

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

RICARDO MEIRA DE BORBA

**COMPARATIVO DE TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE FASE
FERRITA NO AÇO UNS S31803**

**Relatório final apresentado ao Programa de
Bolsas de Iniciação Científica do Centro
Universitário da FEI, orientado pelo Prof. Dr.
Rodrigo Magnabosco.**

São Bernardo do Campo

2009

RESUMO

Para determinar a fase ferrita no aço UNS S31803, utilizam-se duas técnicas, estereologia quantitativa e ferritoscópico. Este trabalho tem como objetivo a comparação destas duas técnicas, avaliando a possibilidade de determinação indireta da fração de fase α' , que é paramagnética e portanto não detectada pelo ferritoscópico. Para alcançar este objetivo realizou-se o tratamento térmico de envelhecimento a 475 °C por 360 h de amostras inicialmente solubilizadas em temperaturas de 1050 até 1200°C para comparação dos resultados dos dois ensaios. A comparação entre estes dois métodos mostrou que não foi possível detectar a real fração de ferrita, pois os dois métodos realizam análises diferentes. Pode-se no entanto indiretamente detectar a formação de fase alfa linha através de medidas de microdureza, observando-se que a formação desta fase se dá exclusivamente na ferrita original das amostras.

Palavras chaves: Aço inoxidável dúplex; UNS S31803; Alfa linha; métodos de determinação de ferrita.

SUMÁRIO

1. OBJETIVOS.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Aços inoxidáveis.....	6
2.1.1. Introdução.....	6
2.1.2. Aços inoxidáveis ferríticos.....	6
2.1.3. Aços inoxidáveis austeníticos.....	6
2.2. Aços inoxidáveis dúplex.....	7
2.2.1. Introdução.....	7
2.2.2. Tratamento térmico de Solubilização.....	10
2.2.3. Fase α'	12
2.2.4. Métodos de quantificação da fração de ferrita.....	15
2.2.4.1. Ferritoscópio.....	15
2.2.4.2. Estereologia quantitativa.....	16
2.2.4.3. Artigos relacionados.....	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1. Material em estudo.....	20
3.2. Tratamentos térmicos.....	20
3.3. Preparação dos corpos de prova (metalografia).....	20
3.4. Caracterização microestrutural.....	21
3.4.1. Ataques metalográficos - Behara modificado e ataque eletrolítico em hidróxido de potássio.....	21
3.4.2. Identificação da ferrita por ferritoscópio.....	21
3.4.3. Caracterização quantitativa da microestrutura (estereologia quantitativa).....	21
3.5. Ensaio de microdureza.....	22
3.5.1. Dureza Vickers 0,5 kgf.....	22
3.5.2. Dureza Knoop 0,01 kgf.....	22

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1. Microscopia óptica.....	24
4.2. Microdureza.....	29
4.2.1. Microdureza Vickers (0,5 kgf) por espessura da amostra.....	29
4.2.2. Microdureza Vickers (0,5 kgf) por tempo de envelhecimento.....	31
4.2.3. Microdureza Knoop (0,01 kgf) das amostras solubilizadas e envelhecidas.....	32
4.3. Caracterização quantitativa da microestrutura.....	34
5. CONCLUSÕES.....	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

1. OBJETIVO

Para determinar a fase ferrita no aço UNS S31803, utilizam-se duas técnicas, estereologia quantitativa e ferritoscópico. Este trabalho tem como objetivo a comparação destas duas técnicas, avaliando a possibilidade de determinação indireta da fração de fase α' , que é paramagnética e portanto não detectada pelo ferritoscópico. Para alcançar este objetivo realizou-se o tratamento térmico de envelhecimento a 475 °C por 360 h de amostras inicialmente solubilizadas em temperaturas de 1050 até 1200°C para comparação dos resultados dos dois ensaios.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços inoxidáveis

2.1.1. Introdução

Aços que apresentam em sua matriz teores de cromo livre no mínimo de 11% tem a capacidade de formar uma película superficial aderente, chamada de película passiva, sendo essa película a principal responsável por proteger o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos). Os aços que apresentam essa característica são chamados de aços inoxidáveis, mas também outros elementos de liga, como níquel, molibdênio e nitrogênio aumentam ainda mais a resistência a corrosão (SEDRIKS, 1996).

2.1.2. Aços inoxidáveis ferríticos

Essencialmente ligas binárias ferro-cromo, contendo cerca de 12 a 30% Cr, são denominados ferríticos porque sua estrutura mantém-se essencialmente ferrítica (CCC, do tipo ferro- α).

Os aços inoxidáveis ferríticos são relativamente mais baratos em relação aos demais tipos de aços inoxidáveis, porque não contêm níquel. São usados principalmente como materiais gerais de construção, em que se requer boa resistência à corrosão e ao calor. A presença de carbono nesse aço reduz um pouco a resistência à corrosão. Recentemente, têm sido desenvolvidos novos aços ferríticos, com baixos teores de carbono, de maneira a solucionar esse problema (SMITH, 1996).

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam níveis de ductilidade e tenacidade menores do que os encontrados nos aços inoxidáveis austeníticos além de serem imunes a corrosão sob tensão (POTGIETER ; CORTIE, 1991).

2.1.3. Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são essencialmente ligas ternárias ferro-cromo-níquel, contendo cerca de 16 a 25% Cr e 7 a 20% Ni.

Dá-se o nome de ligas austeníticas devido ao fato de sua estrutura permanecer austenítica (CFC, γ) numa ampla faixa de temperaturas. O níquel é o grande responsável por essa mudança significativa em relação ao aço inoxidável ferrítico por possuir uma estrutura cristalina CFC,

estabilizando esta estrutura do ferro. Isso proporciona uma capacidade de se deformar a frio maior do que a encontrada em outros aços inoxidáveis, em outras palavras, ele poderá ser mais dúctil e tenaz.

Essa liga possui normalmente melhor resistência a corrosão do que os aços inoxidáveis ferríticos, porém se for posteriormente trabalhada através de soldagem ou tratamentos térmicos com resfriamentos lentos num intervalo de temperatura entre 870 e 600°C, podem tornar-se susceptíveis de corrosão intergranular, porque há precipitação de carbono com cromo formando carbonetos de cromo nos contornos do grão austenítico (SMITH, 1996).

2.2. Aços inoxidáveis dúplex

2.2.1. Introdução

O termo ‘dúplex’ em Latim tem o significado de duplo, numa visão onde o aço inoxidável dúplex apresenta as fases ferrita (cúbico de corpo centrada) e austenita (cúbico de face centrada) quase na mesma porcentagem de frações volumétricas. Na média, sua microestrutura é composta por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, porém essas frações apenas são obtidas após a solubilização que ocorre a uma temperatura entre 1000°C e 1200°C (NILSSON, 1997).

Já sua composição química é composta basicamente por ferro, cromo e níquel, e outros elementos como o nitrogênio. Os aços inoxidáveis dúplex apresentam uma boa combinação de propriedades tais como: resistência mecânica superior aos tradicionais aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, boa tenacidade e ductilidade além da excelente resistência a corrosão intergranular, corrosão por pite e corrosão-sob-tensão. Devido essas características esse aço tem sido selecionado para diversas aplicações como nas indústrias naval marinha e de água doce, grandes aquecedores de água, indústria pesada de petróleo “off-shore” e muitas outras indústrias químicas (BRANDI, 1990).

As primeiras gerações de aços inoxidáveis dúplex não possuíam nitrogênio em sua composição. Isso permitia a formação de contínuas regiões de ferrita proporcionando uma grande redução da capacidade corrosiva desse material. Porém as propriedades podem ser restauradas com tratamentos para reformar a austenita.

A segunda geração dos aços dúplex já possuía nitrogênio em sua composição, eles são designados como por exemplo 2205 (22% de Cr e 05% de Ni), 2304 (23% de Cr e 04% de Ni)

entre outros, sendo estes muito mais aceitos e produzidos em mais formas geométricas do que a primeira geração. Entretanto a produção total de aços inoxidáveis dúplex é muito inferior a produção de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, pois seu preço continua muito elevado (SEDRIKS, 1996).

Por outro lado, os aços inoxidáveis dúplex são suscetíveis a precipitação de fases indesejáveis quando submetidos a envelhecimento isotérmico, processo de soldagem ou mesmo diversos tratamentos térmicos. A precipitação de novas fases causa no aço inoxidável dúplex uma redução das propriedades mecânicas (fragilização) assim como a redução da resistência a corrosão. Sabe-se de duas principais fases que se precipitam nessas condições, a fase α' e a fase sigma (σ). (BRANDI, 1990).

Sedriks (1996) mostra o diagrama da figura 2.1, onde se constata esquematicamente a curva TTP (tempo-temperatura-precipitação) para o aço dúplex 2205. Pode-se notar uma lacuna entre as temperaturas de precipitação da fase sigma (700 a 900°C) e entre as temperaturas de precipitação da fase α' (475°C *embrittlement*).

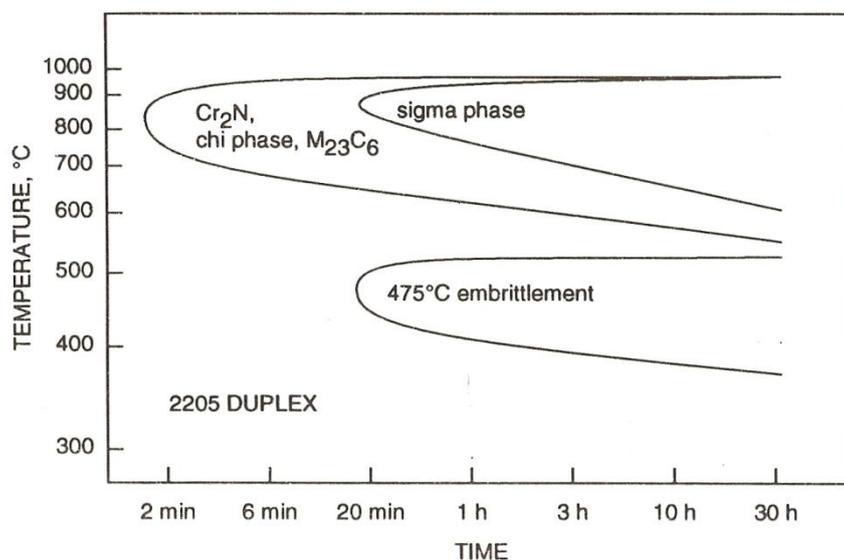


Figura 2.1 – Diagrama de tempo – temperatura – precipitação do aço inoxidável dúplex 2205 (SEDRIKS, 1996).

A composição química do aço inoxidável dúplex pode ser variada para aperfeiçoar seu uso em diversas atividades podendo assim reduzir custos e aumentar ganhos em suas propriedades mecânicas. Em trabalho de Jaques (2000) foi levantado o diagrama TTT (figura 2.2) para quatro tipos de aço inoxidável dúplex, sendo que o aço do presente trabalho é o UNS S31803 (SAF 2205). O aço UNS S31803 tem a característica de precipitar fases intermetálicas (fase sigma como principal) em temperaturas acima de 600°C em tempos inferiores ao do aço

UNS S32204 sendo essa diferença devido a menor quantidade de elementos como o cromo e o molibdênio.

Tabela 2.1. Composição química (% em massa) dos aços inoxidáveis dúplex abaixo.

Material	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
S32304	23	4,5	-	1,0	0,10	0,030	0,5	-	Balanço
S31803	22,48	5,74	3,2	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	Balanço
S32550	25	7,0	4,0	1,2	0,25	0,030	0,80	-	Balanço

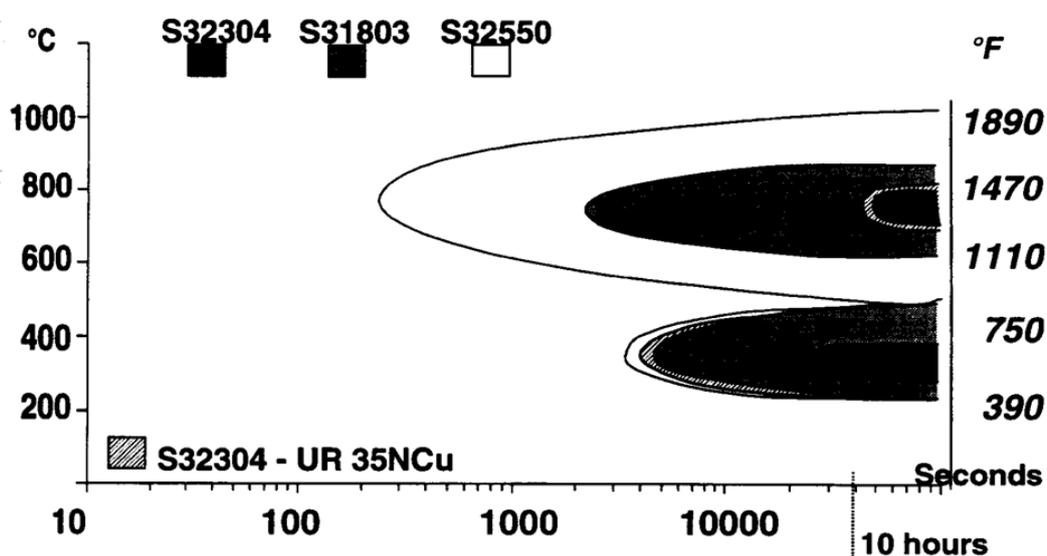


Figura 2.2 – TTT, diagrama para alguns aços inoxidáveis duplex. (JACQUES, 2000).

No diagrama da Figura 2.2 verifica-se a precipitação da fase α' entre 200 a 600°C e da fase sigma entre 600 a 1000°C sendo essas as fases mais importantes precipitadas. Pode-se comparar 4 tipos de aço inoxidável dúplex sendo o S32304 – UR 35NCu modificado, pois apresenta cobre em sua composição, elemento esse que Jacques (2000) prova em seu artigo ser bom pois aumenta o campo de trabalho desse aço por exemplo, não ocorre precipitação de fases indesejáveis entre as temperaturas de 600 a 700°C.

Na figura 2.3 uma nova curva TTT, agora mostrada por Birks (2000), mostra claramente os efeitos de cada elemento da composição química dos aços inoxidáveis dúplex, contudo cromo, molibdênio e cobre influenciam na precipitação da fase α' onde podem abaixar o tempo e temperatura de precipitação dessa fase.

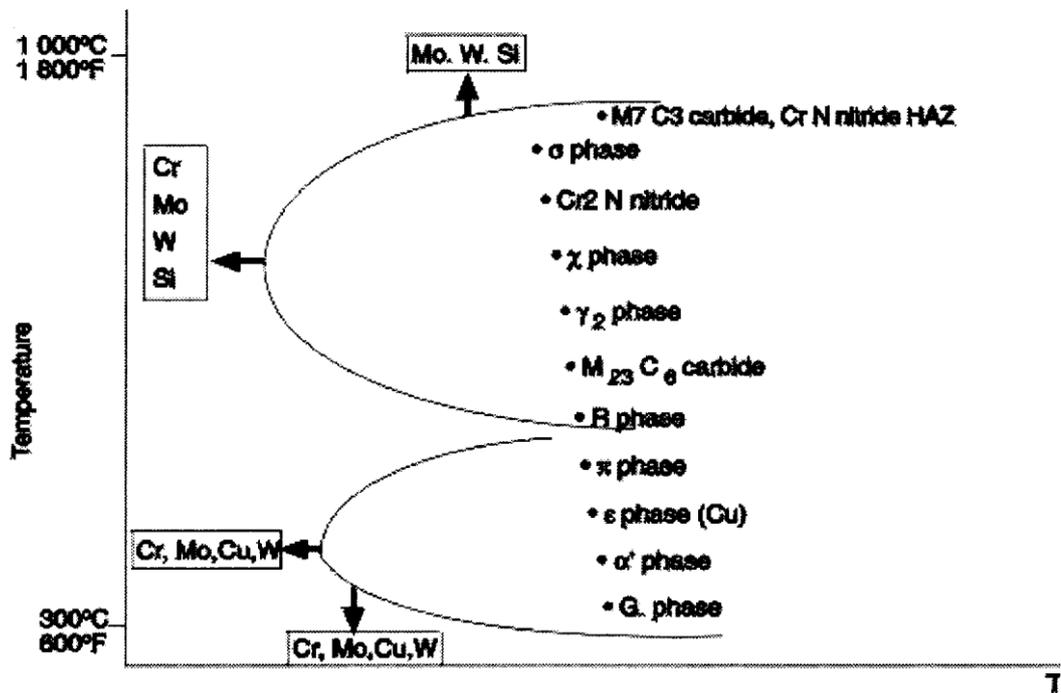


Figura 2.3 – Possíveis precipitações em aços inoxidáveis duplex e os efeitos de vários elementos com o propósito de formar e modificar a curva TTT. (BIRKS, 2000).

2.2.2 Tratamento térmico de Solubilização.

O tratamento térmico de solubilização consiste em um aquecimento em temperaturas acima das quais poderia se formar algum precipitado no aço inoxidável duplex e posterior resfriamento rápido, este tratamento tem como objetivo deixar o material na melhor condição para as futuras aplicações desse aço, para isso, a solubilização dissolve grande parte dos precipitados formados durante o processo de solidificação e mantém os elementos de liga em solução sólida na matriz duplex, austenítica e ferrítica (RITONI, 2008).

No aço inoxidável duplex SAF (2205) tem-se como composição típica da estrutura de 40 a 45 % de ferrita e 55 a 60 % de austenita, obtidas após solubilização entre 1000 a 1200 °C e resfriamento brusco (NILSSON, 1992). O trabalho de Magnabosco e Borba (2008) teve como resultado, 55 % de fração de ferrita obtidas tanto por ferritoscópio quanto por estereologia quantitativa após solubilização a 1200 °C do aço em questão, apresentando valores dentro da faixa proposta por Magnabosco (2001). Neste mesmo trabalho, nota-se que a formação da estrutura duplex ferrita-austenita deu-se após solubilização a 1100 °C e resfriamento isotérmico,

assim, a correta escolha de composição, e da execução de tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido, resultarão no desenvolvimento de estruturas dúplex ferrita-austenita com variados balanços volumétricos das fases.

Alguns aços inoxidáveis dúplex são fundidos em centrífugas para o propósito de fazer tubos como no artigo de Boileau (2000), onde o autor estudou o mesmo material do presente trabalho e outros dúplex similares mas com diferentes frações de ferrita e realizou, após os tratamentos térmicos de solubilização, envelhecimento por 100 h a 345 °C, após isso, ele mediu a tenacidade desses aços através do ensaio de impacto (Charpy), concluindo que quanto maior a fração de ferrita de um aço dúplex, tanto maior será a diferença de tenacidade entre esse aço solubilizado e envelhecido, outra conclusão que esse autor chegou foi que quanto maior a fração de ferrita do aço dúplex após envelhecimento, tanto maior será sua capacidade de absorver energia, como representado nas figuras 2.4 e 2.5.

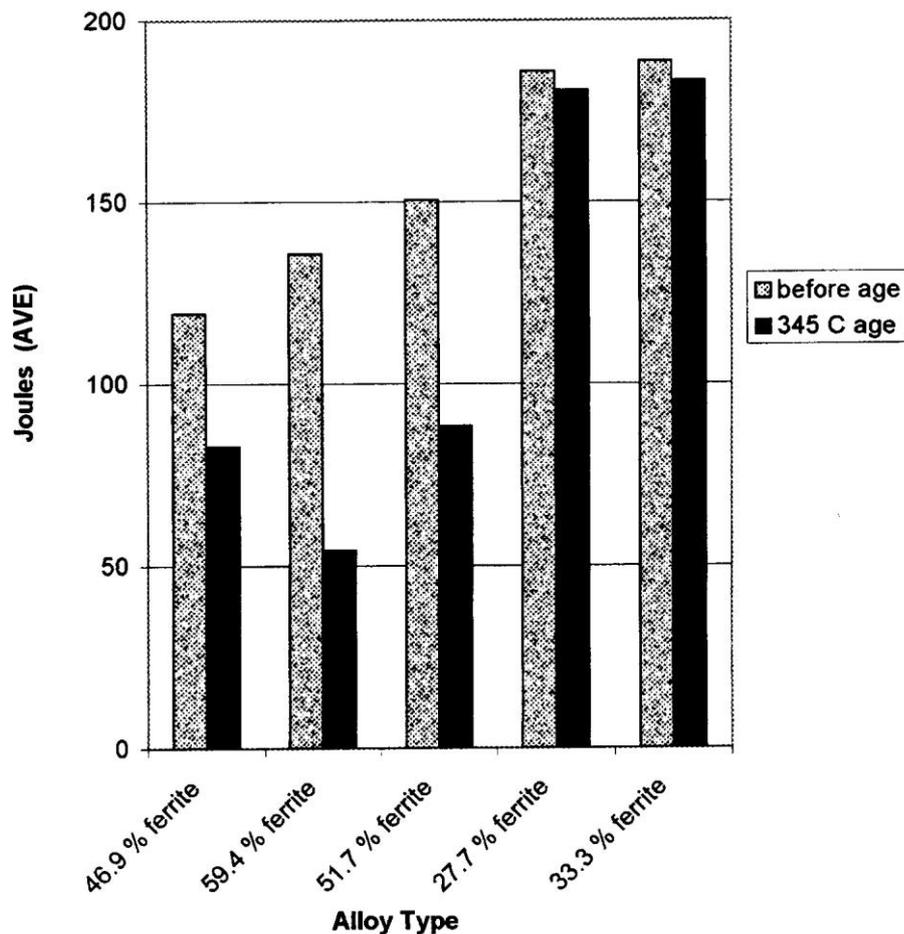


Figura 2.4 – Resultado do teste de impacto para diferentes ligas de aço inoxidável duplex após envelhecimento por 100 h a 345°C. (BOILEAU, 2000).

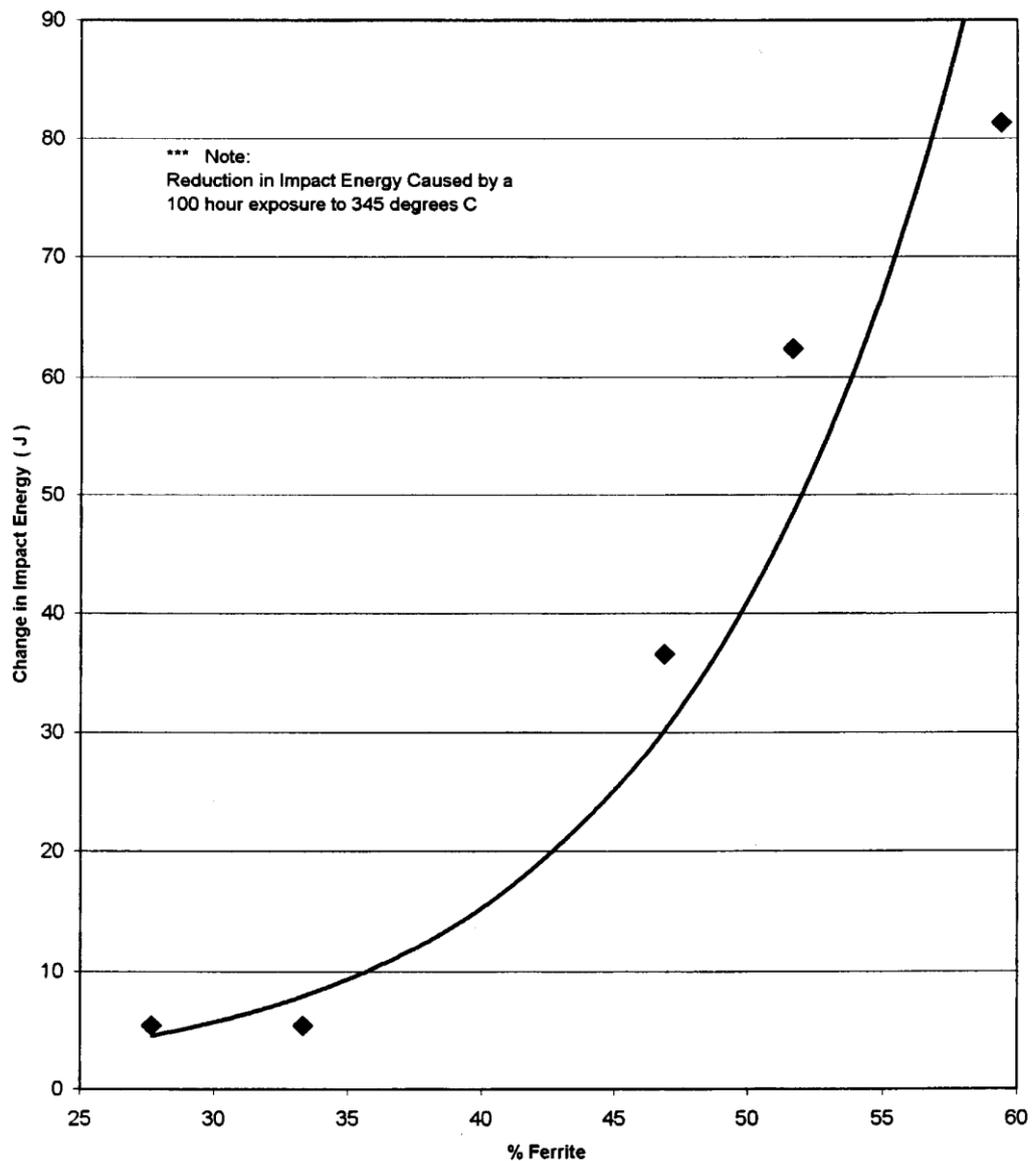


Figura 2.5 –Diferença entre os ensaios de impacto para amostras solubilizadas e envelhecidas em função da fração de ferrita (BOILEAU, 2000).

2.2.3. Fase α'

O trabalho de (MAGNABOSCO ; BRUNO, 2007) revela indícios da decomposição espinodal da ferrita, pois o potencial de resistência a corrosão por pite é indiretamente proporcional ao tempo de envelhecimento das amostras, sendo isto decorrente do cromo que estava inicialmente presente na ferrita e posteriormente ao envelhecimento foi utilizado na formação de fase α' , não estando mais disponível para ser redistribuído pela ferrita final. Nesse artigo o material estava solubilizado no estado

inicial apresentando frações semelhantes de ferrita e austenita e posteriormente sofreu um tratamento de envelhecimento a 475°C por período de até 1000 horas. Pode-se constatar mais uma evidência da formação da fase α' na figura 2.7, onde foi construído um diagrama de dureza em função do tempo de envelhecimento a 475°C (MAGNABOSCO ; BRUNO, 2007), onde o autor mostra uma considerável diminuição da dureza a partir da máxima dureza atingida pela fase α' , isso se deve provavelmente ao fato do crescimento (coalescimento) desta fase que já havia se formado.

A formação de fase α' provoca o endurecimento dos aços dúplex por partículas finamente dispersas de α' na própria ferrita original. O surgimento da fase α' é observado a partir do aumento da dureza como se pode verificar na figura 2.6 onde se mostra um aumento da dureza a partir de 2 horas de envelhecimento a 475°C. Verifica-se também a diminuição da tenacidade associada. (SOLOMON ; DEVINE, 1982).

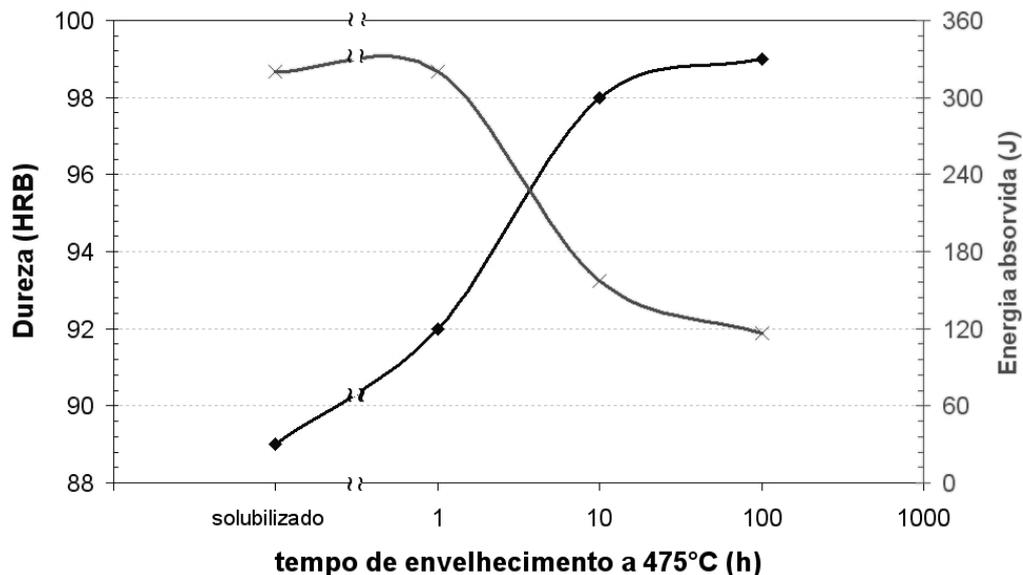


Figura 2.6 - Energia absorvida em ensaio de impacto Charpy a temperatura ambiente e dureza Rockwell B de amostras de aço inoxidável dúplex U50 solubilizado e envelhecido a 475°C nos tempos indicados (SOLOMON ; DEVINE, 1982).

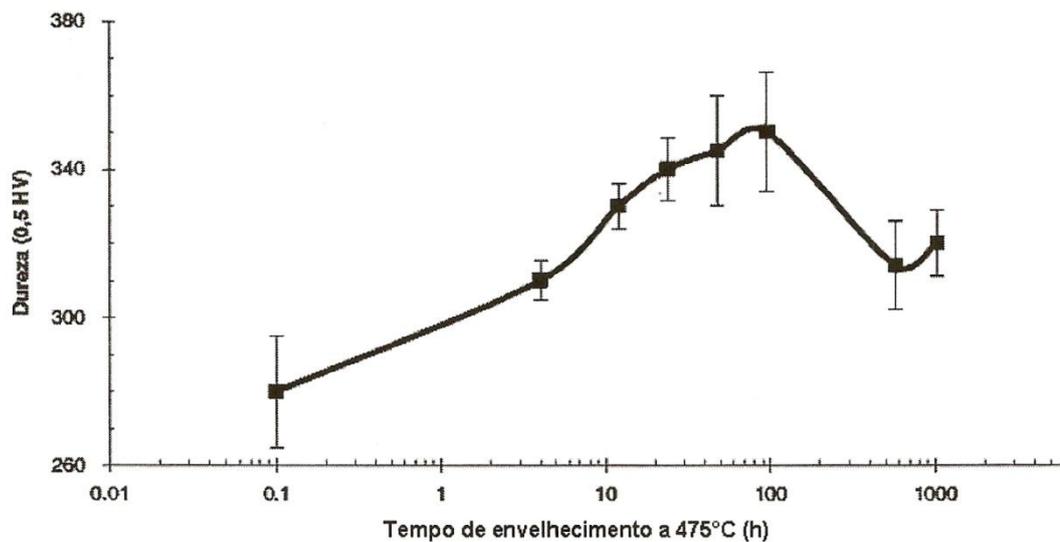


Figura 2.7 – Dureza das amostras de aço UNS S31803 em função do tempo de envelhecimento a 475°C. O tempo de 0,1 hora representa as amostras solubilizadas (MAGNABOSCO, 2007).

Outro trabalho, (WENG, 2004), mostra resultados de grande fragilização do aço inoxidável duplex 2205, quando submetido ao tratamento térmico de envelhecimento a 475°C. Isto é devido a degeneração da fase ferrita, onde a análise por microscópio eletrônico de alta resolução mostra a decomposição espinodal da ferrita em fase (α) rica em ferro e fase (α'), rica em cromo. O FEG-TEM (Field-emission gun transmission electron microscopy) foi usado para análise de detalhes nanométricos das amostras envelhecidas como na figura 2.8 onde a imagem com manchas no formato de casca de laranja é atribuída a nucleação e crescimento das partículas (α') rica em cromo ou da reação de decomposição espinodal que originaria a fase α' .

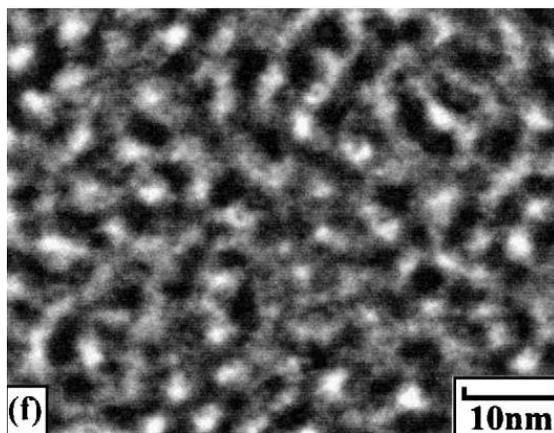


Fig. 2.8- FEG-TEM mostra microestrutura da amostra envelhecida a 475°C por 64 h. (WENG, 2004)

Ainda no mesmo trabalho (WENG, 2004), tem-se que os valores de microdureza Vickers (HV 10) por tempo de envelhecimento nas diferentes temperaturas seguem o

comportamento mostrado na figura 2.9, esse resultado mostra que a fragilização causada no aço é associada ao aumento da dureza apenas na fase ferrita. Afirma-se neste trabalho que isto é devido a decomposição espinodal da ferrita original em (α) e (α').

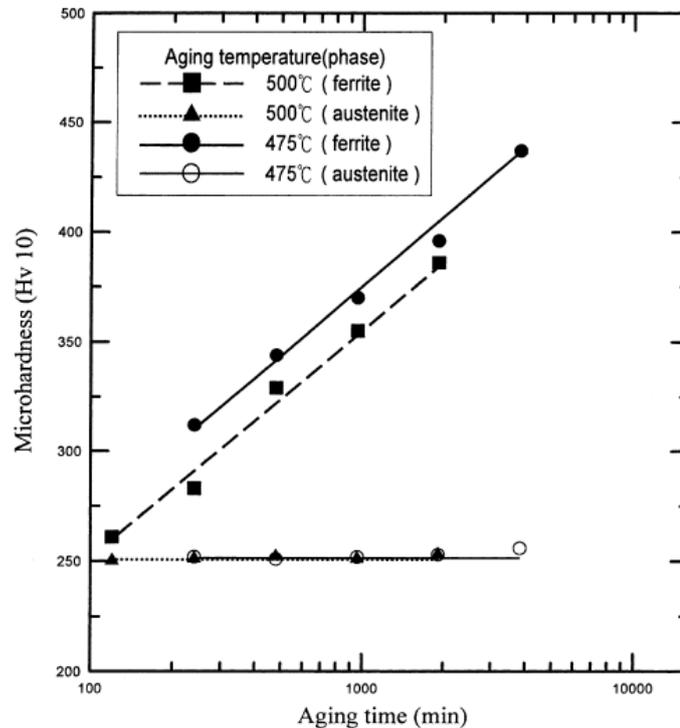


Figura 2.9 – Efeito do tratamento de envelhecimento na microdureza Vickers (HV 10) da ferrita e austenita para a temperatura de envelhecimento de 475° a 500°C (WENG, 2004).

2.2.4. Métodos de quantificação da fração de ferrita.

2.2.4.1. Ferritoscópico

O ferritoscópico é um método que mede a fração da fase ferromagnética. A medida do ferritoscópico é baseada no método da indução magnética. De acordo com Tavares (2006) um campo magnético gerado por uma bobina interage com as fases magnéticas da amostra. As mudanças no campo magnético induzem uma voltagem proporcional ao conteúdo de fase ferromagnética numa segunda bobina. Essa voltagem é então avaliada. Como a fase α' é uma fase paramagnética, gerada a partir da ferrita, sua precipitação deve provocar uma queda no sinal de leitura de fase ferromagnética no ferritoscópico. Sempre antes de qualquer medição com

o ferritoscópio, utiliza-se 5 padrões para a calibração deste aparelho. Um exemplo deste aparelho segue abaixo na figura 2.10:



Figura 2.10 – ferritoscópio. (TAVARES, 2006)

2.2.4.2. Estereologia quantitativa

De acordo com Fazano (2007), a estereologia é um método de análise microestrutural de materiais, que se pode quantificar a “microestrutura de um metal ou liga metálica de forma a se obter informações de ordem quantitativa, tais como: dimensões e quantidade das fases constituintes e, também o tamanho do grão.” (pg. 50). Tarta (2003) também concorda com o primeiro autor, comentando em seu trabalho que “a estereologia é um conjunto de técnicas usadas para obtenção de informações quantitativas sobre características geométricas com sistemas de testes com dimensão menor que o objeto ou estrutura estudada.”

Ainda de acordo com este autor este método acrescenta maior objetividade e eficácia nas avaliações e análises das amostras. “A estereologia é apoiada em probabilidade geométrica, permitindo observação em três dimensões, como volume e extensão, a partir de imagens bidimensionais.” (FAZANO, 2007, p. 31)

A estereologia quantitativa utiliza um analisador de imagem. Para a utilização desta técnica é preciso que a amostra do material seja devidamente preparada, sendo polida e atacada com algum reagente químico, e no caso da ferrita de aços inoxidáveis dúplex utiliza-se Behara modificado. Na figura 2.11 encontram-se exemplos de equipamentos usados na estereologia quantitativa.

térmico de solubilização por 30 minutos a 1175 °C como na figura 2.12. O trabalho concluiu que os resultados de fração de ferrita obtidos por ferritoscópio são de 13 a 20 % inferiores aos resultados retornados por estereologia quantitativa, sendo necessária uma investigação mais aprofundada desses métodos de quantificação da fração de ferrita.

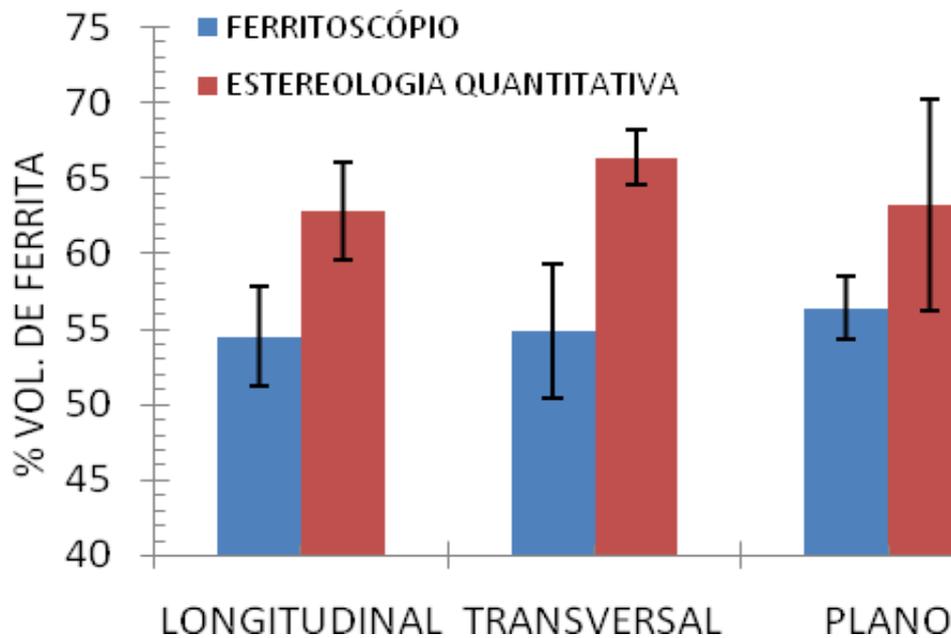


Figura 2.12. Comparação entre os métodos de quantificação da fração de ferrita, obtidos por estereologia quantitativa e ferritoscópio.

Tem-se a variação da fração de ferrita como principal alteração microestrutural após investigação dos efeitos do envelhecimento entre 550 a 650 °C do aço inoxidável dúplex UNS S31803 dos autores Magnabosco e Borba (2008); para chegarem a esse resultado, os autores utilizaram do recurso da caracterização microestrutural através do método ferritoscópio e estereologia quantitativa. Obteve-se 64 % de fração de ferrita medidas por estereologia quantitativa e 42 % de fração de ferrita medidas por ferritoscópio como na figura 2.13, sendo essa diferença de frações de 22 % supostamente relacionadas no trabalho em questão à formação de α' .

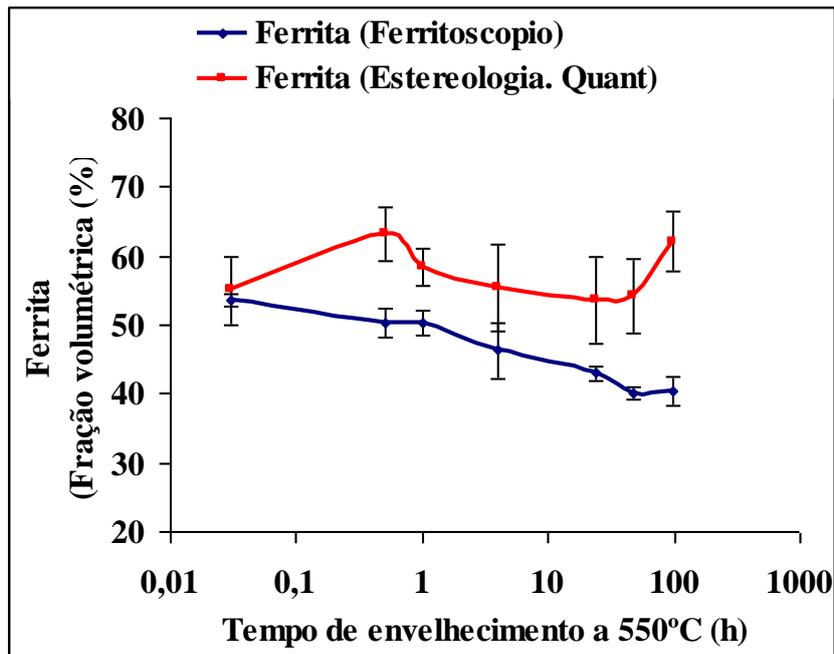


Figura 2.13. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento térmico para um envelhecimento a 550°C. Medida por ferritoscópico e estereologia quantitativa. O tempo de 0,05 h representa a amostra no estado solubilizada.

Assim, o intuito de realização do presente trabalho de pesquisa é a comparação das técnicas de determinação de ferrita no aço inoxidável dúplex UNS S31803, avaliando a possibilidade, indireta, de determinação de fração de fase alfa linha pela diferença de resultados entre ferritoscópico e estereologia quantitativa.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material em estudo

O material em estudo (aço inoxidável dúplex UNS S31803) foi adquirido como chapa de três mm de espessura já laminada. Sua composição química está discriminada na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição química (% em massa) do material em estudo.

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
% em massa	22,48	5,74	3,2	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	Balanço

3.2. Tratamentos térmicos

Depois de selecionado o material, foram extraídas quatro chapas de 25x50x3mm, depois foram realizados furos uniformes em suas extremidades a fim de identificar a posição de laminação e após isso as chapas foram unidas com arame através dos furos.

A partir da união de duas chapas, mantida distância para resfriamento, foram criados 4 pares de amostras. Cada par foi submetido ao tratamento térmico de solubilização sendo as temperaturas empregadas de 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C para cada par num período de 1 hora. A seguir, um dos corpos-de-prova de cada par foi envelhecido a 475°C por 360h, com o objetivo de formar a fase α' .

3.3. Preparação dos corpos de prova (metalografia)

Após as amostras terem sofrido o tratamento de solubilização e/ou envelhecimento, elas foram submetidas a cortes na “cut-off” no sentido de dividí-las em 4 partes sendo uma para análises posteriores e outras três de reserva. Seguindo a sequência do corte, foi realizado o embutimento da face cortada no sentido longitudinal, com uma resina termofixa de cura a quente. A seguir, as amostras sofreram lixamento com granulometrias de 200, 300, 500 *mesh* e após esse passo elas seguiram para o processo de polimento com pasta de diamante de diâmetros de 6 μm , 3 μm e 1 μm sendo usada água como lubrificante para o lixamento e álcool como

lubrificante para o polimento; ambos os processos foram realizados na politriz automática “STRUERS ABRAMIN”.

3.4. Caracterização microestrutural

3.4.1. Ataque metalográfico - Behara modificado.

Para a visualização da microestrutura, primeiramente apenas a diferenciação das fases ferrita e austenita, foi utilizado o reativo de Behara modificado, com composição de 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfito de potássio, com essa solução já feita, foram acrescentados 2g de bifluoreto de amônio e assim a solução de Behara estava pronta para ser utilizada. Cada amostra foi atacada separadamente e com tempos aleatórios, pois cada amostra reagiu de maneira diferente ao ataque sendo apenas o método visual o responsável pelo término desses com água e depois secadas com jatos de ar comprimido.

Depois de realizado o ataque com o reativo de Behara, as amostras foram encaminhadas para o microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI, para a identificação das fases presentes.

3.4.2. Identificação da ferrita por ferritoscópio

Para quantificar a fração volumétrica de ferrita, foi empregado um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, sendo esse calibrado a partir de padrões com limite mínimo de leitura de ferrita de 0,1%. Oito amostras foram analisadas sendo quatro solubilizadas nas diferentes temperaturas, 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C por 1h cada, e as outras quatro envelhecidas a 475°C por 360h Cada amostra foi analisada vinte vezes e no final obteve-se média dos resultados juntamente com os desvios-padrão.

3.4.3. Caracterização quantitativa da microestrutura (estereologia quantitativa)

A fração volumétrica de fase ferrita foi determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque de Behara modificado já descrito, foram submetidas à análise de imagens através do *software* QMetals, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado ao microscópio LEICA DMLM. Foram analisados 30 campos por amostra, colhidos de maneira aleatória.

3.5 Ensaio de microdureza

Outro método utilizado para verificar indiretamente as transformações microestruturais foi o ensaio de microdureza das amostras.

3.5.1 Dureza Vickers 0,5 kgf

Nesse ensaio, oito amostras foram analisadas, sendo uma metade no estado solubilizado e a outra metade envelhecida como já descrito acima. Foi utilizado o microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI, para a medição da microdureza Vickers, onde cada uma das 8 amostras sofreu 30 medições com uma carga de 0,5 kgf.

As medições foram realizadas na seção longitudinal da amostra num formato diagonal perfeito possibilitando futuramente a determinação da média das 30 medições com seu respectivo desvio padrão para cada amostra, além da construção de diagramas de microdureza em função da distância da superfície da amostra, e do diagrama de microdureza em função da temperatura de solubilização.

3.5.2 Dureza Knoop 0,01 kgf

Considerando as dificuldades de se medir a dureza de cada fase separadamente com carga de 0,5 kgf devido ao ponto de medição ser considerado relativamente grande em comparação ao tamanho dos grãos das fases presentes, surgiu a necessidade de se medir a dureza Knoop 0,01 kgf sendo essa a medição mais correta de cada fase, como representa a figura 3.1.

Nesse ensaio, todas as amostras foram analisadas, sendo uma metade no estado solubilizado e a outra metade envelhecida como já descrito, no qual se espera a precipitação da fase α' . Foi utilizado o microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI, para a medição da microdureza Knoop, onde cada uma das 8 amostras sofreu 5 medições em cada fase com uma carga de 0,01 kgf.

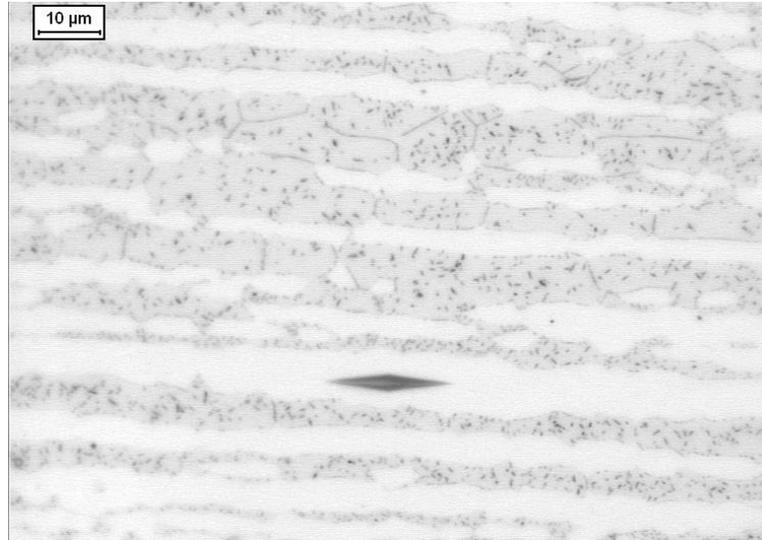


Figura 3.1 – Representação do método da medição da microdureza Knoop (0,05 kgf) realizada na austenita de uma amostra envelhecida a 600°C por 96h. Ferrita (cinza clara), austenita (branca) e sigma (cinza escuro) após KOH.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Microscopia óptica.

Para a comparação das técnicas de determinação de fase ferrita no aço UNS S31803, foram realizados primeiramente o ensaio de microscopia óptica, onde após a metalografia e o ataque na solução de Behara modificado, as amostras foram analisadas no Microscópio LEICA DMLM, com microestruturas representadas nas figuras 4.1 a 4.8. As regiões mais claras da figura são denominadas de fase austenita assim como as mais escuras são denominadas de fase ferrita.

Com os resultados de microscopia óptica após o ataque de Behara, espera-se pelo menos a formação de outra fase dentro da ferrita, provavelmente α' como no trabalho de Magnabosco e Bruno (2007) onde se tinha como parâmetros, os tratamentos térmicos de solubilização a 1200°C e posterior envelhecimento a 475°C por 360 h assim como no presente trabalho.

Vê-se claramente na figura 4.8 e pouco na figura 4.7 na fase ferrítica, que é a mais escura, a presença de uma microestrutura em forma de casca de laranja representando a nucleação e crescimento das partículas (α') rica em cromo ou da reação de decomposição espinodal que originaria a fase α' como no trabalho de Weng (2004). Ou seja, nas amostras solubilizadas a 1150°C e 1200°C por 1 h e posteriormente envelhecidas a 475°C por 360 h tem-se a confirmação da alteração da fase ferrítica original.

Nesse ensaio são verificados mais dois fenômenos que ocorrem na microestrutura das amostras após os tratamentos térmicos.

Primeiro, nas amostras solubilizadas e envelhecidas a 1150°C e 1200°C (figuras 4.3, 4.4, 4.7, 4.8) se vê um aumento do tamanho de grão da fase ferrita em relação às demais temperaturas de solubilização, verifica-se também nessas mesmas figuras que o tamanho de grão da fase austenita não mudou e essa diferença de tamanho verificada apenas na ferrita é devida a precipitação de outras fases nela aumentando assim a fração volumétrica desta fase. Segundo, pode-se verificar também nas mesmas figuras anteriores (figuras 4.3, 4.4, 4.7, 4.8), um aumento da fração volumétrica da fase ferrita e a conseqüente diminuição da fração de austenita em relação às demais temperaturas de solubilização, fato esse também creditado ao maior número de precipitados apenas na fase ferrita.

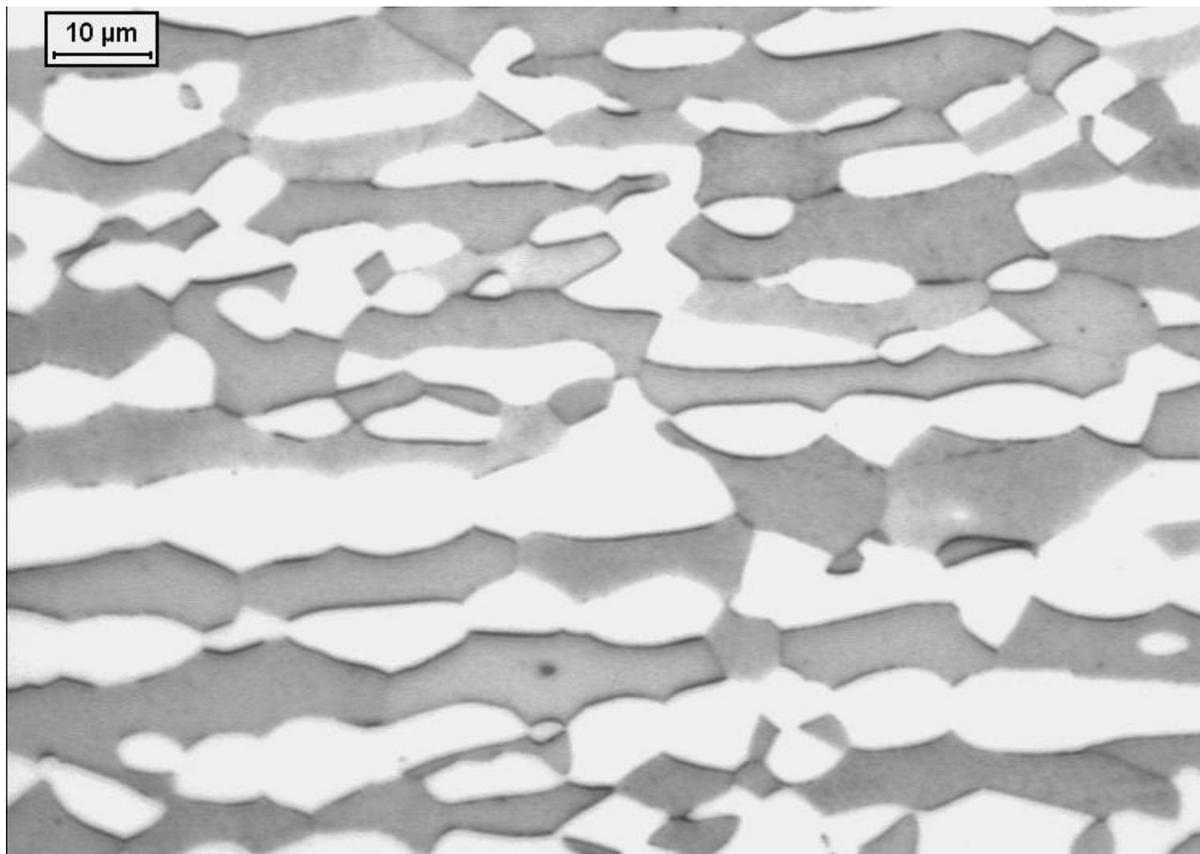


Figura 4.1. Amostra solubilizada a 1050°C por 1h. Ferrita (cinza escura) e austenita (branco). Ataque: Behara modificado.

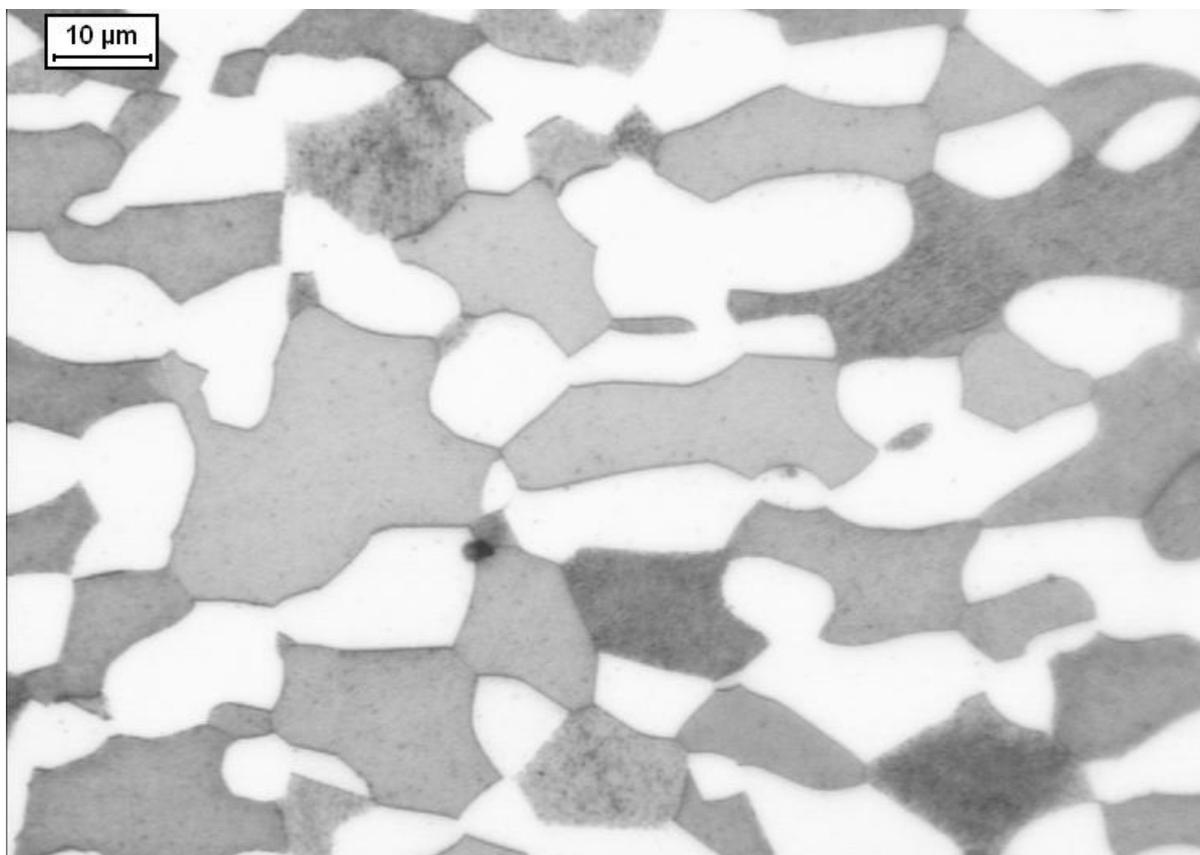


Figura 4.2. Amostra solubilizada a 1100°C por 1h. Ferrita (cinza escura) e austenita (branco). Ataque: Behara modificado.

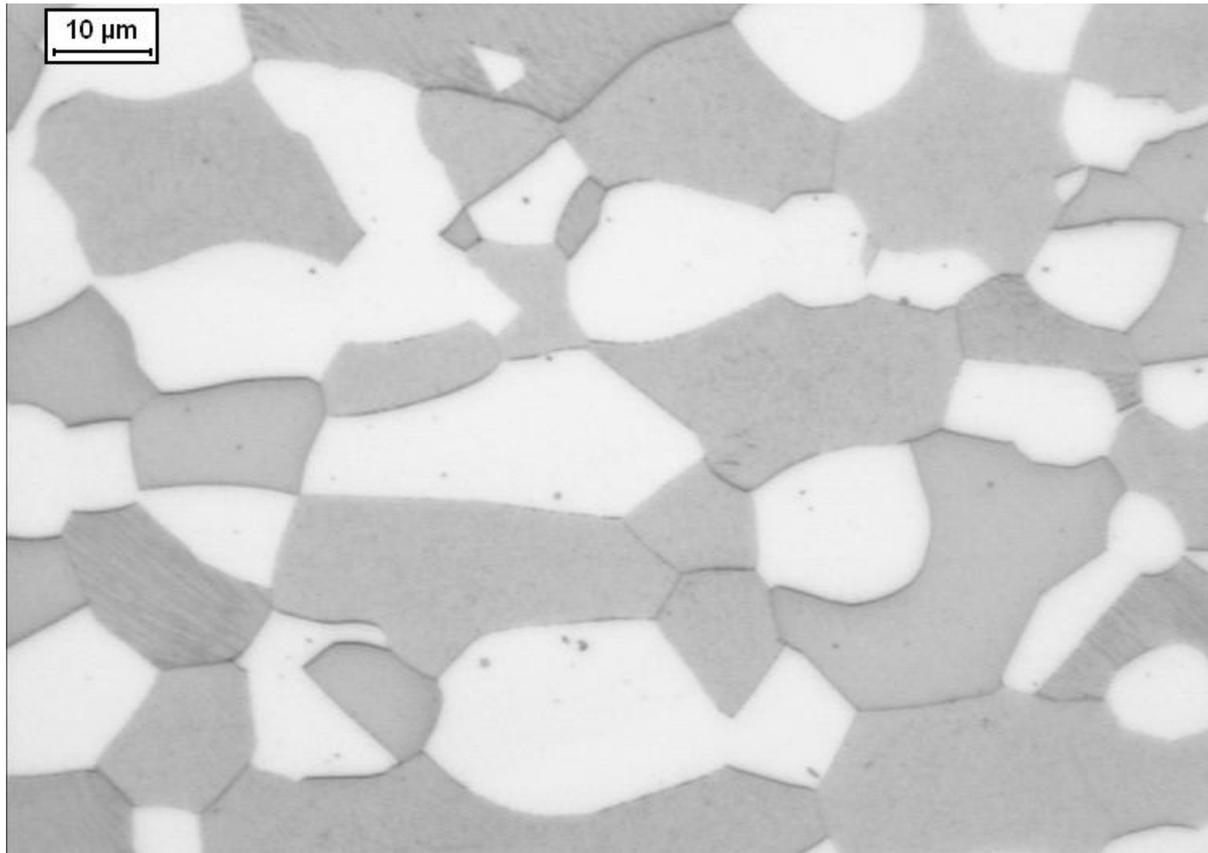


Figura 4.3. Amostra solubilizada a 1150°C por 1h. Ferrita (cinza escura) e austenita (branco). Ataque: Behara modificado.

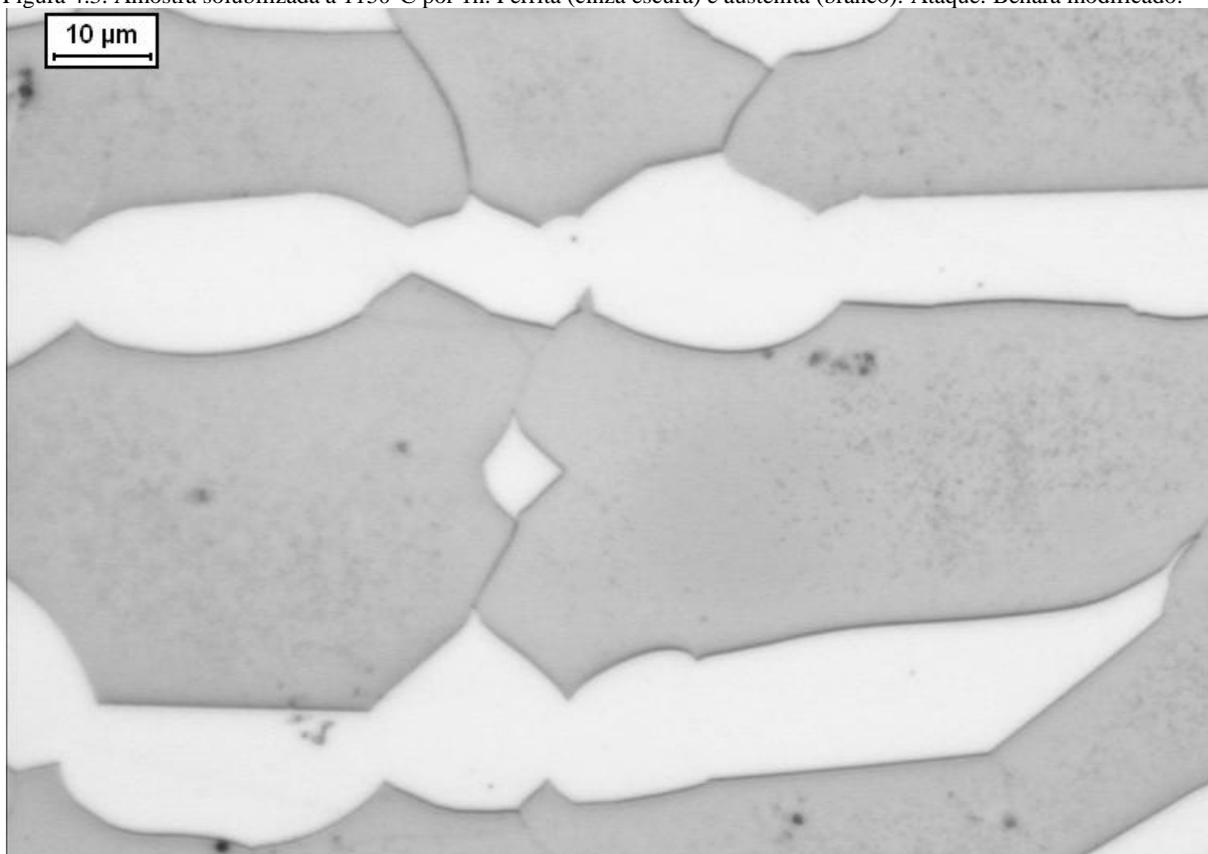


Figura 4.4. Amostra solubilizada a 1200°C por 1h. Ferrita (cinza escura) e austenita (branco). Ataque: Behara modificado.

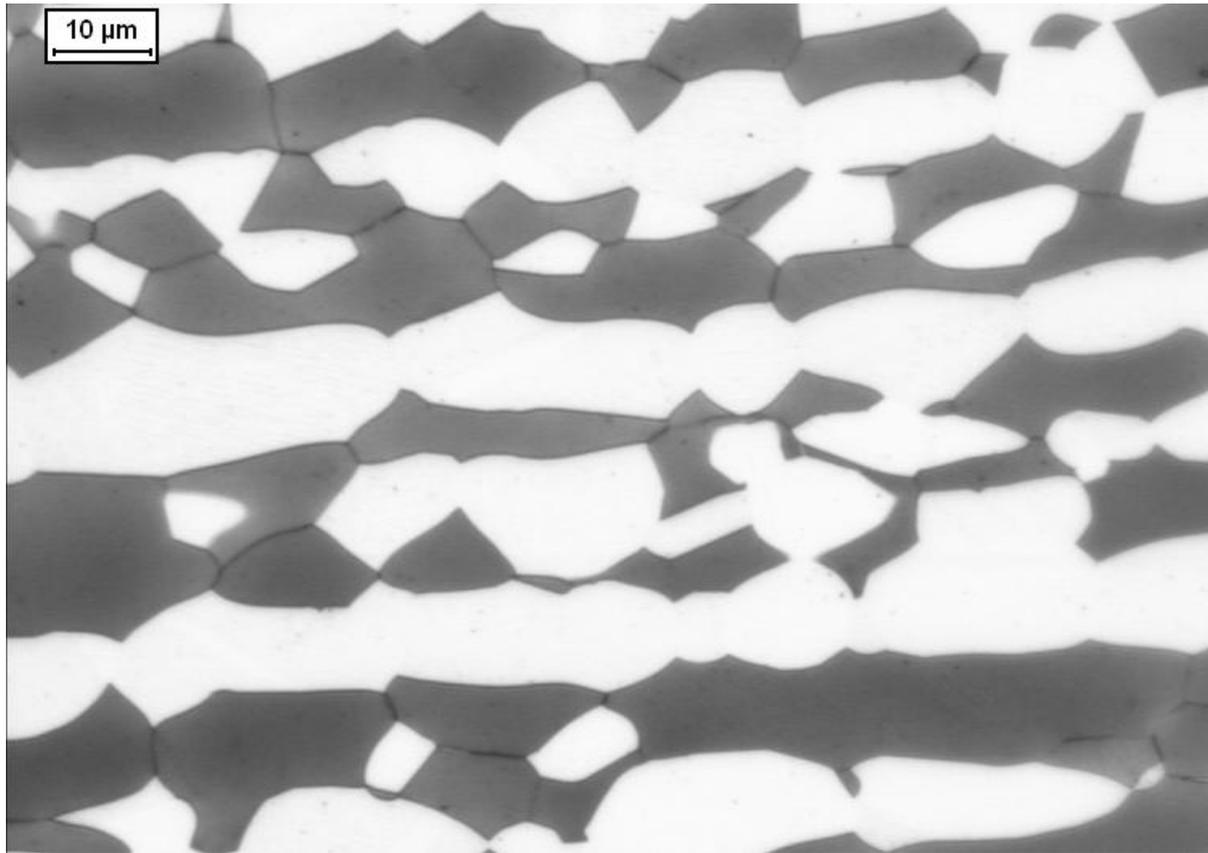


Figura 4.5. Amostra envelhecida a 475°C por 360h e solubilizada a 1050°C por 1h. Ferrita (cinza escura) e austenita (branco). Ataque: Behara modificado.

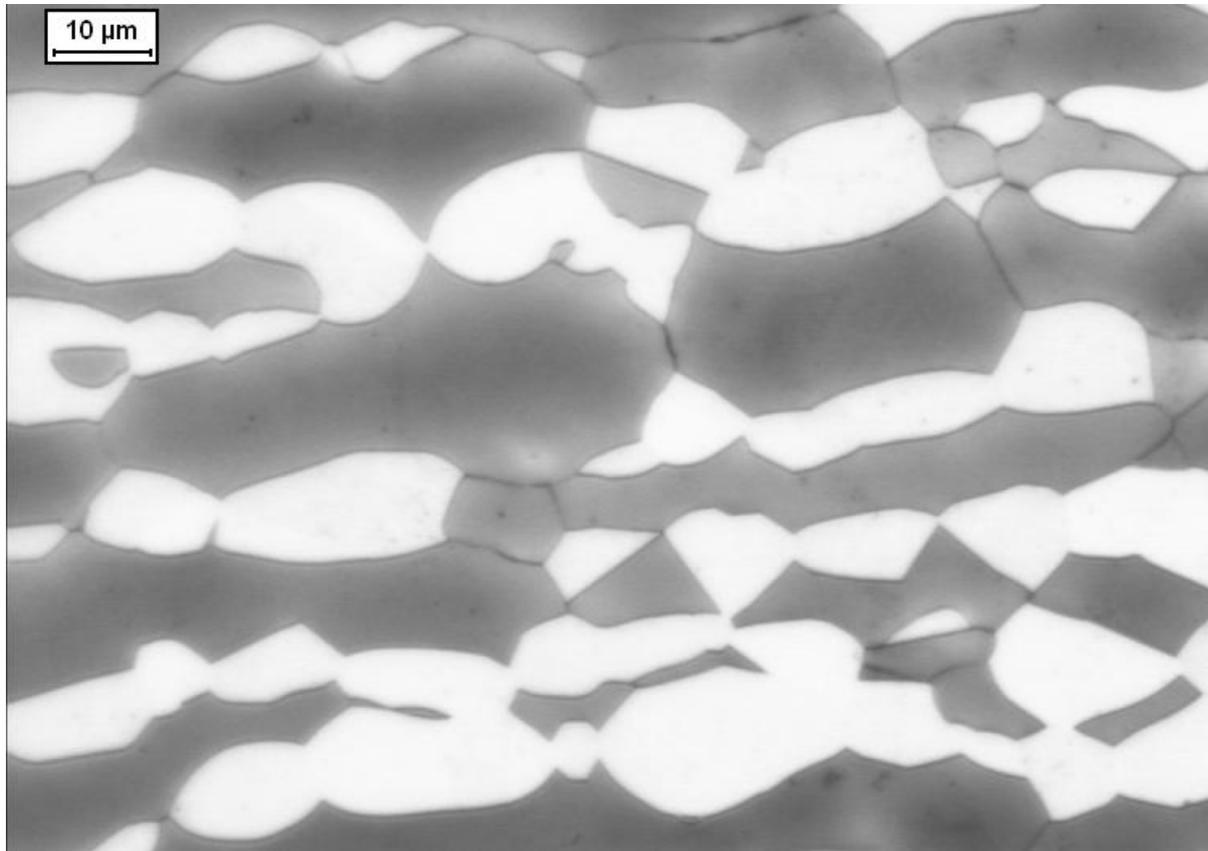


Figura 4.6. Amostra envelhecida a 475°C por 360h e solubilizada a 1100°C por 1h. Ferrita (cinza escura) e austenita (branco). Ataque: Behara modificado.

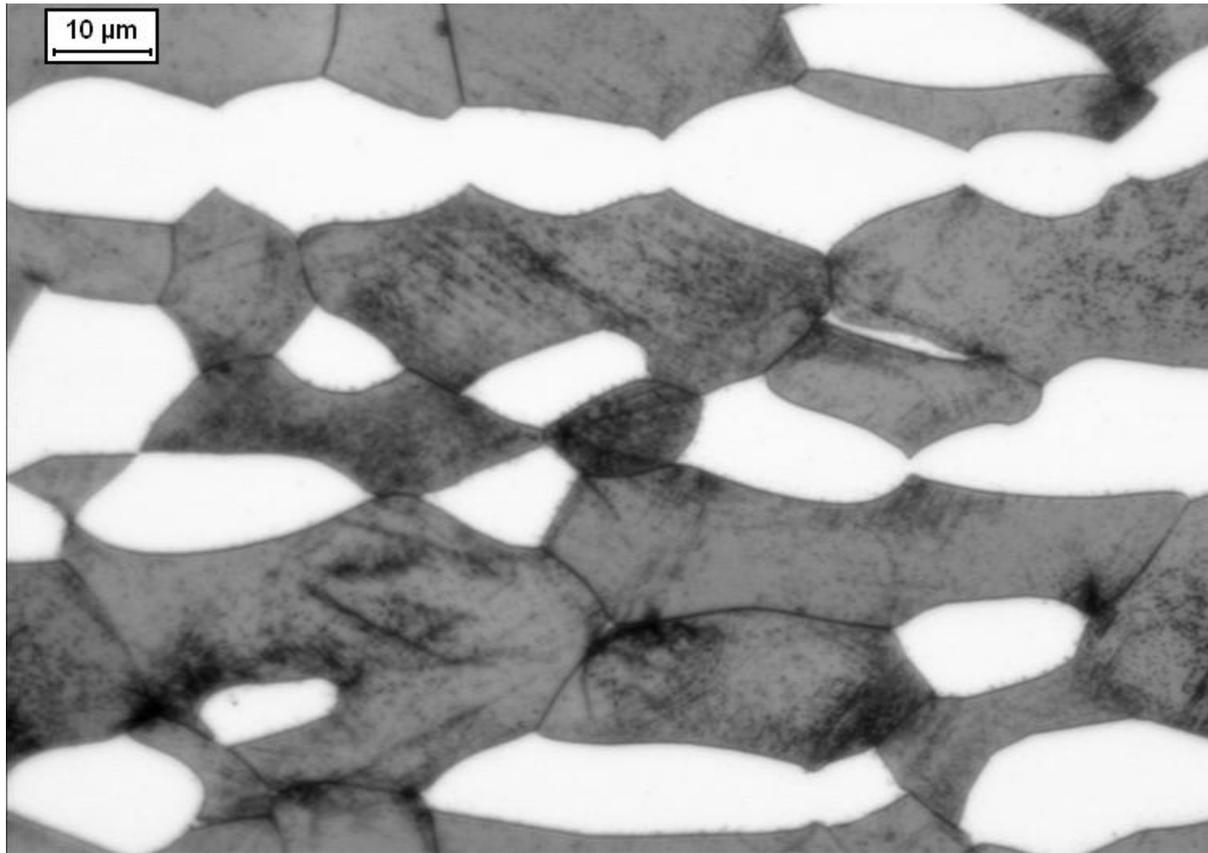


Figura 4.7. Amostra envelhecida a 475°C por 360h e solubilizada a 1150°C por 1h. Ferrita (cinza escura) e austenita (branco). Ataque: Behara modificado.

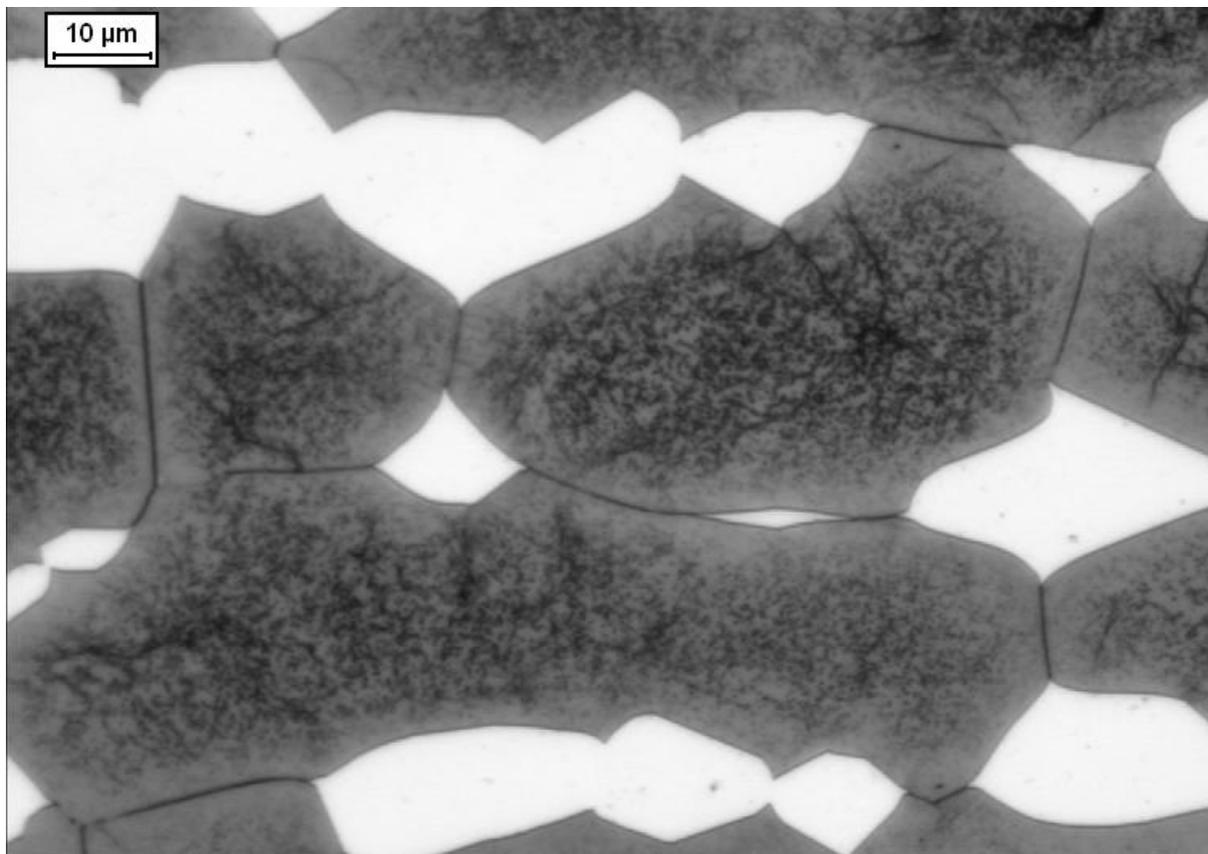


Figura 4.8. Amostra envelhecida a 475°C por 360h e solubilizada a 1200°C por 1h. Ferrita (cinza escura) e austenita (branco). Ataque: Behara modificado.

4.2. Microdureza

4.2.1. Microdureza Vickers (0,5 kgf) por espessura da amostra.

Após a indicação da provável formação de α' pelo ensaio de microscopia óptica, pode-se determinar as microdurezas Vickers (0,5 kgf) de todas as amostras do aço inoxidável dúplex para a verificação da variação da microdureza em função da distância da superfície.

Com esses dados coletados, pode se construir diagramas de dureza (HV) em função da distância da superfície (mm) da amostra no sentido de facilitar a visualização dos resultados. Esses resultados são apresentados nas figuras 4.9 a 4.12, onde se verifica que pontos de medição de dureza das amostras solubilizadas muito próximos à superfície apresentam uma dureza média igual ao do núcleo, já para nas amostras envelhecidas há uma variação maior da dureza no decorrer da espessura da amostras, porém na média elas se equivalem, e essa diferença encontrada é devida a regiões da amostra que apresentam mais ou menos formação de fase α' , sendo os precipitados os maiores influenciadores do aumento da dureza.

Em todas as figuras, é muito nítida a maior dureza das amostras envelhecidas em relação à das solubilizadas e que para a temperatura de solubilização de 1200 °C essa diferença é maior do que para a temperatura de 1050 °C, provavelmente porque a fração de ferrita na amostra de 1200°C é maior, o que levará a maior formação de α' .

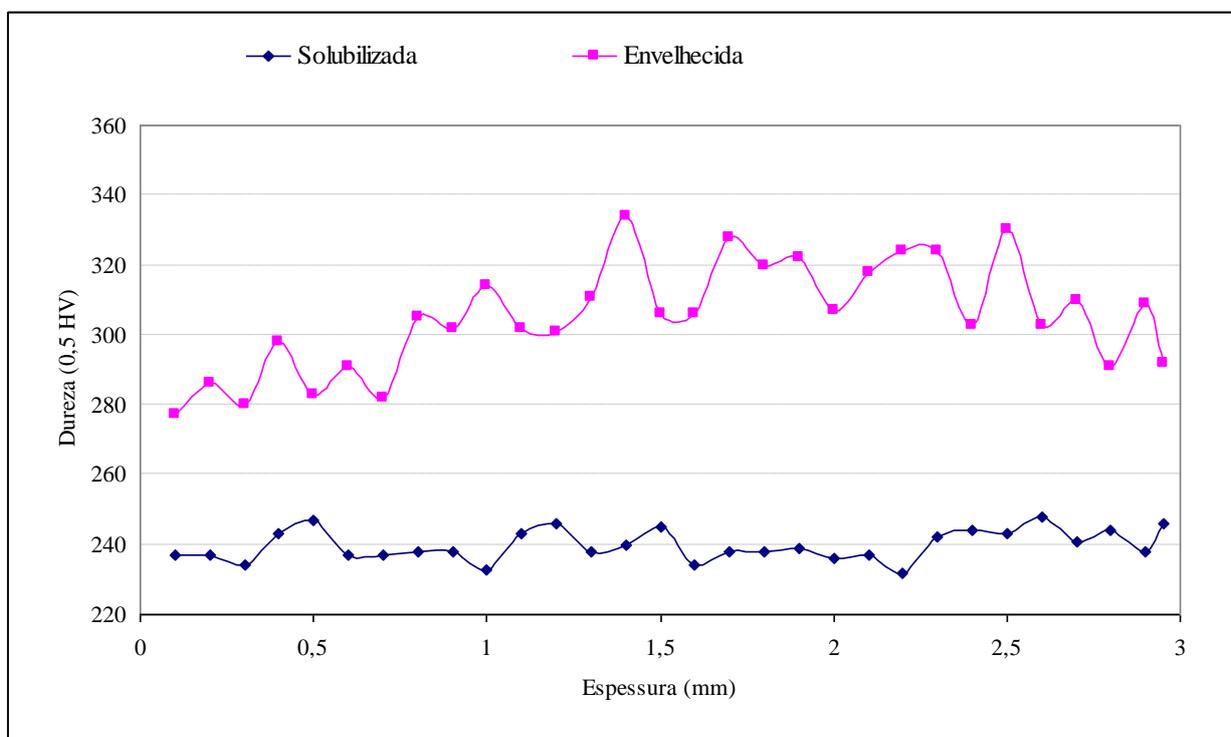


Figura 4.9. Microdureza da amostra solubilizada e envelhecida por 1050°C pela distância da superfície da amostra

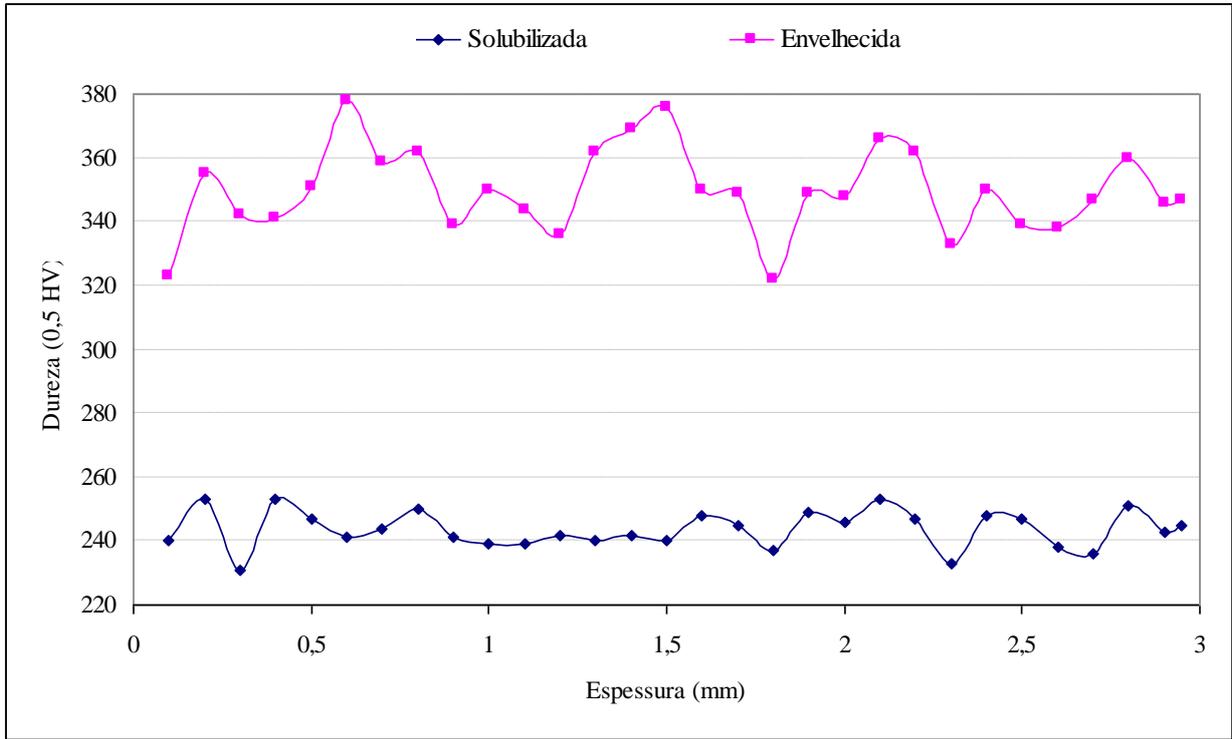


Figura 4.10. Microdureza da amostra solubilizada e envelhecida por 1100°C pela distância da superfície da amostra.

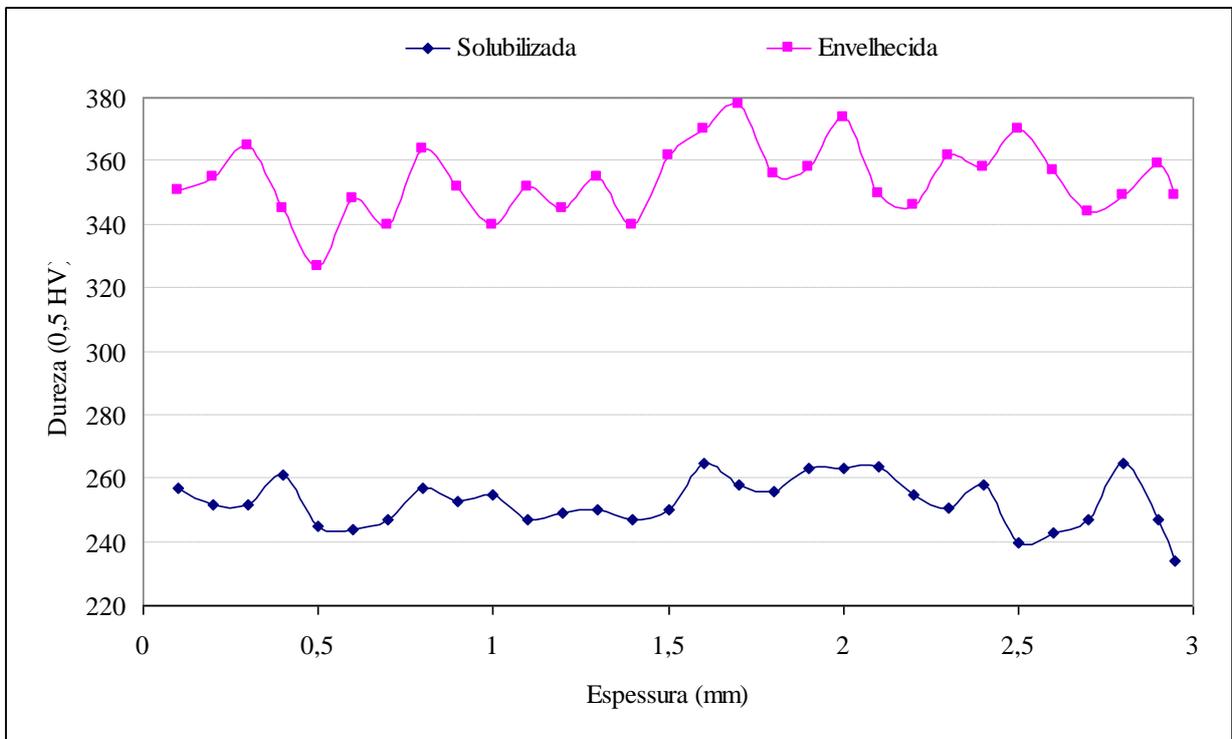


Figura 4.11. Microdureza da amostra solubilizada e envelhecida por 1150°C pela distância da superfície da amostra.

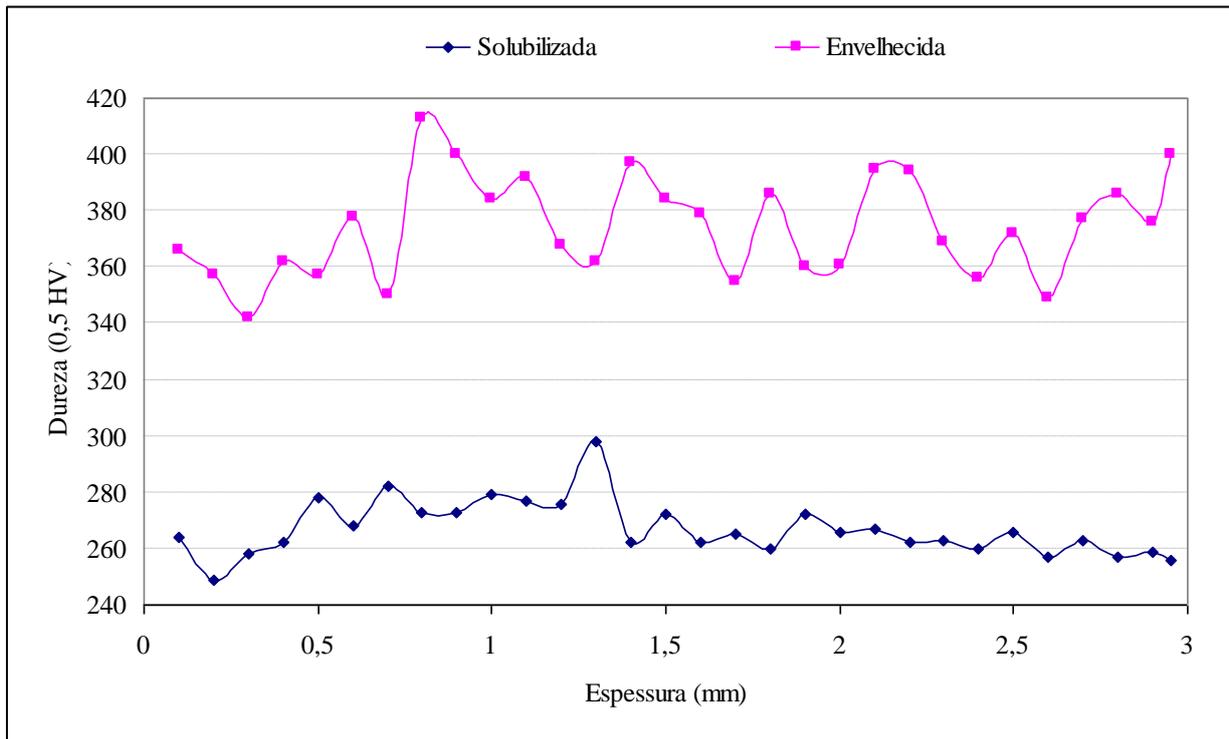


Figura 4.12. Microdureza da amostra solubilizada e envelhecida por 1200°C pela distância da superfície da amostra.

4.2.2. Microdureza Vickers (0,5 kgf) por temperatura de solubilização.

Após medidas as microdurezas em função da distância da superfície da amostra, pode se construir novos diagramas de dureza em função da temperatura de solubilização, mostrado na figura 4.13.

Nas amostras envelhecidas, verifica-se uma grande variação da dureza de aproximadamente 75 (0,5 HV) ou 25 % de aumento entre as temperaturas de 1050 a 1200 °C, levando em conta apenas essa variação da dureza, se vê claramente a presença de α' que precipitou na ferrita original após o envelhecimento, dureza essa obtida pela sua disposição na ferrita em forma de partículas finamente dispersas, como em (SOLOMON e DEVINE, 1982) e (WENG, 2004).

Nas amostras apenas solubilizadas, se vê um aumento significativo da dureza entre as temperaturas de 1050 e 1200 °C sendo que entre 1050 e 1100 °C essa diferença é praticamente desprezível, mas já a 1200 °C o aumento de dureza é muito visível, mesmo com aumento do tamanho de grão (verificado na caracterização microestrutural) que indicaria uma diminuição da dureza, no entanto esse aumento se dá pois o tipo de ferrita e austenita encontrada nessas

amostras é mais duro do que as encontradas nas amostras envelhecidas por temperaturas mais baixas.

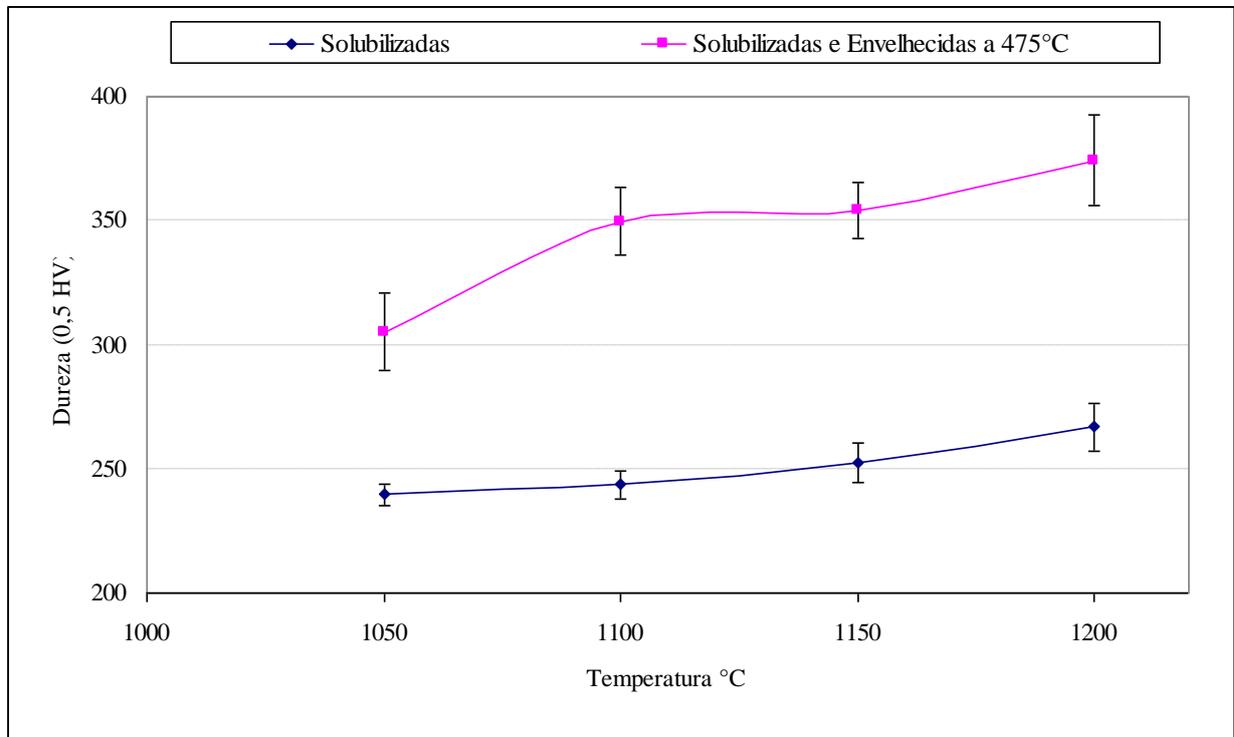


Figura 4.13. Microdureza da amostra solubilizada por 1200°C e envelhecida por 360h à 475°C, pela distância da superfície da amostra.

4.2.3. Microdureza Knoop (0,01 kgf) das amostras solubilizadas e envelhecidas.

Depois de coletados os resultados das microdurezas Vickers com carga de 0,5 kgf, viu-se a necessidade de se medir a microdureza Knoop (0,01 Hk) para cada fase da microestrutura (austenita e ferrita) de todas as amostras envelhecidas e solubilizadas. Os resultados são mostrados nas figuras de 4.14 e 4.15 no qual nota-se primeiramente uma pequena variação da dureza (considerando os desvios padrões) da austenita das amostras envelhecidas e solubilizadas, mas mesmo entre as envelhecidas, essa variação é muito pequena.

Já para a dureza da fase ferrita na amostra envelhecida, tem-se uma surpresa onde a mais alta dureza se dá na amostra envelhecida a 1100 °C, mas se considerados os desvios padrões, a diferença de dureza da amostra envelhecida a 1200 °C para a 1100 °C chega a 15 %, agora apenas para as amostras solubilizadas, tem-se um aumento expressivo da ferrita principalmente entre 1050 a 1100 °C e mais constante entre 1100 e 1200 °C.

Como se vê apenas a dureza da ferrita é modificada nos dois tratamento térmicos e isso é devido a dois fenômenos que ocorreram nesses casos, para as amostras envelhecidas o fenômeno de endurecimento é devido à formação do intermetálico α' , que se dá na ferrita original após envelhecimento desse aço aumentando sua dureza por partículas finamente dispersas como em (WENG, 2004), já para as amostras solubilizadas o fenômeno de endurecimento que ocorre nelas é a alteração da composição química da ferrita presente como já discutido na caracterização microestrutural.

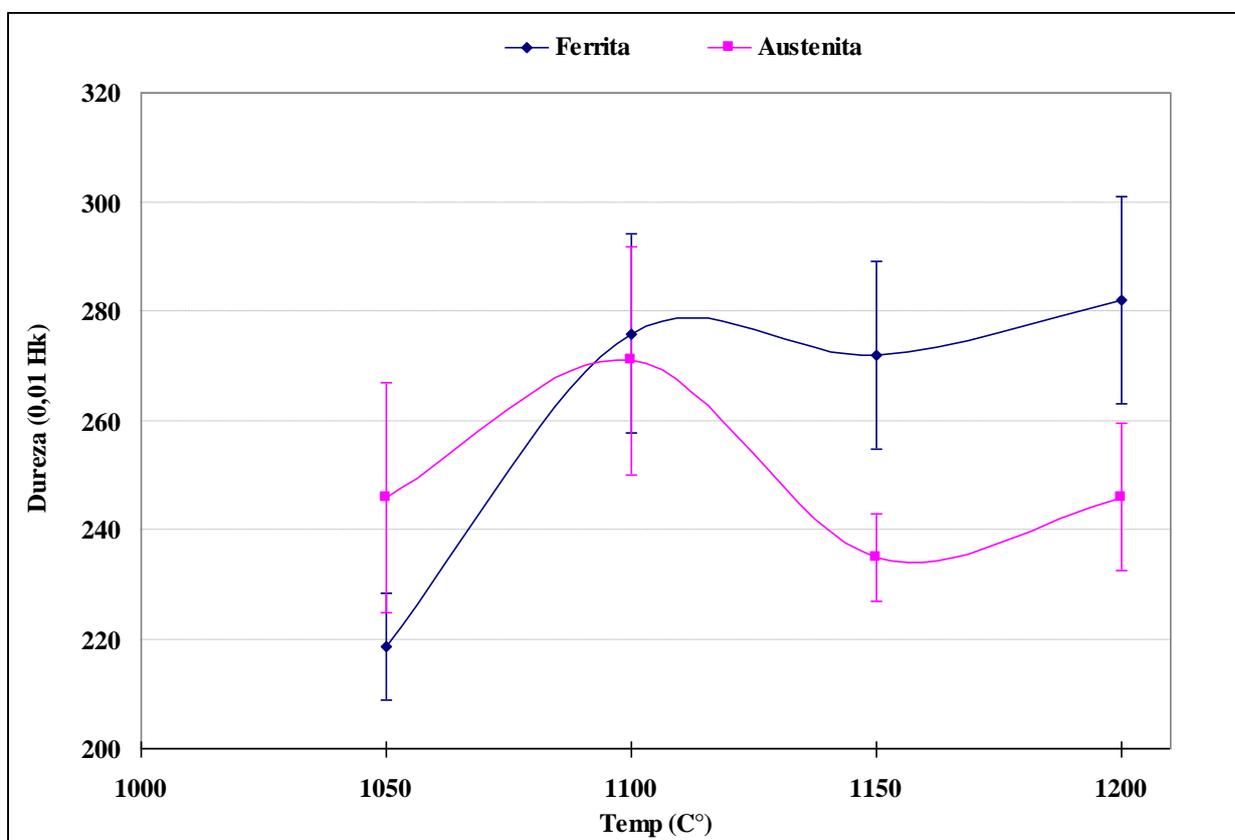


Figura 4.14. Microdureza Knoop de cada fase da microestrutura (Ferrita e Austenita) das amostras solubilizadas a 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C.

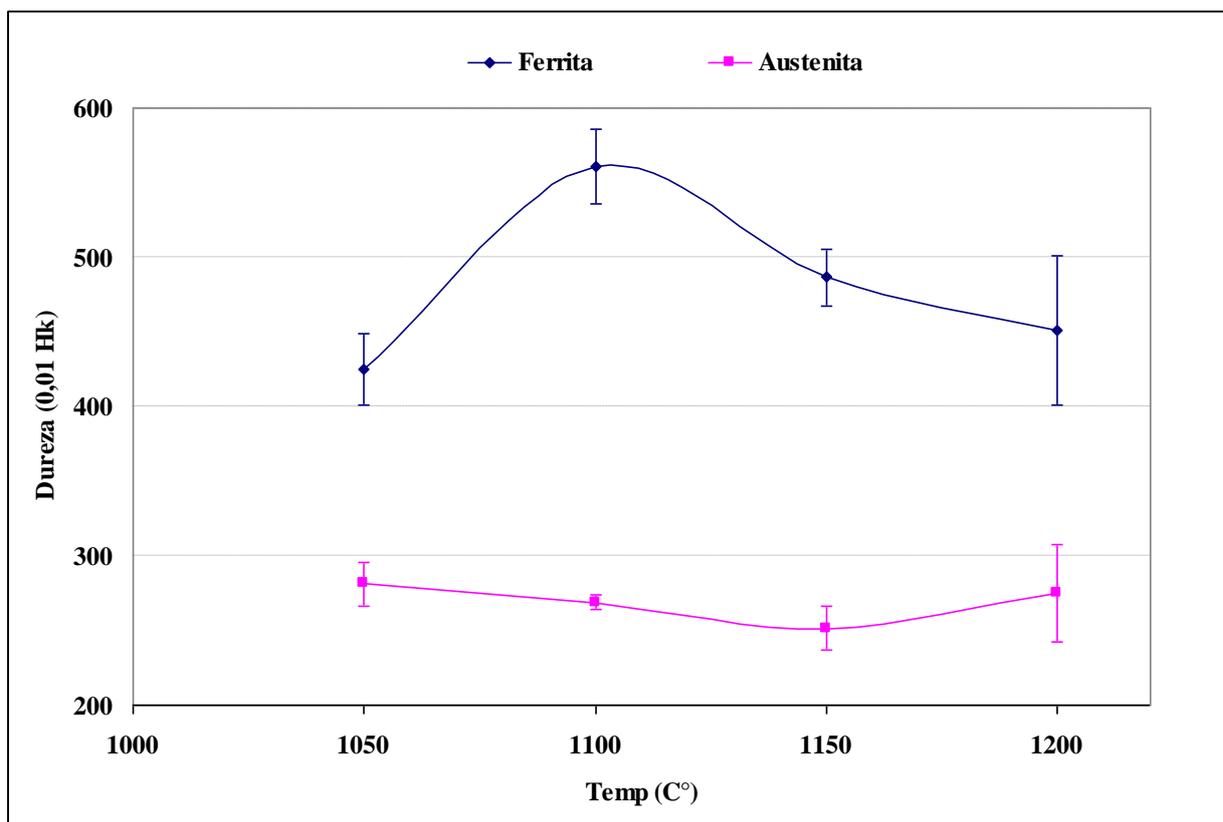


Figura 4.15. Microdureza Knoop de cada fase da microestrutura (Ferrita e Austenita) das amostras solubilizadas a 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C e posteriormente envelhecidas à 475°C por 360h.

4.3. Caracterização quantitativa da microestrutura.

Com a confirmação da presença de α' na ferrita pelos ensaios de microscopia óptica e microdureza, pode-se fazer a análise da fração de ferrita por estereologia quantitativa e por ferritoscópio que é o objeto de estudo do presente trabalho.

Os resultados estão apresentados nas figuras 4.16 e 4.17 sendo na figura 4.16 a medição da fração de ferrita por ferritoscópio e na figura 4.17 a fração de ferrita foi medida por estereologia quantitativa.

Na temperatura de solubilização de 1050 °C, as frações de ferrita medidas por ferritoscópio das amostras solubilizadas e das amostras envelhecidas são aproximadamente iguais, sendo que nas demais temperaturas elas se diferem como visto na figura 4.16. Por apresentar esse comportamento assimétrico, o método do ferritoscópio não pode quantificar a fração de α' que já foi comprovada no ensaio de microdureza, mas sim indicar sua formação em algumas das condições estudadas.

Como se tem curvas muito semelhantes nas amostras solubilizadas e envelhecidas analisadas por estereologia quantitativa (figura 4.17), não se pode ver a formação de algum precipitado, pois temos um aumento de aproximadamente 10 % da fração de ferrita entre as temperaturas de 1050 a 1200 °C indicando alterações na fração de ferrita e ao mesmo tempo indicando a diminuição da fração de austenita. Já na figura 4.18, as duas curvas de fração de ferrita medida por ferritoscópio e estereologia das amostras solubilizadas indicam apenas o aumento da fração de ferrita, porém não são capazes de quantificar esse aumento, pois apresentam perfis assimétricos. Deste modo, nenhum dos dois métodos estudados pode ser considerado como conclusivo na análise da real fração de ferrita ou α' formadas no aço dúplex em estudo.

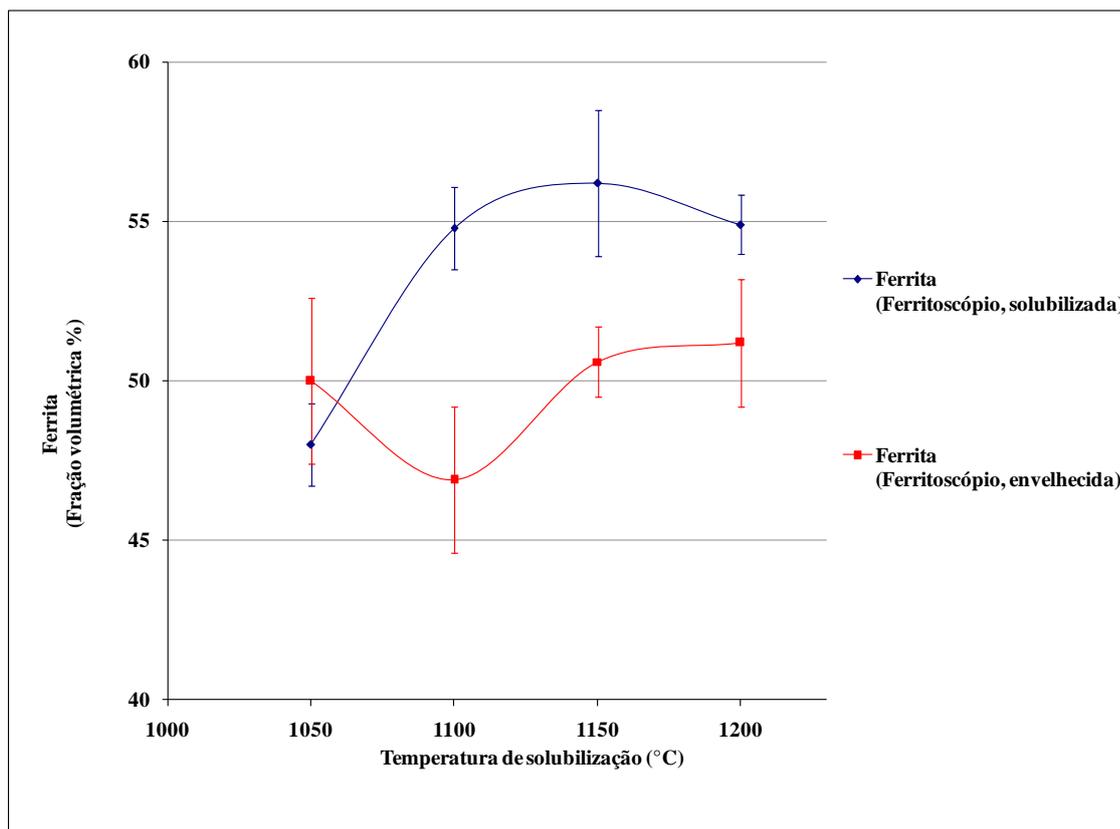


Figura 4.16. Fração volumétrica de ferrita medida por ferritoscópio para amostras solubilizadas e envelhecidas em função da temperatura de solubilização.

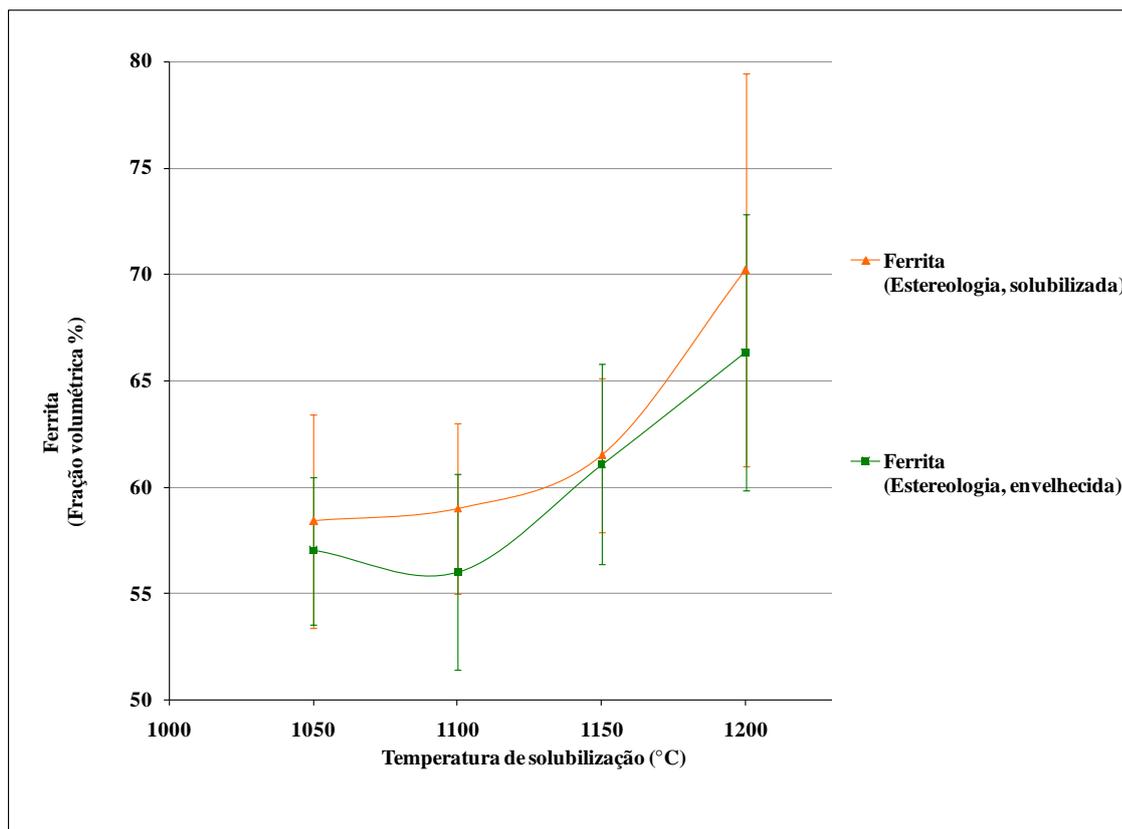


Figura 4.17. Fração volumétrica de ferrita medida por estereologia para amostras solubilizadas e envelhecidas em função da temperatura de solubilização.

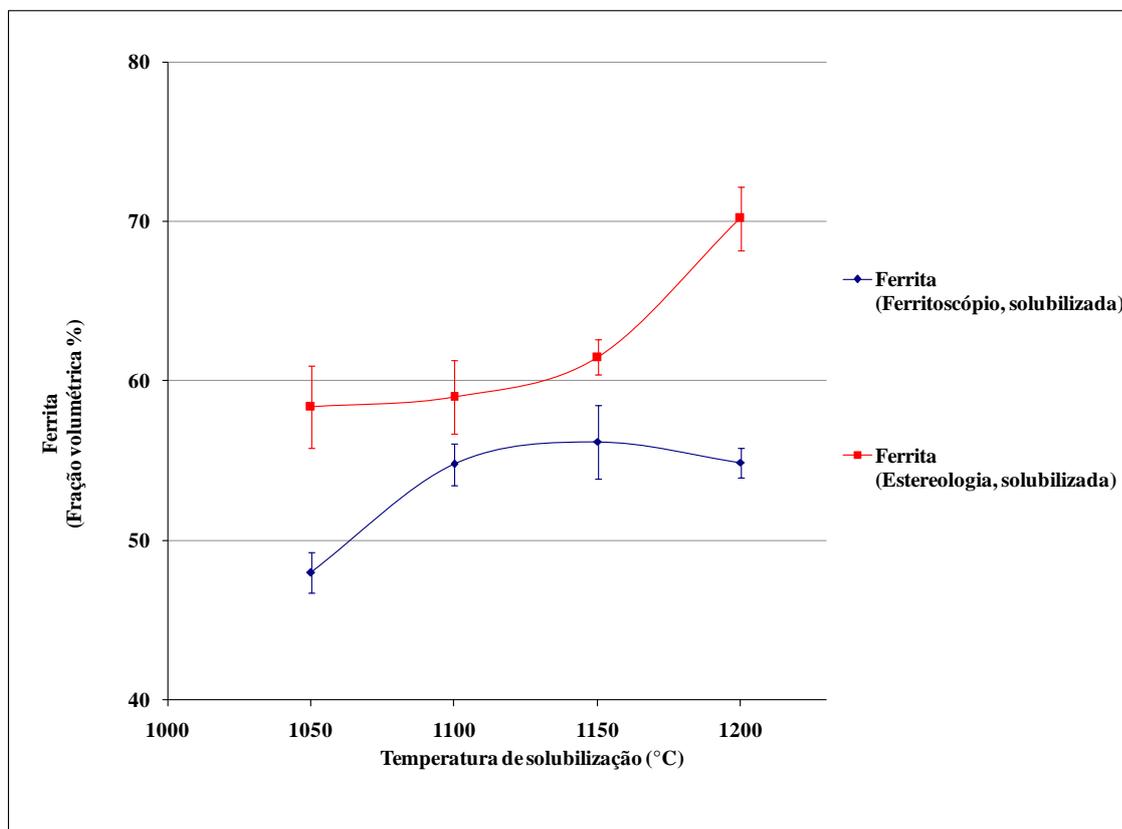


Figura 4.18. Fração volumétrica de ferrita para amostras solubilizadas, medida por estereologia e ferritoscópio, em função da temperatura de solubilização.

5. CONCLUSÕES

O ferritoscópio e a estereologia quantitativa determinam indiretamente a ferrita do aço inoxidável dúplex UNS S31803, assim de acordo com a comparação entre estes dois métodos observou-se que não foi possível detectar a real fração de ferrita, pois os dois métodos realizam análises diferentes. Pode-se no entanto indiretamente detectar a formação de fase alfa linha através de medidas de microdureza, observando-se que a formação desta fase se dá exclusivamente na ferrita original das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

BOILEAU, Andre J. Effect of temperature and grain orientation on mechanical properties of centrifugally cast duplex stainless steels In: STAINLESS STEEL WORLD: Duplex America 2000 Conference, 2000, Houston, Tx, **Papers...**, 2000 p. 437.

BRANDI, S. D. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura dúplex. In: INOX'90: II SEMINÁRIO BRASILEIRO SOBRE AÇOS INOXIDÁVEIS, II., 1990, São Paulo, **Anais...** São Paulo: COAÇO, 1990 p. 523.

BIRKS, Steven. Success with duplex castings In: STAINLESS STEEL WORLD: Duplex America 2000 Conference, 2000, Houston, Tx, **Papers...**, 2000 p. 415.

FAZANO, C.A, Determinando-se o Tamanho de Grãos em Ligas de Cobre-Zinco através da Análise de Imagem. Revista Analytica, Fevereiro/Março 2007, N°27

JACKES, Charles. What's new about UR35N/UNS 32304 grade? In: STAINLESS STEEL WORLD: Duplex America 2000 Conference, 2000, Houston, Tx, **Papers...**, 2000 p. 397.

MACHADO, I. A. Utilização dos diagramas de Schafler, de DeLong e de Espy na previsão de microestruturas de aços dúplex ferríticos-austeníticos. In: INOX'99: VI Seminário Brasileiro do aço Inoxidável, VI., 1999, São Paulo, **Anais...** Coaço, 1999, p. 200.

MAGNABOSCO, R. BRUNO, D. Efeito do envelhecimento a 475°C na microestrutura e corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205). In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 62°, 2007, Vitória. **Anais...** São Paulo: ABM, 2007.

MAGNABOSBO, R.; BORBA, R. Alterações Microestruturais Entre 550°C e 650°C Para o Aço Uns S31803 (Saf 2205). In: INOX 2008: IX SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇOS INOXIDÁVEIS, II., 2008, São Paulo, **Anais...** São Paulo: NUCLEOINOX, 2008 p. 22.

MAGNABOSBO, R.; MÉLO, E.; SANTOS, D. Estudo Comparativo dos Métodos de Quantificação de Porcentagem de Fração de Ferrita em Aço Inoxidável Dúplex (Saf 2205). In: INOX 2008: IX SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEIS, II., 2008, São Paulo, **Anais...** São Paulo: NUCLEOINOX, 2008 p. 96.

MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). 2001. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

NILSSON, J. O. The physical metallurgy of duplex stainless steels. In: DUPLEX STAINLESS STEELS, 5th., 1997, Sweden, **Anais...** Netherlands: Conference Duplex Stainless Steel, 1997. p. 550

PICKERING, F. The Metallurgical Evolution of Stainless Steels. London: [s.n.], 1979.

POHL, M. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. In: INTERNATIONAL METALLOGRAPHIC SOCIETY TECHNICAL MEETING, 2005, Honolulu. **Anais...**Honolulu: MATERIALS CHARACTERIZATION, 2007. p.65 – 71.

POTGIETER, J. H. CORTIE, M. B. Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels. *Materials characterization* v. 26 1991 p. 155-65.

SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. *Corrosion* n.7 v.42 jul.1996 p.376-89.

SMITH, W. F. *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. Portugal, 1998 p.892.

SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. Duplex stainless steels – a tale of two phases.

In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park : Ohio

1982 p. 693-756.

TAETA, C., PROLLA, J.C, SILVA, V.D., Análise Digital de Imagem e Estereologia em Angiogênese em Adenomas e no Adenocarcinoma Colorretal Invasivo de Submucosa, faculdade de Medicina, Universidade do Rio Grande do Sul, 2003

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, p. 77-82, dezembro 2006.