

CAMILA CARIONI DE ÁVILA

**INFLUÊNCIA DO ENCRUAMENTO E DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO A
650°C NA MICROESTRUTURA DE 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
2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por cada dia de vida, e pela força para desenvolver esse trabalho.

Aos meus pais, Márcia e Rubens, pelo incentivo e apoio que me trouxeram até o presente momento.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pelas cobranças, pela paciência e pela oportunidade.

Aos técnicos do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM-FEI), em especial aos Srs. Antônio M. Mirom, Daniel Barduzzi, Fabrizio Piedade, Geleci Ribeiro, Gustavo Estrela e Vlamir Anaia pelo auxílio na parte experimental.

A meus colegas de iniciação científica e graduação, e a meus amigos, em especial a Kamilla Vieira da Silva Korosue, pelo incentivo e paciência.

Ao Centro Universitário da FEI pelo incentivo à pesquisa e concessão de bolsa de estudo.

E a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

RESUMO

Aços inoxidáveis dúplex são de extrema eficiência quando utilizados em segmentos que exijam elevada resistência a corrosão juntamente com grande resistência mecânica; porém quando soldados, submetidos a tratamentos térmicos ou conformação a quente podem sofrer a precipitação de fases que comprometam essas propriedades. A formação de fase sigma é uma das transformações microestruturais indesejáveis que podem ocorrer durante a fabricação de equipamentos e componentes mecânicos. O presente trabalho tem a finalidade de suprir uma deficiência de dados quanto a cinética de transformação de fases no aço inoxidável dúplex UNS S31803 a 650°C sob condições variadas de encruamento. Para este estudo amostras foram submetidas a trabalho a frio e em seguida envelhecimento isotérmico a 650°C e então, analisadas por microscopia ótica, técnicas metalográficas e medições magnéticas. Observa-se queda na fração de ferrita tanto com o aumento da deformação quanto com o aumento do tempo de envelhecimento, resultantes de transformação de ferrita em austenita e da formação de fase sigma. Observou-se também maior cinética de formação de fase sigma com o aumento do grau de encruamento do aço em estudo.

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex, fase sigma, deformação a frio

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Desenho esquemático da região mais provável de algumas fases presentes em um AID	13
FIGURA 2. Seção isotérmica a 650°C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni	14
FIGURA 3. Diagrama TTT de precipitação da fase sigma no AID UNS S31803	15
FIGURA 4. Fração das fases α , γ e σ obtidas a partir de envelhecimento isotérmico a 800°C	16
FIGURA 5. Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o UNS S31803	17
FIGURA 6. Efeito do trabalho a frio na formação de fase sigma em AISI 310 envelhecido a 800°C	19
FIGURA 7. Série de amostras amarradas	21
FIGURA 8. Amostra solubilizada sem deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: Ácido Oxálico	23
FIGURA 9. Amostra solubilizada com 10% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: Ácido Oxálico	24
FIGURA 10. Amostra solubilizada com 30% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: Ácido Oxálico	24
FIGURA 11. Amostra solubilizada com 80% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: Ácido Oxálico	25
FIGURA 12. Amostra solubilizada sem deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH.	26
FIGURA 13. Amostra solubilizada com 10% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	26
FIGURA 14. Amostra solubilizada com 30% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	27
FIGURA 15. Amostra solubilizada com 80% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	27
FIGURA 16. Amostra sem deformação envelhecida a 650°C durante 10 min. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH.	28
FIGURA 17. Amostra com 10% de deformação envelhecida a 650°C durante 10 min. Austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Ataque: KOH	29

FIGURA 18. Amostra com 30% de deformação envelhecida a 650°C durante 10 min. Austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Ataque: KOH	29
FIGURA 19. Amostra com 80% de deformação envelhecida a 650°C durante 10 min. Austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Ataque: KOH	30
FIGURA 20. Amostra sem deformação envelhecida por 30 min a 650°C. Austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Ataque: KOH	31
FIGURA 21. Amostra com 10% de deformação envelhecida por 30 min a 650°C. Austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Ataque: KOH	31
FIGURA 22. Amostra com 30% de deformação envelhecida por 30 min a 650°C. Austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Ataque: KOH	32
FIGURA 23. Amostra com 80% de deformação envelhecida por 30 min a 650°C. Austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Ataque: KOH	32
FIGURA 24. Amostra sem deformação envelhecida por 1h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	33
FIGURA 25. Amostra com 10% de deformação envelhecida por 1h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	34
FIGURA 26. Amostra com 30% de deformação envelhecida por 1h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	34
FIGURA 27. Amostra com 80% de deformação envelhecida por 1h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	35
FIGURA 28. Amostra sem deformação envelhecida por 5h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	36
FIGURA 29. Amostra com 10% de deformação envelhecida por 5h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	36
FIGURA 30. Amostra com 30% de deformação envelhecida por 5h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	37
FIGURA 31. Amostra com 80% de deformação envelhecida por 5h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	37
FIGURA 32. Amostra sem deformação envelhecida por 24h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	38
FIGURA 33. Amostra com 10% de deformação envelhecida por 24h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	39
FIGURA 34. Amostra com 30% de deformação envelhecida por 24h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	39

FIGURA 35. Amostra com 80% de deformação envelhecida por 24h a 650°C. Sigma (preto), ferrita (α) e austenita (γ). Ataque: KOH	40
FIGURA 36. Amostra sem deformação envelhecida por 96h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	41
FIGURA 37. Amostra com 10% de deformação envelhecida por 96h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	41
FIGURA 38. Amostra com 30% de deformação envelhecida por 96h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH	42
FIGURA 39. Amostra com 80% de deformação e envelhecida por 96h a 650°C quebrada no resfriamento	42
FIGURA 40. Amostra com 80% de deformação envelhecida por 96h a 650°C. Sigma (preto), ferrita (cinza) e austenita (branco). Ataque: KOH por 15 segundos.....	43
FIGURA 41. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento térmico para envelhecimento a 650°C e 0% de deformação a frio	44
FIGURA 42. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento térmico para envelhecimento a 650°C e 10% de deformação a frio	44
FIGURA 43. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento térmico para envelhecimento a 650°C e 30% de deformação a frio	45
FIGURA 44. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento térmico para envelhecimento a 650°C e 80% de deformação a frio	45
FIGURA 45. Fração volumétrica de ferrita em função da deformação a frio para todos os tempos de envelhecimento	46
FIGURA 46. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 10 min	46
FIGURA 47. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 30 min	47
FIGURA 48. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 1h	47
FIGURA 49. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 5h	48
FIGURA 50. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 24h	48
FIGURA 51. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 96h	49

FIGURA 52. Fração de sigma em função do tempo de envelhecimento em amostras sem deformação	49
Figura 53. Fração de sigma em função do tempo de envelhecimento em amostras com 10% de deformação	50
Figura 54. Fração de sigma em função do tempo de envelhecimento em amostras com 30% de deformação	50
Figura 55. Fração de sigma em função do tempo de envelhecimento em amostras com 80% de deformação	51
Figura 56. Comparação da amostra do aço solubilizado deformado 80% (a) com a mesma amostra após envelhecimento a 650°C por 96h	52
Figura 57. Fração volumétrica de ferrita em função da porcentagem de deformação para as amostras solubilizadas	53
Figura 58. Frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma para as amostras sem deformação	54
Figura 59. Frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma para as amostras com 80% de deformação	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVO	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
4 METODOLOGIA	21
4.1 Material em estudo e tratamentos térmicos	21
4.2 Preparação dos corpos de prova	22
4.3 Caracterização microestrutural	22
5 RESULTADOS	23
5.1 Microscopia óptica	23
5.1.1 Ataques em ácido oxálico	23
5.1.1 Ataques em hidróxido de potássio	25
5.2 Caracterização quantitativa da microestrutura	43
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	52
7 CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis são ligas de aço com no mínimo 12% de cromo livre em sua matriz, o que permite a formação de uma película passiva, não-porosa e auto-regenerativa protegendo a superfície de corrosão. Além do cromo estes aços também apresentam outros elementos de liga, tais como níquel, molibdênio e nitrogênio aumentando ainda mais a resistência a corrosão (SEDRICKS, 1996).

Aços Inoxidáveis Dúplex (AID) são os que apresentam microestrutura bifásica com fração volumétrica de aproximadamente 50% de cada fase (DAVIS, 1994). Normalmente são compostos por uma matriz ferrítica cúbica de corpo centrado representada por α e ilhas de austenita cúbica de face centrada representada por γ (SOLOMON, 1982).

AIDs apresentam muitas vantagens em comparação com aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, entre elas: têm aproximadamente o dobro da resistência mecânica dos austeníticos comuns porém associada a alta tenacidade, maior soldabilidade que os ferríticos, elevada resistência a corrosão-sob-tensão e a corrosão em meios contendo cloretos (CHARLES, 1994). Sua elevada resistência a tração permite redução de seções resistentes o que pode levar a uma redução de peso de até 50% dependendo da norma de projeto adotada, além disso, dependendo da aplicação, o equipamento pode ter uma vida maior por causa da resistência a corrosão (CHARLES, 1997). A Tabela 1 mostra a economia em massa alcançada pela substituição do aço austenítico AISI 316 L pelo AID UNS S31803 segundo diferentes normas de projeto.

Tabela 1 - Economia em massa segundo diferentes normas

Código	País	Tensão admissível ($e=20\text{mm}$, 20°C) [MPa]		Economia em massa [%]
		AISI 316 L	AID UNS S31803	
ASME VIII	EUA	115	155	26
CODAP 90, f.1	França	170	275	38
BS 5.500	Inglaterra	150	289	48
ADW 2	Dinamarca	150	300	50

FONTE: CHARLES, 1997.

Sua produção ainda é pequena se comparada com aços ferríticos ou austeníticos, porém sua importância se dá por suas propriedades mecânicas que permitem um uso bastante específico em indústrias químicas, petrolíferas, de geração de energia, papel e celulose, entre

outras (BUDGIFVARS, 1986). Algumas aplicações típicas específicas para o AID UNS S31803 são tubos para trocadores de calor em refinarias, indústrias de processamento, indústrias químicas, e outras indústrias que usam água como fluido de trabalho (ASM METALS HANDBOOK, 1993).

Contudo, nesses aços existe a possibilidade da precipitação de fases indesejadas quando submetidos a soldagem, conformação a quente, envelhecimentos isotérmicos e outros tratamentos térmicos. Estas fases podem comprometer as propriedades mecânicas, resistência à corrosão e causar fragilização. Existem duas fases principais que se formam sob essas condições, fase α' e fase sigma (σ) (INOX'90, 1990).

A fase sigma surge em aços austeníticos com mais de 16% Cr e menos de 32% Ni, tem estrutura tetragonal complexa com 30 átomos por célula, e forma-se de forma lenta começando pelos contornos de grão, favorecida por altos níveis de Cr, Si, Mo, Ti, trabalho a frio e pequeno tamanho de grão. É provavelmente a fase mais prejudicial que pode precipitar, pois é dura, reduz ductilidade e tenacidade. (SEDRIKS, 1996)

2 OBJETIVO

Durante envelhecimento isotérmico, determinadas sequências de tratamento térmico, conformação a quente ou soldagem de aços inoxidáveis duplex pode ocorrer a precipitação de fases indesejáveis afetando suas propriedades, tornando necessário o estudo da cinética de transformação de fases. Tem-se como objetivo nesse trabalho suprir uma ausência de dados e estudar a cinética de transformação de fases do aço UNS S31803 a 650°C em condições variadas de encruamento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ligas dúplex são aquelas em que duas fases se apresentam em fração volumétrica substancial. Um aço inoxidável dúplex é aquele em que as duas fases presentes são inoxidáveis, ou seja, possuem mais de 12% de Cr em sua estrutura; os mais comuns são os compostos por ferrita de estrutura cúbica de corpo centrado, identificada por α e austenita de estrutura cúbica de face centrada, identificada por γ (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Os principais elementos constituintes dos aços são ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni), e em menor proporção molibdênio (Mo) e nitrogênio (N). Para se conseguir formar uma estrutura dúplex é necessário que a liga apresente composição no campo bifásico ferrita-austenita dos diagramas ternários Fe-Cr-Ni e que esta receba tratamento isotérmico na temperatura indicada pelo diagrama, seguido de resfriamento rápido (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Os aços inoxidáveis dúplex, quando em condição solubilizada e resfriados em água, apresentam estruturas termicamente estáveis em altas temperaturas, mas são metaestáveis na temperatura ambiente; então, qualquer sinal de aquecimento é capaz de “desencadear” uma tendência de reorganização para uma condição de equilíbrio estável. Nesse processo pode acontecer a precipitação de carbonetos, nitretos, e outras fases deletérias, tais como: pi (π), chi (χ) e sigma (σ) (ELMER, PALMER e SPECHT, 2007). A tabela 2 contém as fases encontradas na estrutura dos aços inoxidáveis dúplex, sua fórmula química e o intervalo de temperatura em que podem ser observadas.

Tabela 2 - Fases encontradas na estrutura dos aços inoxidáveis dúplex e suas características.

<i>PRECIPITADO</i>	<i>FÓRMULA QUÍMICA</i>	<i>INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)</i>
σ	Fe-Cr-Mo	600 a 1000
Nitreto de cromo	Cr ₂ N	700 a 900
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	700 a 900
R	Fe-Cr-Mo	550 a 800
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550 a 600
M ₇ C ₃	M ₇ C ₃	950 a 1050

Fonte: Karlsson, Ridgal e Lake, 2000.

A localização mais provável de algumas das fases que causam a fragilização é mostrada esquematicamente na Figura 1.

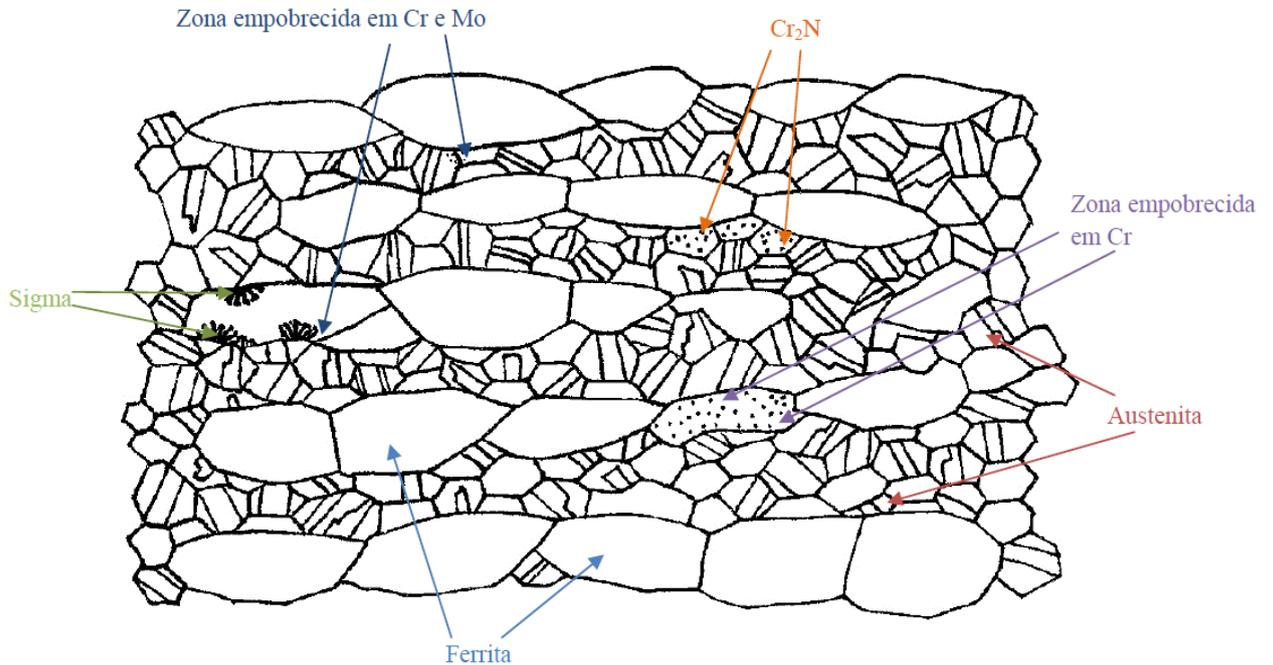


Figura 1. Desenho esquemático da região mais provável de algumas fases presentes em um AID. Fonte: Brandi; Padilha, 1990

Em função da temperatura em que ocorre a fragilização do AID, tem-se: fragilização de baixa temperatura, ou fragilização de 475°C que limita a temperatura máxima de utilização do material, e ocorre durante o uso na faixa de temperaturas de 300 a 500°C, e a fragilização de alta temperatura que ocorre na faixa de 600 a 1200°C causada pelo processo de fabricação, por soldagem ou tratamento térmico pós-soldagem (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Segundo Brandi; Padilha (1990) a fragilização é separada pelas fases responsáveis, sendo elas: alfa linha (α') e sigma.

As fases α , γ , σ , α' podem ser observadas na seção isotérmica do sistema Fe-Cr-Ni para 650°C mostrado na Figura 2.

Quando comparada com as demais fases intermetálicas observadas na estrutura dos AID a fase sigma é a que apresenta o volume mais considerável, portanto seu estudo é extremamente importante e em muitos casos é comum que as outras fases precipitadas nestes aços sejam desconsideradas nas análises das propriedades do material, elegendo-se a fase sigma como principal responsável pela degradação de tais propriedades (KARLSSON, RIDGAL e LAKE, 2000).

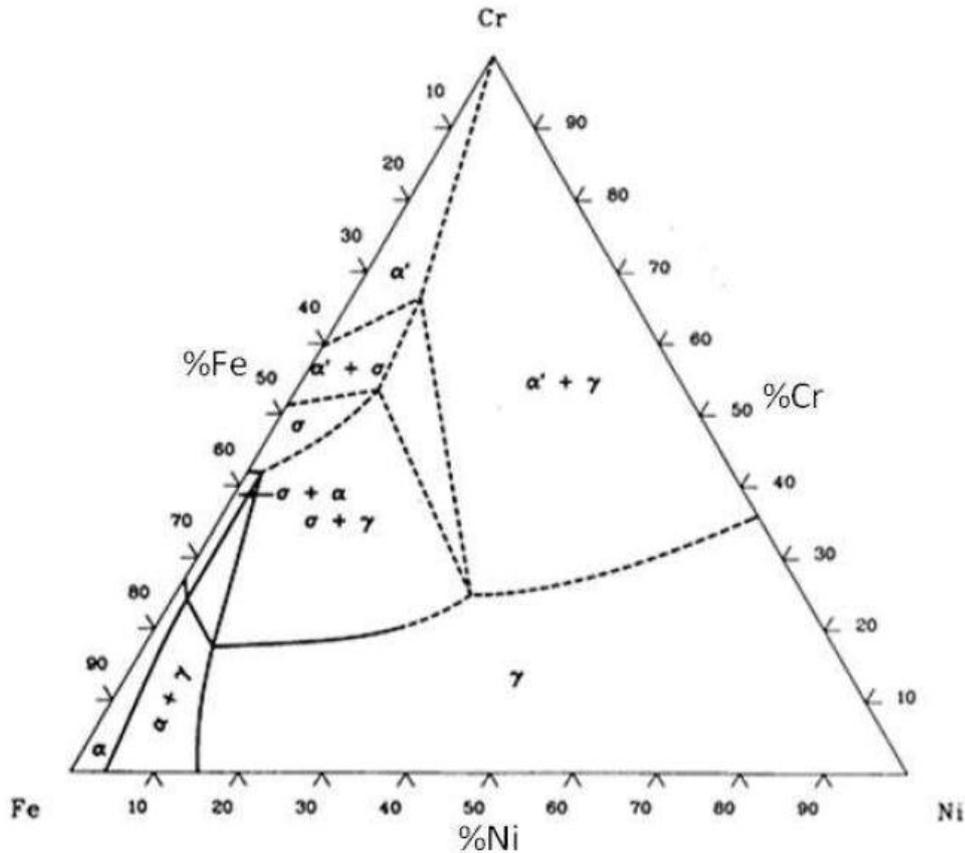


Figura 2. Seção isotérmica a 650°C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni. Fonte: Raynor e Rivilin, 1988

A fase sigma é não magnética a temperatura ambiente, apresenta estrutura tetragonal e se torna termicamente estável a aproximadamente 950°C (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007), tendo sua faixa de formação desde 600 até 1000°C (ATAMERT; KING, 1993), sendo caracterizada por elevados níveis de dureza (900 a 1000HV) e fragilidade a temperatura ambiente (MAEHARA *et al*, 1983).

A formação de sigma se dá por nucleação heterogênea, independente da orientação cristalográfica entre as fases envolvidas na reação (ATAMERT; KING, 1993). Por ser rica em cromo, molibdênio e silício, que são elementos estabilizadores da ferrita, sua formação em aços dúplex solubilizados se dá principalmente a partir da ferrita presente (ELMER, PALMER e SPECHT, 2007), preferencialmente nas interfaces α/γ (MAEHARA *et al*, 1983; SOLOMON; DEVINE, 1982), e nos pontos triplos de AIDs (NILSSON, 1992; BONOLLO; TIZIANI; FERRO, 2005).

Segundo Chen e Yang (2001) a difusão dos principais elementos formadores de sigma é muito mais fácil na ferrita do que na austenita, e Dos Santos (2010) comprova essa afirmação ao calcular razão entre os coeficientes de difusão do cromo na austenita e ferrita e obter, por exemplo, que para a temperatura de solubilização de 1000°C o coeficiente de

difusão na ferrita é cerca de 50 vezes superior ao na austenita, e que para a temperatura de 600°C essa diferença aproxima-se de 580 vezes.

A formação de fase sigma pode ocorrer por mecanismos distintos: produto da decomposição eutetóide da ferrita original, e através de nucleação e crescimento a partir da ferrita ou da austenita, sendo este último mecanismo possível apenas após o consumo total da ferrita presente (MAGNABOSCO, 2005).

A precipitação de sigma a partir da ferrita (α – solução sólida supersaturada) metaestável pode ocorrer de forma contínua, originando sigma com morfologia maciça e ferrita secundária empobrecida em Cr (α_2), ou descontínua, originando sigma com morfologia lamelar e α_2 .

Pela decomposição eutetóide a partir da ferrita tem-se a formação de austenita empobrecida em Cr e Mo em comparação com a austenita original (também conhecida por austenita secundária) e sigma, de morfologia lamelar se a decomposição for lamelar, ou maciça se divorciada (SOLOMON; DEVINE, 1982; NILSSON, 1992). A reação se dá por nucleação e crescimento, apresentando uma curva com aparência de um “C” (GUNN, 1997).

A Figura 3 mostra o diagrama TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) da fase sigma no AID UNS S31803.

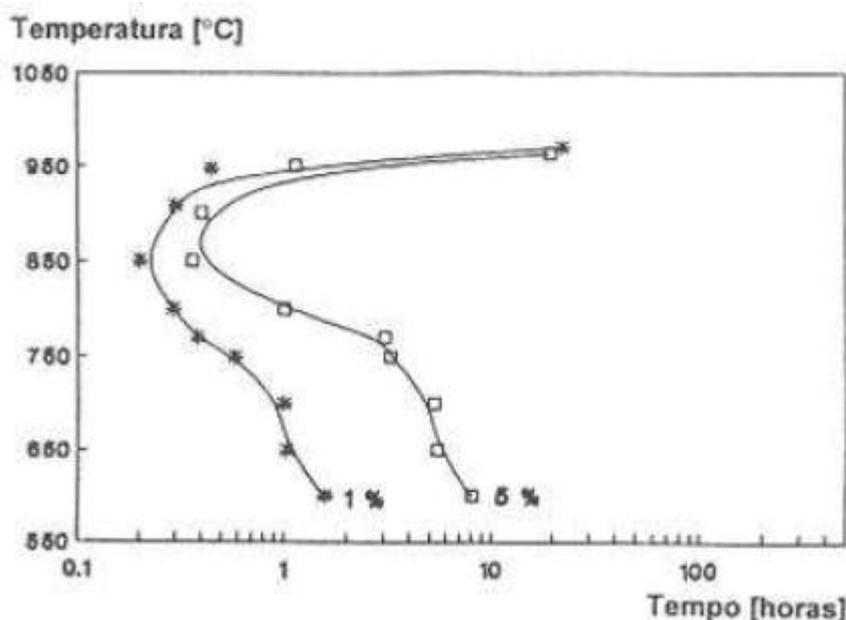


Figura 3. Diagrama TTT de precipitação da fase sigma no AID UNS S31803. Fonte: Brandi, 1992

Segundo Maehara *et al* (1983) no aço UNS S31803 solubilizado a 1250°C por 30 min e envelhecido a 800°C, a formação de sigma se inicia preferencialmente por decomposição eutetóide, porém após o consumo da ferrita a fração de sigma continua a crescer, e há uma

diminuição na fração de austenita, indicando crescimento de sigma a partir desta fase. Nos primeiros 40 min registra-se fração menor que 5% de sigma; e uma diminuição de ferrita de 80 para 60% e um aumento de austenita de 20 para 40%, esse reequilíbrio entre α e γ não pode ser justificado apenas pelo crescimento de sigma, porém isso não foi tratado pelos autores. Na figura 4 tem-se a variação das fases durante o processo de envelhecimento realizado pelos autores.

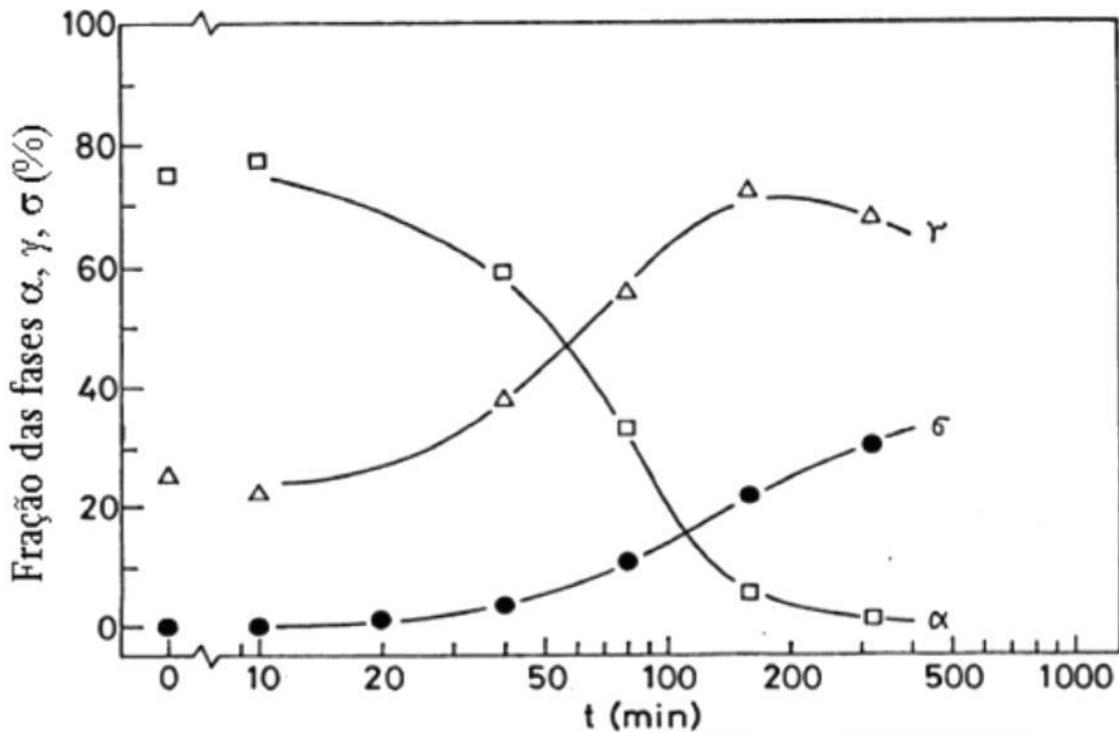


Figura 4. Fração das fases α , γ e σ obtidas a partir de envelhecimento isotérmico a 800°C. Fonte: Dos Santos (2010) adaptado de Maehara *et al* (1983).

De forma geral, constata-se que em até 0,1 hora de envelhecimento entre 700°C e 900°C a fase sigma se forma nas interfaces ferrita/ferrita e austenita/ferrita por meio de decomposição eutetóide, e que em tempos superiores a esse as frações de ferrita e austenita decrescem, indicando consumo destas fases para o crescimento da fração volumétrica de fase sigma juntamente com a decomposição eutetóide de ferrita (MAGNABOSCO, 2005).

Na figura 5 pode ser observado o diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 onde se constata que a temperatura de maior cinética de precipitação de fase sigma se dá a 850°C.

Quanto mais baixa a temperatura de formação de sigma, mais frágil se torna o material, e mesmo com pequenas deformações é possível verificar fratura frágil em partículas de sigma. As chances de se obter fratura dúctil aumentam se a temperatura de precipitação for maior (por volta de 950°C) (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

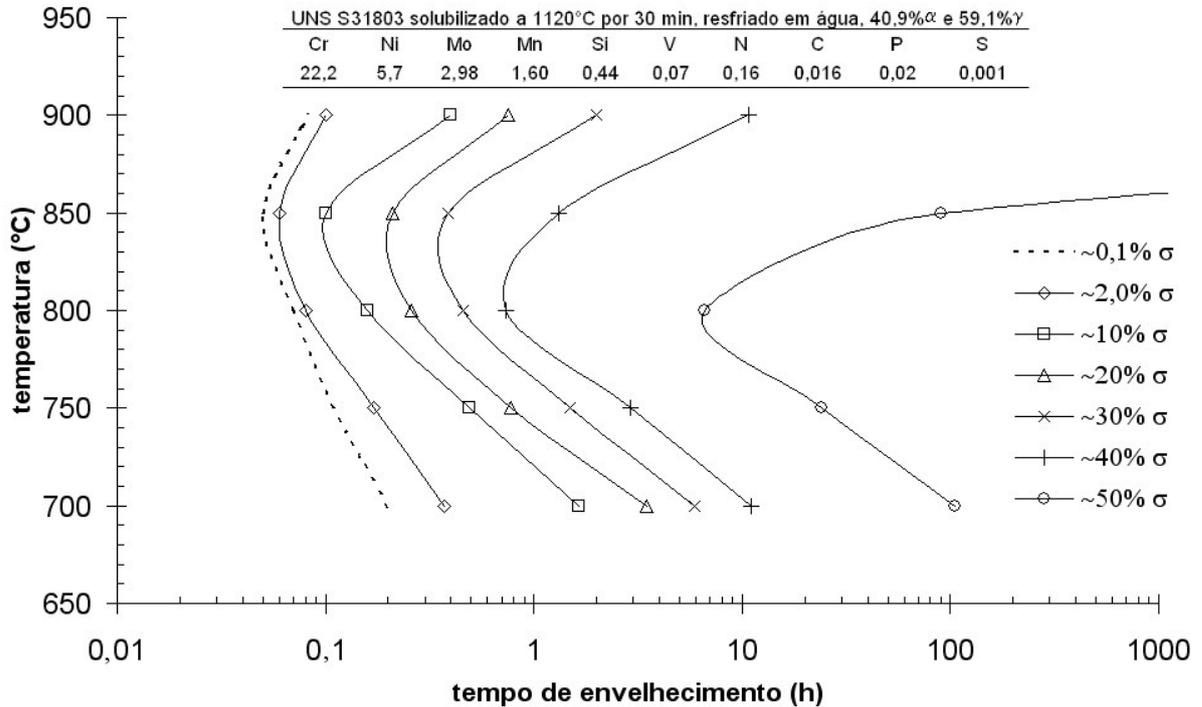


Figura 5. Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803. Fonte: MAGNABOSCO, 2005

A cinética de formação de sigma pode ser descrita pela equação de Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) que representa uma das teorias mais utilizadas em sistemas com nucleação e crescimento. Nesta equação (1), f é a fração de fase formada ($0 < f < 1$); k é constante dependente da energia de ativação para a formação da fase (taxas de nucleação e crescimento no sistema); t representa tempo de tratamento isotérmico, e n , expoente de J-M-A, variando de 1 a 4 independente da temperatura, mas dependente do mecanismo de nucleação e crescimento (PORTER; EASTERLING, 1992).

$$f = 1 - e^{(-k.t^n)} \quad (1)$$

A constante k pode ser calculada pela expressão (2) onde R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e Q_σ é a energia de ativação necessária para a formação de sigma.

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{Q_\sigma}{RT}\right)} \quad (2)$$

Magnabosco (2009) por um rearranjo das Expressões 1 e 2 pode calcular os valores de 185 kJ.mol^{-1} para a energia de ativação Q_{σ} para nucleação e crescimento de sigma na ferrita e $1,6.10^9$ para o termo pré exponencial k_0 , porém esses valores são válidos apenas na faixa de 700 a 850°C onde é possível aproximação linear.

O valor da energia de ativação calculado é similar ao para difusão de Cr em ferrita ($235\pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para “bulk diffusion” e 218 kJ.mol^{-1} para difusão em contornos de grão α -Fe) e menor que a energia de ativação necessária para difusão de Cr em austenita ($278\pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) valores esses encontrados em Bowen (1970), indicando que a nucleação e crescimento da fase sigma depende fortemente da difusão de Cr para os contornos de grão ou interfaces austenita-ferrita (MAGNABOSCO, 2009).

O valor médio para o expoente n determinado no intervalo de validade dos valores de Q_{σ} e k_0 é $n=0,915\pm 0,144$, próximo de uma unidade, valor esse associado por Christian (2002) a precipitação descontínua, considerando nucleação em contorno de grão depois da saturação.

A temperatura de solubilização do material pode influenciar na cinética de formação de sigma, porque uma vez que a fração volumétrica de ferrita aumenta com o aumento da temperatura de solubilização, diminui-se a quantidade de interfaces α/γ , diminuindo o número de locais heterogêneos, inibindo sua formação (NILSSON, 1992).

Em aços inoxidáveis austeníticos da série 300 sigma se forma de forma muito lenta, começando pelos contornos de grão, favorecida por altos níveis de Cr, Mo, Silício (Si), Titânio (Ti), pequeno tamanho de grão e trabalho a frio. A Figura 6 mostra que o trabalho a frio pode influenciar na formação de sigma no AISI 310, há aumento na formação de sigma para um mesmo tempo de envelhecimento causado pelo trabalho a frio (SEDRICKS, 1996).

Já a fase alfa linha (α') tem sua precipitação esperada em temperaturas inferiores a 500°C , sendo especialmente estudada a 475°C (KOBAYASHI, WOLYNEC, 1999). Como consequência de um resfriamento rápido o suficiente para evitar a formação de sigma, tem-se proposto que ocorre um domo de miscibilidade do sistema Fe-Cr, e neste domo há a decomposição da ferrita nas fases α_{Fe} e α' . De estrutura cúbica de corpo centrado, resulta da decomposição direta da ferrita das ligas Fe-Cr em fase alfa rica em ferro (α_{Fe}) e uma fase rica em Cr (α'), ou da decomposição eutetóide da fase sigma nessas fases. Dependendo da composição da ferrita a formação de α' a partir desta fase pode se dar via nucleação e crescimento de precipitados ou por desenvolvimento de decomposição espinodal (SOLOMON; DEVINE, 1982). Independente do mecanismo de formação, causa fragilização da ferrita, aumento da dureza (NILSSON, 1992), e queda na resistência a corrosão por pite (URA; PADILHA; ALONSO, 1994).

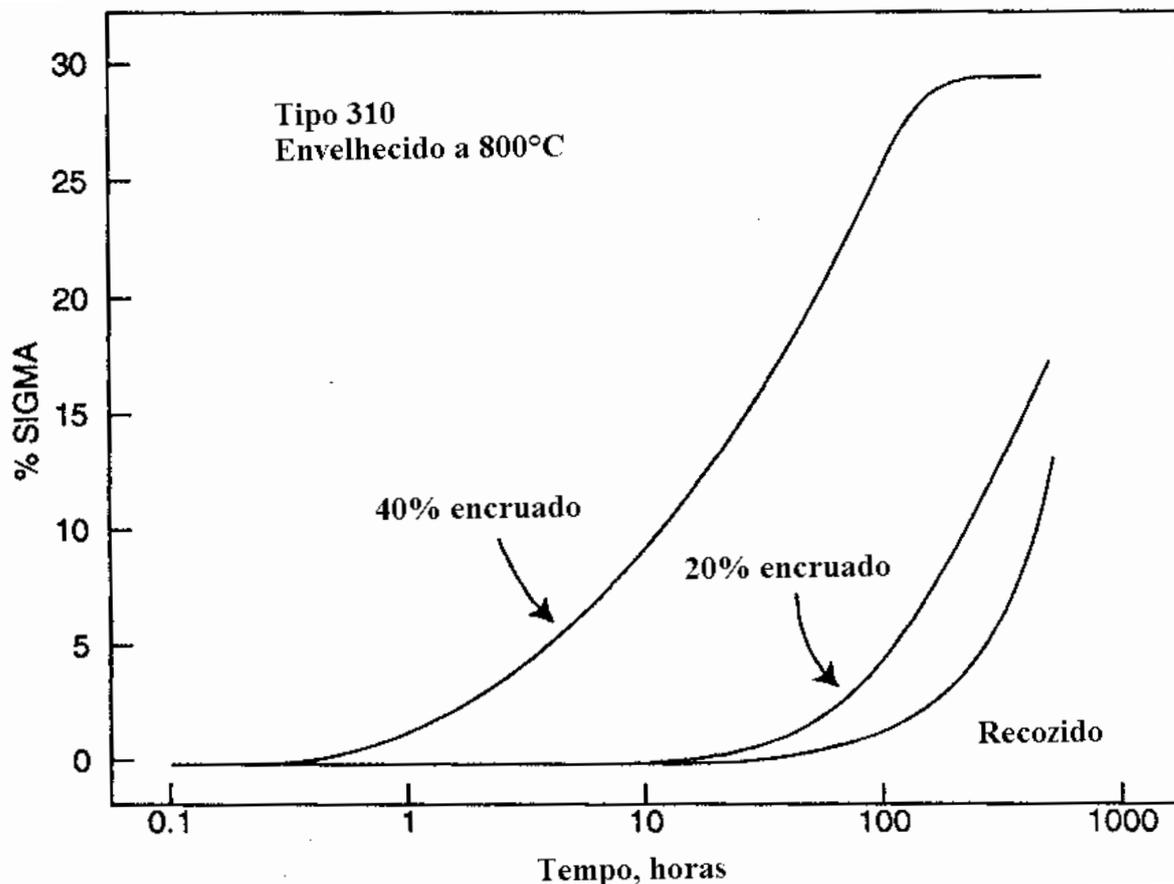


Figura 6. Efeito do trabalho a frio na formação de fase sigma em AISI 310 envelhecido a 800°C. Fonte: FUKASE, 1977

No trabalho de Solomon e Koch (1979) constatou-se formação de α' para curtos tempos de envelhecimento a 600°C, demonstrando que o limite superior para formação dessa fase é maior em ligas contendo elementos como Ni, Mo, e/ou Cu. Também afirmam que precipitados de α' formados em até 2h de envelhecimento são metaestáveis e podem ser substituídos por outros precipitados como carbonetos de cromo, nitretos de cromo, fase chi e fase sigma a partir de 30h de envelhecimento. É provável a coexistência de fase α' e σ em envelhecimentos realizados a 600°C, conforme indicado por Borba e Magnabosco (2008).

Quanto a fase chi, formada em menores tempos e menores temperaturas que sigma (LI, MIODOWNIK E SAUNDERS, 2002) esta pode servir como núcleo heterogêneo para sua formação. Chi se forma principalmente nos pontos triplos da fase ferrítica. Em tempos longos de envelhecimento é sugerida a transformação de chi em sigma (CALLIARI, ZANESCO E RAMOUS, 2006).

Já é de conhecimento que induzir deformação plástica a aços C-Mn na região austenítica, por exemplo, realça a transformação de ferrita em austenita, uma vez que a

deformação plástica introduz pontos de nucleação mais potentes e leva a uma força maior para a transformação (HANLON; SIETSMA; ZWAAG, 2001). Então é possível que nos AID o encruamento também possa interferir na transformação de ferrita em austenita.

4 METODOLOGIA

4.1 Material em estudo e tratamentos térmicos

O aço inoxidável UNS S31803 para realização dos experimentos foi obtido na forma de barra cilíndrica de 20mm de diâmetro laminada a quente e posteriormente tratada a 1100°C por 30 minutos e resfriada em água. A composição química do material pode ser constatada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química (% de massa) do aço em estudo

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	P	S	Fe
22,1	5,4	3,15	0,76	0,178	0,015	0,45	0,02	0,005	balanço

Discos de espessura média $5,11 \pm 0,11$ mm foram cortados a partir da barra e laminados a frio no laminador do CDMatM-FEI com 0%, 10%, 30% e 80% de redução de área transversal.

As 24 amostras foram separadas em séries contendo um exemplar de cada deformação. Essas séries foram amarradas conforme a Figura 7, mantendo espaço entre as amostras para permitir aquecimento e resfriamento uniforme em toda a superfície.



Figura 7. Série de amostras amarradas.

Na sequência as séries sofreram envelhecimento isotérmico a 650°C por tempos de 10 min, 30 min, 1h, 5h, 24h e 96h, seguidos de resfriamento em água, com objetivo de formar

microestruturas com diferentes frações de fases. Os tratamentos foram conduzidos sob vácuo em forno tubular com variação máxima de temperatura de 2°C.

4.2 Preparação dos corpos de prova

A preparação dos corpos de prova metalográficos foi feita no equipamento de polimento semi-automático Struers Abramin do CDMatM-FEI através do lixamento até 500*mesh* antes de serem polidos com pasta de diamante de granulação 6µm, 3µm, e 1µm, utilizando álcool etílico como lubrificante nas etapas de polimento.

4.3 Caracterização microestrutural

As amostras solubilizadas com e sem deformação foram submetidas a ataque eletrolítico com solução de 10% de Ácido Oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), a 6Vcc de diferença de potencial por 15 segundos para identificação das fases ferrita e austenita.

Para a identificação de fase sigma foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio (KOH), a 2Vcc de diferença de potencial por até um minuto.

Todas as amostras preparadas metalograficamente, após os ataques descritos, foram observadas num microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI.

A fração volumétrica de ferrita (% α) foi obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições foram realizadas em cada uma das séries de amostras. Já a fração volumétrica de fase sigma (% σ) foi determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio já descrito, foram submetidas a análise de imagens através do software QMetals, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado ao microscópio LEICA DMLM anteriormente citado, também pertencente ao CDMatM-FEI. Foram analisados 20 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.

5 RESULTADOS

5.1 Microscopia óptica

5.1.1 Ataques em ácido oxálico

A análise por microscopia óptica após o ataque eletrolítico em solução de 10% de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) das amostras solubilizadas permite a identificação das fases α e γ , os contornos de grão e as maclas em grãos de γ . As figuras 8 a 11 apresentam estas micrografias.

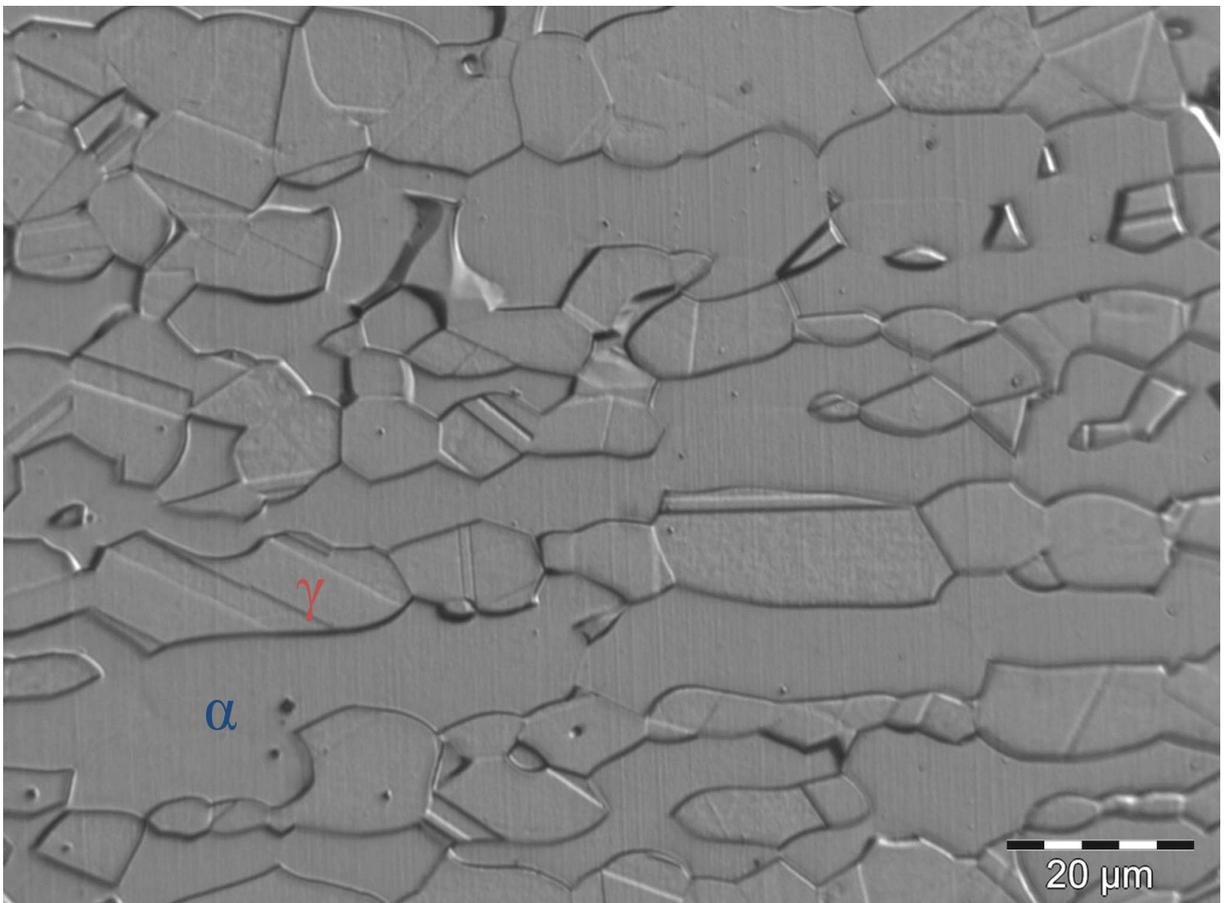


Figura 8. Amostra solubilizada sem deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: Ácido Oxálico.

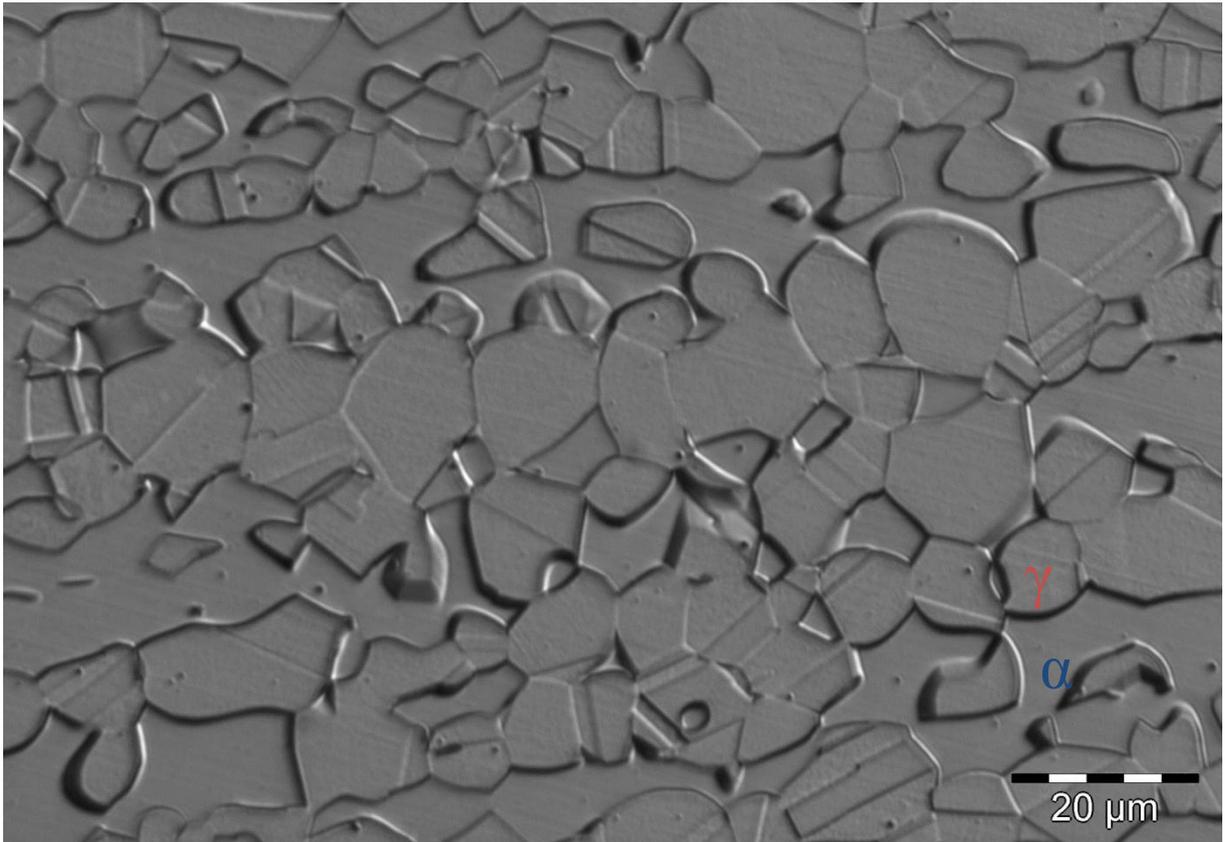


Figura 9. Amostra solubilizada com 10% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: Ácido Oxálico.

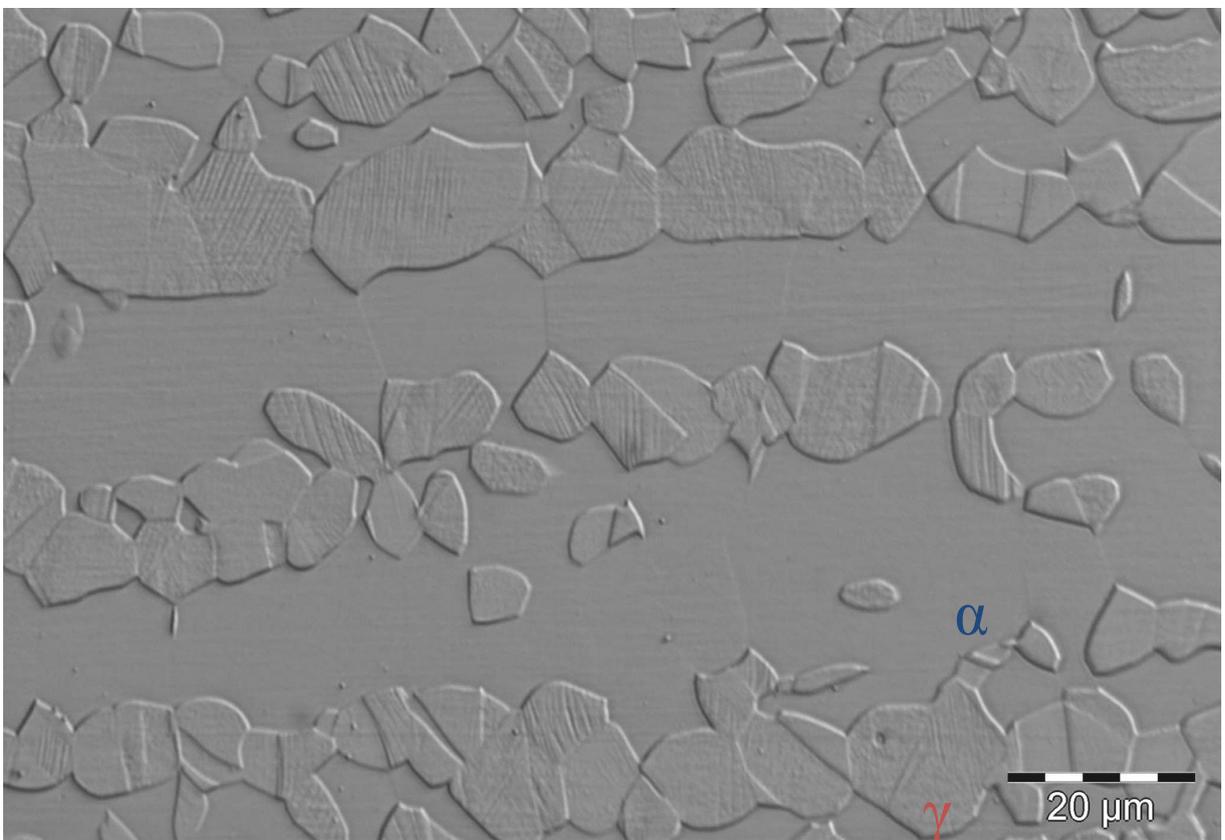


Figura 10. Amostra solubilizada com 30% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: Ácido Oxálico.

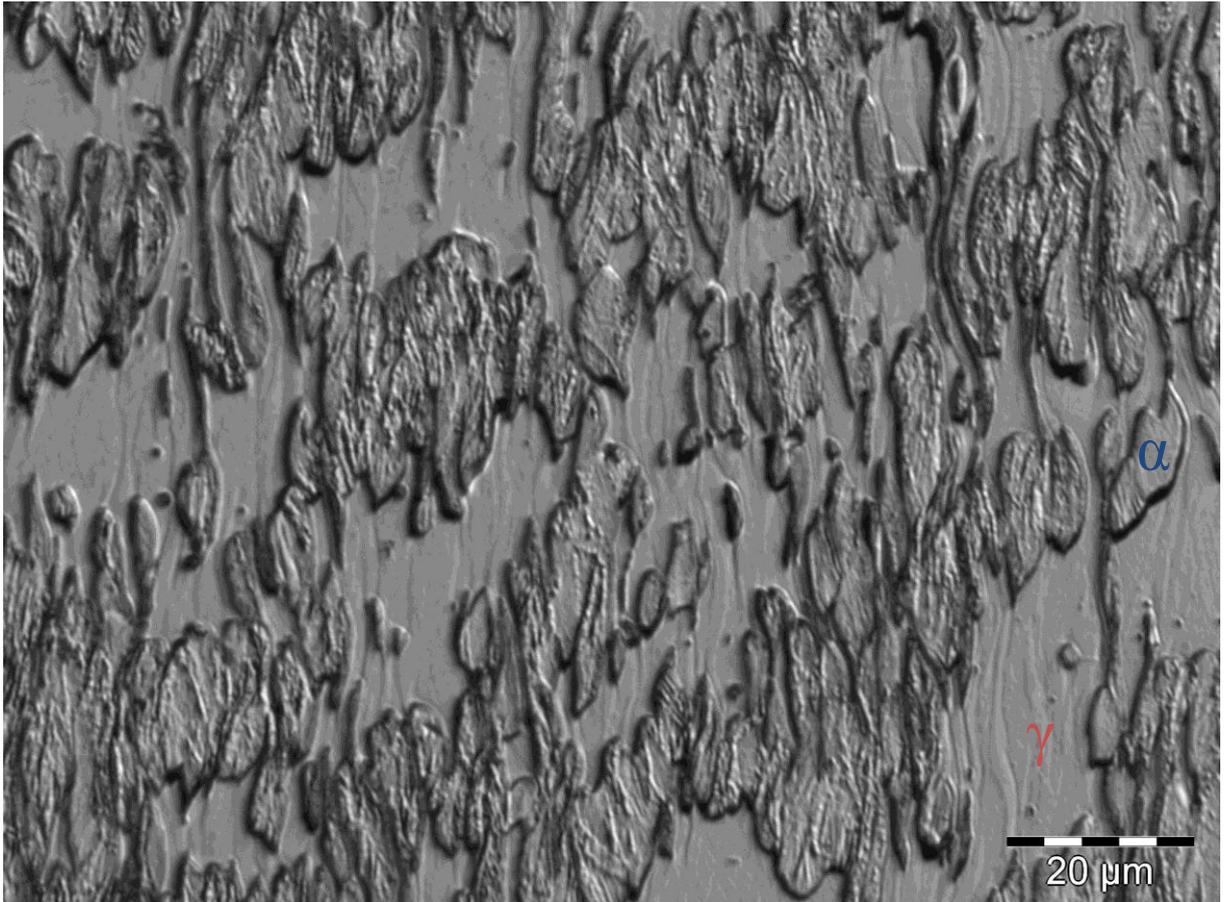


Figura 11. Amostra solubilizada com 80% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: Ácido Oxálico.

5.1.2 Ataques em hidróxido de potássio.

A análise por microscopia óptica após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio (KOH) das amostras solubilizadas, apresentadas nas figuras 12 a 15, teve como objetivo a revelação de sigma; no entanto, nestas figuras referentes as amostras apenas solubilizadas não há formação visível.

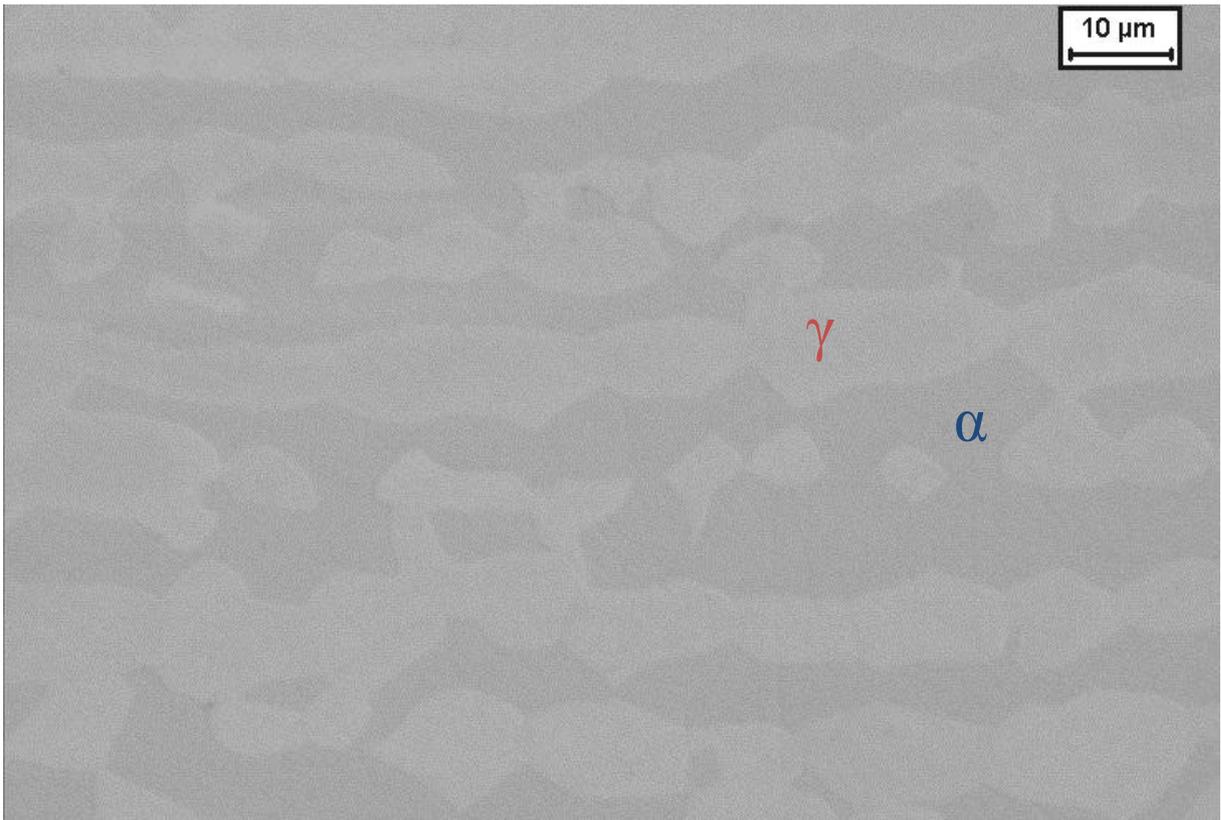


Figura 12. Amostra solubilizada sem deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH

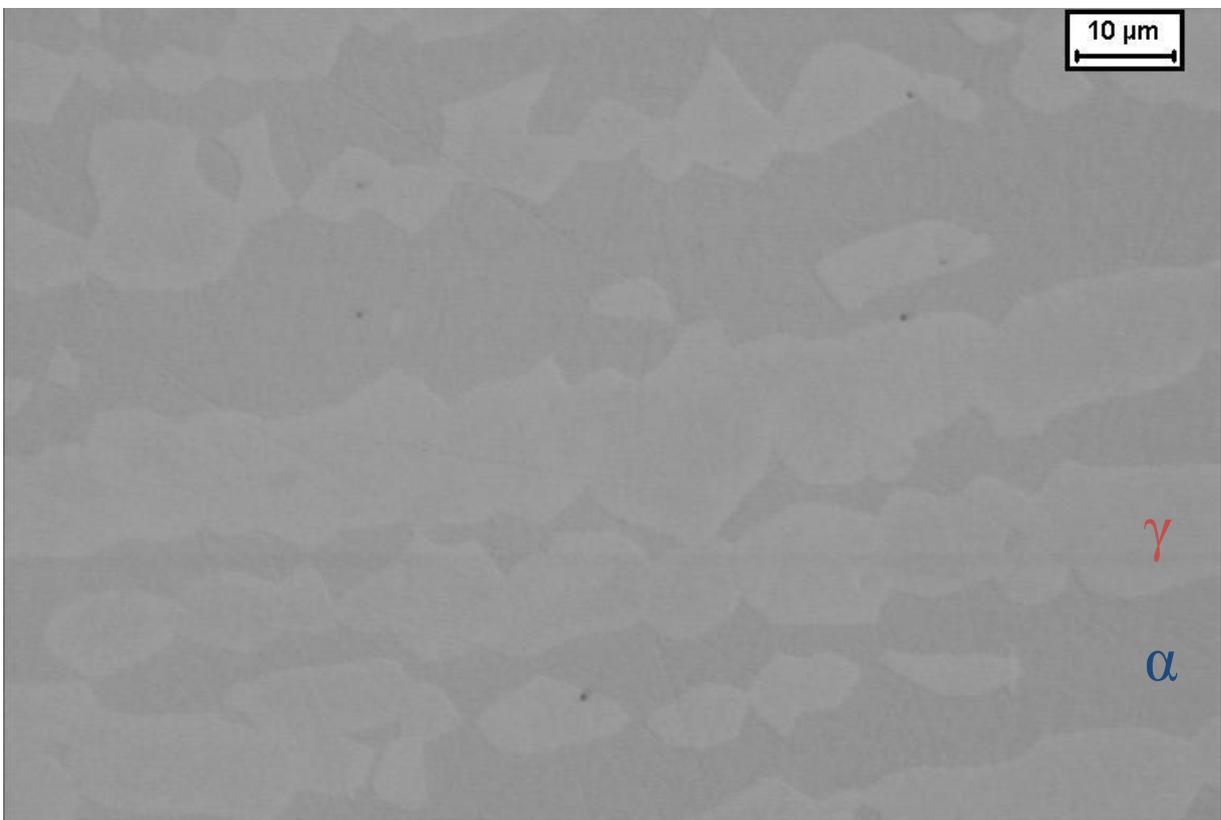


Figura 13. Amostra Solubilizada com 10% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH.



Figura 14. Amostra solubilizada com 30% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH.

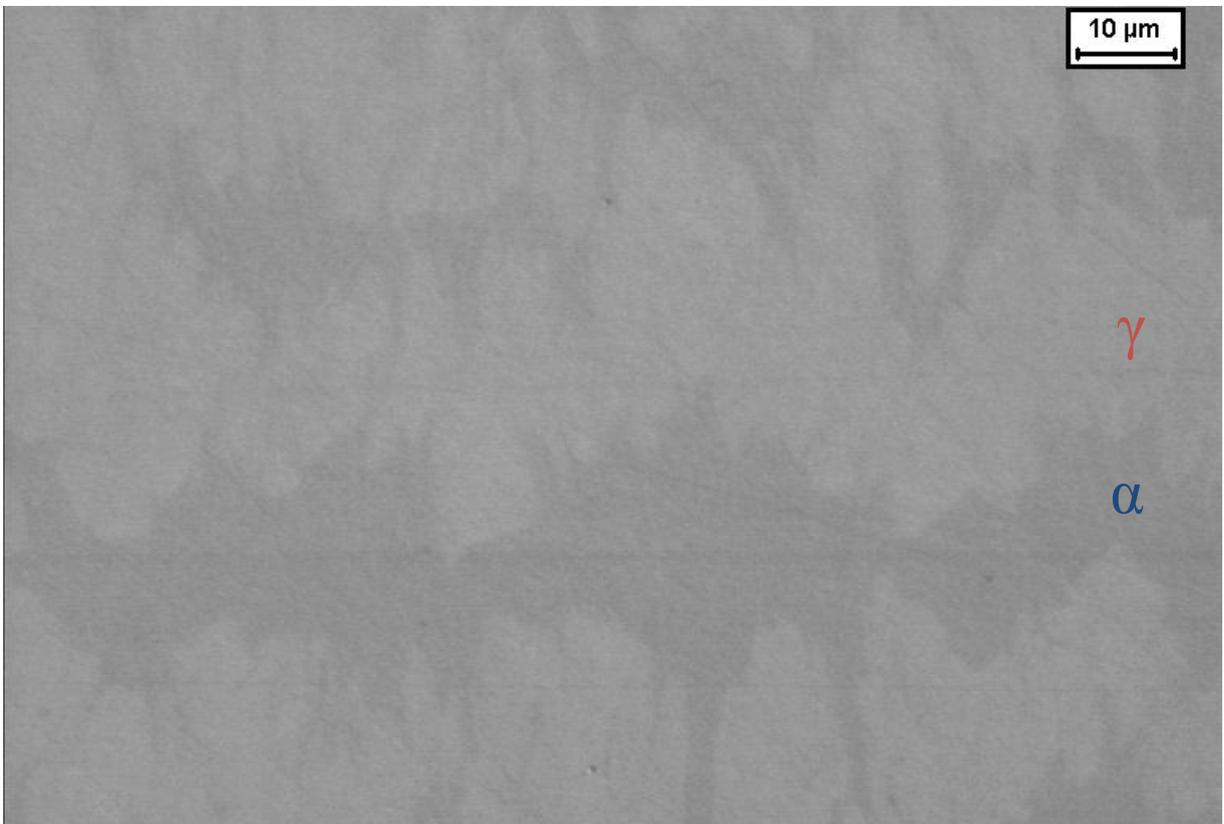


Figura 15. Amostra solubilizada com 80% de deformação. Austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH.

Nas figuras 16 a 19 temos as micrografias referentes às amostras envelhecidas por 10min a 650°C após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio (KOH), pode-se observar que não há formação visível de sigma na amostra sem deformação, porém nas amostras com deformação começam a aparecer pontos de sigma, a 10 e 30% de deformação nos contornos de grão ferrita-ferrita e a 80% de deformação por toda a amostra devido a grande densidade de discordâncias, que criam mais núcleos heterogêneos para a formação de fase sigma.

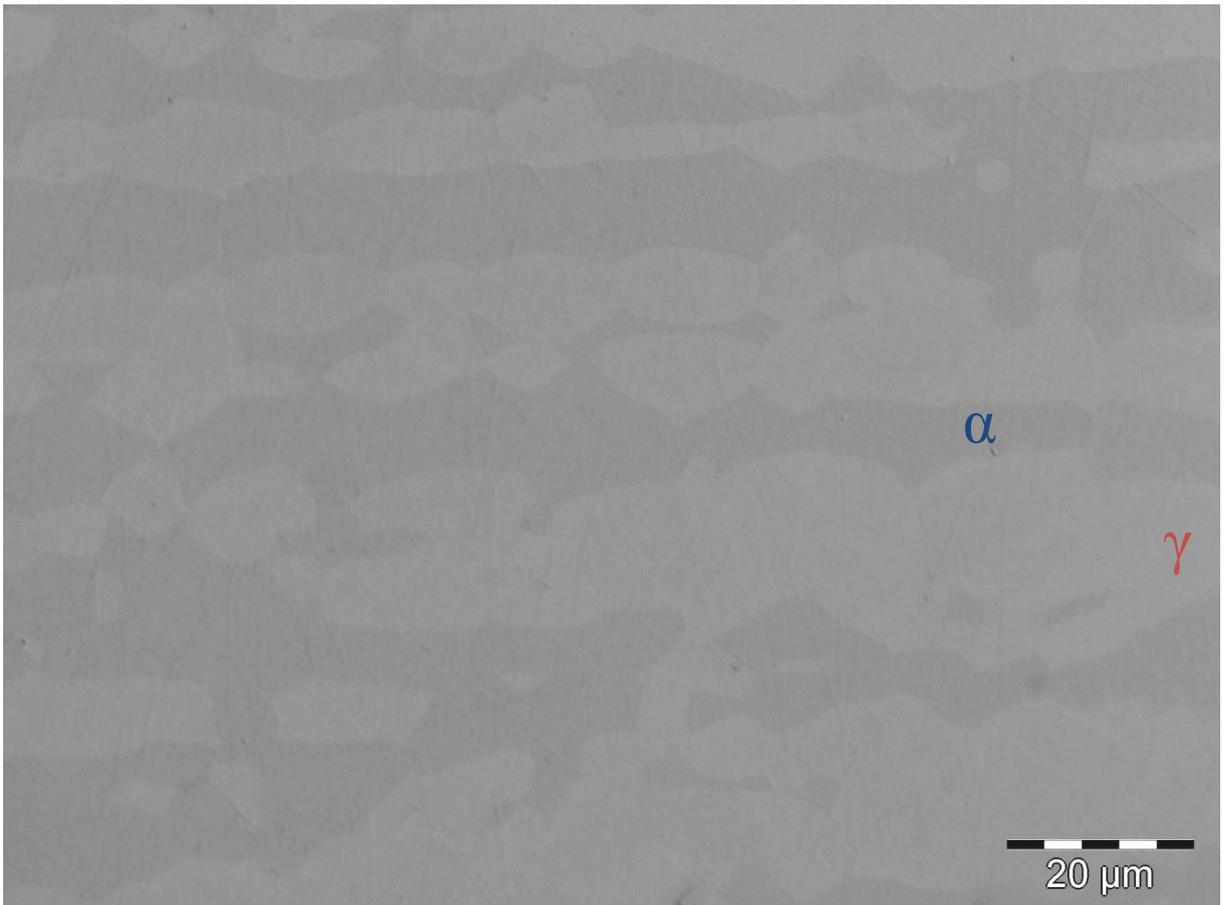


Figura 16. Amostra sem deformação envelhecida a 650°C durante 10 min. Austenita (γ) e ferrita (α).
Ataque: KOH.

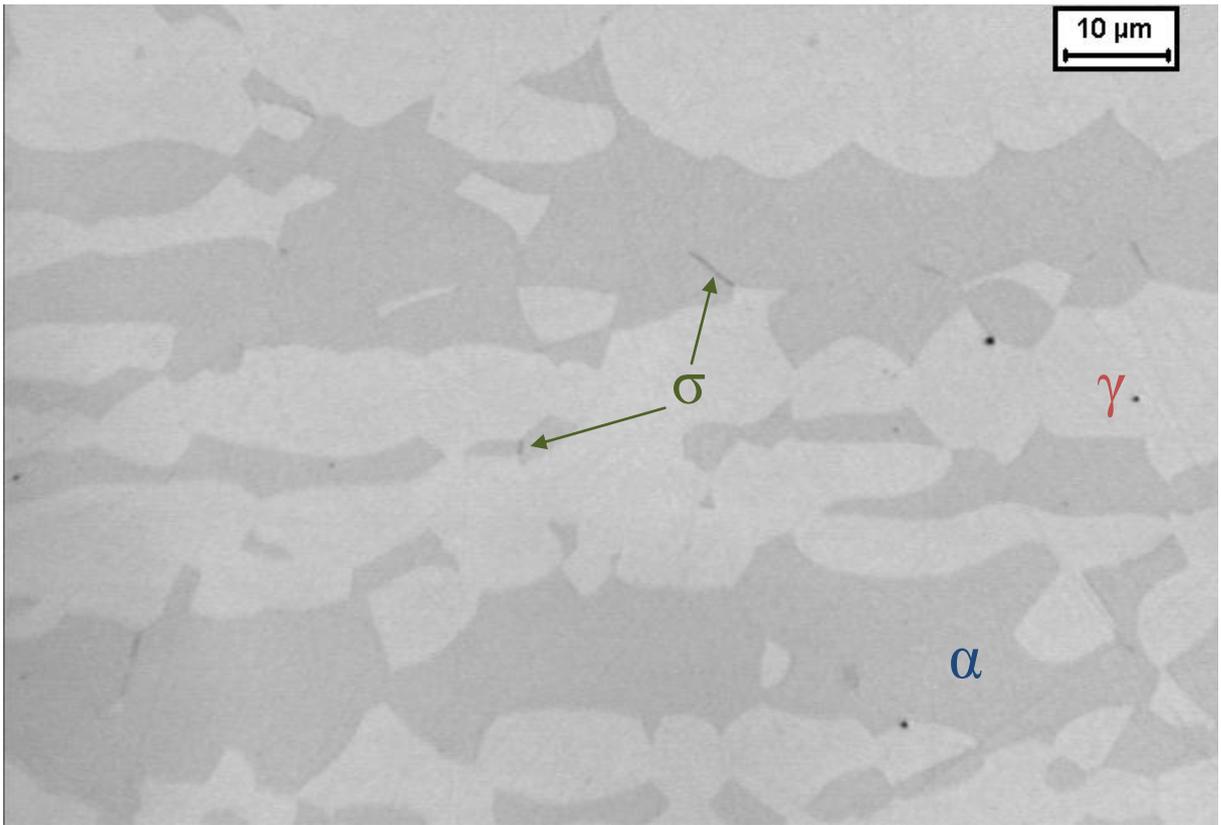


Figura 17. Amostra com 10% de deformação envelhecida a 650°C durante 10 min. Austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Ataque: KOH.

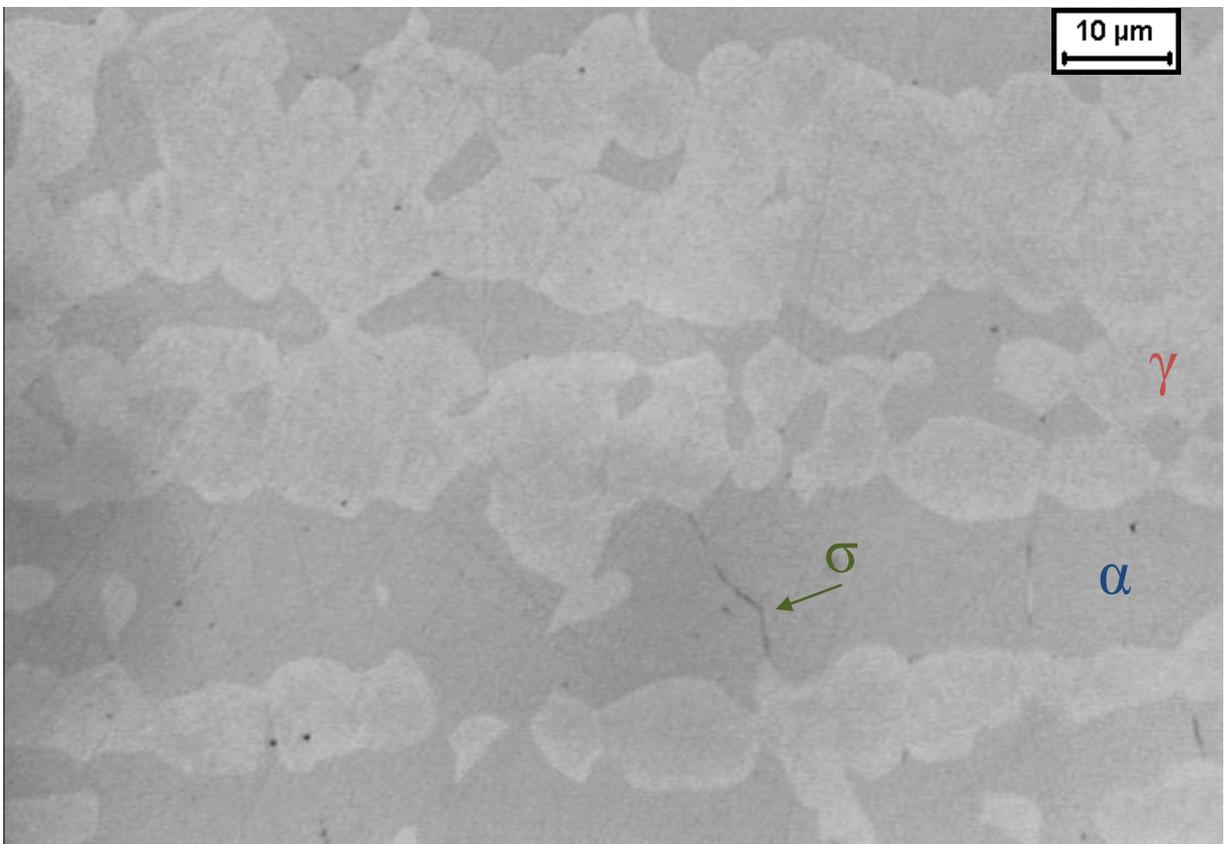


Figura 18. Amostra com 30% de deformação envelhecida a 650°C durante 10 min. Austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Ataque: KOH.

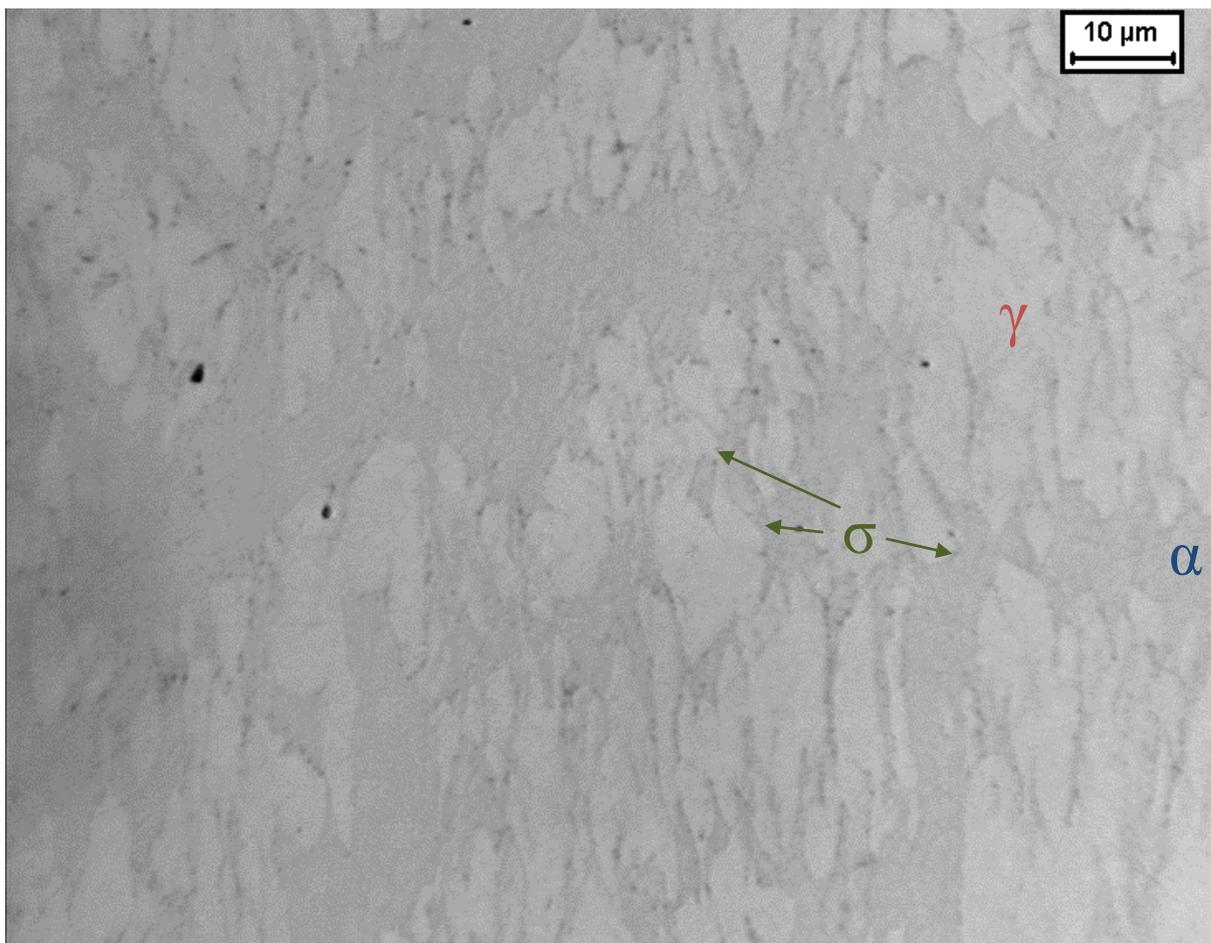


Figura 19. Amostra com 80% de deformação envelhecida a 650°C durante 10 min. Austenita (γ), ferrita (α) e sigma (σ). Ataque: KOH.

A análise por microscopia óptica após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio (KOH) das amostras envelhecidas por 30min a 650°C, apresentadas nas figuras 20 a 23, há formação de sigma desde a amostra sem deformação, sendo nas três primeiras micrografias (0, 10 e 30% de deformação) a formação se dá nos contornos de grãos de ferrita enquanto na ultima há pontos de nucleação de sigma espalhados por toda a ferrita devido aos núcleos heterogêneos causados pelas discordâncias.

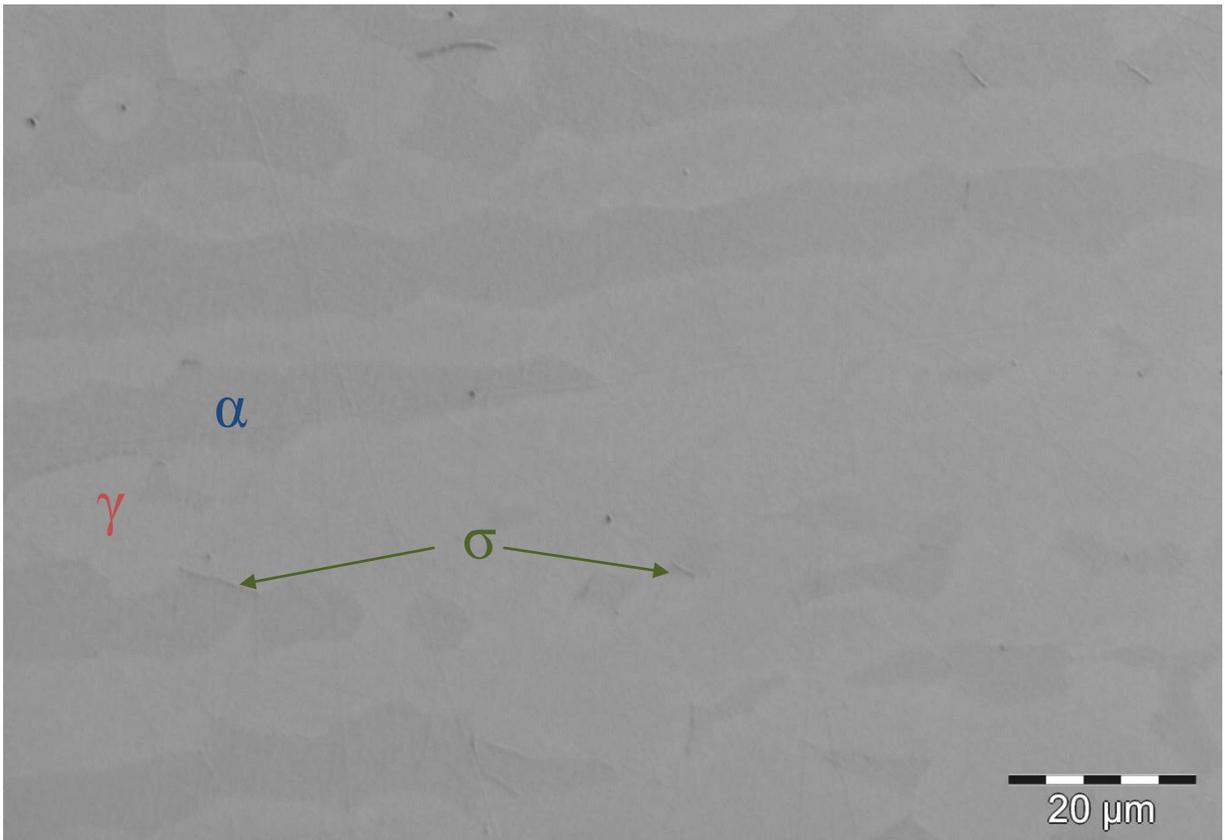


Figura 20. Amostra sem deformação envelhecida por 30min a 650°C. Austenita (γ), ferrita (α), e sigma (σ). Ataque: KOH

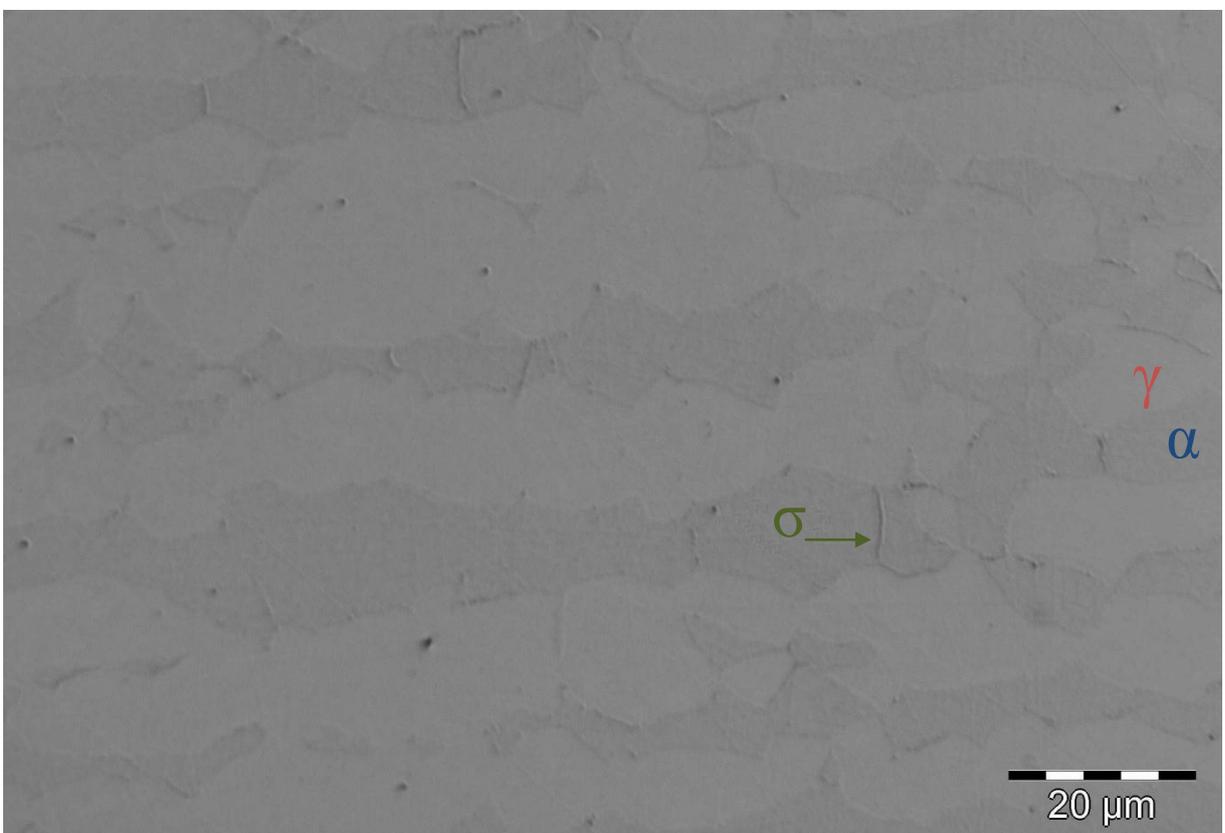


Figura 21. Amostra com 10% de deformação envelhecida por 30min a 650°C. Austenita (γ), ferrita (α), e sigma (σ). Ataque: KOH

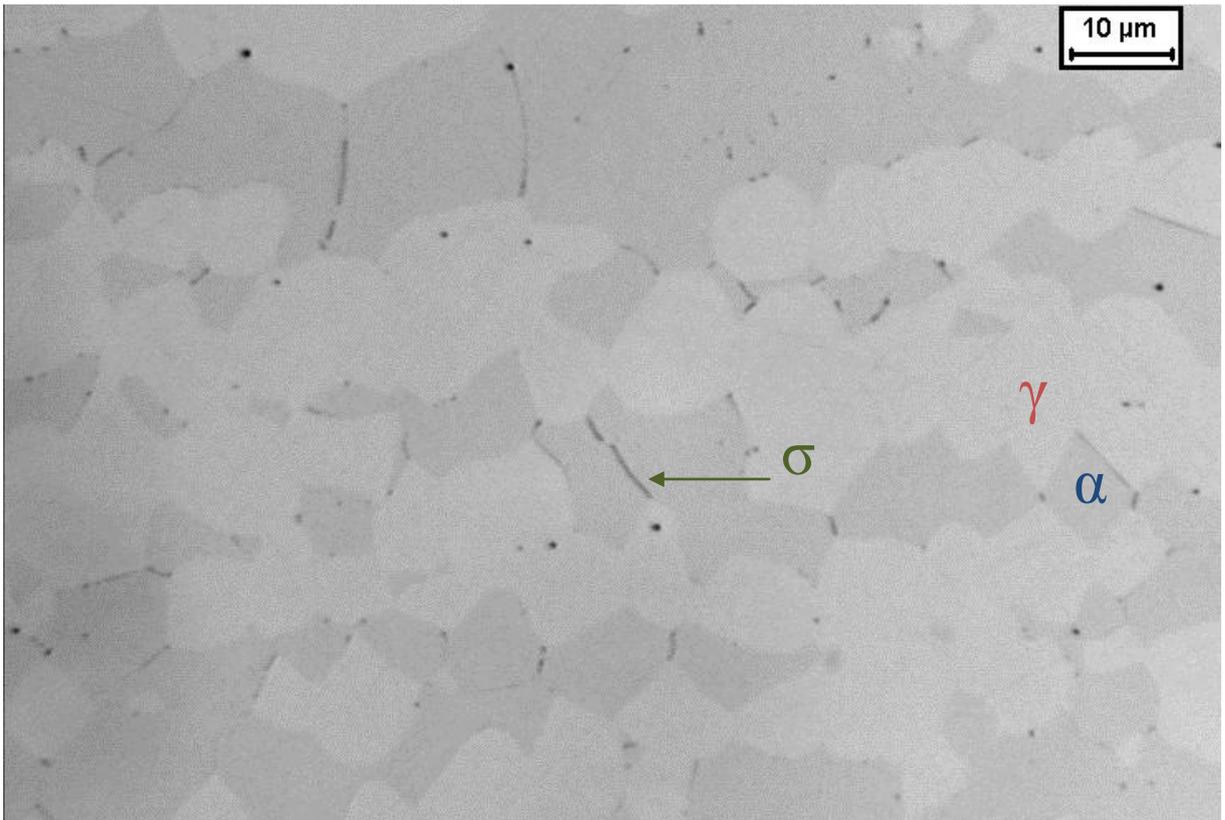


Figura 22. Amostra com 30% de deformação envelhecida por 30min a 650°C. Austenita (γ), ferrita (α), e sigma (σ). Ataque: KOH

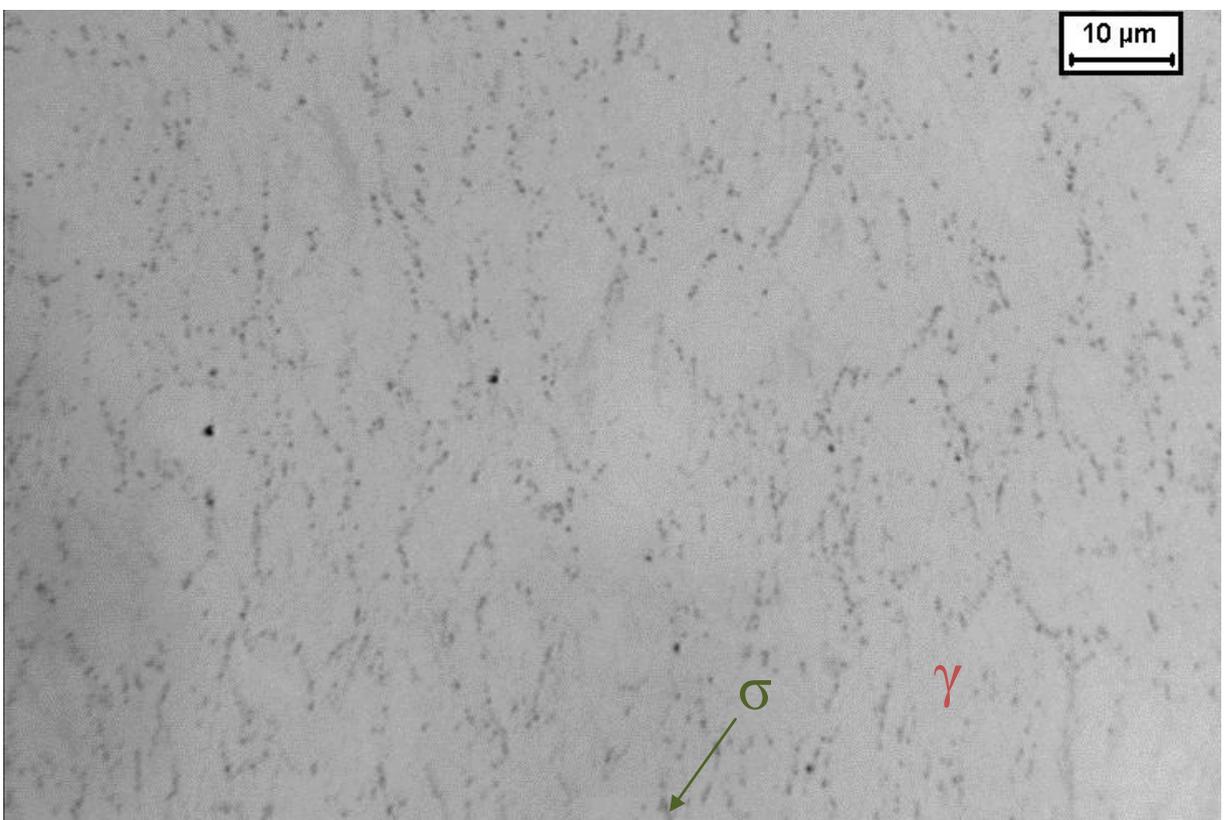


Figura 23. Amostra com 80% de deformação envelhecida por 30min a 650°C. Austenita (γ), ferrita, e sigma (σ). Ataque: KOH

A análise por microscopia óptica após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio (KOH) das amostras envelhecidas por 1h a 650°C, apresentada nas figuras 24 a 27 mostra que na amostra sem deformação já há formação de sigma nas interfaces ferrita-ferrita e que com deformação sigma aparece em maior quantidade em interfaces ferrita-ferrita, e também em austenita-ferrita. Na amostra com 80% de deformação (Figura 27) sigma se forma da mesma forma que na amostra de 30 min de envelhecimento, porém há mais núcleos de sigma.

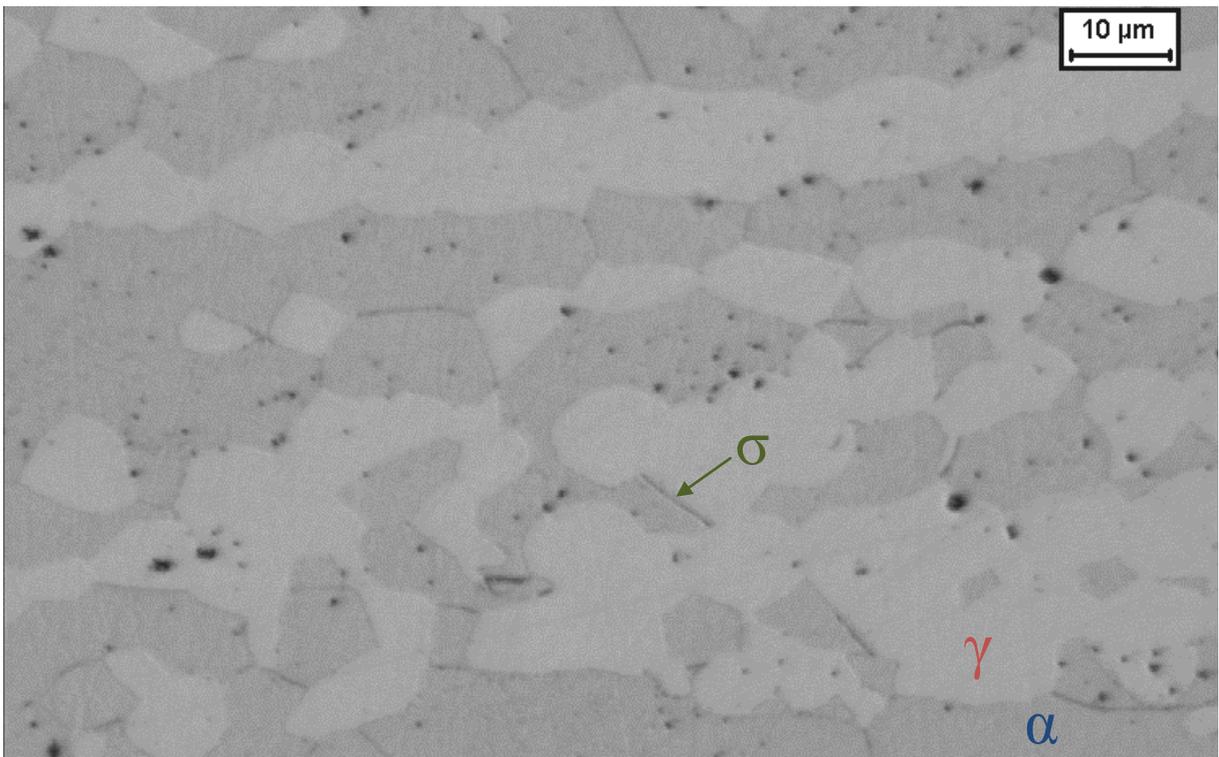


Figura 24. Amostra sem deformação envelhecida por 1h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α).
Ataque: KOH

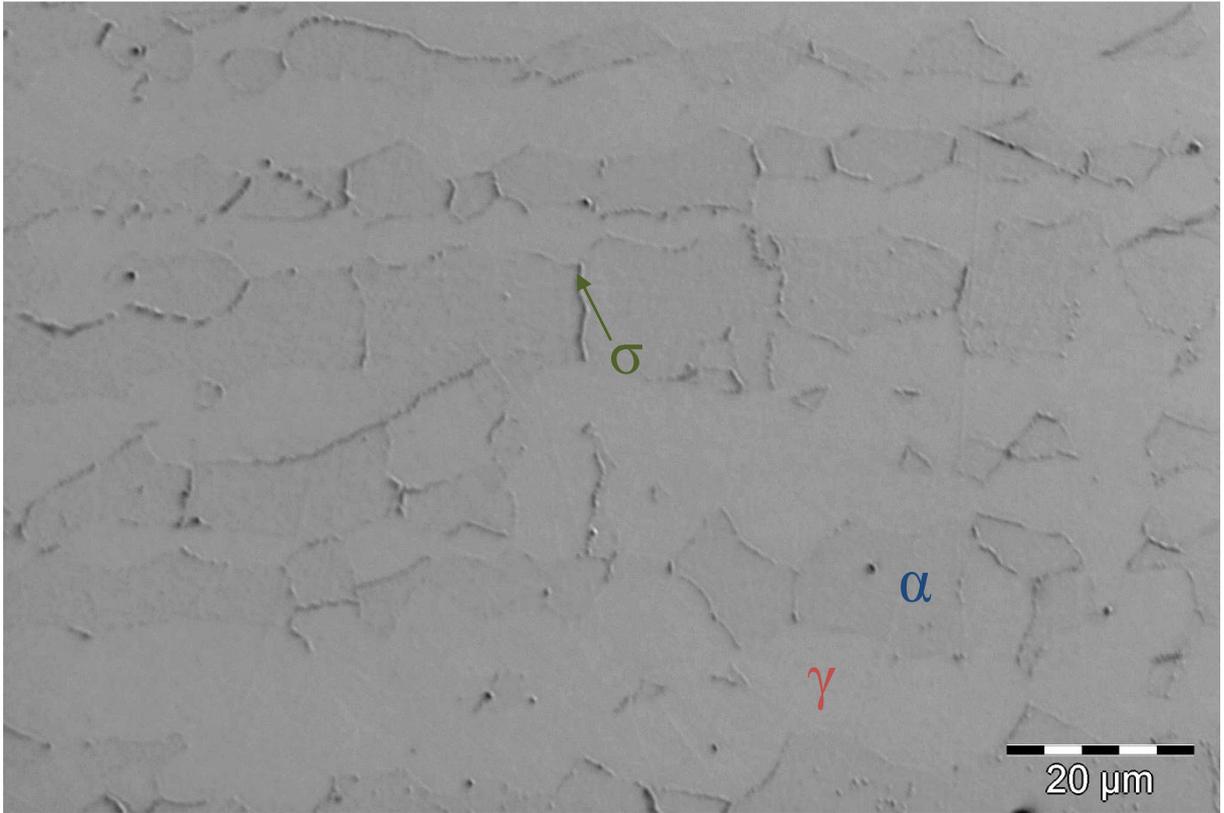


Figura 25. Amostra com 10% de deformação envelhecida por 1h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH

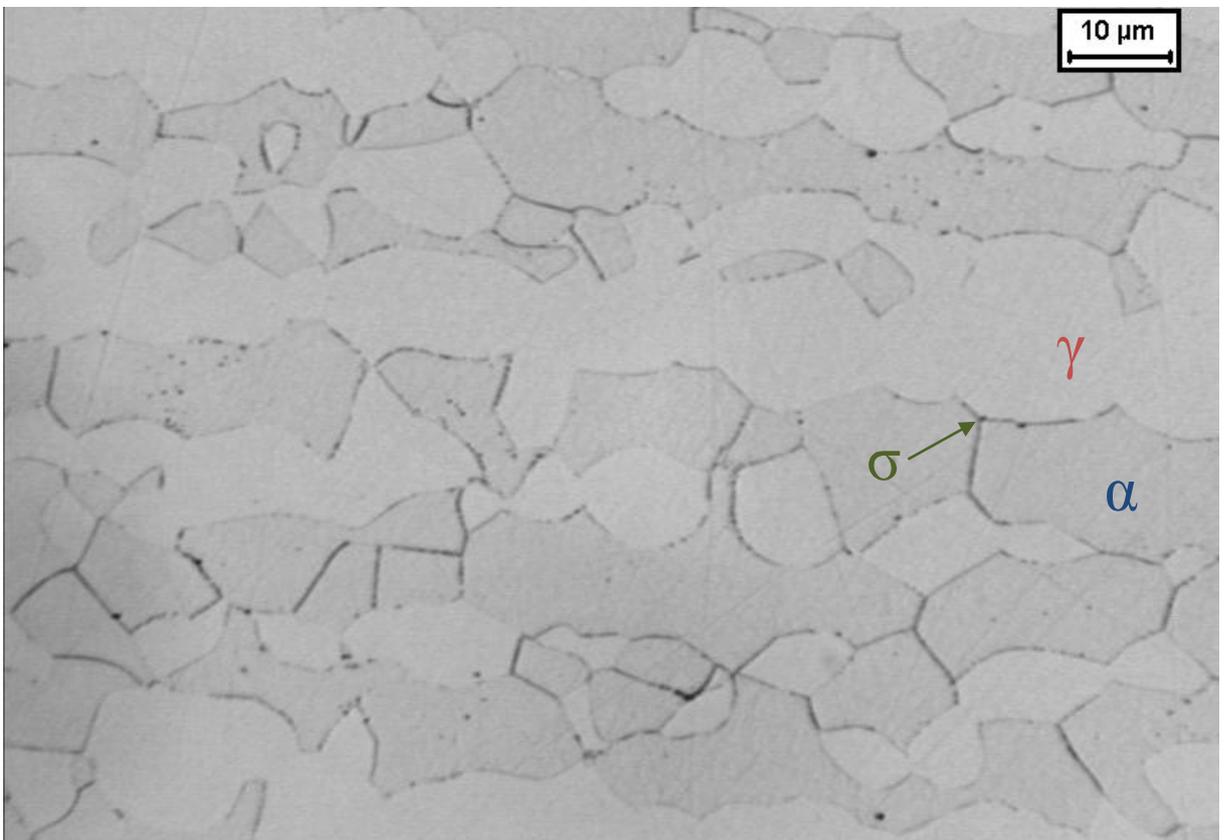


Figura 26. Amostra com 30% de deformação envelhecida por 1h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH

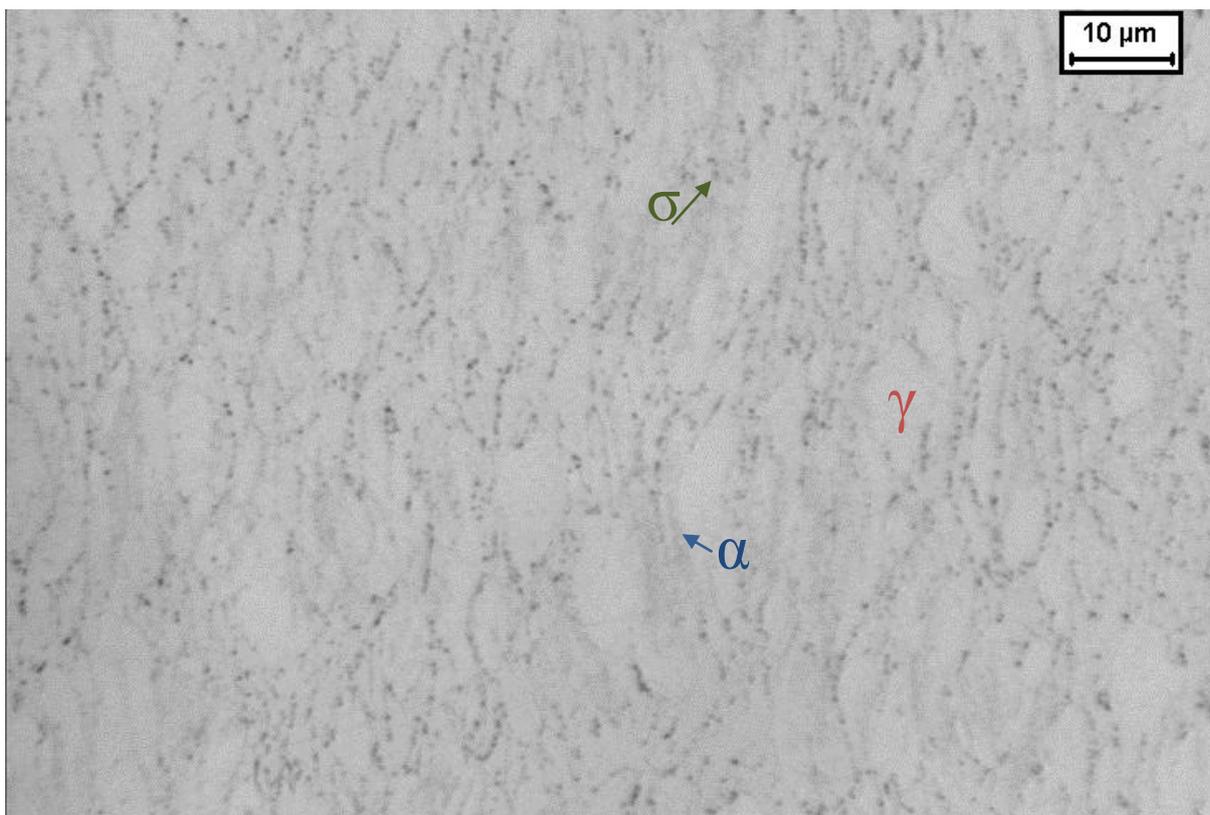


Figura 27. Amostra com 80% de deformação envelhecida por 1h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH

Nas figuras 28 a 31 são apresentadas as micrografias das amostras envelhecidas por 5h a 650°C analisadas por microscopia ótica após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio (KOH), nas três primeiras tem-se o início da formação de sigma no meio dos grãos além de em interfaces ferrita-ferrita e austenita-ferrita, nesta última o volume de sigma aumenta conforme o aumento da deformação. Na última micrografia (Figura 31) há grande quantidade de núcleos pelos mesmos motivos das amostras de 30 min e 1h e em alguns destes núcleos houve crescimento devido ao longo período de envelhecimento; a ferrita se reduz a alguns veios em meio a sigma e austenita.

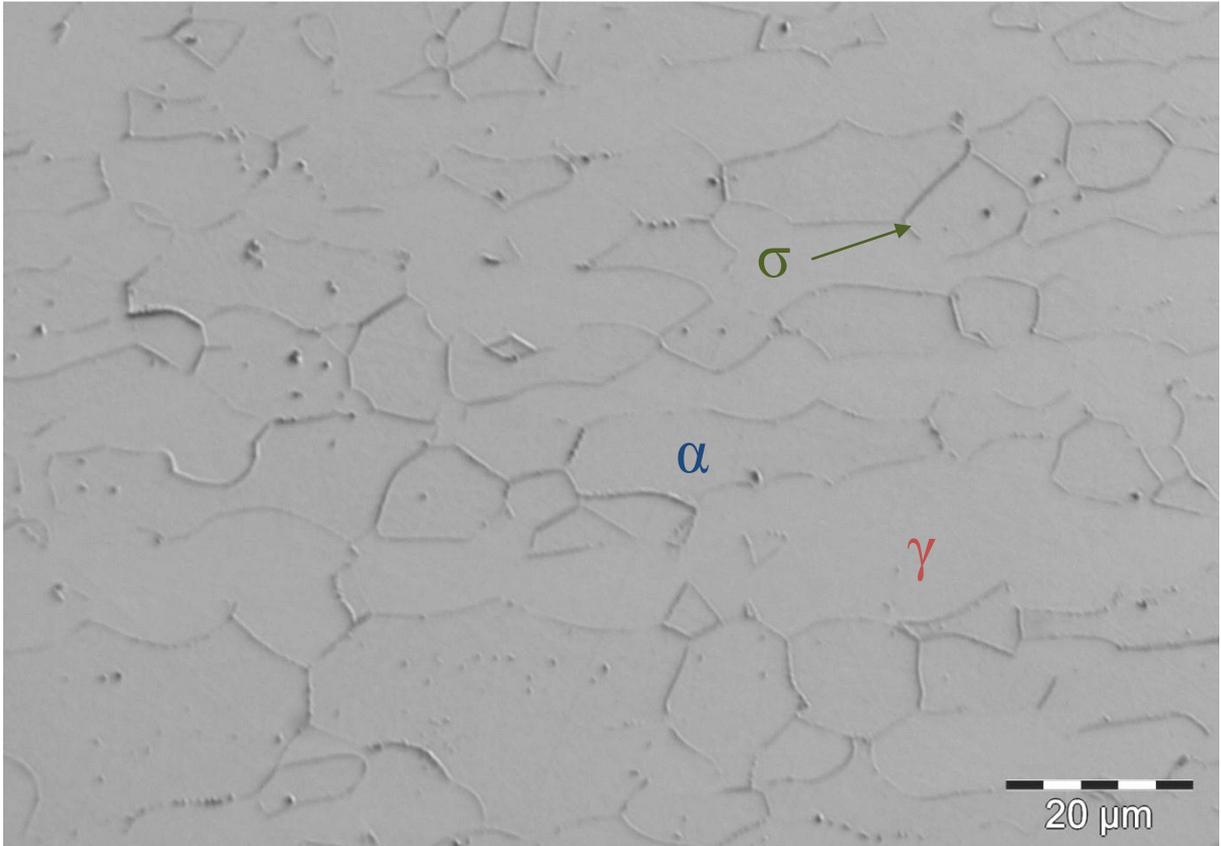


Figura 28. Amostra sem deformação envelhecida por 5h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α).
Ataque: KOH

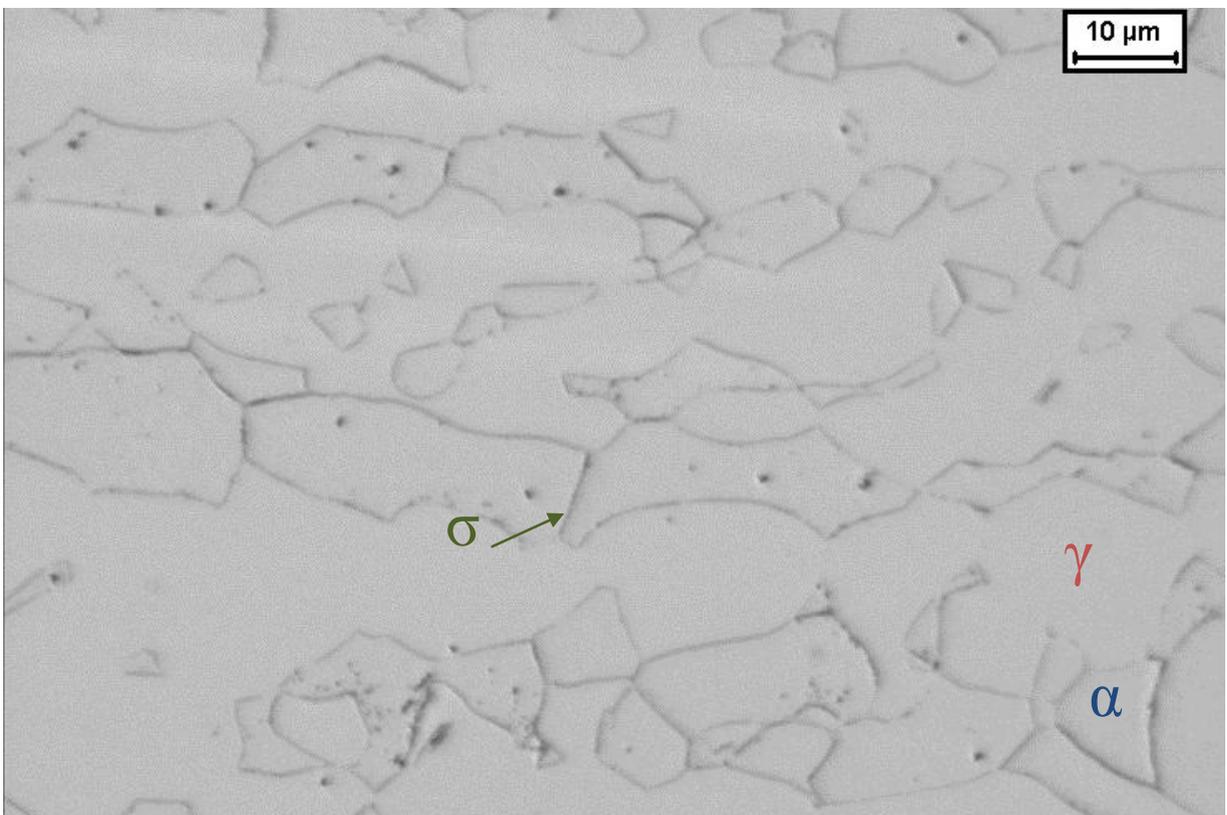


Figura 29. Amostra com 10% de deformação envelhecida por 5h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α).
Ataque: KOH

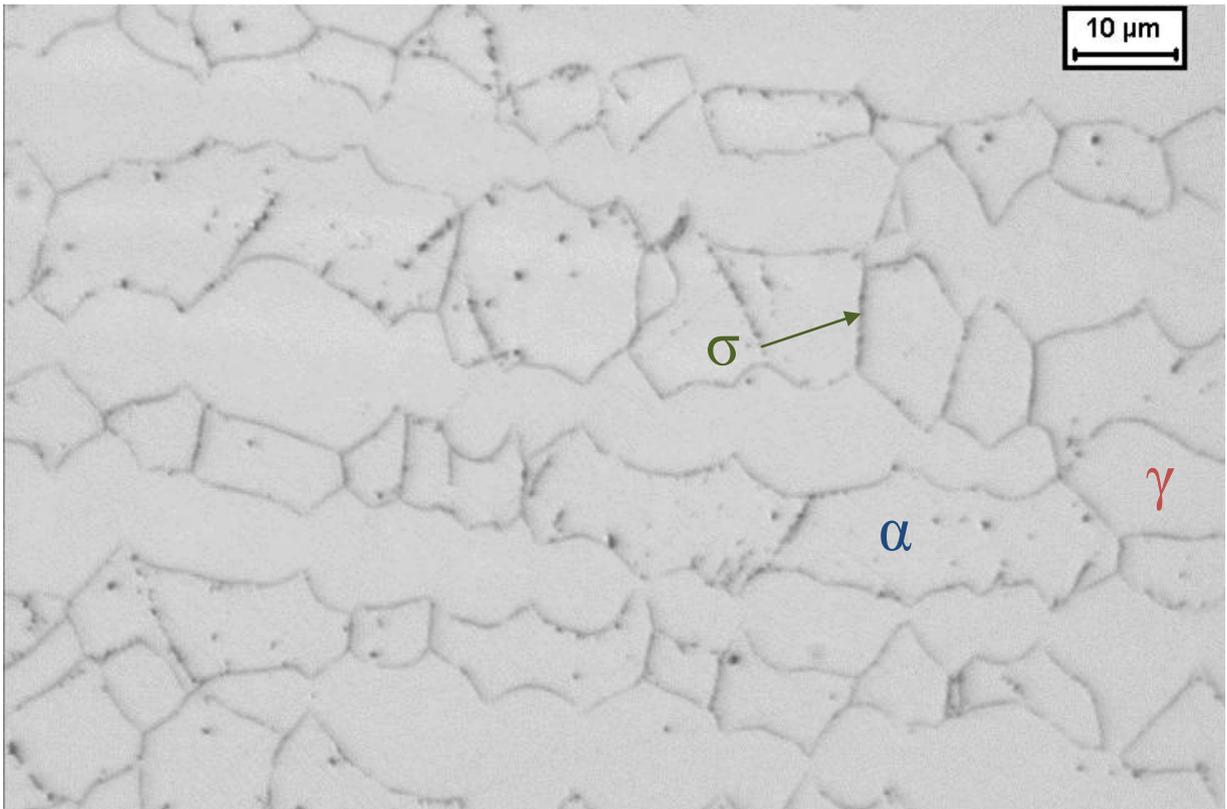


Figura 30. Amostra com 30% de deformação envelhecida por 5h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita (α).
Ataque: KOH

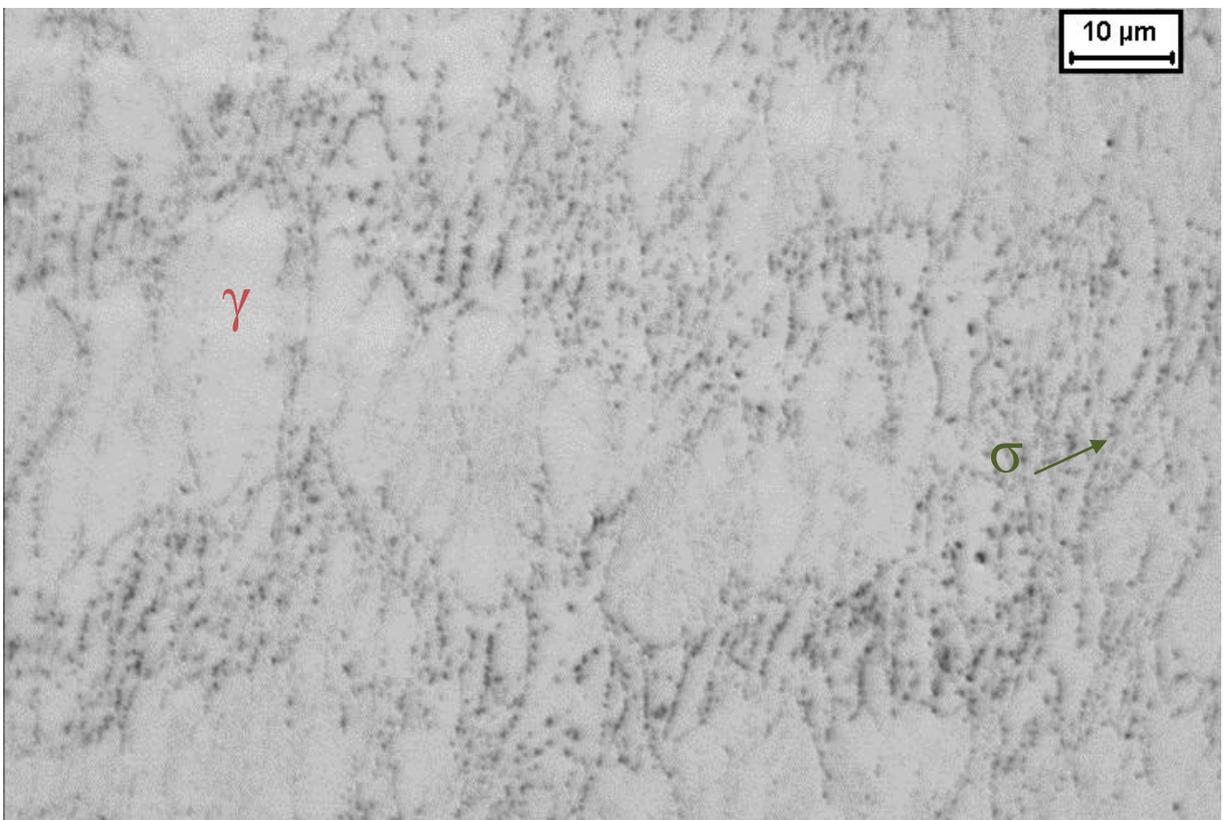


Figura 31. Amostra com 80% de deformação envelhecida por 5h a 650°C. Sigma (σ), austenita (γ) e ferrita.
Ataque: KOH

Já as amostras envelhecidas por 24h a 650°C são apresentadas nas figuras 31 a 34, que mostram maior nucleação de sigma no interior dos grãos do que em interfaces, havendo também crescimento desses pontos de nucleação devido ao longo envelhecimento. Para a amostra com 80% de deformação observam-se ao invés de pequenos núcleos distribuídos pela amostra, como se apresentava em menores tempos de envelhecimento, grandes ajuntamentos de sigma.

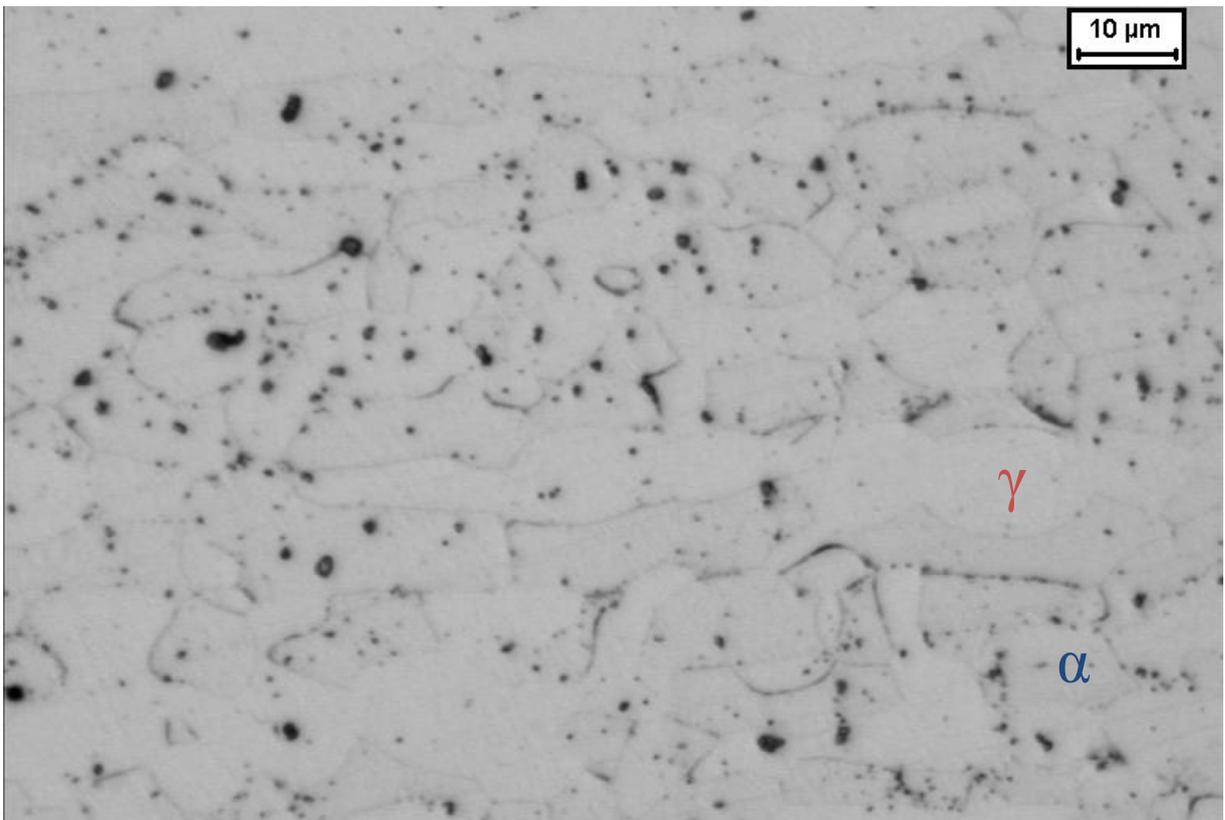


Figura 32. Amostra sem deformação envelhecida por 24h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α).
Ataque: KOH.

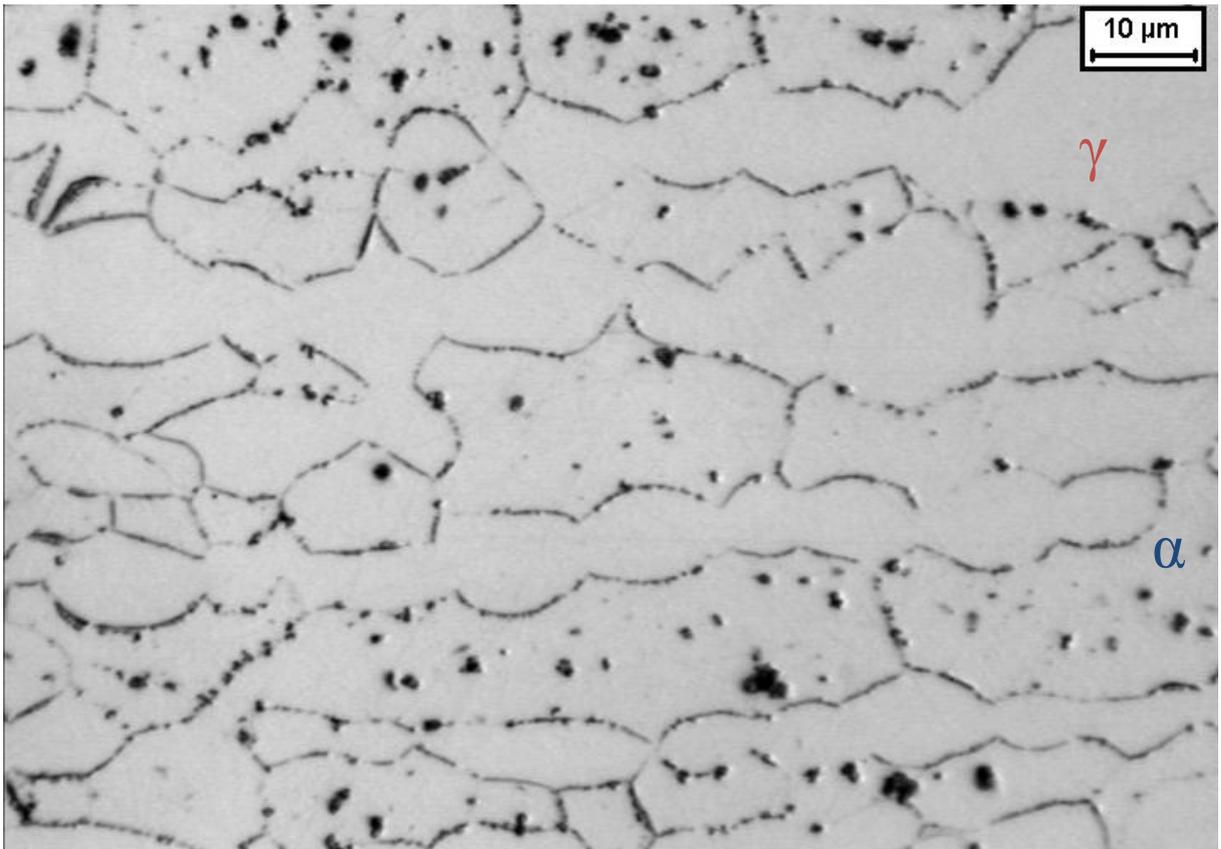


Figura 33. Amostra com 10% de deformação envelhecida por 24h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH

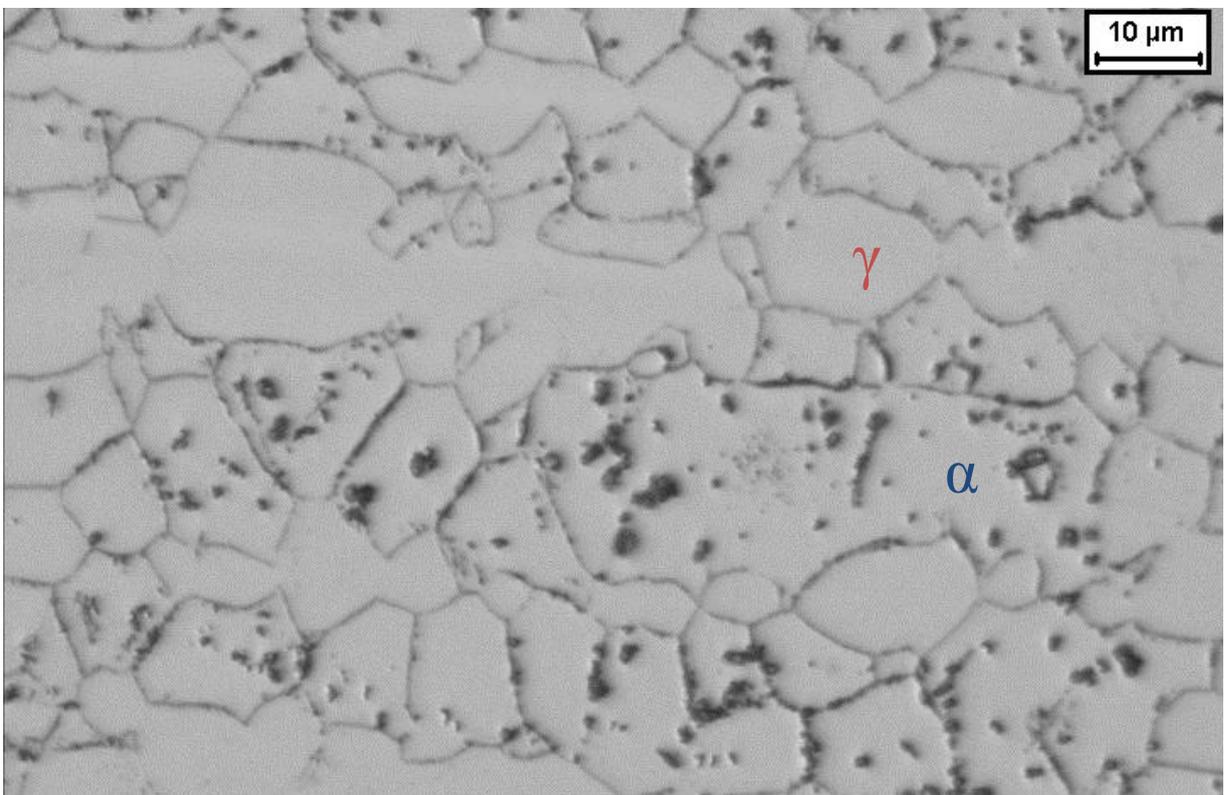


Figura 34. Amostra com 30% de deformação envelhecida por 24h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH.

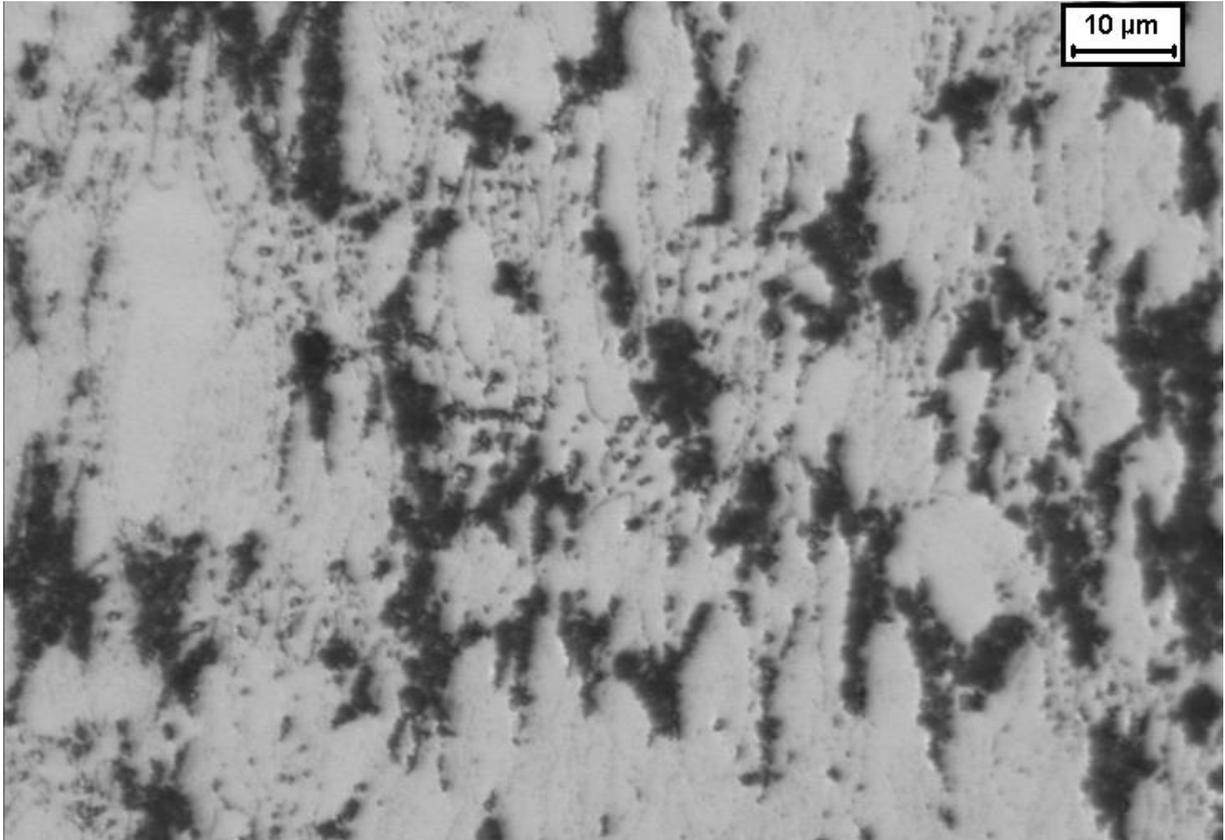


Figura 35. Amostra com 80% de deformação envelhecida por 24h a 650°C. Sigma (preto), ferrita e austenita. Ataque: KOH.

A análise por microscopia óptica após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio (KOH) das amostras envelhecidas por 96h a 650°C, apresentadas nas figuras 35 a 38 e 40, permite visualização da fase sigma precipitada na ferrita original e nos contornos ferrita-austenita e ferrita-ferrita. Com o aumento da deformação, diminui-se a formação de sigma nos contornos de grão e aumenta dentro dos grãos devido ao maior número de discordâncias presentes, aumentando a incidência de locais para nucleação heterogênea. A amostra com 80% de deformação rompeu no contato com a água para o resfriamento onde um de seus fragmentos foi perdido, conforme pode ser visto na Figura 39. Para a mesma amostra foi reduzido o tempo de ataque para 15 segundos, pois 1 minuto se mostrou muito severo.

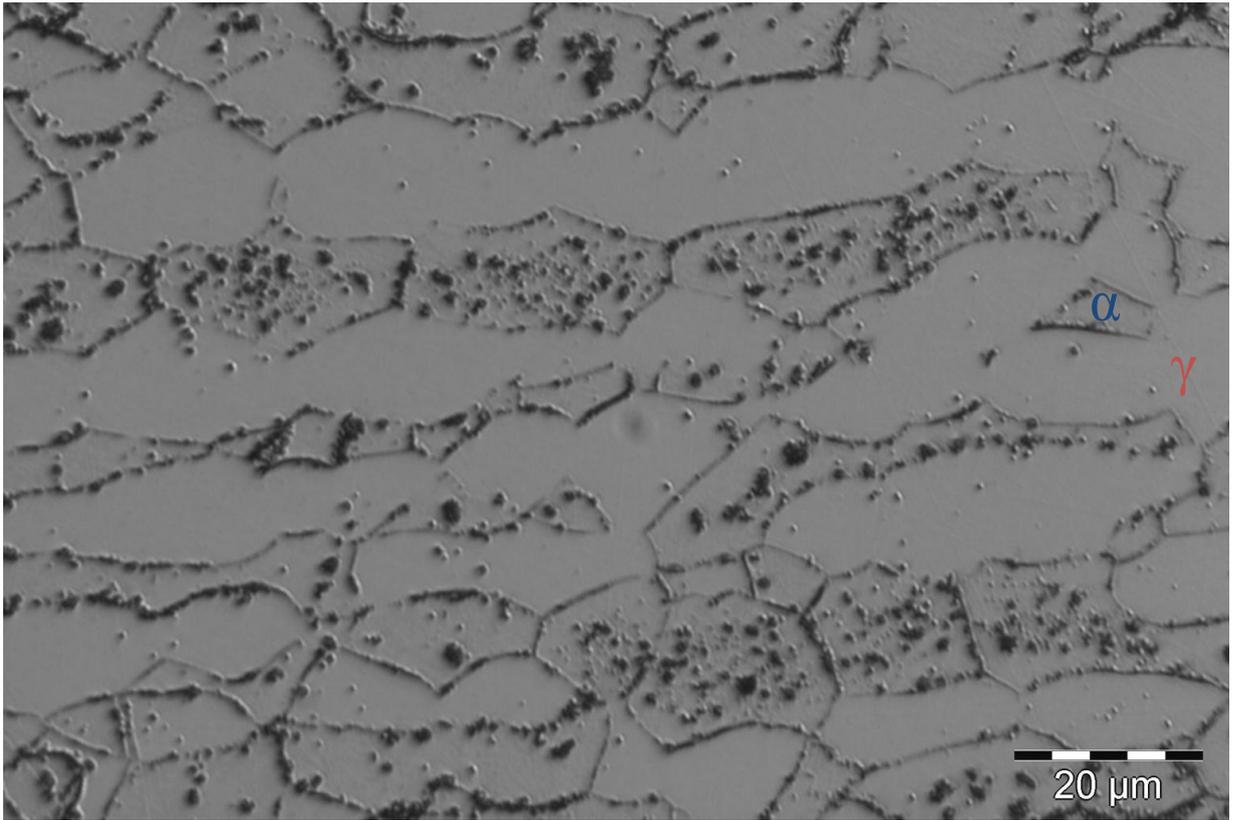


Figura 36. Amostra sem deformação envelhecida por 96h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH.

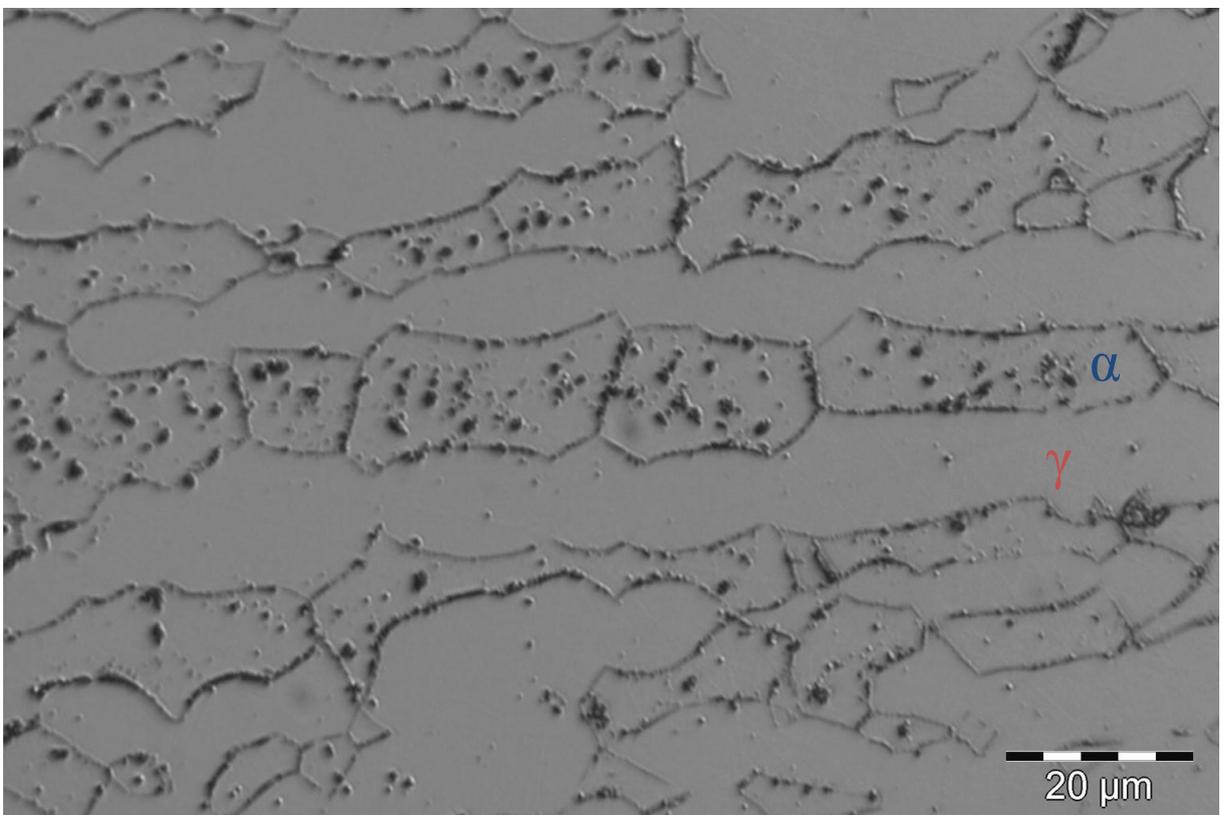


Figura 37. Amostra com 10% de deformação envelhecida por 96h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH.

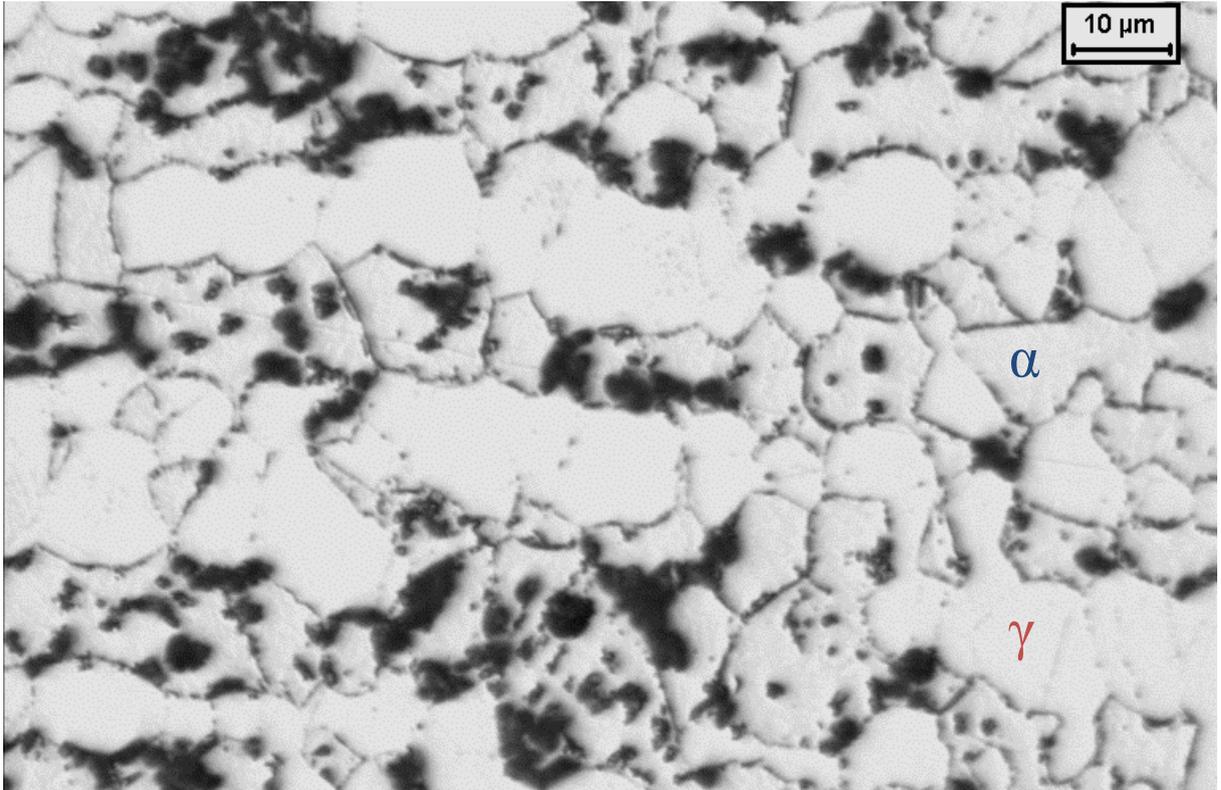


Figura 38. Amostra com 30% de deformação envelhecida por 96h a 650°C. Sigma (preto), austenita (γ) e ferrita (α). Ataque: KOH.



Figura 39. Amostra com 80% de deformação e envelhecida por 96h a 650°C quebrada no resfriamento.

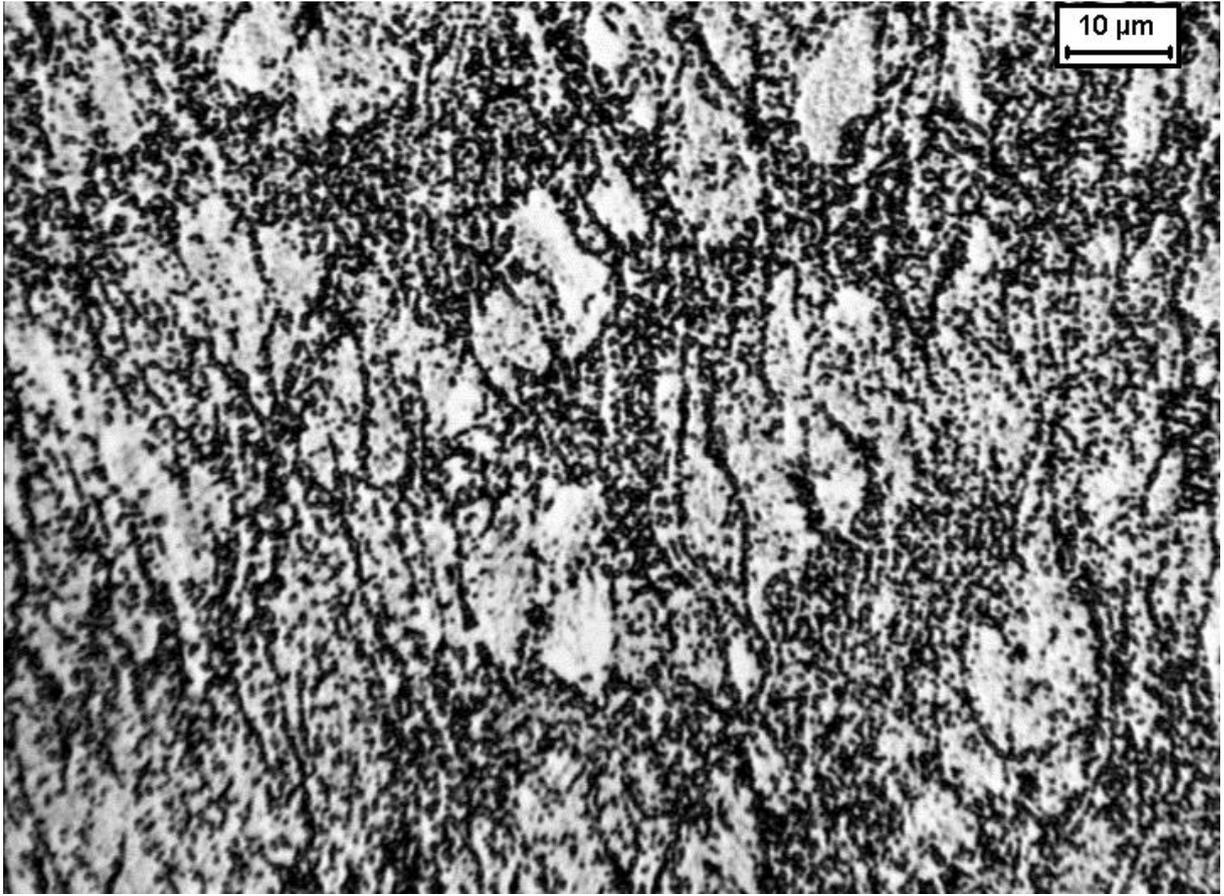


Figura 40. Amostra com 80% de deformação envelhecida por 96h a 650°C. Sigma (preto), ferrita (cinza) e austenita (branco). Ataque: KOH por 15 segundos.

5.2 Caracterização quantitativa da microestrutura

Nos gráficos apresentados nas Figuras 40 a 43 observam-se as frações de ferrita em função do tempo de envelhecimento obtidas através do ensaio com ferritoscópio para casos de 0% a 80% de deformação. Nesses gráficos é possível observar em todos os casos a queda da fração de ferrita com o tempo.

Na figura 44 há um comparativo nos diferentes tempos de envelhecimento da fração volumétrica de ferrita nas situações de encruamento, observa-se a queda na porcentagem de ferrita com o aumento da deformação em todos os graus de encruamento, e quanto maior o tempo de envelhecimento e maior a deformação menor a porcentagem de ferrita.

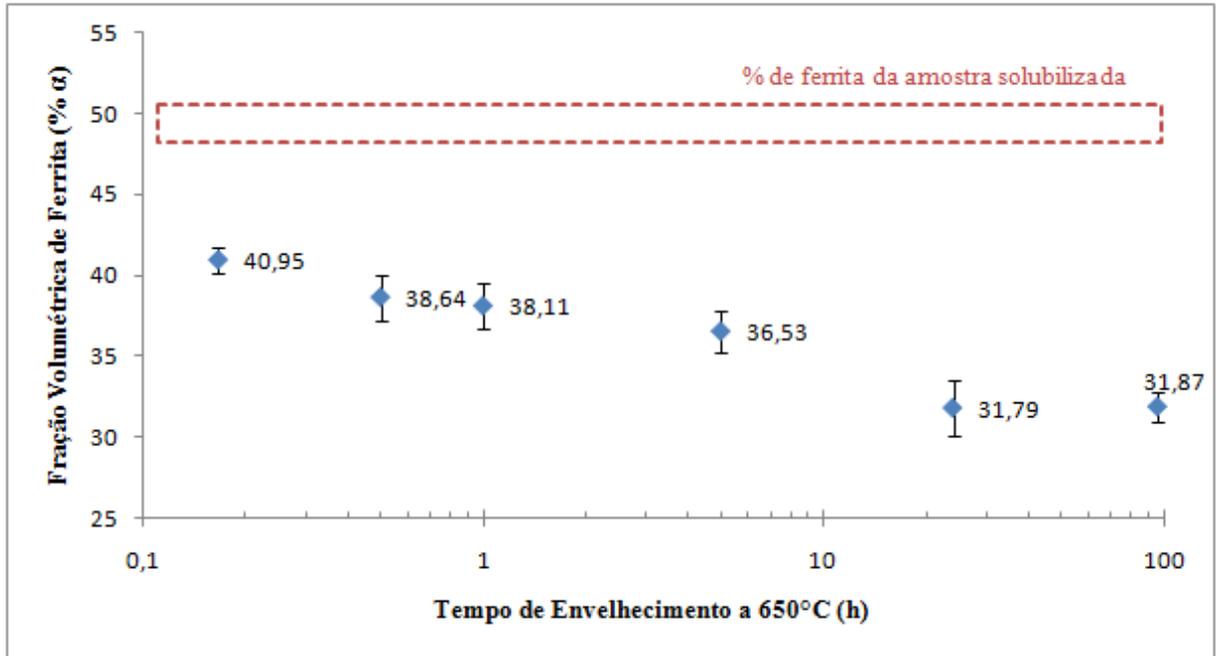


Figura 41. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento térmico para envelhecimento a 650°C e 0% de deformação a frio.

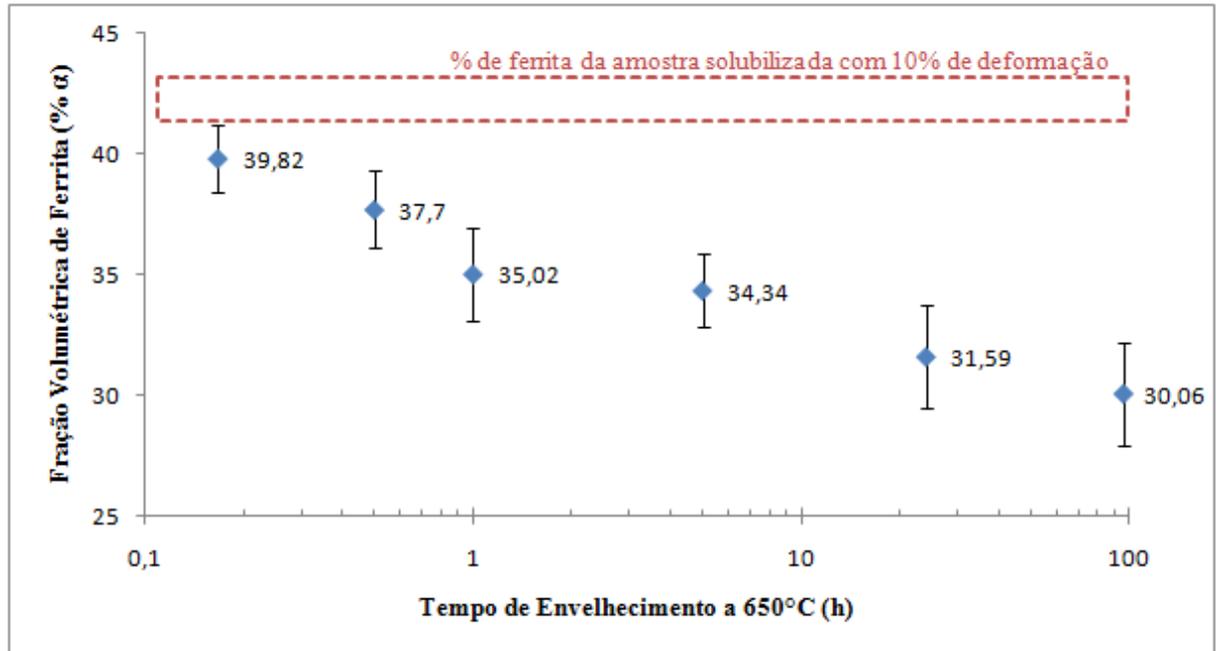


Figura 42. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento térmico para envelhecimento a 650°C e 10% de deformação a frio.

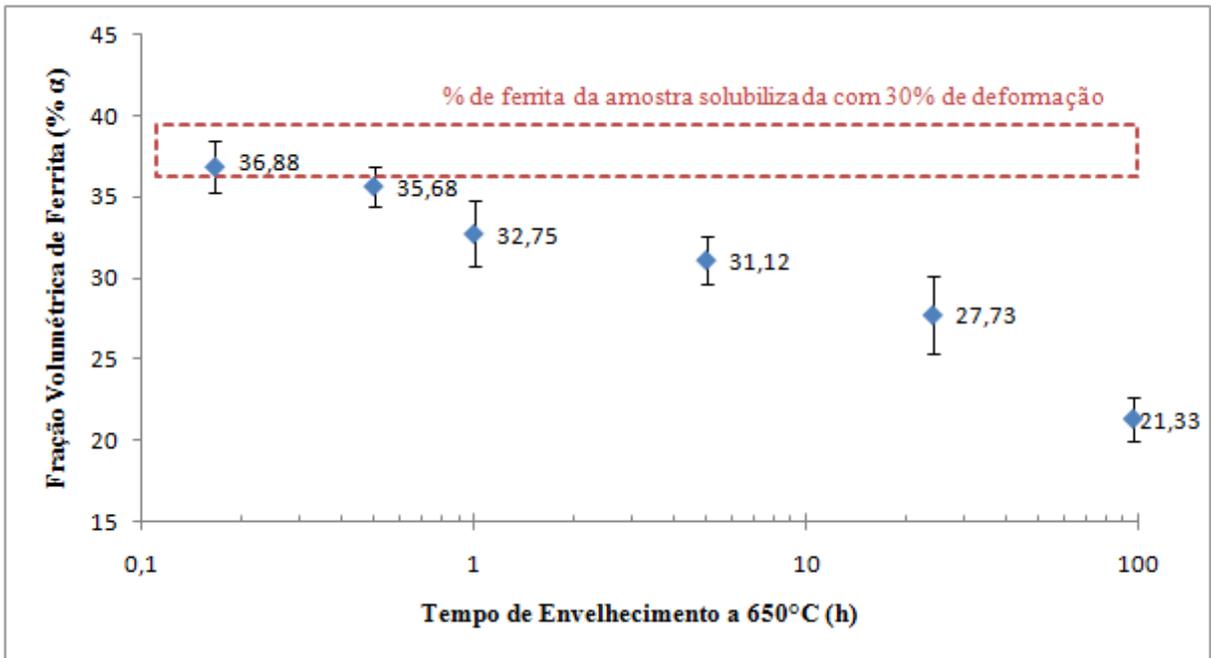


Figura 43. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento térmico para envelhecimento a 650°C e 30% de deformação a frio.

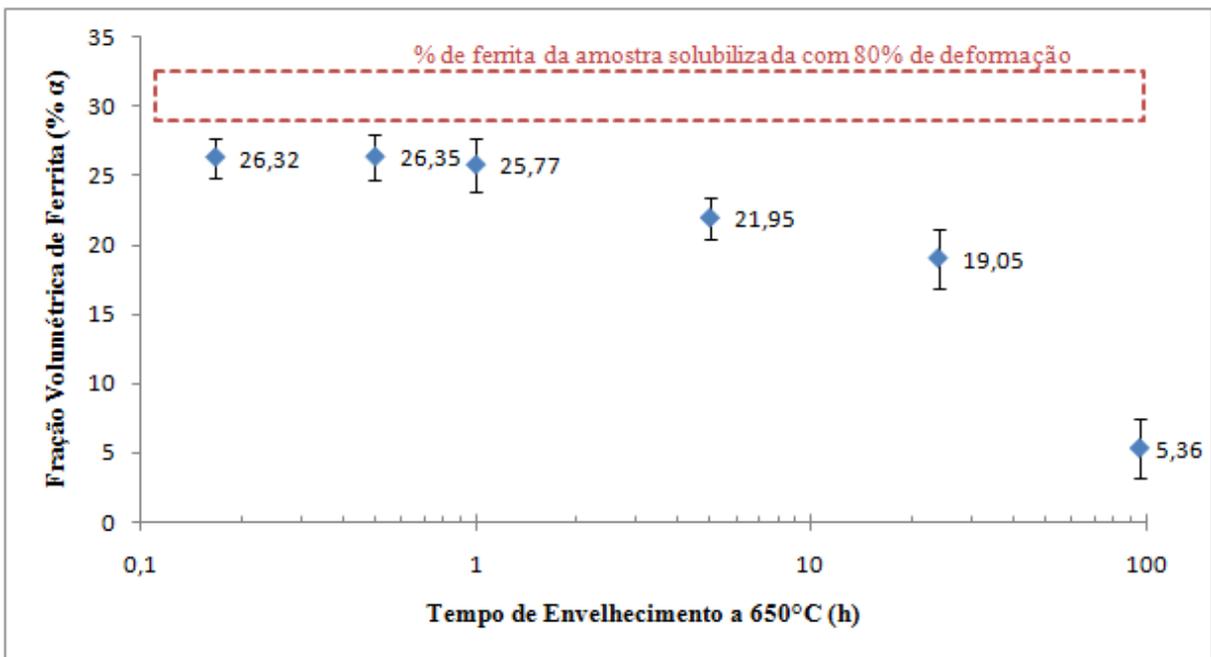


Figura 44. Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento térmico para envelhecimento a 650°C e 80% de deformação a frio.

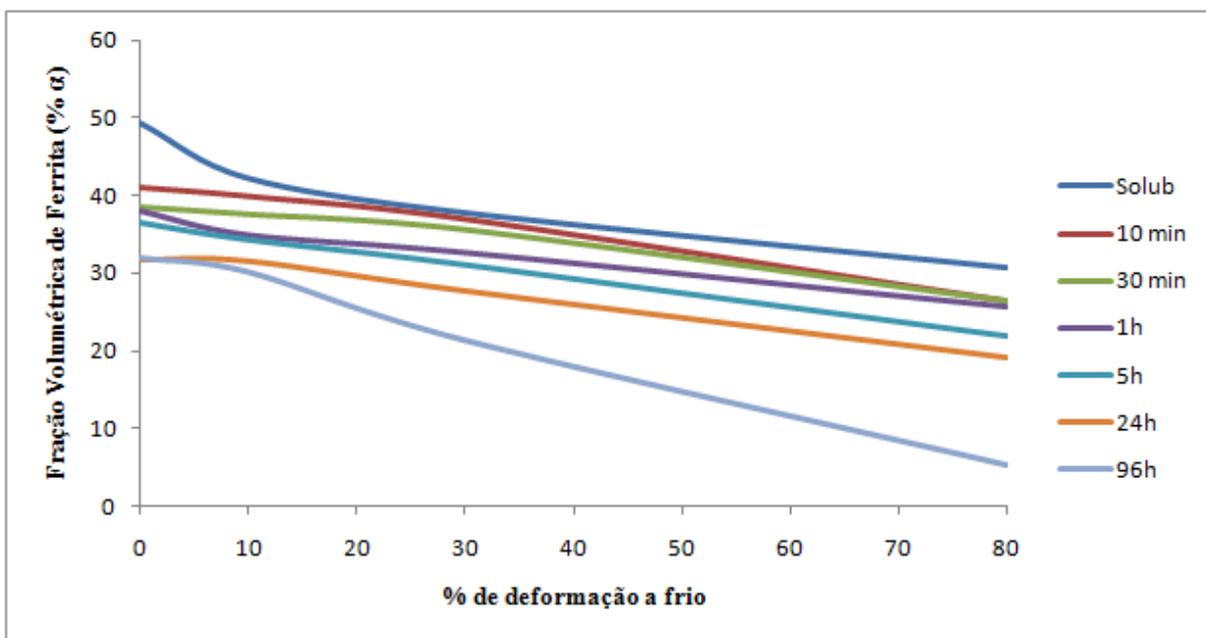


Figura 45. Fração volumétrica de ferrita em função da deformação a frio para todos os tempos de envelhecimento.

As frações volumétricas de sigma determinadas por estereologia quantitativa após ataque de KOH para tratamentos de 10min a 96h estão apresentadas nas figuras 48 a 53, onde se pode observar que quanto maior a deformação da amostra maior a fração de sigma num mesmo tempo de tratamento.

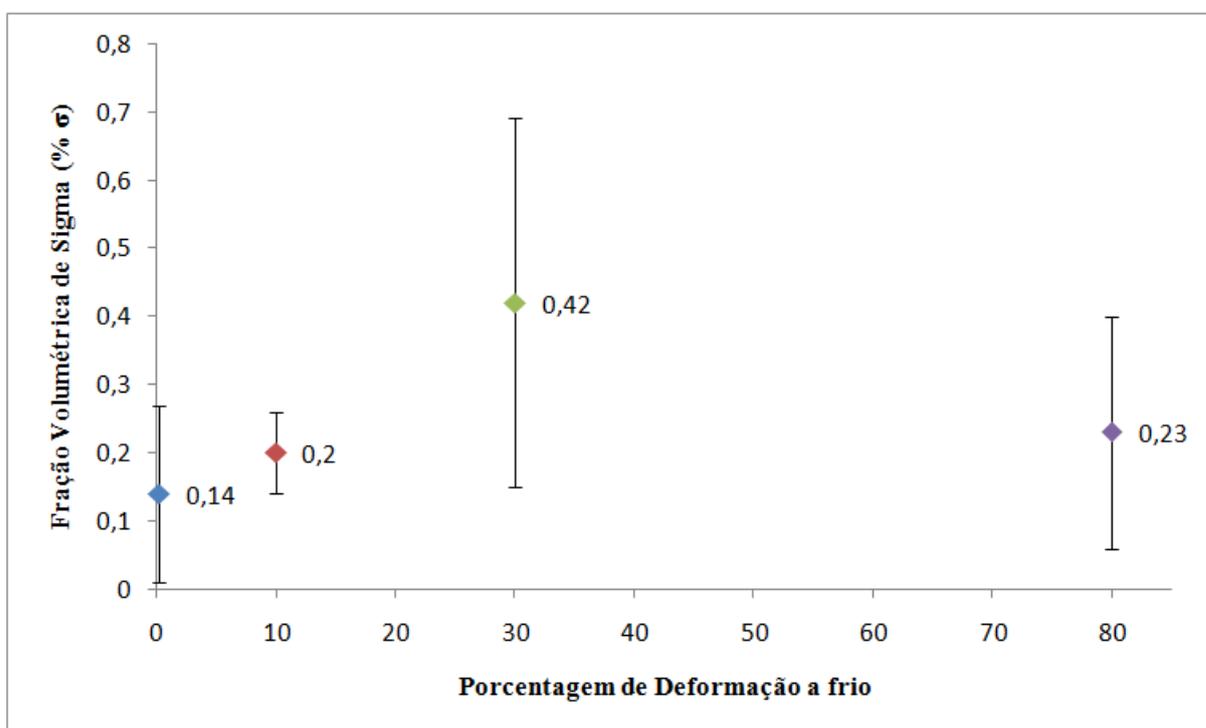


Figura 46. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 10 min.

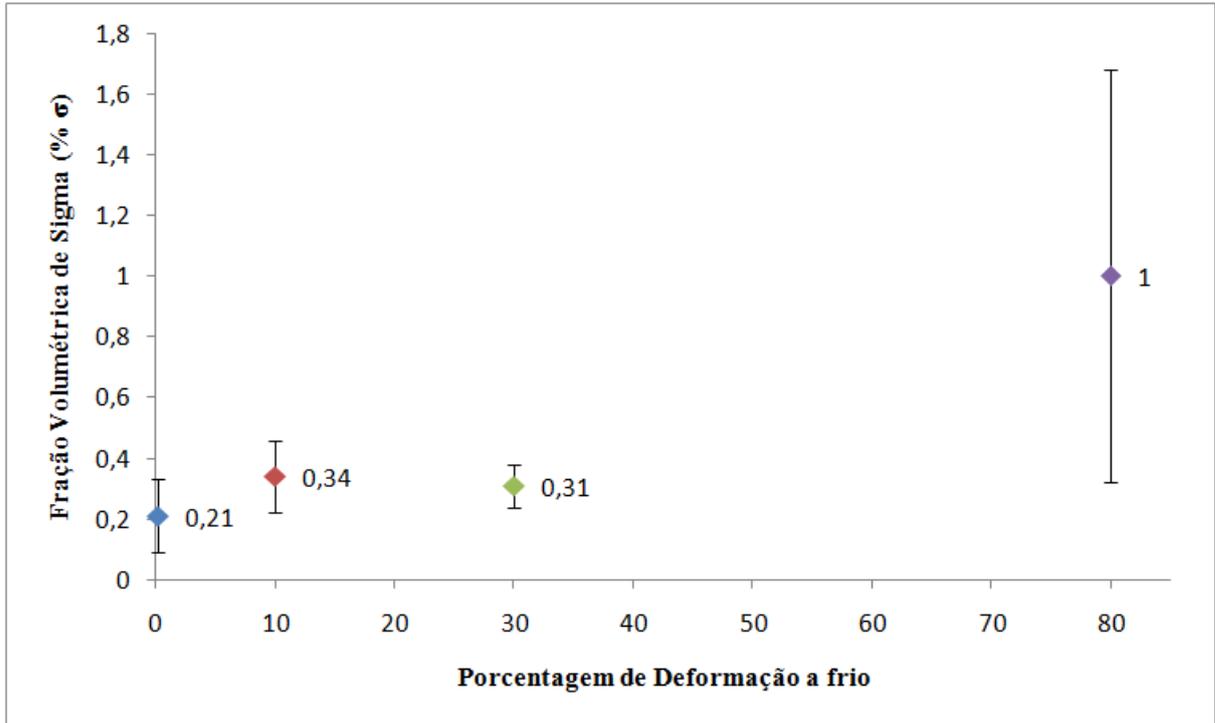


Figura 47. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 30 min.

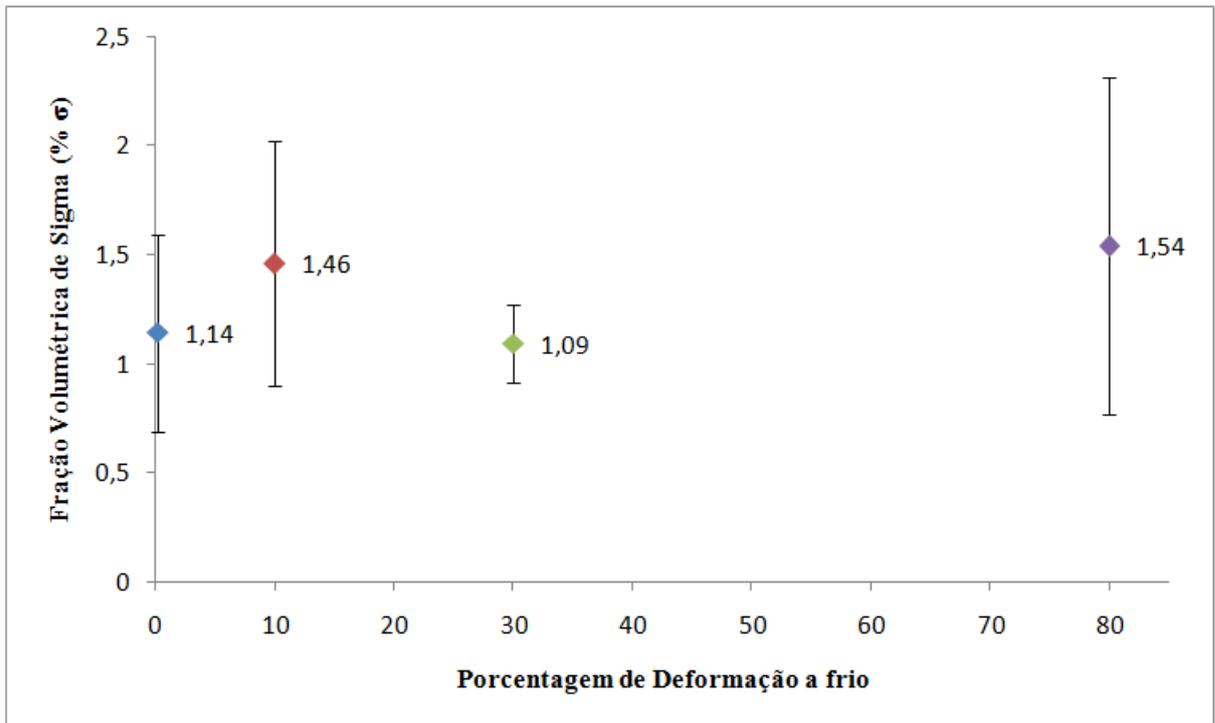


Figura 48. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 1h.

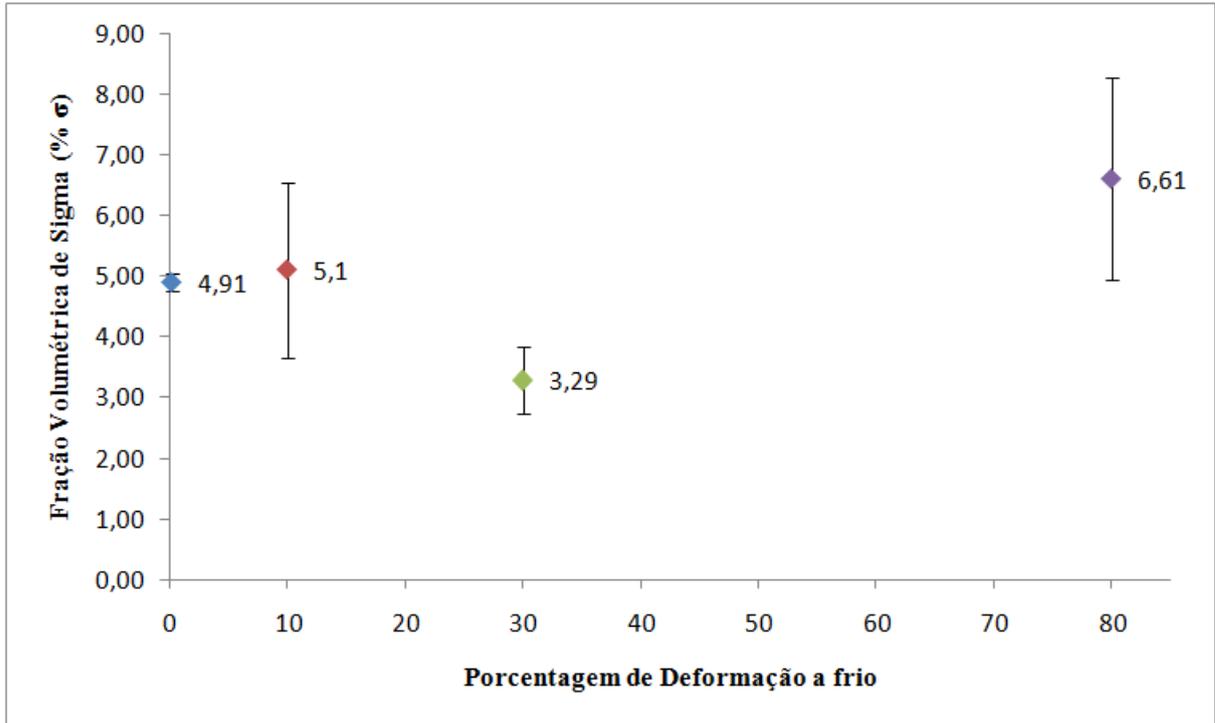


Figura 49. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 5h.

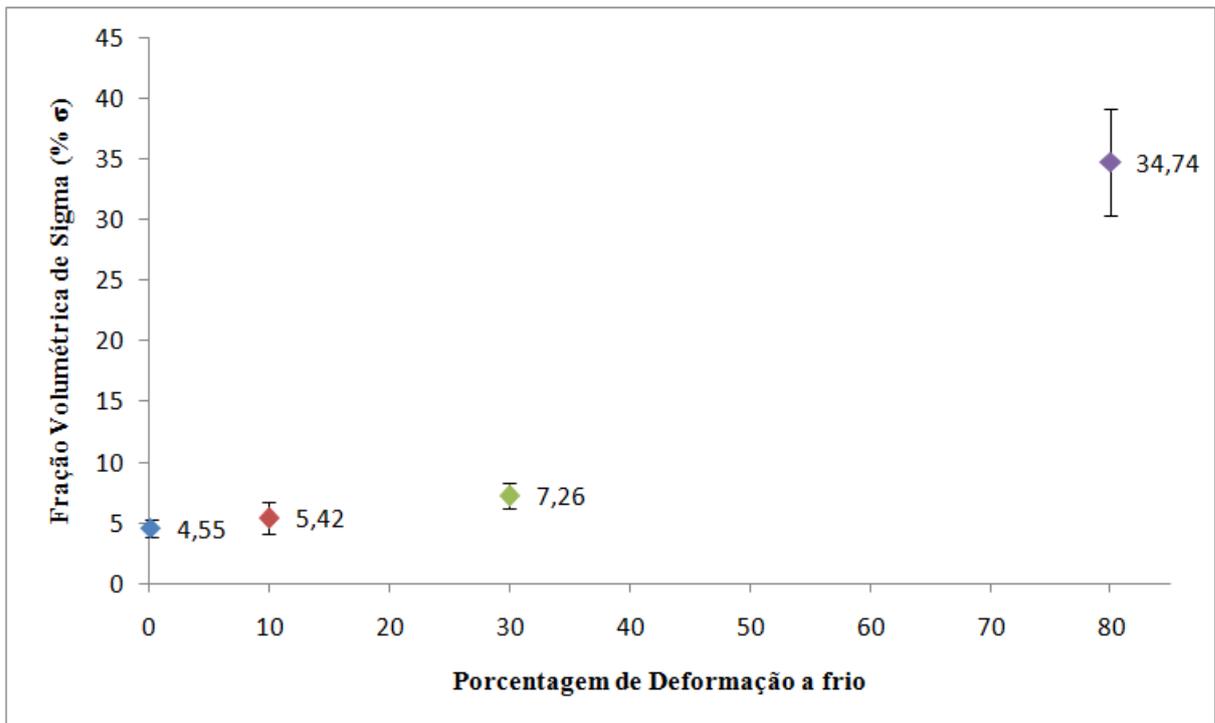


Figura 50. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 24h.

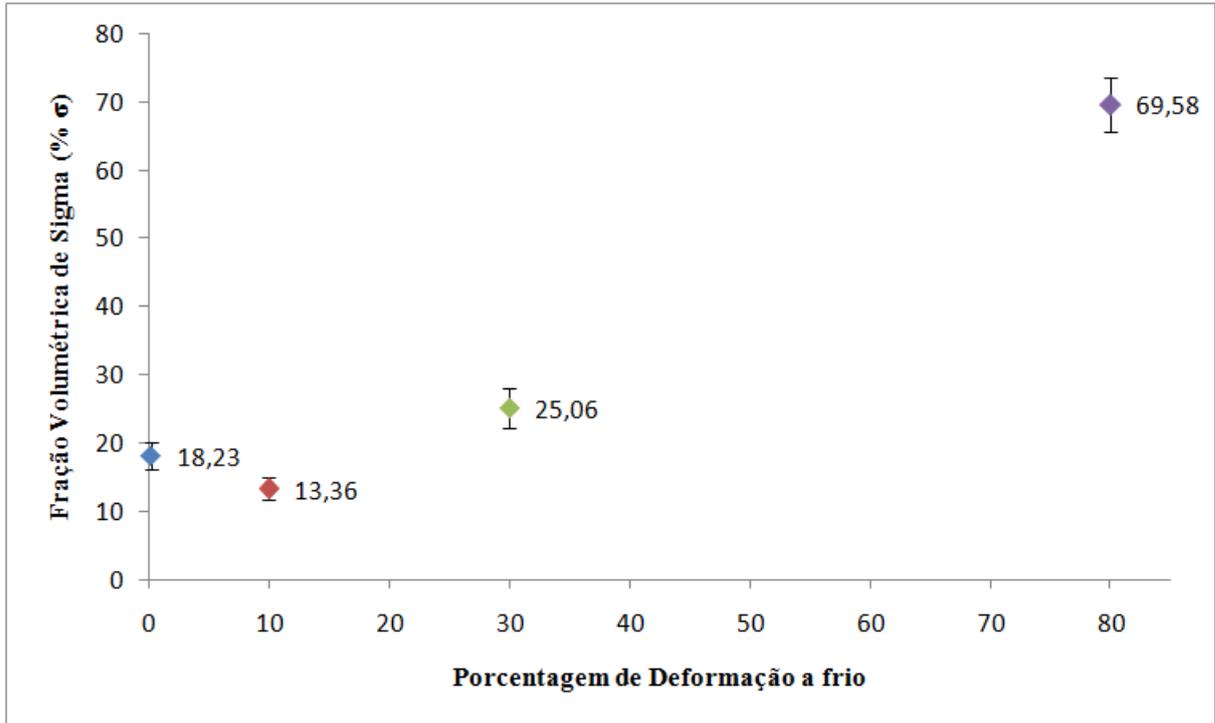


Figura 51. Fração volumétrica de sigma em função da deformação a frio para um envelhecimento a 650°C por 96h.

Para melhor visualização da influência da deformação na cinética de formação de sigma nas Figuras 52 a 55 há gráficos de fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento.

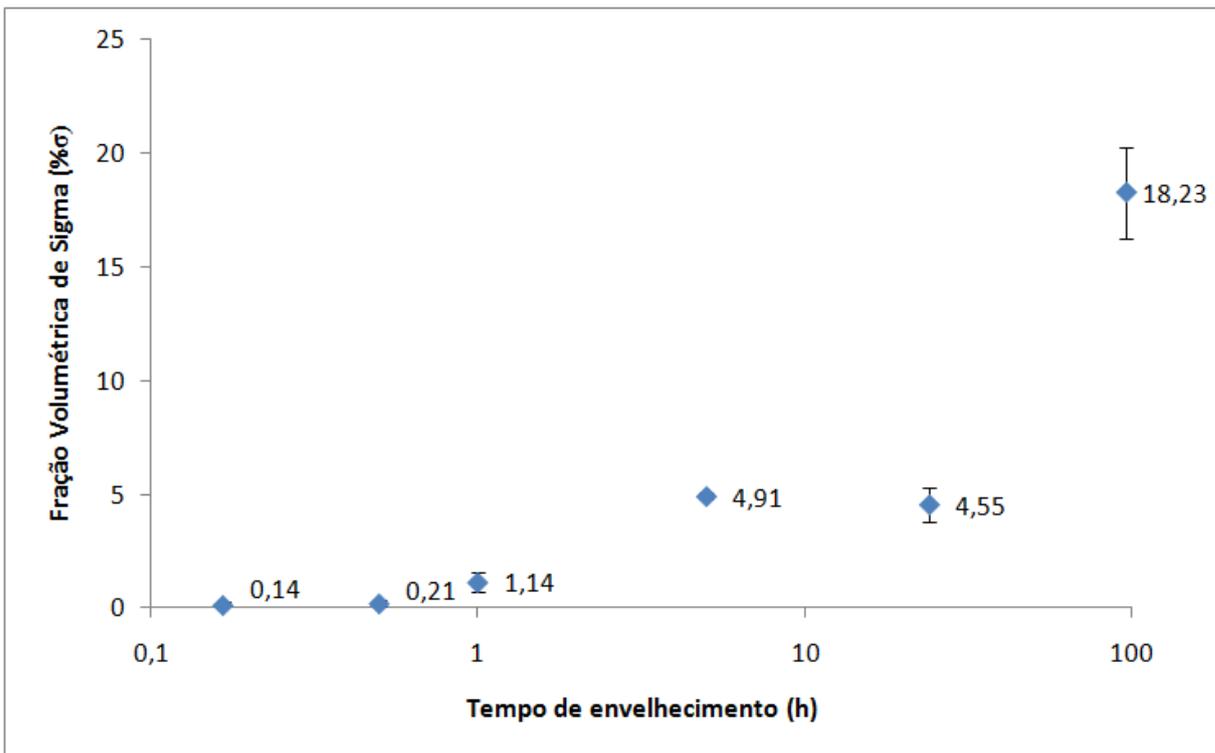


Figura 52. Fração de sigma em função do tempo de envelhecimento em amostras sem deformação

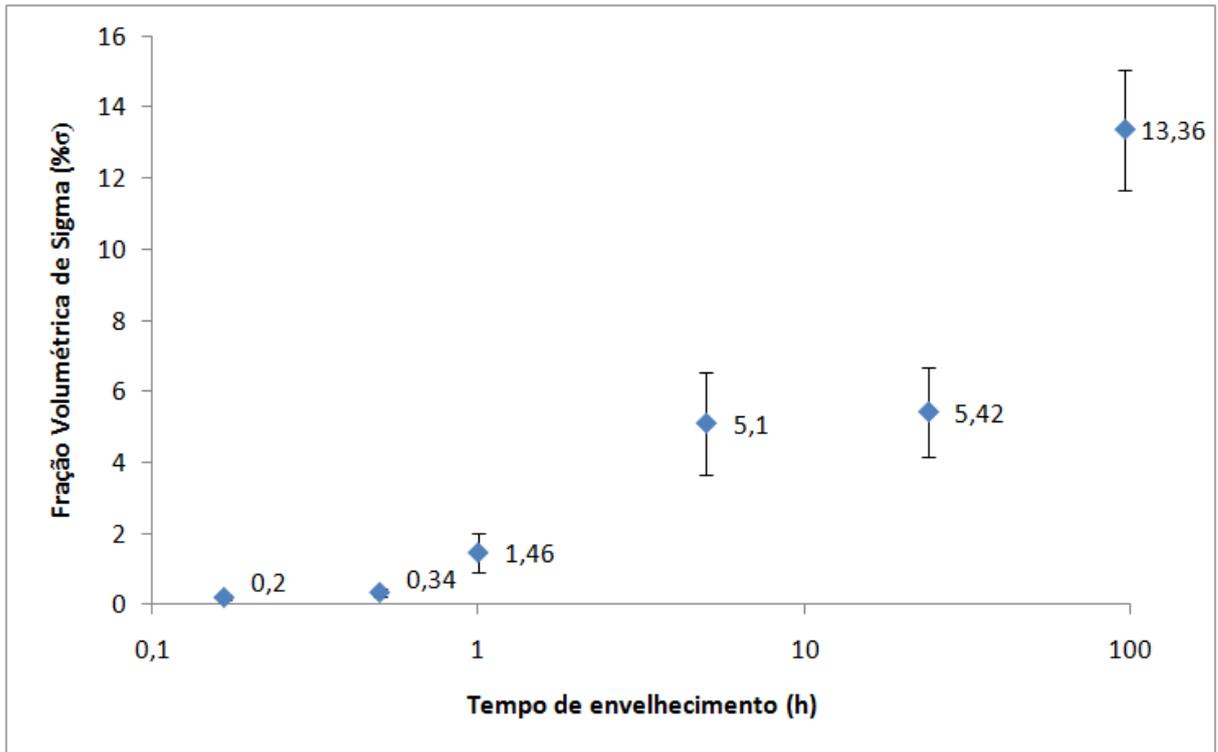


Figura 53. Fração de sigma em função do tempo de envelhecimento em amostras com 10% de deformação

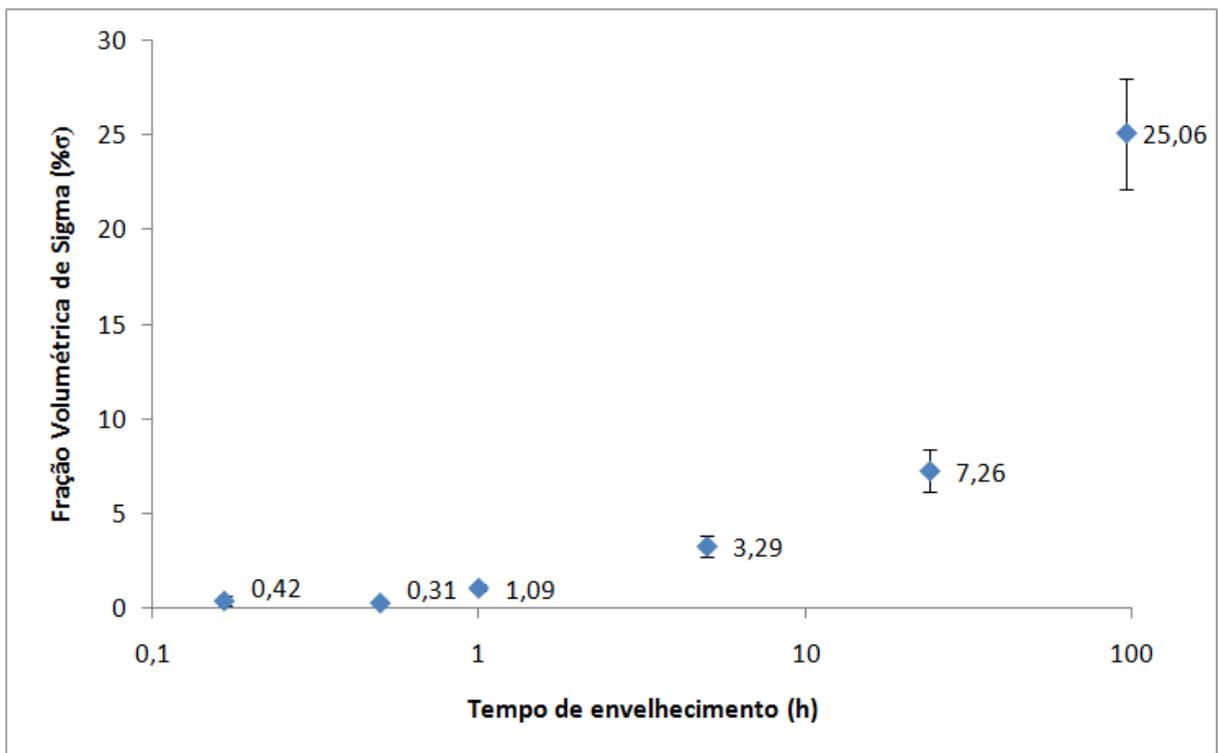


Figura 54. Fração de sigma em função do tempo de envelhecimento em amostras com 30% de deformação

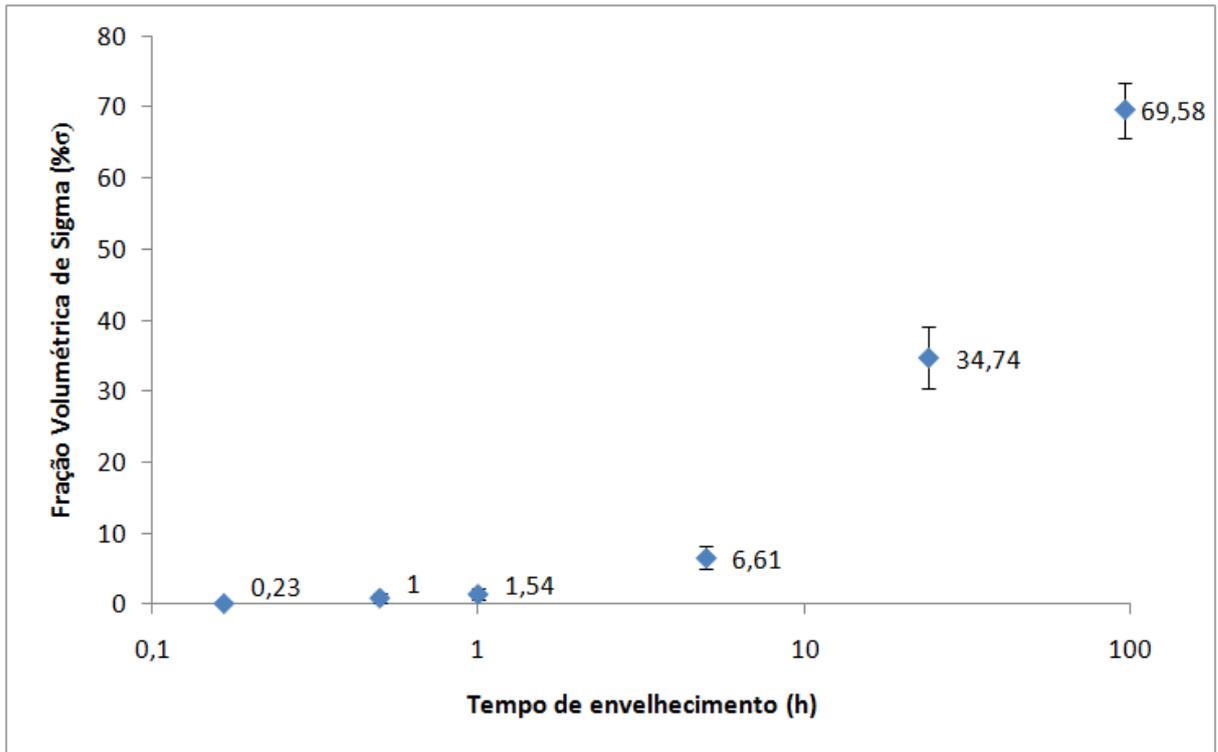


Figura 55. Fração de sigma em função do tempo de envelhecimento em amostras com 80% de deformação

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na caracterização microestrutural apresentada nas Figuras 10 a 13, onde se tem as micrografias dos ataques com ácido oxálico, pode-se identificar as fases ferrita e o formato de seus grãos conforme as deformações, passando de grãos arredondados para bastante alongados. Servem de comparação de como o material era antes de passar pelos tratamentos térmicos. Dessa forma comparando-se, por exemplo, a Figura 13 com a Figura 40 é possível visualizar que a fase em preto se formou por dentro dos grãos deformados e nos contornos de grão. Estas micrografias são rerepresentadas na Figura 56.

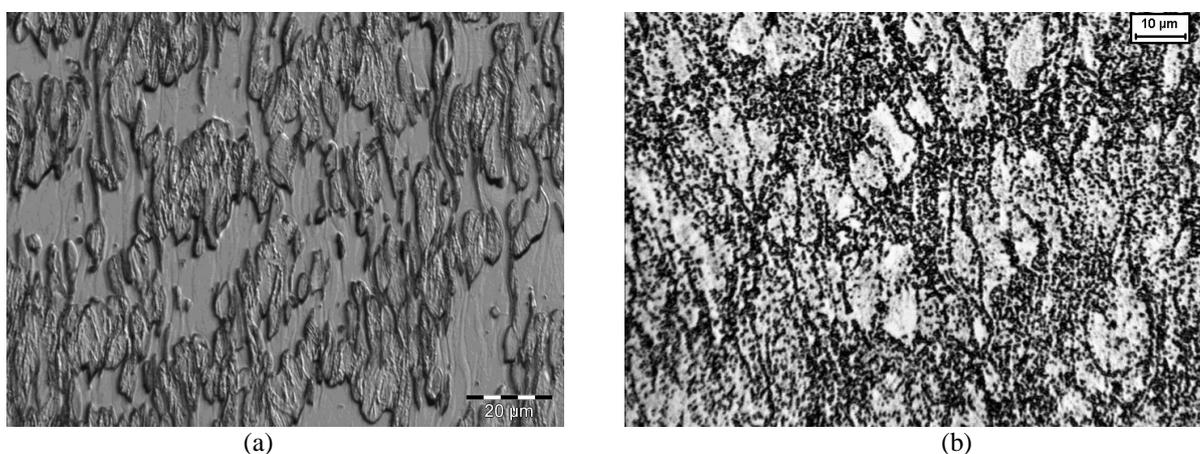


Figura 56. Comparação da amostra do aço solubilizado deformado 80% (a) com a mesma amostra após envelhecimento por 96h (b)

As micrografias apresentadas nas Figuras 14 a 40 juntamente com os dados adquiridos por estereologia quantitativa apresentados nos gráficos das Figuras 46 a 51 permitem a afirmação que grandes deformações somadas a grandes períodos de exposição a temperatura de 650°C causam formações significativas de sigma. Isto ocorreria pois a difusão dos elementos formadores de sigma foi favorecida pela estrutura de discordâncias causadas pela deformação do material, além da mesma estrutura de discordâncias gerar mais locais para nucleação heterogênea desta fase.

É bastante visível a influência da deformação especialmente na série envelhecida por 96h onde nas menores deformações (10% e 30%) há formações esparsas no interior dos grãos e em maior quantidade nos contornos de grão, enquanto na maior deformação há formação por toda a amostra.

Com os dados obtidos no ferritoscópio apresentados nas Figuras 41 a 45 é possível montar um gráfico da porcentagem de ferrita nas amostras solubilizadas com deformação de 0

a 80% demonstrando que apenas a deformação causa queda de ferrita, este gráfico é apresentado na Figura 56.

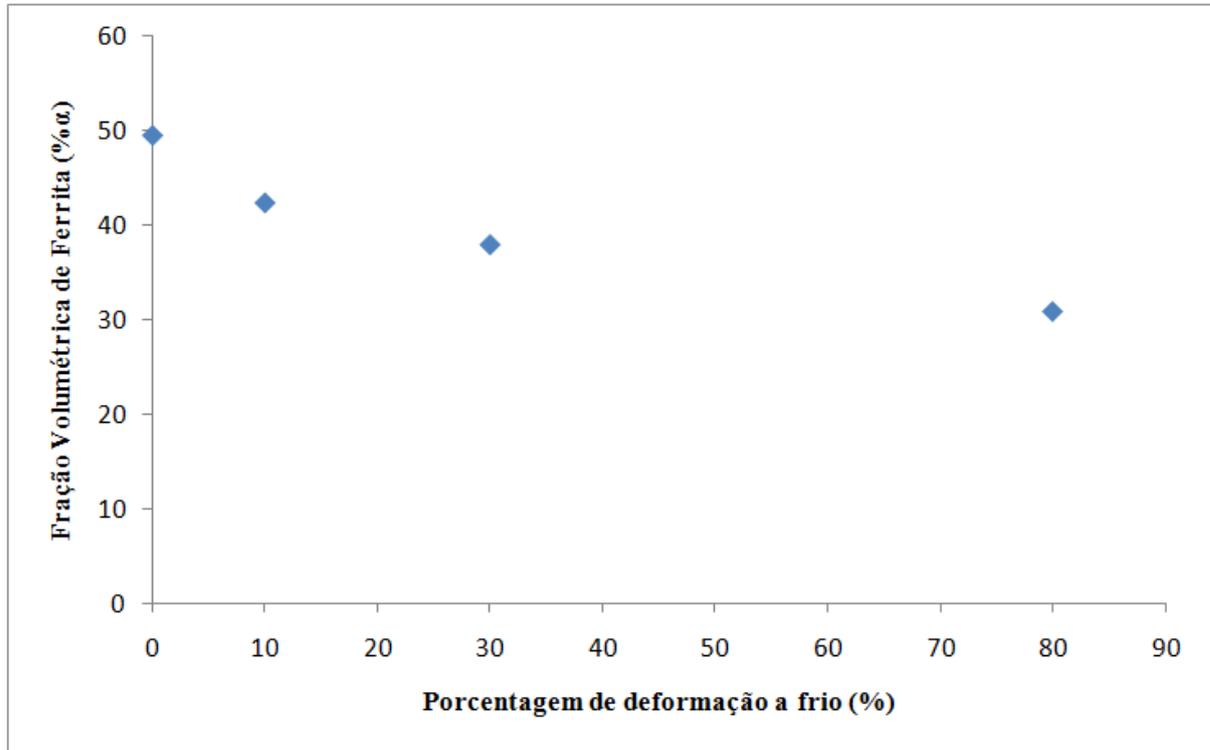


Figura 57. Fração volumétrica de ferrita em função da porcentagem de deformação para as amostras solubilizadas

Supondo que a única fase formada tenha sido sigma, podemos conseguir a fração de austenita presente através da equação (3) podendo então montar um gráfico como o apresentado na Figura 4 para visualizar o comportamento das três fases principais tanto sem deformação como com o máximo de deformação imposta (80%), os gráficos com essas informações são apresentados nas Figuras 57 e 58.

$$\% \gamma = 100\% - \% \alpha - \% \sigma \quad (3)$$

Na Figura 57 nota-se que em até 1 hora de envelhecimento a formação de sigma é insignificante, mas há leve redução da fração de ferrita e aumento da fração de austenita de reequilíbrio. Todavia, a Figura 58 mostra que a fração de ferrita sofreu grande redução, com grande aumento de austenita nos mesmos intervalos. Isso pode ser uma confirmação de que a deformação plástica é um fator que influencia no equilíbrio entre as fases ferrita-austenita, e deve ser estudado mais profundamente em trabalhos futuros.

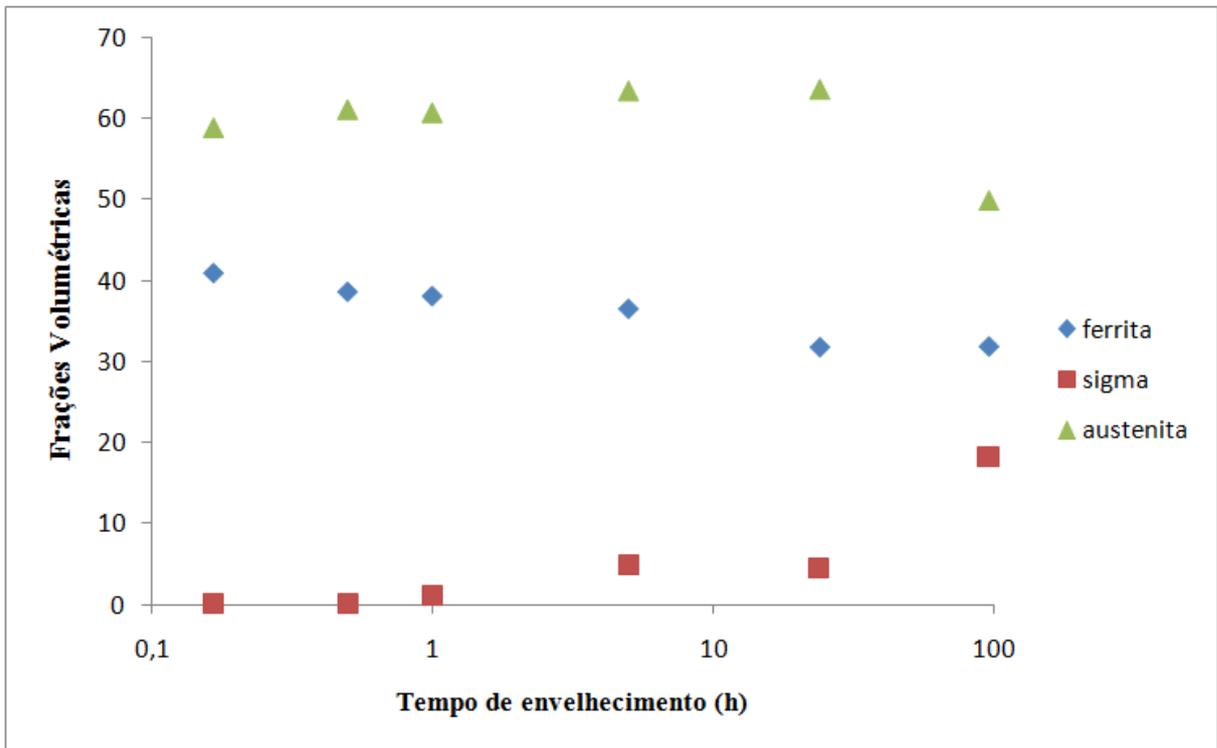


Figura 58. Frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma para as amostras sem deformação

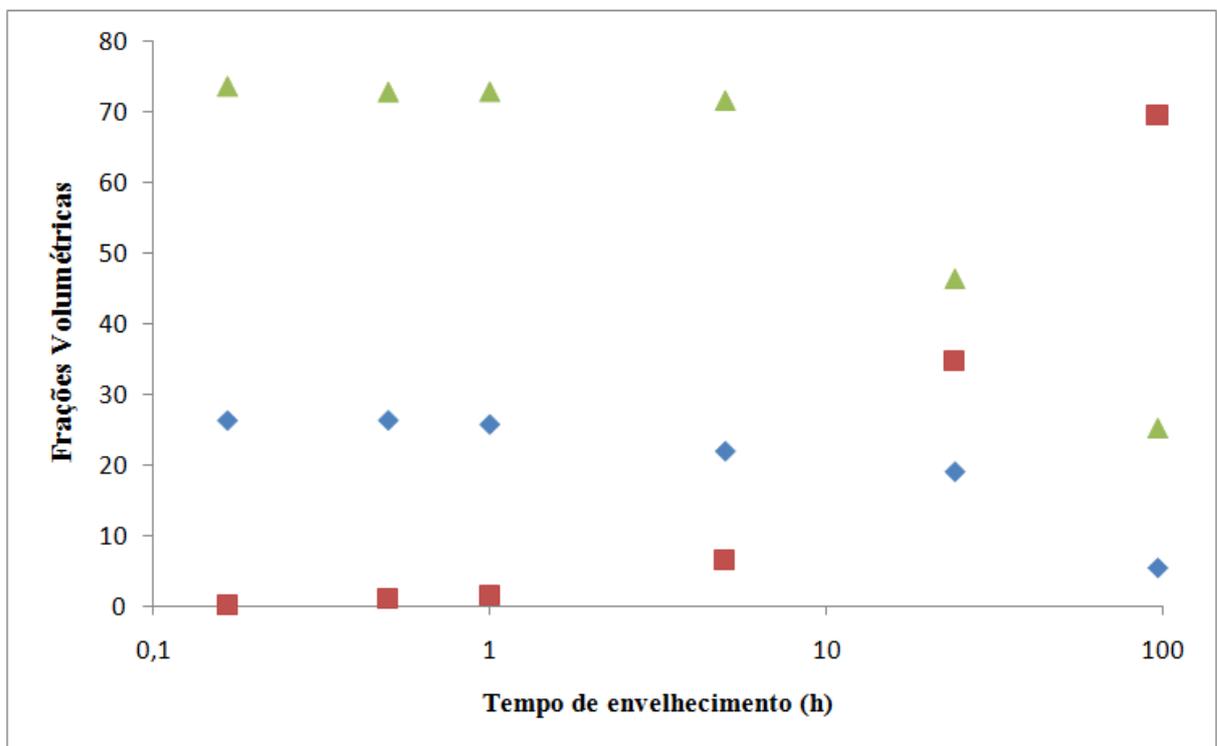


Figura 59. Frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma para as amostras com 80% de deformação

7 CONCLUSÕES

Independente do tempo de envelhecimento foi observado um aumento na cinética de formação de fase sigma com o aumento do grau de encruamento do aço em estudo, favorecida pelo índice de discordâncias causadas pelo encruamento a fase sigma teve mais pontos para nucleação heterogênea. Para um mesmo tempo, em pequenas deformações tem-se nucleação em contornos de grão e para grandes deformações há maior nucleação no interior dos grãos e menor em seus contornos.

A fragilidade causada pela formação de grande quantidade de fase sigma se torna evidente pelo rompimento durante a etapa de resfriamento da amostra com 80% de deformação e envelhecida por 96h.

A queda de ferrita com a deformação nas amostras solubilizadas leva a crer que há transformação de ferrita em austenita, porém nos maiores tempos de envelhecimento foi observado ganho de sigma maior que a queda de ferrita, associado a uma queda de austenita o que pode significar a formação de outra fase que esteja sendo identificada como sigma nas medições por estereologia quantitativa dos ataques de KOH.

REFERÊNCIAS

ASM METALS HANDBOOK, Welding, brazing and soldering, v.6, ASM International, 1993, USA.

ATAMERT, S. KING, J. E. Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels. *Journal of Materials Science letters*, v.12. p.1144-1147, 1993.

BRANDI, S. D. Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex DIN W. Nr. 1.4462 (UNS S31803). São Paulo, 1992.

BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. 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.

BONOLLO, F. TIZIANI, A., FERRO, P. Evoluzione microstrutturale di acciai duplex e superduplex in relazione ai processi de saldatura. *La metalurgia italiana*. n.2. p. 27-38. 2005.

BORBA, R. M.; MAGNABOSCO, R. Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205). In: INOX 2008, 9., 2008, São Paulo. Anais...

BOWEN, A. W. Leak GM. Solute diffusion in Alpha- and Gamma-Iron. *Metallurgical Transactions*, 1970.

BUDGIFVARS, S. Duplex Stainless Steels – Material properties and recommendations for welding. A welding review published by ESAB, Feb, 1986.

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

CHARLES, J. Structure and mechanical properties of stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. Proceedings. England, TWI, 1994, paper K1.

CHARLES, J. Why and where stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'97, Maastricht-The Netherlands, 1997. Proceedings. The Netherlands, 1997, p.29-42.

CHRISTIAN, J.W. The theory of transformations in metals and alloys: Part 1. 3ed. Oxford: Elsevier; 2002.

DAVIS, J. R. (ed) ASM specialty handbook – stainless steels. ASM: Metals Park 1994

DOS SANTOS, D. C. 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°C e 900°C. São Bernardo do Campo, 2010.

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel synchrotron X-ray diffraction. Materials and Science Engineering A459, 2007.

FUKASE, Y.; NEMOTO, R. Tetsu-to-Hagane (Journal of the Iron and Steel Institute of Japan), vol.63, p. 688, 1977.

GUNN, R. N. Duplex Stainless Steels – Microstructures, properties and applications. Woodhead Publishing, 1997, p.204.

HANLON, D.N.; SIETSMA, J.; ZWAAG, S. VAN DER. Iron Steel Inst. Jpn. Int., 2001, vol. 41, pp. 1028-36.

INOX'90: II SEMINÁRIO BRASILEIRO SOBRE AÇOS INOXIDÁVEIS, II., 1990, São Paulo, Anais... São Paulo: COAÇO,1990

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

KOBAYASHI, D.Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. *Materials Research*, [S.l.], v. 2, n. 4, p. 239-247, 1999.

LI, X.; MIODOWNIK, A.P.; SAUNDERS, N. Modelling of materials properties in duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. v.18, ago. 2002, p.861-868.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.

MAEHARA, Y.; et al. Effects of alloying elements on sigma phase precipitation in δ/γ duplex phase stainless steels. *Metal Science*, v.17, p.-541-547, 1983.

MAGNABOSCO, R. Formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700 C e 900 C. In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 60°, 2005, Belo Horizonte. Anais... São Paulo: ABM, 2005.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization* 58, 2007.

RAYNOR, G.V.; RIVLIN, V.G. Phase Equilibria in iron Ternary Alloys. In: *Alloy Phase Diagrams*, ASM Metals Handbook, v.3, ASM International, 1988, USA.

SEDRIKS, A. J. *Corrosion of stainless steels*. John Wiley: NY 1996 2.^a ed.

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

SOLOMON, H.D.; KOCH, E.F. High temperature precipitation of α' in a multicomponent duplex stainless steel. *Scripta Metallurgica*, [S.l.], v.13, n. 10, p. 971-974, 1979.

URA, M. M.; PADILHA, A. F.; ALONSO, N. Influência da fase alfa linha sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis dúplex. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 1., 1994, São Paulo, Anais... [S.l.:s.n.], p. 337-49.