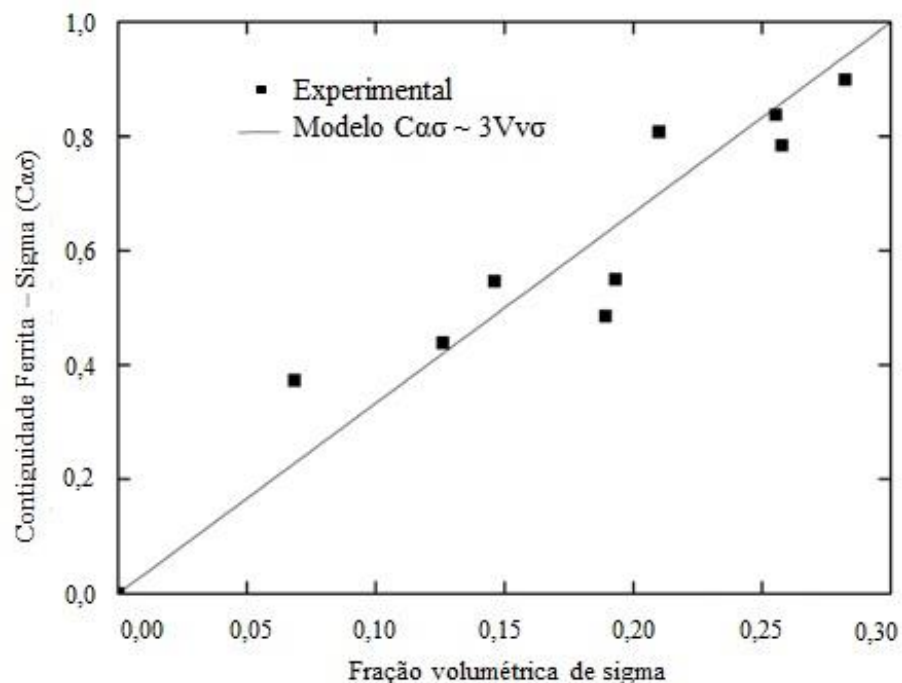


Figura 55 – Contiguidade entre as fases ferrita/sigma em função da fração volumétrica da fase sigma. No caso de nucleação aleatória $C\sigma\sigma = 3V_{\sigma}$. A reta representando essa equação é também apresentada. Fonte: a autora.

Para calcular a cinética de formação da fase sigma mais austenita secundária e aplicar modelos diferentes de JMAK, no caso aqui do presente trabalho, os modelos de Cahn (Cahn 1956) é necessário conhecer a taxa de migração interfacial destas fases (G). Levando em consideração que a interface ferrita/austenita é consumida durante a precipitação da fase sigma mais austenita secundária, a Figura 56 apresenta a variação de $S_{V\alpha\gamma}$ em função do tempo.

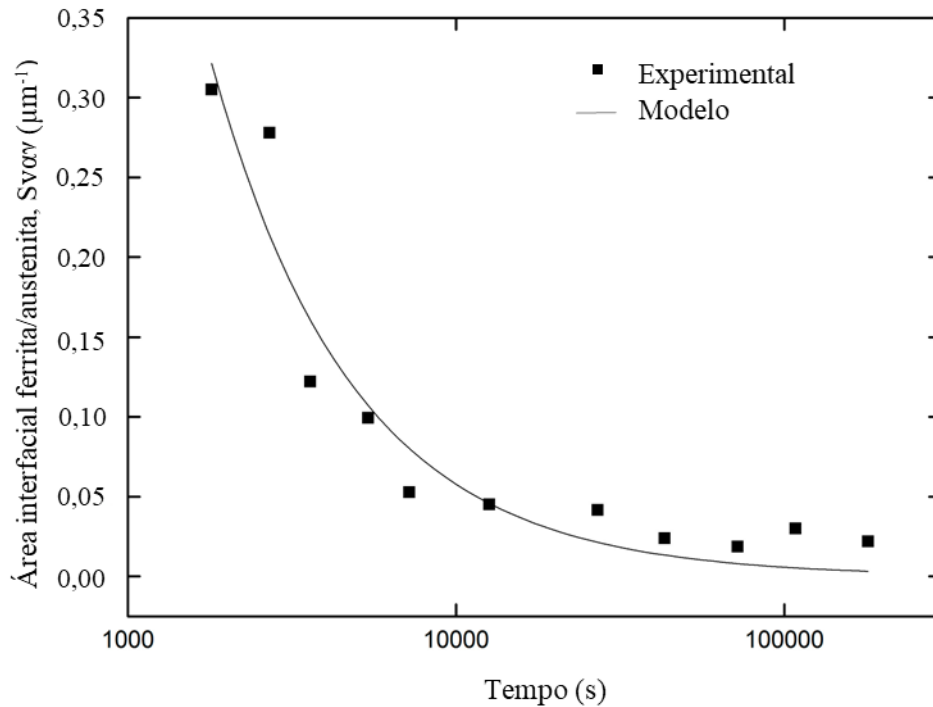


Figura 56 – Área interfacial ferrita/austenita ($S_{V\alpha\gamma}$) em função do tempo de tratamento para 750°C.

Fonte: a autora.

A Figura 56 demonstra que durante o tratamento térmico, a área interfacial de ferrita com austenita é consumida. A equação (19) corresponde ao modelo ajustado aos dados experimentais:

$$S_{V\alpha\gamma} = Kt^n \quad (19)$$

Onde K e n são constantes. Aplicando a Equação (19), obtemos $S_{V\alpha\gamma} = 582t^{-1}$ com $R^2 = 0,92$, um bom ajuste. Além de analisar que área interfacial ferrita-austenita está sendo consumida durante a transformação, a fração volumétrica de ferrita em função do tempo também foi realizada, indicando que a ferrita está sendo consumida, como era de se esperar.

A Figura 57 apresenta a fração volumétrica de ferrita em função do tempo. A porcentagem de ferrita foi obtida utilizando o ferritoscópio em trabalho realizado por (De Oliveira 2016).

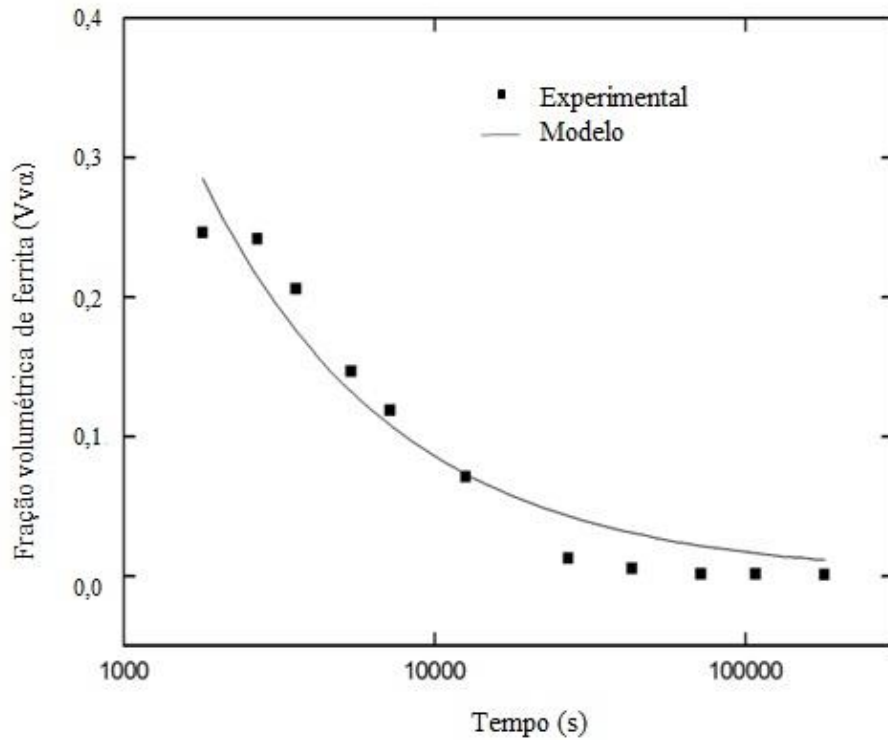


Figura 57 – Fração volumétrica da ferrita em função do tempo de tratamento térmico para 750°C. Fonte: A autora.

Nota-se pela Figura 57 que a ferrita é consumida durante o tratamento térmico, gerando ao final a fase sigma mais austenita secundária, como apresentado pelas micrografias no item 5.1.1. O modelo ajustado aos dados experimentais é apresentado na Equação 20.

$$V_{V\alpha} = Ct^m \quad (20)$$

Onde C e m são constantes. Aplicando a Equação 20, obtém-se $V_v = 52,56 t^{-0,7}$, com um ajuste de 0,94. Portanto uma boa concordância entre modelo e dados experimentais é alcançada. Com os dados obtidos das equações (19) e (20), é possível encontrar a taxa de migração interfacial (G). A hipótese levantada aqui é que a taxa de aparecimento de sigma mais austenita secundária é igual à velocidade de consumo da ferrita. A taxa de migração interfacial G pode ser estimada pela Equação (21), Equação de Cahn e Hagel (Cahn e Hagel 1963).

$$G = \frac{1}{S_{V\alpha\gamma}} \frac{dV_{V\alpha}}{dt} \quad (21)$$

Combinando os resultados obtidos pelas Equações (19)-(21), obtém-se $G = -0,063t^{-0,7}$. Assumindo que o aparecimento da fase sigma mais austenita secundária é igual ao valor de G com sinal trocado, ou seja, positivo, é possível obter a Figura 58 , G x tempo.

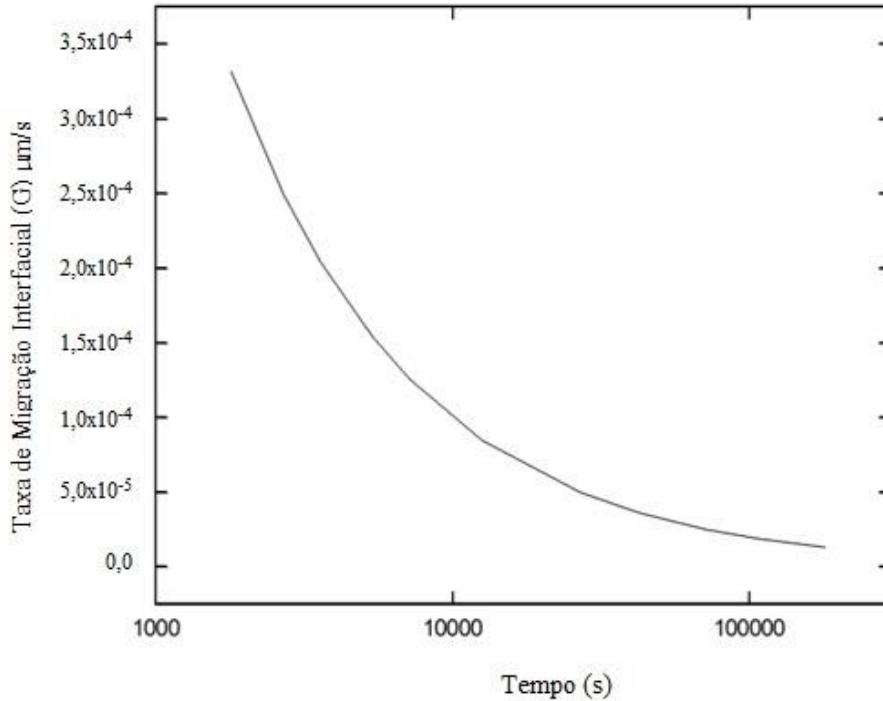


Figura 58 – Velocidade de crescimento (G) da fase sigma mais austenita secundária em função do tempo para 750°C. Fonte: a autora.

Analisando a Figura 58, nota-se inicialmente uma velocidade em torno de 0,00035 μm/s e com o passar do tratamento térmico e com a sobreposição dos gradientes de concentração dos elementos a velocidade diminui (Hillert, Höglund e Ågren 1993). Agora com o conhecimento da velocidade, G, de crescimento das novas fases (sigma mais austenita secundária) é possível analisar se as fases nucleiam no contorno, aresta ou vértice dos grãos. Para isso utilizou-se das equações clássicas de Cahn (Cahn 1956).

$$V_V = 1 - e^{-2S_V r} \quad (22)$$

$$V_V = 1 - e^{-\pi L_V r^2} \quad (23)$$

$$V_V = 1 - e^{-\frac{4}{3}\pi C_V r^3} \quad (24)$$

Onde S_V , L_V e C_V são respectivamente a área do contorno do grão, o comprimento da aresta do grão e o número de vértices do grão, todos por unidade de volume e $r = Gt$. As Equações (22)-(24) são respectivamente, para o caso de nucleação nos contornos de grão, nucleação nas arestas dos grãos e nucleação nos vértices dos grãos. Como G não é constante, lembrando que $G = 0,063t^{-0,7}$, é necessário integrar a Equação 25:

$$\frac{dr}{dt} = G \quad (25)$$

Onde obtemos $r = 0,21t^{0,3}$. Sabendo que S_V , L_V e C_V podem ser obtidos pelas equações (26)-(28) (Cahn 1956):

$$S_V = \frac{3,35}{D} \quad (26)$$

$$L_V = \frac{8,5}{D^2} \quad (27)$$

$$C_V = \frac{12}{D^3} \quad (28)$$

(Cahn 1956) fez essas considerações, usando grãos como ortotetraedraedro e o D é a distância entre as faces quadradas. Substituindo a equação de r obtida, ou seja, $r = 0,21t^{0,3}$ e os valores de S_V , L_V e C_V , obtidos pelas Equações (26)-(28), nas Equações (22)-(24), é possível comparar a fração volumétrica de sigma mais austenita secundária obtida experimentalmente, com os modelos apresentados nas Equações (22)-(24). Usando o valor inicial de S_V da amostra como recebida, $0,272 \mu\text{m}^{-1}$ na Equação (26) pode-se encontrar o diâmetro do grão ferrítico (D). Neste caso, D é igual a $12,3 \mu\text{m}$. Com o valor de D é possível encontrar L_V e C_V pelas equações (27) e (28).

A Figura 59, apresenta a formação da fração volumétrica das fases ($\sigma + \gamma_2$) em função do tempo de envelhecimento. Nota-se que o valor máximo de sigma mais austenita secundária formado é em torno de 48%. Os dados da Figura 59 foram normalizados, dividindo-se a fração volumétrica de sigma mais austenita secundária obtida em cada tempo pelo valor máximo encontrado ao final do tratamento. Assim, foi possível comparar os dados normalizados, mostrados na Figura 60 com os modelos de Cahn, Equações (22)-(24).

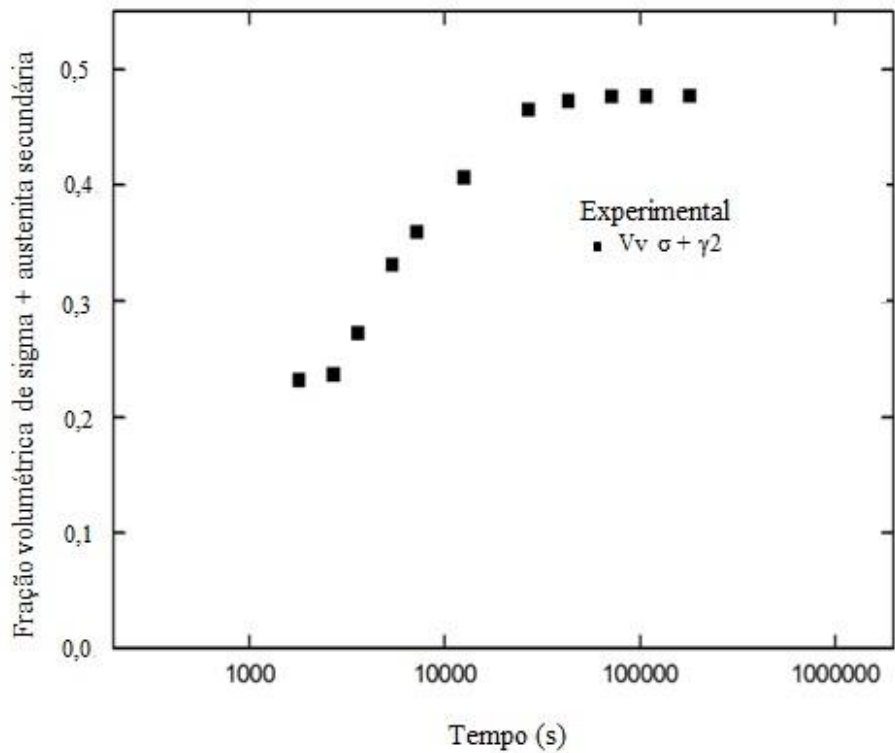


Figura 59 – Fração volumétrica da fase sigma mais austenita secundária em função do tempo de tratamento, 750°C. Fonte: a autora.

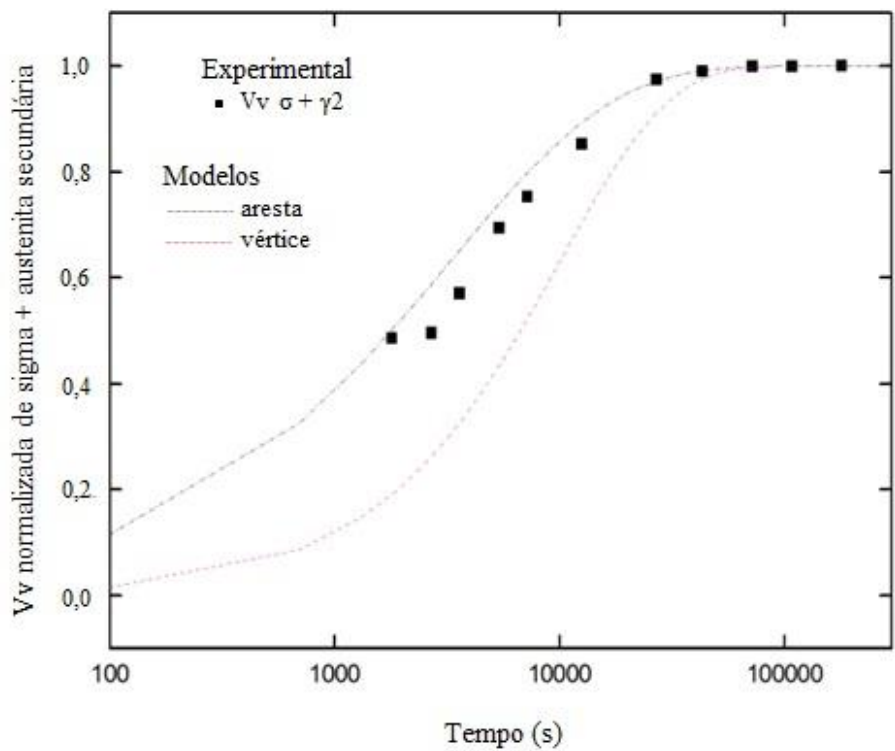


Figura 60 – Fração volumétrica normalizada da fase sigma mais austenita secundária em função do tempo de tratamento, na temperatura de 750° C. As linhas tracejadas representam o ajuste dos dados experimentais as Equações 23 e 24, respectivamente (Modelos de Cahn). Fonte: a autora.

Analisando a Figura 60, fica claro a tendência dessas fases, saturarem primeiro as arestas da ferrita com austenita. A morfologia inicial lamelar (α/γ) parece ter grande influência no comprimento das arestas, gerando uma quantidade de arestas de tamanho suficiente para fornecer sítios de nucleação para a fase sigma. Haghdadi e co-autores (Haghdadi, Laleh, et al. 2019) obtiveram resultados semelhantes ao analisar a morfologia inicial da austenita (Widmanstätten ou equiaxial) na precipitação da fase sigma. Eles encontraram a maior extensão da área de interface no Duplex com austenita Widmanstätten, em comparação com o Duplex com austenita equiaxial. O modelo de nucleação nas faces nem foi apresentado na Figura 59 devido ao ajuste pobre.

5.6. Reconstrução Tridimensional

5.6.1 Geração das seções em série

Após a etapa de preparação metalográfica mencionada no item 4.1.2, foram realizadas as primeiras microimpressões Vickers para dois campos aleatórios da amostra do aço superduplex tratado a 800°C por 30h, com maior concentração da fase sigma, a fim de ser inteiramente revelada e assim reconstruída, para então dá início a aquisição da primeira imagem. Em seguida, a amostra foi polida por um tempo determinado e a segunda micrografia foi obtida. Esta etapa foi realizada para 100 micrografias sequenciais. A Figura 61 mostra uma micrografia 2D correspondente a uma área de 330 x 247 μm^2 da amostra.

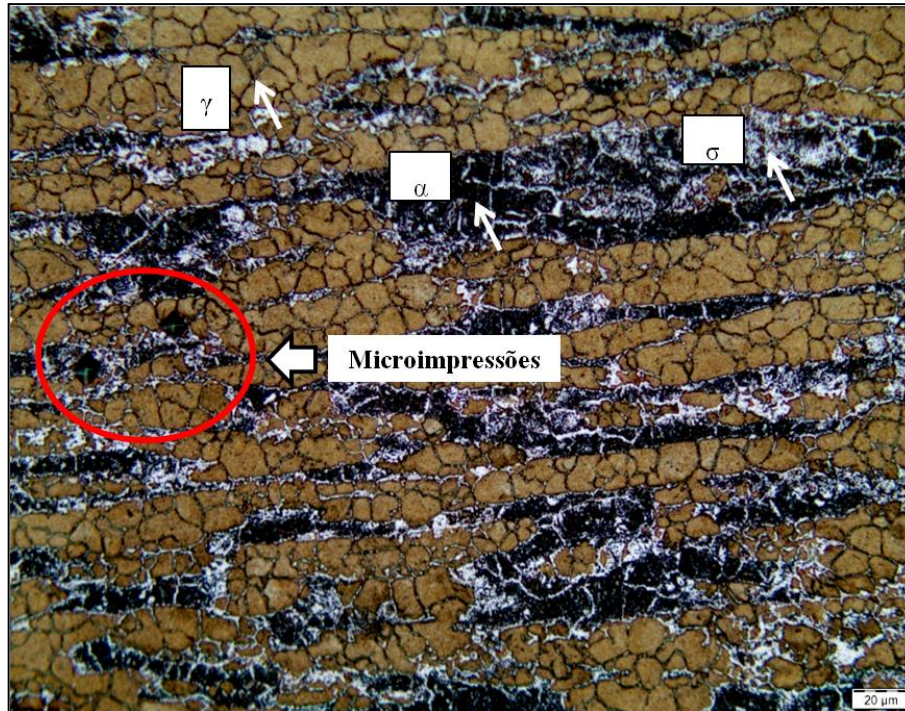


Figura 61 – Micro-região selecionada com as microimpressões Vickers (ampliação 200x, em marron tem-se a fase austenita, em preto a ferrita e em branco a fase sigma. Fonte: a autora.

Durante a obtenção das seções em série as microimpressões Vickers tiveram importantes funções no processo, pois auxiliaram na localização da exata micro-região da amostra em sucessivas seções em série e na medição das distâncias entre os planos. Após cada polimento foram medidas as diagonais da microimpressão Vickers, conforme foi explicado anteriormente na metodologia e através da utilização da equação (18) foram determinadas as espessuras removidas.

A média de material removido foi uma espessura de $0,02\mu\text{m}$, valor admissível segundo a literatura, que informa que acima de $3\mu\text{m}$ de remoção, a perda de informações microestruturais pode prejudicar o andamento do estudo (LIEBERMAN 2006). Ainda segundo (RT. 1983) cada novo sistema de liga requer diferentes técnicas de seccionamento, especialmente se os objetivos do estudo forem diferentes. As medidas das diagonais horizontais e verticais (APÊNDICE A) de duas indentações da microestrutura (Figura 61), apresenta também as medidas médias das diagonais e as espessuras das camadas removidas no polimento.

5.6.2 Segmentação e Alinhamento

Após a etapa da geração das seções em série deu-se início ao pré-tratamento das mesmas. Para realização desta etapa, foram utilizados alguns plug-ins disponíveis no software NIH ImageJ. A primeira etapa foi a construção de um “stack” de todas as micrografias sequenciais, pois assim é possível aplicar o pré-tratamento automaticamente para todas as micrografias necessárias. Posteriormente as micrografias foram transformadas para 8 bits em escala de cinza. E para melhoria das mesmas foi realizada na sequência a aplicação de alguns plug-ins para todos os campos:

- ✓ *“Brightness and Contrast”* – Esta ferramenta pode ser usada para ajustar o brilho e o contraste de uma imagem, prepara a foto diferenciando mais evidentemente o contraste entre a matriz e fase sigma.
- ✓ *“Enhance Local Contrast”* – Remove ruídos das imagens e evidencia o contraste das fases.

A Figura 62 mostra a sequência de tratamento para uma imagem.

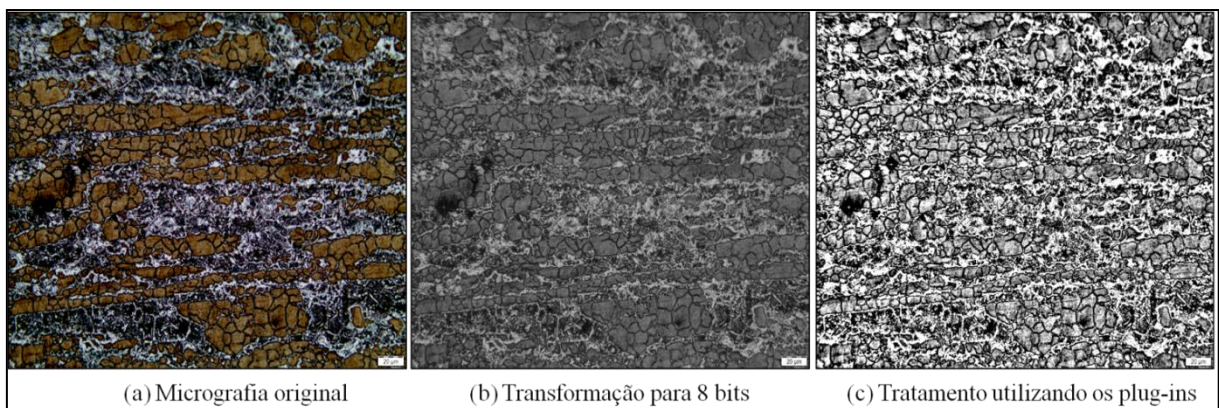


Figura 62 – Etapa de pré-tratamento da micrografia mostrando as etapas de (a) a (c). Fonte: a autora.

Após o seccionamento de 100 camadas e aquisição das micrografias em dois pontos da amostra, as mesmas foram abertas sequencialmente para assim serem perfeitamente alinhadas. O alinhamento é fundamental, pois sem ele pode ocorrer à distorção das fases presentes na microestrutura e caso a reconstrução seja realizada sem este processo de alinhamento, a reconstrução tridimensional poderá apresentar falsas microestruturas.

Para realizar o alinhamento utilizou-se de alguns recursos do *NIH ImageJ* e algumas seqüências de alinhamentos foram testadas conforme mencionado na Tabela 8.

O plug-in “*StackReg*”, é um alinhamento automático das imagens a partir de pontos comuns a todas as imagens utilizadas. A primeira seqüência utilizada foi: “**Translação + Rotação + Corpo-Rígido**”, onde a primeira imagem foi tomada como referência para as outras imagens, sendo as outras transladadas e rotacionadas uma em relação à outra sempre se baseando na imagem anterior (RODRIGUES 2009). A segunda seqüência foi: “**Rotação + Translação + Corpo-Rígido**” e a terceira seqüência: “**Manual + Translação + Rotação + affine**” nesta seqüência utilizou-se o plug-in “*Align Slice*”, onde o alinhamento foi realizado primeiramente manualmente para em seguida utilizar um alinhamento automático das imagens. As Figuras 64 – 66 mostram as seqüências de alinhamentos realizados para seis imagens seqüenciais utilizando os dois plug-ins anteriormente mencionados.

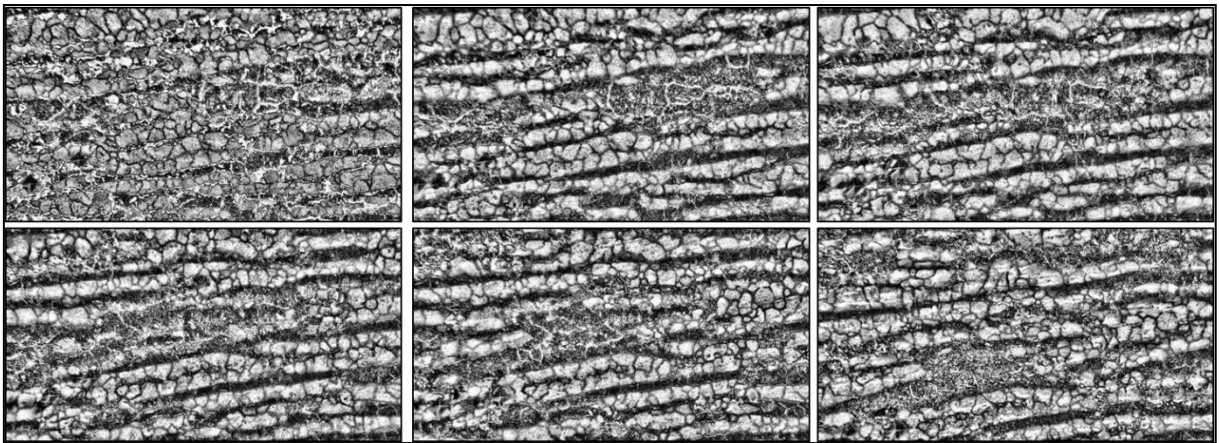


Figura 63 – Seqüência de alinhamento automático “Translação + Rotação + Corpo-Rígido” de seis imagens em 2D.

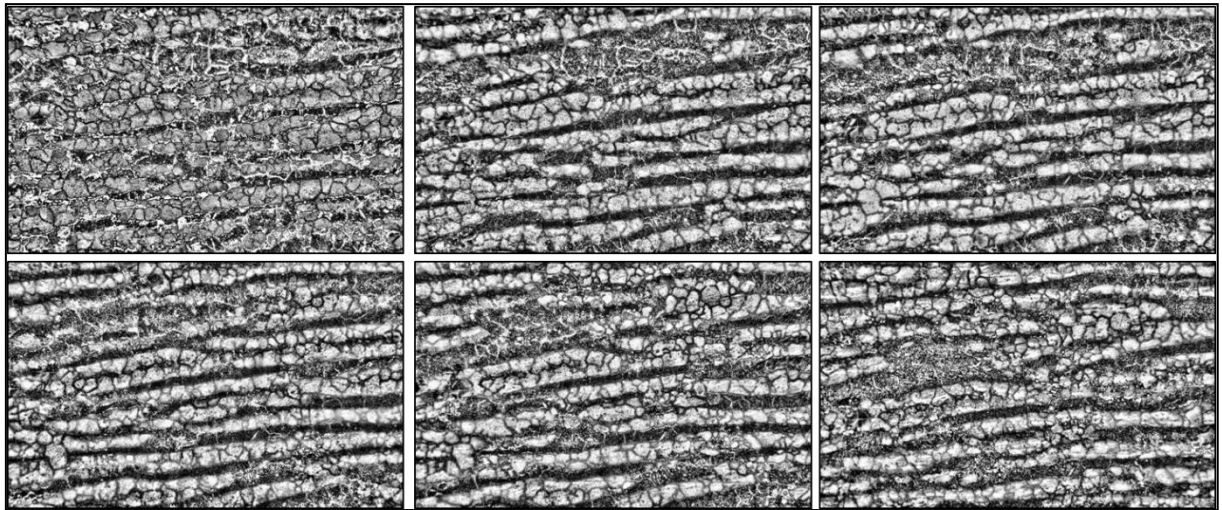


Figura 64 – Sequência de alinhamento automático “Rotação + Translação + Corpo-Rígido” de seis imagens em 2D.

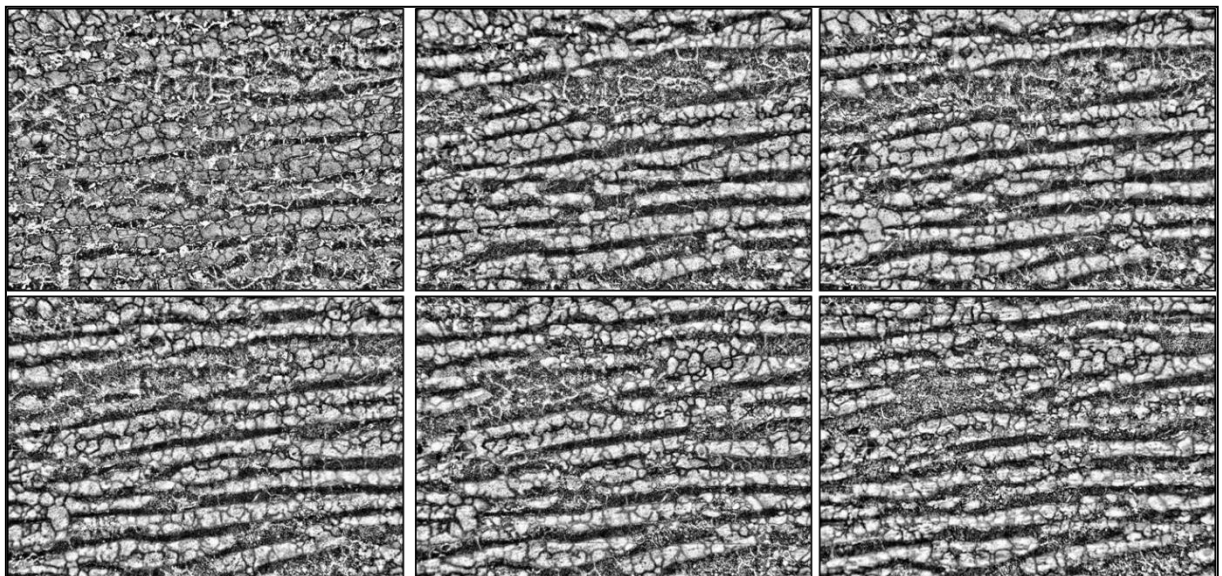


Figura 65 – Sequência de alinhamento manual e automático “Translação + Rotação + affine” de seis imagens em 2D.

Devido ao deslocamento ocasionado pelo alinhamento foi necessário cortar as bordas das micrografias antes de reconstruir, reconstruindo então um campo menor, assim após comparações entre todas as sequências de alinhamento, foi observado que para a primeira sequência obteve-se uma micro-região retangular de $254 \times 136 \mu\text{m}^2$, segunda sequência de $268 \times 165 \mu\text{m}^2$ e terceira sequência de $267 \times 190 \mu\text{m}^2$.

5.6.3 Reconstrução e Visualização Tridimensional

Após o alinhamento das 100 micrografias deu-se início à reconstrução tridimensional. Para esta etapa do trabalho, pôde-se contar com a ajuda do plug-in “*Volume Viewer*”, que permitiu a visualização tridimensional das micrografias sobrepostas. Além dos importantes recursos para a construção de volumes, esse plug-in também oferece ferramentas cuja aplicação permite a segmentação das fases através de filtros de cores e contraste.

Foram realizadas as reconstruções para as três sequências de alinhamento para assim escolher uma única sequência que melhor representasse o alinhamento.

Nas Figuras 67 – 72 é possível observar a visualização tridimensional renderizada de um volume de $254 \times 136 \times 3,5\mu\text{m}^3$, $268 \times 165 \times 3,5\mu\text{m}^3$ e $267 \times 190 \times 3,5\mu\text{m}^3$ para a primeira, segunda e terceira sequências de alinhamento respectivamente.

As imagens renderizadas (Figuras 67 – 69) correspondem a uma visualização da sequência de alinhamento mostrando em (a) face superior correspondendo a primeira micrográfica e em (b) face inferior correspondendo a última micrografia. Nas Figura 69 a Figura 71 é mostrado o alinhamento de todas as camadas em diferentes ângulos. Observa-se em todas as imagens a distribuição das fases ferrita, austenita e sigma, em diferentes ângulos.

Após as comparações entre cada visualização da reconstrução tridimensional de todas as sequências de alinhamento foi observado que todas as três sequências são satisfatórias para reconstrução tridimensional do aço inoxidável superduplex (AISD) UNS S32750. No entanto a sequência com menor perda de volume foi a sequência número 3 “**Manual + Translação + Rotação + affine**”.

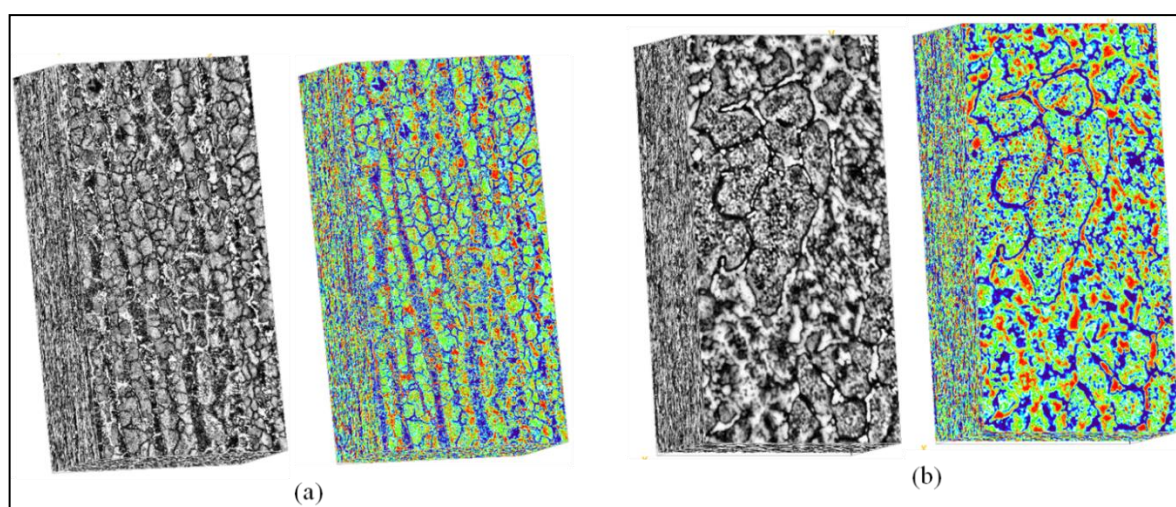


Figura 66 – Renderização 3D de 100 seções para primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido” (a) face superior e (b) face inferior.

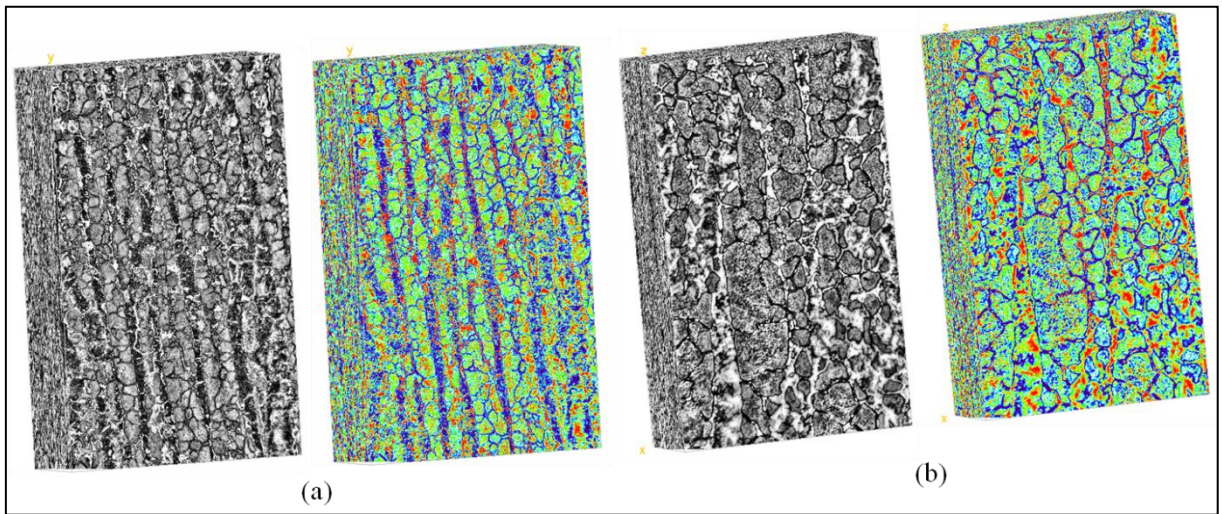


Figura 67 – Renderização 3D de 100 secções para segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido” (a) face superior e (b) face inferior.

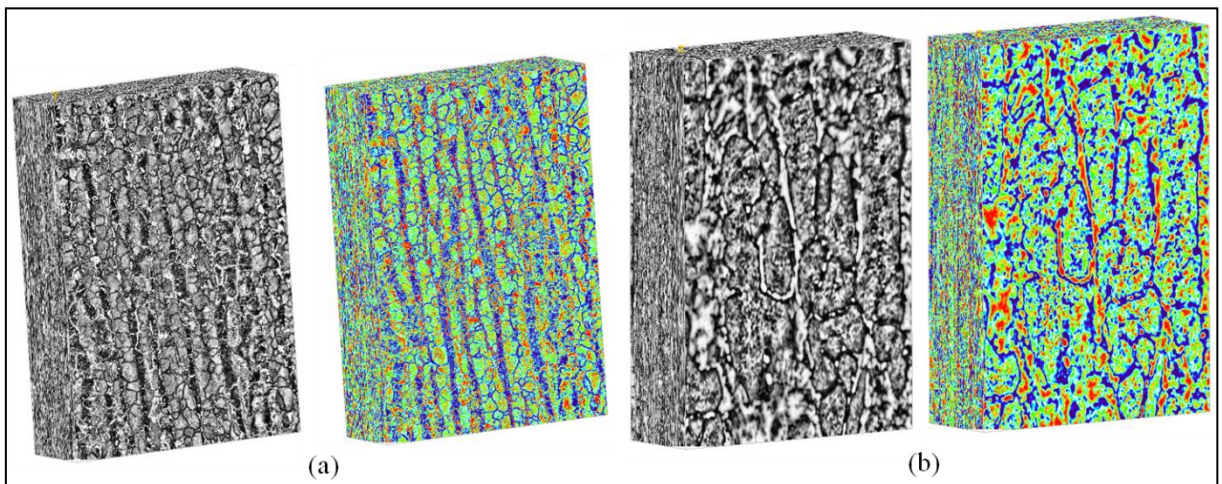


Figura 68 – Renderização 3D de 100 secções para terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação + Rotação + affine” (a) face superior e (b) face inferior.

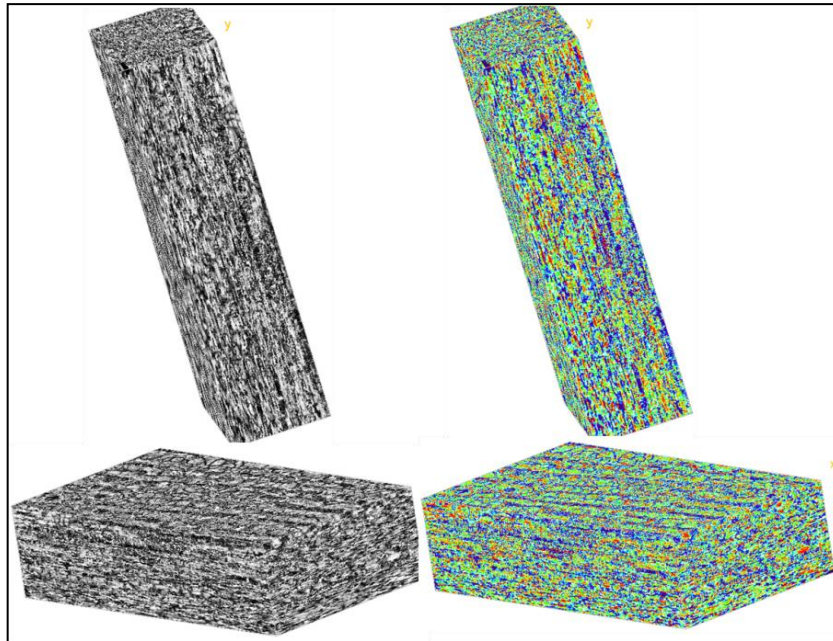


Figura 69 – Renderização 3D de 100 secções para primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido”.

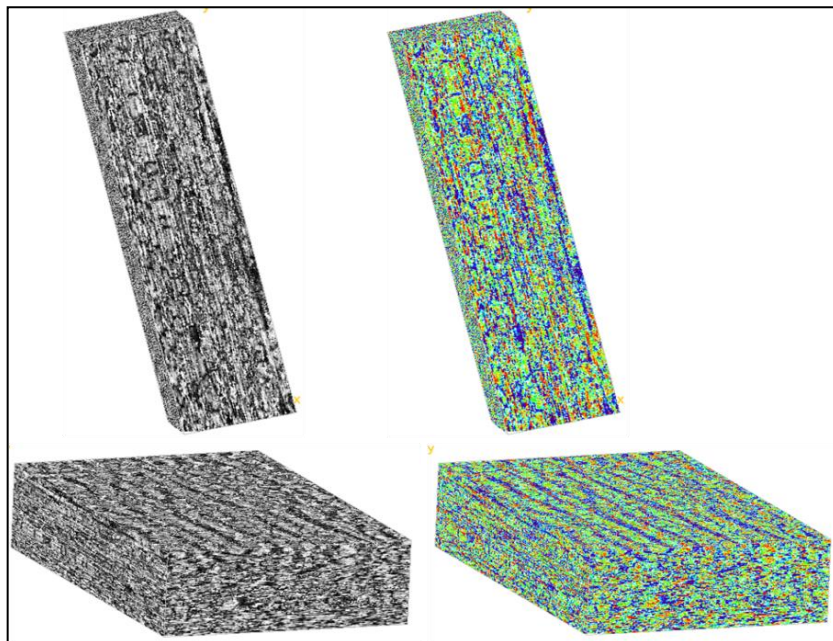


Figura 70 – Renderização 3D de 100 secções para segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido”.

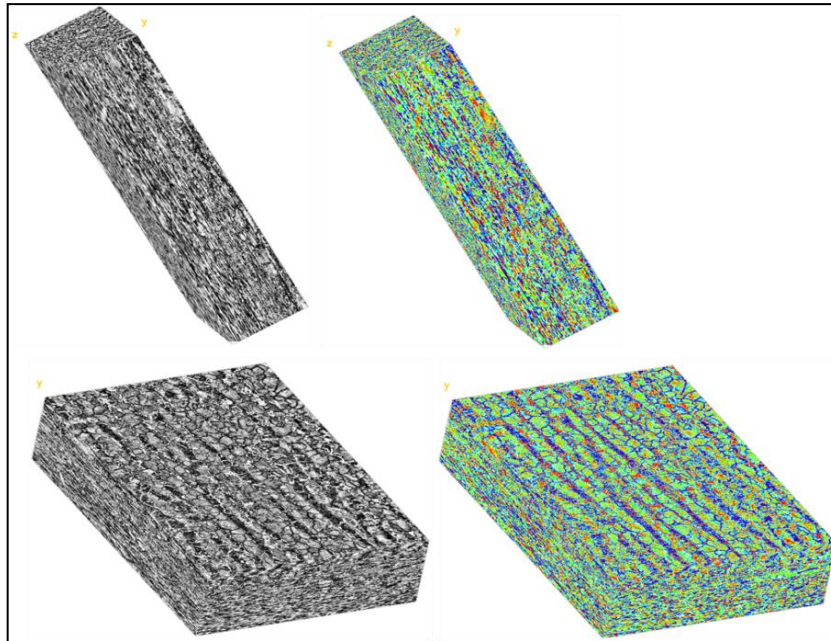


Figura 71 – Renderização 3D de 100 seções para terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação +Rotação + affine”.

Utilizando-se do plug-in “Volume Viewer” e suas ferramentas “Draw LUT RGB” e “Draw the alpha graph of the 1D-TF (lum)” foi possível realizar a exclusão total da matriz e visualizar o interior da microestrutura, e então obter maiores informações sobre a morfologia da fase sigma (Figura 72). A Figura 73 mostra a reconstrução da fase sigma presente na microestrutura em uma escala maior. Segundo (WAGNER e ZWILLING 1984) uma das possíveis maneiras pelas quais a ocorre a formação da fase sigma na estrutura dos aços inoxidáveis é nucleação e crescimento a partir da ferrita originalmente encontrada na estrutura do aço, podendo se apresentar de forma contínua ou descontínua.

A ferrita presente no aço inoxidável se transforma em sigma e ferrita pobre em cromo e molibdênio. Esta ferrita pobre em seus elementos estabilizadores pode tornar-se rica em níquel (elemento estabilizador da austenita) e ficar instável, transformando-se em austenita secundária, assim chamada por apresentar composição química diferente da austenita original. Quando o crescimento de sigma é descontínuo (ou celular), apresenta-se na estrutura do aço como uma formação de corais (por isso é chamada “coral-like”). Esta é uma das morfologias observada no presente trabalho conforme mostrado na Figura 42.

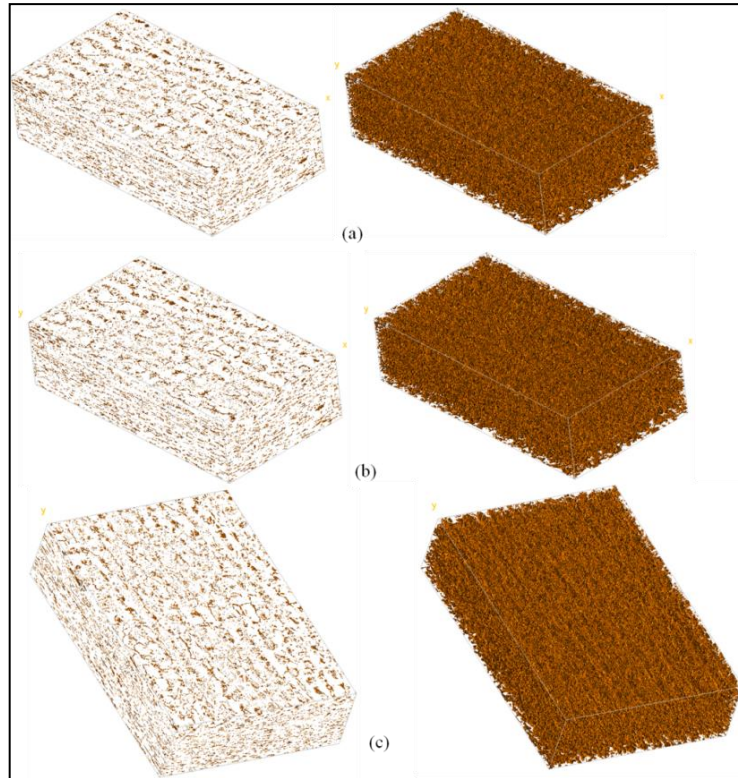


Figura 72 – Renderização 3D, agora sem a matriz. (a) Primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido”. (b) Segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido” e (c) Terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação +Rotação + affine”. Escala 0,35.

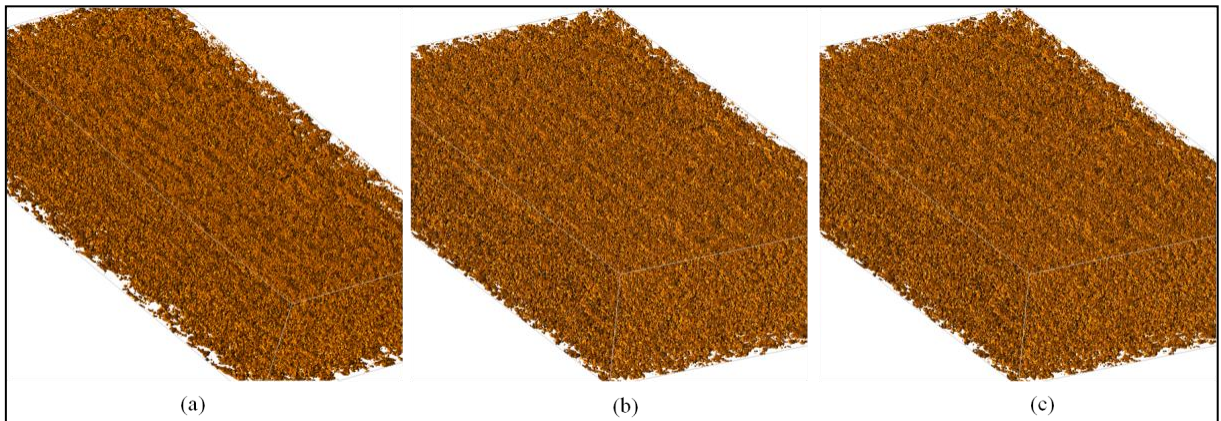


Figura 73 – Renderização 3D, fase sigma. (a) Primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido”. (b) Segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido” e (c) Terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação +Rotação + affine”. Escala de 0,5.

Pode-se ainda reconstruir um volume menor da microestrutura como mostrado na Figura 74 (127 x 68 x 3,5 μ m³).



Figura 74 – Renderização 3D, fase sigma, terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação +Rotação + affine”. Escala de 0,5.

Utilizando-se de alguns recursos disponíveis no software *NIH ImageJ* foi possível realizar a reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma. (Figura 75).

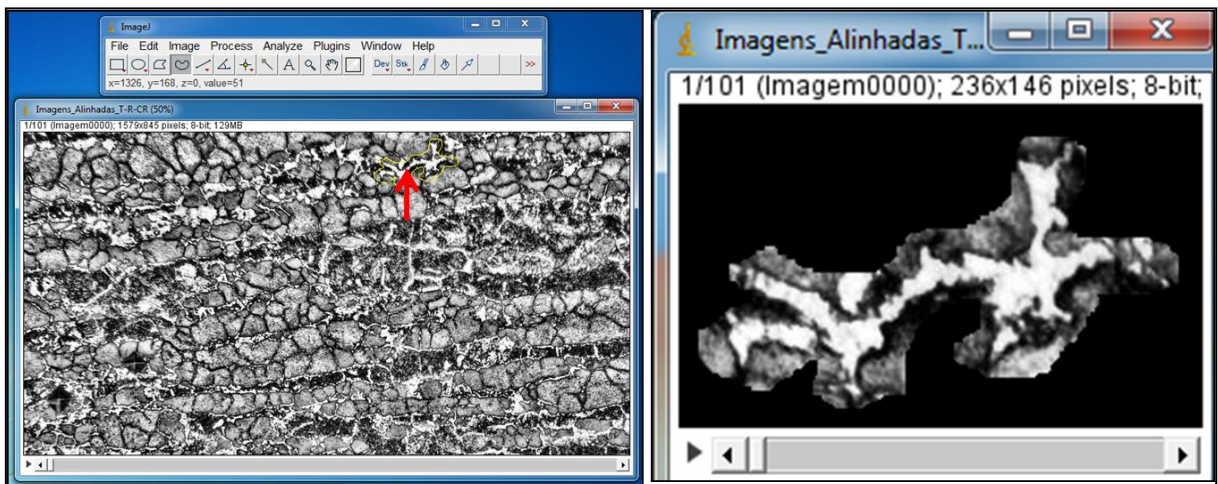


Figura 75 – Interface do software NIH ImageJ, utilizado para a etapa de reconstrução 3D.

As Figuras 77 – 82 exibem uma representação tridimensional de parte da microestrutura contendo todas as fases presentes da amostra utilizada no presente estudo. Dessa forma, é possível fazer uma análise da distribuição das fases ferrítica, austenítica e sigma.

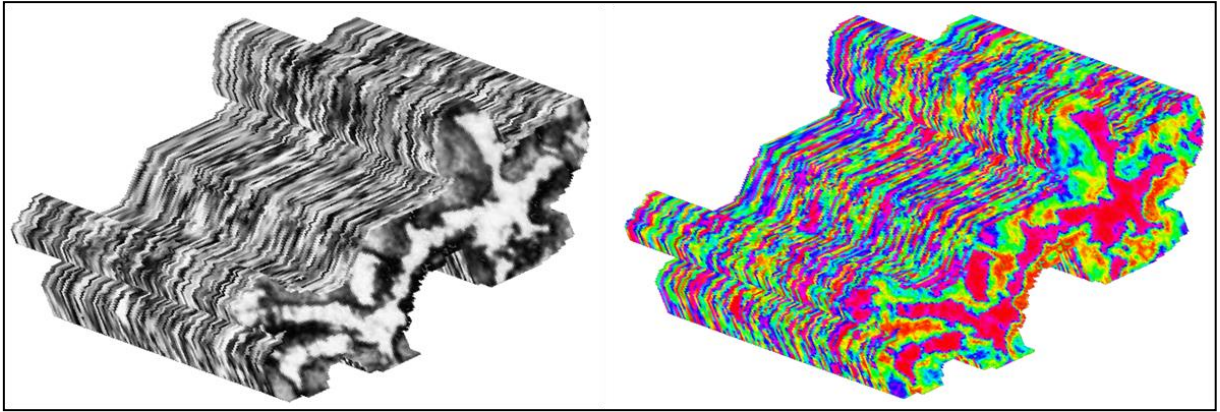


Figura 76 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido”, escala de 0,71.

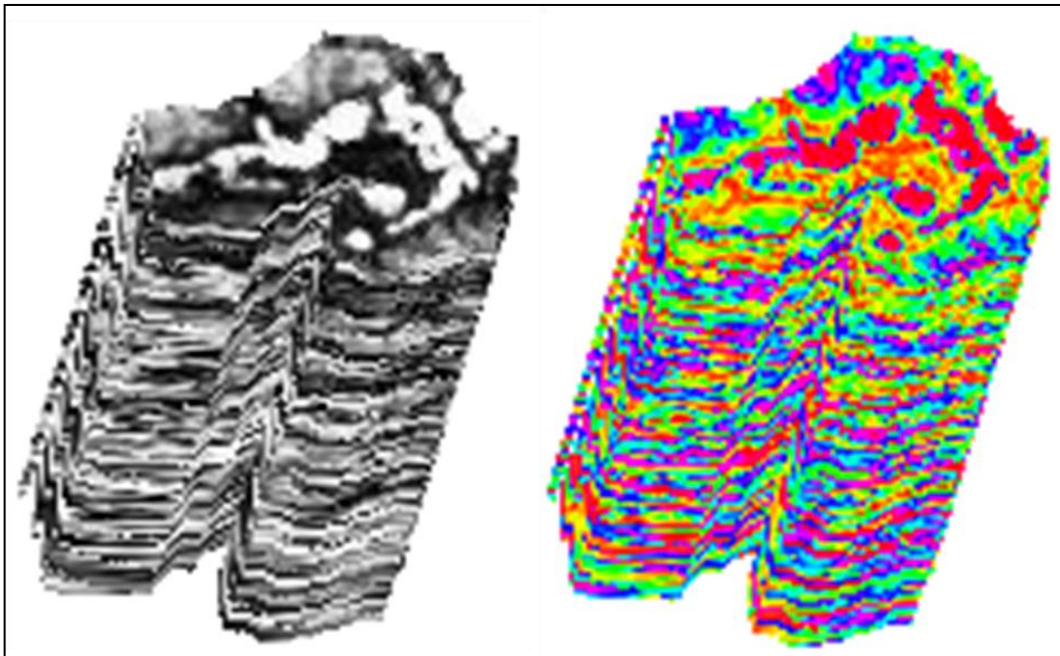


Figura 77 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da primeira sequência de alinhamento “Translação + Rotação + Corpo-Rígido”, escala 1,07.

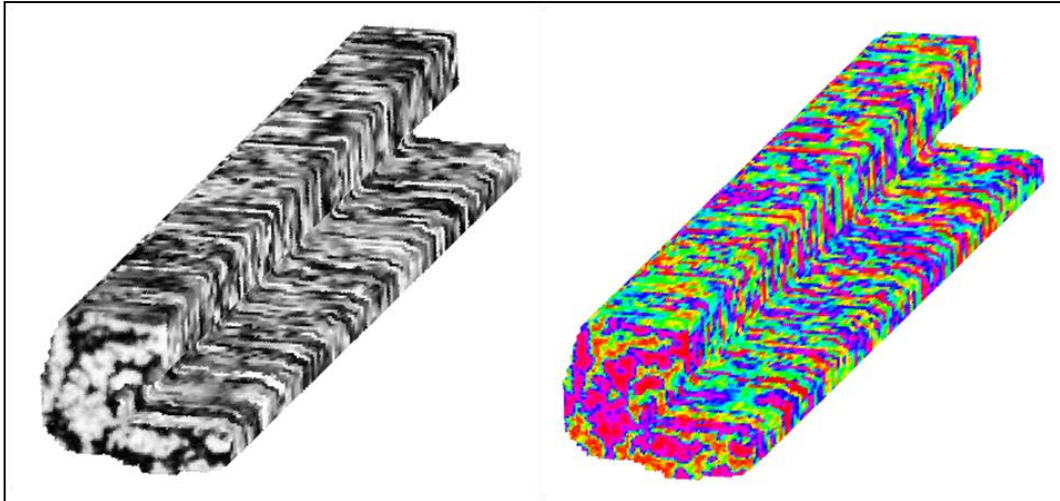


Figura 78 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido”, escala 1,87.

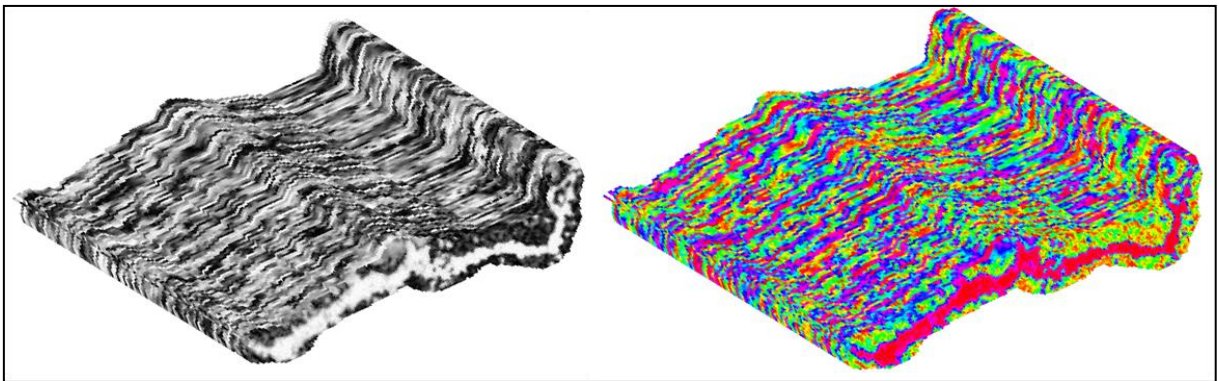


Figura 79 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da segunda sequência de alinhamento “Rotação + Translação + Corpo-Rígido”, escala 2,3.

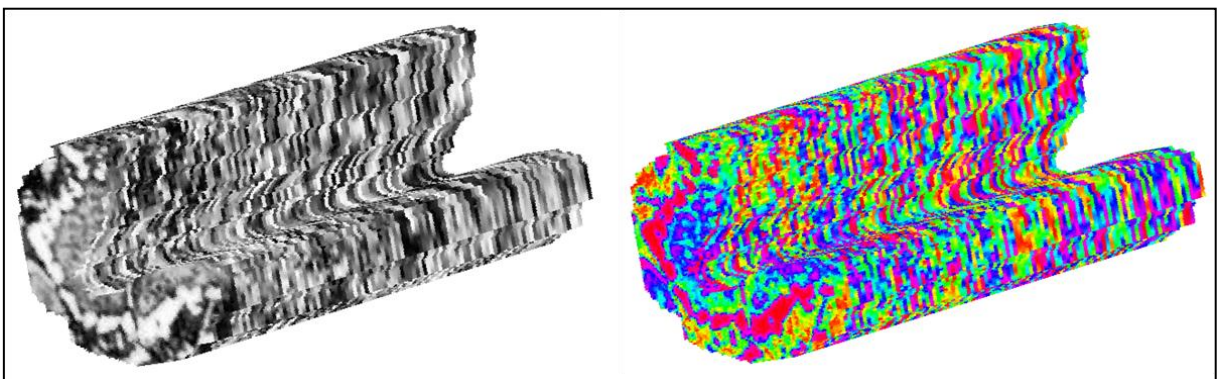


Figura 80 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação + Rotação + affine”, escala 2,3.

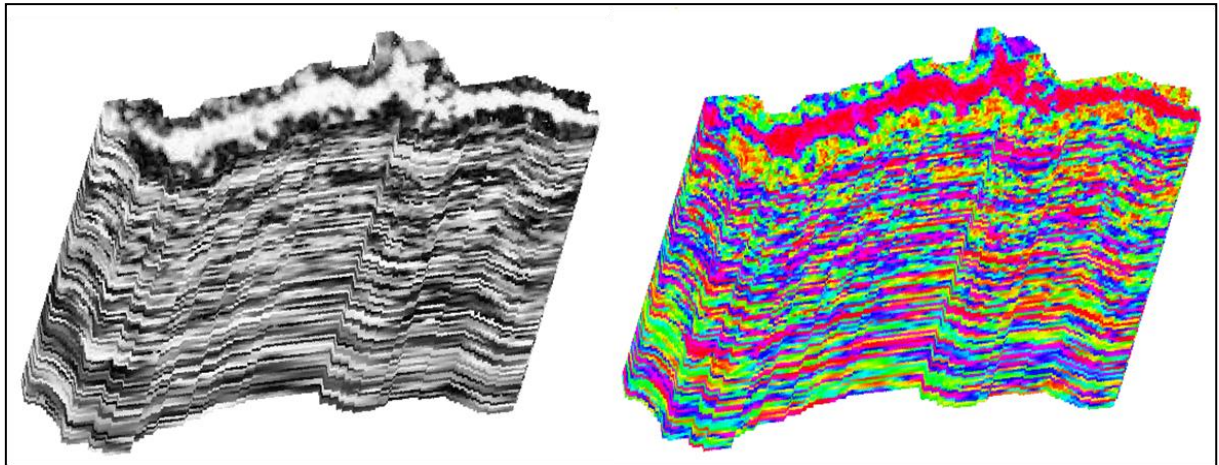


Figura 81 – Reconstrução 3D das fases ferrítica, austenítica e sigma, de 100 camadas da terceira sequência de alinhamento “Manual + Translação + Rotação + affine”, escala 2,5.

Para o processo de reconstrução 3D da fase sigma foram escolhidas diferentes regiões da microestrutura com melhor visualização da mesma e através de algumas ferramentas do software *NIH ImageJ* foi possível sua renderização. Este processo foi realizado apenas para as primeiras 20 imagens sequenciais. Assim, uma pequena profundidade de análise foi escolhida para não perder informações microestruturais. Figura 82 apresenta uma região escolhida para uma reconstrução 3D. E apesar de ser uma amostra baseada em camadas, uma análise em 3D é suficiente para fornecer o sítio de nucleação preferencial.

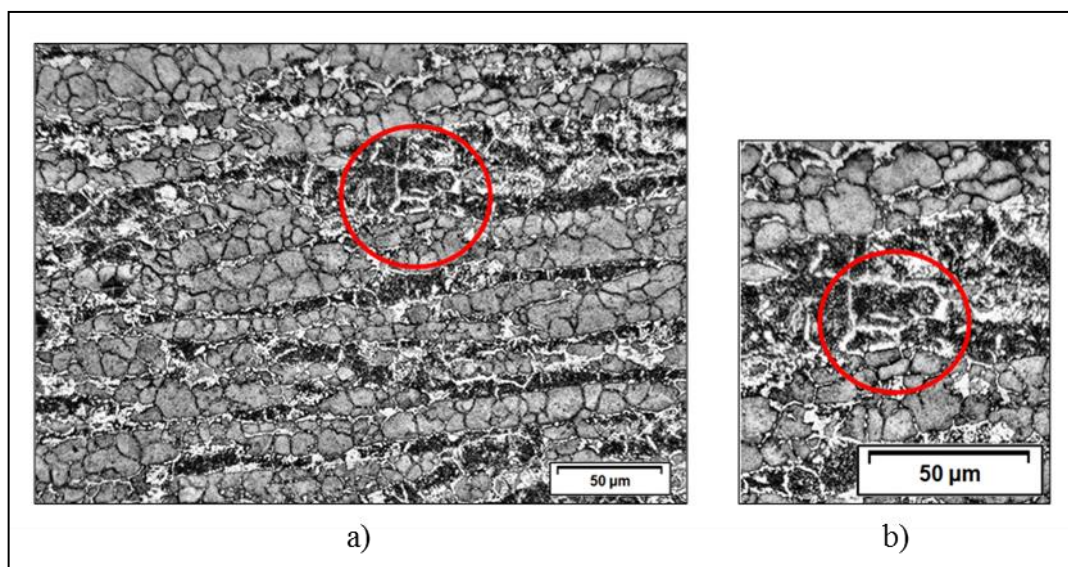


Figura 82 – a) Micrografia da amostra tratada a 800°C por 30h, apresentando a região de interesse para reconstrução. b) contorno a ser reconstruído apresentado em destaque e com zoom.

A Figura 83 apresenta a região analisada por diversos ângulos. Fica claro que a fase sigma consome as arestas da interface ferrita/austenita e cresce no contorno da ferrita. Mas é mostrado também que o contorno não é todo ocupado, apenas aresta é quase totalmente ocupada. As reconstruções 3D da fase sigma evidenciam uma morfologia disforme “coral”, indicando decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), que geraria sigma e austenita secundária intercaladas. Também é possível observar que não é comum a interconectividade.

Aqui é apresentado a primeira evidência experimental que a fase sigma nucleia nas arestas da ferrita/austenita, juntamente com os dados normalizados, mostrados na Figura 60 com os modelos de Cahn, onde fica claro a tendência dessas fases, saturarem primeiro as arestas da ferrita com austenita.

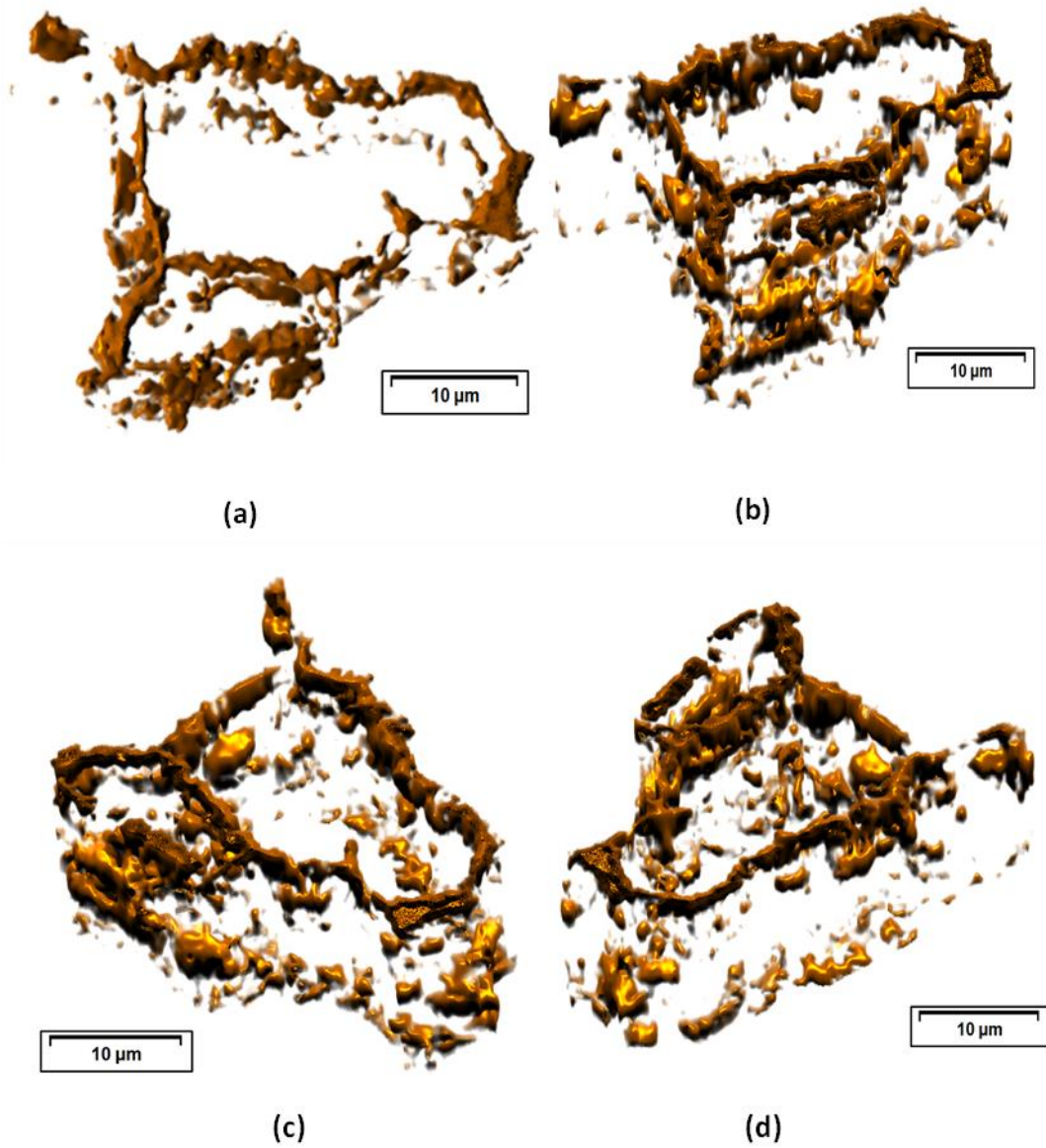


Figura 83 – Fase sigma reconstruída em 3D. (a) - (d) diferentes ângulos de visão da região reconstruída, apresentada na Figura 82.

5.7. Ensaios Eletroquímicos

Na sequência são apresentadas as curvas obtidas através do ensaio de polarização cíclica: potencial em circuito aberto (OCP) e as curvas de polarização (CP). Também são apresentadas as curvas obtidas por meio do teste reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR) para o cálculo do grau de sensitização das amostras (GDS). Acompanhando cada curva são apresentadas as imagens obtidas no MEV das regiões ensaiadas, servindo como auxílio para caracterização eletroquímica.

Além da amostra como recebida, foram escolhidas mais três amostras de cada material que sofreram tratamento térmico (Tabela 11). O critério utilizado para escolha foram tempos em que se tem o surgimento da fase sigma e onde a mesma aparece em pequenas e grandes quantidades.

Tabela 11 – Amostras escolhidas para os ensaios eletroquímicos. Fonte: a autora.

Superduplex AISD UNS S32750	Duplex (AID UNS S31803)
CR	CR
700°C (2h, 12h e 50h)	800°C (1h, 2h e 5h)
800°C (1h, 7,5h e 30h)	

5.7.1 Ensaios de potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica

Foram realizados ensaios de acompanhamento do potencial em relação ao tempo (E v.s. t) em meio a solução por 1800s de imersão antes dos ensaios de polarização (CP) e reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR), com a finalidade de se observar a tendência de corrosão do material dentro da solução utilizada como eletrólito. Neste ensaio as reações eletroquímicas anódicas e catódicas ocorrem de forma espontânea e simultaneamente. Não há aplicação ou corrente proveniente de fontes externas e busca acompanhar o potencial (V) da amostra em função do tempo.

As Figuras 84 e 85 apresentam as curvas de potencial v.s. tempo obtidas através deste ensaio para os aços inoxidáveis Superduplex e Duplex, respectivamente, nas diferentes condições de tratamento. De acordo com (Tait 1994), a direção que a curva segue no desenvolvimento do ensaio está relacionada a forma como o material reage quando é exposto ao contato com o eletrólito.

Para o aço inoxidável superduplex observa-se que as curvas possuem um comportamento similar com fase estacionária do potencial em circuito aberto, E_{ca} já por volta do milésimo segundo, que pode ser indício da dissolução contínua da superfície da amostra, que então passa a ser protegida por uma camada de óxidos menos estável. Para as amostras de Superduplex como recebida, tem-se um comportamento de aumento do E_{ca} no início do ensaio e com o decorrer do tempo continua aumentando, podendo supor que há formação de película de óxido, protegendo o material da corrosão. (WOLYNEC 2013). A curva para a amostra a 800°C por 7,5h, também exibe um comportamento distinto, indicando que o material sofre corrosão localizada, sendo visíveis sucessivos fenômenos de ruptura/repassivação, caracterizados pela diminuição e aumento do potencial (CALDEIRA 2011). As curvas mostram pequenas oscilações no decorrer do tempo de imersão. Para o aço inoxidável duplex nota-se uma fase decrescente do E_{ca} , seguida de uma fase crescente para todas as amostras, exceto a amostra tratada por 2h, onde o E_{ca} , tem um crescimento no início dos registros e um aumento dos valores com o decorrer do tempo, indicando a formação de um filme de óxido passivante dos metais da própria liga sobre a superfície dela. Pode ser observado que, em aproximadamente 30 minutos, as amostras apresentam E_{ca} praticamente constante indicando que o processo de corrosão atingiu o estado estacionário.

Os valores médios de potencial de circuito aberto, E_{ca} , obtido para as diferentes condições de tratamento são apresentados na Tabela 12. De acordo com (Sedriks 1996), para valores mais positivos, o E_{ca} sugere uma tendência de maior resistência à corrosão do metal, devendo ser confirmada por outras técnicas. Observa-se que as amostras de aço inoxidável superduplex tendem a ter valores médios de E_{ca} mais nobres do que as amostras de aço inoxidável Duplex.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de potencial em circuito aberto das amostras em estudo. Fonte: a autora

Material		E_{ca} (V)	Desvio	Erro	
Superduplex AISD UNS S32750	CR	-0,02	0,05	0,01	
	700°C	2h	-0,15	0,02	0,00
		12h	-0,20	0,04	0,00
		50h	-0,38	0,10	0,01
		1h	-0,41	0,02	0,00
	800°C	7,5h	-0,55	0,14	0,02
		30h	0,03	0,04	0,01
Duplex AID UNS S31803	CR	-0,38	0,01	0,00	
	800°C	1h	-0,39	0,01	0,00
		2h	-0,40	0,01	0,00
		5h	-0,40	0,01	0,00

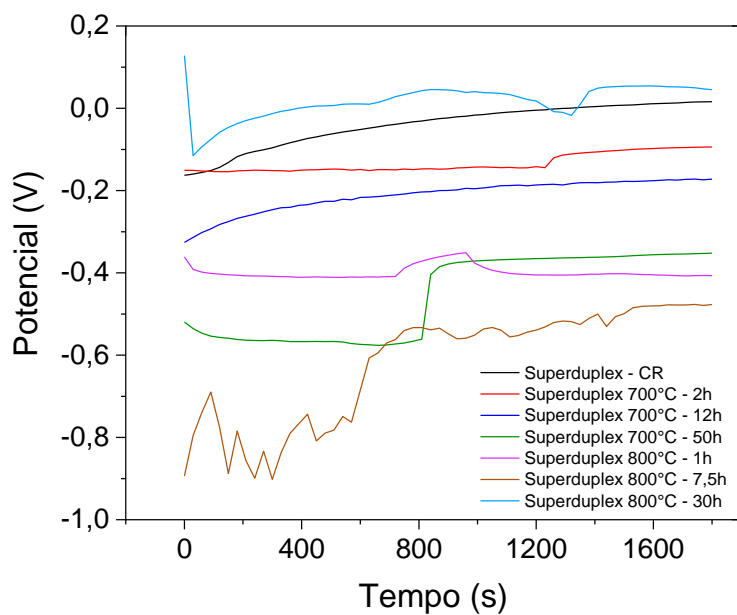


Figura 84 – Potencial em circuito aberto do aço inoxidável superduplex em solução de 2H₂SO₄ + 1HCl para 1800 segundos a temperatura de 25°C. Fonte: a autora.

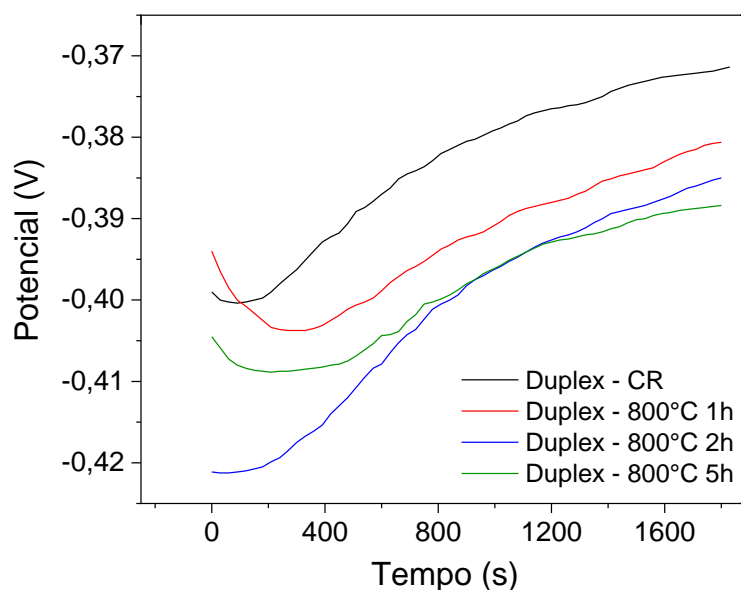


Figura 85 – Potencial em circuito aberto do aço inoxidável duplex em solução de $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{HCl}$ para 1800 segundos a temperatura de 25°C . Fonte: a autora.

5.7.2 Ensaios de polarização cíclica - CP

Na sequência são apresentadas as curvas de polarização obtidas através do ensaio de polarização cíclica. Como auxílio para a caracterização eletroquímica, cada curva será acompanhada por imagens obtidas no MEV das regiões ensaiadas.

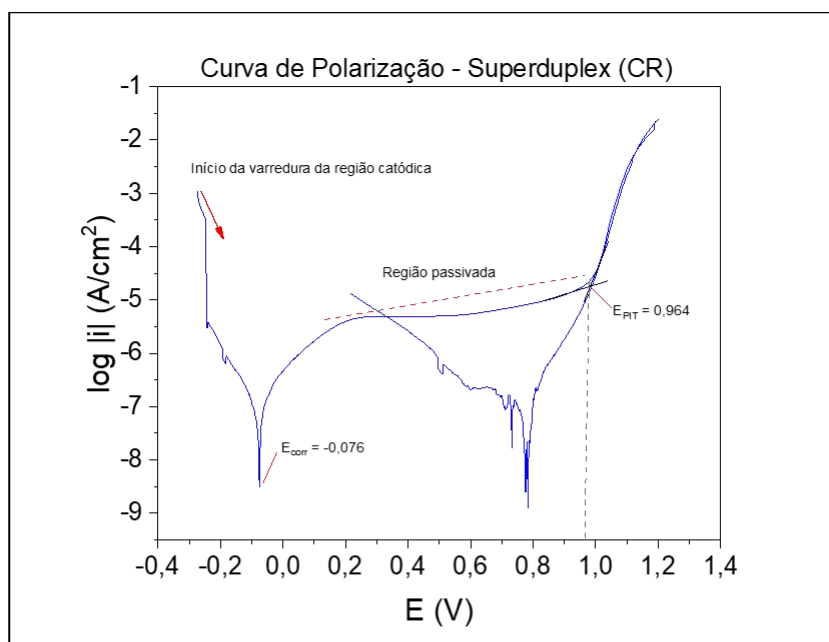
5.7.2.1 Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750)

Em todos os gráficos será possível observar alguns ruídos presentes nas curvas, estes são consequência do próprio sistema eletroquímico. Outro aspecto que será observado se dá logo após o início da transpassivação, onde ocorre a quebra da película passivada. Nessa região se tem um aumento exponencial da corrente, o que indica o início da corrosão do material, porém o equipamento utilizado não possui capacidade de leitura de correntes tão altas, dessa forma, houve um valor de corrente constante apresentado no gráfico. Essa constância se manteve até a inversão do sentido de varredura, onde a corrente medida voltou a um valor dentro da capacidade do equipamento.

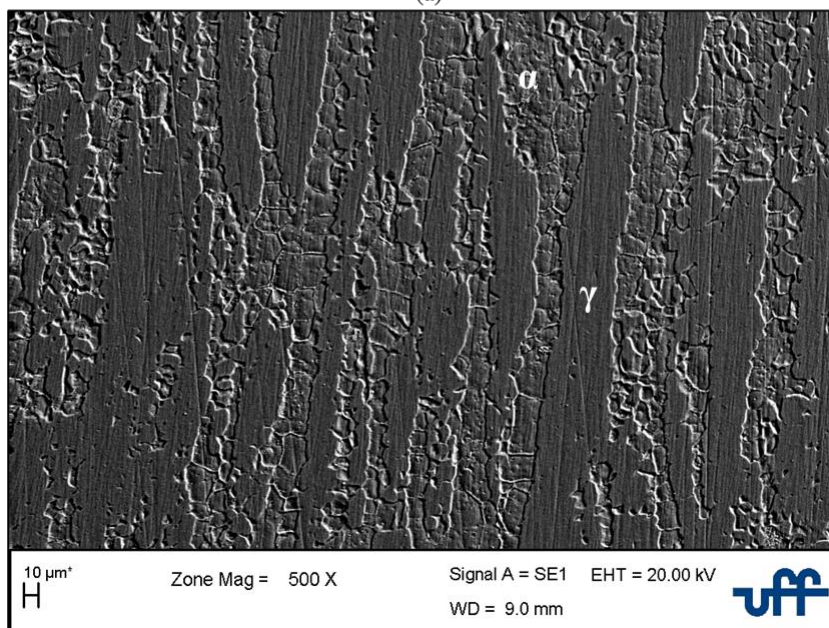
Pela Figura 86 (a) observa-se uma extensa faixa de passivação que se inicia ao passar da região catódica para anódica, tendo como ponto de mudança o potencial de corrosão. Este tipo de comportamento apresentado mostra que a amostra como recebida é resistente à corrosão e que praticamente nenhuma propriedade corrosiva foi perdida.

A amostra de superduplex como recebida tem E_{corr} igual a $-0,076$ V e potencial de pites igual a $0,964$ V, este determinado através da interseção da reta definida pela curva antes do brusco aumento na densidade de corrente com a reta definida pela curva após este aumento (WOLYNEC 2013).

Pode-se concluir que os pites, sob estas condições, não ocorrerão na amostra de superduplex como recebida, isso porque o $E_{\text{corr}} \ll E_{\text{pite}}$. O potencial de repassivação (ou proteção) é igual a $0,783$ V, que é maior que o potencial de corrosão apresentado, permitindo, portanto, concluir que os pites não se formam. A histerese da curva é negativa, o que significa que os danos provocados no filme passivo pode ser revertido e ocorre corrosão transpassiva. A Figura 86 (b) apresenta a superfície da amostra após o ensaio, onde é possível observar que não existe ponto de corrosão por pites.



(a)



(b)

Figura 86 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex como recebida.
 (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico identificando as fases presentes austenita (γ) e ferrita (α).

Fonte: a autora.

Os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) pode ajudar no entendimento sobre a corrosão por pites. Como comentado anteriormente na sessão 3.7.2.1, quando a densidade de corrente aumenta abruptamente caracteriza-se o potencial de pite (E_{pite}). Para potenciais maiores que os de pite a corrente tende aumentar exponencialmente. A fim de

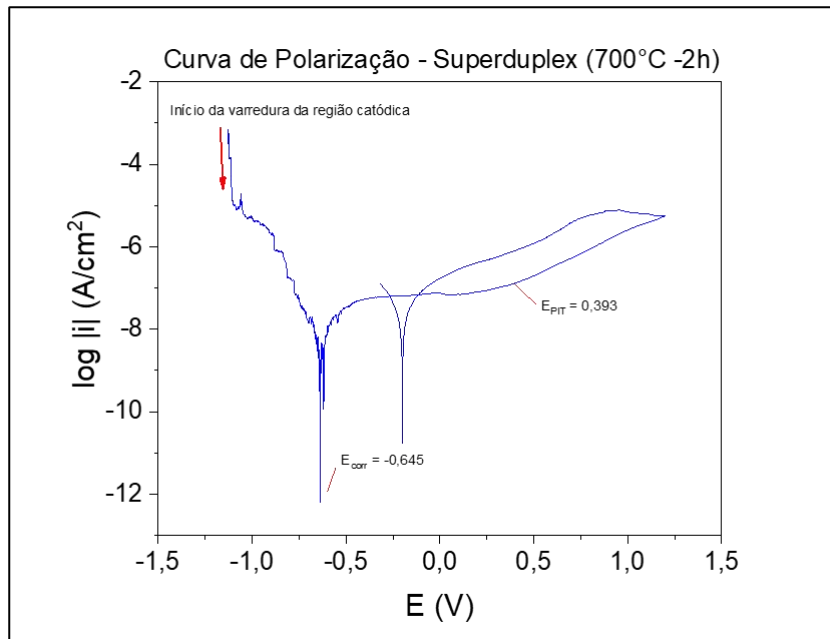
confirmar se o aumento da corrente é mesmo devido ao processo de corrosão por pites, o potencial é invertido. Com este procedimento se as densidades de corrente após a inversão do potencial forem maiores que a antes da inversão, a liga pode estar sofrendo corrosão por pites (SEDRIKS 1996). Pela Tabela 13 observa-se que a densidade de corrosão na volta é menor, indicando que a amostra na condição como recebida não sofre corrosão por pites.

Tabela 13 – Parâmetros de corrosão (i_{corr}) e fração volumétrica de sigma ($V_{V\sigma}$) das amostras de aço inoxidável Superduplex sob polarização cíclica. Fonte: a autora.

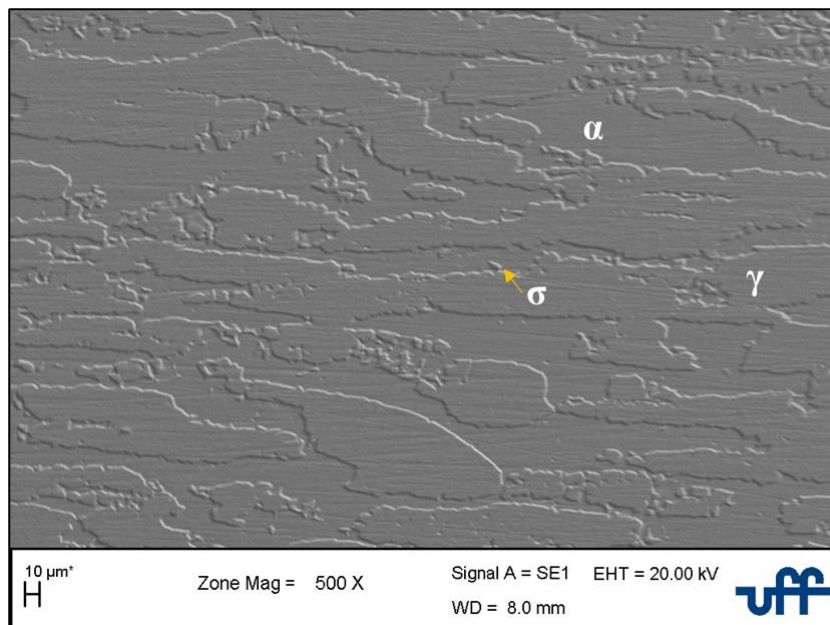
SUPERDUPLEX			
Condição	i_{corr} (A/cm ²) (ida)	i_{corr} (A/cm ²) (volta)	$V_{V\sigma}$
CR	1,08E-7	-4,06E-8	0,0000
700°C – 2h	3,35E-9	-4,03E-9	0,0200
700°C – 12h	-1,47E-7	-9,56E-8	0,1692
700°C – 50h	-8,08E-5	-3,26E-4	0,3600
800°C – 1h	-1,96E-4	-7,88E-6	0,2258
800°C – 7,5h	-3,74E-9	-1,89E-8	0,2462
800°C – 30h	-1,36E-8	-4,24E-9	0,3304

Pelas Figura 87 (a) e Figura 88 (a) é possível observar que o comportamento da região passivada se mantém amplo para as amostras tratadas. O valor do E_{corr} é igual a -0,645V e o do E_{pite} igual a 0,393 V para a amostra tratada termicamente a 700°C por 2h, para amostra tratada a 12h os valores são E_{corr} é igual a 0,272 V e E_{pite} igual a 0,788 V. A relação entre o potencial de pite e o potencial de corrosão indica que não haverá pites para nenhum dos tempos de tratamento avaliado. A histerese das curvas também foi negativa. Observando-se a superfície das amostras Figura 87 (b) e Figura 88 (b) nota - se que não há a formação de pontos de pites.

Pela Tabela 13 pode-se notar que a densidade de corrosão na volta é menor que a da ida, indicando que as duas condições a 700°C (2h e 12h) não sofrem corrosão por pites. Observa-se também que a fração de sigma é pequena para as duas condições.

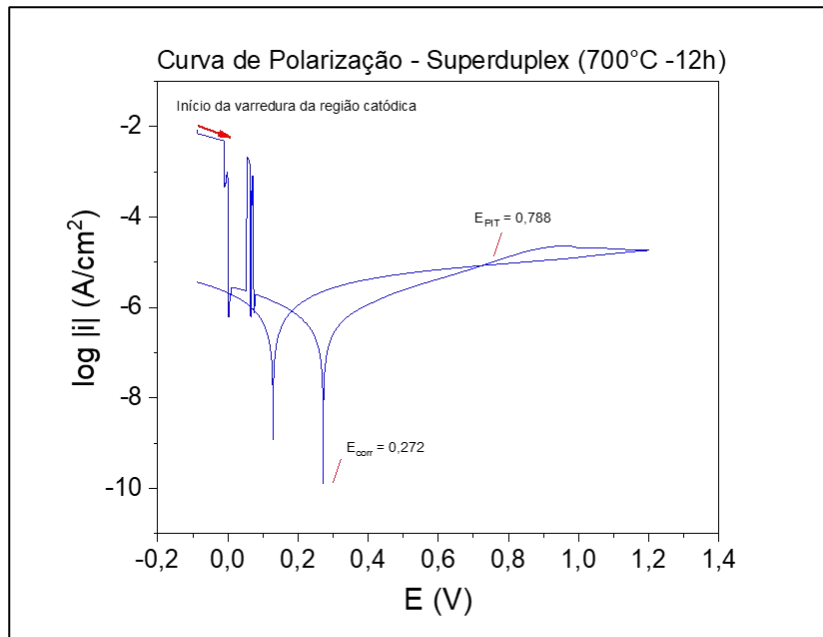


(a)

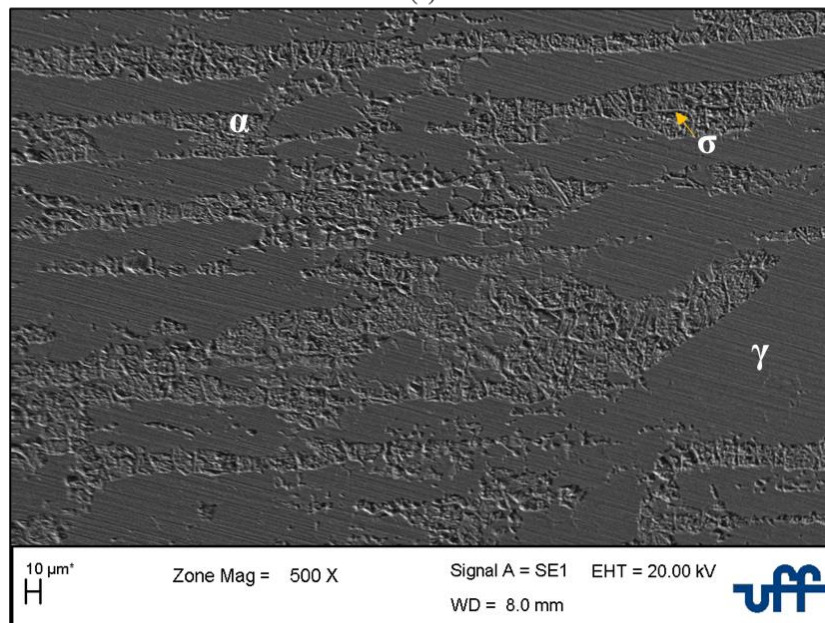


(b)

Figura 87 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 700°C por 2h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico identificando as fases presentes austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Fonte: a autora.



(a)



(b)

Figura 88 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 700°C por 12h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico identificando as fases presentes austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ).

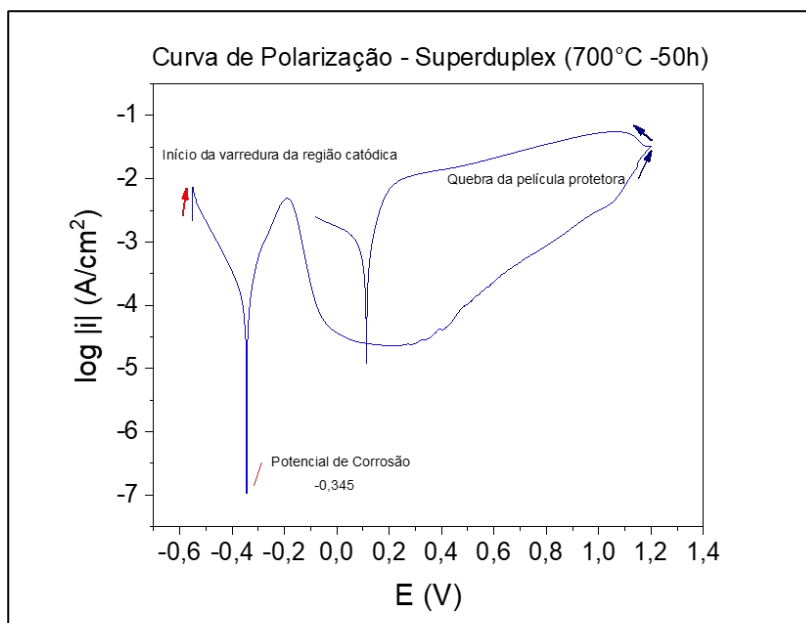
A amostra tratada a 700°C por 50h (Figura 89 (a)) apresentou uma curva com perfil distinto das amostras anteriores. A histerese apresentada pela amostra tratada a 700°C por 50h foi positiva, sugerindo que há neste caso, corrosão localizada. Quando observado as densidades de corrente na ida e na volta (Tabela 13), nota-se que a densidade de corrosão na volta é maior, reforçando a hipótese de que ocorrerá corrosão por pites. Observa-se também que a fração volumétrica da fase sigma para esta condição é mais alta ($V_{V\sigma} = 0,3600$) comparada às outras

condições e sabe-se que a fase sigma é responsável por um empobrecimento em todas as regiões de seu entorno, ocasionando assim a corrosão. No entanto, os valores de $E_{\text{corr}} = -0,345 \text{ V}$ e $E_{\text{pite}} = 1,055$ indicam que não haverá pites, isso porque o $E_{\text{corr}} \ll E_{\text{pite}}$. O potencial de repassivação (ou proteção) encontrado foi igual a $0,113 \text{ V}$, valor esse maior que o potencial de corrosão indicando, portanto, que o filme passivo tende a sua regeneração após sua ruptura e quanto maior a diferença entre eles maior a chance de repassivação. Pode-se concluir que os pites que se formam não crescem, sendo assim, pites metaestáveis (nucleiam e repassivam) (SEDRIKS 1996).

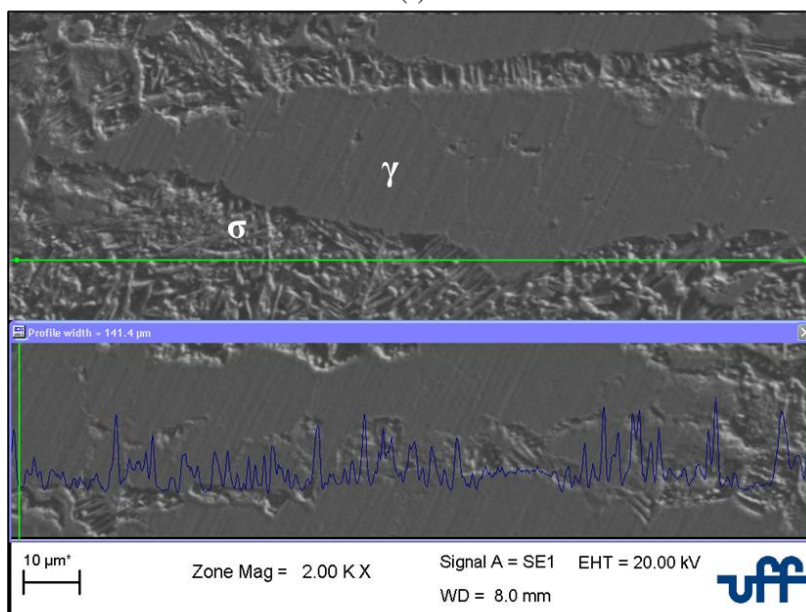
Pela superfície da amostra (Figura 89 (b)), foi observado que houve corrosão generalizada. Com o auxílio de um comando no MEV é capaz de constatar se de fato a superfície analisada existe uma depressão, aparecendo em formato gráfico com um pico negativo. É traçado um perfil da topografia como mostrado nas Figura 89 (b), observa-se que onde se tem a depressão é na fase sigma (região de corrosão).

A Figura 90 (a) apresenta a curva de polarização para a amostra tratada a 800°C por 1h. Os valores de $E_{\text{corr}} = -0,364 \text{ V}$ e $E_{\text{pite}} = 1,028$, indicam que não haverá corrosão por pites, pois $E_{\text{corr}} \ll E_{\text{pite}}$. A histerese apresentada é negativa, sugerindo que não há corrosão localizada. O potencial de repassivação foi igual a $0,304 \text{ V}$, valor esse maior que o potencial de corrosão.

Analisando as densidades de corrente (Tabela 13), conclui-se que não haverá corrosão por pites, pois a densidade de corrente na volta é menor. Pela Figura 90 (b), foi observado que houve corrosão generalizada. Novamente com o auxílio de um comando no MEV é capaz de constatar se de fato a superfície analisada existe uma depressão, aparecendo em formato gráfico com um pico negativo. É traçado um perfil da topografia e observa-se que onde se tem a depressão é na fase sigma (região de corrosão).

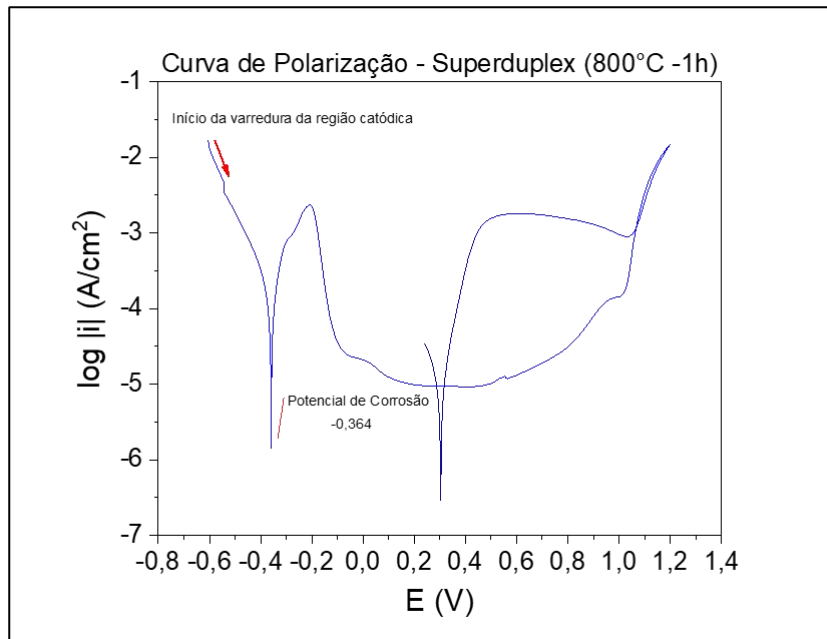


(a)

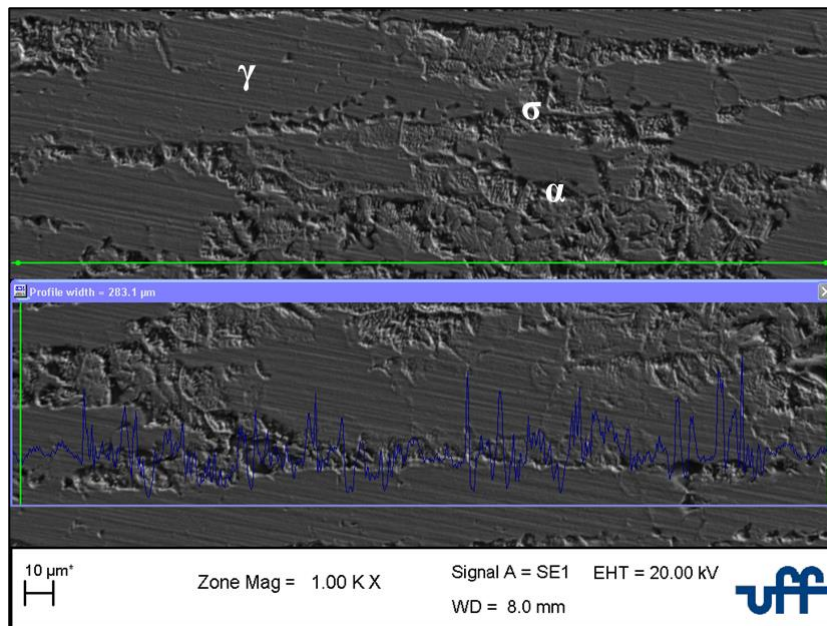


(b)

Figura 89 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 700°C por 50h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico utilizando um comando do MEV. Fonte: a autora.



(a)

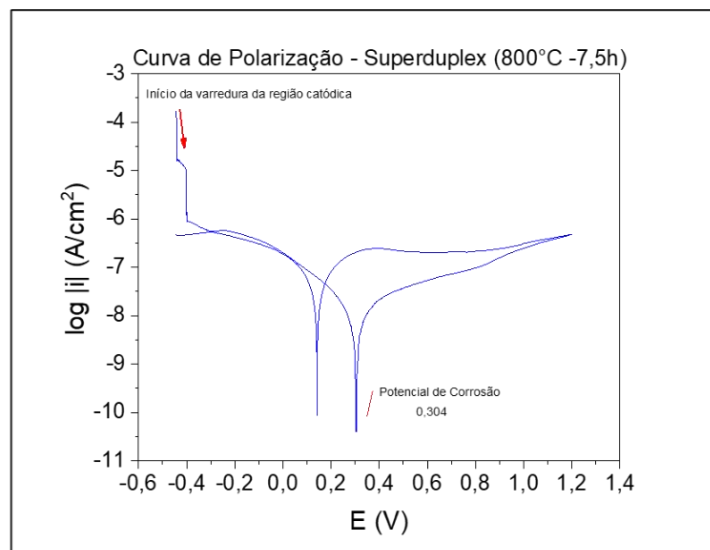


(b)

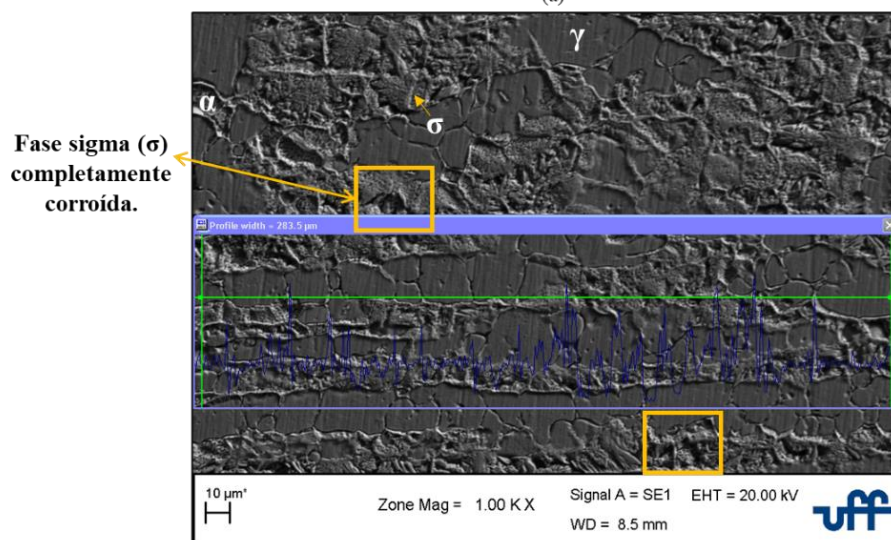
Figura 90 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 800°C por 1h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico utilizando um comando do MEV. Fonte: a autora.

A amostra de superduplex tratada termicamente a 800°C por 7,5h (Figura 91 (a)) apresentou valores próximo de $E_{\text{corr}} = 0,304 \text{ V}$ e $E_{\text{pite}} = 0,786 \text{ V}$, indicando que pode ocorrer pites. O potencial de repassivação (ou proteção) encontrado foi igual a 0,142 V, menor que o potencial de corrosão permitindo, portanto, concluir que os pites que se formam continuarão a crescer. Ainda, pela Tabela 13, nota-se que a densidade de corrente na volta é maior que a da ida, indicando que ocorrerá corrosão por pites. A fração de sigma encontrada para esta condição

é $V_{V\sigma} = 0,2462$. Pela superfície da amostra mostrada na Figura 91 (b) é possível observar os pontos de pites formados. Para a amostra de superduplex tratada a 800° por 30h (Figura 92 (a)) foram obtidos valores de $E_{corr} = 0,165$ V e $E_{pite} = 1,007$ V, indicando que não irá ocorrer a presença de pites. O potencial de repassivação (ou proteção) encontrado foi igual a 0,453 V, maior que o potencial de corrosão, com histerese da curva negativa, concluindo-se pites não crescem. A densidade de corrente na volta é menor que a densidade de corrente na ida (Tabela 13), indicando que não ocorre a corrosão por pites. A Figura 92 (b) mostra a superfície da amostra.

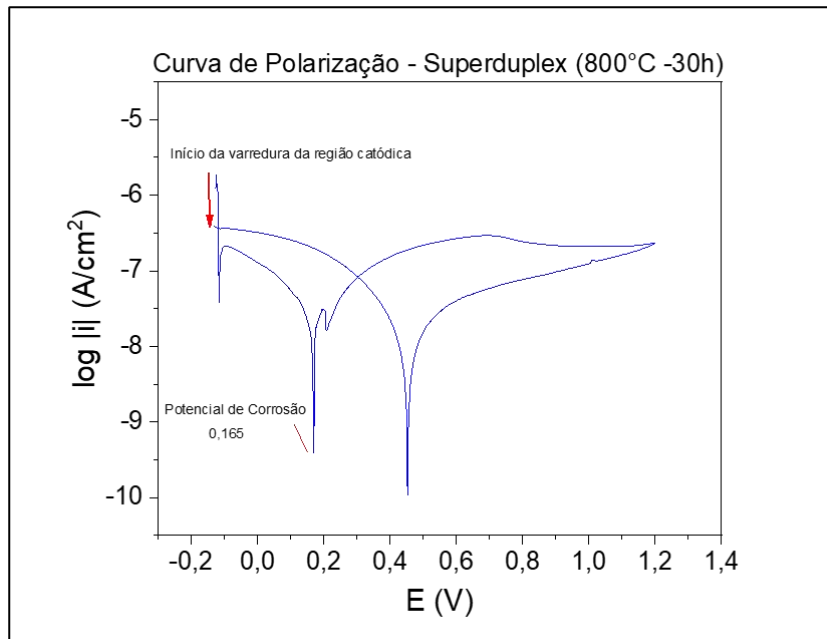


(a)

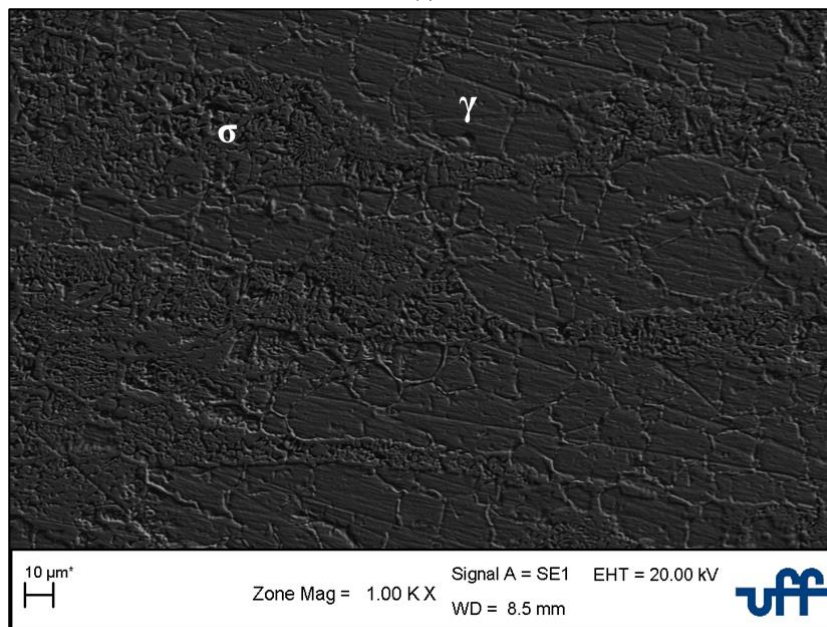


(b)

Figura 91 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 800° C por 7,5h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico utilizando um comando do MEV. Fonte: a autora.



(a)



(b)

Figura 92 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Superduplex tratada termicamente a 800°C por 30h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico. Fonte: a autora.

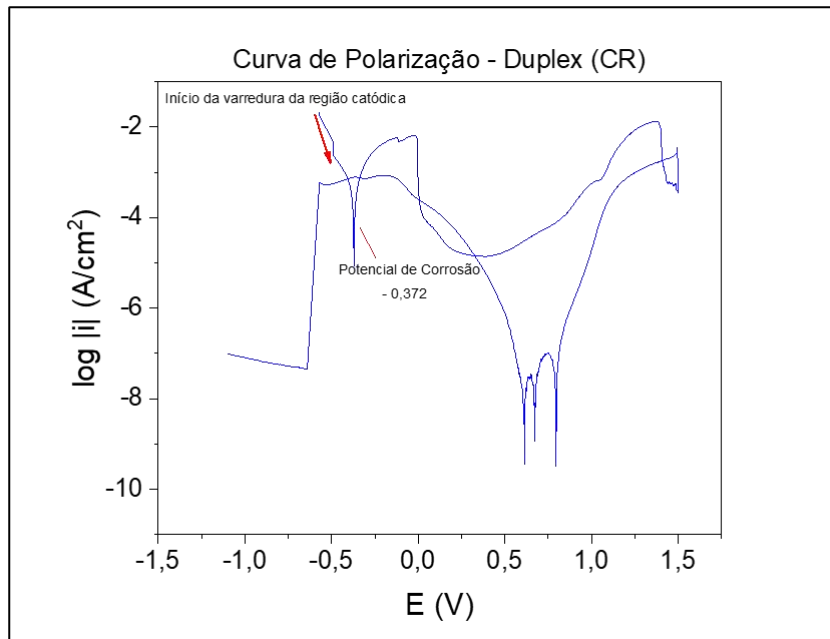
5.7.2.2 Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803)

As curvas de polarização das amostras do aço inoxidável duplex CR e tratada a 800°C por 1h, 2h e 5h foram traçadas de acordo com as Figuras 93 (a) – 96 (a).

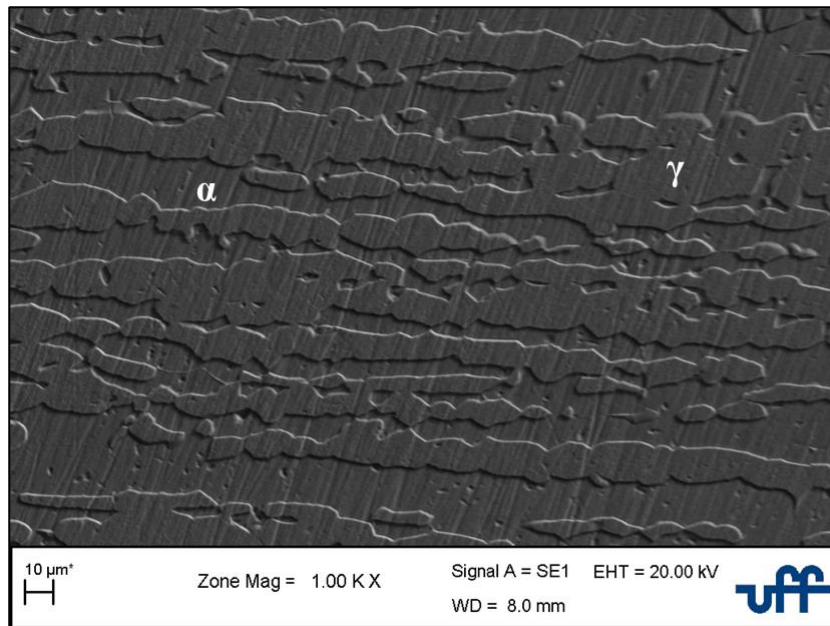
Pode ser observado uma extensa faixa de passivação que se inicia ao passar da região catódica para anódica, tendo como ponto de mudança o potencial de corrosão. Este tipo de comportamento apresentado mostra que o material nessas condições é resistente à corrosão e que praticamente nenhuma propriedade corrosiva foi perdida. Os parâmetros de corrosão foram avaliados, a amostra como recebida obteve $E_{\text{corr}} = -0,372 \text{ V}$ e $E_{\text{pite}} = 1,358 \text{ V}$, já as amostras tratadas a 800°C por 1h, 2h e 5h obtiveram $E_{\text{corr}} = -0,384 \text{ V}$ e $E_{\text{pite}} = 1,035 \text{ V}$; $E_{\text{corr}} = -0,384 \text{ V}$ e $E_{\text{pite}} = 1,039 \text{ V}$ e $E_{\text{corr}} = -0,389 \text{ V}$ e $E_{\text{pite}} = 1,064 \text{ V}$ respectivamente. Pela relação entre o potencial de corrosão e o potencial de pites, não haverá corrosão por pites nessas condições. Os valores do potencial de repassivação (proteção) são menores que o potencial de corrosão, indicando que não haverá crescimento de pites. $E_{\text{rep}} = 0,796 \text{ V}$; $E_{\text{rep}} = 0,246 \text{ V}$; $E_{\text{rep}} = -0,226 \text{ V}$ e $E_{\text{rep}} = -0,378 \text{ V}$ para as amostras CR, tratada termicamente a 800°C por 1h, 2h e 5h respectivamente. Os perfis das curvas tratadas termicamente foram bem semelhantes e com histerese negativa. As densidades de corrente são apresentadas na Tabela 14, observa-se que as densidades de corrente na volta de todas as amostras foram menores, indicando não haver a corrosão por pites. As superfícies foram analisadas de acordo com as Figuras 93 (b) – 96 (b) e mostram que a corrosão por pites de fato não acontece para essas condições.

Tabela 14 – Parâmetros de corrosão (i_{corr}) e fração volumétrica de sigma ($V_{\text{V}\sigma}$) das amostras de aço inoxidável Duplex sob polarização cíclica. Fonte: a autora.

DUPLEX			
Condição	i_{CORR} (A/cm ²) (ida)	i_{CORR} (A/cm ²) (volta)	$V_{\text{V}\sigma}$
CR	-3,19E-4	-3,20E-8	0,0000
800°C – 1h	-4,13E-04	-4,12E-4	0,1620
800°C – 2h	-3,43E-4	-6,92E-5	0,2470
800°C – 5h	-2,49E-4	-3,03E-5	0,2920



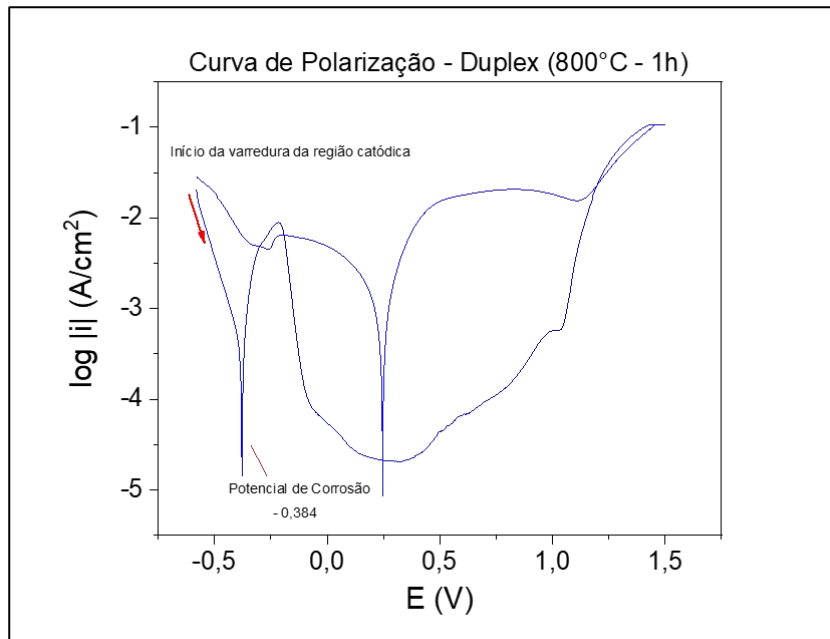
(a)



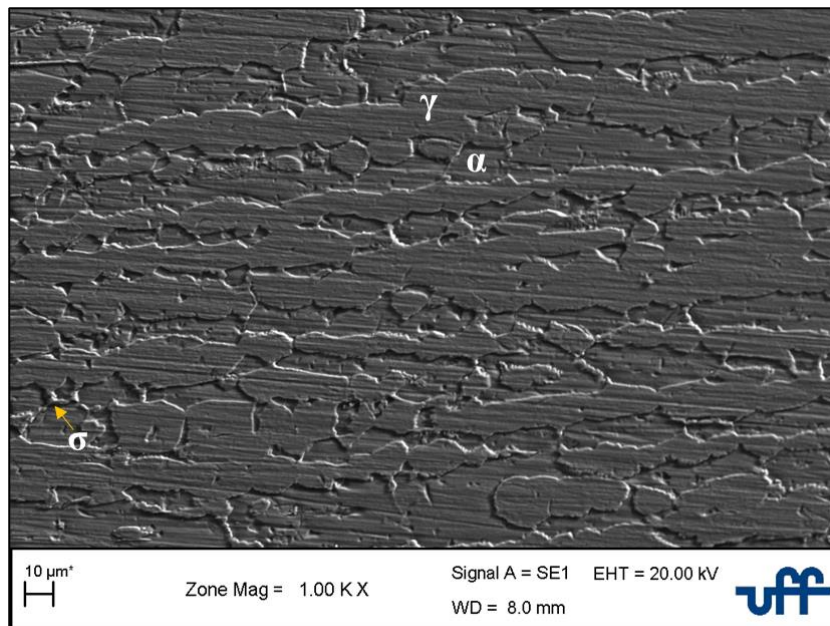
(b)

Figura 93 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Duplex como recebida.
(b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico identificando as fases presentes austenita (γ) e ferrita (α).

Fonte: a autora.

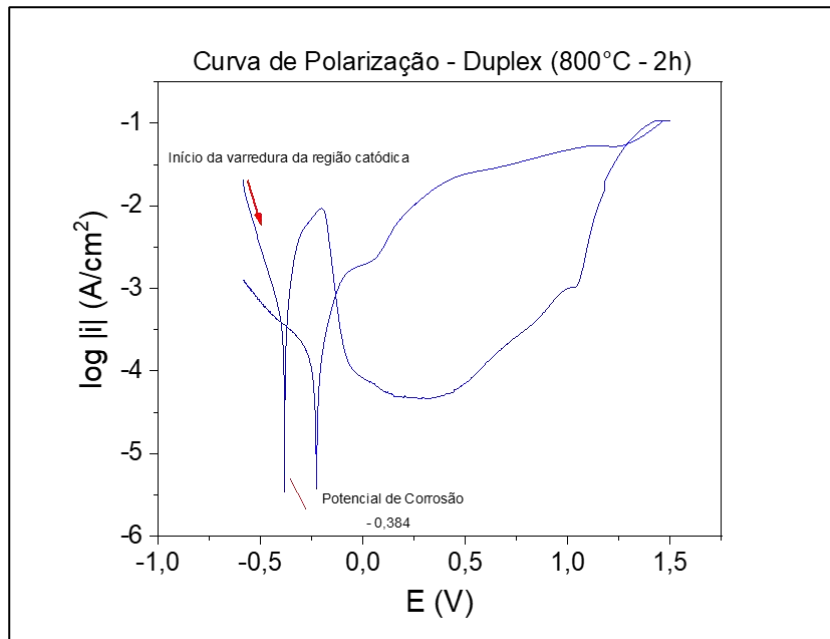


(a)

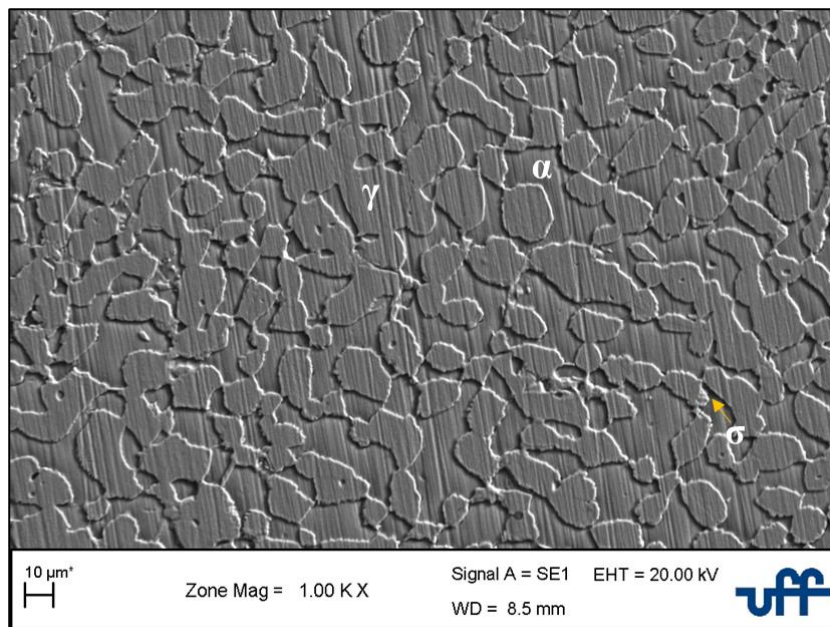


(b)

Figura 94 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Duplex tratada a 800°C por 1h. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico identificando as fases presentes austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Fonte: a autora.

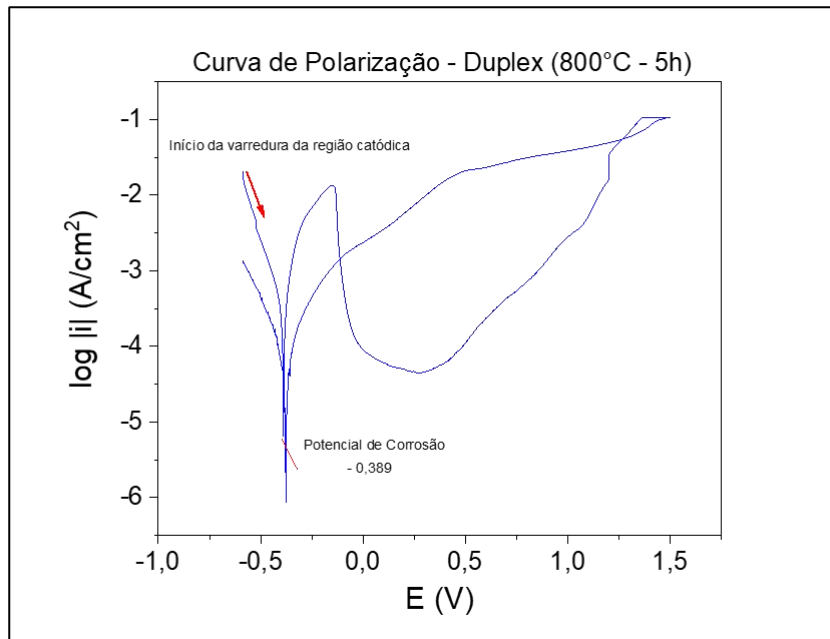


(a)

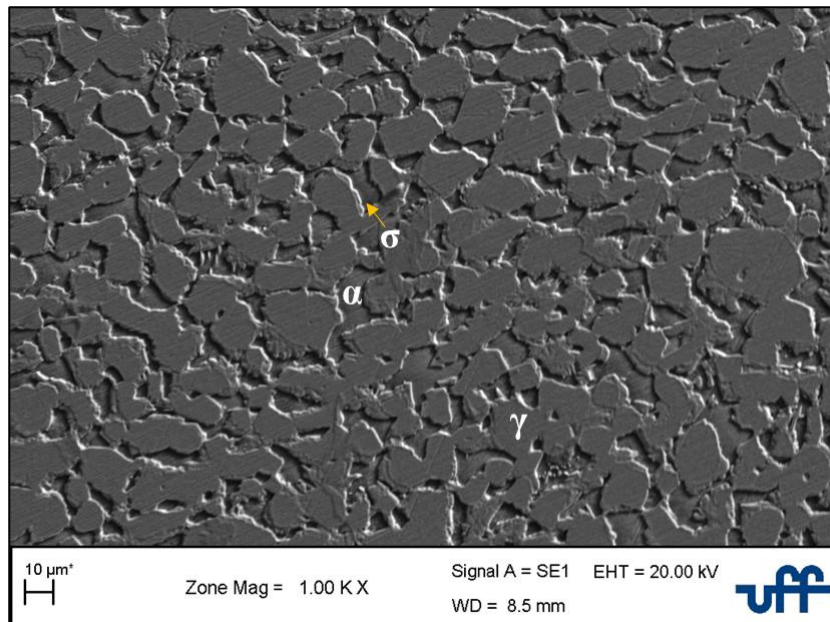


(b)

Figura 95 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Duplex tratada a 800°C por 2h.
(b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico identificando as fases presentes austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Fonte: a autora.



(a)



(b)

Figura 96 – (a) Curva de Polarização da amostra do aço Inoxidável Duplex tratada a 800°C por 5h.
(b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico identificando as fases presentes austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Fonte: a autora.

A Tabela 15 apresenta os resultados extraídos das curvas de polarização de todas as amostras ensaiadas. Comparando os potenciais de corrosão exibidos para todas as amostras ensaiadas chega-se à conclusão de que os valores obtidos de potencial de corrosão são valores bem próximos. Além disso, para verificar se um material tem tendência ou não de sofrer corrosão por pites, uma das análises feita é a diferença entre E_{pite} e E_{corr} ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) (G.S. 1998). Quanto maior a é esta diferença mais resistente será a liga neste determinado meio eletrolítico. Observa-se que o aço inoxidável Duplex possui valores de ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) maiores que o aço inoxidável Superduplex, indicando ser mais resistente a corrosão por pites. As amostras de aço inoxidável Duplex também obtiveram valores mais altos de potencial de pite (E_{pite}), e quanto maior seu valor maior será a resistência do material a formação de pites.

Por fim, as amostras de aço inoxidável Superduplex tiveram valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) (Tabela 13 e Tabela 14) menores que os das amostras de aço inoxidável Duplex. A densidade de corrente e a taxa de corrosão são diretamente proporcionais, ou seja, quanto menor o valor de i_{corr} menor será a taxa de corrosão através da qual o material pode se deteriorar.

Tabela 15- Parâmetros de corrosão das amostras de aço inoxidável Duplex e Superduplex sob polarização cíclica. Fonte: a autora.

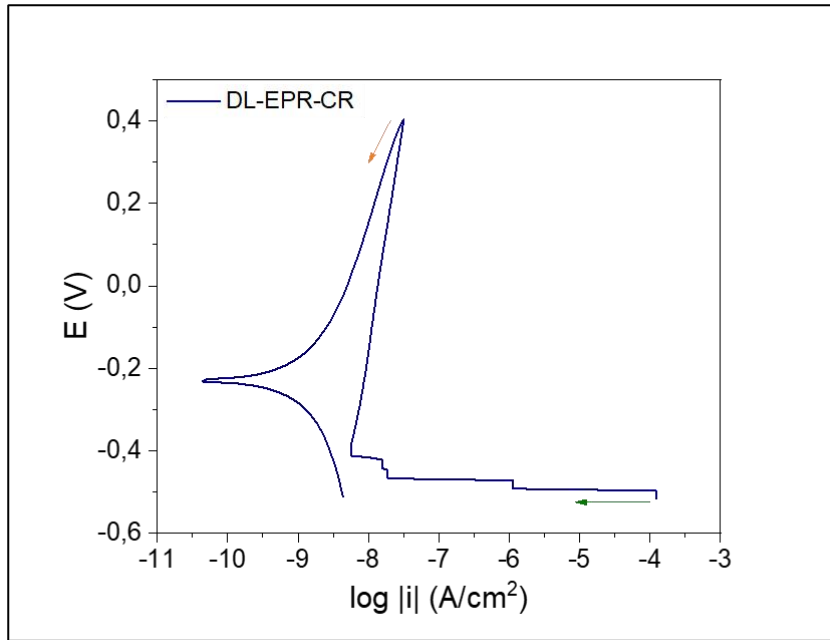
SUPERDUPLEX								
Condição	Parâmetros de Corrosão							
	i_{pass} (A/cm ²)	E_{CORR} (V)	E_{PITE} (V)	E_{REP} (V)	$E_{\text{CORR}} \times E_{\text{REP}}$ (>/<)	$E_{\text{CORR}} \times E_{\text{PIT}}$	$E_{\text{PIT}} - E_{\text{CORR}}$	Histerese
CR	4,81875E-6	-0,076	0,964	0,783	$E_{\text{REP}} > E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \ll E_{\text{PIT}}$	1,04	negativa
700°C – 2h	6,54938E-8	-0,645	0,393	-0,200	$E_{\text{REP}} > E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \ll E_{\text{PIT}}$	1,038	negativa
700°C – 12h	1,59312E-6	0,272	0,788	0,721	$E_{\text{REP}} > E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \ll E_{\text{PIT}}$	0,516	negativa
700°C – 50h	1,17544E-4	-0,345	1,055	0,113	$E_{\text{REP}} > E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \ll E_{\text{PIT}}$	1,4	positiva
800°C – 1h	1,54687E-5	-0,364	1,028	0,304	$E_{\text{REP}} > E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \ll E_{\text{PIT}}$	1,392	negativa
800°C – 7,5h	2,61375E-8	0,304	0,786	0,142	$E_{\text{REP}} < E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \approx E_{\text{PIT}}$	0,482	positiva
800°C – 30h	2,82813E-8	0,165	1,007	0,453	$E_{\text{REP}} > E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \ll E_{\text{PIT}}$	0,842	negativa
DUPLEX								
Condição	Parâmetros de Corrosão							
	i_{pass} (A/cm ²)	E_{CORR} (V)	E_{PITE} (V)	E_{REP} (V)	$E_{\text{CORR}} \times E_{\text{REP}}$ (>/<)	$E_{\text{CORR}} \times E_{\text{PIT}}$	$E_{\text{PIT}} - E_{\text{CORR}}$	Histerese
CR	1,48625E-5	-0,372	1,358	0,796	$E_{\text{REP}} > E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \ll E_{\text{PIT}}$	1,73	negativa
800°C – 1h	2,40813E-5	-0,384	1,035	0,246	$E_{\text{REP}} > E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \ll E_{\text{PIT}}$	1,419	negativa
800°C – 2h	5,6375E-5	-0,384	1,039	-0,226	$E_{\text{REP}} > E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \ll E_{\text{PIT}}$	1,423	negativa
800°C – 5h	4,71125E-5	-0,389	1,064	-0,378	$E_{\text{REP}} > E_{\text{CORR}}$	$E_{\text{CORR}} \ll E_{\text{PIT}}$	1,453	negativa

5.7.3 Ensaios de reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL – EPR)

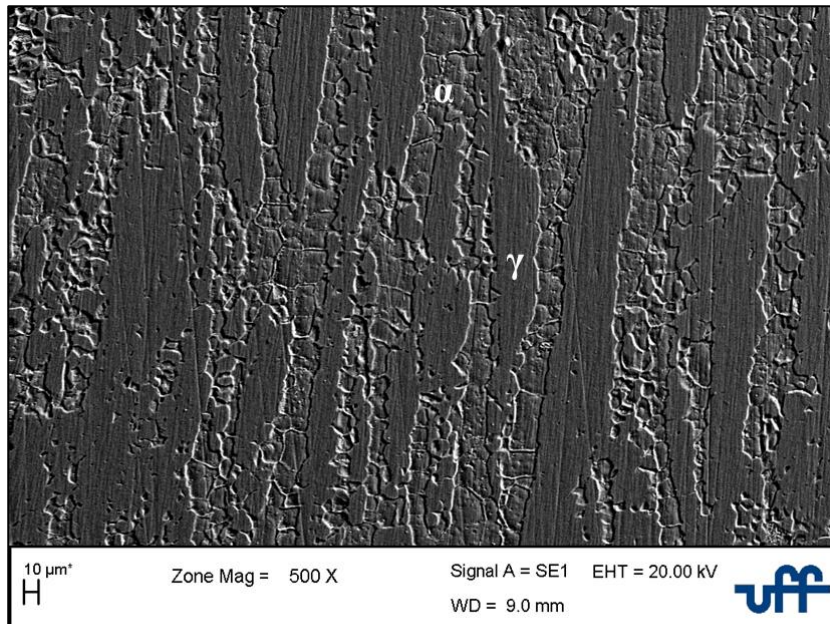
O ensaio de DL – EPR foi conduzido conforme apresentado na seção 4.1.8.2 em uma solução de 2M H₂SO₄ com uma adição controlada de HCl (0,5; 1, 1,5 e 2 M), com o objetivo de buscar a melhor solução para o estudo do grau de sensitização nos aços inoxidáveis Duplex e Superduplex em estudo. No entanto, os resultados correspondentes aos testes com concentração de HCl abaixo de 1,5M a aquisição de correntes de reativação durante a varredura reversa foi insuficiente, implicando assim em valores de GDS muito baixos para todas as amostras. Para solução contendo 2M HCl foi considerada muito agressiva, indicando a ocorrência de corrosão geral e diminuição da reprodutibilidade do teste. Dessa forma, será mostrado aqui apenas os resultados para a concentração de 1,5M HCl, está se mostrou uma solução suficientemente agressiva e com boa seletividade.

5.7.3.1 Aço Inoxidável Superduplex (AISD UNS S32750)

O efeito na suscetibilidade à corrosão intergranular para cada uma das amostras foi testado. A Figura 97 (a) apresenta a curva típica para a amostra de Superduplex na condição como recebida. Observa-se que não houve nenhuma corrosão intergranular, o material passivou, ou seja, houve a formação de uma película protetora. Analisando a micrografia da amostra como recebida Figura 97 (b), é possível observar que não acontece a corrosão seletiva nos contornos de grão ferrita/austenita pois nessa condição não há formação de fase intermetálica, não havendo assim empobrecimento e permitindo a proteção através da camada passiva formada.



(a)



(b)

Figura 97 – (a) Gráfico DL – EPR para a amostra de aço inoxidável Superduplex como recebida, seta em verde indicando o início da varredura anódica e a em laranja a reversão no sentido catódico. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico. Fonte: a autora.

A sensitização indica a susceptibilidade de um aço inoxidável sofrer corrosão intergranular após sofrer um tratamento térmico. A sensitização resulta da precipitação nos contornos de grãos de fases como carbeto de cromo e outras fases como a fase sigma que empobrecem a matriz em cromo, tornando esta zona propícia à corrosão. Sabe-se que a cinética de formação de sigma depende de fatores como composição, temperatura e potencial termodinâmico fornecido. O aumento da fração volumétrica de sigma aumenta com o tempo de tratamento térmico e para os aços inoxidáveis Duplex e Superduplex temperaturas na faixa de 700°C a 750°C o tempo para a formação de sigma é maior. Em temperaturas na faixa de 800°C a 850°C o tempo para que ocorra a formação de fase sigma é menor. Isto ocorre, pois nestas temperaturas há o favorecimento tanto na nucleação de sigma como para a difusão de cromo e o molibdênio, para temperaturas muito altas ocorre o favorecimento apenas da difusão e para temperaturas menores o potencial termodinâmico favorece a nucleação. (Chaves 2002)

Observando as curvas para as amostras de Superduplex tratadas a 700°C nos tempos de 2h, 12h e 50h, nota-se que não ocorre a formação dos picos de ativação e reativação para os tempos de tratamento de 2h e 12h, as curvas possuem perfil similar a amostra como recebida, o material passiva e portanto não ocorre a corrosão seletiva nos contornos de grão, isto acontece porque para essa temperatura no tempo de 2h a fração de sigma é pequena chegando a ($V_{V\sigma} = 0,020$), já para o tempo de 12h se tem uma fração maior de sigma ($V_{V\sigma} = 0,169$), no entanto não ocorre sensitização, pode ter ocorrido a redistribuição do cromo e do molibdênio para as regiões mais empobrecidas. Para a amostra tratada a 50h nota-se o surgimento dos picos de corrente de ativação e reativação, no entanto não acontece a sensitização, ocorre uma corrosão generalizada, este comportamento pode ser justificado, pois para esse tempo de tratamento, ocorre o crescimento da fase sigma ($V_{V\sigma} = 0,360$), apresentando em sua grande maioria uma estrutura maciça (Figura 35), sendo que a fase sigma é responsável por um empobrecimento em todas as regiões de seu entorno, ocasionando assim a corrosão. As superfícies das amostras após ensaio eletroquímico são mostradas na Figura 99.

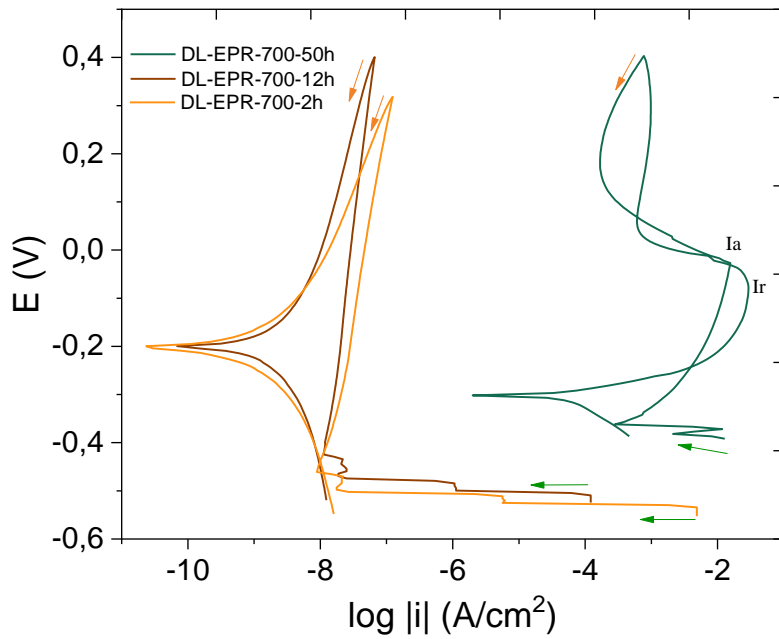


Figura 98 – Gráfico DL – EPR para as amostras de aço inoxidável Superduplex tratadas termicamente a 700°C por 2h, 12h e 50h, seta em verde indicando o início da varredura anódica e a em laranja a reversão no sentido catódico. Fonte: a autora.

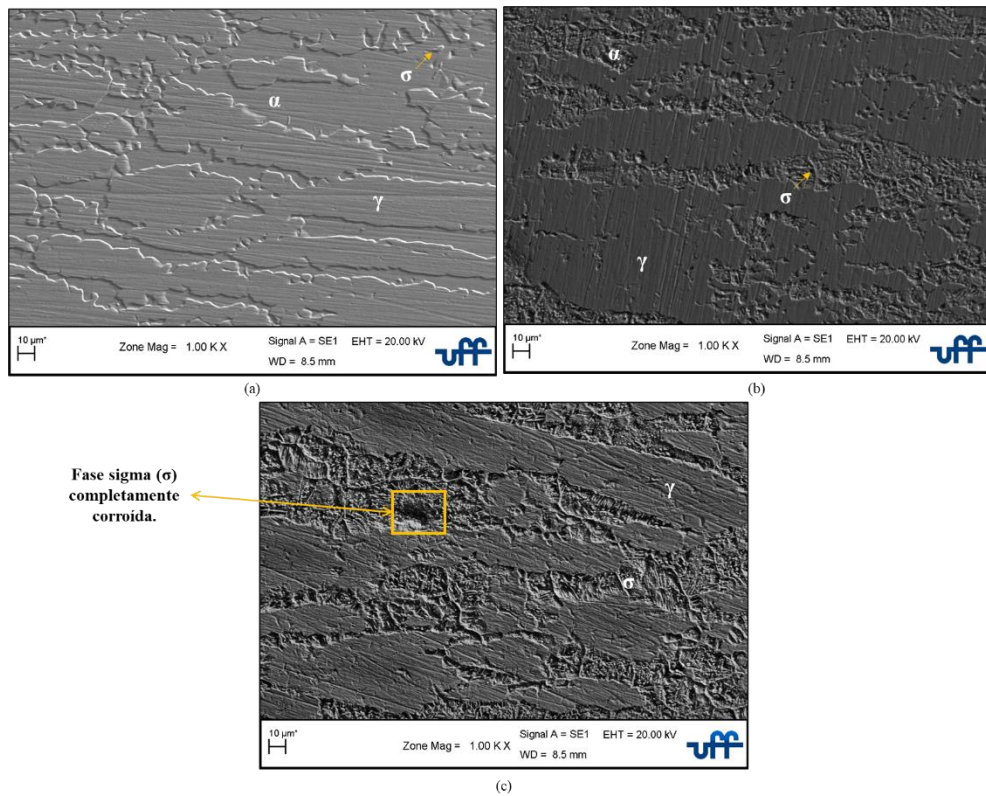


Figura 99 – Superfície da amostra tratada a 700°C após ensaio eletroquímico (a) 2h, (b) 12h e (c) 50h. Fonte: a autora.

A Figura 100 mostra as curvas de DL – EPR obtidas para as amostras de aço superduplex tratadas a 800°C por 1h, 7,5h e 30h. Analisando as curvas é possível notar alguns aspectos importantes quanto ao seu comportamento eletroquímico. Para o tempo de 1h de tratamento não houve sensibilização do aço, esse comportamento pode ser devido a uma fração pequena de fase sigma ($V_{V_\sigma}=0,226$). Já para os tempos de tratamento de 7,5h e 30h nota-se um aumento do pico de reativação com o aumento do tempo de tratamento térmico. Aqui a fração de sigma já é maior ($V_{V_\sigma}=0,246$) e ($V_{V_\sigma}=0,330$) para os tempos de 7,5h e 30h respectivamente.

Conforme estudos de (Magnabosco, Santos e Mélo 2009), os picos presentes na ativação podem estar relacionados à dissolução preferencial das fases ferrita e austenita em soluções que contenham cloretos em sua composição. Quando houver dois picos, o de maior potencial está relacionado à dissolução da austenita, quanto o de menor potencial tem-se a dissolução da ferrita.

Enquanto ao aumento do pico de reativação, como previsto pelos estudos de (CHAVES e WOLYNEC 2003), está relacionado a formação de fase sigma e assim, com o aumento do tempo de tratamento térmico, ocorre um aumento da fração de sigma através do consumo da ferrita e austenita. Este aumento torna o pico na reativação cada vez mais perceptível.

A Figura 101 mostra a microestrutura das amostras tratadas a 1h e 7,5h após o ensaio de DL – EPR. Como pode ser visto a amostra tratada a 1h não mostra sinais de corrosão intergranular, indicando a ausência de regiões com depleção de cromo. Já para amostra tratada a 7,5h é possível observar um ataque preferencial na ferrita e no contorno de grão, devido a formação de fase sigma.

A Figura 102 (a) e (b) mostram a microestrutura da amostra tratada por 30h antes e após o ensaio eletroquímico de DL – EPR. Em comparação nota-se que para tempos de tratamento térmico mais longo acontece um ataque mais profundo da ferrita, juntamente com um ataque intergranular profundo dentro do contorno de grão da austenita.

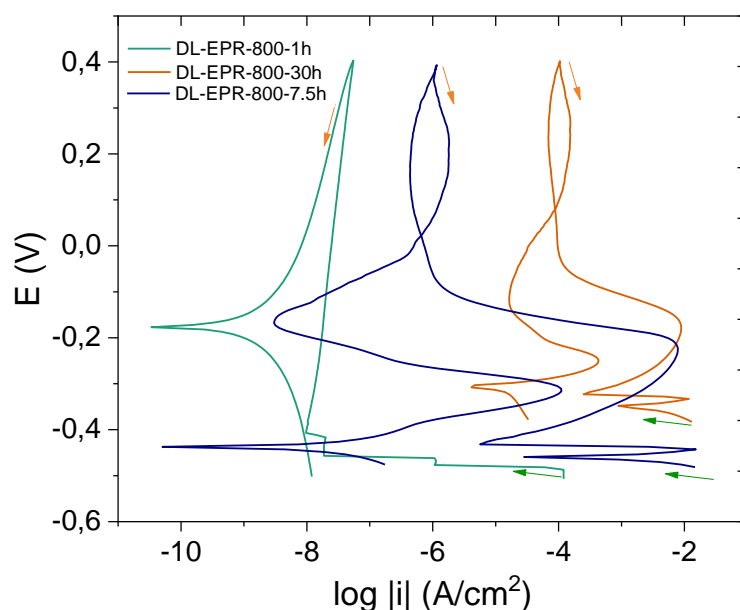


Figura 100 – Gráfico DL – EPR para as amostras de aço inoxidável Superduplex tratadas termicamente a 800°C por 1h, 7,5h e 30h, seta em verde indicando o início da varredura anódica e a em laranja a reversão no sentido catódico. Fonte: a autora.

A Tabela 16 mostra os valores da densidade de corrente de reativação (i_r) e fração volumétrica de sigma ($V_{V\sigma}$) para as condições escolhidas para o prosseguimento da análise e tem como objetivo ajudar na comparação dos resultados obtidos. Como mencionado anteriormente em estudos de (CHAVES e WOLYNEC 2003), o pico de reativação está relacionado a formação de fase sigma. Observa-se que o maior valor de corrente de reativação foi para amostra a 700°C a 50h, onde se tem a maior fração volumétrica da fase sigma, confirmando assim que o pico de reativação está relacionado à formação de sigma.

Tabela 16 – Valores da densidade de corrente de reativação (i_r) e fração volumétrica de sigma ($V_{V\sigma}$) das amostras do aço superduplex como recebido, tratado a 700°C por 50h e 800°C por 7,5h e 30h. Fonte: a autora

SUPERDUPLEX		
Condição	i_r (A/cm ²)	$V_{V\sigma}$
CR	-	0,0000
700°C – 50h	0,0292	0,3600
800°C – 7,5h	0,0011	0,2462
800°C – 30h	0,0041	0,3304

De uma maneira geral, para o aço inoxidável superduplex não houve corrosão intergranular para a amostra como recebida, o material passivou (Figura 97). Para a temperatura de tratamento a 700°C, não houve a formação de picos de ativação e reativação para as amostras tratadas nos tempos de 2h e 12h, o material também passiva e, portanto, não ocorre a corrosão nos contornos de grão (Figura 98 e Figura 99). Como comentado anteriormente, isso pode ter acontecido devido a este tempo de tratamento (2h) nesta temperatura termos uma fração pequena da fase sigma e para 12h uma possível redistribuição do cromo e do molibdênio para as regiões mais empobrecidas. (Jufeng Hong 2013), estudou a sensitização do aço inoxidável superduplex UNS 532750 envelhecido a 900°C por diferentes tempos através da técnica de reativação potenciocinética eletroquímica de loop duplo otimizado (DL-EPR), (GONG, et al. 2010), estudou a corrosão no aço inoxidável duplex UNS31803 e maneiras de otimizar o ensaio DL-EPR. Em ambos os estudos foi observado a redistribuição do cromo e molibdênio para regiões mais pobres nestes elementos.

Para o tempo de 50h, tem-se o surgimento dos picos de corrente de ativação e reativação. A formação da fase sigma é responsável por aumentar o valor da corrente de reativação em relação à ativação, levando ao aumento do grau de sensitização, no entanto aqui ocorre uma corrosão generalizada (187,93%), pois para esse tempo de tratamento o crescimento da fase sigma apresenta-se de forma maciça.

Para a temperatura de 800°C no tempo de tratamento de 1h, nota-se uma superfície com alguns pontos em afundamento (Figura 101) no entanto não se obteve os picos de ativação e reativação, indicando não haver a sensitização. Já para os tempos de 7,5h e 30h ocorre a sensitização (picos de ativação e reativação definidos) e pelo aspecto da superfície após ensaio observa-se além da corrosão nos contornos de grão uma corrosão generalizada na fase sigma (Figura 102).

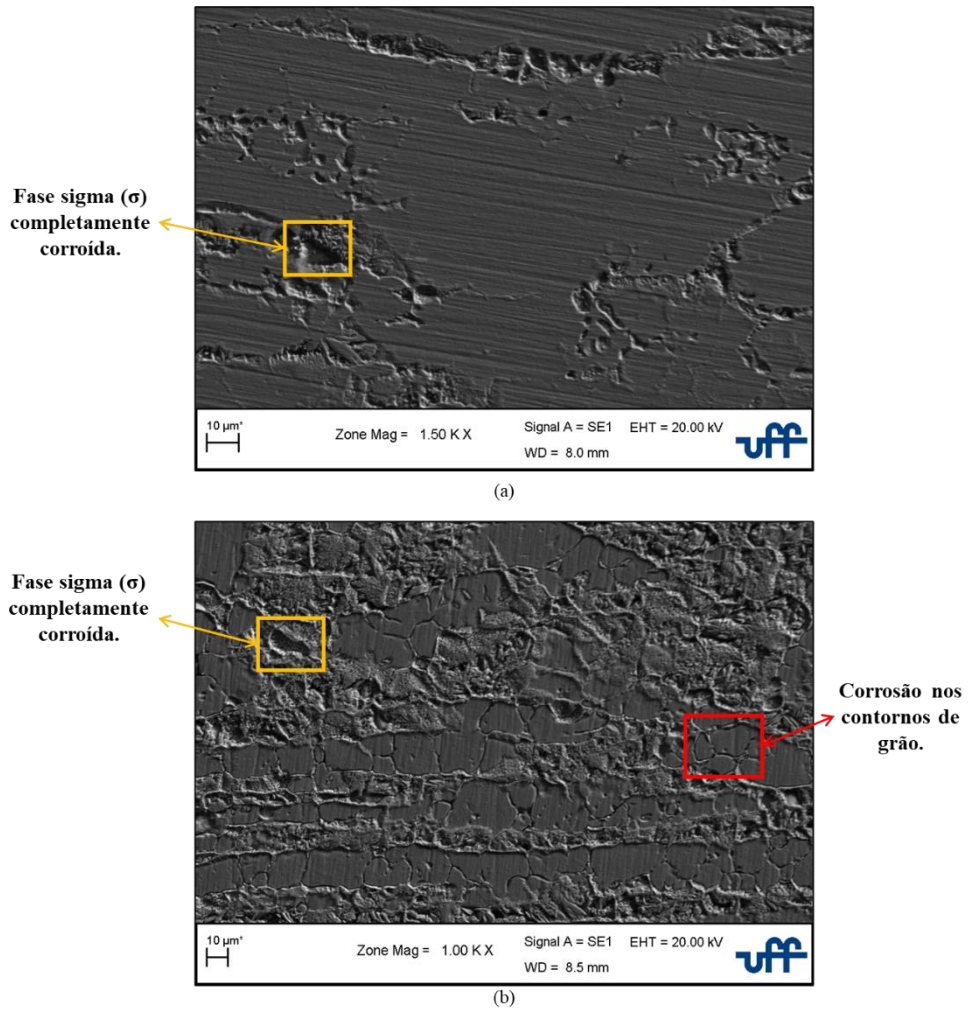


Figura 101 – Superfície da amostra tratada a 800°C após ensaio eletroquímico (a) 1h e (b) 7,5h.

Fonte: a autora.

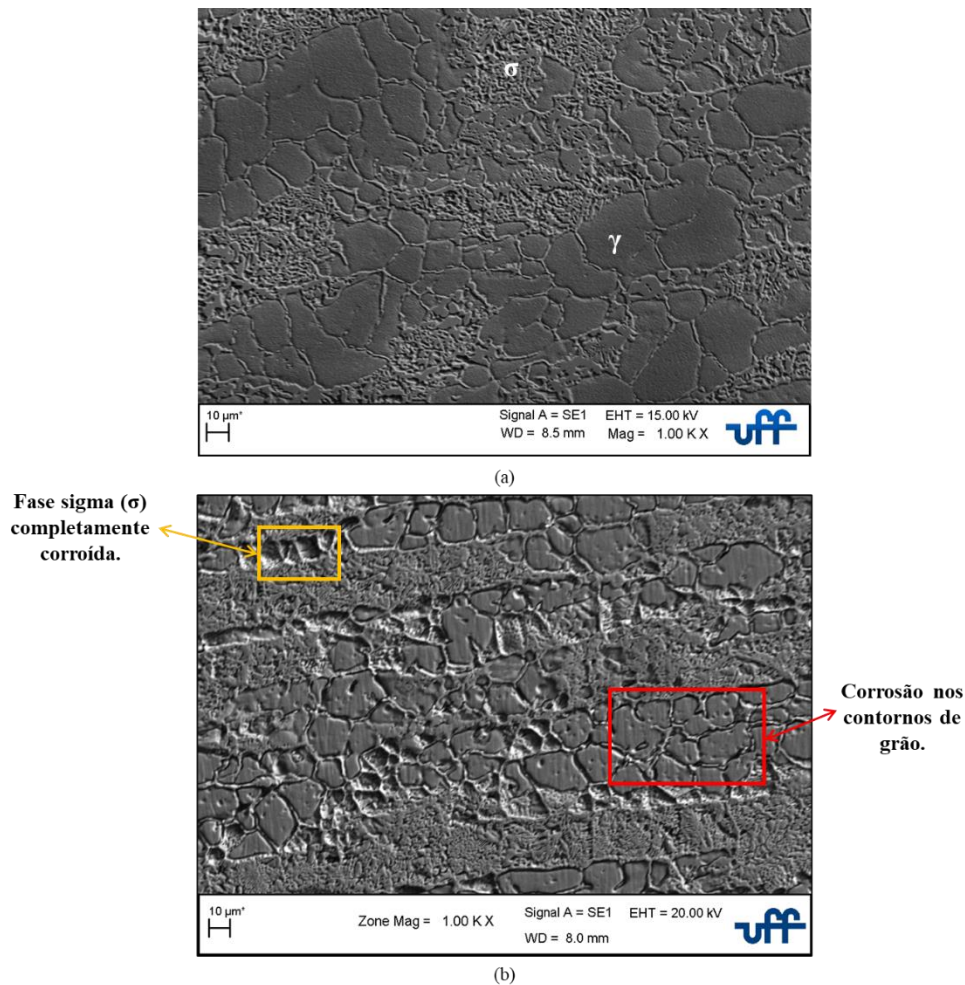


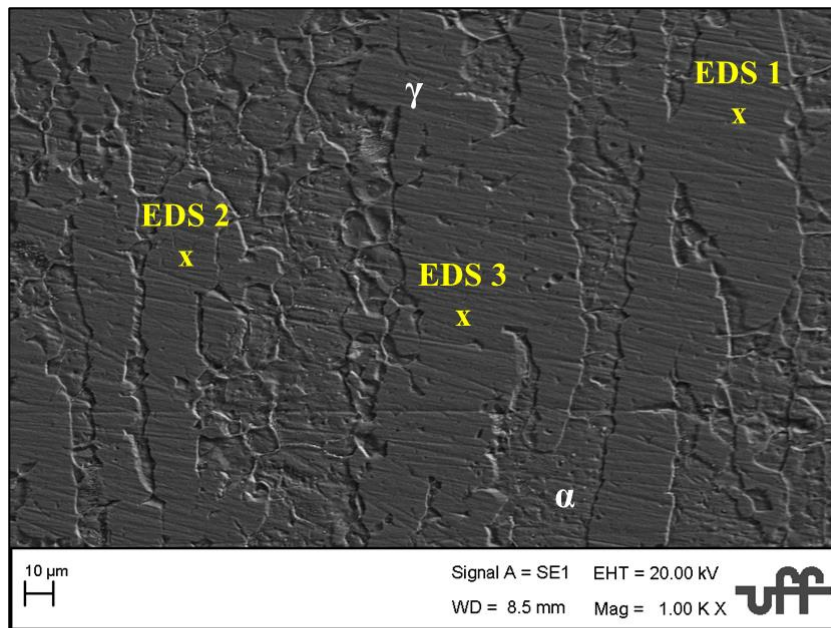
Figura 102 – Superfície da amostra de aço inoxidável super duplex tratada a 800°C por 30h, (a) antes do ensaio eletroquímico e (b) após ensaio eletroquímico. Fonte: a autora.

5.7.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS

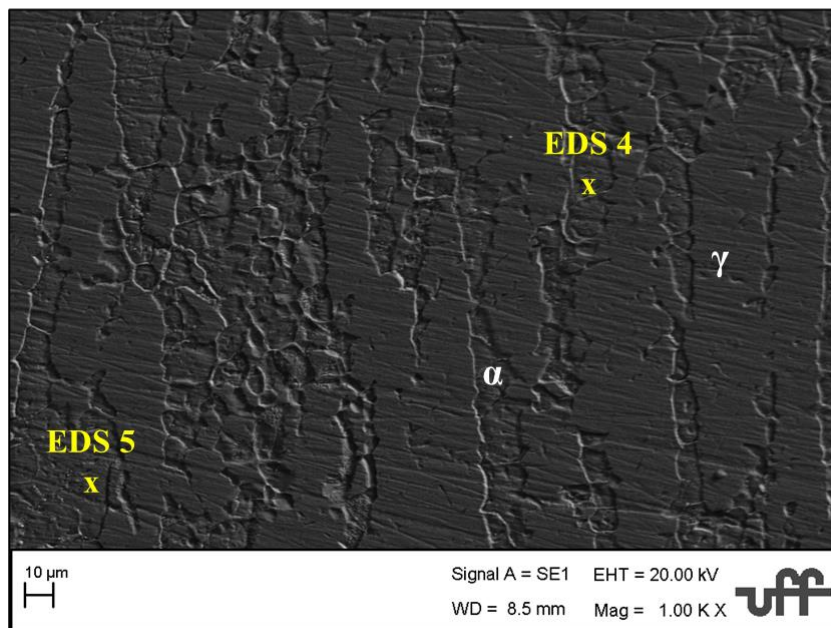
A partir dos resultados encontrados nos ensaios de corrosão, mostrado no item anterior 5.7.3.1, realizados em todas as condições estudadas, foram selecionadas apenas algumas condições para realização de microanálise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva de EDS. As condições para o aço inoxidável superduplex foram aquelas que tiveram a ocorrência de corrosão e são as seguintes: amostra como recebida, após tratamento térmico a 700°C por 50h e após tratamento térmico a 800°C por 7,5h e 30h. Todas as análises foram realizadas após os ensaios de corrosão.

Foram então realizadas cinco análises pontuais de EDS na amostra de aço superduplex na condição como recebida, nos pontos mostrados na Figura 103 e os resultados semiquantitativos se encontram na Figura 104. Os pontos EDS 1, EDS 2 e EDS 3 correspondem

à análise realizada na possível fase austenita e os pontos EDS 4 e EDS 5 correspondem à análise realizada na possível fase ferrita.



(a)



(b)

Figura 103 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase austenita (γ) (a) e na fase ferrita (α) (b) no aço Superduplex na condição como recebido após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.

Pelos resultados encontrados pela análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 104) pontual de cada uma das fases presentes na estrutura da amostra como recebida, é possível observar que a porcentagem de peso de níquel em todos os pontos realizados é maior, assim como a porcentagem de peso de cromo é menor, indicando portanto que a análise química das fases está de acordo como esperado, pois a fase austenita (γ) contém maiores teores de níquel e menores teores de cromo que a fase ferrita (α). (Padilha e Guedes 1994) e (Handbook 1973).

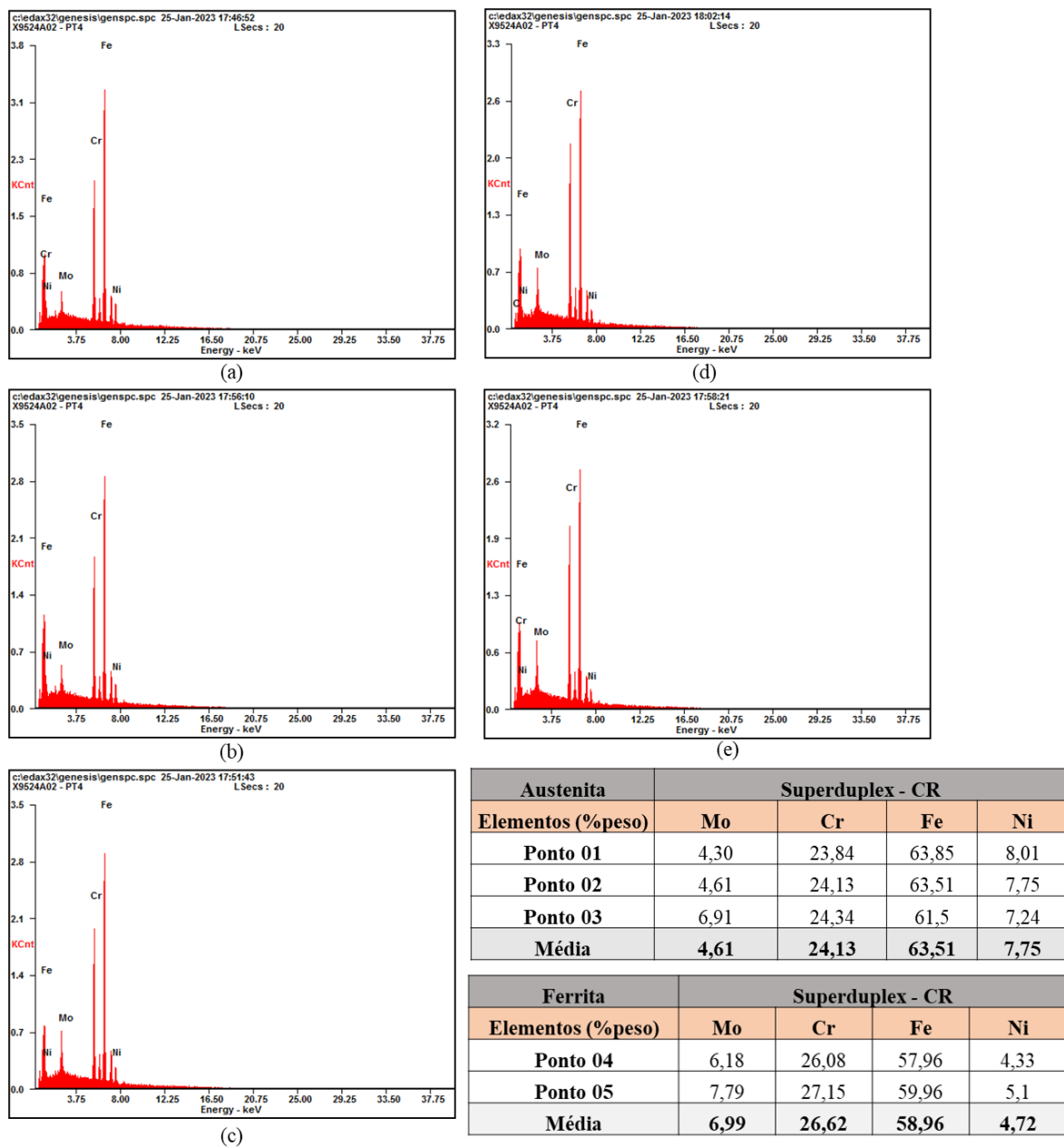


Figura 104 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço superduplex como recebido realizada em três pontos na fase austenita (a), (b) e (c) e realizada em dois pontos na fase ferrita (d) e (e). Fonte: a autora.

De acordo com (ELMER 2006) a fase sigma (σ) é rica em Cr e Mo quando comparada a composição nominal da liga, devido a isso seu crescimento se dá a partir da fase ferrita, essa por sua vez também possui grande quantidade dos elementos citados. Devido à diminuição de Cr e Mo nas regiões em torno do precipitado sigma, a presença da fase sigma diminui a resistência à corrosão.

Foi então realizada uma análise pontual de EDS na possível fase sigma nas amostras que passaram por tratamento térmico na temperatura de 700°C pelo tempo de 50h, 800°C pelos tempos de 7,5h e 30h conforme mostrado nas Figuras 105 e 107 e o resultado semiquantitativo se encontra nas Figuras 106 e 108. Pela análise dos resultados, é possível observar que a porcentagem de peso de Cromo e Molibdênio aumentam, estando de acordo com a literatura indicando ser a fase sigma (σ) (ELMER 2006) e (Padilha e Guedes 1994).

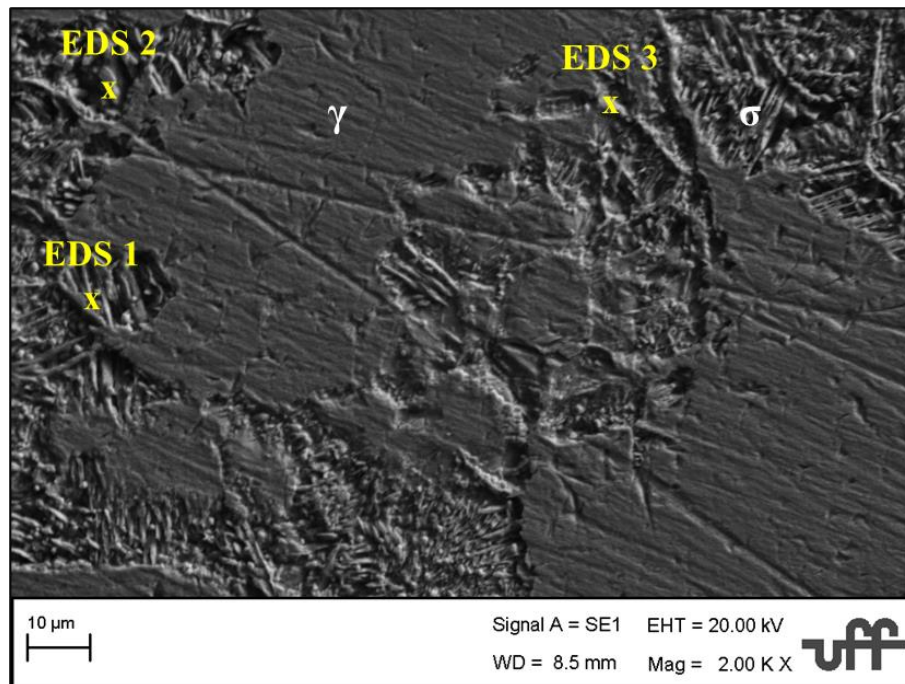
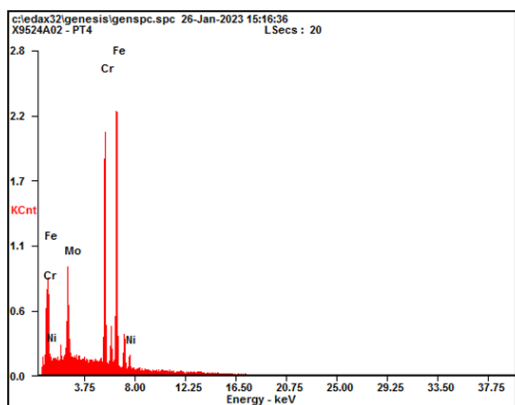
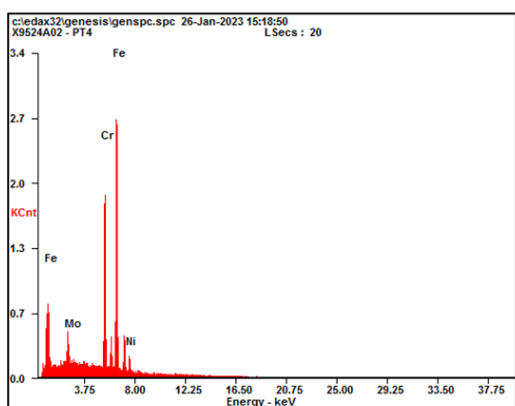


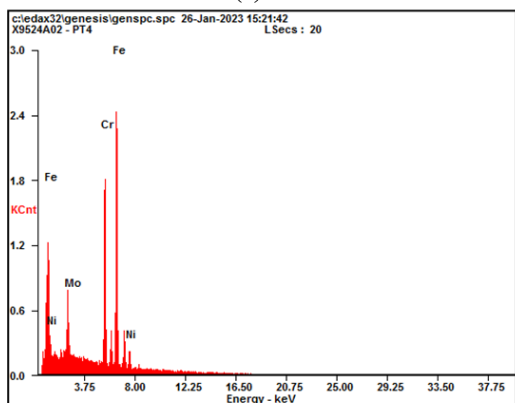
Figura 105 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase sigma (σ) no aço Superduplex na condição de tratamento térmico a 700°C por 50h após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.



(a)



(b)

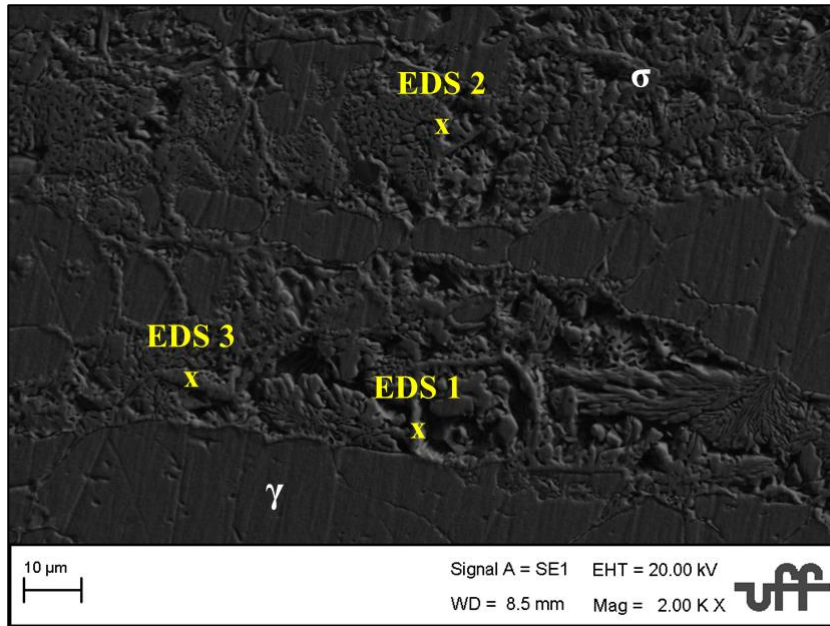


(c)

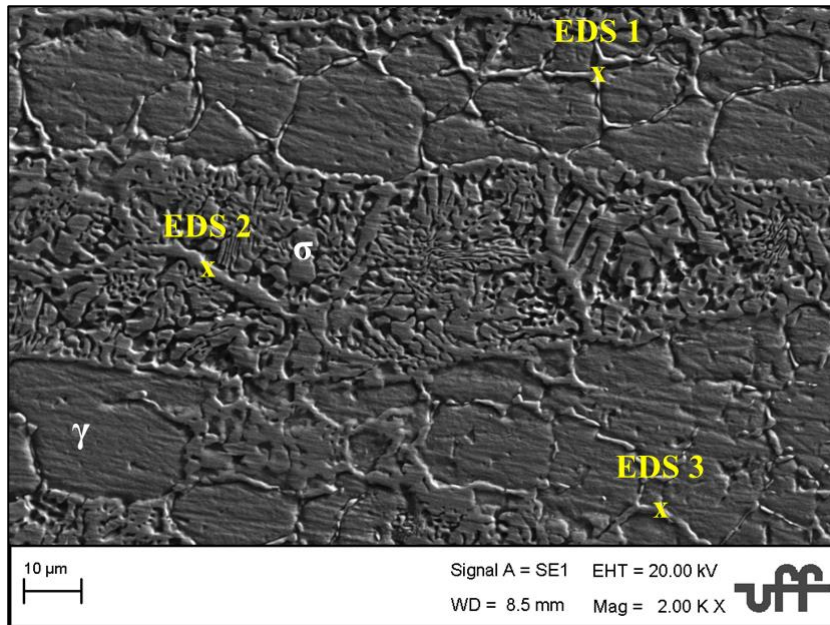
Sigma_Chi	SD - 700°C (50h)			
Elementos (%peso)	Mo	Cr	Fe	Ni
Ponto 01	11,16	29,84	54,73	4,28
Ponto 02	4,19	26,79	63,35	5,67
Ponto 03	8,47	26,26	59,11	6,16
Média	8,47	26,79	59,11	5,67

Figura 106 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço superduplex na condição de tratamento térmico a 700°C por 50h após ensaio de corrosão realizada em três pontos na fase sigma (a), (b) e (c).

Fonte: a autora.

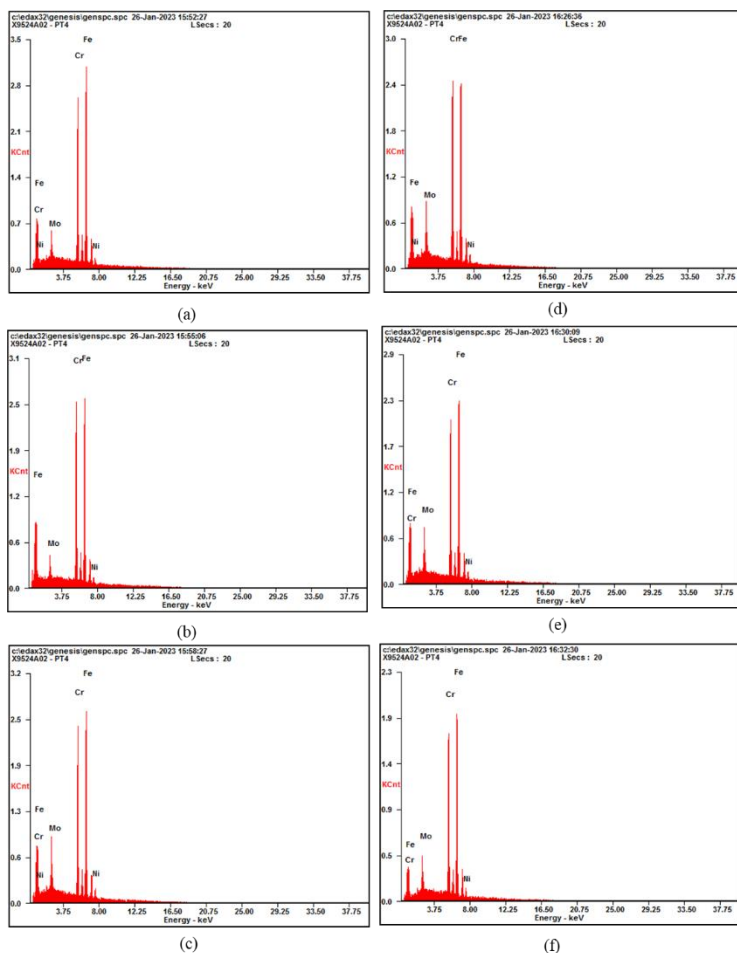


(a)



(b)

Figura 107 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase sigma (σ) no aço Superduplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 7,5h (a) e 30h (b) após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.



Sigma_Chi	SD - 800°C (7,5h)			
Elementos (%peso)	Mo	Cr	Fe	Ni
Ponto 01	5,07	31,72	60,09	3,12
Ponto 02	4,01	34,32	58,83	2,84
Ponto 03	9,08	30,41	56,09	4,42
Média	5,07	31,72	58,83	3,12

Sigma_Chi	SD - 800°C (30h)			
Elementos (%peso)	Mo	Cr	Fe	Ni
Ponto 01	8,74	33,35	54,14	3,76
Ponto 02	8,31	31,14	57,36	3,19
Ponto 03	6,53	32,3	57,92	3,26
Média	8,31	32,30	57,36	3,26

Figura 108 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço superduplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 7,5h (a), (b) e (c) e 30h (d), (e) e (f) após ensaio de corrosão realizada em pontos na fase sigma (a), (b) e (c). Fonte: a autora.

Pelos resultados da microanálise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva de EDS (Figura 106), foi observado que a teor do elemento Cromo para a fase sigma é próxima ao valor nominal da liga e da fase ferrita, indicando que o tempo de tratamento pode ter difundido o Cromo. Já para a condição a 800°C por 30h (Figura 108) o teor do elemento Cromo ainda é maior que 30%.

Após as análises pontuais, foi realizada também uma análise em linha que contemplou 461 pontos em todas as condições de tratamento selecionadas para análise de EDS. Esse tipo de análise teve como objetivo a realização de uma análise estatística da distribuição de Cromo na amostra.

O Cromo é o único elemento essencial na formação do filme passivo, ou seja, faz a diferenciação entre os aços inoxidáveis de outros materiais resistentes à corrosão. Outros elementos podem manter o filme e manter a efetividade do cromo, mas nenhum deles é capaz de criar por si mesmo as propriedades do aço inoxidável. O filme já pode ser observado com

uma composição de 10% de cromo, mas é bastante fraco nesta composição que tendo sua porcentagem aumentada para 17% a 20% (no campo austenítico) melhora sua efetividade. (ASM 2005).

A perda de resistência à corrosão nos aços inoxidáveis ocorre quando há um empobrecimento de cromo da matriz com a formação de sigma, isso porque na formação dessa fase há um maior consumo desse elemento, levando a uma depleção do mesmo na vizinhança dessa fase. Dessa forma, há uma maior possibilidade de o teor de cromo atingir valores abaixo do necessário para a formação da camada passiva, que como mencionado anteriormente, é por volta de 17% a 20%.

A Figura 109 mostra a distribuição de Cromo na amostra como recebida após o ensaio de corrosão do aço Superduplex. Pela distribuição de Cromo, observa-se que a maior parte dos valores (185) se encontra em 25%, valor próximo a composição química (Tabela 6). Nota-se também que não houve depleção de Cromo, com 166 valores em 23% e 67 em 21% valores esses dentro do necessário para a formação da camada passiva, conforme foi possível observar na Figura 97. Valores acima desse valor podem indicar a fase ferrita, rica também neste elemento.

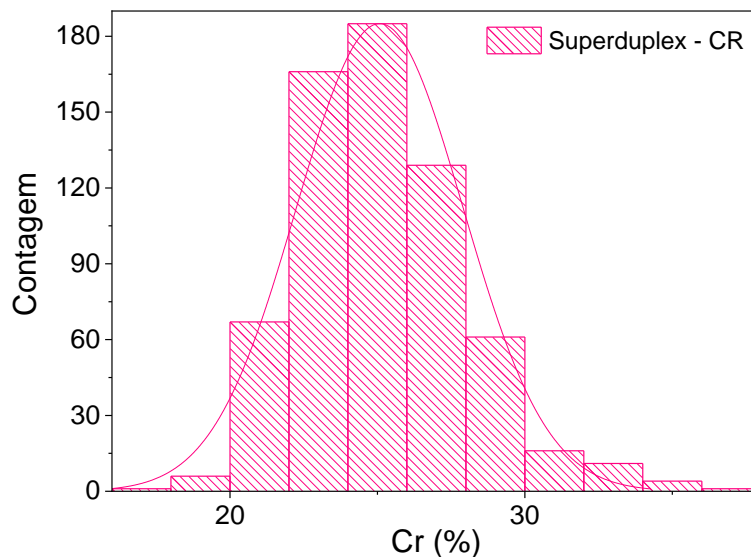


Figura 109 – Distribuição da quantidade de Cromo na amostra como recebida do aço Superduplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.

A Figura 110 mostra a distribuição de Cromo na amostra tratada a 700°C por 50h do aço superduplex após ensaio de corrosão. A partir da observação da Figura 110, é possível notar um aumento na quantidade de cromo (89 valores) em torno de 29%, (51 valores) em 31%. (30 valores) entre 33% chegando a (3 valores) em 39%. Esse aumento ocorre devido ao crescimento da fase sigma ($V_{V\sigma}=0,360$) rica em Cromo, apresentando em sua grande maioria uma estrutura maciça (Figura 35). Para esse tempo de tratamento observa-se um valor de pico de densidade de corrente de reativação de ($i_r = 0,0292 \text{ A/cm}^2$) maior do que as outras condições, indicando a presença e crescimento da fase sigma, sendo esta responsável por um empobrecimento em todas as regiões de seu entorno, ocasionando assim neste caso uma corrosão generalizada como mostrado na Figura 99 (c). Observa-se também que houve uma depleção de cromo na matriz com aproximadamente (40 valores) abaixo de 20% que também contribuiu para que ocorresse a corrosão generalizada.

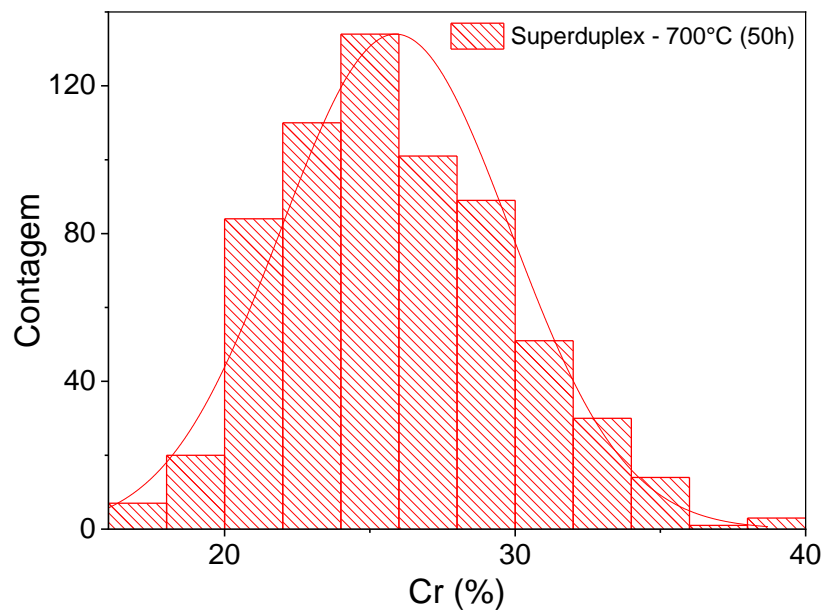


Figura 110 – Distribuição da quantidade de Cromo na amostra tratada a 700°C por 50h do aço Superduplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.

A Figura 111 mostra a distribuição de Cromo na amostra tratada a 800°C por 7,5h e 30h do aço superduplex após ensaio de corrosão. Observa-se em ambas as condições um aumento do teor de Cromo, aproximadamente (85 valores) em torno de 31%, (86 valores) em 33% para a condição de 7,5h e (151 valores) em torno de 31%, (94 valores) em 33% para a condição de 30h. Novamente, esse aumento se dá devido ao crescimento da fase sigma. Quando analisado

os valores de pico de densidade de corrente de reativação das duas condições, observa-se um aumento para a amostra tratada a 30h ($i_r = 0,0041 \text{ A/cm}^2$) quando comparado a tratada a 7,5h ($i_r = 0,0011 \text{ A/cm}^2$), este aumento se dá devido a uma fração maior de sigma para a condição tratada por 30h ($V_{V\sigma} = 0,330$).

Ao serem comparados, então, todos os resultados apresentados na Tabela 16, junto com a distribuição de Cromo e os resultados do ensaio de DL – EPR apresentados no item 5.7.3.1 das condições de tratamento selecionadas, é possível dizer que o efeito na suscetibilidade à corrosão intergranular para o aço inoxidável superduplex aumenta com o aumento da fração volumétrica de sigma e está aumentada com o tempo de tratamento térmico.

Para a amostra tratada a 700°C por 50h não ocorre a sensitização, há a corrosão generalizada do material e como observado pelos resultados, a corrosão acontece devido a uma grande fração de sigma rica em cromo ($V_{V\sigma} = 0,360$) pois a maior cinética ocorre nessa temperatura. Como mencionado anteriormente a fase sigma é responsável por um empobrecimento em todas as regiões de seu entorno, ocasionando assim a corrosão do material.

Para a temperatura de 800°C ocorre a sensitização juntamente com a corrosão generalizada do material para os tempos de 7,5h e 30h. Nesta temperatura tem-se o favorecimento tanto na nucleação de sigma como para a difusão de cromo e molibdênio. Para a condição de tratamento a 800°C por 30h a distribuição da quantidade de Cromo mostra que com mais tempo, a distribuição deu uma normalizada, ou seja, houve a redistribuição do elemento.

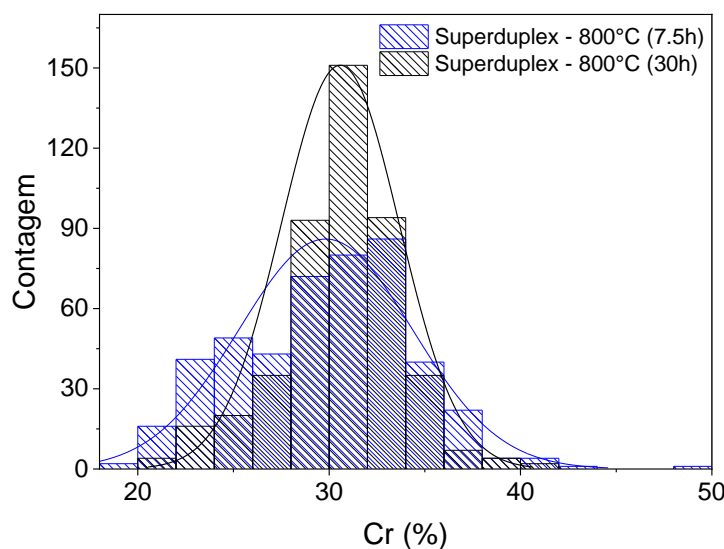


Figura 111 – Distribuição da quantidade de Cromo na amostra tratada a 800°C por 7,5 e 30h do aço Superduplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.

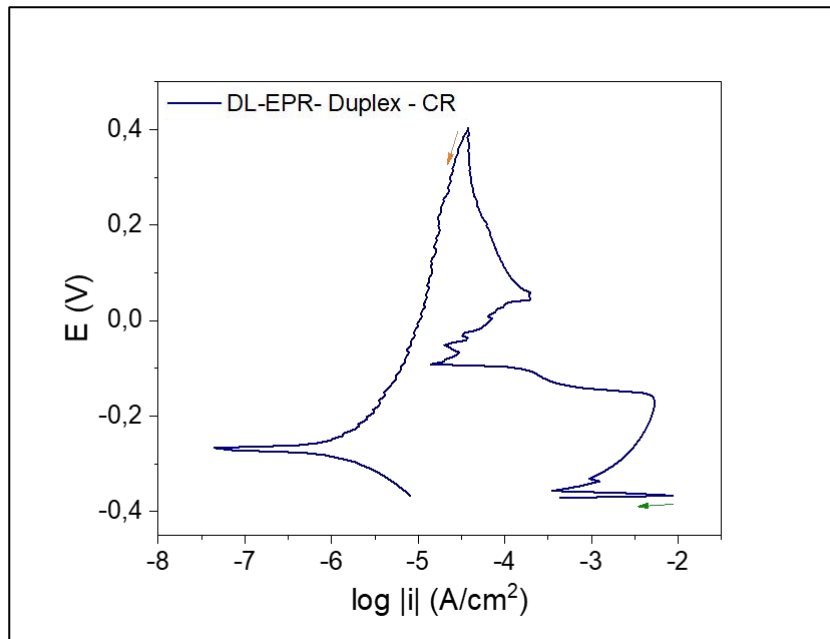
5.7.3.2 Aço Inoxidável Duplex (AID UNS S31803)

A Figura 112 (a) representa a curva característica para a amostra de aço inoxidável duplex na condição como recebida. Pode-se observar que a amostra não apresentou nenhuma corrente de reativação (i_r), sendo assim não apresentou nenhum sinal de sensitização, o que era esperado. A Figura 112 (b) mostra a superfície da amostra após ensaio eletroquímico e pode-se observar que não houve corrosão intergranular.

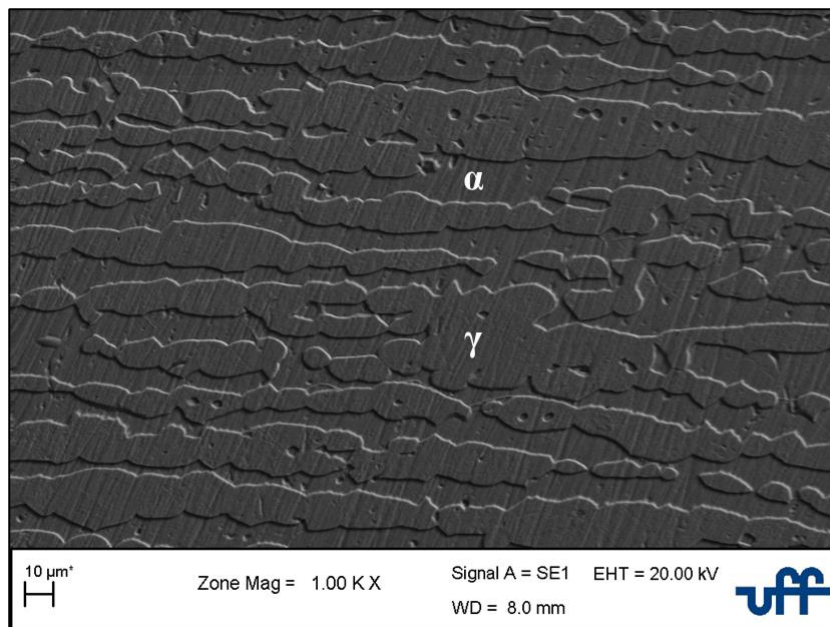
As curvas de DL - EPR para os tempos de tratamento térmico de 1h, 2h e 5h são apresentadas na Figura 113. A sensitização ocorre logo no primeiro tempo de tratamento, isso se deve a presença de fase sigma que para essa temperatura de 800°C exige tempos menores para formação da mesma ($V_{V\sigma} = 0,162$; $V_{V\sigma} = 0,247$ e $V_{V\sigma} = 0,292$) para o tempo de tratamento de 1h, 2h e 5h respectivamente. Como já mencionado anteriormente para esta temperatura há um favorecimento tanto da nucleação de sigma como para difusão do cromo e molibdênio.

Para a amostra tratada a 5h observa-se um aumento no grau de sensitização, pois tem-se um aumento na fração de sigma que pode causar zonas depletadas de cromo, levando à diminuição da resistência a corrosão intergranular.

A Figura 114 mostra a superfície das amostras tratadas a 1h (a) e 2h (b) após ensaio eletroquímico, observa-se a corrosão intergranular. A Figura 115 (a) mostra a superfície da amostra tratada a 5h antes do ensaio eletroquímico, observa-se a presença da fase sigma entre os contornos de grão α/γ . A Figura 115 (b) mostra a superfície após ensaio eletroquímico, nota-se claramente a corrosão seletiva nos contornos de grão α/γ . Esta zona foi atacada preferencialmente, pois nela ocorreu o empobrecimento em Cr e Mo, que migram através da ferrita, devido a facilidade de difusão, para que ocorra a formação da fase sigma. Devido ao empobrecimento estas zonas não apresentam o Cr e Mo necessário para formar a camada passiva, permitindo que ocorra o ataque.



(a)



(b)

Figura 112 – (a) Gráfico DL – EPR para a amostra de aço inoxidável Duplex como recebida, seta em verde indicando o início da varredura anódica e a em laranja a reversão no sentido catódico. (b) Superfície da amostra após ensaio eletroquímico indicando as fases ferrita (α) e austenita (γ) presentes. Fonte: a autora.

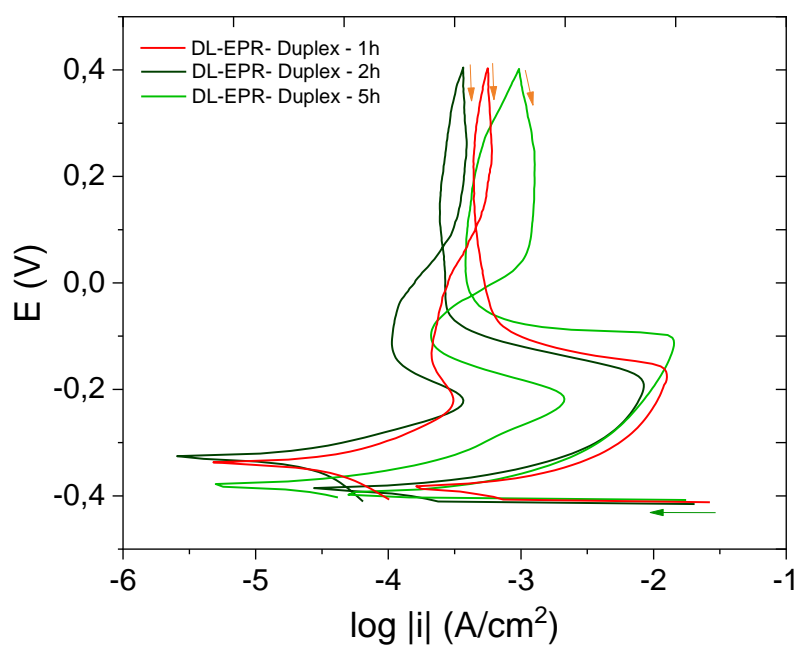
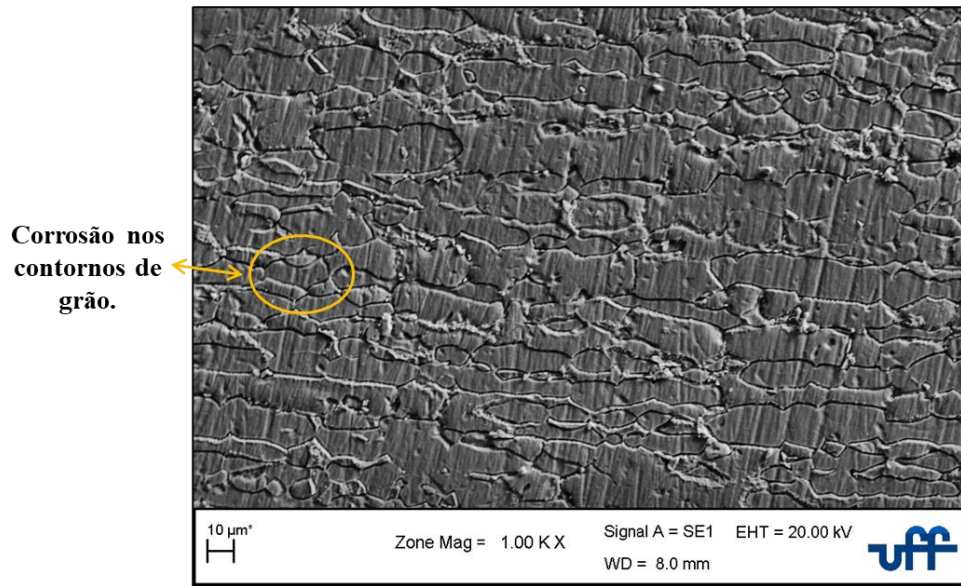
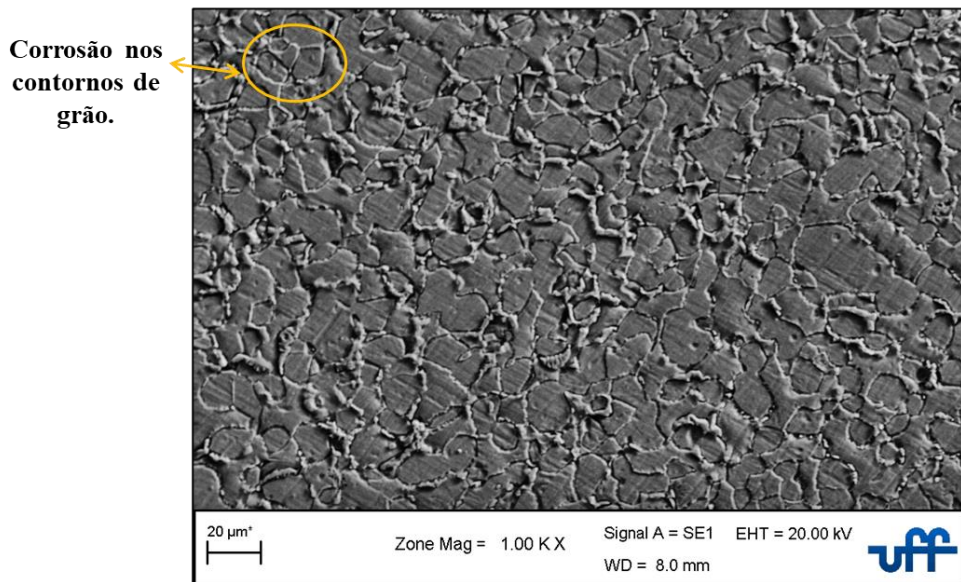


Figura 113 – Gráfico DL – EPR para as amostras de aço inoxidável Duplex tratadas termicamente a 800°C por 1h, 2h e 5h, seta em verde indicando o início da varredura anódica e a em laranja a reversão no sentido catódico.

Fonte: a autora.

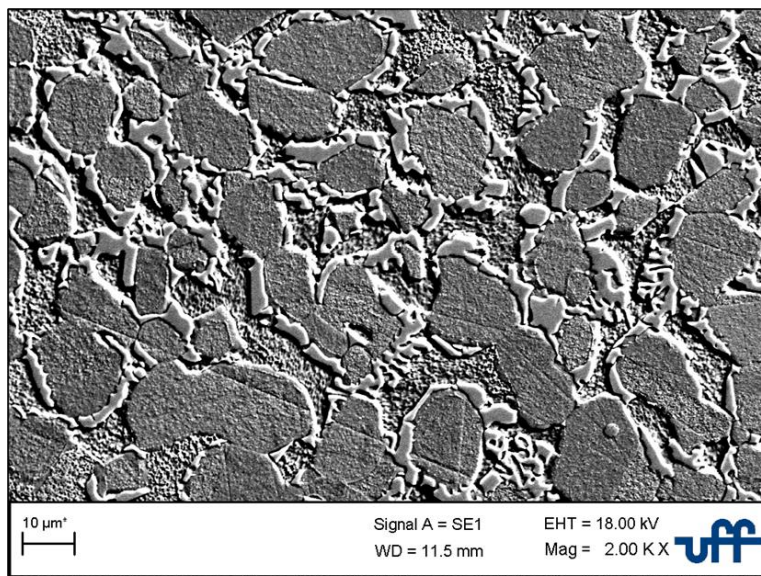


(a)

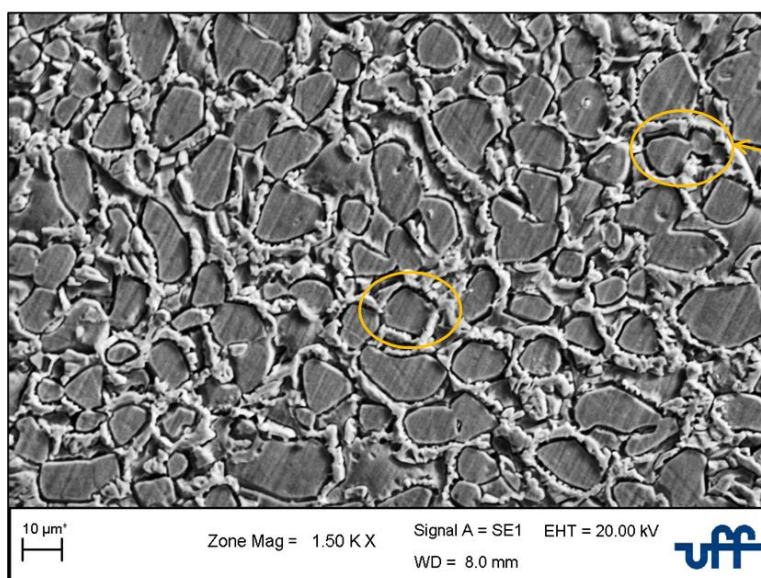


(b)

Figura 114 – Superfície da amostra de aço inoxidável Duplex tratada a 800°C após ensaio eletroquímico identificando as regiões de sensibilização, (a) 1h e (b) 2h. Fonte: a autora.



(a)



(b)

Corrosão nos contornos de grão.

Figura 115 – Superfície da amostra de aço inoxidável Duplex tratada a 800°C por 5h, (a) antes do ensaio eletroquímico e (b) após ensaio eletroquímico, identificando as regiões de sensibilização. Fonte: a autora.

A Tabela 17 mostra os valores da densidade de corrente de reativação (i_r) e fração volumétrica da fase sigma ($V_{V\sigma}$) para todas as condições estudadas do aço inoxidável Duplex. Os valores encontrados ajudam para o prosseguimento da análise e tem como objetivo ajudar na comparação dos resultados obtidos. Como mencionado anteriormente, em estudos de (CHAVES e WOLYNEC 2003), o pico de reativação está relacionado à formação de fase sigma e assim, com o aumento do tempo de tratamento térmico, ocorre um aumento da fração de sigma através do consumo da ferrita e austenita. Este aumento torna o pico na reativação cada vez mais perceptível.

Observa-se que o valor de corrente de reativação aumenta com o aumento do tempo de tratamento térmico, onde se tem a maior fração volumétrica da fase sigma, confirmando assim que o pico de reativação está relacionado a formação de sigma.

Tabela 17 – Valores da densidade de corrente de reativação (i_r) das amostras do aço Duplex como recebido, tratado a 800°C por 1h, 2h e 5h. Fonte: a autora.

DUPLEX		
Condição	i_r (A/cm²)	$V_{V\sigma}$
CR	-	0,0000
800°C (1h)	0,0001	0,1620
800°C (2h)	0,0004	0,2470
800°C (5h)	0,0020	0,2920

5.7.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS

A partir dos resultados encontrados nos ensaios de corrosão, mostrado no item anterior 5.7.3.1, foi feita a realização de microanálise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva de EDS em todas as condições estudadas para o aço inoxidável Duplex.

Foram então realizadas quatro análises pontuais de EDS na amostra de aço Duplex na condição como recebida, nos pontos mostrados na Figura 116 e os resultados semiquantitativos se encontram na Figura 117. Os pontos EDS 1 e EDS 2 correspondem à análise realizada na possível fase austenita e os pontos EDS 3 e EDS 4 correspondem à análise realizada na possível fase ferrita.

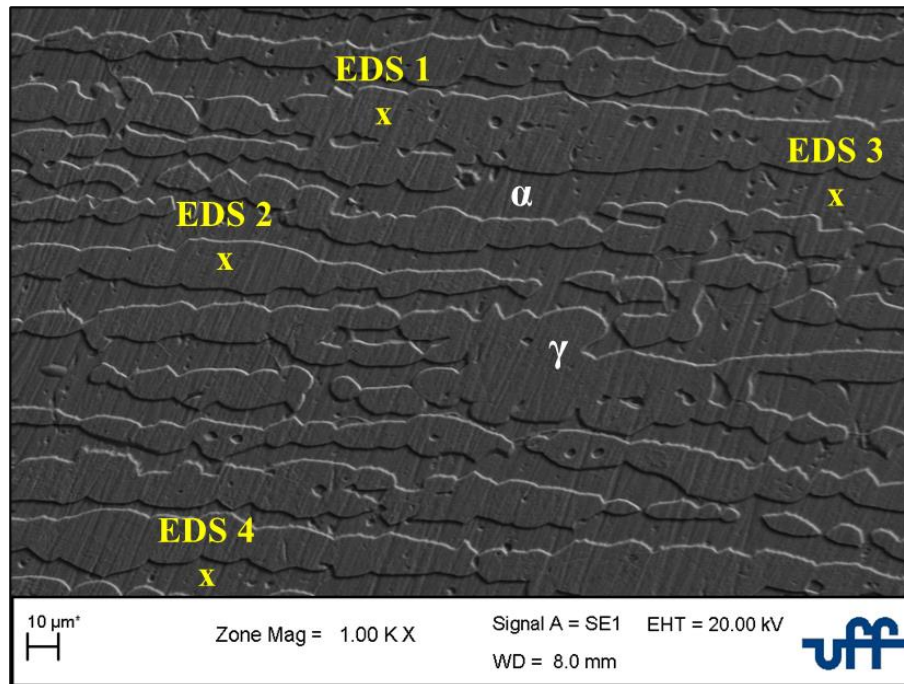
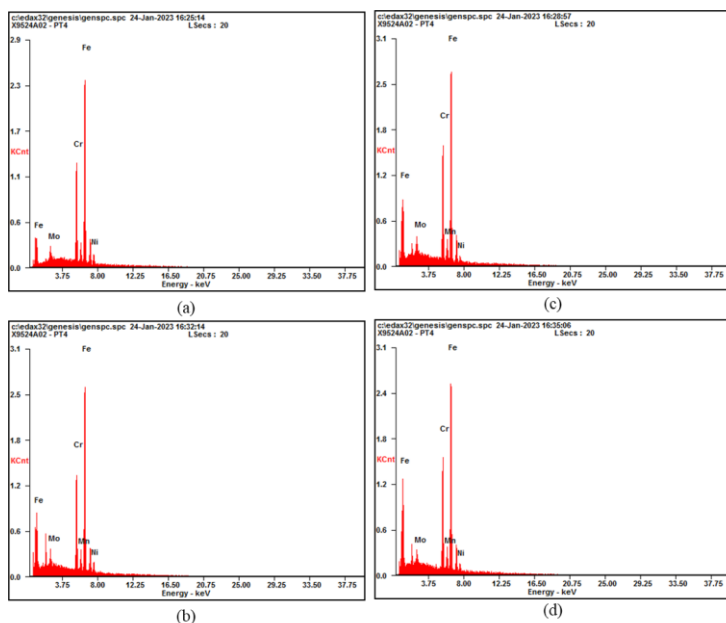


Figura 116 – Pontos de realização da microanálise EDS no aço Duplex na condição como recebido após ensaio de corrosão, EDS 1 e EDS 2 na fase austenita (γ) / EDS3 e EDS4 na fase ferrita (α). Fonte: a autora.

Pelos resultados encontrados pela análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 117) pontual de cada uma das fases presentes na estrutura da amostra como recebida, é possível observar que a porcentagem de peso de níquel em todos os pontos realizados é maior, assim como a porcentagem de peso de cromo é menor, indicando portanto que a análise química das fases está de acordo como esperado, pois a fase austenita (γ) contém maiores teores de níquel e menores teores de cromo que a fase ferrita (α) (PADILHA e GUEDES 1994) e (Handbook 1973).



Austenita	DU - CR			
Elementos (%peso)	Mo	Cr	Fe	Ni
Ponto 01	3,58	22,4	69,06	4,96
Ponto 02	3,60	21,47	67,18	5,81
Média	3,59	21,94	68,12	5,39

Ferrita	DU - CR			
Elementos (%peso)	Mo	Cr	Fe	Ni
Ponto 03	4,37	24,4	65,99	3,53
Ponto 04	3,87	23,79	66,8	3,89
Média	4,12	24,10	66,40	3,71

Figura 117 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço Duplex como recebido realizada em dois pontos na fase austenita (a) e (b) e dois pontos na fase ferrita (c) e (d). Fonte: a autora.

Foi então realizada uma análise pontual de EDS na possível fase sigma nas amostras que passaram por tratamento térmico na temperatura de 800°C pelo tempo de 1h, 2h e 5h conforme mostrado nas Figuras 118, 120 e 122 e o resultado semiquantitativo se encontra nas Figuras 119, 121 e 123. Pela análise dos resultados, é possível observar que a porcentagem de peso de Cromo e Molibdênio aumentam, indicando ser a fase sigma (σ), pois essa fase é rica em Cr e Mo quando comparada a composição nominal da liga, devido a isso seu crescimento se dá a partir da fase ferrita, essa por sua vez também possui grande quantidade dos elementos citados (ELMER 2006) e (PADILHA e GUEDES 1994).

Para a condição de 5h de tratamento observa-se pela microanálise EDS que a porcentagem em peso dos elementos Cr e Mo na fase sigma não é muito diferente da porcentagem em peso dos mesmos elementos para a fase ferrita, podendo ter ocorrido efeito de vizinhança.

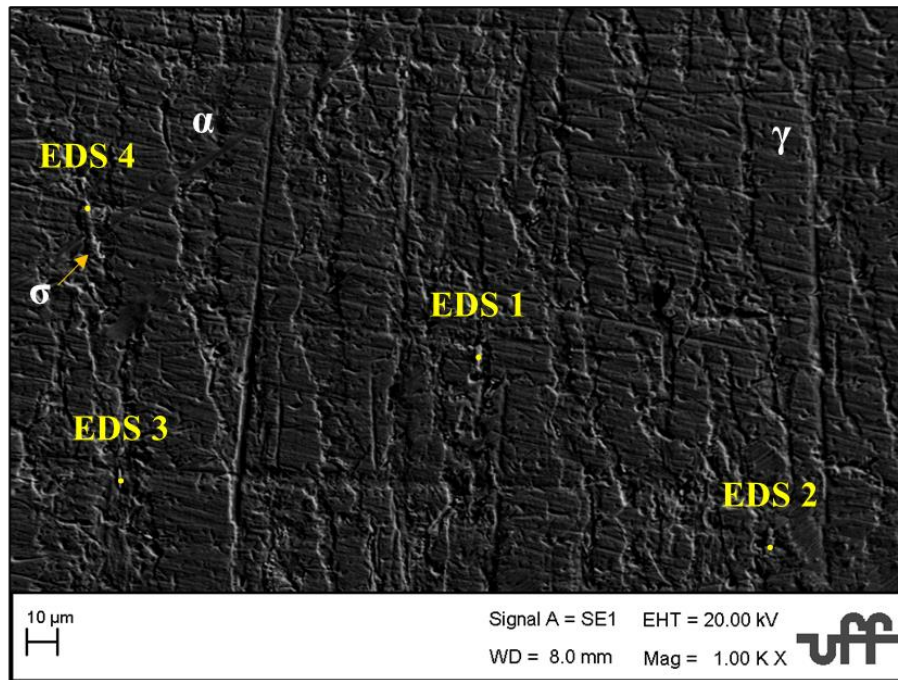
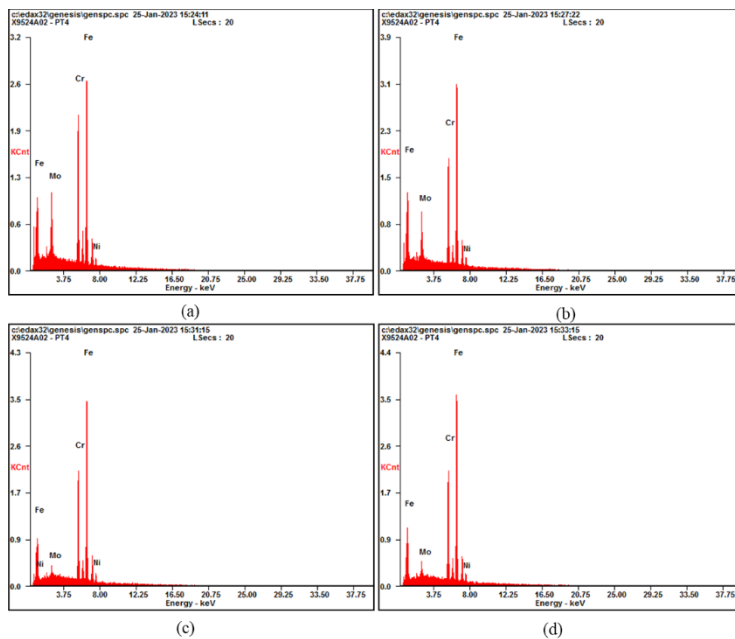


Figura 118 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase sigma (σ) no aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 1h após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.



Sigma Chi	DU - 800°C (1h)			
Elementos (%peso)	Mo	Cr	Fe	Ni
Ponto 01	12,36	27,91	56,66	3,07
Ponto 02	9,72	22,95	63,02	4,32
Ponto 03	2,81	24,04	68,26	4,9
Ponto 04	3,24	23,63	68,84	4,3
Média	6,48	23,84	65,64	4,31

Figura 119 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 1h, realizada em quatro pontos na fase sigma (σ). Fonte: a autora.

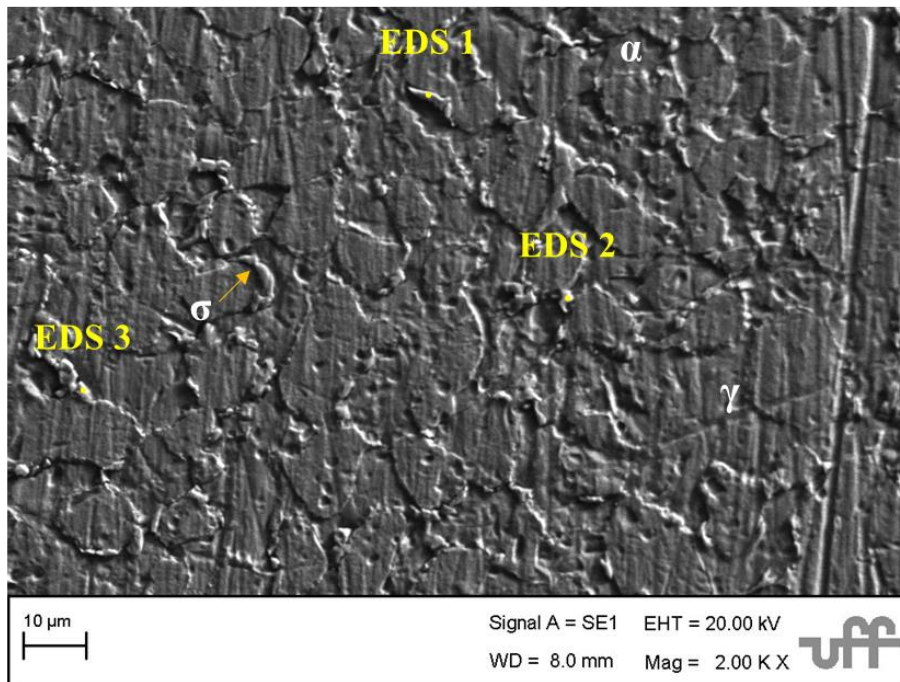
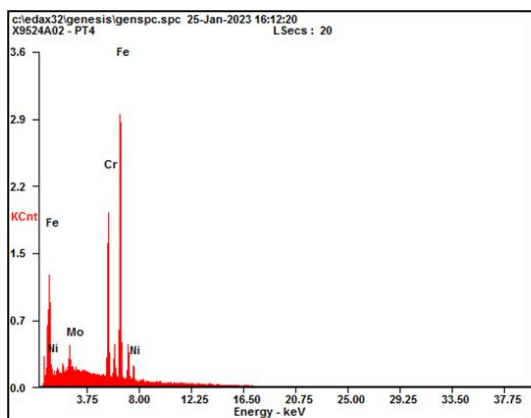
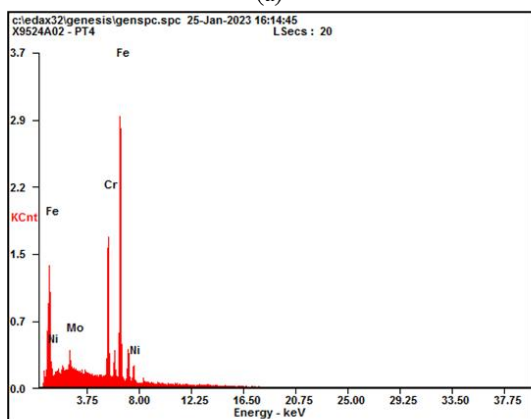


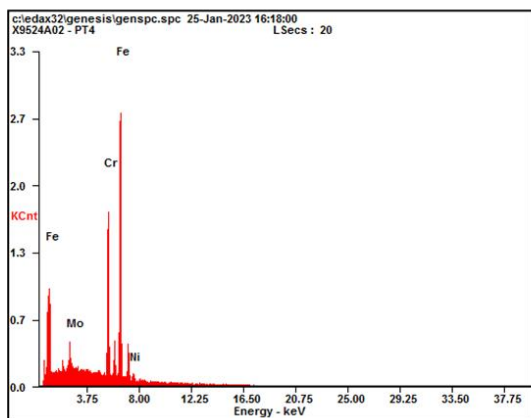
Figura 120 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase sigma (σ) no aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 2h após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.



(a)



(b)



(c)

Sigma_Chi	DU - 800°C (2h)			
Elementos (%peso)	Mo	Cr	Fe	Ni
Ponto 01	3,75	23,81	67,24	5,2
Ponto 02	2,83	22,24	68,76	6,17
Ponto 03	4,31	25,24	67,37	3,09
Média	3,75	23,81	67,37	5,20

Figura 121 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 2h, realizada em três pontos na fase sigma (σ). Fonte: a autora.

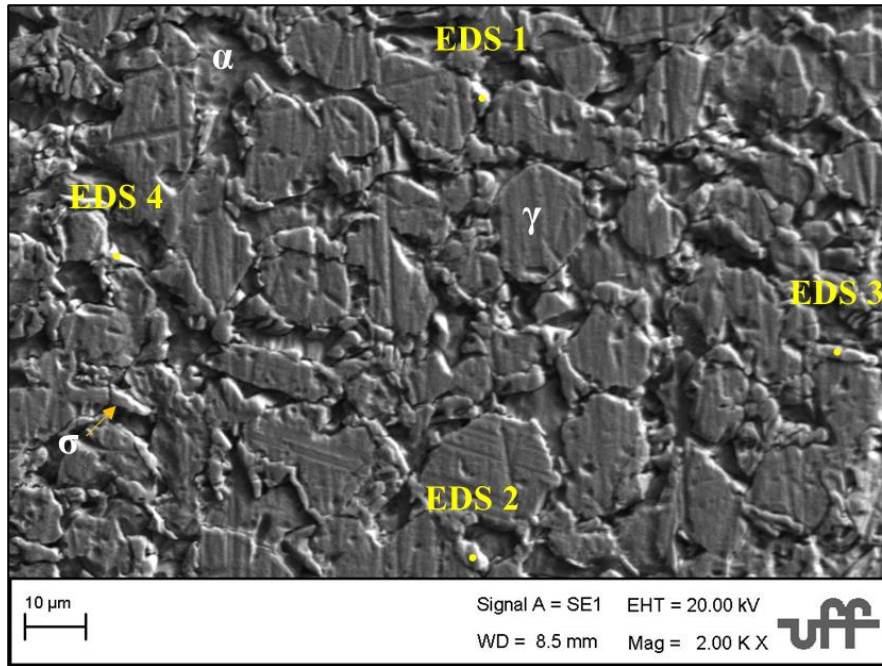
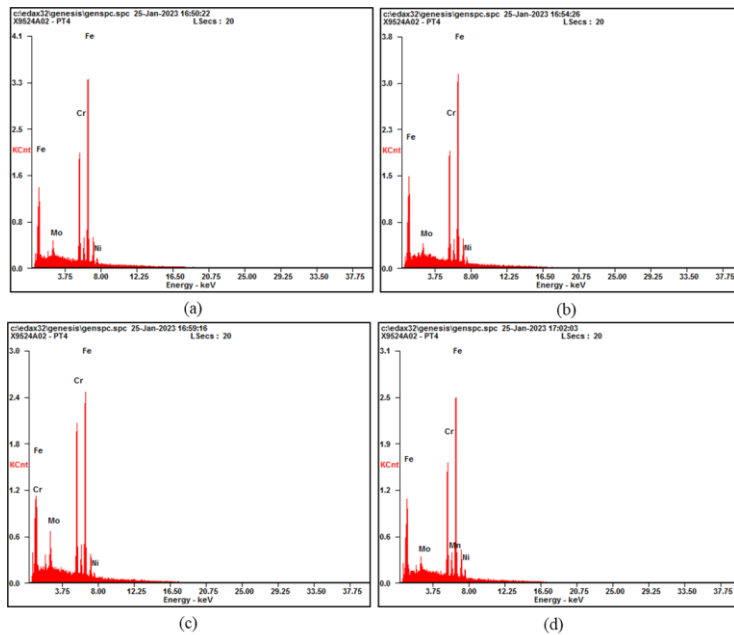


Figura 122 – Pontos de realização da microanálise EDS na fase sigma (σ) no aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 5h após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.



Sigma_Chi	DU - 800°C (5h)			
Elementos (%peso)	Mo	Cr	Fe	Ni
Ponto 01	3,62	25,42	68,29	2,62
Ponto 02	2,85	25,32	68,82	3,01
Ponto 03	7,02	30,95	59,38	2,65
Ponto 04	3,14	24,6	65,23	5,08
Média	3,38	25,37	66,76	2,83

Figura 123 – Espectro da microanálise EDS e respectiva composição química do aço Duplex na condição de tratamento térmico a 800°C por 5h, realizada em quatro pontos na fase sigma (σ). Fonte: a autora.

Após as análises pontuais, foi realizada também uma análise em linha que contemplou 545 pontos em todas as condições de tratamento selecionadas para análise de EDS. Esse tipo de análise teve como objetivo a realização de uma análise estatística da distribuição de Cromo na amostra.

A Figura 124 mostra a distribuição de Cromo na amostra como recebida após o ensaio de corrosão do aço Duplex. Pela distribuição de Cromo, observa-se que a maior parte dos valores (114) se encontra em 23%, valor próximo a composição química (Tabela 6). Nota-se também que não houve depleção de Cromo, com 99 valores em 22,5% e 70 em 21,5% valores esses dentro do necessário para a formação da camada passiva, conforme foi possível observar na Figura 112. Observa-se a ausência do pico de densidade de corrente de reativação (Figura 112), isto ocorre porque para essa condição não se tem o surgimento da fase sigma. A perda de resistência à corrosão nos aços inoxidáveis ocorre quando há um empobrecimento de cromo da matriz com a formação de sigma, isso porque na formação dessa fase há um maior consumo desse elemento, levando a uma depleção do mesmo na vizinhança dessa fase. Valores acima desse valor podem indicar a fase ferrita, rica também neste elemento.

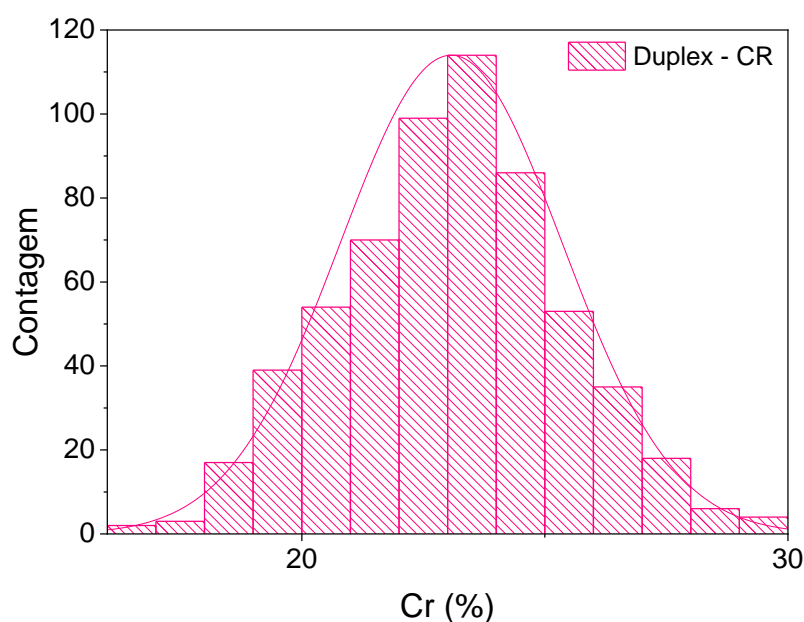


Figura 124 – Distribuição da quantidade de Cromo na amostra como recebida do aço Duplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.

A Figura 125 mostra a distribuição de Cromo na amostra tratada a 800°C por 1h, 2h e 5h do aço Duplex após ensaio de corrosão. A partir da observação, é possível notar um aumento no teor de cromo para todas amostra em estudo, (142 valores) em torno de 25%, (65 valores) em 27% e (15 valores) em 29% para a amostra tratada a 1h; (110 valores) em torno de 25%, (70 valores) em 27% e (30 valores) em 29% para a amostra tratada a 2h e (110 valores) em torno de 25%, (64 valores) em 27%, (61 valores) em 29% e (51 valores) em 31% para a amostra tratada a 5h. Nota-se que o aumento do teor de Cromo aumenta com o tempo de tratamento térmico, assim como a fração de fase sigma rica neste elemento.

Ao serem comparados, então, todos os resultados apresentados na Tabela 17, junto com a distribuição de Cromo (Figura 125) e os resultados do ensaio de DL – EPR apresentados no item 5.7.3.2 de todas as condições de tratamento, é possível dizer que o efeito na suscetibilidade à corrosão intergranular para o aço inoxidável Duplex aumenta com o aumento da fração volumétrica de sigma e está aumenta com o tempo de tratamento térmico.

Os valores da densidade de corrente de reativação (i_r) (Tabela 17), aumenta com o tempo de tratamento e o pico de reativação está relacionado a formação de fase sigma e assim, com o aumento do tempo de tratamento térmico, ocorre um aumento da fração de sigma através do consumo da ferrita e austenita. Este aumento torna o pico na reativação cada vez mais perceptível.

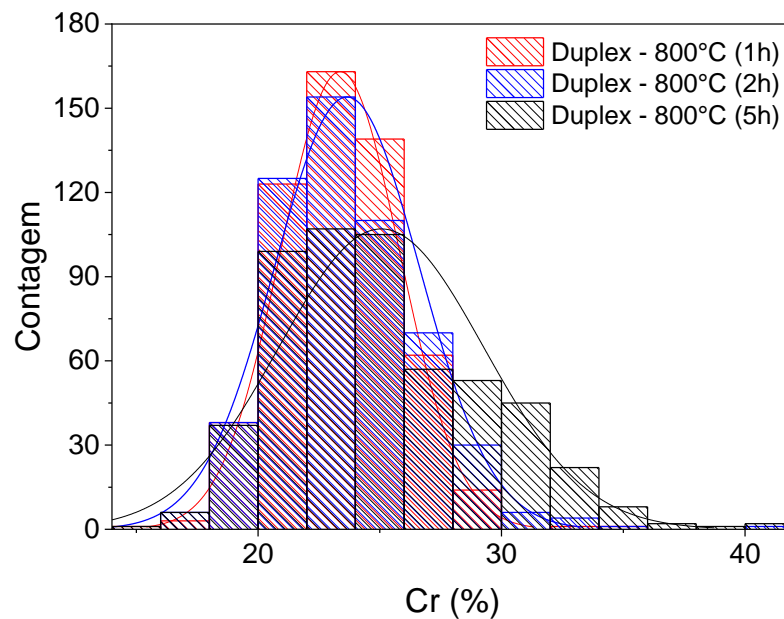


Figura 125 – Distribuição da quantidade de Cromo nas amostras tratadas a 800°C por 1h, 2h e 5h do aço Duplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.

5.7.3.3 Comparação dos resultados do ensaio de DL – EPR para os aços inoxidáveis Superduplex e Duplex.

Para finalizar, foi feita uma comparação dos resultados obtidos do ensaio de DL – EPR e distribuição de Cromo dos dois aços inoxidáveis Superduplex e Duplex que foram objetos de estudo no presente trabalho.

Todos os materiais apresentaram uma ampla faixa de passividade de -0,2V a +0,4V. Observa-se que para todas as amostras em estudo a densidade de corrente máxima na varredura anódica foi praticamente independente do grau de sensitização, e todos os valores de densidade de corrente obtidos foram próximos a 1×10^{-2} A/cm². Já a magnitude da corrente de pico de reativação variou significativamente com o grau de sensitização, desde valores pequenos aproximadamente 10^{-9} – 10^{-7} A/cm² para as amostras não sensitizadas até valores mais altos para aquelas que sofreram sensitização, devido a ataques às regiões de empobrecimento de cromo próximas às precipitações ricas em cromo. Este comportamento também é observado em trabalho realizado por (Jufeng Hong 2013) em amostras de aço inoxidável superduplex UNS S32750 envelhecidas a 900°C por diferentes tempos. Nota-se também que o grau de sensitização aumentou com o tempo de tratamento térmico, devido à precipitação da fase sigma. Observa-se que não houve muita variação do GDS das amostras de aço inoxidável Duplex no tempo de tratamento de 1h para 2h.

Analisando a Tabela 18 nota-se que em todas a temperaturas e tempos de tratamento os valores de densidade de corrente obtidos na varredura de reversão (i_r) aumentam com o tempo de tratamento. Como já mencionado anteriormente, em estudos de (CHAVES e WOLYNEC 2003), o pico de reativação está correlacionado com a formação de sigma e assim, com o aumento do tempo de tratamento, ocorre um aumento na fração de sigma através do consumo de ferrita e austenita. Tanto para as amostras de Superduplex quanto para as de Duplex a variação na magnitude da corrente de pico de reversão variou significativamente com o grau de sensitização. Deve ser enfatizado que ambos i_a e i_r não ocorrem no mesmo potencial e o potencial de i_a é cerca de 0,1 V maior do que i_r , atribuindo à queda da resistência ôhmica. (A.P. Majidi 1984).

Tabela 18- Grau de Sensitização (GDS) das amostras em estudo. Fonte: a autora.

Material		i_r (A/cm ²)	i_a (A/cm ²)	GDS (%)	
Superduplex AISI UNS S32750	CR	-	-	-	
	700°C	2h	-	-	
		12h	-	-	
		50h	0,0292	0,0156	Corrosão generalizada
	800°C	1h	-	-	-
		7,5h	0,0011	0,0089	11,89
		30h	0,0041	0,0149	27,87
Duplex AISI UNS S31803	CR	-	-	-	
	800°C	1h	0,0001	0,0016	6,17
		2h	0,0004	0,0090	4,58
		5h	0,0020	0,0125	15,62

A Figura 126 apresenta a razão i_r/i_a em função do tempo de tratamento térmico para as amostras de aço inoxidável Superduplex e Duplex tratadas a 800°C. Os resultados obtidos através das curvas de DL – EPR também são mostrados na Tabela 18. Para as amostras de aço inoxidável superduplex tratadas a 700°C não houve sensitização para os tempos de 2h e 12h (Figura 98), como discutido anteriormente, a justificativa pode ter sido no primeiro caso, uma fração pequena da fase sigma e para o segundo caso de 12 h a provável redistribuição de Cr para as regiões mais empobrecidas. Já para amostra tratada a 50h não ocorre a sensitização, houve uma corrosão generalizada (Figura 99), devido à grande fração de sigma.

Para as amostras de aço inoxidável superduplex tratadas a 800°C nota-se um aumento do GDS (Tabela 18) que aumenta com o aumento do tempo de tratamento térmico, devido a fração de sigma aumentar com o tempo de tratamento. Já para as amostras de aço inoxidável Duplex ocorre a sensitização logo no primeiro tempo de tratamento (1h) e não se tem uma variação muito grande para o tempo seguinte de 2h e logo aumenta novamente para um tempo maior de tratamento (5h).

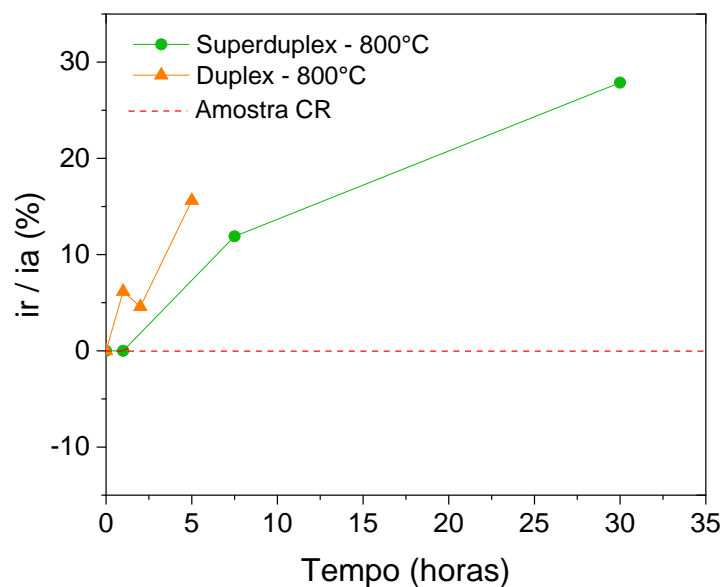


Figura 126 – Relação entre i_r / i_a em função do tempo de tratamento para as amostras analisadas. Fonte: a autora.

(GONG, et al. 2010), estudou a corrosão no aço inoxidável duplex UNS31803 e maneiras de otimizar o ensaio DL-EPR. As amostras em estudo passaram por um processo de solubilização a 1050°C por 2h em atmosfera de argônio e resfriada em água, sendo que após solubilização foram envelhecidas a 800°C entre tempos de 30 minutos até 48h. O ensaio de DL – EPR foi conduzido em uma solução de 2M H₂SO₄ + 1M NaCl em uma temperatura de 30°C e potencial de passivação de +300 mV.

(Jufeng Hong 2013), estudou sensibilização do aço inoxidável superduplex UNS 532750 envelhecido a 900°C por diferentes tempos através da técnica de reativação potenciodinâmica eletroquímica de loop duplo otimizado (DL-EPR).

A Figura 127 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos no presente estudo aos dos autores (GONG, et al. 2010) e (Jufeng Hong 2013). Quando comparados os resultados do grau de sensibilização em função do tempo de tratamento térmico, observa-se que o GDS aumenta com o aumento do tempo de tratamento térmico. Isto ocorre justamente devido a formação de sigma que gera zonas empobrecidas em cromo e molibdênio, o que diminui a resistência a corrosão intergranular e ocasiona a sensibilização do material. Para o estudo de (GONG, et al. 2010) nota-se que para valores acima de 24 horas de envelhecimento ocorre uma queda no grau de sensibilização do material, o que é justificado pela redistribuição de cromo e molibdênio para as regiões mais empobrecidas. Para o trabalho de (Jufeng Hong 2013) nota-se que prolongar também o tempo de envelhecimento diminui ligeiramente o valor do grau de

sensitização. Isso pode ser explicado pelo fato de que, devido à alta liga de UNS S32750 em comparação com outros aços inoxidáveis duplex (UNS S31803), a cinética de transporte de Cr e Mo é muito mais rápida, e assim as zonas empobrecidas em cromo se recuperam devido à difusão de Cr e Mo da fase austenita (γ) para a fase austenita secundária (γ_2) após envelhecimento por 10 horas.

Esta queda provavelmente é ocasionada pelo chamado “*healing effect*” que é conhecido como o efeito de recuperação. Este efeito é proveniente da redistribuição do cromo e molibdênio para regiões mais pobres nestes elementos, restabelecendo assim parte da proteção existente anteriormente e que coincide com a estabilização nas frações de ferrita que ocorrem neste trecho. No presente trabalho não foi observado o efeito de recuperação pois para o aço superduplex a temperatura de envelhecimento a 700°C é baixa, não se tem energia suficiente para que ocorra a difusão. Para o aço superduplex a temperatura de 800°C não foi observado a queda do grau de sensitização, mas ocorreu a corrosão generalizada. Para o aço Duplex em estudo envelhecido a 800°C observa-se a queda do GDS para o tempo de 2h. No entanto, pela análise de distribuição de Cromo (Figura 125) não é possível observar que tenha ocorrido o “*healing effect*”.

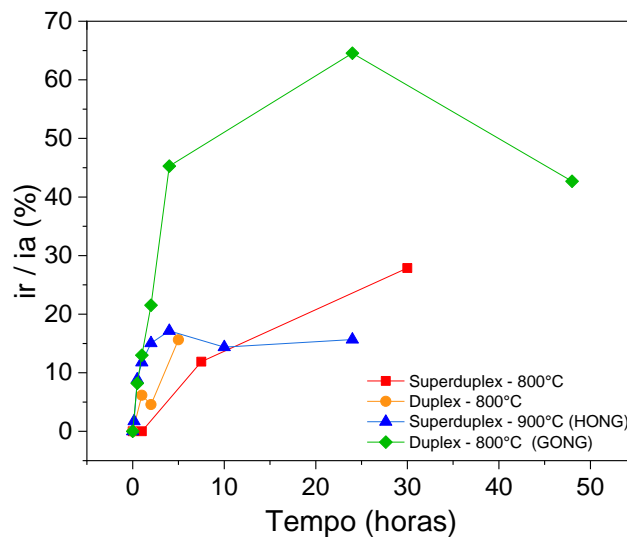


Figura 127 – Relação entre i_r / i_a em função do tempo de tratamento das amostras em estudo comparados aos de (GONG, et al. 2010) e (Jufeng Hong 2013). Fonte: a autora.

Buscando provar que a densidade de corrente de reativação (i_r) está relacionada com a fase sigma, os autores (CHAVES e WOLYNEC 2003) correlacionaram a fração volumétrica de fase sigma com o grau de sensitização, obtendo uma boa relação de linearidade. Portanto como forma de comparação o mesmo foi feito no presente estudo, como mostrado na Figura 128. Observa-se um bom grau de linearidade de ($R^2 = 0,844$) para o aço inoxidável superduplex a 800°C e ($R^2 = 0,856$) para o aço inoxidável Duplex a 800°C .

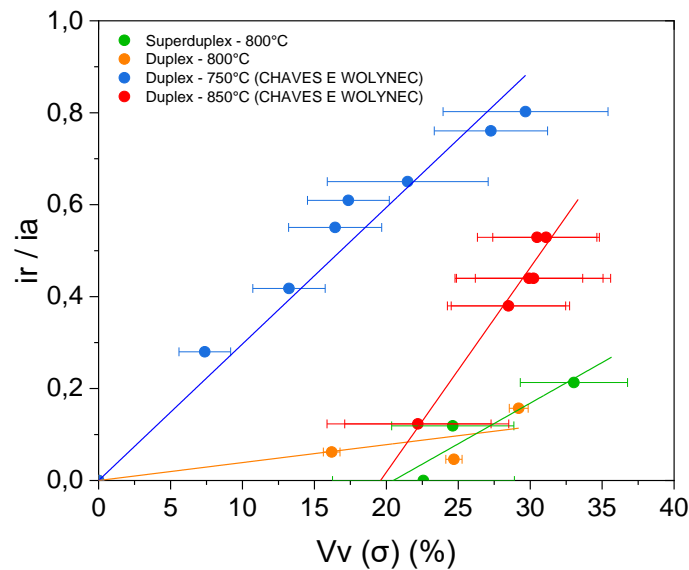


Figura 128 – Relação entre i_r / i_a em função da fração volumétrica de sigma das amostras em estudo comparados aos de (CHAVES e WOLYNEC 2003). Fonte: a autora.

A Figura 129 mostra a relação entre a densidade de corrente de reativação (i_r) com a fração volumétrica de sigma. Nota-se que a densidade de corrente de reativação aumenta com o aumento da fração volumétrica de sigma, provando que a (i_r) está relacionada com a fase sigma. Nota-se também que a densidade de corrente (i_r) é maior para as amostras do aço inoxidável Superduplex quando comparado as amostras de aço inoxidável Duplex.

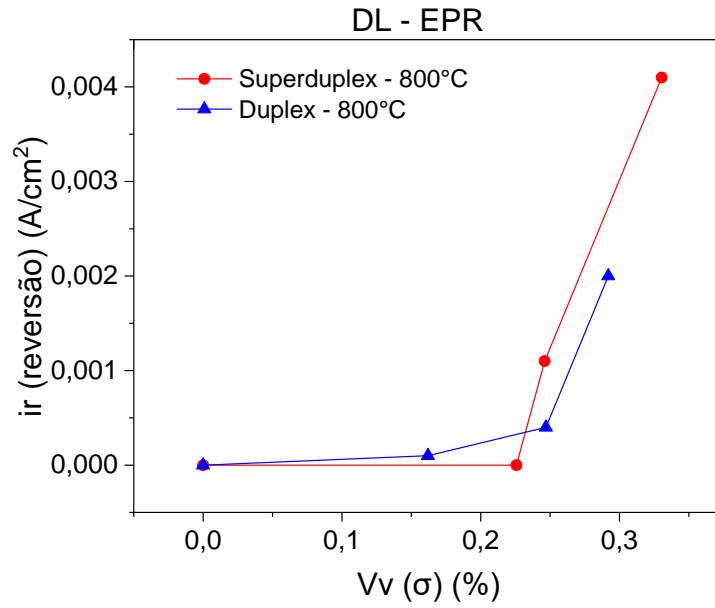


Figura 129 – i_r em função da fração volumétrica de sigma das amostras em estudo. Fonte: a autora.

A Figura 130 mostra a distribuição de Cromo após ensaio de corrosão na amostra como recebida dos aços Superduplex e Duplex.

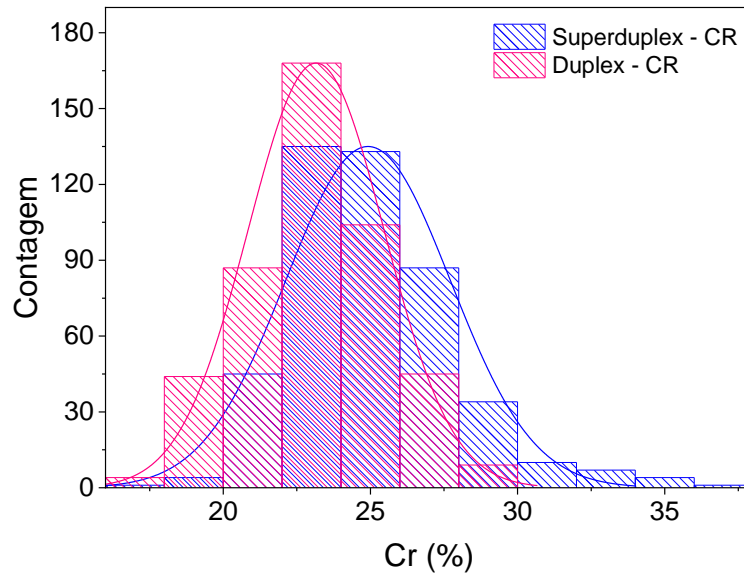


Figura 130 – Comparação entre a distribuição da quantidade de Cromo na amostra como recebida do aço Superduplex e Duplex após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.

Em ambos os aços é possível observar que a maior parte de Cromo está concentrada em torno de 23%, a 25%, ou seja, na composição química do aço (que é de 22,5% para o Duplex e 24,89% para o Superduplex, conforme visto na Tabela 6 da seção 4). As demais porcentagens acima desse valor podem ser devido a fase ferrita, rica neste elemento, pois para essa condição, não existe a presença da fase sigma. Para ambos não houve depleção de cromo, os valores estão dentro do necessário para a formação da camada passiva (17% a 20%). Quando comparamos a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) na Tabela 19, nota-se que o aço inoxidável superduplex possui uma menor taxa de corrosão, pois quanto menor a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) menor será a taxa de corrosão. Este resultado está de acordo com a literatura (SEDRIKS 1996), que diz que o elemento Cromo é o principal responsável pela resistência a corrosão destes aços e quando observamos a composição química de ambos, nota-se que os aços superduplex possuem composição química similar à dos aços inoxidáveis Duplex, com maiores teores de Cr, Ni, Mo e N e com adições menores de Cu e W.

Tabela 19- Densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para as amostras na condição como recebida para os aços inoxidáveis Duplex e Superduplex. Fonte: a autora.

Condição	i_{corr} (A/cm²)
Duplex (CR)	3,87E-07
Superduplex (CR)	-1,40E-10

A Figura 131 mostra a distribuição de Cromo após ensaio de corrosão nas amostras tratadas a 7,5h e 30h para o Superduplex e a 1h, 2h e 5h para o Duplex na temperatura de 800°C.

Nota-se que mais valores com maior teor em Cromo para o aço Superduplex do que para o aço Duplex na mesma temperatura de 800°C. Isso ocorre porque se o material permanece exposto por mais tempo ao tratamento de envelhecimento, apresentará volumes ainda maiores de sigma em sua estrutura rica neste elemento. O GDS (Tabela 18) para as amostras de Superduplex também é superior as das amostras de Duplex, devido a essa fração maior da fase sigma rica em Cromo.

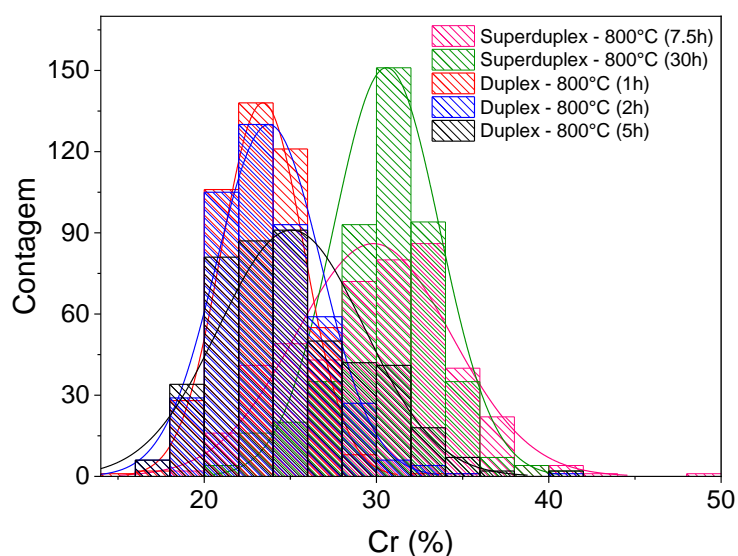


Figura 131 – Comparação entre a distribuição da quantidade de Cromo nas amostras do aço Superduplex (800°C a 7,5h e 30h) e do aço Duplex (800°C a 1h, 2h e 5h) após ensaio de corrosão. Fonte: a autora.

Quando comparada a densidade de corrosão (i_{corr}) na Tabela 20 das amostras que sofreram tratamento térmico dos aços Superduplex e Duplex, observa-se que o aço Superduplex possui uma densidade de corrente de corrosão menor que o aço Duplex. Resultado esperado devido a este material possuir uma composição química com valores mais elevados do elemento Cromo que garante elevada resistência a corrosão, por conferir a capacidade de formar um filme que protege o material do meio corrosivo, permitindo que ocorra o fenômeno conhecido como passividade.

Tabela 20- Densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para as amostras na condição de (800°C 7,5h e 30h) para os aços inoxidáveis Superduplex e (800°C a 1h, 2h e 5h) para o Duplex. Fonte: a autora.

Condição	i_{corr} (A/cm ²)
Superduplex 800°C – 7,5h	-6,76E-06
Superduplex 800°C – 30h	-9,44E-06
Duplex 800°C – 1h	-3,64E-06
Duplex 800°C – 2h	-2,11E-05
Duplex 800°C – 5h	-5,69E-06

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões da investigação da cinética de precipitação da fase sigma, as mudanças microestruturais, mecânicas e eletroquímicas em um aço inoxidável duplex e aço inoxidável superduplex foram:

- A cinética de precipitação da fase sigma no AID com grãos equiaxiais de austenita podem ser ajustadas por equações do tipo JMAK clássica. A decomposição da ferrita durante o envelhecimento gera ferrita empobrecida mais sigma, como encontrado em aços inoxidáveis superferríticos. A decomposição da ferrita durante envelhecimento em AISD gerou, como esperado, fase sigma mais austenita secundária.
- Pela primeira vez, a microestrutura do AISD foi estudada, com o auxílio do parâmetro de contiguidade de ferrita/sigma. De acordo com o parâmetro de contiguidade, a distribuição dos núcleos da fase sigma é aleatório e $C_{\alpha\sigma} = 3 V_{V\sigma}$.
- A cinética de precipitação da fase sigma + austenita secundária em AISD podem ser ajustadas por equações apresentadas por Cahn para nucleação nas arestas;
- O tamanho médio de sigma $\langle \lambda \rangle$ cresce em função da sua fração volumétrica e tempo de tratamento, chegando ao tamanho máximo de $3,25\mu\text{m}$, no entanto não foi possível obter 100% de transformação de fase em fase sigma. Para que isso fosse possível seriam necessários tempos de TT bem altos.
- A termodinâmica computacional indicou que a composição da fase sigma envelhecida a 800°C por 108.000 s (30 h) estava próximo do equilíbrio.

- A reconstrução 3D, utilizando a amostra com a composição mais próxima do equilíbrio, verificou que a fase sigma ocupa as arestas das interfaces ferrita-austenita, e cresce em torno da austenita. A fase sigma perde a interconexão em alguns pontos do contorno de grão. Pela primeira vez, há evidências experimentais de nucleação de fase sigma nas arestas ferrita-austenita. Ou seja, as arestas são sítios preferenciais para a nucleação da fase sigma, como demonstrado pelo modelo de Cahn.
- Dados obtidos através do ensaio de polarização cíclica (CP), mostram que os potenciais de corrosão (E_{corr}) exibidos para todas as amostras ensaiadas obtiveram valores bem próximos. Além disso as amostras de aço inoxidável Duplex obtiveram valores mais altos de potencial de pite (E_{PIT}), e quanto maior seu valor maior será a resistência do material a formação de pites.
- Ainda para o teste eletroquímico de polarização cíclica, as amostras de aço inoxidável Superduplex tiveram valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) menores que os das amostras de aço inoxidável Duplex. A densidade de corrente e a taxa de corrosão são diretamente proporcionais, ou seja, quanto menor o valor de (i_{corr}) menor será a taxa de corrosão através da qual o material pode se deteriorar.
- A condição de DL-EPR ideal para avaliar GDS para suscetibilidade à corrosão intergranular dos aços em estudo é em uma solução de 2 M H₂SO₄ + 1,5 M HCl com taxa de varredura empregada de 1,5mV s⁻¹ na temperatura de 25° C.
- Todos os materiais apresentaram uma ampla faixa de passividade de -0,2V a +0,4V. Observa-se que para todas as amostras em estudo a densidade de corrente máxima na varredura anódica foi praticamente independente do grau de sensitização, e todos os valores de densidade de corrente obtidos foram próximos a 1 x 10⁻² A/cm².
- Já a magnitude da corrente de pico de reativação variou significativamente com o grau de sensitização, desde valores pequenos aproximadamente 10⁻⁹ – 10⁻⁷ A/cm² para as amostras não sensitizadas até valores mais altos para aquelas que sofreram sensitização, devido a ataques às regiões de empobrecimento de cromo próximas às precipitações ricas em cromo.

- Concluiu-se que o pico de reativação está correlacionado com a formação de sigma e assim, com o aumento do tempo de tratamento, ocorre um aumento na fração de sigma através do consumo de ferrita e austenita. Tanto para as amostras de Superduplex quanto para as de Duplex a variação na magnitude da corrente de pico de reversão variou significativamente com o grau de sensitização.
- Pela análise da distribuição de Cromo, nota-se mais valores com maior teor em Cromo para o aço Superduplex do que para o aço Duplex na mesma temperatura de 800°C. Isso ocorre porque se o material permanece exposto por mais tempo ao tratamento de envelhecimento, apresentará volumes ainda maiores de sigma em sua estrutura rica neste elemento.
- O grau de sensitização para as amostras de Superduplex também é superior as das amostras de Duplex, devido a maior fração de fase sigma rica em Cromo. Para o Superduplex também foi notado a corrosão generalizada, já para o Duplex apenas a sensitização.
- Quando comparada a densidade de corrosão (i_{corr}) pelo ensaio de DL-EPR das amostras que sofreram tratamento térmico dos aços Superduplex e Duplex, observa-se que mesmo os dois materiais possuem uma fração de sigma semelhante, o aço Superduplex possui uma densidade de corrosão menor que o aço Duplex. Resultado esperado devido a este material possuir uma composição química com valores mais elevados do elemento Cromo que garante elevada resistência a corrosão, por conferir a capacidade de formar um filme que protege o material do meio corrosivo.

7. REFERÊNCIAS

- A.P. Majidi, MO Streicher,. “Corrosion 40 .” *The double loop reactivation method for detecting sensitization in SIAI 304 stainless steels*. 1984.
- Abramoff M.D., Magelhaes P.J. “Image Processing with ImageJ.” *Biophotonics International* 11, nº 7 (2004): 36-42.
- ALVAREZ-ARMAS, IRIS e MOREUIL, SUZANE DEGALLAIX. “Duplex.” 2009.
- ALVES NETO, S. A. “Dissertação de Mestrado.” *Caracterização metalúrgica de juntas de aço inoxidável superduplex soldados por processo TIG autógeno*. Rio de Janeiro, 2011.
- Alves, A.L.M., W.L.S. Assis, e P.R. . Rios. “Computer simulation of sequential transformations.” *Acta Mater*, 2017.
- AMARO, L. O. *Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 ou SAF 2205 Submetido a processo de soldagem*. Fortaleza, 2006.
- Araújo, C. R. D. *Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência, em NaCl 3,5% e FeCl₃.6H₂O 6% p/v*. Belo Horizonte , 1999.
- ASM International Handbook Committee. *ASM Handbook - Casting*. 2010-07-08. Vol. 15.
- ASM International, 2010.
- ASM, I. *ASM Handbook, Corrosion: Materials*. Ohio: ASM International , 2005.
- Avrami, M. “J. Chem. Phys. .” *Kinetics of Phase Change.II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*. 1940.
- . “J. Chem. Phys.” *Kinetics of phase change. I: General theory*. . 1939.
- BAESLACK, W, e J.C. LIPPOLD. “Phase transformation behavior in duplex stainless steels weldments.” *Metal construction*. v.20, n.1, 1988: p.26R-31R.
- BARTHEL, K.W.,. “Volume Viewer.” *National Institute of Health, Bethesda, USA*,. 2009. <http://rsb.info.nih.gov/ij/plugins/volume-viewer.html>.

Borba, R.M., Magnabosco, R. “IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável.” *Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205)*. São Paulo, 2008.

Cahn, J.W. “The kinetics of grain boundary nucleated reactions. .” *Acta Metall*, 1956: 449-459.

CALLIARI, I., M. ZANESCO, e E. RAMOUS. “Journal of Materials Science.” *Influence of isothermal aging on secondary phase precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205*. September de 2006.

Callister W. D., Callister J. *Materials science and engineering : an introduction*. 3rd. John Wiley & Sons, 2014.

CHAVES, R., e S. WOLYNEC. “Congresso Anual da ABM .” *Investigação da corrosão seletiva do aço inoxidável dúplex UNS S31803 por meio de ensaios de reativação potenciocinética de ciclo duplo*. . Rio de Janeiro, 2003.

Chaves, Risomá. “Tese de Doutorado.” *Investigação da Corrosão seletiva do aço inoxidável duplex UNS S31803 através de técnicas eletroquímicas*. São Paulo, 2002.

Chen, T.H., e J.R. Yang. “Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duolex stainless steel.” *Mater. Sci. Eng.*, 2001: 28-41.

CIENTÍFICO. “Corrosão: o micro universo de destruição. .” s.d. <<http://moreedu.vilabol.uol.com.br/cientifico.htm>> (acesso em 05 de Outubro de 2020).

CIHAL, V. PRAZAK, M. “Corrosion and metallographic study of stainless steels using potentiostatic techniques.” *Journal of de iron and steel institute*, 1959: 360-7.

Da Fonseca, G., L. Barbosa, E. Ferreira, C. Xavier, e J. de Castro. “Metals .” *Microstructural, Mechanical, and Electrochemical Analysis of Duplex and Superduplex Stainless Steels Welded with the Autogenous TIG Process Using Different Heat*. 2017.

DE HOFF, R. T. apud TEWARI, A., GOKHALE, A. M., ““Application of Three- Dimensional Digital Image Processing for Reconstruction of Microstructural Volume from Serial Sections”.” *Materials Characterization* , 2000: Vol.44, P.259-269.

DE OLIVEIRA, P.M. “Dissertação de Mestrado.” *Estudo da Formação da Fase Sigma em Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750*. Volta Redonda, RJ, 2016.

De Oliveira, P.M. “Estudo da Formação da Fase Sigma em Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750.” *Estudo da Formação da Fase Sigma em Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750*. Volta Redonda, RJ, 2016.

EDELEANU, C. “A potentiostat technique for studying the acid resistance of alloy steels.” *Journal of the iron and steels institute.*, 1958: 122-32.

EDELEANU, C. “The potentiostat as a metallographic tool. .” *Journal of the iron and steels institute* , 1957: 482-8.

ELMER, J. W., PALMER T. A., SPECHT E. D. “Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels using In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction.” Livermore, Julho de 2006.

ESCRIBA, D. M., E. MATERNA-MORRIS, R. L. PLAUT, e A. F. PADILHA. “In: 17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.” *Efeito do molibdênio na composição química da fase sigma em três tipos de aços inoxidáveis*. . Foz do Iguaçu, 2006.

Escriba, D.M., E. Materna-Morris, R.L. Plaut, e A.F. Padilha. “Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. .” *Mater. Charact.*, 2009: 1214–1219.

Esmailzadeh, Aliofkhaezel, e . Sarlak. “Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.” *Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals a Review*. 2018.

Fan, K., F. Liu, Y.Z. Ma, G.C. Yang, e Y.H. Zhou. “Modeling of σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel using an analytical soft impingement treatment.” *Mater. Sci. Eng*, 2010: 4550–4553.

FERREIRA, R. A. S. “Transformação de fase: Aspectos cinéticos e morfológicos.” Recife - PE: Editora Universitária da UFPE, 2002.

FONSECA, G. S., RIOS, P. R. “Modelagem cinética do crescimento anormal de grão.” *Tecnol. Metal. Mater. Miner*, 2010: p. 1-5.

Fonseca, Gláucio Soares da, Phelipe Matias de Oliveira, Marília Gárcia Diniz, Dimitry Valerivitch Bubnoff, e José Adilson de Castro. “Materials Research.” *Sigma Phase in Superduplex Stainless Steel: Formation, Kinetics and Microstructural Path*. 2017.

Fontana, M. G. *Corrosion Engineering*. 3. ed. . New York : McGraw - Hill, 1987.

G.S., FRANKEL. “ J Electrochem Soc. .” *Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors*. Jun de 1998.

GARCIA, R. R. A. “Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais).” *Estudo da corrosão do aço superduplex UNS S32750 com diferentes proporções ferrita/austenita em soluções ácidas contendo cloreto*. . Rio de Janeiro, RJ, 2012.

GENTIL, V. *Corrosão*, 6 ed. [Reimpr.]. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2014.

Geometry of Microstructures, CHAP 03, 39 p. s.d. CHAP 03, 39 p. .

GOKHALE, A. M. apud SINGH, H., GOKHALE, A. M., ““Visualization of Three-Dimensional Microstructures”.” *Materials Characterization*, 2005: Vol.54, P.21-29.

Gokhale, A.M., e R.T. Dehoff. “Estimation of nucleation rate and growth rate from time dependence of global microstructural properties during phase transformations. .” *Metall. Trans.* , 1985: 559–564.

GONG, J., Y.M. JIANG, B. DENG, J.L. XU, J.P. HU, e J. LI. “Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potential kinetic reactivation. .” *Electrochimica Acta.* , 2010: p. 5077 - 5083.

Haghdadi, N., D. Abou-Ras, P. Cizek, P.D. Hodgson, A.D. Rollett, e H. Beladi. “ Austenite-ferrite interface crystallography dependence of sigma phase precipitation using the five-parameter characterization approach. .” *Mater. Lett.*, 2017: 264–268.

Haghdadi, N., et al. “The effect of phase transformation route on the intergranular corrosion susceptibility of 2205 duplex stainless steel.” *Mater. Lett.* , 2019: 26-30.

Handbook, Metals. “Constitution of ternary alloys Cr-Fe-Ni: Metallography and Microstructures.” p.424-426. American Society for Metals, 1973.

Helsen J.A., Breme H.J. *Metals as biomaterials*. Wiley, 1998.

Hillert, M., L. Höglund, e J. Ågren. “Escape of Carbon From Ferrite Plates in Austenite.” *Acta Metall*, 1993: 1951–1957.

HONEYCOMBE, R. W. K., e H. K. D. H. BHADESHIA. “Steels: Microstructure and Properties.” 3. ed. *Elsevier*, 2006: 276.

Hung, C.Y., G. Spanos, R.O. Rosenberg, e M.V. Kral. “Three-dimensional observations of proeutectoid cementite precipitates at short isothermal transformation times. .” *Acta Mater*, 2002: 3781–3788.

Ishida, M. A. “Avaliação comparativa de barras laminadas do aço AISI 316L com e sem tratamento térmico de solubilização.” *Avaliação comparativa de barras laminadas do aço AISI 316L com e sem tratamento térmico de solubilização*. Porto Alegre, RS, 2009.

Johnson, W.A., e R.F. Mehl. “Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. .” *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1939: 416-441.

Jufeng Hong, Dong Han, Hua Tan, Jin Li , Yiming Jiang. “Corrosion Science.” *Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method*. 2013.

KARLSSON, L., S. RIGDAL, e F. LAKE. “Duplex America 2000 Conference on Duplex Stainless Steel.” *Effects of intermetallic phases in duplex stainless steel weldments*. 2000.

Khar'kov, A. A. et al. “Chemical and Petroleum Engineering .” *Comparative analysis of corrosion-resistant alloys Inconel 718 and ÉP718*. Tehran, Iran, Jan de 2019.

Kolmogorov, A.N. “On the Statistical Theory of Metal Crystallization.” *Isvetiia Acad. Nauk. SSSR-Seriia Mat.*, 1937: 355 - 359.

KRAL, M. V., SPANOS, G. ““Three-Dimensional Morphology of Cementite Precipitates”.” *Scripta Materialia*, 1997: Vol.36, P.875-882.

KRAL, M. V., SPANOS, G.,. ““Three-Dimensional Analysis of Proeutectoid Cementite Precipitates”.” *Acta Metallurgica* , 1999: 711-724.

LANDINI, G.,. ““Align_Slice”.” *School of Dentistry of University of Birmingham, England, U.K.* . 2006. <http://www.dentistry.bham.ac.uk/landinig/software/software.html>.

LEWIS, A. C., GELTMACHER, A. B., ““Image-Based Modeling of the Response of Experimental 3D Microstructures to Mechanical Loading”.” *Scripta Materialia* , 2006: Vol.56, P.81-85.

LI, M., GHOSH, S., ROUNS, T.N., WEILAND, H., RICHMOND, O., HUNT, W.,),. ““Serial Sectioning Method in the Construction of 3D Microstructures for Particle- Reinforced MMCs”.” *Materials Characterization*, 1998: Vol.41, P.81-95.

LIEBERMAN, S. I., GOKHALE, A. M., TAMIRISAKANDALA, S., ““Reconstruction of Three-Dimensional Microstructures of TiB Whiskers in PowderProcessed Ti-6Al-4V-1B Alloys”.” *Materials Characterization*, 2007: Vol.58, P.527-533.

—. “ScriptaMaterialia.” “*Reconstruction of Three-Dimensional Microstructures of TiB Phase in a Powder Metallurgy Titanium Alloy Using Montage Serial Sectioning*”. , 2006: P.63-68.

LONDOÑO, A. J. R. “Dissertação (Mestrado em Engenharia).” *Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex*. São Paulo, 1997.

Magnabosco, R, D. C. Santos, e E. B. Mélo. “EUROCORR.” *Relation between microestrutura and selective corrosion of duplex stainless steels submitted to heated hydrochloric acid*. Nice, 2009.

MAGNABOSCO, R. “60° Congresso Internacional Anual da ABM.” *Formação de fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C*. Belo Horizonte, 2005.

Magnabosco, R. “Kinetics of Sigma Phase Formation In a Duplex Stainless Steel 2.” *Experimental Procedure. Mater*, 2009: 321-327.

MAGNABOSCO, R. “Tese (Doutorado em Engenharia) .” *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*. . São Paulo, SP, 2001.

MAGNABOSCO, R., N. ALONSO-FALEIROS, L.S. MONTAGNA, F.B. NETO, e D.Y. KOBAYASHI-RANZINI. “57° Congresso Inernacional Anual da ABM.” *Transformações de fase durante o envelhecimento a 850°C do aço inoxidável UNS S31803*. São Paulo, 2002.

MAJID, A. P., e M.A. STREICHER. “The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 Stainless Steels. .” *Corrosion* , 1984: p. 584-593.

Martins Silva, Ana Carolina. “Trabalho de Conclusão de Curso.” *Estudo do crescimento da fase sigma em um aço inoxidável duplex SAF 2205*. Volta Redonda, RJ, 2017.

MARTINS, M, e L. C. CASTELETTI. “Aços inoxidáveis duplex e superduplex – obtenção e caracterização.” *Revista Fundição e Serviços*, 2007.

MARTINS, M., e R. C. JULIANO. “Influência da temperatura de tratamento térmico na microestrutura do aço inoxidável superduplex ASTM A890/A890M .” *Revista Fundição e Matérias Primas*, 2004.

MATEO, A, A. GIRONES, J. KEICHEL, L. LLANES, N. AKDUT, e M. ANGLADA. “Cyclic deformation behavior of superduplex stainless steels.” *Materials Science and Engineering A314*, 2001: p. 176-185.

Mélo, E.B., R. Magnabosco, e C.M. Neto. “Materials Research.” *Influence of the microstructure on the degree of sensitization of a duplex stainless steel UNS31803 aged at 650°C. .* 2013.

Morais. 2012.

N., Suutala, Takalo T., e Moision T. “Metallurgical Transactions A.” *Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds*. Maio de 1980.

Nace. *Basic Corrosion - Study Manual* . Nace International - The Corrosion Society, 2004.

PADILHA, A. F., e F. A. FILHO. *Técnicas de análise microestrutural*. Ed. Hemus, s.d.

PADILHA, A. F., e L. C. GUEDES. *Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e Propriedades*. São Paulo, SP: Editora Hemus, 1994.

PADILHA, A. F., e R. L. PLAUT. “Phase transformation and microstructure.In: Iris Alvarez-Armas; Suzanne Degallaix-Moreuil. (Org.).Duplex Stainless Steels.” Em *Phase transformation and microstructure.In: Iris Alvarez-Armas; Suzanne Degallaix-Moreuil. (Org.).Duplex Stainless Steels.*, por A. F. PADILHA e R. L. PLAUT, p.115-139. London: ISTE Ltdand John Wiley& Sons, 2009.

- Padilha, A.F., e P.R. Rios. *Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels*. 2002.
- Padilha, Angelo Fernando, e L C Guedes. *Aços inoxidáveis austeníticos - microestrutura e propriedades*. São Paulo: Hemus, 1994.
- PARDAL, J. M., TAVARES, S. S. M., PONZIO, E. A. e SCHMITT, V. M. “Uma revisão da resistência à corrosão em aços inoxidáveis duplex e superduplex.” *Revista Virtual de Química*, 2013: p. 658-677.
- PARDO, A, M. C. MERINO, A. E. COY, F. VIEJO, M. CARBONERAS, e R. ARRABAL. “Influence of Ti, C na N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels.” *Acta Materialis*, 2007: v. 55, p. 2239-2251,.
- PARDO, A, M. C. MERINO, A. E. COY, F. VIEJO, M. CARBONERAS, e R. ARRABAL. “Influence of Ti, C na N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels.” *Acta Materialis*, 2007: v. 55, p. 2239-2251.
- POHL, M., O. STORZ, e T. GLOGOWSKI. “Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel.” *Materials Characterization*, v.58, 2007: p. 65-71.
- Potgieter, J. H. “Influence of sigma phase on general and pitting corrosion resistance.” *British Corrosion Journal* , 1992: p. 219 - 223 .
- Ralston K.D., Birbilis N., Davies C.H.J. “Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals.” *Scripta Materialia* 63, nº 12 (2010): 1201-1204.
- RIOS, P. R., e A. F. PADILHA. *Transformações de fase*. São Paulo, SP: Artliber, 215p., 2007.
- RODRIGUES, M.R.B. “Doutorado em Engenharia.” *Reconstrução Microestrutural 3D das Ligas Ti-6Al-4V e Nb-TiO2 por Seccionamento em Série*. Volta Redonda, 2009.
- RT., DeHoff. “Quantitative serial sectioning analysis.” *preview. J Microsc*, 1983: 259±63.
- RUSS, J. C., e R. T. DEHOFF. “Practical stereology.” New York, NY. Kluwer : Academic/Plenum Publishers, 2000.
- S, RASBAND. W. “ImageJ. U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA.” 1997 . <http://rsb.info.nih.gov/ij/> (acesso em 20 de Setembro de 2017).

SANTOS, D. C. “Dissertação (Mestrado em Engenharia) .” *Corrosão por pite em solução 0,6 M de cloreto de sódio do aço UNS S31803 em função do tempo de envelhecimento entre 700 e 900°C.* . São Bernardo do Campo, SP, 2009.

SANTOS, D.C. “Mestrado em Engenharia Mecânica .” *Estudo da formação de sigma e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M cloreto de sódio do aço UNS S31803 envelhecido a 850 e 900°C.* . São paulo , 2010.

SANTOS, R. J., e C. BOLFARINI. “12° CONAF – Congresso de Fundição.” *Controle da evolucaomicroestrutural durante a solidificação de fundidos de aços inoxidáveis superduplex.* São Paulo, 2005.

Sato, Y.S., e H. Kokawa. “Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal.” *Scr. Mater.*, 1999: 659-663.

Schweitzer, P. A. *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods.* . Boca Raton: CRC Press, 2010.

SEDRIKS, A. J. *Corrosion of Stainless Steels.* New York : Wiley , 1996.

Sedriks, A.John. “Corrosion of stainless stells.” Em *Corrosion of stainless steels*, por A.John Sedriks, Cap.1 e 2. New York: Jonh Wiley, 1996.

Sieurin, H., e R. Sandström. “Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. .” *Mater. Sci. Eng.*, 2007.

SILVA, A. L. V. C., e P. R. MEI. *Aços e Ligas Especiais.2. ed.* São Paulo: EdgardBlücher, 2006.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. . *Aços e Ligas Especiais.2. ed.* . Vol. 26. São Paulo: EdgardBlücher, 2006.

Soares, Gláucio Fonseca, Priscila Sousa Nilo Mendes, e Ana Carolina Martins Silva. “Metals.” *Sigma Phase: Nucleation and Growth.* 3 de Janeiro de 2019.

SPANOS, G. “Three Dimensional Analisys of Microestrutres.” *Naval Research Laboratory-Office of Naval Research, Materials Science and Technology.*, s.d.

Tait, W.S. *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists*. Wisconsin: Pair Publishers, 1994.

TAVARES, S. S. M et al. “. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. .” *ENGEVISTA*, v. 8, n.2,, 2006: 77-82.

Taylor A. F., Francis C. S. *Handbook of Nanophysics*. 1st Edition. Edição: Klaus D. Sattler. Boca Raton: CRC Press, 2010.

TEWARI, A., GOKHALE, A. M.,. “ “Application of Three-Dimensional Digital Image Processing for Reconstruction of Microstructural Volume from Serial Sections”.” *Materials Characterization*, 2000: Vol.44, P.259-269.

THÉVENAZ, P.,. ““StackReg”.” *École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland*. 2009. <http://bigwww.epfl.ch/thevenaz/stackreg/>.

THORVALDSSON, T., ERIKSSON H., J. KUTKA, e A. SALWÉN. “The Institute of Metals.” *Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel*. Londres, 1985.

VANDERMEER, R. A. “Modeling Microstructural Evolution During Recrystallization. .” *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992: 1563-1568.

VANDERMEER, R. A., JUUL JENSEN, D.. “Microstructural oath and temperature Dependence of recrystallization in commercial aluminum.” *Acta Materialia*, 2001: 2083-2094.

Vandermeer, R.A. “Microstructural descriptors and the effects of nuclei clustering on recrystallization path kinetics.” *Acta Materialia*, 2005: volume 53, p.1449–1457.

WAGNER, G. H., e G. ZWILLING. “ On the characterization of sensitized high alloy chromium nickel steels by potentiostatic etching in the active region.” *Pract. Met.* 21, 1984.

WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.

WUNSCH, B., CHAWLA, N. ““Serial Sectioning for 3D Visualization and Modeling of SiC Particle Reinforced Aluminum Composites”.” *TMS Outstanding Student*, 2003: P.1-16.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A - TABELA 21 Dados obtidos do Seccionamento em Série

Tabela 21 - Dados obtidos do Seccionamento em Série. Fonte: a autora.

Camada	Indentação superior (μm)				Indentação inferior (μm)			
	MSH	MSV	MS Méd	Δh	MIH	MIV	MI Méd	Δh (μm)
C1	23,01	22,74	22,88	-	24,14	24,15	24,15	-
C2	22,61	22,34	22,48	0,08	23,31	23,81	23,56	0,12
C3	22,45	21,72	22,09	0,08	22,78	22,98	22,88	0,14
C4	21,99	21,39	21,69	0,08	22,50	22,33	22,42	0,09
C5	21,27	21,89	21,58	0,02	22,45	21,91	22,18	0,05
C6	21,20	21,61	21,41	0,04	21,20	21,56	21,38	0,16
C7	21,09	21,52	21,31	0,02	21,07	21,37	21,22	0,03
C8	20,77	20,94	20,86	0,09	20,96	21,18	21,07	0,03
C9	20,53	20,61	20,57	0,06	21,10	20,88	20,99	0,02
C10	20,47	20,48	20,48	0,02	20,10	19,53	19,82	0,24
C11	20,41	19,59	20,00	0,10	20,09	19,43	19,76	0,01
C12	20,22	19,47	19,85	0,03	19,84	19,43	19,64	0,03
C13	19,89	19,45	19,67	0,04	19,66	19,35	19,51	0,03
C14	19,66	19,24	19,45	0,04	19,55	19,33	19,44	0,01
C15	18,58	18,50	18,50	0,19	19,09	19,33	19,21	0,05
C16	18,55	18,33	18,44	0,01	18,91	18,81	18,86	0,07
C17	18,20	18,31	18,26	0,04	18,33	18,42	18,33	0,11
C18	17,70	17,98	17,84	0,08	17,56	17,88	17,72	0,12
C19	17,84	17,28	17,56	0,06	17,80	17,54	17,67	0,01
C20	17,32	17,19	17,26	0,06	17,31	17,40	17,36	0,06
C21	16,50	16,36	16,43	0,17	17,30	16,51	16,91	0,09
C22	16,38	16,39	16,39	0,01	16,50	16,44	16,47	0,09
C23	16,33	16,38	16,36	0,01	16,55	16,12	16,34	0,03
C24	15,51	15,90	15,71	0,13	15,55	15,77	15,66	0,14
C25	15,22	15,18	15,20	0,10	14,94	15,60	15,27	0,08
C26	14,74	15,04	14,89	0,06	15,01	14,64	14,83	0,09
C27	14,56	15,03	14,80	0,02	14,94	14,51	14,73	0,02
C28	14,51	14,96	14,74	0,01	14,77	14,39	14,58	0,03
C29	14,39	14,90	14,65	0,02	14,65	14,25	14,45	0,03
C30	14,25	14,88	14,57	0,02	14,13	13,99	14,06	0,08
C31	14,00	14,65	14,33	0,05	13,60	13,68	13,64	0,08
C32	13,46	13,89	13,68	0,13	13,57	13,50	13,54	0,02

C33	13,27	13,77	13,52	0,03	13,31	13,42	13,37	0,03
C34	13,02	13,42	13,22	0,06	13,01	13,30	13,16	0,04
C35	12,60	13,40	13,00	0,04	12,67	13,11	12,89	0,05
C36	12,42	12,82	12,62	0,08	12,47	13,08	12,78	0,02
C37	12,07	12,69	12,38	0,05	12,49	12,58	12,54	0,05
C38	11,83	12,52	12,18	0,04	11,99	12,26	12,13	0,08
C39	11,75	12,22	11,99	0,04	11,50	12,06	11,78	0,07
C40	11,26	12,04	11,65	0,07	11,44	11,71	11,58	0,04
C41	11,09	11,71	11,40	0,05	11,24	11,66	11,45	0,03
C42	10,93	11,63	11,28	0,02	10,93	11,52	11,23	0,05
C43	10,83	11,38	11,11	0,04	10,75	11,21	10,98	0,05
C44	10,50	11,13	10,82	0,06	10,61	11,00	10,81	0,04
C45	10,34	10,96	10,65	0,03	10,38	10,83	10,61	0,04
C46	10,11	10,32	10,22	0,09	10,37	10,33	10,35	0,05
C47	9,91	10,29	10,10	0,02	10,22	10,18	10,20	0,03
C48	9,86	10,21	10,04	0,01	10,08	9,88	9,98	0,04
C49	9,81	10,05	9,93	0,02	9,94	9,75	9,85	0,03
C50	9,90	9,87	9,89	0,01	9,80	9,74	9,77	0,02
C51	9,86	9,78	9,82	0,01	9,75	9,70	9,73	0,01
C52	9,67	9,69	9,68	0,03	9,60	9,63	9,62	0,02
C53	9,28	9,49	9,39	0,06	9,52	9,40	9,46	0,03
C53	9,32	9,40	9,36	0,01	9,48	9,37	9,43	0,01
C55	9,31	9,36	9,34	0,01	9,45	9,33	9,39	0,01
C56	9,27	9,28	9,28	0,01	9,40	9,25	9,33	0,01
C57	9,24	9,24	9,24	0,01	9,35	9,20	9,28	0,01
C58	9,15	9,16	9,16	0,02	9,26	9,20	9,23	0,01
C59	9,03	9,08	9,06	0,02	9,24	9,16	9,20	0,01
C60	8,95	8,96	8,96	0,02	9,10	9,07	9,09	0,02
C61	8,80	8,92	8,86	0,02	9,05	9,01	9,03	0,01
C62	8,75	8,87	8,81	0,01	8,90	8,96	8,93	0,02
C63	8,69	8,81	8,75	0,01	8,83	8,94	8,89	0,01
C64	8,64	8,71	8,68	0,02	8,76	8,84	8,80	0,02
C65	8,58	8,64	8,61	0,01	8,68	8,74	8,71	0,02
C66	8,45	8,56	8,51	0,02	8,61	8,67	8,64	0,01
C67	8,36	8,44	8,40	0,02	8,57	8,59	8,58	0,01
C68	8,34	8,36	8,35	0,01	8,46	8,54	8,50	0,02
C69	8,25	8,30	8,28	0,02	8,37	8,48	8,43	0,02
C70	8,16	8,24	8,20	0,02	8,31	8,41	8,36	0,01
C71	8,12	8,17	8,15	0,01	8,27	8,34	8,31	0,01
C72	8,08	8,09	8,09	0,01	8,18	8,28	8,23	0,02
C73	8,00	8,02	8,01	0,02	8,12	8,18	8,15	0,02
C74	7,96	7,98	7,97	0,01	8,06	8,12	8,09	0,01
C75	7,92	7,94	7,93	0,01	8,00	8,06	8,03	0,01

C76	7,85	7,83	7,84	0,02	7,96	7,99	7,98	0,01	
C77	7,83	7,80	7,80	0,01	7,92	7,94	7,93	0,01	
C78	7,77	7,78	7,78	0,01	7,87	7,88	7,88	0,01	
C79	7,74	7,75	7,75	0,01	7,84	7,85	7,85	0,01	
C80	7,64	7,65	7,65	0,02	7,78	7,76	7,77	0,02	
C81	7,57	7,55	7,56	0,02	7,74	7,72	7,73	0,01	
C82	7,55	7,52	7,54	0,01	7,68	7,66	7,67	0,01	
C83	7,43	7,45	7,44	0,02	7,62	7,64	7,63	0,01	
C84	7,38	7,37	7,38	0,01	7,59	7,58	7,59	0,01	
C85	7,29	7,25	7,27	0,02	7,48	7,46	7,47	0,02	
C86	7,25	7,21	7,23	0,01	7,39	7,37	7,38	0,02	
C87	7,17	7,18	7,18	0,01	7,35	7,33	7,34	0,01	
C88	7,06	7,08	7,07	0,02	7,29	7,26	7,28	0,01	
C89	6,99	7,00	7,00	0,02	7,19	7,17	7,18	0,02	
C90	6,94	6,97	6,96	0,01	7,07	7,08	7,08	0,02	
C91	6,92	6,93	6,93	0,01	7,01	7,00	7,01	0,01	
C92	6,87	6,85	6,86	0,01	6,97	6,98	6,98	0,01	
C93	6,83	6,81	6,82	0,01	6,94	6,95	6,95	0,01	
C94	6,77	6,76	6,77	0,01	6,88	6,87	6,88	0,01	
C95	6,73	6,72	6,73	0,01	6,77	6,75	6,76	0,02	
C96	6,68	6,66	6,67	0,01	6,69	6,68	6,68	0,02	
C97	6,56	6,54	6,55	0,02	6,58	6,57	6,58	0,02	
C98	6,52	6,50	6,51	0,01	6,52	6,51	6,52	0,01	
C99	6,47	6,46	6,47	0,01	6,45	6,46	6,46	0,01	
C100	6,33	6,35	6,34	0,03	6,35	6,34	6,35	0,02	
				Média	0,02			Média	0,02
				STE (µm)	3,34			STE (µm)	3,62

Onde:

MSH – Microindentação Superior Horizontal;

MSV – Microindentação Superior Vertical;

MIH – Microindentação Inferior Horizontal;

MIV – Microindentação Inferior Vertical;

MS Méd – Microindentação Superior Média;

MI Méd – Microindentação Inferior Média;

STE – Soma total das espessuras (µm)

9. ANEXOS

Sigma Phase: Nucleation and Growth

 Gláucio Soares da Fonseca ^{*}, Priscilla Souza Nêlo Mendes and Ana Carolina Martins Silva

Graduate Program on Metallurgical Engineering, Federal Fluminense University, Avenida dos Trabalhadores, 430, Vila Santa Cecília, 27269-126 Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brazil; priscam28@gmail.com (P.S.N.M.); amartins@id.uff.br (A.C.M.S.)

^{*} Correspondence: glaucio@metall.usfv.uff.br or glaucioaf11@gmail.com; Tel.: +55-24-2107-3923

Received: 5 December 2018; Accepted: 27 December 2018; Published: 3 January 2019



Abstract: Duplex stainless steels (DSS) and superduplex stainless steels (SDSS) are important classes of stainless steels, because they combine the benefits of austenite and ferrite phases. This results in steels with better mechanical properties and higher corrosion resistance. Owing to these characteristics, DSS and SDSS are widely employed in industry. However, the appearance of undesirable intermetallic phases in their microstructure impairs the properties of DSS and SDSS. Among the undesirable intermetallic phases, the main one is the sigma phase (σ), which can be nucleated when the steel is exposed to the temperature range between 650 °C and 900 °C, reducing the steel's toughness and resistance to corrosion. In a previous work, Fonseca and collaborators used two descriptors of the microstructural path to analyze the formation of sigma phase (σ), the interfacial area per unit volume between sigma phase and austenite (S_V), and the mean chord length of sigma (\bar{L}_V), both as a function of V_V , the volume fraction of sigma, known in the literature as the microstructural partial path (ΔMP). In this work, the contiguity ratio is applied for the first time to describe the microstructural path in the study of sigma phase precipitation in SDSS. The contiguity ratio shows that the distribution of the ferrite/sigma boundaries is homogeneous. Thus, it is reasonable to infer that one has a uniform distribution of sigma phase nuclei within the ferrite. About the kinetics of sigma phase formation, the DSS can be described by the classical Johnson-Mehl-Avrami, and Kolmogorov (JMAK) equation, whereas for the SDSS, the kinetics tend to follow the Cahn model for grain edge nucleation. Finally, we present the three-dimensional (3D) reconstruction of the sigma phase in SDSS. The results demonstrate that the sigma phase nucleates at the edges of the ferrite/austenite interfaces. Moreover, the sigma phase grows and consumes the ferrite, but is not fully interconnected.

Keywords: sigma phase; contiguity; kinetics; Cahn models; 3D reconstruction

1. Introduction

Duplex stainless steel (DSS) and superduplex stainless steels (SDSS) favorably combine the properties of ferritic and austenitic stainless steels. They possess great mechanical strength, good tenacity, adequate corrosion resistance in various media, and excellent resistance to stress corrosion cracking. These steels are widely used in the chemical industry and in offshore applications that require high corrosion resistance and excellent mechanical strength [1–11]. The continuous development of DSS has resulted in the composition of complex steels containing considerable amounts of alloying elements. The substantial alloying elemental content of these steels aims at obtaining better mechanical properties and superior resistance to corrosion. As usual, the benefits of such additions inevitably come with unavoidable drawbacks, the most important being thermodynamic microstructural instability [4,12].

As a consequence of this microstructural instability, during processing (heat treatment, welding) or in use, the precipitation of undesirable intermetallic phases, such as chi (χ), alpha prime (α'), sigma

(σ), carbides, and nitrides can happen. The precipitation of phase σ is of significant interest for DSS and SDSS. The presence of sigma phase worsens the mechanical properties and the corrosion resistance of these steels [1,2,4]. The sigma phase presents the most significant volume when compared to the other intermetallic phases observed in the DSS/SDSS microstructures. Therefore, in many cases, it is common for other phases precipitated in these steels to be disregarded in the analysis of the properties of the material, choosing the sigma phase as the main one responsible for the degradation of such properties [1,2,4–11]. It is of great importance to understand the conditions that lead to the formation of the sigma phase, in order to avoid it during processing or use, and thus preserve the properties of the steel.

These phase transformations, which occur through the nucleation of the new phase and its subsequent growth, are often studied with the support of theories of formal kinetics. The basis of formal kinetic studies is the Johnson-Mehl, Avrami, and Kolmogorov (JMAK) theory. According to JMAK theory, the nuclei are uniform randomly within the matrix. JMAK theory determines the overall rate of phase transformation—that is, the volume fraction as a function of the time of the transformation [13–17]. Using JMAK theory, one can study the kinetics of nucleation and growth of sigma phase. Cahn in his classic work [18] proposed another useful model, which expands JMAK theory. In his work, Cahn models nucleation on the grain boundary (grain face), the grain edges, and the grain corners. In this work, we are going to make use of Cahn's equations extensively. Our study is, to the best of our knowledge, the first study of sigma phase precipitation in SDSS to use Cahn's equations. For example, Sato and Kojima [19] studied the preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel, and concluded that sigma phase formation is strongly affected by the coherence and interfacial energy of ferrite/austenite interface. Recently, Haghdadi and co-authors [20] have studied the tendency of the sigma phase precipitation to take place at the austenite–ferrite interface in duplex stainless steel. They concluded that austenite and ferrite interface with a rational orientation relationship, considering all five crystallographic parameters, which exhibits the lowest tendency for precipitation. Chen and Yang [21] studied the effects of solution treatment and continuous cooling on sigma phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. They suggested that the precipitation of interfacial sigma phase in duplex stainless steel is closely related to the non-coherence of ferrite-austenite and ferrite- $M_{23}C_6$ interfaces. Haghdadi and co-authors [22] have analyzed how two types of austenite morphology, equiaxed and Widmanstätten, influence secondary phase precipitation on exposure to sensitization temperature. They concluded that there is a clear dependence of secondary phase precipitation on the area of the ferrite-austenite interface and the extent of unstable ferrite. These studies [19–22] reinforce the importance of understanding in depth the phenomena of precipitation of the sigma phase in duplex stainless steels.

Using JMAK's equations only, it is difficult to pinpoint the preferential locations of nucleation. The microstructural path (MP) suggested by Gokhale and Dehoff [23] relates the interfacial area density between parent and product phases, S_V , and volume fraction transformed, V_V . Later, MP was extended by Vandermeer and co-authors [24–28]. In recent work, Fonseca and co-authors [2] used the JMAK theory and the concept of microstructural path with the objective of analyzing the formation, kinetics, and microstructural evolution of the sigma phase in the SDSS. Our previous results indicated that the nucleation of the sigma phase occurs by site saturation with anisotropic linear impingement, i.e., the sigma phase nucleated at the grain edges. However, the microstructure contains further information that can help to characterize the phase transformation. Measuring microstructural quantities in addition to S_V and V_V , such as the contiguity ratio C [28], can reveal further microstructural characteristics. The contiguity ratio is the interfacial area between the new phase divided by the total interfacial area. The contiguity ratio ranges from zero to 1—zero in the untransformed condition and 1 in the fully transformed condition. Vandermeer showed that when the contiguity is approximately equal to the volume fraction of the new phase, the nuclei distribution within the matrix is random. A positive deviation from this equality would indicate nucleation in clusters.

The application of the contiguity ratio is frequent in recrystallization studies when new nuclei arise in a deformed matrix. Nonetheless, the ratio has not been employed in the studies of sigma phase precipitation. To use the contiguity ratio in this work, we propose a new definition for it. The new definition is necessary because the microstructures analyzed in this work involve the transformation of the matrix (austenite and ferrite) into sigma phase or sigma phase plus secondary austenite [4]. Thus, in our steels, austenite, ferrite, sigma phase, and secondary austenite may be present.

In contrast, the usual case discussed in the literature involves the decomposition of the parent phase, typically into a new single phase [23]. Recently, Alves and coauthors [29] defined the contiguity ratio for the case of simultaneous and sequential transformations. The authors proposed several equations for the contiguity ratio. Still, in their case, they had to consider interfaces between the three phases. Here, defining the contiguity ratio has an even higher degree of difficulty, because it involves interfaces between four phases.

Therefore, in this work, we intend to analyze the microstructural changes in a DSS treated at 800 °C and an SDSS treated at 750 °C. The temperatures used here are lower than 850 °C. Several authors regard 850 °C to be the temperature at which sigma phase formation [35,30] transforms with the fastest kinetics. We studied the formation of the sigma phase at temperatures lower than 850 °C, because we considered these temperatures to be more suitable to study nucleation and growth of sigma phase.

Finally, this work presents a three-dimensional (3D) reconstruction by serial sectioning [31–33] of an SDSS sample treated to reach the thermodynamic equilibrium. Based on this 3D reconstruction, it is possible to analyze the interconnectivity of the sigma phase and how it grows while consuming ferrite.

2. Materials and Methods

2.1. Duplex Stainless Steel and Superduplex Stainless Steel

Two commercial stainless steels were studied: DSS 2205 and SDSS 2507. The DSS 2205 was hot rolled and annealed, and the SDSS 2507 was hot rolled. Table 1 shows the chemical compositions. Plates were cut from a delivery plate with 10 mm of thickness to obtain samples with 20 × 20 × 10 mm.

Table 1. Chemical composition of duplex stainless steel (DSS) and superduplex stainless steel (SDSS) (wt %).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu
2205	0.028	0.820	1.85	0.030	0.001	22.50	5.30	2.90	0.166	0.090
2507	0.020	0.828	0.85	0.027	0.0009	24.89	6.82	3.72	0.276	0.186

Duplex stainless steel samples were treated at 800 °C for different heat treatment times (up to 79,200 s (22 h)). Superduplex stainless steel samples were treated at 750 °C for different heat treatment times (up to 180,000 s (50 h)) and air-cooled. These two sample groups were used for kinetic studies. Since the kinetics of the sigma phase formation is faster in SDSS [4], the temperature of 750 °C, lower than 800 °C for DSS, was chosen. It was an attempt to study kinetics under the condition of slower sigma phase growth velocity. Another set of SDSS samples was treated at 800 °C for up to 108,000 s (30 h). The sample treated for 30 h was chosen for 3D reconstruction.

After the heat treatments (HT), the specimens were ground with emery paper down to 2500 mesh. The samples were metallographic, polished with 6 µm, 3 µm, and 1 µm diamond abrasive. Finally, to reveal the microstructure of the steels, two chemical etchings were carried out. The first etching was for austenitic grain boundaries, the composition of which is 10 mg of picric acid diluted in 10 mL of hydrochloric acid (HCl) for 60 s [34]. The second etching to reveal the sigma phase used a modified Behara solution, made up of 20 mL of hydrochloric acid (HCl), 80 mL of distilled water (H₂O), and 0.3 g of potassium metabisulfite (K₂S₂O₅); this etching was carried out by immersion during the 1 min and 30 s for sigma phase revelation [1,2].

2.2. Stereological Measures

The samples were examined with the Olympus BX51M Optical Microscope (Olympus, Tokyo, Japan) coupled to the Olympus SC30 digital camera. Ten micrographs per sample were captured. The software Stream basic (Olympus, S.I., Tokyo, Japan) was used to capture the micrographs. After this, micrographs were analyzed with the help of the public domain software Image J, version 1.42q. Volume fractions (V_V) and interfacial areas per volume (S_V) of ferrite, austenite, and sigma phase were carried out by conventional quantitative metallography techniques [36]. Equations (1) and (2) are as follows:

$$V_V = P_V \quad (1)$$

$$S_V = 2P_L \quad (2)$$

where P_V is the average number of points falling on phase divided by a total number of points applied, and P_L is the average number of intersections per unit length of interfaces with a test (L) line. One can use point counting in Equation (1) to measure the volume fraction of the phases. In each micrograph, with the aid of the software Image J, a grid of 100 points was placed. The sequence of manipulations in the micrographs was: plugins, analyze, grid, lines. This procedure is shown in Figure 4.2, p. 47 of [36]. The interfacial area of the phases is related to “line intercept count”, as shown in Equation (2). In each micrograph, five parallel lines were placed on the micrographs with the aid of the software Image J. The sequence of manipulation of the micrographs was: plugins, analyze, grid, horizontal lines. This procedure is shown in Figure 4.7, p. 57 of [36]. In this work, five lines per micrograph were used, with each test line measuring $L = 63.6 \mu\text{m}$. We prefer to carry out the quantitative analysis manually for each phase, following Equations (1) and (2). Because the samples presented different phases, such as austenite, ferrite, sigma, and secondary austenite. The statistical errors for the volume fraction and interfacial area did not exceed 10%.

Contiguity equations will be deduced in the next chapter.

The volume fraction of ferrite, as well as measured by stereology, was also checked after each time of heat treatment with a Ferritoscope (FERRITSCOPE® FdP30, Halmat Fischer GmbH, Sindelfingen, Germany), used to determine the volume fraction of ferrite in DSS. The measurement is non-destructive, fast, and can be performed in situ. The operational principle of the Ferritoscope is based on the determination of the magnetic permeability of the material [36].

2.3. Computational Thermodynamics

The calculation of the mass quantity of the main elements (Fe, Cr, Ni, and Mo) at 800 °C for the SDSS was performed using the Thermo-Calc software (Thermo-Calc Software, Solna, Sweden) with the TCFE7 database. Also, the mass composition of the previously mentioned elements was measured experimentally, in SDSS samples treated at 800 °C, by energy dispersive spectrometry (EDS), (EDAX, Mahwah, NJ, United States) analysis on a scanning electron microscope (SEM). The Zeiss scanning electron microscope, model EVO MA10 (Carl Zeiss, Stuttgart, Germany), which operates with lanthanum hexaboride (LaB₆) filaments. In the sample treated at 800 °C for 108,000 s (30 h), the composition of the sigma phase was closer to that calculated by Thermo-Calc than any other sample. As a result, this sample was chosen for the 3D reconstruction. The idea was to reconstruct the sigma phase as close to thermodynamic equilibrium as possible.

2.4. Three-Dimensional Reconstruction

For the 3D reconstruction of the sigma phase, the serial section technique [26–28] was used. This two-dimensional (2D) plane sectioning method comprises several steps, such as proper sample preparation by polishing, etching, microhardness indents, and image acquisition. After a metallographic preparation, like Section 2.1, a field of the sample was randomly chosen to guarantee the continuity of two-dimensional images of the same field, and also to measure the distance between

consecutive sections accurately. For this step, it was necessary to perform Vickers micro-indentations with a load of 980.7 mN for 25 s. The microhardness indentations were performed by Shimadzu HMV Vickers Hardness Tester (Shimadzu, Kyoto, Japan). Final polishing took place using a Buehler EcoMet™ 250 Grinder Polisher (Buehler, Lake Bluff, IL, USA). Care should be taken to ensure that the hardness indent is not entirely removed by polishing. If this happened, it would be impossible to align the images and to determine the amount of material removed. The idea was to start with a planar section, where the sigma phase could be detected consuming the ferrite/austenite boundary and proceed with the 3D reconstruction. Our main questions were (1) how is the sigma phase interconnected? (2) Does the sigma phase consume the entire ferrite-austenite boundary? These are questions that need to be answered. For the 3D reconstruction, there was a distance of roughly 0.035 μm between two planar sections. We analyzed about 100 serial sections. Thus, a total of 3.5 μm of depth was removed. In order to reveal the microstructure, the double etching presented in Section 2.1 was performed in each planar section. The reconstructed volume was 127 $\mu\text{m} \times 68 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$. This amount was enough to visualize the sigma phase in 3D and answer the previous questions. Recall that the value of the mean chord length of sigma $\langle L \rangle$ at 800 °C is between 1 and 10 μm [2]. With the reconstructed volume, one has much information. To analyze the sigma phase in detail, the sigma phase that consumed the 2D boundary was reconstructed. Only the first 2D sequential images were used. Thus, a small depth of analysis was chosen, so as not to lose microstructural information. To calculate the quantity to be removed (Δb), the differences between the diagonals (D_1 – D_2) of the microhardness indenter pyramid was used, with D_1 being the diagonal before polishing and D_2 the diagonal measured after polishing. Using Equation (3), it is possible to estimate Δb :

$$\Delta b = \frac{D_1 - D_2}{2 \tan\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \quad (3)$$

where φ is the angle formed between the opposite faces of the pyramid and the square base of the indenter— φ is equal to 136°. NIH Image J [public domain software, version 1.61c], was used for the three-dimensional processing of images. Two consecutive sections are aligned through common points (such as Vickers micro-indentations in the present study). Sigma phase was reconstructed by cropping and editing images to contain only the sigma phase of interest. The sequence of manipulations in the micrographs was: micrographs transformed into 8-bit; apply enhanced image, contrast, and brightness to differentiate the sigma phase from the other phases; manual alignment using the Align Slicer plug-in; correction of the micrographs by making the cut and rendering the volume with the Volume Viewer plug-in. This reconstruction method has been used in many papers with good results [31–33].

3. Results and Discussion

3.1. Microstructural Characterization

Figure 1 shows an optical micrograph of samples in the as-received (AR) condition for the DSS and the SDSS. In Figure 1a, notice the microstructure with equiaxial austenite grains in a ferritic matrix. This microstructure is a result of industrial annealing after hot rolling. Figure 1b shows the microstructure consisting grains that comprise ferrite and austenite lamellae. This lamellar arrangement is commonly found in the literature [1–4,7,8]. The volume fraction of ferrite and austenite for DSS (AR) is 0.55 ± 0.05 and 0.45 ± 0.05 , respectively. For SDSS (AR), the volume fraction of ferrite is 0.67 ± 0.03 , and for austenite it is 0.33 ± 0.04 .

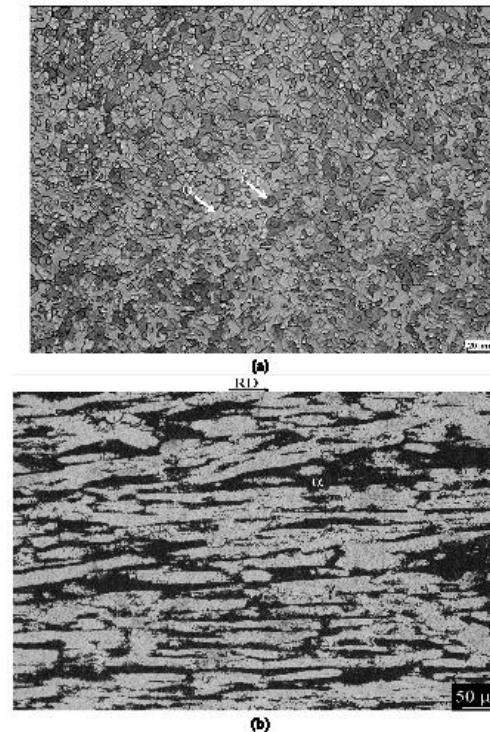
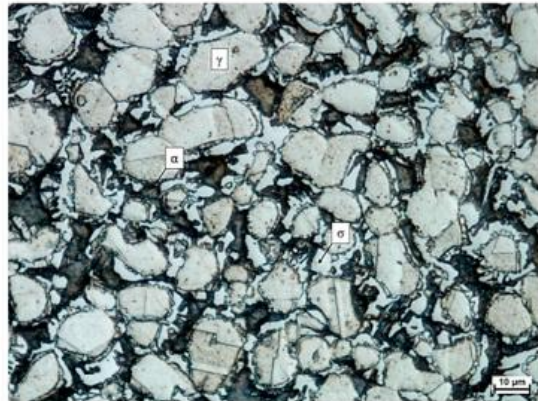
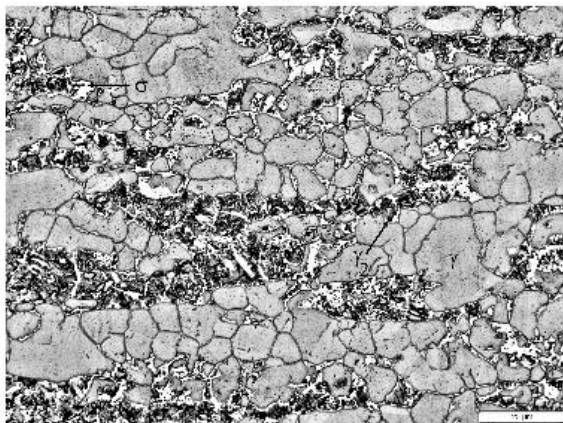


Figure 1. (a) As-received (AR) micrograph of duplex stainless steel (DSS), showing α -ferrite and γ -austenite. One can see equiaxial austenite grains embedded in the ferritic matrix. (b) AR micrograph from superduplex stainless steel (SDSS), showing α -ferrite (black) and γ -austenite (white). One can see elongated grains of both phases. RD: rolling direction.

Figure 2 shows the micrographs of the samples heat-treated at 800 °C for 79,200 s (22 h) for the DSS and 750 °C for 180,000 s (50 h) for the SDSS. Figure 2a displays depleted ferrite, austenite, and sigma phase of DSS, and Figure 2b exhibits austenite, sigma, and secondary austenite of SDSS.



(a)



(b)

Figure 2. (a) Micrograph of DSS aged 79,200 s (22 h) at 800 °C. One can see grains of austenite (γ), depleted ferrite (α ; black), and sigma phase (σ ; white). (b) Micrograph SDSS aged 180,000 s (50 h) at 750 °C. One can see austenite (γ), secondary austenite (γ_2 ; black), and sigma phase (σ ; white).

The volume fraction of ferrite and austenite for the treated samples, shown in Figure 2a, are 0.10 ± 0.01 of ferrite and 0.45 ± 0.01 of austenite in DSS. The sigma phase presented a continuous

morphology. The volume fraction of sigma phase was about 0.45. Thus, ferrite decomposition is given by $\alpha \rightarrow \alpha^* + \sigma$, where α^* is depleted ferrite. The literature of superferritic steels [7] also contains examples of the decomposition of ferrite into depleted ferrite plus sigma phase. Ferritescope measurements confirmed that the volume fraction of ferrite phase remained around 0.10 at the end of the treatment. For the SDSS, the volume fraction of ferrite and austenite for the treated samples, shown in Figure 2b, is around 0.0 for ferrite and 0.55 ± 0.02 for austenite. Ferritescope measurements confirmed that the ferrite phase was entirely consumed. The eutectoid transformation of ferrite to secondary austenite (α_2) plus sigma phase took place in the SDSS. This agrees with several published papers [2,6–8]. The volume fraction of the sigma phase was 0.28 ± 0.02 , and the volume fraction of the sigma phase plus secondary austenite was 0.46 ± 0.03 . These values were a result of aging at 750 °C for 180,000 s (50 h).

Duplex Stainless Steel Kinetics

As shown by Magnaboco [4], the kinetics of sigma phase precipitation in DSS in the 700–850 °C range can be represented by the JMAK equation, Equation (4):

$$V_{\sigma} = 1 - e^{-kt^n} \quad (4)$$

where k and n are constants that depend on the nucleation rate, growth rate, and shape of the precipitates. Magnaboco found n equal to 0.92 for the sample aged at 800 °C. The initial microstructure showed by Magnaboco was a lamellar morphology. In this work, the initial microstructure of the DSS has equiaxed austenite grains (see Figure 1a). One measured the volume fraction of the sigma phase as a function of time aging at 800 °C up to 79,200 s (22 h). Figure 3 depicts the precipitation kinetics of sigma phase. The maximum volume fraction of sigma phase is around 0.45. Figure 3 displays normalized data obtained by dividing the volume fraction of the sigma phase by the maximum volume fraction found at the end of the heat treatment. Equation (4) fitted the data displayed in Figure 3.

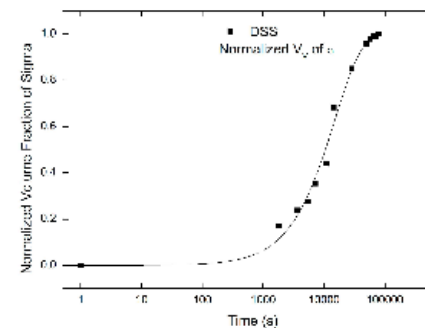


Figure 3. Normalized volume fraction of the sigma phase as a function of the aging time, at 800 °C. The solid line represents the fit of the experimental data to Equation (4) (Johnson-Mehl, Avrami, and Kolmogorov (JMAK)).

The fitting parameter obtained using JMAK was $n = 1.0$, with a high coefficient of determination, $R^2 = 0.99$. The value of $n = 1.0$ is very close to 0.92, found by Magnaboco at the same aging temperature. Thus, the initial grain morphology, lamellar [4] or equiaxed, does not appear to influence the kinetics. The value of n near 1 indicates diffusion control, probability of Cr [2,4]. Refinishing the same procedure

for the SDSS and applying the JMAK model did not yield satisfactory results, as also shown by Magrabioco [4] in treated DBS at 900 °C, and by Fonseca and co-authors in SDSS [2]. Fonseca and co-authors proposed two mechanisms, interface control and diffusion control, to explain the poor agreement of JMAK with the kinetic data.

3.2. Super duplex Stainless Steels

Nucleation of the sigma phase needs examination in greater depth. First, would it arise in the ferrite-austenite boundaries? If so, where would nucleation take place: on the grain's face, the grain's edges or the grain's corners? In previous work, Fonseca and co-authors [2] suggested that the sigma phase would nucleate on the grain edges and grow, consuming the ferrite phase. Thus, analyzing the contiguity of the phases becomes paramount to understanding how the sigma phase nucleates and grows. We need to know whether nucleation takes place uniformly or in clusters. Recrystallization studies often employ the contiguity ratio. However, the contiguity ratio can also be useful to understand any solid phase transformation [28]. It would also be of fundamental importance to visualize the sigma phase in 3D and see their interconnections, and how it takes up space in three dimensions. Reconstruction could provide substantial experimental evidence regarding the nucleation site. For readers' clarification, since the main aim was to study the individual interfaces, the contiguity ratio of the ferrite/sigma phase, measured by stereology, plots against the volume fraction of sigma phase. Figure 2b shows that during aging, ferrite decomposes into sigma and secondary austenite, resulting in a typical coral-like morphology [37]. Thus, to interpret the kinetic data, we considered that the amount of ferrite consumed during the transformation was equal to the amount of sigma phase plus secondary austenite formed. Measuring the quantity of $\sigma + \gamma_2$ was possible employing the Facoscope. The Facoscope showed the amount of ferrite after each treatment time. Therefore, the total initial amount of ferrite less the final amount of ferrite was equal to "sigma plus secondary austenite", formed after each treatment time.

Contiguity, Interfacial Migration Rate, and Cahn Models

The contiguity ratio is a stereological parameter, which relates the spatial distribution of new grains—for example, recrystallized in a deformed matrix. One can define the contiguity of the new grains in a deformed matrix, as [28]

$$C_{in} = \frac{2(S_V)_{in}}{2(S_V)_{in} + (S_V)_{in}} \quad (5)$$

where $(S_V)_{in}$ is the interfacial area between two new grains, and $(S_V)_{in}$ is the interfacial area between the new grain and the matrix. Thus, the contiguity (C_{in}) is the fraction of the boundary area of the new grains shared between the new grains. Therefore, the ratio varies from 0, when there is no transformation, to the maximum value of 1, with the complete transformation. Vandermeer showed that when there is a random distribution of new grains, the contiguity value (C_{in}) would be approximately equal to the transformed volume fraction, and that a positive deviation of this equality would signify nuclei clusters. Recently, Alves and co-authors [29] proposed an equation for the contiguity ratio considering a matrix that transforms into two other phases. Therefore, Alves and co-authors extended the concept of contiguity to more than two constituents. Alves and co-authors took into account simultaneous and sequential reactions, obtaining Equation (6):

$$C_1 = \frac{2(S_V)_{11} + (S_V)_{12} + (S_V)_{1M}}{2(S_V)_{11} + 2(S_V)_{12} + 2(S_V)_{1M} + (S_V)_{2M}} \quad (6)$$

where $(S_V)_{11}$ is the interfacial area between phase 1 and phase 1; $(S_V)_{12}$ is the interfacial area between phase 2 and phase 2; $(S_V)_{12}$ is the interfacial area between phase 1 and phase 2; and $(S_V)_{1M}$ and $(S_V)_{2M}$ are the interfacial areas between phases 1 and 2 with the matrix, respectively. In the present case, it is

necessary to present a new expression for contiguity, since we have a matrix of ferrite and austenite, and part of the matrix transforms into the sigma phase and secondary austenite. It is therefore, possible to have the following interfaces in the microstructure: ferrite-ferrite ($\alpha\alpha$), austenite-austenite ($\gamma\gamma$), ferrite-austenite ($\alpha\gamma$), sigma-sigma ($\sigma\sigma$), ferrite-sigma ($\alpha\sigma$), austenite-sigma ($\gamma\sigma$) secondary austenite-sigma ($\gamma_2\sigma$), and secondary austenite-ferrite ($\gamma_2\alpha$). Numerous combinations of interfaces are possible. In the present study, we assume that the sigma phase nucleates at the ferrite-austenite interface and grows in conjunction with the secondary austenite consuming ferrite. Figure 2b illustrates this point. Equation (7) defines the ferrite/sigma contiguity ($C_{\sigma\alpha}$):

$$C_{\sigma\alpha} = \frac{S'_{V\sigma\alpha}}{2S_{V\sigma\alpha} + S_{V\sigma\gamma} + S'_{V\sigma\alpha}} \quad (7)$$

where $S_{V\sigma\alpha}$ is the interfacial area between ferrite and austenite, $S_{V\sigma\alpha}$ is the interfacial area between ferrite and sigma phase. The values of the interfacial area between secondary austenite-sigma ($S_{V\sigma\gamma}$) and the interfacial area between secondary austenite-ferrite ($S_{V\sigma\alpha}$), were added to this ($S_{V\sigma\alpha}$). Thus, we have Equation (8):

$$S'_{V\sigma\alpha} = S_{V\sigma\alpha} + S_{V\sigma\gamma} + S_{V\sigma\alpha} \quad (8)$$

During aging, the nucleation and growth of the sigma and secondary austenite phases causes the disappearance of the ferrite-austenite interface, and also of the ferrite-ferrite interface. Figure 4 shows the contiguity of the ferrite-sigma phases obtained by Equation (7) as a function of the volume fraction of sigma. Figure 4 shows SDSS aged at 750 °C. The sigma phase did not consume all other phases present. Consequently, the total volume fraction of sigma was around 0.30 at the end of aging. Thus, it is necessary here to modify Vandermeer's original idea that the contiguity is approximately equal to the volume fraction transformed when random nucleation occurs. Thus, the model presented in Figure 4 considers that $C_{\sigma\alpha} = 3V_{\sigma}$, where V_{σ} is volume fraction of sigma. The 100% transformation presented for the case of the complete transformation of a deformed matrix to new grains, in the case of the present work, would be around (1/3) transformation.

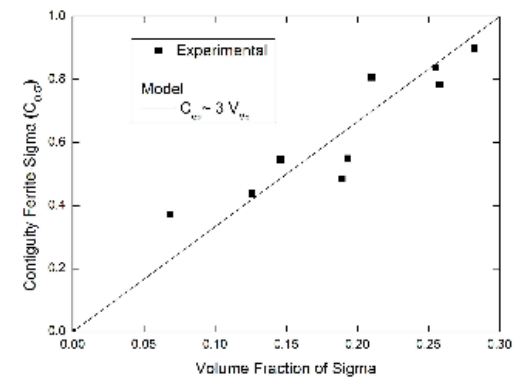


Figure 4. Contiguity ratio between the ferrite/sigma phases as a function of the volume fraction of sigma phase. In the case of random nucleation $C_{\sigma\alpha} \approx 3V_{\sigma}$, the straight line represented by this equation is also presented. $C_{\sigma\alpha}$: ferrite/sigma contiguity and V_{σ} : volume fraction of sigma.

Figure 4 reveals that the points are close to the model. Therefore, Figure 4 implies a random distribution of the nuclei of the sigma phase within the ferrite. The data do not have a positive linear deviation in relation to the volume fraction of sigma phase. Vandemeer [23] previously studied the martensite decomposition to ferrite in hypoeutectoid steel that exhibits a positive deviation, thus implying that nucleation took place in clusters. In contrast, here we obtained a random distribution of nuclei in space. Such a conclusion, here reported for the first time, was suggested the contiguity between the sigma and ferrite phases in superduplex stainless steel. To calculate the kinetics of formation and growth of the sigma plus secondary austenite, and to apply models different from JMAK—in the case of the present work, the Cahn models [17]—to find the interfacial migration rate (G) of these phases is of fundamental importance. We now derive G , taking into account that the precipitation of sigma plus secondary austenite consumes the ferrite–austenite interface. Figure 5 shows the $S_{V\sigma\gamma}$ variation as a function of time.

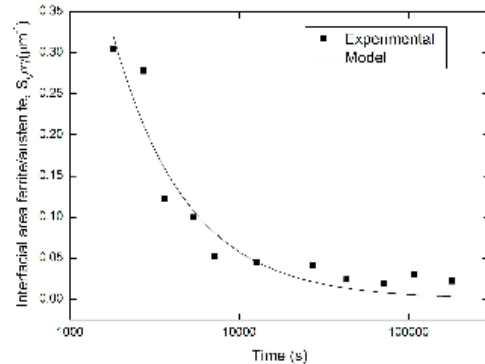


Figure 5. Interfacial ferrite–austenite ($S_{V\sigma\gamma}$) area as a function of the aging time, at 750 °C.

Figure 5 demonstrates that during aging, the interfacial area of ferrite with austenite is consumed. Equation (9) corresponds to the model fitted to the experimental data:

$$S_{V\sigma\gamma} = Kt^n \quad (9)$$

where K and n are constants. Applying Equation (9), we obtain $S_{V\sigma\gamma} = 882t^{-1}$ and $R^2 = 0.92$, a good fit. In addition, to analyzing the decrease in the interfacial area ferrite–austenite during the transformation, the volume fraction of ferrite was measured as a function of time, indicating that, as expected, the ferrite volume fraction decreases during aging. Figure 6 shows the volume fraction of ferrite, measured by the Ferriscope, as a function of time.

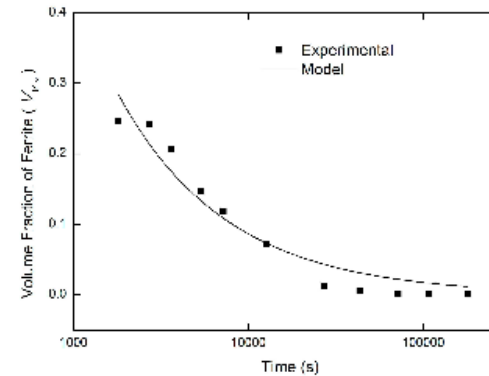


Figure 6. The volume fraction of ferrite as a function of the aging time, at 750 °C.

Figure 6 shows that the volume fraction of ferrite as it decreases during aging. The final microstructure at the end of the aging comprises the sigma phase plus secondary austenite (see Figure 2b). The model fitted to the experimental data is presented in Equation (10):

$$V_{V\sigma} = Ct^{\alpha} \quad (10)$$

where C and α are constants. Applying Equation 10, one obtains $V_{V\sigma} = 52.56t^{-0.27}$ and $R^2 = 0.94$. Therefore, there is good agreement between model and experimental data. With the data obtained from Equations (9) and (10), it is possible to find the interfacial migration rate, G . The hypothesis raised here is that the rate of appearance of the sigma plus secondary austenite is equal to the speed of ferrite consumption. The interfacial migration rate G can be estimated by Equation (11), the Cahn and Hagel equation [38]

$$G = \frac{1}{S_{V\sigma\gamma}} \frac{dV_{V\sigma}}{dt} \quad (11)$$

Combining the results obtained by Equations (9)–(11) gives $G = -0.063t^{-1.7}$. One recognizes here that the growth rate of the sigma plus secondary austenite is equal to the value of G with the opposite sign. Thus, a velocity of roughly 0.00036 $\mu\text{m/s}$ occurs the concentration gradients overlapping the elements, and the velocity decreases [39]. Now, with the knowledge of the interfacial migration rate G of the new phases, sigma plus secondary austenite, it is possible to analyze whether the phases nucleated on the grain boundary, grain edge, or grain corner. For this, we used the classic equations of Cahn [17]:

$$V_V = 1 - e^{-2S_V r} \quad (12)$$

$$V_V = 1 - e^{-\pi L_V r^2} \quad (13)$$

$$V_V = 1 - e^{-\frac{4}{3}\pi C_V r^3} \quad (14)$$

where S_V , L_V , and C_V are the boundary area, edge length, and grain corner number, respectively, all per unit volume, and $r = Gt$. Equations (12)–(14) are used for the case of grain boundary nucleation,

grain edge nucleation, and corner nucleation, respectively. Since G is not constant, remembering that $G = 0.063t^{-0.5}$, it is necessary to integrate Equation (15):

$$\frac{dr}{dt} = G \quad (15)$$

where we obtain $r = 0.21t^{0.5}$. Knowing that S_V , L_V , and C_V can be obtained by Equations (16)–(18) [17]:

$$S_V = \frac{3.35}{D} \quad (16)$$

$$L_V = \frac{8.5}{D^2} \quad (17)$$

$$C_V = \frac{12}{D^3} \quad (18)$$

Cahn [17] made these considerations using space-filling tetraikadecahedron grains. D is the distance between the square faces of a tetraikadecahedron.

Replacing r with $r = 0.21t^{0.5}$ and inserting the values of S_V , L_V , and C_V obtained by Equations (16)–(18) into Equations (12)–(14), it is possible to compare the volume fraction of sigma plus secondary austenite obtained experimentally, with the models presented in Equations (12)–(14). Using the initial S_V value of the as-received sample, $0.272 \mu\text{m}^{-3}$, into Equation (16), one can find D . In this case, D is equal to $12.3 \mu\text{m}$. With this value of D , it is possible to find L_V and C_V using Equations (17) and (18). The maximum value of the volume fraction of sigma plus secondary austenite formed is around 0.66. We normalized the volume fraction of the phases ($\sigma + \gamma_2$) by dividing the volume fraction of sigma plus secondary austenite obtained at each aging time, by the maximum value of V_V found at the end of the treatment. Thus, it was possible to compare the normalized data, shown in Figure 7 with Cahn's models, Equations (12)–(14).

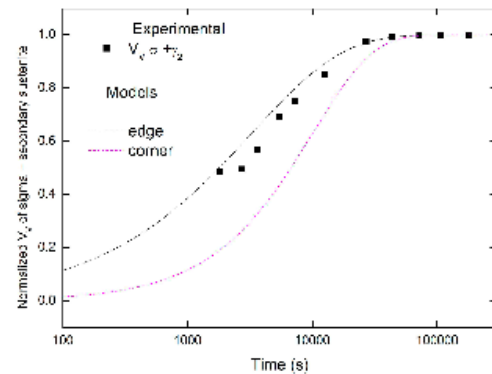


Figure 7. The normalized volume fraction of the sigma phase plus secondary austenite as a function of the aging time, at 730 °C. The dashed lines represent the fit of the experimental data to Equations (13) and (14), respectively (Cahn's Model).

Analyzing Figure 7, it is clear the tendency of these phases is to first saturate the edges of the ferrite with austenite. The initial lamellar morphology (α/γ) seems to have great influence on the

edge length, generating a large number of edges, so that the total edge length was sufficient to provide the nucleation sites for the sigma phase. Haghdadi and co-authors [22] obtained similar results when analyzing the initial morphology of austenite (Widmanstätten or equiaxed) in the precipitation of the sigma phase. They found the greatest extent of the interface area in the DGS with Widmanstätten austenite, compared with the DGS with equiaxed austenite. Figure 7 does not show the grain boundary nucleation model because of the poor fit.

3.3. Computational Thermodynamics, Scanning Electron Microscopy, and Energy Dispersive Spectrometry

Thermo-Calc software with database TCFE7 calculated the SDGS equilibrium diagram with the chemical composition presented in Table 1. Figure 8 shows the diagram. Through this diagram, it is possible to extract the mass percentage of the elements at any desired temperature. Table 2 contains the mass percentage of the elements Fe, Cr, Mo, and Ni at 800 °C, in the sigma phase, obtained by the diagram of Figure 8.

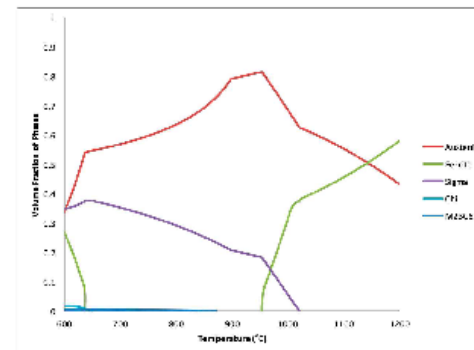


Figure 8. SDGS equilibrium phase diagram calculated thermodynamically with the aid of Thermo-Calc software.

Table 2. Chemical composition of the sigma phase (mass %) at Thermo-Calc 800 °C and experimental 800 °C for 108,000 s.

Elements	Fe	Cr	Mo	Ni
Thermo-Calc	59.7	34.5	5.3	3.0
Experimental	53.2 ± 1.0	30.2 ± 0.5	10.5 ± 0.4	6.0 ± 1.0

SEM coupled to EDS determined the mass percentage of the sigma phase (Fe, Cr, Mo, and Ni) in the sample treated at 800 °C until 108,000 s (30 h), as shown in Table 2, for comparison with the data provided by Thermo-Calc. Figure 9 shows two micrographs obtained using SEM of the sample treated at 800 °C for 108,000 s (30 h). These micrographs show the locations of the EDS analysis. Each line in the micrograph had an average of 10 reading points. Twenty lines were measured. Thus, a total of 200 points generated the average values presented in Table 2. The sample treated at 800 °C for 108,000 s (30 h) was the one that was closer to the equilibrium values shown in Thermo-Calc.

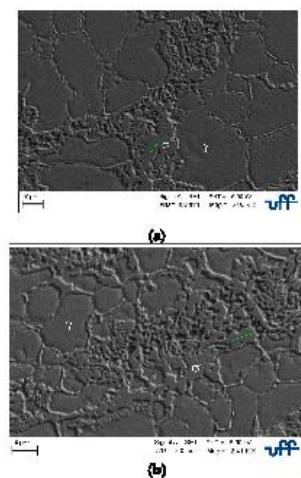


Figure 9. (a,b) Micrographs of the sample treated at 800 °C for 100,000 s (30 h), presenting austenite (γ) and sigma (σ) at different positions of the sample. The green line shows the position of the line of energy dispersive spectrometry (EDS) scanning.

The values found by EDS analysis are in agreement with the composition calculated with the aid of Thermo-Calc software (Table 2). Hence, we chose this sample for the 3D reconstruction, representing the SDSS under equilibrium conditions.

3.4. Three-Dimensional Reconstruction

First, one can see the 3D reconstruction of the volume of $127 \mu\text{m} \times 68 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$ of a sample. Figure 10 shows the rendering of the volume. Figure 10 contains too much information. Therefore, it is necessary to specify a smaller region to analyze in detail.

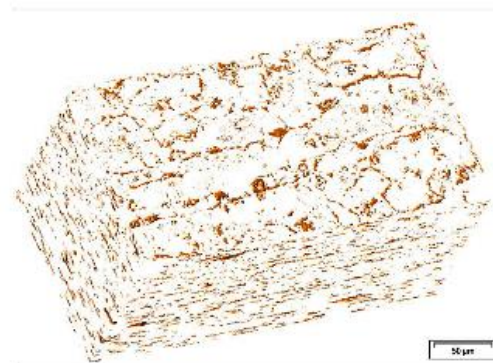


Figure 10. Micrograph of the surface-rendered, reconstructed three-dimensional (3D) microstructure. The micrograph depicts the sigma phase in brown.

Figure 11 shows the region chosen for 3D reconstruction. To analyze the sigma phase in detail, we reconstructed the sigma phase that consumed the 2D boundary. We used only the first 20 sequential images. Despite a reduced number of layers, the 3D analysis was sufficient to indicate the preferred nucleation site.

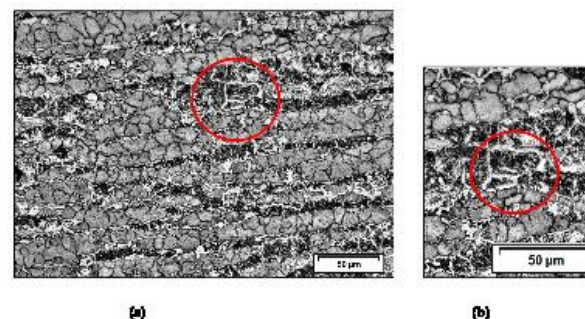


Figure 11. (a) Micrograph of the sample treated at 800 °C for 100,000 s (30 h), presenting the region of interest for reconstruction within the red circle; (b) the boundary that will be reconstructed, shown in detail.

Figure 12 shows the region analyzed from several angles. The sigma phase consumes the edges of the ferrite–austenite interface, and grows into the ferrite boundary. However, the boundary is not fully consumed, but the edge is almost entirely consumed. This finding agrees with Figure 7—that is, the sigma phase first saturates the edges of the ferrite with austenite. The sigma “wets” the edge, but it is absent in some points, interrupting the interconnection of the boundary. This is similar to Kral and coauthors’ [27] reconstruction of proeutectoid ferrite. Here, we present the first experimental evidence

that the sigma phase nucleates at the edges of ferrite–austenite. The 3D reconstruction corroborates the findings from the kinetic data (see Figure 7). Therefore, the grain boundaries, i.e., the grain faces, are not preferred sites for sigma phase nucleation. The grain edges are the preferred sites for sigma phase nucleation.

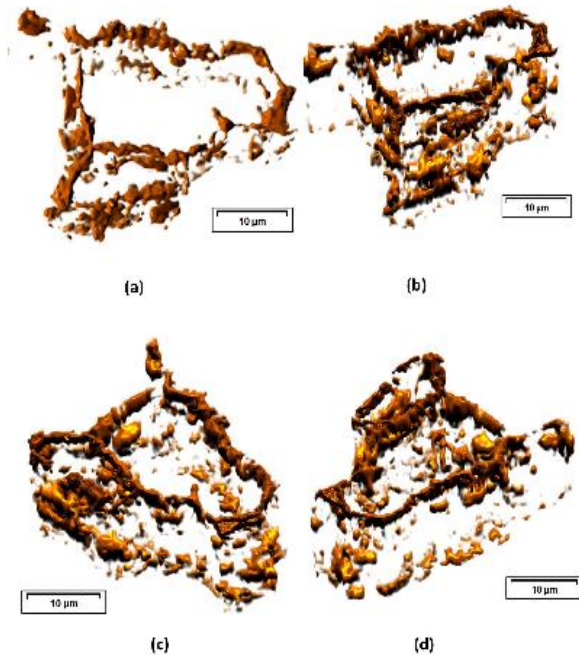


Figure 12. Sigma phase reconstructed in 3D. (a–d) Different viewing angles of the reconstructed region, shown in Figure 11.

4. Conclusions

The main conclusions of the investigation of precipitation kinetics of the sigma phase in duplex stainless steel and superduplex stainless steel were:

- Classical JMAK equations can adjust the kinetics of sigma phase precipitation in DSS with equiaxial morphology of the austenite grains. Ferrite decomposition during aging generated depleted ferrite plus sigma, as found in superferritic stainless steels. Ferrite decomposition during aging in SDSS generated, as expected, sigma phase plus secondary austenite.

- For the first time, the microstructure of SDSS was studied, with the help of the contiguity ratio of ferrite/sigma. According to the contiguity ratio, the distribution of the nuclei of the sigma phase is random, and $C_{\sigma} = 3 V_{\text{Fe}}$.
- Cahn's equation for grain edge nucleation fitted well with the kinetics of precipitation of the sigma phase plus secondary austenite in SDSS.
- Computational thermodynamics indicated that the composition of the sigma phase aged at 800 °C for 108,000 s (30 h) was close to equilibrium.
- The 3D reconstruction, using the sample with the composition closest to equilibrium, verified that the sigma phase occupies the edges of the ferrite–austenite interfaces, and grows around the austenite. The sigma phase loses the interconnection at some points on the grain boundary. For the first time, there is experimental evidence of sigma phase nucleation at the ferrite–austenite edges. In other words, the grain edges are preferred sites for the nucleation of the sigma phase.

Author Contributions: G.S.d.B. conceived and designed the experiments; P.S.N.M. performed the SDSS experiments; A.C.M.S. performed the DSS experiments and computational thermodynamics; G.S.d.B. analyzed the data and wrote the paper.

Funding: This research was funded by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), grant number: B-84/203.238/2016; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)—Finance Code 001.

Acknowledgments: Thanks go to Paulo E. Reis for helpful discussions and critical reading of the manuscript.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Da Fonseca, G.; Barbosa, L.; Ferreira, E.; Xavier, C.; de Castro, J. Microstructural, Mechanical, and Electrochemical Analysis of Duplex and Superduplex Stainless Steels Welded with the Autogenous TIG Process Using Different Heat Input. *Metals* **2017**, *7*, 638. [\[CrossRef\]](#)
2. Da Fonseca, G.S.; de Oliveira, P.M.; Dória, M.G.; Duhonell, D.V.; Castro, J.A. De Sigma Phase in Superduplex Stainless Steel: Formation, Kinetics and Microstructural Path. *Mater. Res.* **2017**, *20*, 249–255. [\[CrossRef\]](#)
3. Seikhrudin, N.; Pettersson, E.; Fan, J. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1860–1869. [\[CrossRef\]](#)
4. Barreto, D.M.; Moreira-Morris, E.; Plant, R.L.; Padilha, A.F. Cr₂ phase precipitation in a duplex stainless steel. *Mater. Charact.* **2009**, *60*, 1214–1219. [\[CrossRef\]](#)
5. Magnabarro, E. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel 2. Experimental Procedure. *Mater. Res.* **2009**, *12*, 321–327. [\[CrossRef\]](#)
6. Callari, I.; Zanusso, M.; Ramous, E. Influence of isothermal aging on secondary phase precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 7643–7649. [\[CrossRef\]](#)
7. Dobromirny, J.; Barbra, F.J.; Barczak, T.; Hroch, V.; Furdik, M. Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2004**, *59*, 1771–1788. [\[CrossRef\]](#)
8. Villaverde, D.M.E.; Junior, R.C.P.; Plant, R.L.; Padilha, A.F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: Austenitic, superferritic and duplex. *Mater. Sci. Technol.* **2006**, *22*, 1096–1104. [\[CrossRef\]](#)
9. Elmer, J.W.; Palmer, T.A.; Specht, E.D. Direct observations of sigma phase formation in duplex stainless steels using in-situ synchrotron X-ray diffraction. *Mater. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2007**, *38*, 464–475. [\[CrossRef\]](#)
10. Badji, E.; Bouabdallah, M.; Barroto, B.; Kahlon, C.; Belkhou, B.; Maza, H. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. *Mater. Charact.* **2008**, *58*, 447–453. [\[CrossRef\]](#)
11. Fan, X.; Liu, F.; Ma, Y.Z.; Yang, G.C.; Zhou, X.H. Modelling of σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel using an analytical soft impingement treatment. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *527*, 4550–4553. [\[CrossRef\]](#)

12. Padilha, A.R.; Rios, P.R. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels. *ISIJ Int.* **2002**, *42*, 325–327. [\[CrossRef\]](#)
13. Johnson, W.A.; Mehl, R.F. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. *Trans. Metall. Soc. AIME* **1939**, *235*, 416–441.
14. Avrami, M. Kinetics of phase change. I: General theory. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103–1112. [\[CrossRef\]](#)
15. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212. [\[CrossRef\]](#)
16. Avrami, M. Correlation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 177–184. [\[CrossRef\]](#)
17. Kolmogorov, A.N. On the Statistical Theory of Metal Crystallization. *Izv. Akad. Nauk. SSSR-Ser. Mat.* **1937**, *1*, 336–359.
18. Cahn, J.W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. *Acta Metall.* **1966**, *14*, 449–459. [\[CrossRef\]](#)
19. Sato, Y.S.; Kohara, H. Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal. *Scr. Mater.* **1999**, *40*, 699–706. [\[CrossRef\]](#)
20. Haghdadi, N.; Abou-Ras, D.; Chook, P.; Hodgson, P.D.; Rollett, A.D.; Beladi, H. Austenite-ferrite interface crystallography dependence of sigma phase precipitation using the five-parameter characterization approach. *Mater. Lett.* **2019**, *236*, 264–268. [\[CrossRef\]](#)
21. Chen, T.H.; Yang, J.R. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, *321*, 20–31. [\[CrossRef\]](#)
22. Haghdadi, N.; Laleh, M.; Khamis, A.; Mousy, M.H.; Chook, P.; Hodgson, P.D.; Beladi, H. The effect of phase transformation mode on the intergranular corrosion susceptibility of 2205 duplex stainless steel. *Mater. Lett.* **2023**, *234*, 26–30. [\[CrossRef\]](#)
23. Cahn, J.W.; Doherty, R.D. Estimation of nucleation rate and growth rate from time dependence of global microstructural properties during phase transformations. *Metal. Trans. A* **1988**, *19*, 889–894. [\[CrossRef\]](#)
24. Vanderhoff, R.A.; Ealy, R.B. Modeling Recrystallization Kinetics in a Deformed Iron Single-Crystal. *Metal. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci.* **1989**, *20*, 391–401. [\[CrossRef\]](#)
25. Vanderhoff, R.A.; Masunaga, R.A. The microstructural path of grain-boundary-nucleated phase transformations. *Acta Metall. Mater.* **1992**, *40*, 877–886. [\[CrossRef\]](#)
26. Vanderhoff, R.A.; Jensen, D.J. The Migration of High Angle Grain Boundaries during Recrystallization. *Interface Sci.* **1994**, *104*, 95–104. [\[CrossRef\]](#)
27. Vanderhoff, R.A.; Junj Jensen, D. Microstructural path and temperature dependence of recrystallization in commercial aluminum. *Acta Mater.* **2001**, *49*, 2083–2094. [\[CrossRef\]](#)
28. Vanderhoff, R.A. Microstructural descriptors and the effects of nucleation clustering on recrystallization path kinetics. *Acta Mater.* **2008**, *56*, 1449–1457. [\[CrossRef\]](#)
29. Alves, A.J.M.; Azeis, W.L.S.; Rios, P.R. Computer simulation of sequential transformations. *Acta Mater.* **2017**, *125*, 431–443. [\[CrossRef\]](#)
30. Samir, H.; Bendriben, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, *444*, 271–276. [\[CrossRef\]](#)
31. Kral, M.V.; Spanos, G. Three-dimensional analysis of precipitates in austenite. *Acta Mater.* **1989**, *37*, 713–724. [\[CrossRef\]](#)
32. Kral, M.; Marang, M.; Spanos, G.; Rosenberg, R. Three-dimensional analysis of microstructures. *Mater. Charact.* **2000**, *45*, 17–28. [\[CrossRef\]](#)
33. Heng, C.Y.; Spanos, G.; Rosenberg, R.D.; Kral, M.V. Three-dimensional observations of precipitates in austenite: precipitates at short isothermal transformation times. *Acta Mater.* **2002**, *50*, 3781–3790. [\[CrossRef\]](#)
34. American Society for Metals; Metals Handbook Committee. *Metals Handbook—Vol. 7: Atlas of Microstructures of Industrial Alloys*; ASM: Cleveland, OH, USA, 1972.
35. Kins, J.C.; Dehoff, R. Chemical Stereological Measures. In *Practical Stereology*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, NY, USA, 2003; pp. 45–78, ISBN 0-306-46478-4.
36. Tolonen, J.; Aspegren, P.; Hirvonen, H. Comparison of different methods for measuring strain induced σ -phase in austenitic stainless steels. *Mater. Sci. Technol.* **2004**, *20*, 1506–1512. [\[CrossRef\]](#)
37. Pohl, M.; Bunn, G.; Glogowski, T. Effect of intermetallic precipitates on the properties of duplex stainless steel. *Mater. Charact.* **2007**, *58*, 66–71. [\[CrossRef\]](#)

38. Cahn, J.W.; Hagel, W.G. Divergent pores in a manganese austenitic steel. *Acta Metall.* **1963**, *11*, 561–574. [\[CrossRef\]](#)
39. Hillert, M.; Haglund, L.; Ågren, J. Escape of Carbon From Ferrite Plates in Austenite. *Acta Metall.* **1996**, *44*, 1961–1967. [\[CrossRef\]](#)



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).