

CAIO CESAR MAGLIANO SILVA

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO ENTRE 300°C E 500°C NA
MICROESTRUTURA DE AÇO UNS S32750**

Relatório final a ser apresentado ao Centro Universitário da FEI, como parte dos requisitos estabelecidos pelo Programa de Bolsas de Iniciação Científica (PBIC), orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2010

RESUMO

Dada a ausência de estudos detalhados sobre a cinética das transformações de fase no aço UNS S32750, o presente projeto de pesquisa tem como objetivo principal estudar como deverá ocorrer a formação da fase alfa linha neste aço quando sujeito ao envelhecimento, que será conduzido entre temperaturas de 300°C a 500°C por dez diferentes intervalos de tempo, variando desde 20 minutos até 1920 horas. Dadas essas condições, pode-se concluir que a formação da fase alfa linha deverá ocorrer às temperaturas de 350°C, 400°C, 450°C, 475°C e 500°C, por períodos de tempo que variam de 20 minutos até 96 horas de envelhecimento. A essas temperaturas, pode-se verificar aumento da microdureza global e das fases ferrita e austenita do material, bem como alterações observáveis por microscopia óptica na microestrutura ferrítica da amostra, ao passo que a fração volumétrica de ferrita na composição do material é diminuída conforme o envelhecimento é conduzido.

Palavras-chave: 1. Aço inoxidável superdúplex
2. Fase alfa linha
3. Transformação de fases

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 5 |
| 2 OBJETIVOS | 6 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 3.1 Aços inoxidáveis | 7 |
| 3.1.1 Aços inoxidáveis ferríticos | 8 |
| 3.1.2 Aços inoxidáveis austeníticos | 9 |
| 3.2 Aços inoxidáveis dúplex | 10 |
| 3.2.1 Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex | 12 |
| 3.2.2 Resistência à corrosão nos aços inoxidáveis dúplex | 17 |
| 3.3 Transformações de fases nos aços inoxidáveis dúplex | 20 |
| 3.3.1 Fase alfa linha | 22 |
| 3.3.2 Efeitos da fase alfa linha nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex | 22 |
| 3.3.3 Austenita Secundária..... | 23 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 25 |
| 5 RESULTADOS | 33 |
| 5.1 Amostra Solubilizada | 33 |
| 5.2 Amostras Envelhecidas a 300°C | 34 |
| 5.3 Amostras Envelhecidas a 350°C | 40 |

| | |
|--|-----------|
| 5.4 Amostras Envelhecidas a 400°C | 46 |
| 5.5 Amostras Envelhecidas a 450°C | 53 |
| 5.6 Amostras Envelhecidas a 475°C | 60 |
| 5.7 Amostras Envelhecidas a 500°C | 67 |
| | |
| 6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 76 |
| | |
| 7 CONCLUSÕES..... | 83 |
| | |
| 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 84 |
| | |
| REFERÊNCIAS..... | 85 |

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex vêm sendo largamente utilizados nas indústrias nucleares, químicas e petroquímicas, sendo ainda mais especificamente solicitados para trabalhos em ambientes de meio agressivo, como água do mar. Isso ocorre devido ao fato de esses aços possuírem ótimas propriedades mecânicas, que aliadas a uma grande resistência à corrosão e boa soldabilidade, o tornam um forte instrumento para toda a indústria de um modo geral. (IGARASHI et al., 1998)

No entanto, quando expostos a altas temperaturas de trabalho por um determinado período de tempo, seja ele curto ou longo, esses aços podem sofrer grandes alterações em suas propriedades, devido à ocorrência da formação de fases indesejáveis em sua estrutura. (SOLOMON; DEVINE, 1982)

Para temperaturas entre 300°C e 500°C, sendo a crítica em torno de 475°C, têm-se a formação da fase conhecida como alfa linha. Essa fase traz grandes danos às propriedades mecânicas do material, pois aumenta consideravelmente sua dureza, ao passo que reduz notadamente sua tenacidade e sua resistência à corrosão, pois consome grande parte do cromo presente ao seu redor, deixando as demais partes sem proteção eficiente da película passiva e, dessa forma, tornando vários pontos de sua estrutura frágeis e suscetíveis à corrosão localizada. (SOLOMON; DEVINE, 1982; IACOVIELLO et al., 2005)

Devido ao fato de essa fase possuir tamanho reduzido e sua estrutura cristalina ser idêntica à da fase ferrita (Cúbica de Corpo Centrado), sua identificação se torna difícil de ser realizada, pois o ataque eletrolítico apenas difere as duas fases principais do material, ferrita e austenita, sendo então necessária a realização de métodos indiretos de análise. (MÉLO, 2009) Um dos métodos mais simples e utilizados é o estudo da variação de suas propriedades mecânicas ao longo do tempo, tendo em vista que estas podem variar bruscamente conforme ocorre precipitação da fase alfa linha. (MAGNABOSCO; BRUNO, 2007)

2 OBJETIVOS

Considerando a ausência de dados detalhados da cinética das transformações de fase no aço UNS S32750, o presente trabalho de pesquisa tem por objetivo estudar a influência do tempo de envelhecimento a 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 475°C e 500°C na microestrutura deste aço, através de medidas de microdureza global e das fases ferrita e austenita antes e após os envelhecimentos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas de Fe-C que possuem no mínimo 12% de cromo em sua composição (SMITH, 1996). Para a maioria dos aços inoxidáveis, a quantidade máxima de cromo presente não ultrapassa 30%, enquanto que a quantidade de carbono normalmente varia de 0,03% a, no máximo, 1,2%. Outros elementos de liga podem ainda ser adicionados aos aços inoxidáveis a fim de melhorar suas propriedades, tais como: níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio (MANGONON, 1999).

São materiais altamente requisitados para uso na engenharia, pois, devido ao seu alto teor de cromo, possuem elevada resistência à corrosão e oxidação, sendo também utilizados em aplicações que requeiram resistência ao calor e à fluência (SMITH, 1996).

A característica inoxidável desses aços é decorrente da formação de uma invisível e extremamente aderente camada de óxido rica em cromo na superfície do material. Essa camada permite ao aço ficar em um estado passivo, livre da oxidação. No entanto, quando essa camada protetora é violada, o material imediatamente começa a oxidar ao entrar em contato com o oxigênio.

Os aços inoxidáveis são divididos em cinco grupos: ferríticos, austeníticos, martensíticos, dúplex e endurecidos por precipitação, sendo que os 4 primeiros são classificados por sua microestrutura (MANGONON, 1999).

3.1.1 Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são essencialmente ligas binárias Fe-Cr, que possuem entre 12 e 30% de cromo em sua composição. São denominados ferríticos pelo fato de, mesmo após os tratamentos térmicos normais, sua estrutura manter-se cúbica de corpo centrado (CCC, do tipo ferro- α). O cromo, por possuir também estrutura CCC, alarga a região da fase α e reduz a região da fase γ , o que divide o diagrama de fases Fe-Cr em regiões CFC e CCC.

Os aços inoxidáveis ferríticos, por conterem teores superiores a 12% de cromo, não sofrem em resfriamento a transformação CFC para CCC, e por resfriamento desde temperaturas elevadas obtêm-se soluções sólidas de cromo no ferro CCC, o que aumenta sua dureza.

Os aços inoxidáveis ferríticos, pelo fato de não possuírem níquel em sua composição, possuem preço relativamente baixo, e são utilizados principalmente como materiais gerais de construção, em que se requer boa resistência à corrosão e ao calor (SMITH, 1996).

O limite de escoamento desses aços gira em torno de 280 a 460 MPa, sendo maior que o limite de escoamento dos austeníticos em geral. Sua ductilidade e tenacidade são menores do que a dos austeníticos, pois, quando possui alto teor de cromo em sua composição, a ferrita se torna frágil, e apresentam uma temperatura de transição dúctil-frágil por vezes superior a ambiente, comprometendo a capacidade de absorção de energia do material.

A soldagem destes aços apresenta dificuldades associadas à sua microestrutura, pois devido à ausência da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, não é possível refinar os grãos grosseiros formados na solda e na zona termicamente afetada pelo calor. Além disso, se o aço contiver carbono em sua composição, e no aquecimento ultrapassar o limite austenítico do diagrama de fases, durante o resfriamento os grãos grosseiros se transformarão em uma estrutura austenítica e, posteriormente, em uma estrutura martensítica, o que com certeza resultará na fragilização do material.

A resistência à corrosão desses aços aumenta conforme o teor de cromo em sua composição. Também pode ser aumentada com adição de molibdênio, tendo em vista que este torna mais estável a película passiva do aço. Estes aços são muito resistentes a atmosferas

urbanas e rurais, mas se pobres em molibdênio são pouco resistentes a certas atmosferas industriais e marinhas, devido ao teor de cloretos presentes (COUTINHO, 1992).

Recentemente, têm sido desenvolvidos novos aços ferríticos, com baixos teores de carbono e de nitrogênio, de modo a aumentar a resistência à corrosão (SMITH, 1996).

3.1.2 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são essencialmente ligas ternárias Fe-Cr-Ni, contendo cerca de 16 a 25% de cromo e 7 a 20% de níquel em sua composição. Essas ligas são denominadas austeníticas porque sua estrutura permanece cúbica de faces centradas (CFC, tipo ferro- γ) mesmo a temperatura ambiente. Sua estrutura cristalina CFC permite aos aços austeníticos grande capacidade de deformação, o que justifica sua alta ductilidade.

Esses aços normalmente possuem maior resistência à corrosão em relação aos aços ferríticos, porque o carbono pode ficar retido em solução sólida, por meio de resfriamento rápido, a partir de altas temperaturas, evitando-se a formação de carbonetos de cromo (SMITH, 1996).

Os aços inoxidáveis austeníticos não são magnéticos e exibem excelente ductilidade, conformabilidade e tenacidade, mesmo em baixas temperaturas, na condição recozida (MANGONON, 1999). O limite de escoamento dos aços austeníticos é geralmente próximo a 230 MPa, sendo este menor que o dos aços inoxidáveis ferríticos, no entanto, sua ductilidade e tenacidade são maiores. Quanto à soldabilidade destes aços, não há maiores dificuldades, pois o calor da solda não causa a formação de estruturas frágeis na região da solda, e nem na zona termicamente afetada pelo calor.

Os aços austeníticos são muito resistentes à corrosão em vários meios, em especial a corrosão atmosférica, com exceção às atmosferas marinhas, devido à presença de cloretos, que penetram através da película passiva e causam corrosão por pite. Esses pontos de corrosão tendem a ocorrer normalmente em detalhes microestruturais, como os contornos de grão, ou regiões empobrecidas em cromo.

A adição de alguns elementos, tais como o molibdênio e o nitrogênio, ajuda a melhorar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos em geral, e em particular, na presença de cloretos. O aumento da quantidade de cromo na composição do material também eleva a resistência à corrosão do material de um modo geral; no entanto, esse aumento do teor de cromo deve ser controlado, de modo a evitar a formação da ferrita, que poderá prejudicar a resistência à corrosão do material e se tornar um ponto suscetível a corrosão por pite (COUTINHO, 1992).

3.2 Aços inoxidáveis dúplex

Desde a década de 30 os aços inoxidáveis dúplex vêm sendo utilizados em diversas aplicações. No entanto, essa classe de aços só se tornou popular nas últimas décadas, devido à combinação de contínuos processos de tratamentos térmicos e químicos. Devido às suas ótimas propriedades mecânicas e sua alta resistência à corrosão, hoje os aços inoxidáveis dúplex vem sendo encontrados em maior quantidade na indústria em geral, como nas indústrias petroquímica, química e de papel, navios petroleiros, equipamentos de controle de poluição, sistemas de águas marítimas, construções navais, aplicações arquitetônicas e outras diversas áreas. Seu alto desempenho na indústria fez com que os aços inoxidáveis dúplex sejam considerados aços industriais, e não mais “ligas exóticas”, utilizadas apenas para pesquisas e interesses em particular (CHARLES, 1991).

Os aços inoxidáveis dúplex são ligas de baixo teor de carbono (0,03% a 0,08%) compostas basicamente por ferro, cromo, níquel e elementos de liga, cuja microestrutura possui duas fases distintas, presentes em quantidades equivalentes na estrutura do material e em grandes volumes separados, diferenciando-se, dessa forma, das demais estruturas em que uma fase aparece na forma de precipitados na outra (SOLOMON; DEVINE, 1982). Estes aços são compostos por duas fases de aços inoxidáveis, pois ambas possuem a quantidade mínima de 11% de cromo em sua composição para formar a película passiva contra corrosão (SEDRICKS, 1996)

Na maioria dos casos, a microestrutura destes aços é composta pelas fases ferrita (α) e austenita (γ), sendo que a primeira possui estrutura cúbica de corpo centrado e a segunda

estrutura cúbica de faces centradas, e é obtida através de tratamento térmico a altas temperaturas seguido de rápido resfriamento (SOLOMON; DEVINE, 1982).

O avanço nos estudos dos aços inoxidáveis dúplex resultou na existência de diversas composições destes aços, com diferentes elementos de liga em suas composições, como se pode ver na tabela 1. O valor de PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) é uma medida de resistência à corrosão, particularmente por pite, que varia de acordo com a quantidade de cromo, molibdênio e nitrogênio presentes na composição do material, e será melhor discutida no ítem 3.2.2.

Tabela 1. Composição em massa de alguns dos aços inoxidáveis dúplex mais comuns (NILSSON, 1992).

| Nome Comercial | Produtor | Classe | Cr | Mo | Ni | N | Outros Elementos | PREN |
|----------------|------------------|-------------|------|-----|-----|------|------------------|------|
| SAF 2304 | Sandvik, Avesta* | UNS S 32304 | 23 | 0.2 | 4 | 0.1 | ... | 25 |
| UR 35N | Creusot-Loire | UNS S 32304 | 23 | 0.2 | 4 | 0.1 | ... | 25 |
| 3RE60 | Sandvik, Avesta | UNS S 31500 | 18.5 | 2.7 | 5 | 0.07 | 1.5Si | 29 |
| UR 45N | Creusot-Loire | UNS S 31803 | 22 | 3 | 5.3 | 0.17 | ... | 35 |
| SAF 2205 | Sandvik | UNS S 31803 | 22 | 3 | 5.3 | 0.17 | ... | 35 |
| 2205 | Avesta | UNS S 31803 | 22 | 3 | 5.3 | 0.17 | ... | 35 |
| FALC 223 | Krupp Stahl | UNS S 31803 | 22 | 3 | 5.3 | 0.17 | ... | 35 |
| AF 22 | Mannesmann | UNS S 31803 | 22 | 3 | 5.3 | 0.17 | ... | 35 |
| VS 22 | Valinox | UNS S 31803 | 22 | 3 | 5.3 | 0.17 | ... | 35 |
| 10RE51 | Sandvik ** | UNS S 32900 | 25 | 1.5 | 4.5 | ... | ... | 30 |
| DP 3 | Sumitomo | UNS S 31260 | 25 | 3 | 6.5 | 0.16 | 0.5Cu, 0.3W | 37 |
| UR 52N | Creusot-Loire | UNS S 32550 | 25 | 3 | 6.5 | 0.18 | 1.6Cu | 38 |
| Ferralium 255 | Langley Alloys | UNS S 32550 | 25 | 3 | 6.5 | 0.18 | 1.6Cu | 38 |
| UR 47N | Creusot-Loire | UNS S 32200 | 25 | 3 | 6.5 | 0.18 | ... | 38 |
| Zeron 100 | Weir | UNS S 32760 | 25 | 3.6 | 7 | 0.25 | 0.7Cu, 0.7W | 41 |
| UR 52N + | Creusot-Loire | UNS S 32550 | 25 | 3.8 | 6 | 0.26 | 1.5Cu | 42 |
| SAF 2507 | Sandvik, Avesta* | UNS S 32750 | 25 | 3.8 | 7 | 0.27 | ... | 42 |

Os elementos de liga possuem não só a função de otimizar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material, mas alguns deles também atuam como estabilizadores das fases durante o processo de formação da microestrutura (SOLOMON; DEVINE, 1982; PADILHA; PLAUT, 2009).

3.2.1 Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex são conhecidos por possuírem uma ótima combinação entre resistência mecânica e resistência à corrosão, além de boa soldabilidade. (IGARASHI et al., 1998). Segundo FLOREEN E HAYDEN (1968) essas propriedades podem ser alcançadas através da formação de uma microestrutura de duas fases, composta por ferrita e austenita.

No entanto, a presença dessas duas fases não é importante apenas para a melhora das propriedades mecânicas. Segundo SOLOMON E DEVINE (1982) essa estrutura permite que o material possa se deformar superplasticamente, ou seja, garante ao material a possibilidade de se deformar plasticamente a altas temperaturas sem que ocorra a formação de estrição (empescoamento).

As propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex são um reflexo das propriedades de cada uma das fases, principalmente a ferrita, tendo em vista que esta possui maior limite de escoamento do que a austenita, e que apresenta maior dependência em relação à temperatura. A presença da ferrita nos aços dúplex aumenta o limite de escoamento do material, principalmente a baixas temperaturas (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Esse comportamento pode ser verificado através das cinco figuras seguintes, que apresentam uma comparação entre corpos de prova de estrutura ferrítica, austenítica e dúplex, e também mostram a influência da quantidade de ferrita presente na estrutura do material sobre suas propriedades mecânicas.

Na figura 1, pode-se observar que o limite de escoamento da estrutura dúplex com 50-60% de ferrita fica entre os limites de escoamento das estruturas ferrítica e austenítica. No entanto, sua curva fica mais próxima da curva do material de estrutura ferrítica, não sendo, desta forma, uma combinação equivalente entre as propriedades das duas fases, como se esperava. Acredita-se, entretanto, que esse endurecimento extra se dá devido à estrutura refinada dos aços dúplex, quando comparada às estruturas de grãos grosseiros dos aços ferríticos e austeníticos (SOLOMON; DEVINE, 1982).

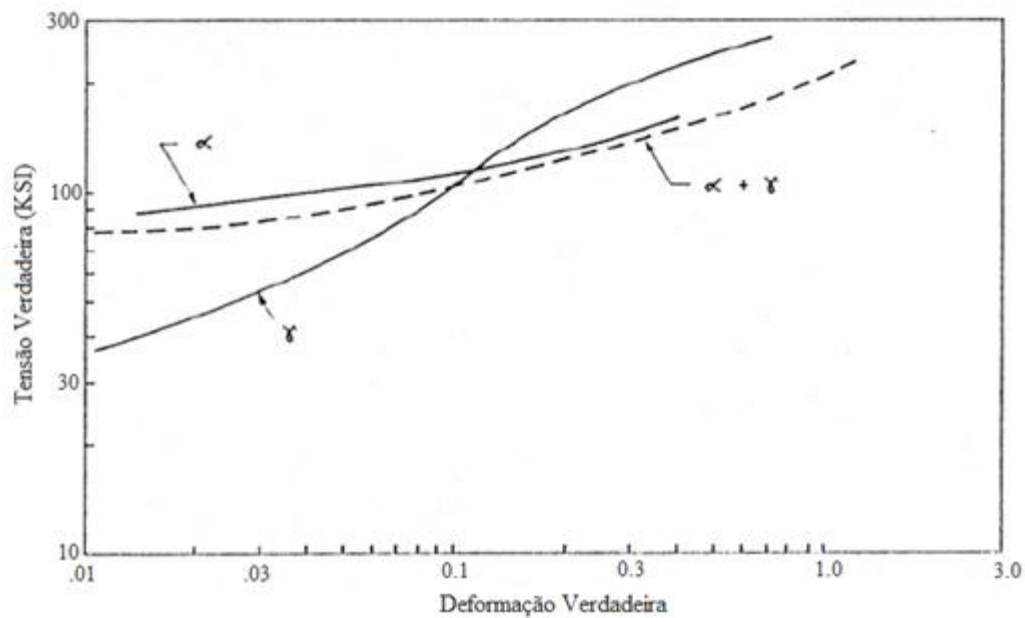


Figura 1. Curvas tensão x deformação verdadeiras de um aço dúplex contendo 50-60% de ferrita comparado a aços ferrítico e austenítico (FLOREEN; HAYDEN, 1968).

A figura 2 mostra a dependência do limite de escoamento dos aços em relação à temperatura. Pode-se observar que a curva do aço dúplex com 50-60% de ferrita é equivalente à curva do aço ferrítico, sendo estas quase paralelas (SOLOMON; DENIVE, 1982).

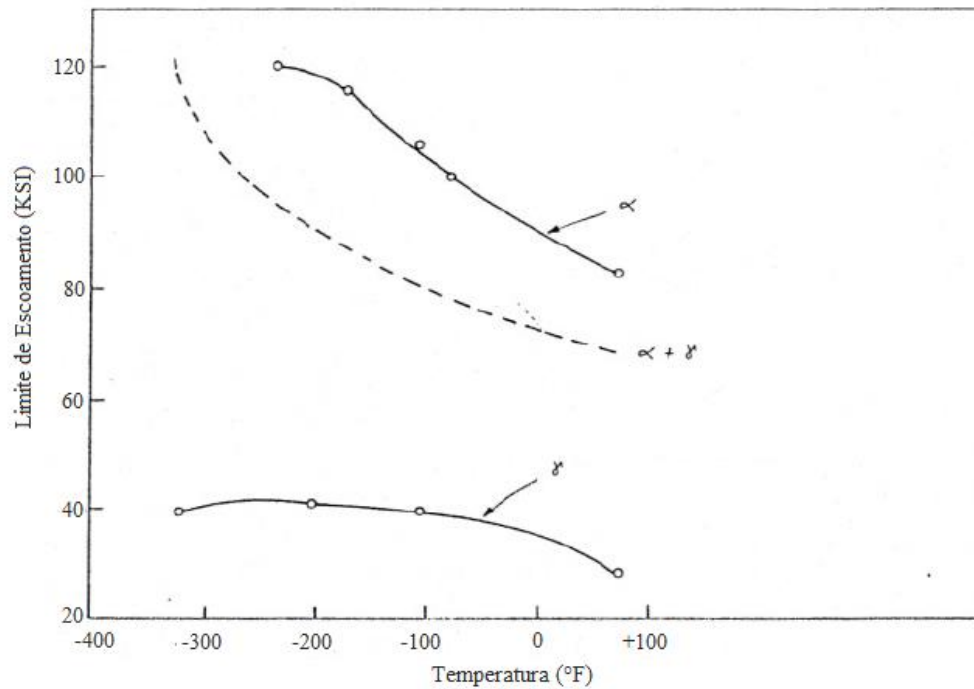


Figura 2. Relação entre o limite de escoamento e a temperatura de trabalho de um aço dúplex contendo 50-60% de ferrita, comparado a aços ferrítico e austenítico (FLOREEN; HAYDEN, 1968).

A figura 3 mostra a relação entre o limite de escoamento do aço dúplex e a presença de ferrita em sua composição. Pode-se observar que ocorre um aumento do limite de escoamento, diretamente proporcional à quantidade de ferrita presente no material (SOLOMON; DENIVE, 1982).

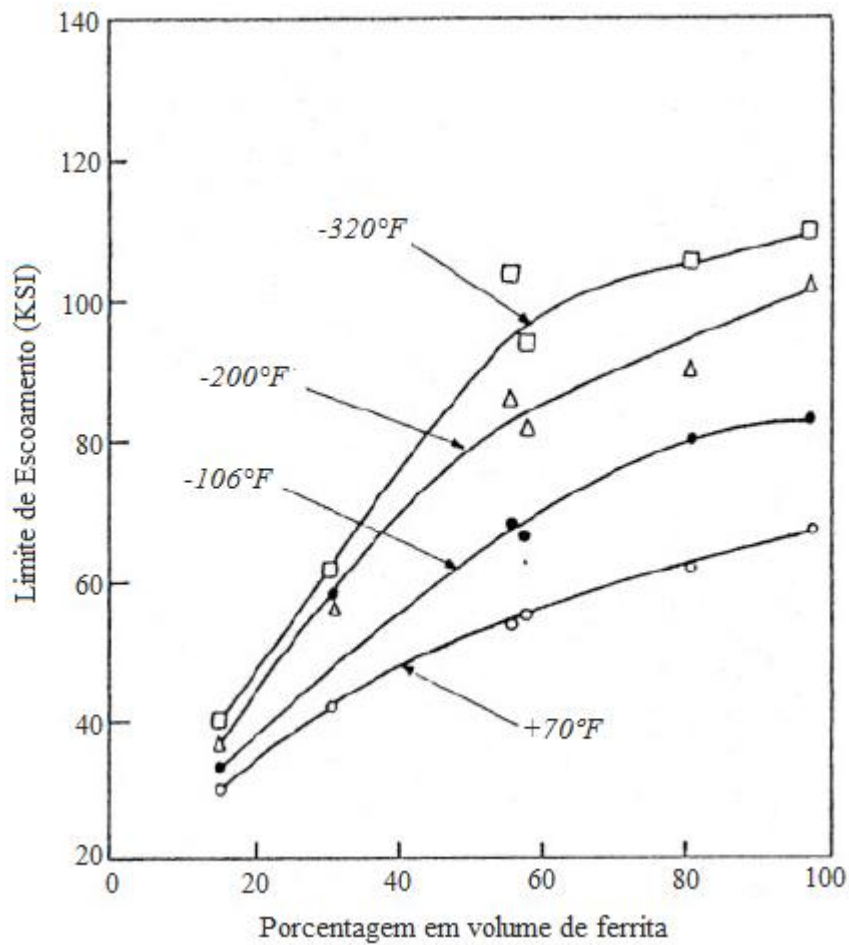


Figura 3. Relação entre o limite de escoamento e a quantidade de ferrita na composição de aços dúplex (FLORENN; HAYDEN, 1968).

A figura 4 mostra a relação entre o limite de resistência do aço dúplex e a presença de ferrita em sua composição. Pode-se observar que ocorre uma diminuição do seu limite de resistência, inversamente proporcional à quantidade de ferrita presente no material (SOLOMON; DENIVE, 1982).

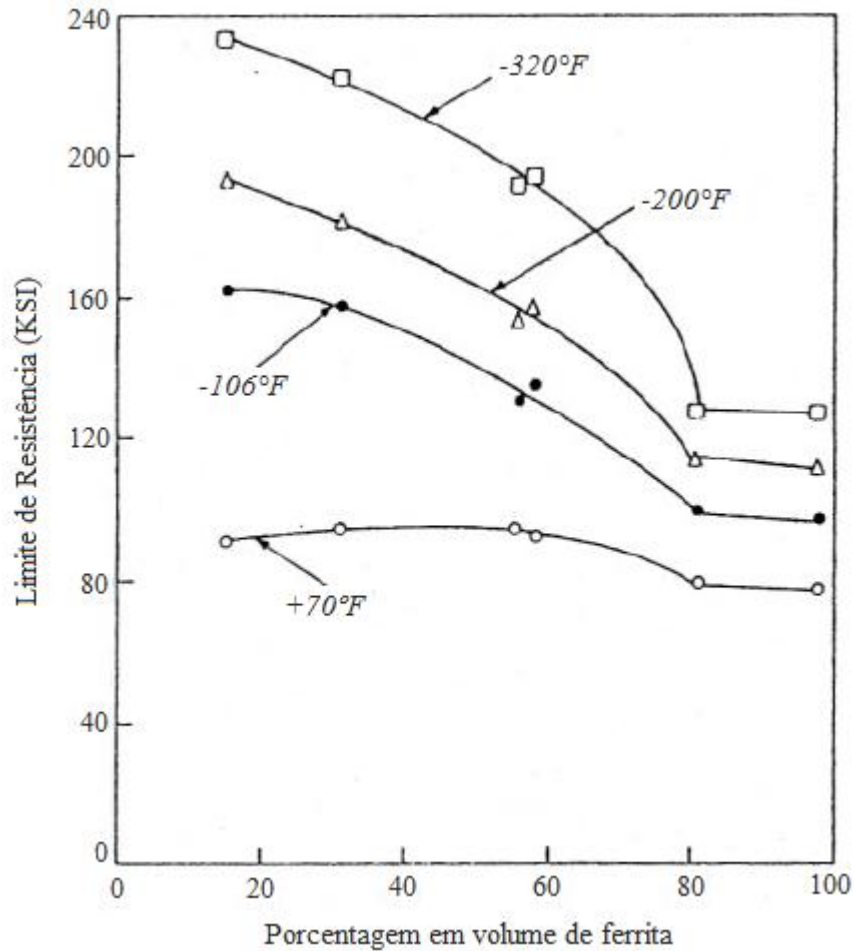


Figura 4. Relação entre o limite de resistência e a quantidade de ferrita na composição de aços dúplex (FLOREEN;HAYDEN, 1968).

O desenvolvimento de trincas de clivagem na ferrita não só diminui sua ductilidade, como também reduz bruscamente sua tenacidade, pois aumenta a temperatura da transição dúctil-frágil. A figura 5 mostra a relação entre a quantidade de energia absorvida do aço dúplex e a presença de ferrita em sua composição. Pode-se observar que quanto menor for a quantidade de austenita no material, menor será também a energia absorvida. Isso ocorre porque a austenita tende a agir na prevenção da propagação das trincas de clivagem (SOLOMON; DENIVE, 1982).

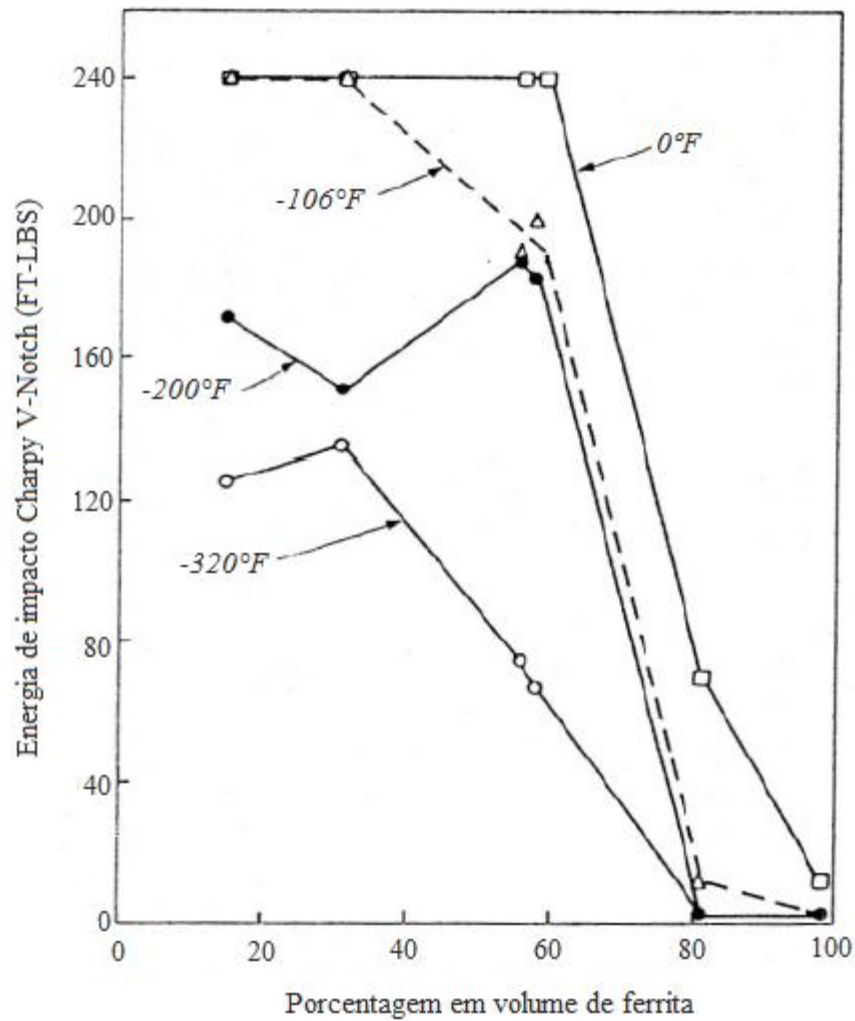


Figura 5. Relação entre a energia de impacto Charpy absorvida e a quantidade de ferrita na composição de um aço dúplex (FLOREEN; HAYDEN, 1968).

3.2.2 Resistência à corrosão nos aços inoxidáveis dúplex

Apesar de possuírem ótimas propriedades mecânicas, o que torna os aços inoxidáveis dúplex ainda mais atraentes são suas propriedades de resistência à corrosão. O comportamento dos aços dúplex se mostrou equivalente ou superior ao de aços austeníticos com quantidades similares de cromo e molibdênio, quando expostos a meios corrosivos (NILSSON, 1992).

Por esse motivo, os aços inoxidáveis dúplex são normalmente utilizados para substituir os aços inoxidáveis austeníticos em meios aquosos contendo cloro, pois estes são mais resistentes ao efeito da corrosão por pite e, além disso, possuem limite de escoamento duas ou mais vezes superior, o que pode resultar em uma grande economia de material. Essa resistência deve-se principalmente à quantidade de cromo, molibdênio e nitrogênio contida na composição do material (DESESTRET, CHARLES, 1993; SILVA, MEI, 2006).

A figura 6 mostra uma comparação entre o limite de escoamento de aços dúplex e aços austeníticos com resistência à corrosão equivalentes. Pode-se observar que a resistência mecânica dos aços dúplex é muito superior à dos aços austeníticos, portanto, em situações em que se necessita de alta resistência à corrosão e baixa resistência mecânica, a utilização de aços dúplex pode ser muito conveniente quando em relação à economia de material.

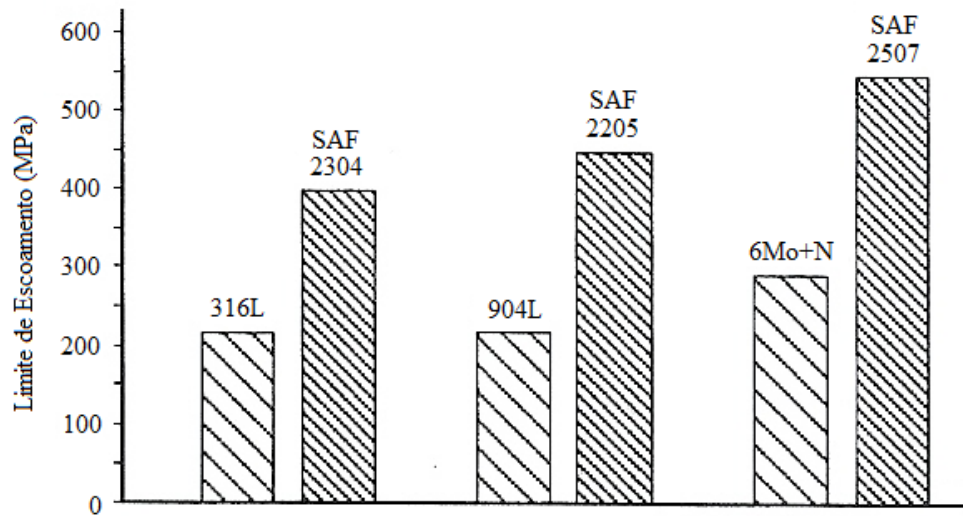


Figura 6. Comparação entre os limites de escoamento de aços dúplex e austeníticos, com resistência à corrosão equivalentes (BAUER et al., 1997).

As principais formas de corrosão às quais os aços dúplex estão sujeitos são a corrosão por pite, corrosão sob tensão e corrosão intergranular. (NILSSON, 1992).

Isso ocorre devido ao fato de que a maioria das transformações de fases que ocorrem nos aços inoxidáveis dúplex acarreta na formação de fases ricas em cromo, fato que pode ocasionar uma redução uniforme da distribuição do cromo ao longo da matriz ou, em alguns casos, deixar

algumas regiões totalmente empobrecidas em cromo e severamente suscetíveis à corrosão localizada (SOLOMON; DEVINE, 1982).

A corrosão por pite, como o próprio nome já sugere, é uma forma de corrosão localizada, ou seja, por pontos. Pode ser considerada altamente destrutiva nas estruturas da engenharia, pois pode causar perfuração nos equipamentos, gerando, dessa forma, regiões concentradoras de tensão (SEDRIKS, 1996).

Segundo SEDRIKS, 1996, a resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis dúplex está diretamente ligada à sua composição química. Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com sua resistência à corrosão por pite, através do cálculo do PREN (Pitting Resistance Equivalent Number). Esse valor depende da quantidade em massa dos elementos presentes na composição do material, e pode ser calculado através da equação: $PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N)$. Quando o PREN do material é superior a 40, os aços são classificados como superdúplex.

A corrosão sob tensão é uma forma de corrosão em que o material, quando exposto a ambientes agressivos e corrosivos, tende a ficar suscetível a propagação de trincas ao longo de sua estrutura. Esse tipo de corrosão possui aspecto macroscópico similar ao das fraturas frágeis, mas pode ocorrer também em materiais dúcteis.

Para que o material sofra esse tipo de corrosão, é necessário que haja a presença de tensões externas ou residuais, ou até mesmo a combinação de ambas agindo sobre o material. Quando o material está sujeito à corrosão, as tensões necessárias para que haja formação e propagação de trincas são menores do que quando não há corrosão, por esse motivo, é que as propriedades mecânicas do material estão diretamente ligadas a sua resistência à corrosão (SEDRIKS, 1996).

3.3 Transformações de Fases nos Aços Inoxidáveis Dúplex

Frequentemente, a maioria dos aços inoxidáveis dúplex é constantemente utilizada em trabalhos a altas temperaturas (LO et al., 2009). No entanto, ao serem expostos a temperaturas entre 300°C e 1000°C, os aços podem sofrer alterações em sua microestrutura, causadas pelas precipitações de outras fases. Entre 650°C e 970°C pode ocorrer a precipitação das fases chi (χ) e sigma (σ), principalmente a segunda, além da precipitação de carbonetos (M_7C_3 , $M_{23}C_6$) e nitretos (Cr_2N , CrN). Entre 300°C e 500°C, pode ocorrer formação da fase alfa linha (α'), causando o efeito conhecido como “fragilização a 475°C” na ferrita (PADILHA; PLAUT, 2009).

Outras fases também podem aparecer durante exposição a altas temperaturas, como: austenita secundária, fase R, fase π e fase τ , entretanto, seu efeito não é tão significativo quanto o das demais (NILSSON, 1992).

A figura 7 mostra como devem ocorrer as precipitações dessas fases em função do tempo e temperatura de envelhecimento em um aço SAF 2507, num diagrama de transformação isotérmica esquemático.

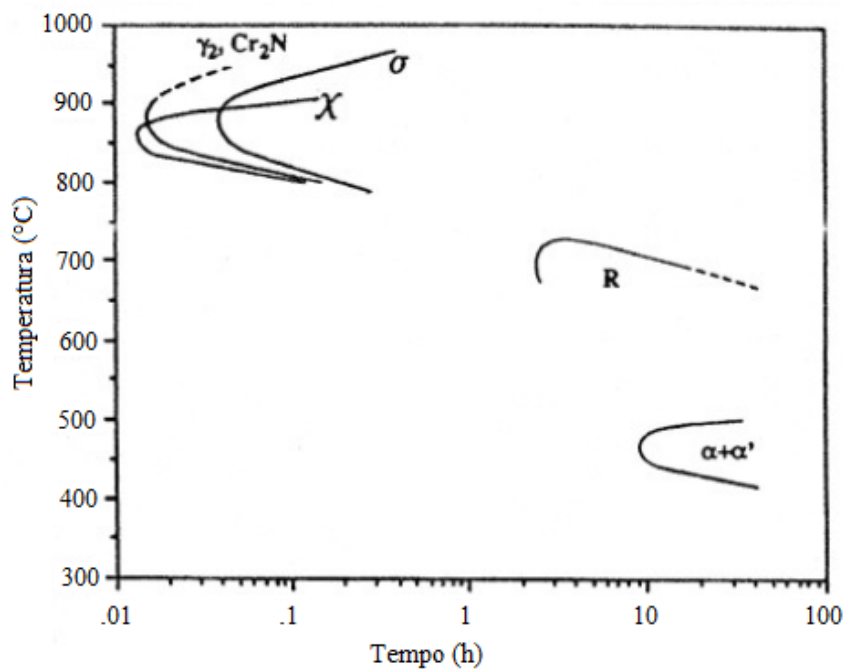


Figura 7. Diagrama de transformações em função do tempo e temperatura (TTT) para um aço dúplex SAF 2507 (NILSSON, 1992).

Essas fases podem exercer grande influência sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material, diminuindo drasticamente sua tenacidade, como mostra a figura 8, que indica o efeito da fragilização causado pela precipitação de fases em determinados tempos e temperaturas (SOLOMON; DEVINE, 1982).

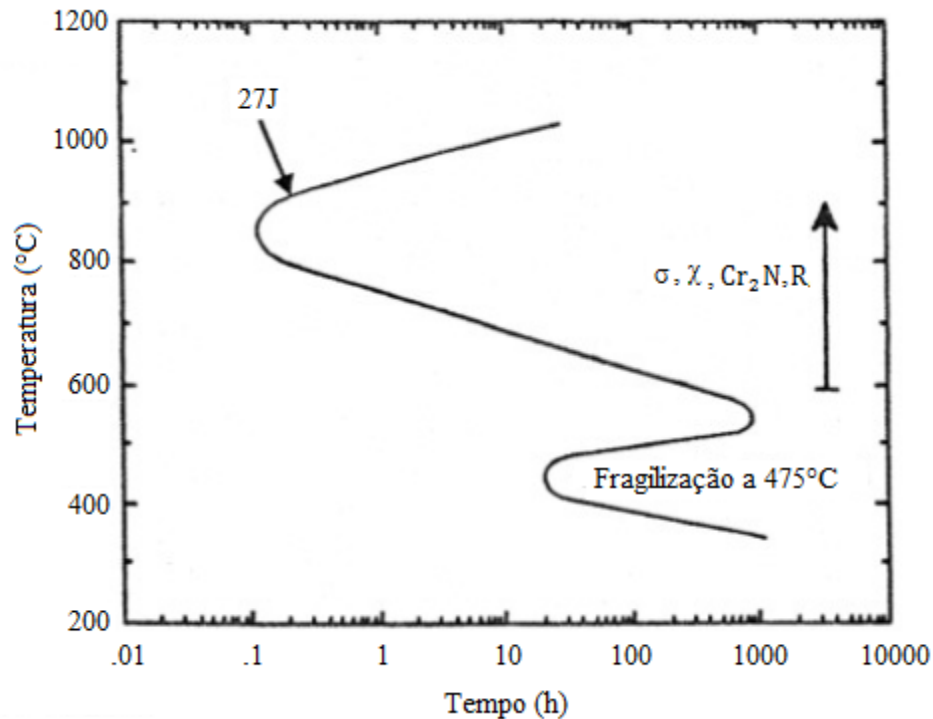


Figura 8. Diagrama de transformação em função do tempo e temperatura (TTT), com a curva correspondente ao ensaio de impacto a 27J, indicando a fragilização causada pelas precipitações das fases indicadas em um aço dúplex SAF 2507 (NILSSON, 1992).

Por esse motivo, fica claro que o estudo das transformações de fases nos aços inoxidáveis dúplex é fundamental para o entendimento das modificações às quais as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão destes estão sujeitas durante exposição a altas temperaturas de trabalho.

3.3.1 Fase Alfa Linha

A fase alfa linha é uma fase paramagnética de estrutura idêntica a da ferrita (CCC), e é composta basicamente por ferro e cromo, sendo que o segundo aparece em maior quantidade. A formação dessa fase pode ocorrer por meio de nucleação e crescimento ou através da decomposição espinodal da ferrita entre 280°C e 500°C, resultando em duas fases: uma rica em ferro (α) e outra rica em cromo (α') (SOLOMON; DEVINE, 1982; NILSSON, 1992; LO et al, 2009).

Os precipitados de alfa linha são muito pequenos, em torno de 20 a 200 Å, e possuem grande resistência ao coalescimento, mesmo quando expostos a altas temperaturas por longos períodos de tempo. Os átomos de ferro e cromo também possuem tamanhos similares, fato que, aliado ao pequeno tamanho dos precipitados de alfa linha e sua similaridade com a ferrita, tornam muito difícil a observação dessa fase, mesmo utilizando microscopia eletrônica de transmissão (PADILHA; PLAUT, 2009).

Dada a dificuldade de observação da fase alfa linha, alguns outros métodos podem ser utilizados para sua identificação, tais como as alterações causadas pela mesma nas propriedades elétricas e de resistência à corrosão do material. Outros métodos também podem ser utilizados, como por exemplo, o método de teste small punch, que permite analisar as alterações que podem vir a ocorrer na tenacidade do material (LO et al, 2009).

3.3.2 Efeitos da fase alfa linha nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex

A presença da fase alfa linha exerce grande influência nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material. Significantes alterações nas propriedades elétricas, peso específico e magnetismo também são observadas quando na presença da fase alfa linha (FISCHER et al, 1953).

Seu efeito nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex é mais agravante em temperaturas próximas a 475°C, daí surgiu o fenômeno é conhecido por “fragilização a 475°C” (IACOVELLO et al, 2005).

As propriedades de dureza, limite de escoamento e limite de resistência são aumentados, enquanto a capacidade de alongamento e resistência ao impacto é diminuída devido à presença dos finos precipitados de alfa linha. Em geral, a diminuição da tenacidade, ou fragilização, ocorre mais lentamente do que o endurecimento (PADILHA; PLAUT, 2009).

A resistência à corrosão também é afetada de forma significativa pela presença de alfa linha. Por ser enriquecida em cromo, sua presença faz com que algumas regiões da estrutura fiquem empobrecidas desse elemento e, dessa forma, acabam por perder a proteção da película passiva e ficam suscetíveis à corrosão localizada (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Essas alterações causadas pela presença de alfa linha nos aços dúplex podem ser removidas através de recozimento a temperaturas próximas a 600°C por 1 hora (FISCHER et al, 1953).

3.3.3 Austenita Secundária

A austenita secundária é uma fase rica em Ni e pobre em Cr, possui aproximadamente a mesma composição da austenita e pode ser formada através de duas maneiras distintas.

A primeira pode ocorrer através do envelhecimento a temperaturas entre 600°C e 800°C, quando se busca o equilíbrio entre as frações de fases ferrita e austenita na microestrutura do material, tendo em vista que devido à temperatura de solubilização ou aos trabalhos a quente, pode haver uma maior fração de ferrita inicialmente na microestrutura, havendo então a necessidade de posterior formação de austenita.

Outra maneira de haver formação de austenita secundária é através da criação de regiões ricas em cromo, como as fases sigma e alfa linha, pois ao retirar o cromo da microestrutura, a ferrita é desestabilizada e então a formação da austenita secundária nas regiões pobres em cromo

é facilitada. Os pontos mais suscetíveis à formação de austenita secundária são os contornos de grãos (SOLOMON; DEVINE, 1982; NILSSON, 1992).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O material em estudo (UNS S32750) é de propriedade do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – e foi adquirido como barra cilíndrica de 20 mm 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 2.

Tabela 2. Composição química (% em massa) do aço em estudo

| Elemento | Cr | Ni | Mo | Mn | N | C | Si | Cu | P | S | Fe |
|------------|-------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|---------|
| % em massa | 24,95 | 6,91 | 3,79 | 0,43 | 0,263 | 0,015 | 0,26 | 0,083 | 0,017 | 0,001 | Balanço |

A partir do material como recebido, cortaram-se diversos discos de espessura próxima a 4mm (como mostra a Figura 9), e então envelhecimento isotérmico entre 300°C e 500°C foi conduzido por 10 diferentes intervalos de tempos variando de 20 minutos a 1920 horas, seguido de resfriamento em água, com o objetivo de produzir microestruturas com diferentes frações de fases.

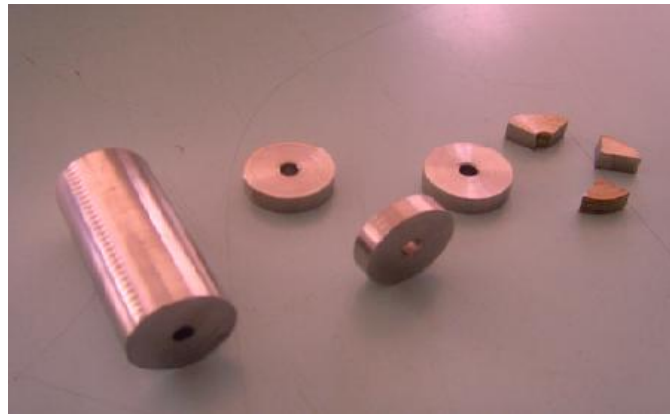


Figura 9. Amostra como recebida e posteriormente cortada.

Os tratamentos foram conduzidos em dois fornos tubulares, como o mostrado na Figura 10, (com variação máxima de temperatura de 5°C), sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N₂) para evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos, e impedir a perda de nitrogênio das amostras.



Figura 10. Um dos fornos tubulares utilizados para realização dos tratamentos térmicos.

Após tratadas termicamente, as amostras foram cortadas longitudinalmente em 4 partes iguais (mostradas na Figura 9) utilizando uma máquina de corte MESOTOM (mostrada na Figura 11), e então embutidas em resina de cura a quente (baquelite), como mostra a Figura 12, através de um equipamento de embutimento semi-automático (mostrado na Figura 13), a fim de facilitar o manuseio do material.



Figura 11. Máquina de corte MESOTOM.



Figura 12. Amostra cortada e embutida em baquelite.



Figura 13. Equipamento de embutimento semi-automático TECHPRESS 2 - ALLIED.

Corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento até 600 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de granulação 6 μm , 3 μm e finalmente 1 μm , sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico, em equipamento de polimento semi-automático do CDMatM-FEI, (mostrado na Figura 14).



Figura 14. Equipamento de polimento semi-automático Struers Abramin.

Para a revelação da microestrutura, foi utilizado o reativo de *ácido oxálico* em solução aquosa a 10% com 6Vcc de diferença de potencial durante o tempo de 15 segundos, utilizando o equipamento de ataque eletrolítico, mostrado na Figura 15. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico, auxiliada por jato de ar quente.



Figura 15. Equipamento de ataque eletrolítico STRUERS LECTROPOL-5.

As transformações de fase nas amostras foram também acompanhadas indiretamente pela medição de microdureza *Vickers* das amostras, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI (mostrado na Figura 16). Foram realizadas vinte medições por amostra, sendo dez utilizando carga de 0,5 kgf para obter a dureza média do material, e cinco utilizando carga de 0,01 kgf para obter a dureza média de cada fase.



Figura 16. Microdurômetro Shimadzu HVM-2

Através das ilustrações abaixo, pode-se verificar como foram feitas as medidas de microdureza global e das fases austenita e ferrita respectivamente, conforme mostram as figuras 17 e 18.

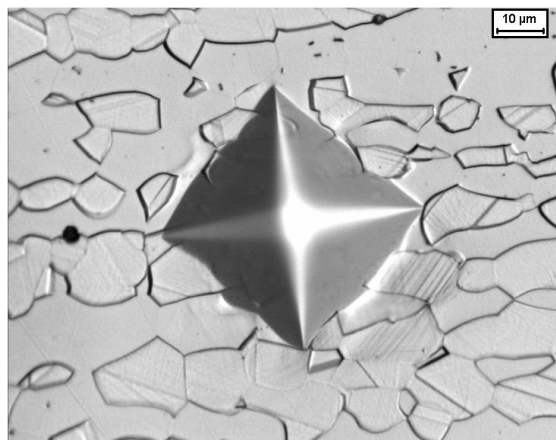


Figura 17. Marca de microdureza global.

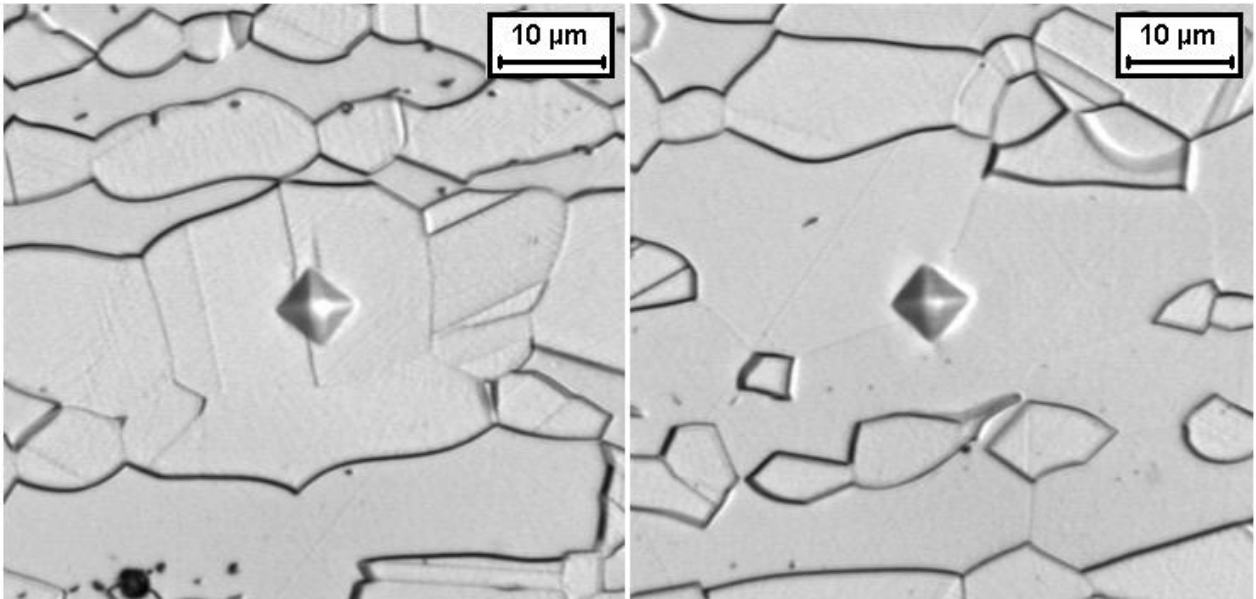


Figura 18. Marcas de microdureza das fases austenita e ferrita, respectivamente.

A fração volumétrica de ferrita (%) foi obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, como mostra a Figura 19, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Dez medições foram realizadas em cada uma das séries de amostras.



Figura 19. Ferritoscópio FISCHER MP30

5 RESULTADOS

Através das medições realizadas nas amostras envelhecidas entre 300°C e 500°C, pode-se notar a ocorrência de alterações observáveis por microscopia óptica na microestrutura e nas propriedades mecânicas de algumas amostras em função do tempo e temperatura de envelhecimento, conforme será mostrado nos itens a seguir.

5.1 Amostra Solubilizada

Na amostra solubilizada foram feitas medições de microdureza global, microdureza de fases, fração volumétrica de ferrita, além de análise por microscopia óptica. Os resultados obtidos, que representam a condição original do material antes dos envelhecimentos, estão apresentados a seguir, através da tabela 3 e da figura 20, que mostra características das fases ferrita e austenita da microestrutura do aço UNS S32750.

Tabela 3. Propriedades mecânicas e microestruturais da amostra solubilizada. Fonte: Autor.

| Amostra Solubilizada | |
|------------------------------------|--------------|
| Fração Volumétrica de Ferrita [%] | 52,69 ± 1,83 |
| Microdureza Global [0,5 HV] | 285 ± 7,50 |
| Microdureza da Ferrita [0,01 HV] | 391 ± 15,44 |
| Microdureza da Austenita [0,01 HV] | 418 ± 14,98 |

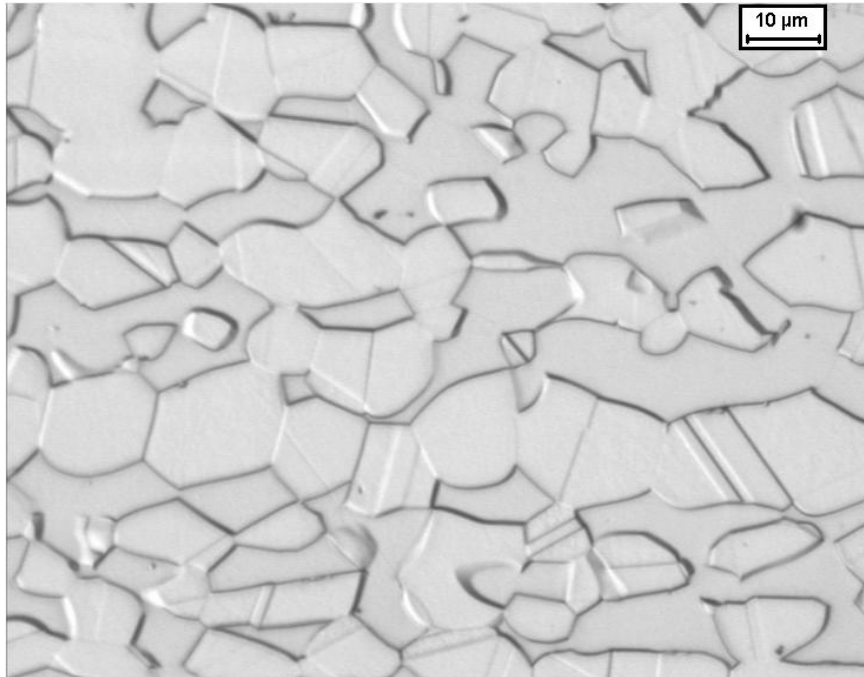


Figura 20. Microestrutura do aço UNS S32750 solubilizado. Ataque: Ácido Oxálico.

5.2 Amostras Envelhecidas a 300°C

Nas amostras envelhecidas a 300°C pode-se notar que não houve alterações na fração volumétrica de ferrita das amostras durante envelhecimento entre 20 minutos e 1920 horas com relação a amostra solubilizada, como mostra a figura 21.

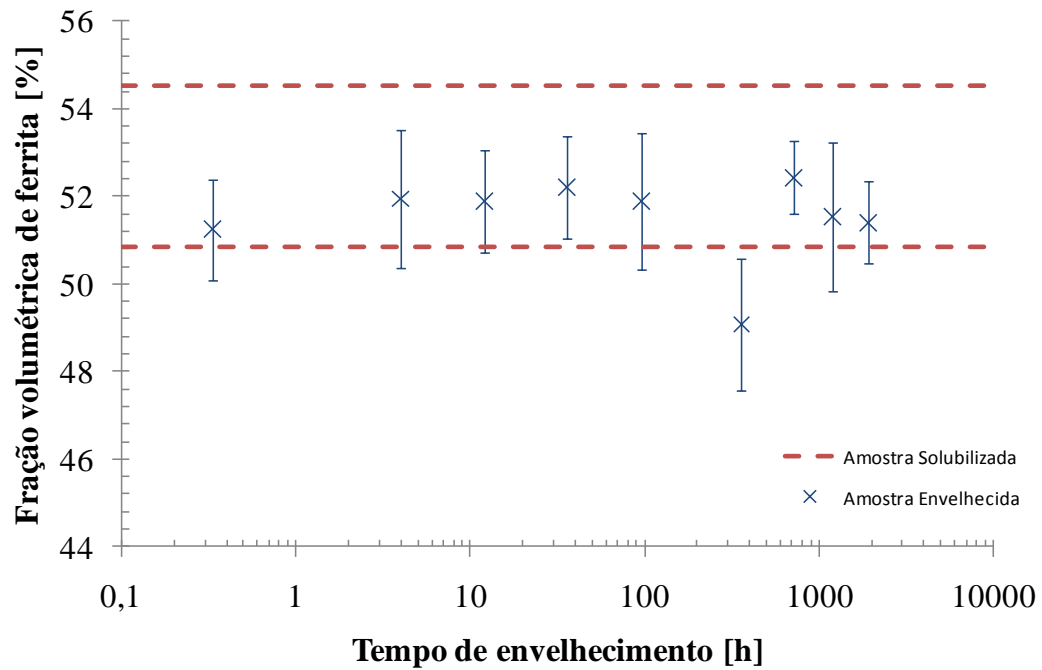


Figura 21. Fração volumétrica de ferrita do aço UNS S32750 envelhecido a 300°C. Fonte: Autor.

A microdureza global da amostra se manteve sem muitas alterações entre os tempos de 20 minutos e 1920 horas de envelhecimento. Houve muita oscilação nos valores da microdureza durante esse intervalo, entretanto, estes oscilaram entre valores muito próximos aos da amostra solubilizada sem apresentar alterações significativas, dados os desvios-padrão observados, conforme mostra a figura 22.

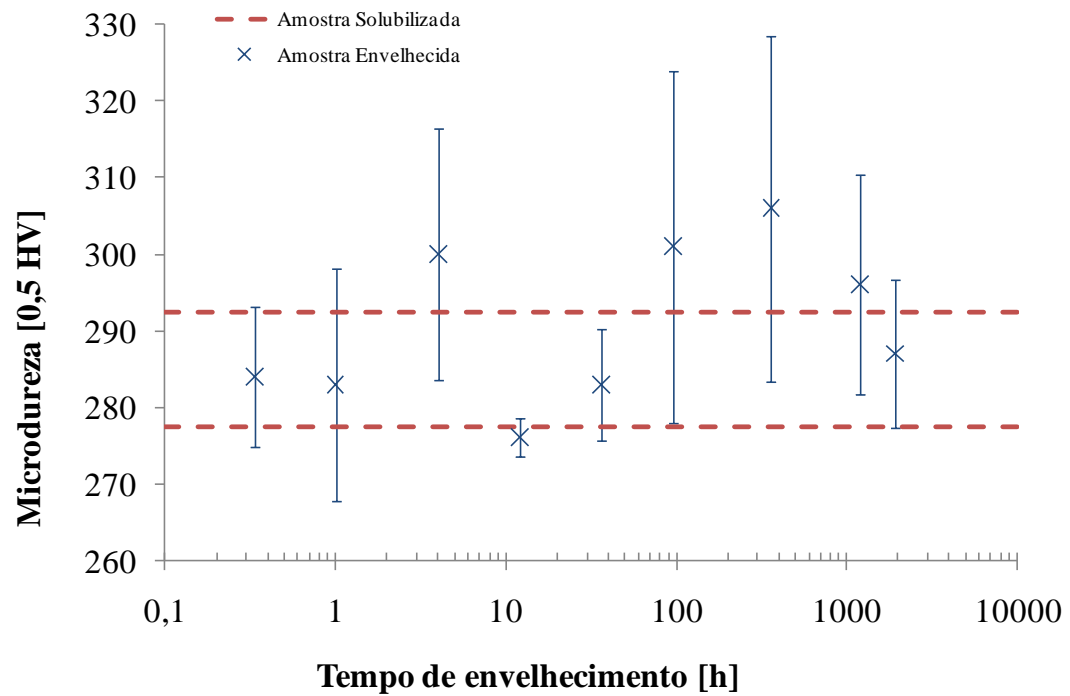


Figura 22. Microdureza global da amostra envelhecida a 300°C. Fonte: Autor.

No caso da dureza das fases, pode-se notar que, inicialmente, houve diminuição na microdureza de ambas em relação ao estado inicial de solubilização. No entanto, ao envelhecer as amostras pode-se observar que ocorre aumento da microdureza das mesmas, aproximando-se dos valores da amostra no estado solubilizado, conforme mostram as figuras 23 e 24.

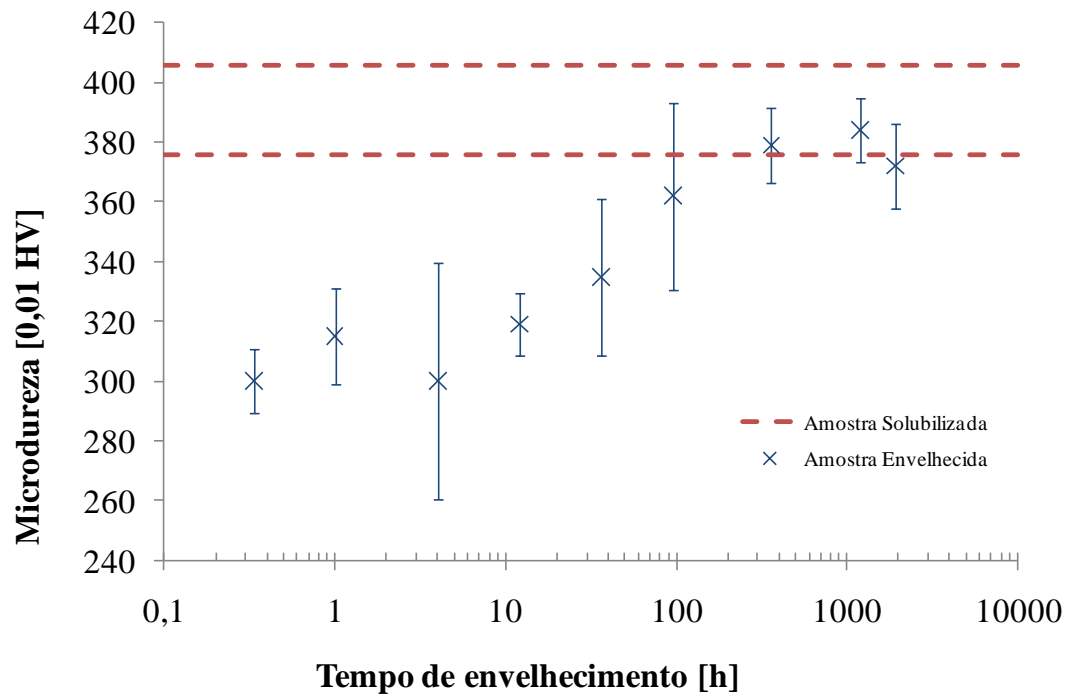


Figura 23. Microdureza da fase ferrita da amostra envelhecida a 300°C. Fonte: Autor.

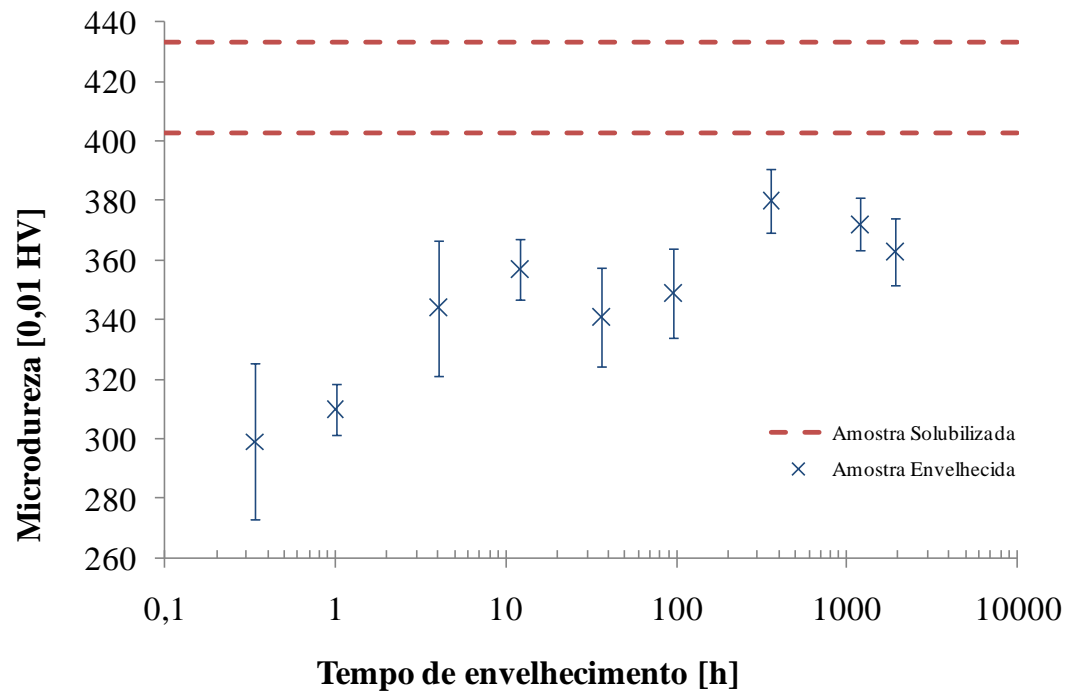


Figura 24. Microdureza da fase austenita da amostra envelhecida a 300°C. Fonte: Autor.

A microestrutura da amostra envelhecida a 300°C não sofreu alterações observáveis por microscopia óptica entre os tempos de 20 minutos e 1920 horas, como mostram as figuras 25, 26 e 27.

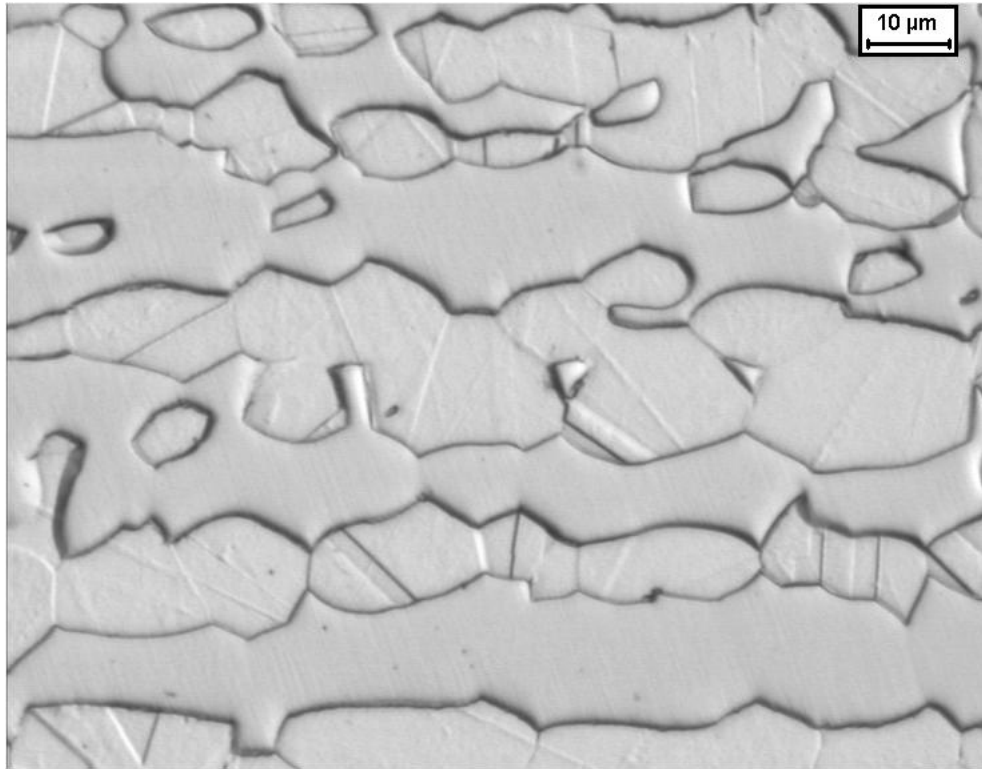


Figura 25. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 300°C por 20 minutos. Ataque: Ácido oxálico.

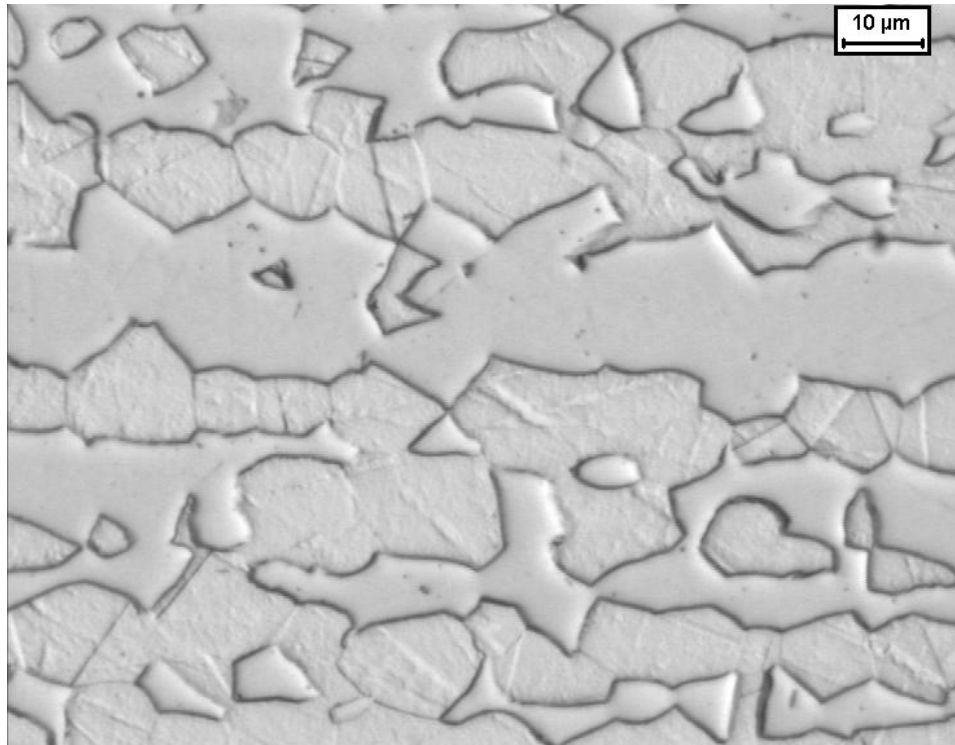


Figura 26. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 300°C por 96 horas. Ataque: Ácido oxálico.

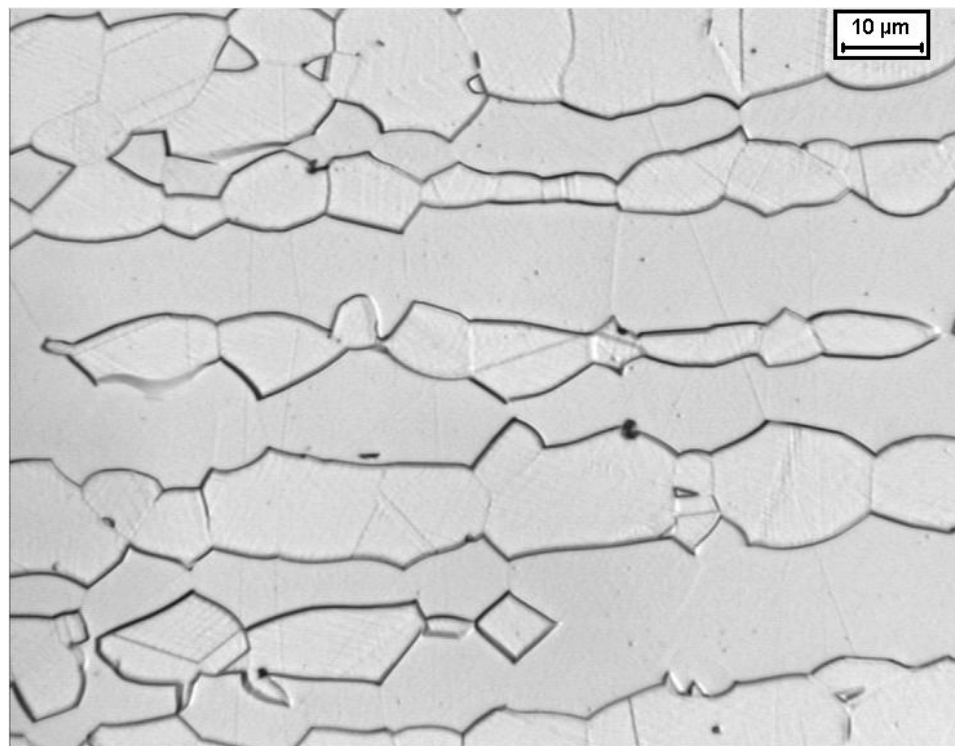


Figura 27. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 300°C por 1920 horas. Ataque: Ácido oxálico.

5.3 Amostras Envelhecidas a 350°C

Nas amostras envelhecidas a 350°C pode-se notar que houve pequenas oscilações na fração volumétrica de ferrita das amostras durante envelhecimento entre 20 minutos e 1920 horas, mas sem apresentar alterações significativas, e mantendo-se próximas aos valores da amostra solubilizada, como mostra a figura 28.

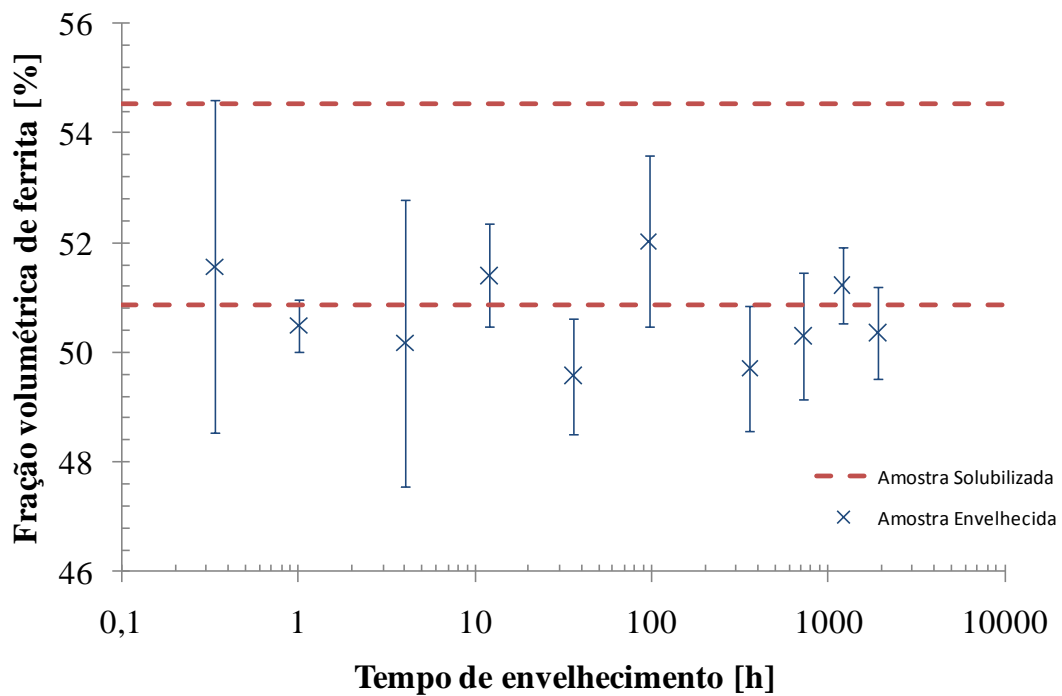


Figura 28. Fração volumétrica de ferrita do aço UNS S32750 envelhecido a 350°C. Fonte: Autor.

A microdureza global da amostra oscilou entre os tempos envelhecimento entre 20 minutos e 96 horas, mantendo-se próxima aos valores de microdureza da amostra solubilizada, apresentando aumentos significativos a partir de 360 horas de envelhecimento, como mostra a figura 29.

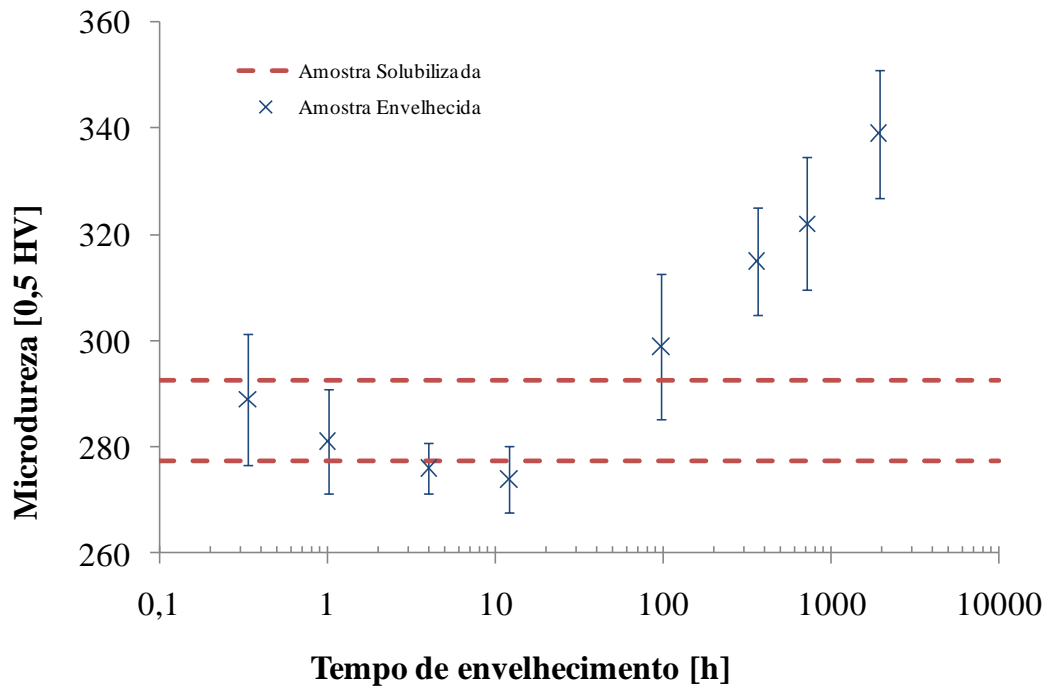


Figura 29. Microdureza global da amostra envelhecida a 350°C. Fonte: Autor.

No caso da microdureza das fases, pode-se notar que, inicialmente, ambas oscilaram abaixo dos valores da amostra solubilizada. No entanto, a ferrita apresentou um aumento significativo em sua microdureza nos tempos a partir de 360 horas de envelhecimento, enquanto a microdureza da austenita apenas se aproximou dos valores da amostra no estado solubilizado, como mostram as figuras 30 e 31.

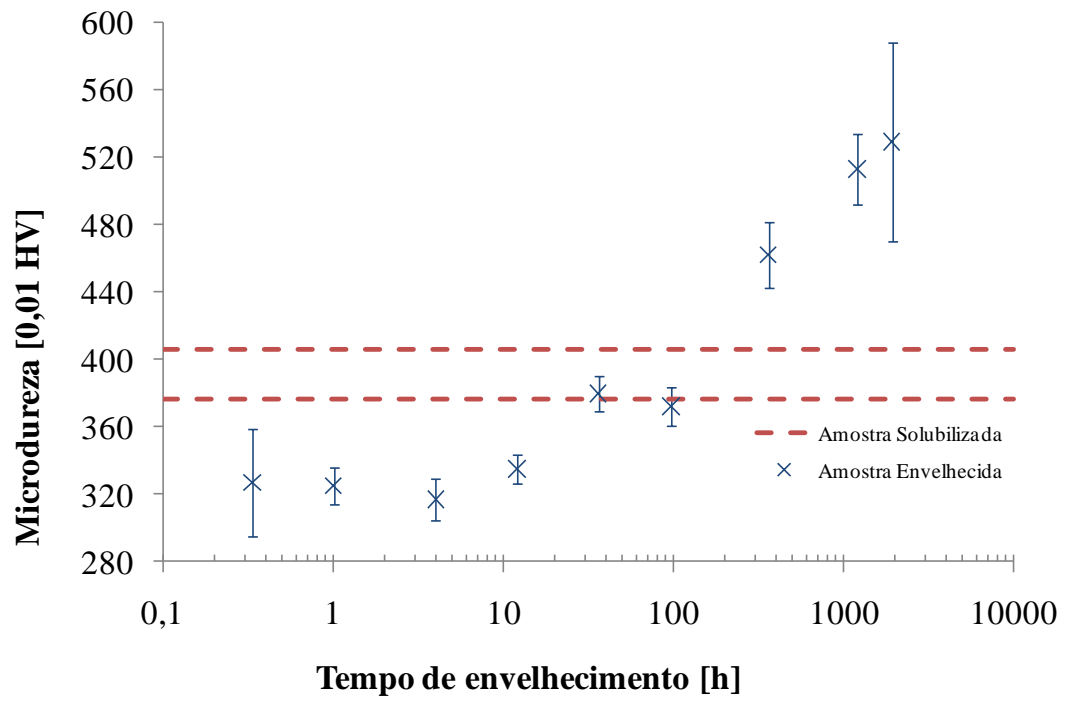


Figura 30. Microdureza da fase ferrita da amostra envelhecida a 350°C. Fonte: Autor.

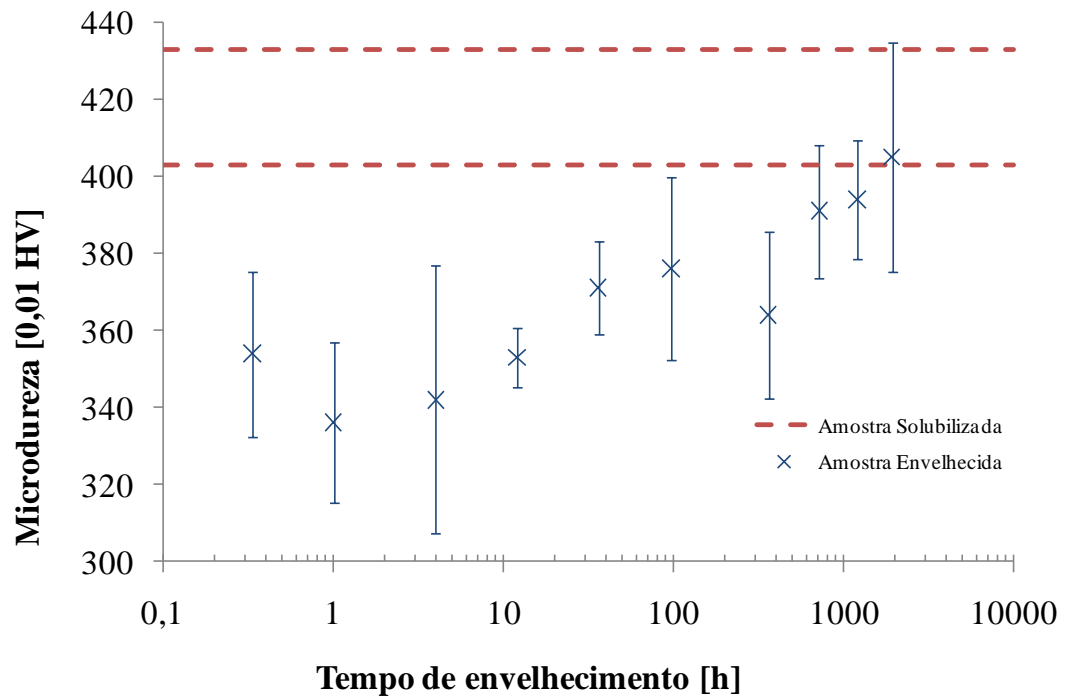


Figura 31. Microdureza da fase austenita da amostra envelhecida a 350°C. Fonte: Autor.

A 350°C também não houve alterações observáveis por microscopia óptica na microestrutura da amostra entre os tempos de 20 minutos a 96 horas de envelhecimento, como mostram as figuras 32 a 34.

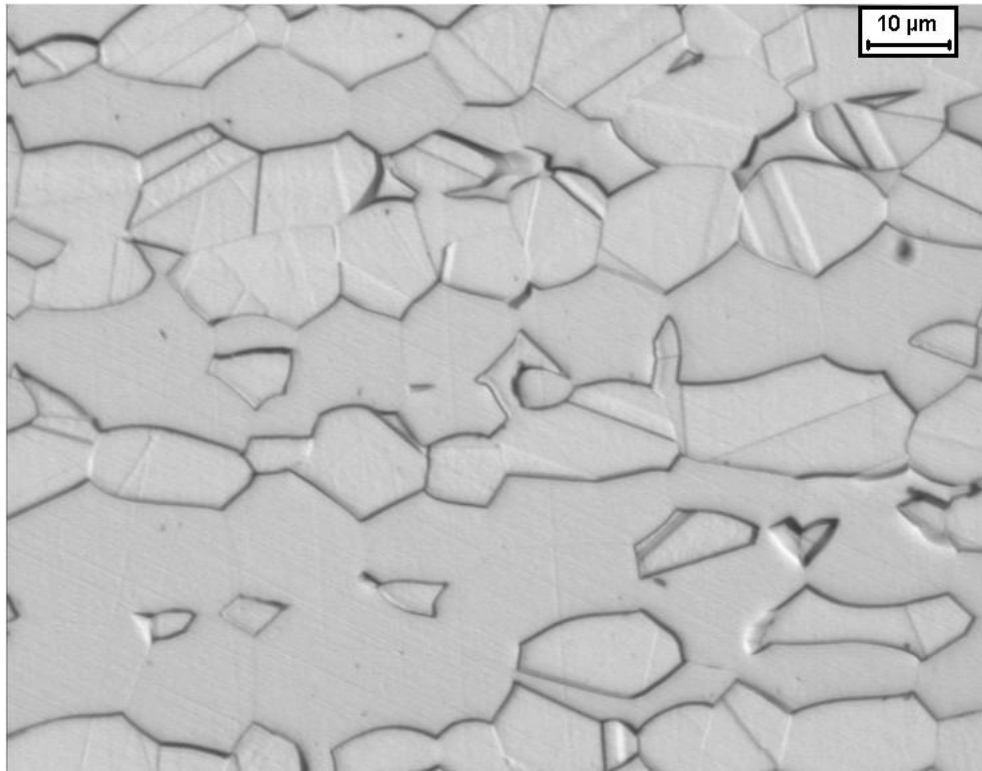


Figura 32. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 350°C por 20 minutos. Ataque: Ácido oxálico.

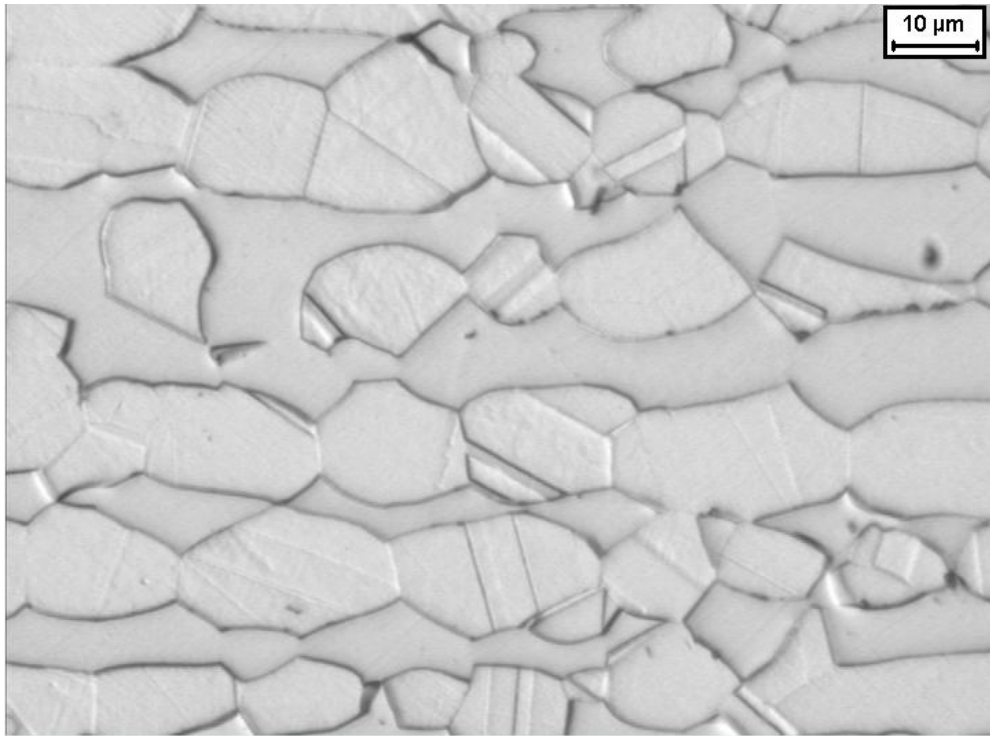


Figura 33. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 350°C por 12 horas. Ataque: Ácido oxálico.

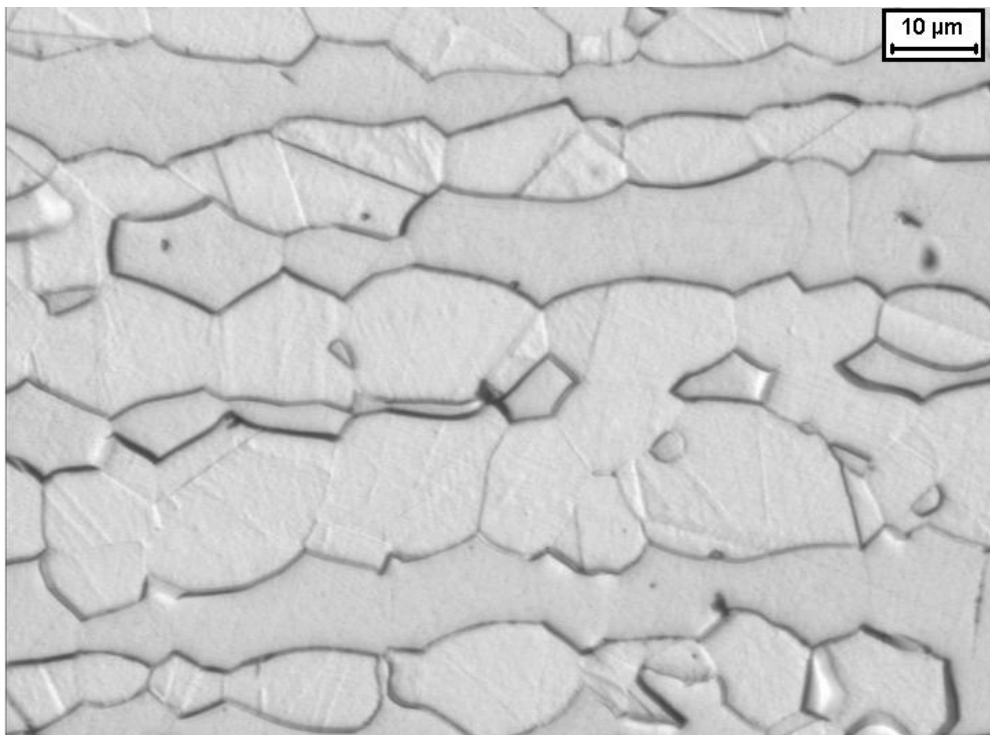


Figura 34. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 350°C por 96 horas. Ataque: Ácido oxálico.

No entanto, ao analisar as micrografias dos tempos de envelhecimento compreendidos entre 360 e 1920 horas, pode-se notar alterações na ferrita, como o escurecimento da mesma, conforme mostram as figuras 35 e 36.

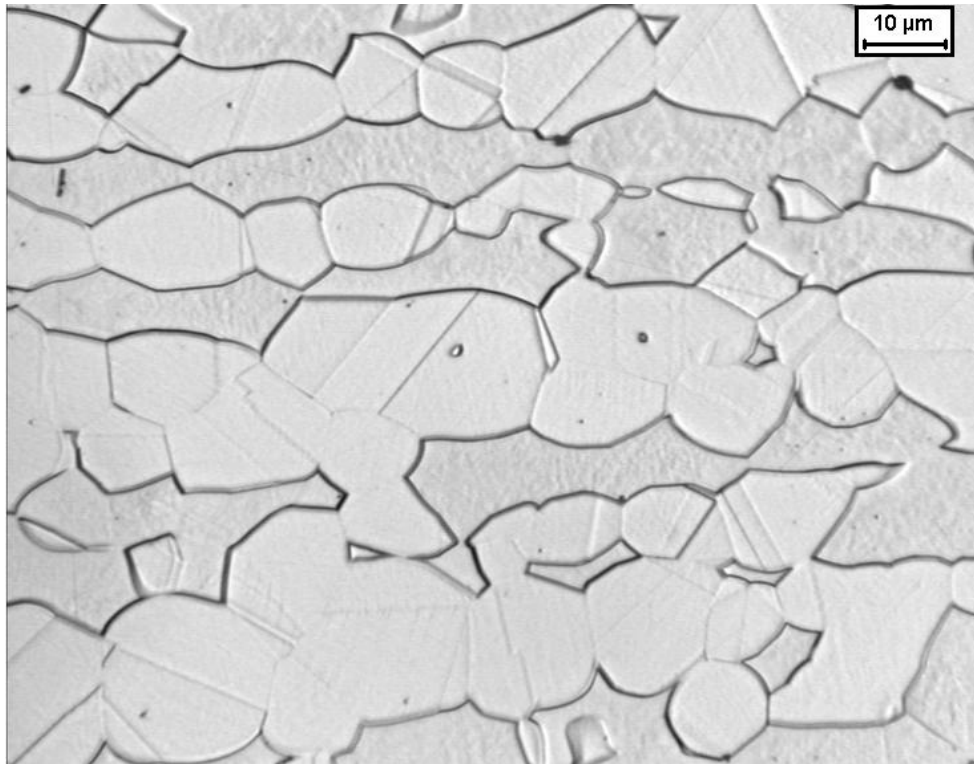


Figura 35. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 350°C por 360 horas. Ataque: Ácido oxálico.

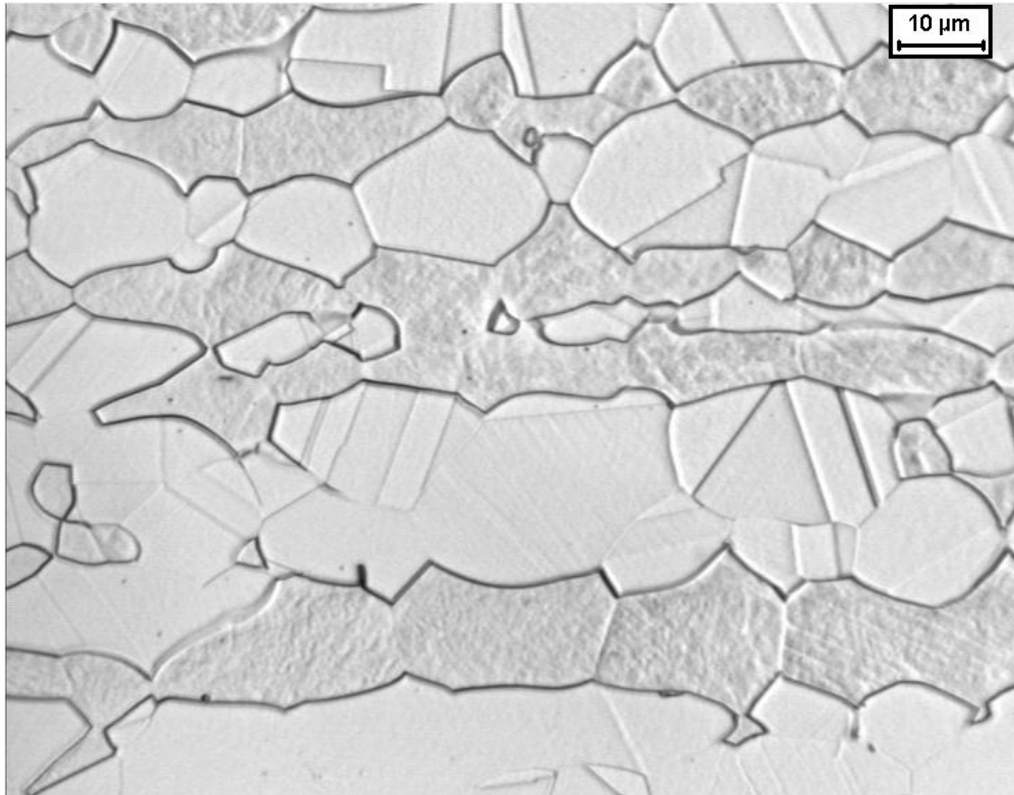


Figura 36. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 350°C por 1920 horas. Ataque: Ácido oxálico.

5.4 Amostras Envelhecidas a 400°C

Nas amostras envelhecidas a 400°C pode-se notar que houve pequenas oscilações na fração volumétrica de ferrita das amostras durante envelhecimento entre 20 minutos e 360 horas, apresentando diminuição significativa em seus valores apenas a partir de 720 horas de envelhecimento, como mostra a figura 37.

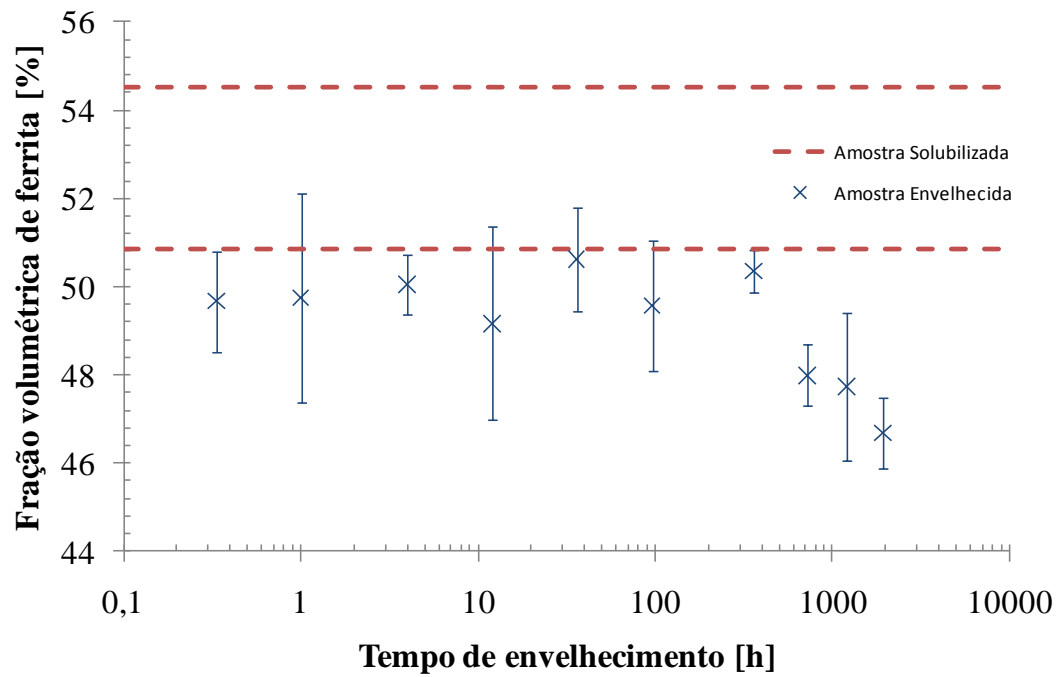


Figura 37. Fração volumétrica de ferrita do aço UNS S32750 envelhecido a 400°C. Fonte: Autor.

Pode-se notar que houve um aumento gradativo da microdureza global das amostras a partir de 4 horas de envelhecimento, como mostra a figura 38.

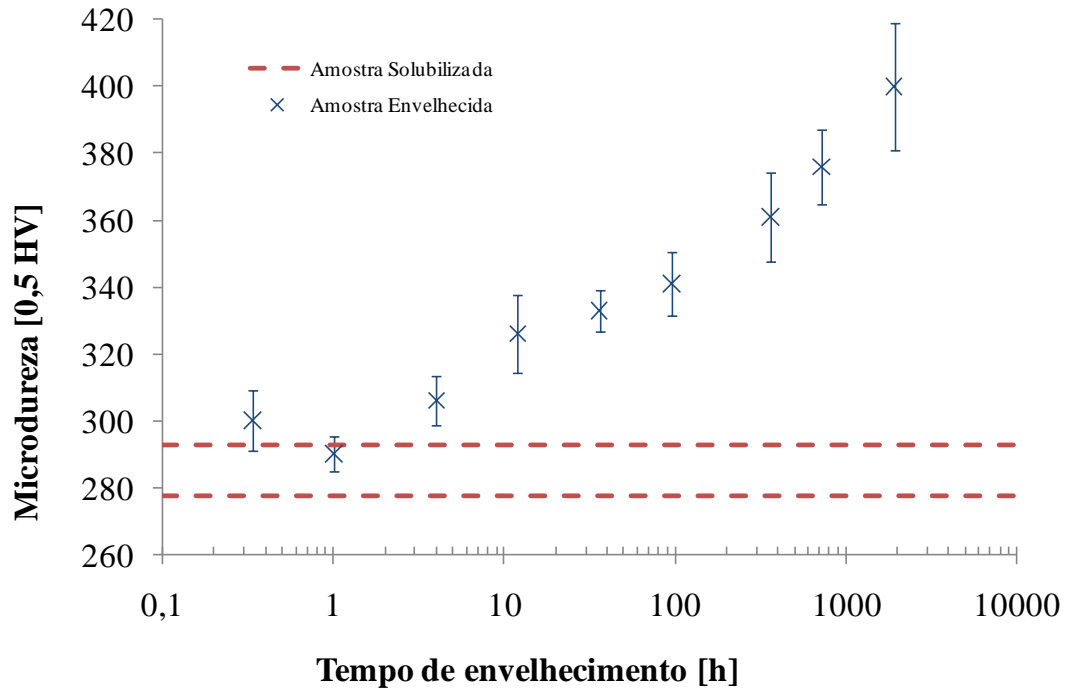


Figura 38. Microdureza global da amostra envelhecida a 400°C. Fonte: Autor.

No caso das microdurezas das fases, pode-se observar que a ferrita apresentou um crescimento gradativo a partir de 12 horas de envelhecimento, enquanto que a austenita oscilou abaixo do patamar de microdureza da amostra solubilizada até 96 horas de envelhecimento, onde passou a apresentar aumento em sua microdureza, atingindo valores maiores que os da amostra solubilizada em tempos a partir de 1200 horas de envelhecimento, como mostram as figuras 39 e 40.

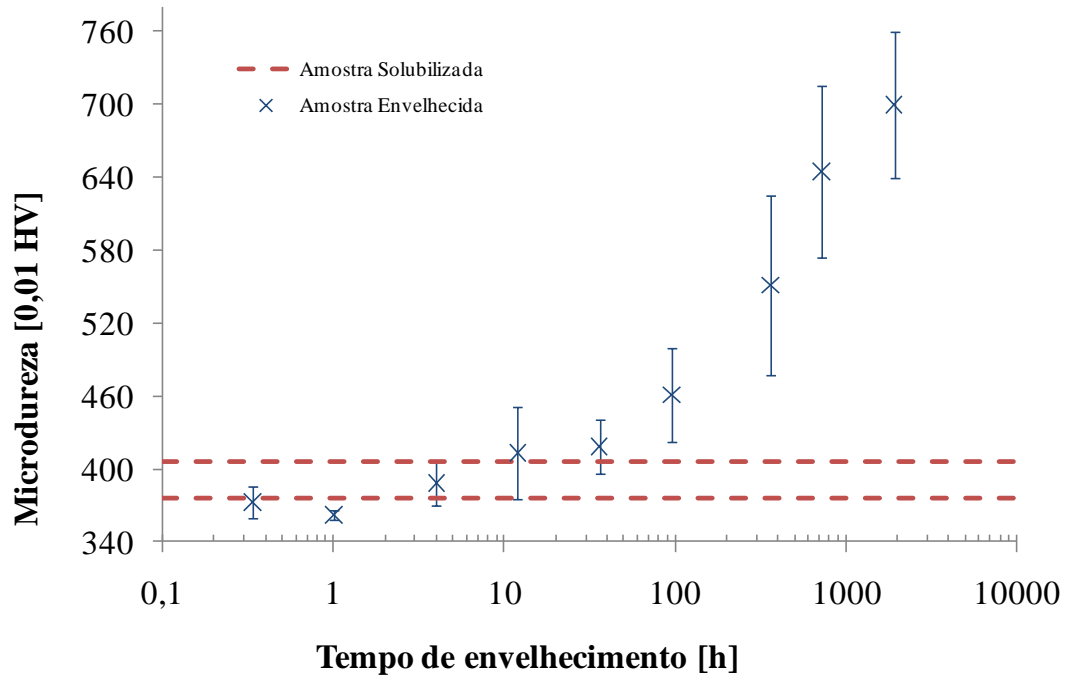


Figura 39. Microdureza da fase ferrita da amostra envelhecida a 400°C. Fonte: Autor.

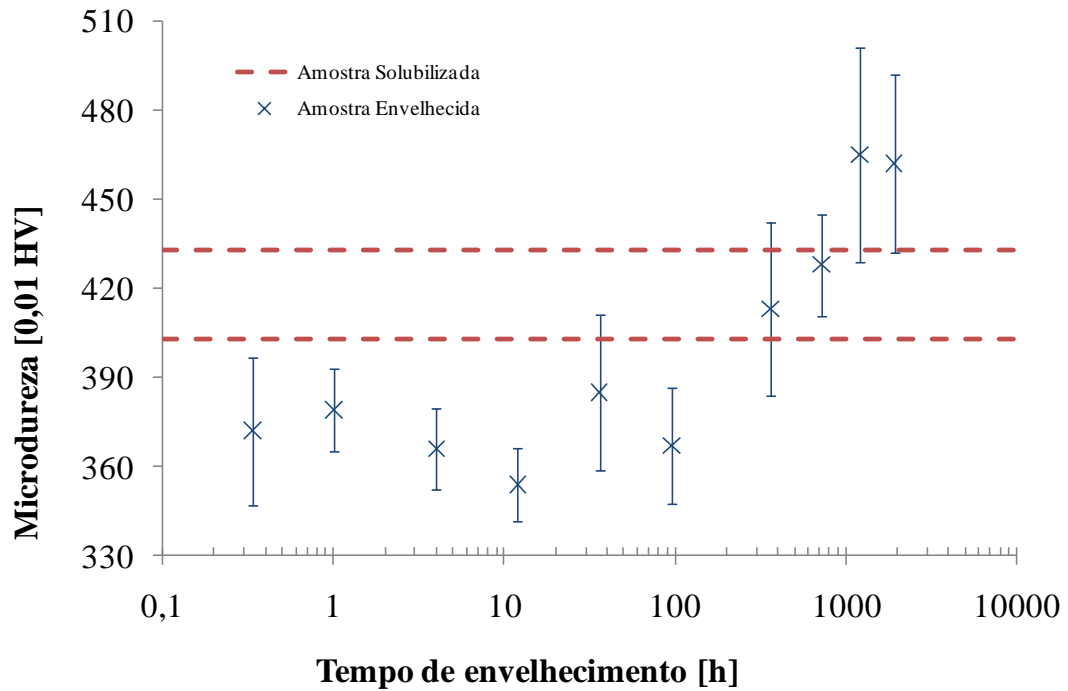


Figura 40. Microdureza da fase austenita da amostra envelhecida a 400°C. Fonte: Autor.

A 400°C pode-se observar que nas amostras envelhecidas por 20 minutos, 12 e 96 horas não há alterações observáveis por microscopia óptica na microestrutura, como mostram as figuras 41 a 43.

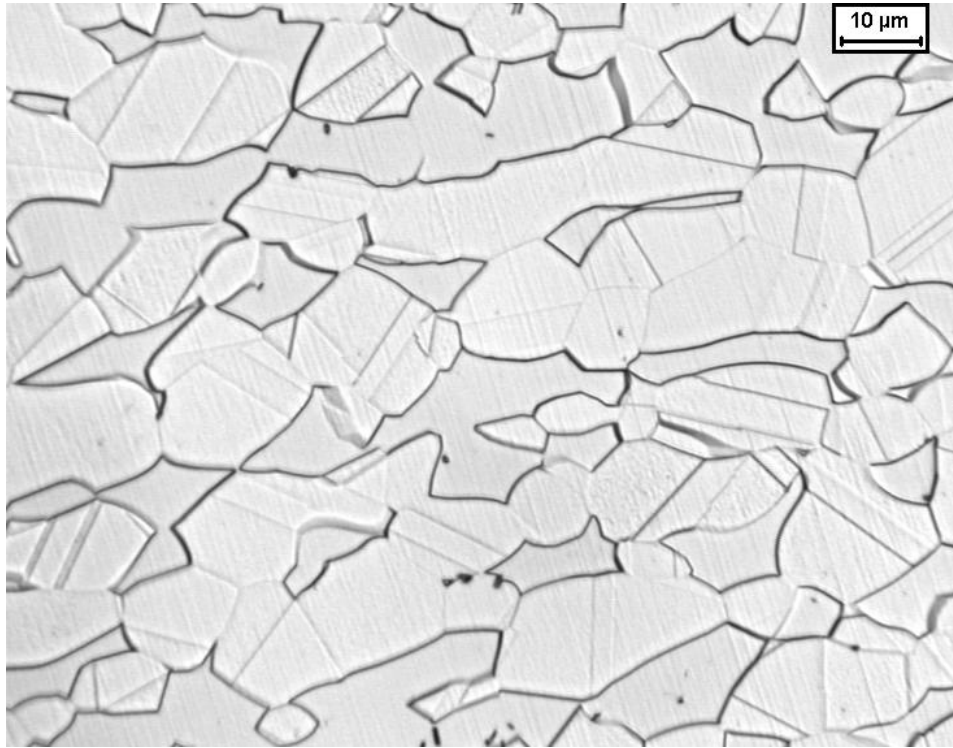


Figura 41. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 400°C por 20 minutos. Ataque: Ácido oxálico.

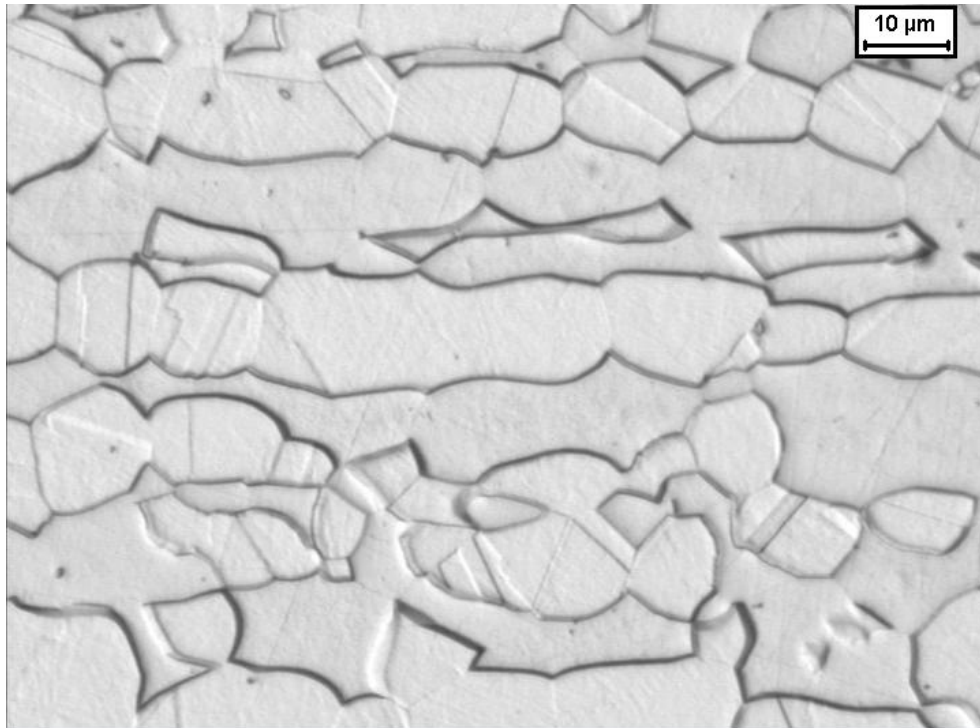


Figura 42. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 400°C por 12 horas. Ataque: Ácido oxálico.

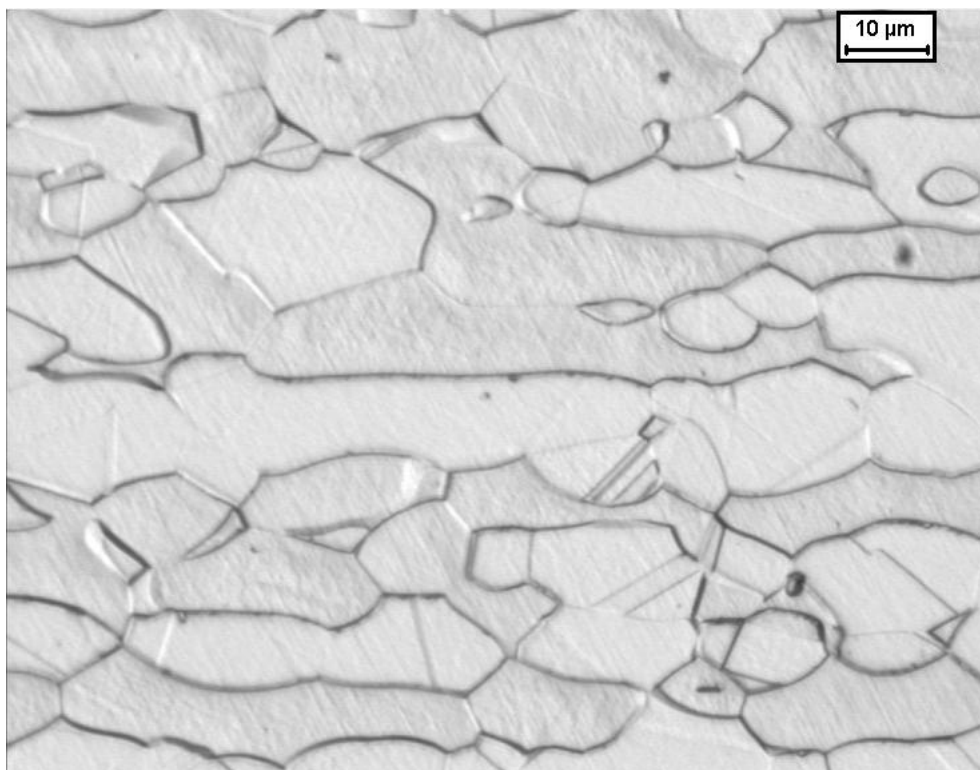


Figura 43. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 400°C por 96 horas. Ataque: Ácido oxálico.

No entanto, pode-se notar que a partir de 360 horas de envelhecimento, ocorrem mudanças no aspecto da ferrita, e que estas se mostram ainda mais intensas a 1920 horas de envelhecimento, como mostram as figuras 44 e 45.

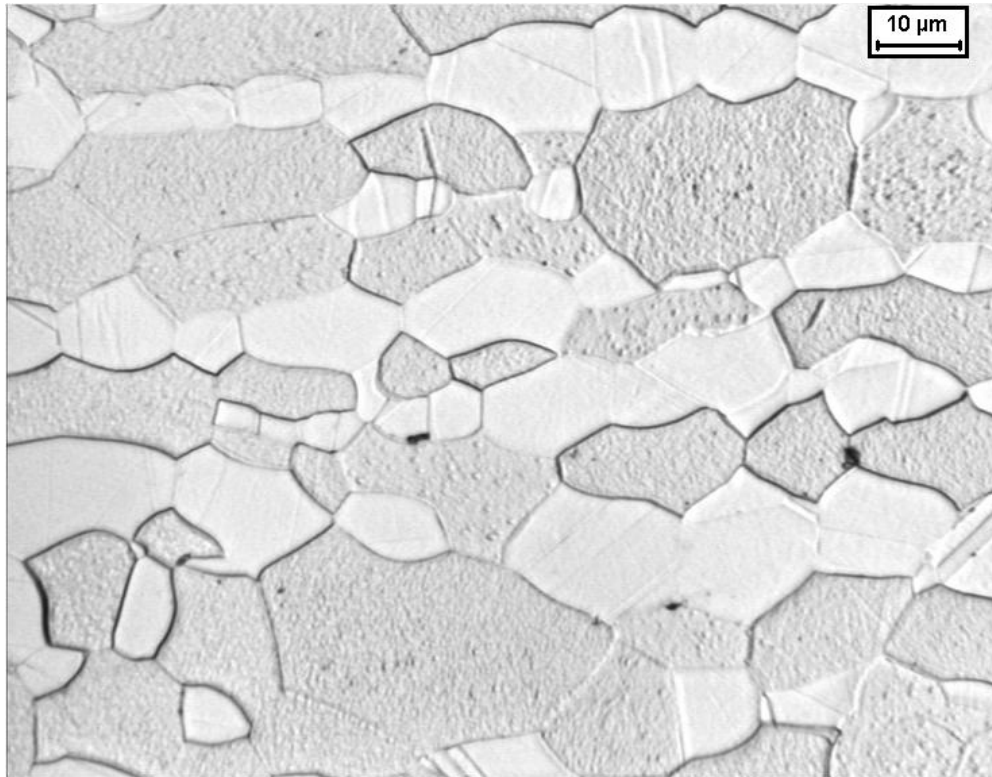


Figura 44. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 400°C por 360 horas. Ataque: Ácido oxálico.

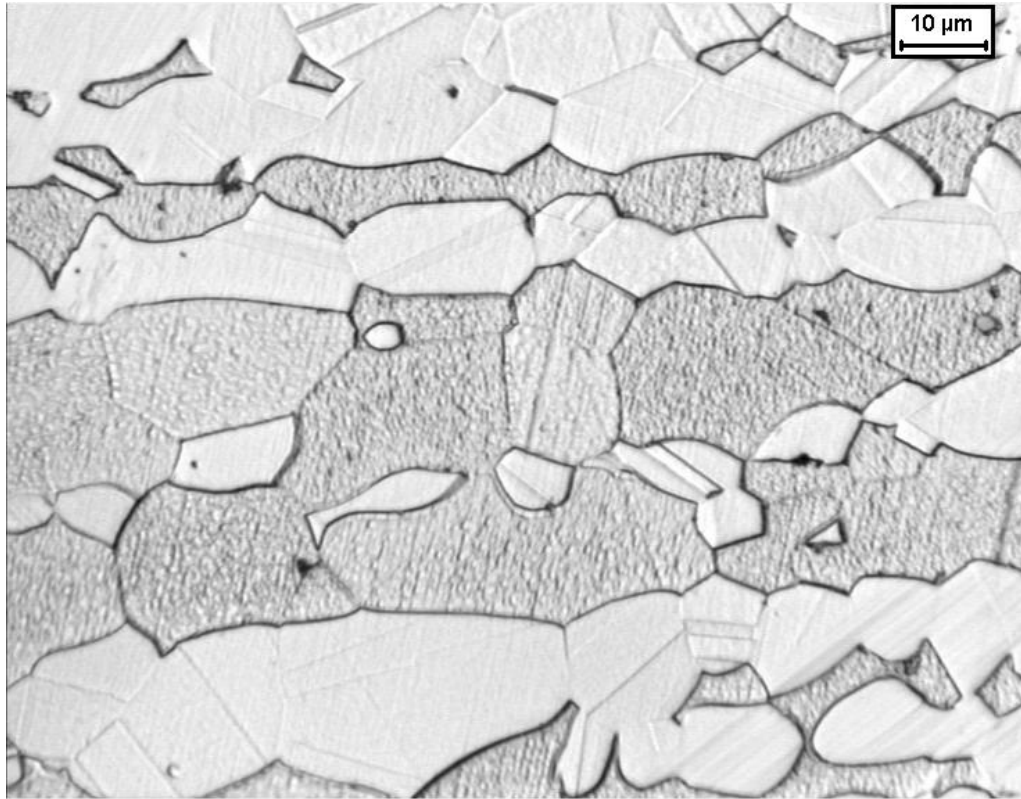


Figura 45. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 400°C por 1920 horas. Ataque: Ácido oxálico.

5.5 Amostras Envelhecidas a 450°C

Nas amostras envelhecidas a 450°C pode-se notar que houve pequenas oscilações na fração volumétrica de ferrita das amostras durante envelhecimento entre 20 minutos e 36 horas sem grandes alterações em relação à amostra solubilizada, no entanto, a partir do tempo de 96 horas de envelhecimento, observa-se uma considerável queda na fração volumétrica de ferrita da amostra, como mostra a figura 46.

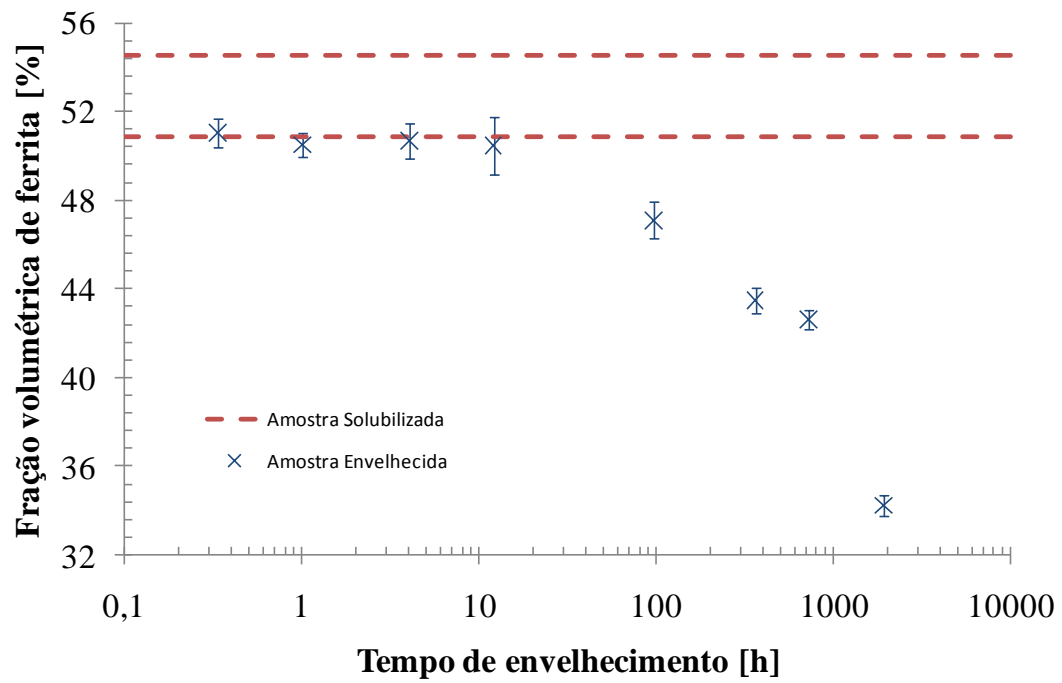


Figura 46. Fração volumétrica de ferrita do aço UNS S32750 envelhecido a 450°C. Fonte: Autor.

A microdureza global apresentou crescimento em seus valores a partir de 4 horas de envelhecimento, como mostra a figura 47.

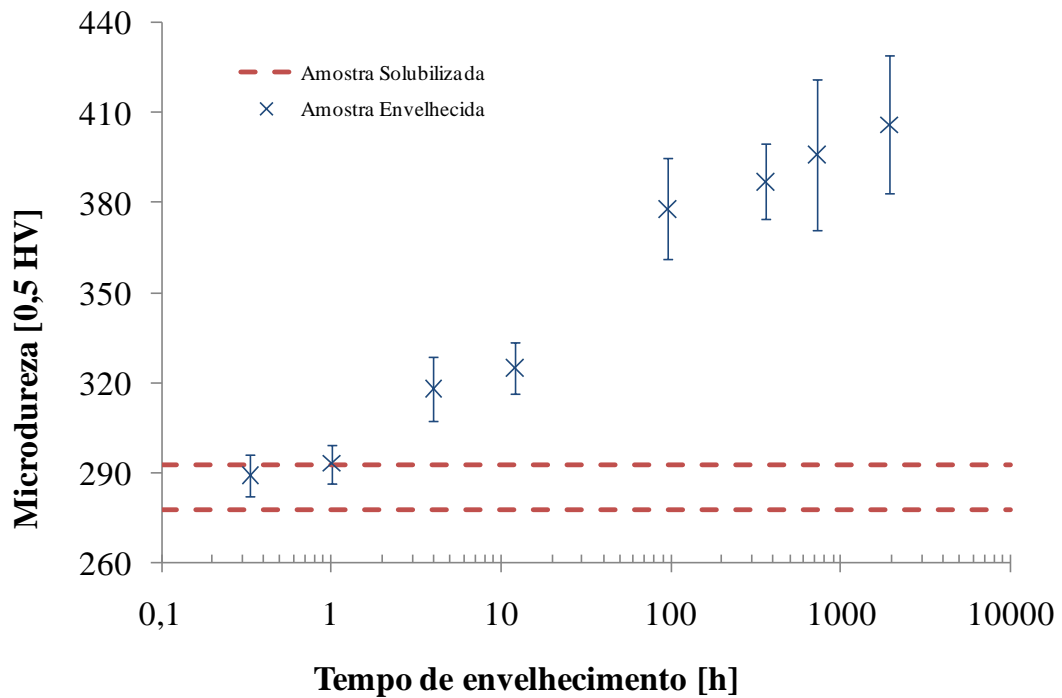


Figura 47. Microdureza global da amostra envelhecida a 450°C. Fonte: Autor.

No caso da microdureza das fases, pode-se observar que a ferrita apresentou um aumento gradativo em seus valores de dureza a partir de 12 horas de envelhecimento, ao passo que a austenita apresentou aumento em relação à amostra solubilizada a partir de 360 horas de envelhecimento, atingindo um valor máximo a 720 horas (apesar do apreciável desvio-padrão das medidas), como mostram as figuras 48 e 49.

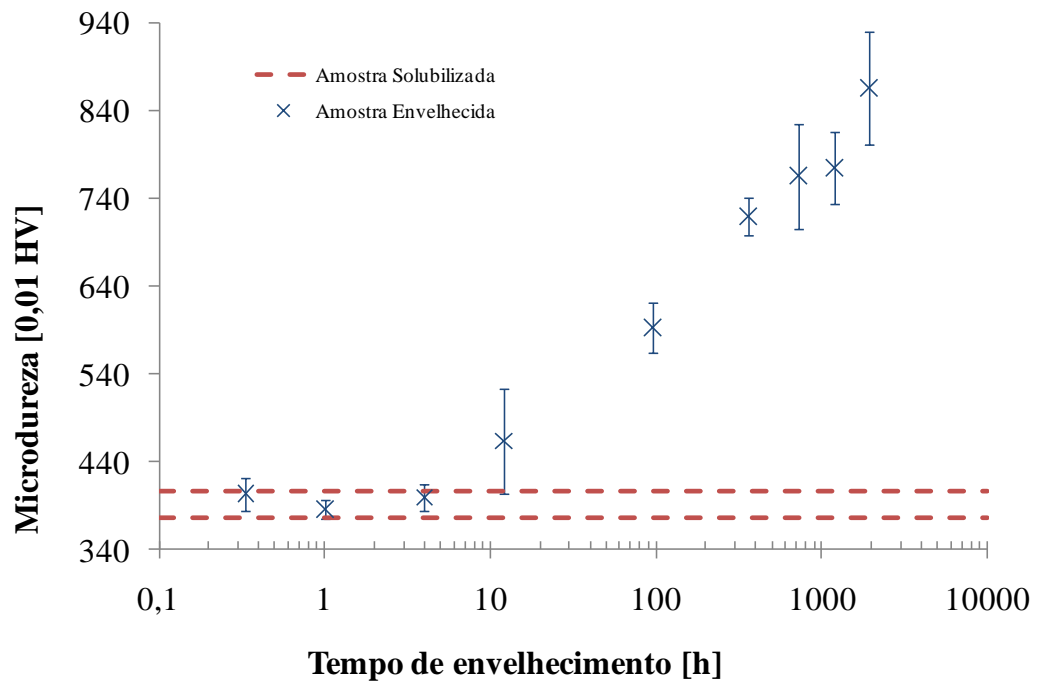


Figura 48. Microdureza da fase ferrita da amostra envelhecida a 450°C. Fonte: Autor.

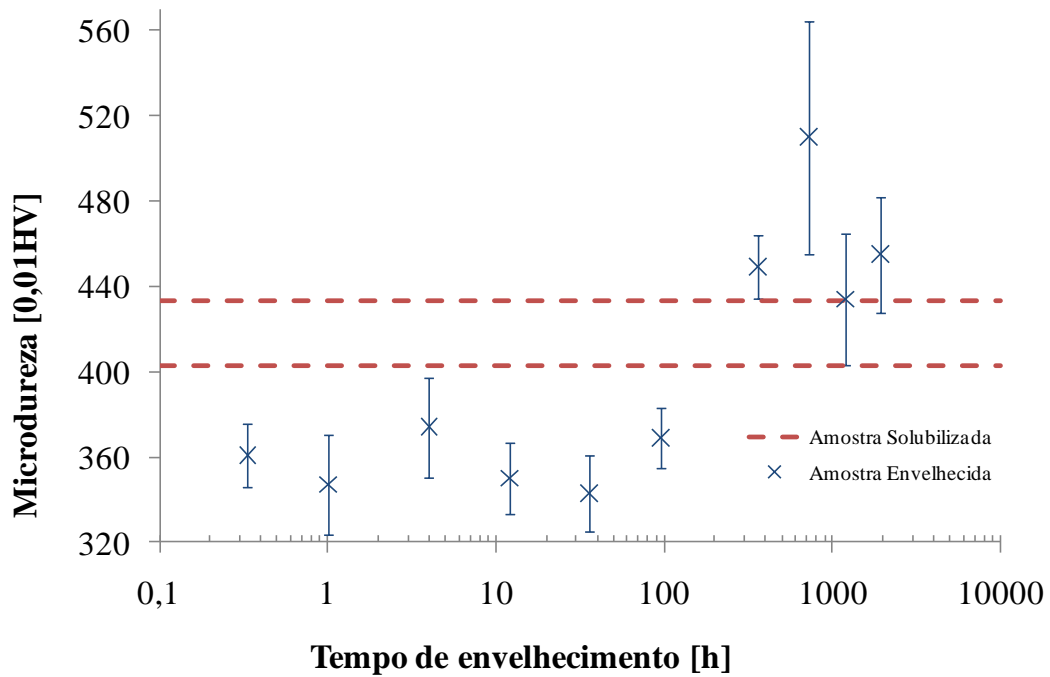


Figura 49. Microdureza da fase austenita da amostra envelhecida a 450°C. Fonte: Autor.

Pode-se observar que no tempo de 12 horas de envelhecimento ocorre leve escurecimento da ferrita. A 20 minutos de envelhecimento a 450°C não há alterações observáveis por microscopia óptica na microestrutura da amostra, como mostra a figura 50, mas pode se observar que no tempo de 12 horas de envelhecimento ocorre leve escurecimento da ferrita e alterações em seu aspecto ainda mais intensas a 96 e 1200 horas de envelhecimento, como mostram as figuras 51 a 53.

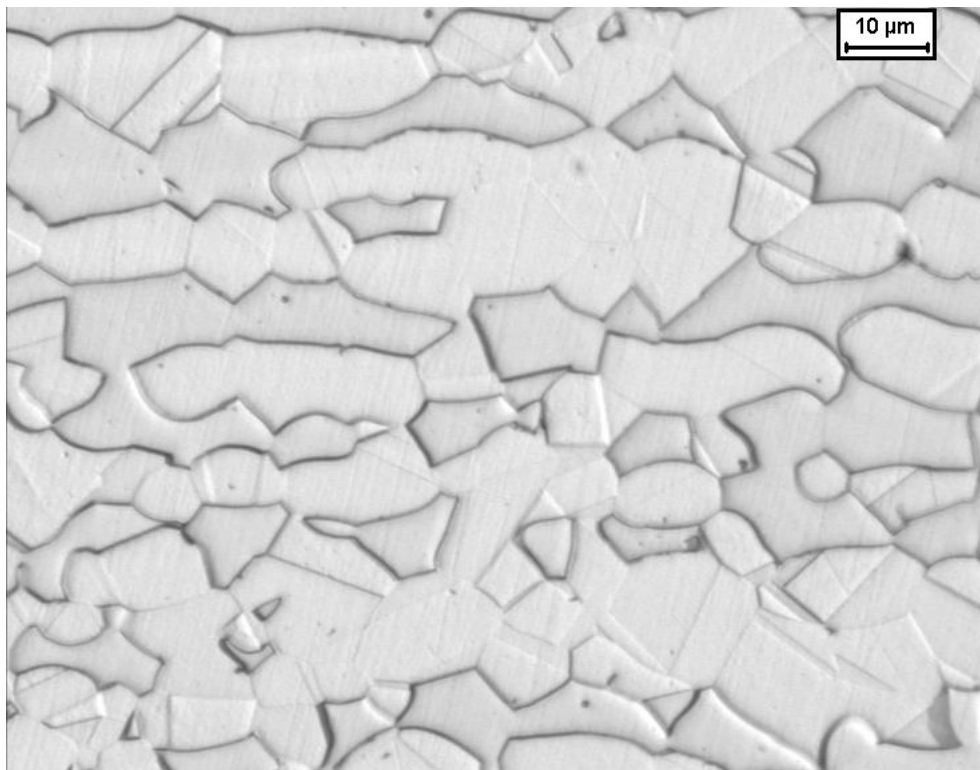


Figura 50. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 450°C por 20 minutos. Ataque: Ácido oxálico.

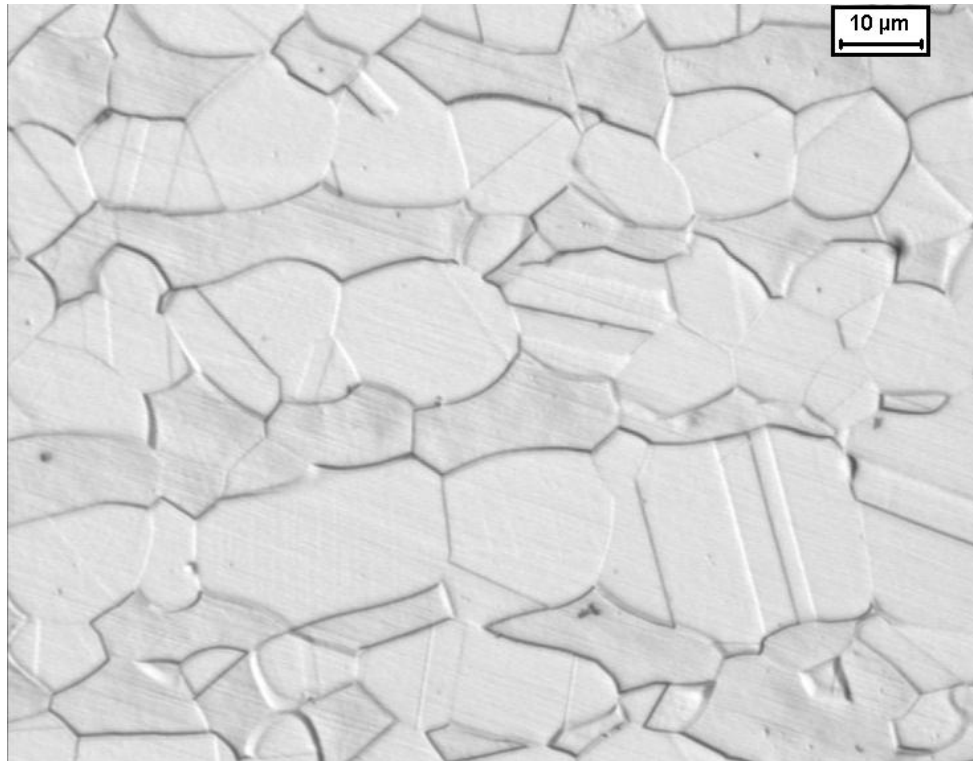


Figura 51. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 450°C por 12 horas. Ataque: Ácido oxálico.

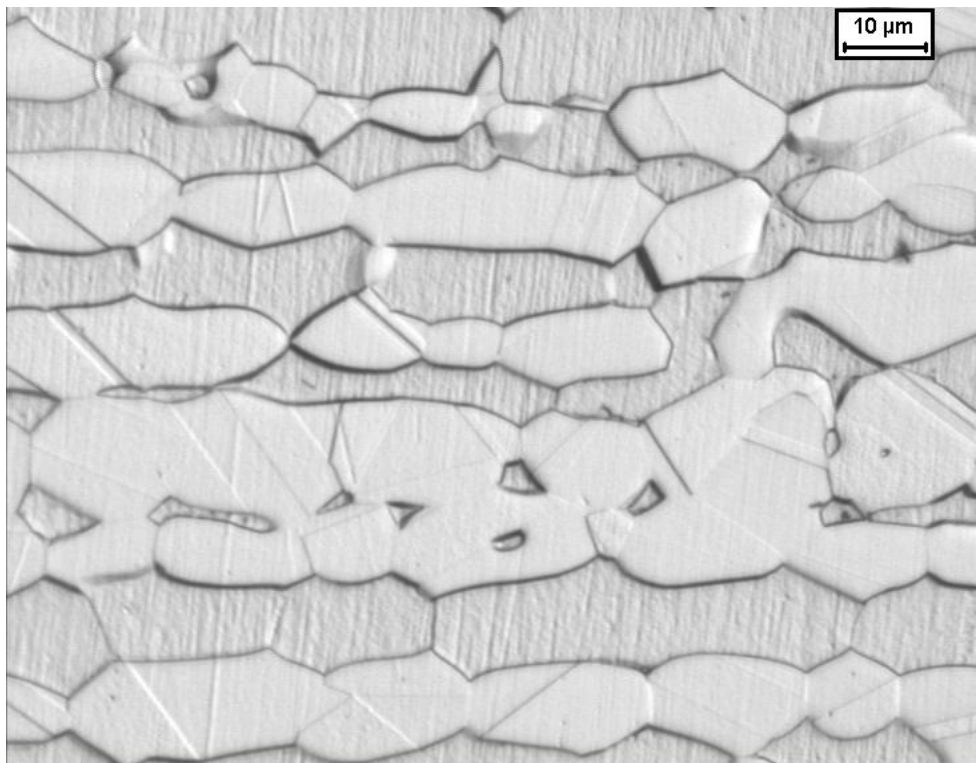


Figura 52. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 450°C por 96 horas. Ataque: Ácido oxálico.

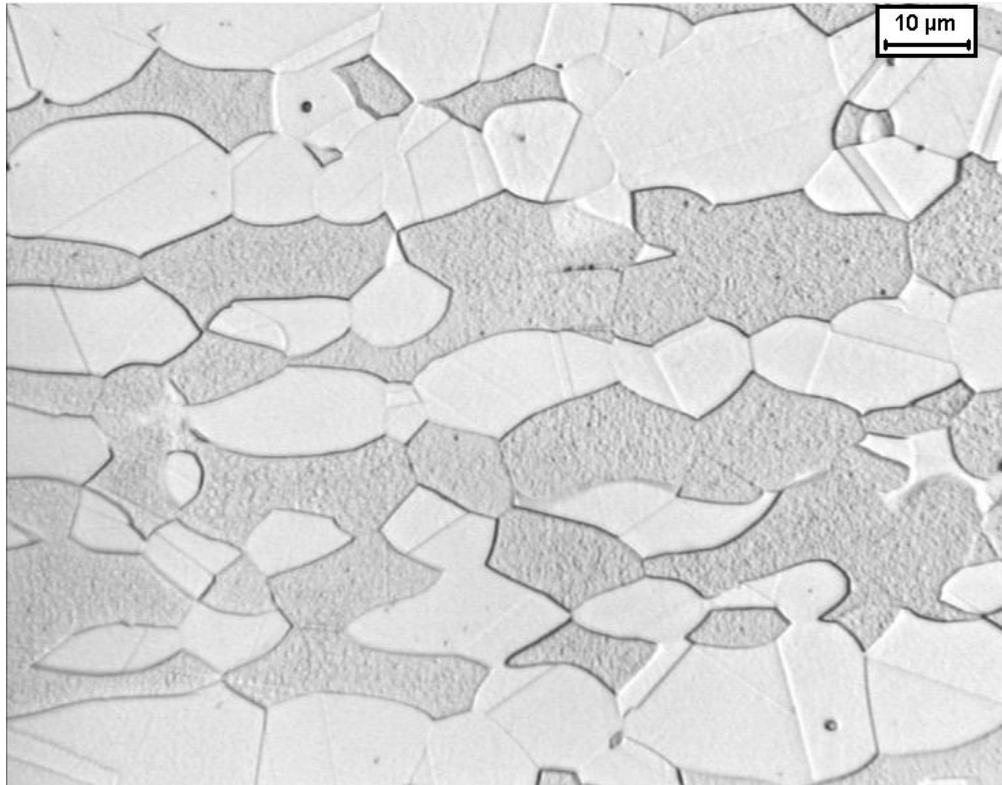


Figura 53. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 450°C por 1200 horas. Ataque: Ácido oxálico.

No entanto, ao analisar a microestrutura da amostra envelhecida a 450°C pelo período de 1920 horas, pode-se notar que grande parte da ferrita escurece intensamente, e que surgem pequenos grãos de austenita entre as interfaces de grãos ferríticos, como mostra a figura 54.

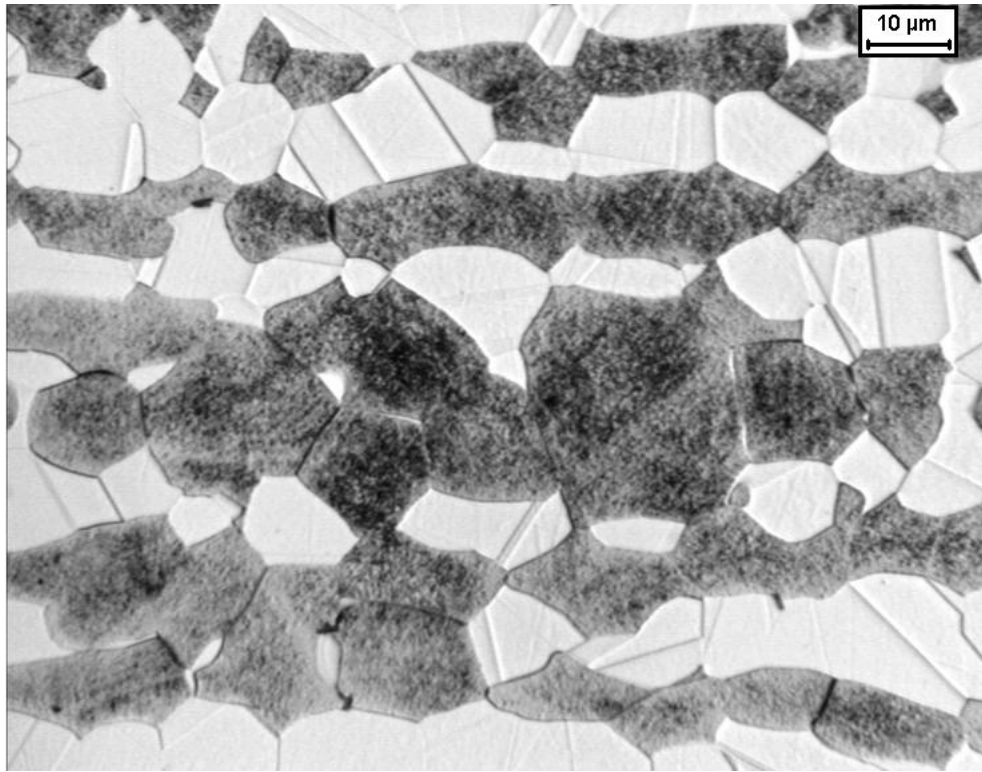


Figura 54. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 450°C por 1920 horas. Ataque: Ácido oxálico.

5.6 Amostras Envelhecidas a 475°C

Nas amostras envelhecidas a 475°C pode-se notar que a partir de 1 hora de envelhecimento a fração volumétrica de ferrita já se encontra abaixo da amostra solubilizada, no entanto, esta passa a diminuir mais notadamente a partir do tempo de 4 horas, como mostra a figura 55.

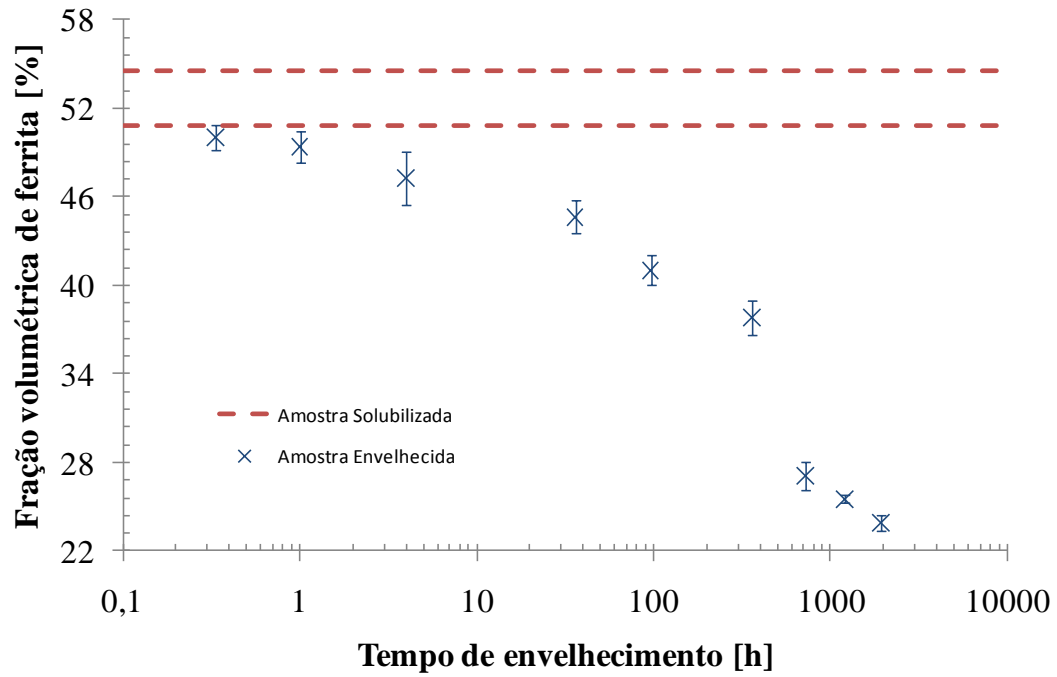


Figura 55. Fração volumétrica de ferrita do aço UNS S32750 envelhecido a 475°C. Fonte: Autor.

A microdureza global da amostra apresentou um crescimento gradativo entre os tempos de 4 a 1200 horas de envelhecimento, onde atingiu seu máximo valor, apresentando uma leve queda ao tempo de 1920 horas, como mostra a figura 56.

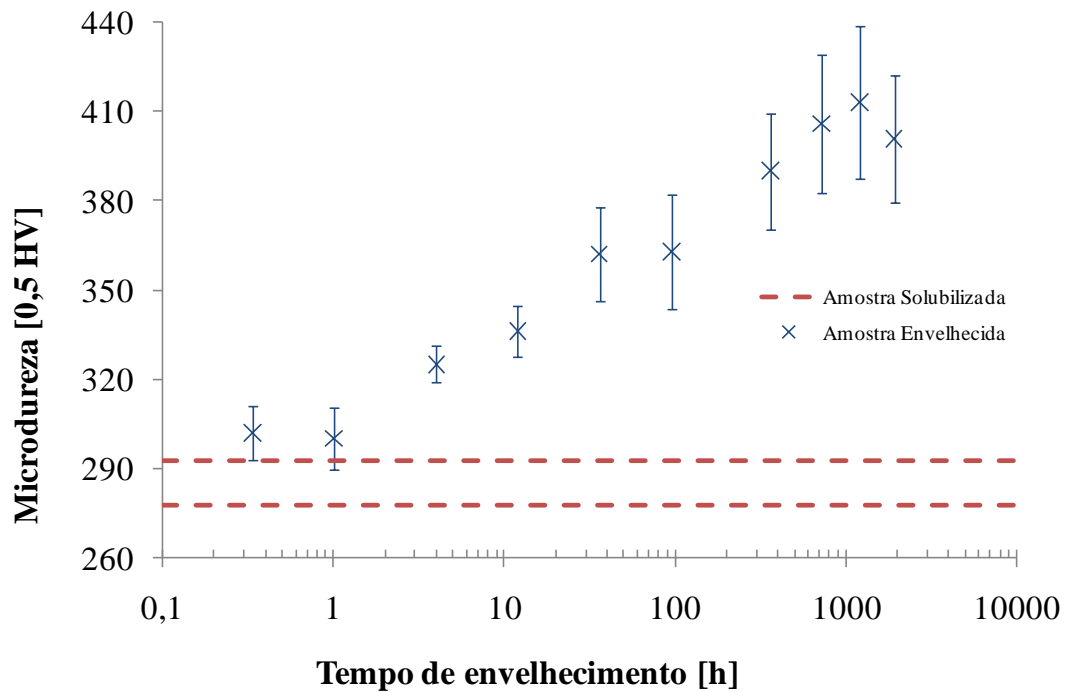


Figura 56. Microdureza global da amostra envelhecida a 475°C. Fonte: Autor.

No caso da microdureza das fases, pode-se observar que a ferrita apresentou um aumento gradativo em seus valores de microdureza a partir de 4 horas de envelhecimento, atingindo seu máximo valor ao tempo de 720 horas, a partir de onde seus valores passam a apresentar notáveis diminuições, até atingir valores próximos aos da amostra solubilizada. A austenita apresentou crescimento em sua microdureza a partir de 360 horas de envelhecimento, atingindo seu máximo valor a 720 horas, e então retornando aos valores próximos aos da amostra solubilizada, como mostram as figuras 57 e 58.

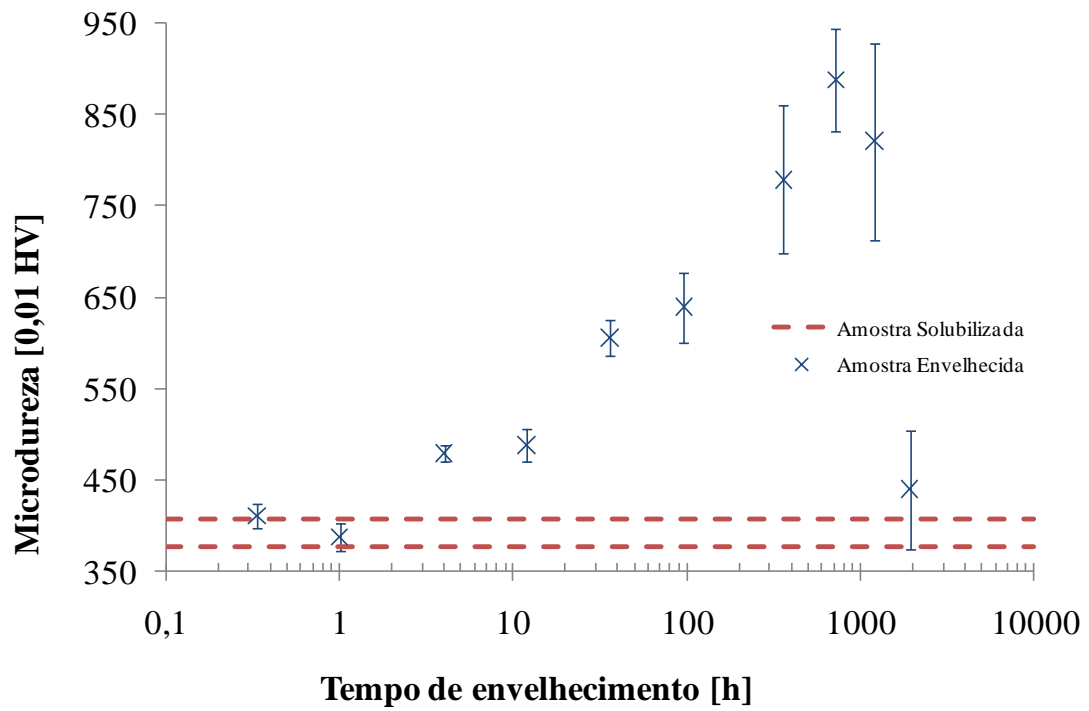


Figura 57. Microdureza da fase ferrita da amostra envelhecida a 475°C. Fonte: Autor.

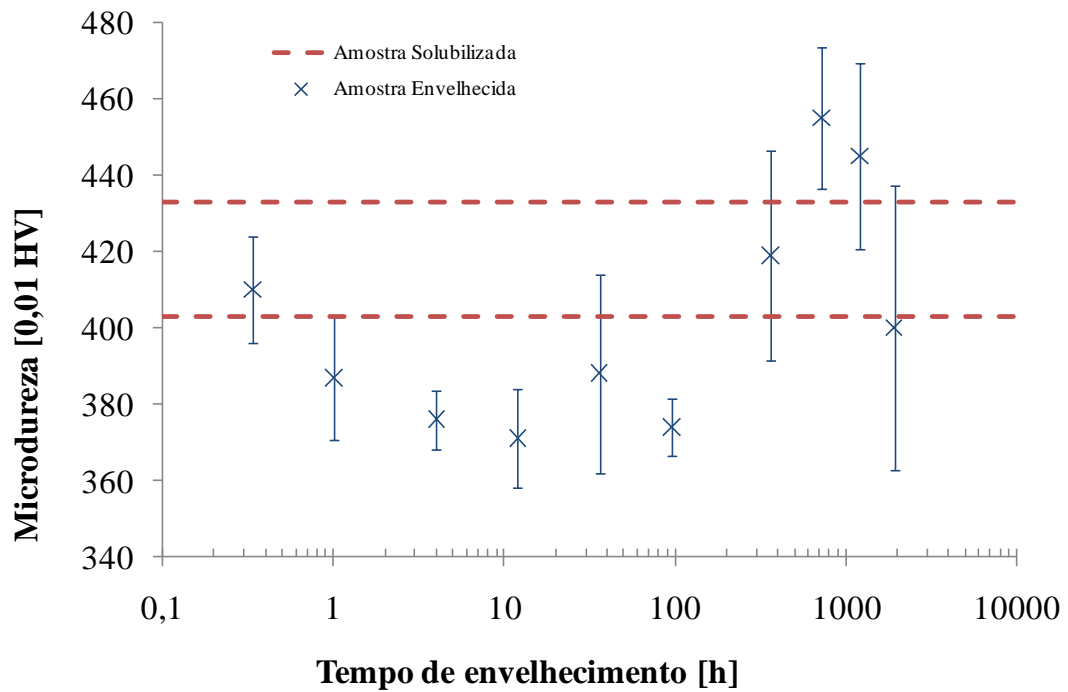


Figura 58. Microdureza da fase austenita da amostra envelhecida a 475°C. Fonte: Autor.

A 475°C pode-se observar que a 20 minutos de envelhecimento a microestrutura permanece sem alterações observáveis por microscopia óptica, enquanto que entre 36 e 360 horas de envelhecimento, ocorrem mudanças na ferrita, caracterizada pelo escurecimento da mesma, como mostram as figuras 59, 60, 61.

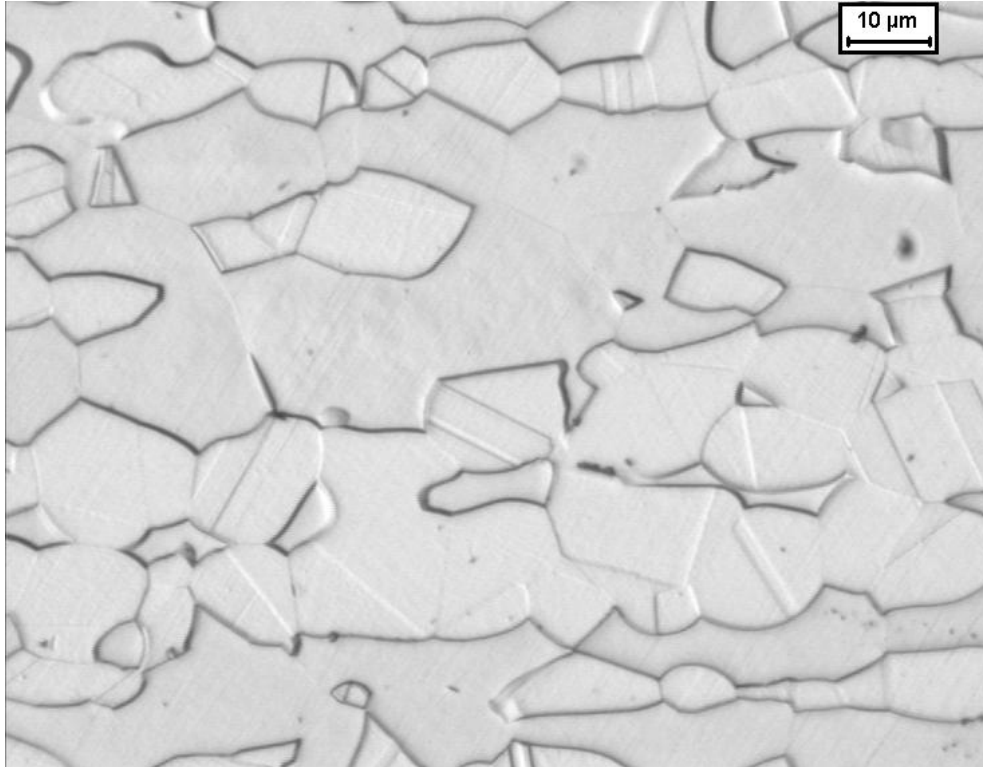


Figura 59. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 475°C por 20 minutos. Ataque: Ácido oxálico.

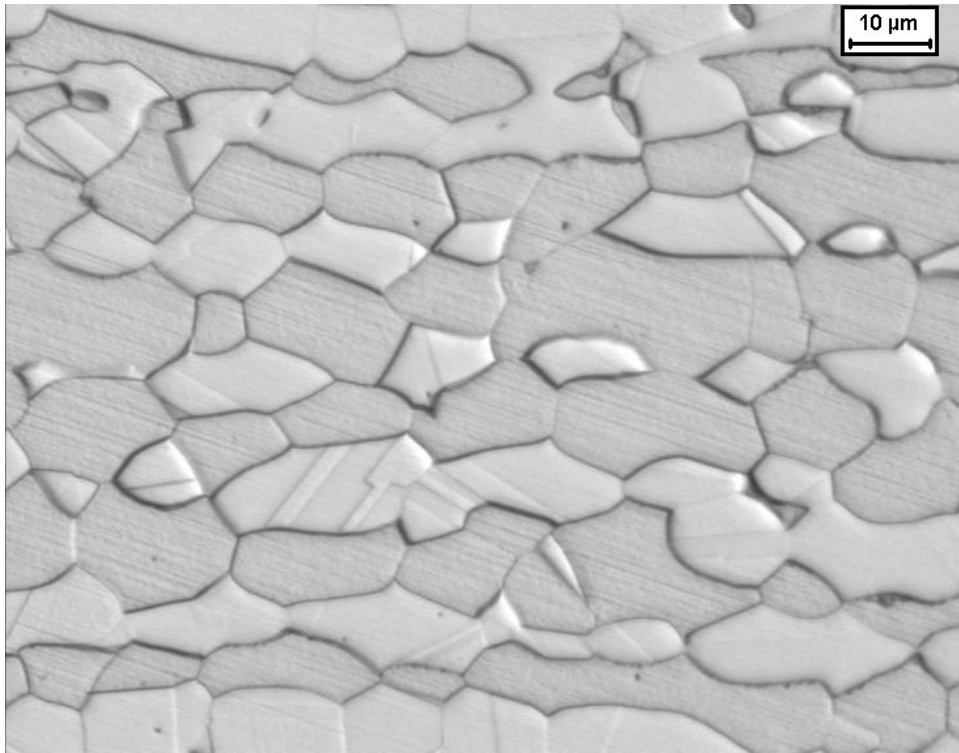


Figura 60. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 475°C por 36 horas. Ataque: Ácido oxálico.

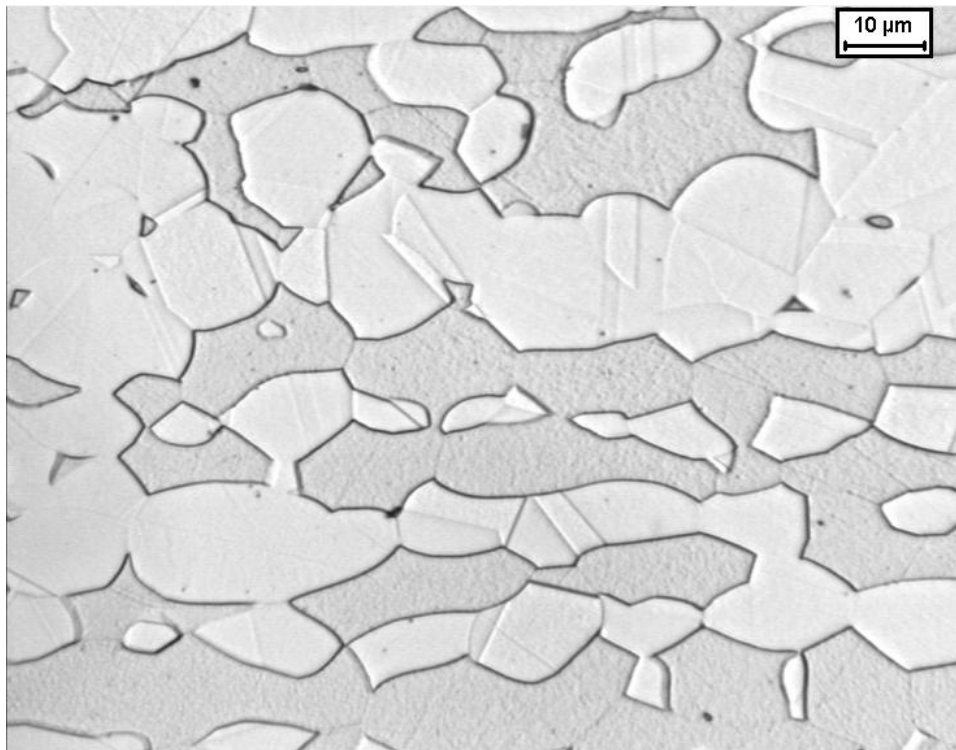


Figura 61. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 475°C por 360 horas. Ataque: Ácido oxálico.

A partir de 720 horas de envelhecimento pode-se notar que grande parte da ferrita escurece intensamente, e que pequenos grãos de austenita surgem entre as interfaces dos grãos ferríticos, como mostra a figura 62. Essas alterações são ainda mais intensas a 1920 horas de envelhecimento, conforme mostra a figura 63.

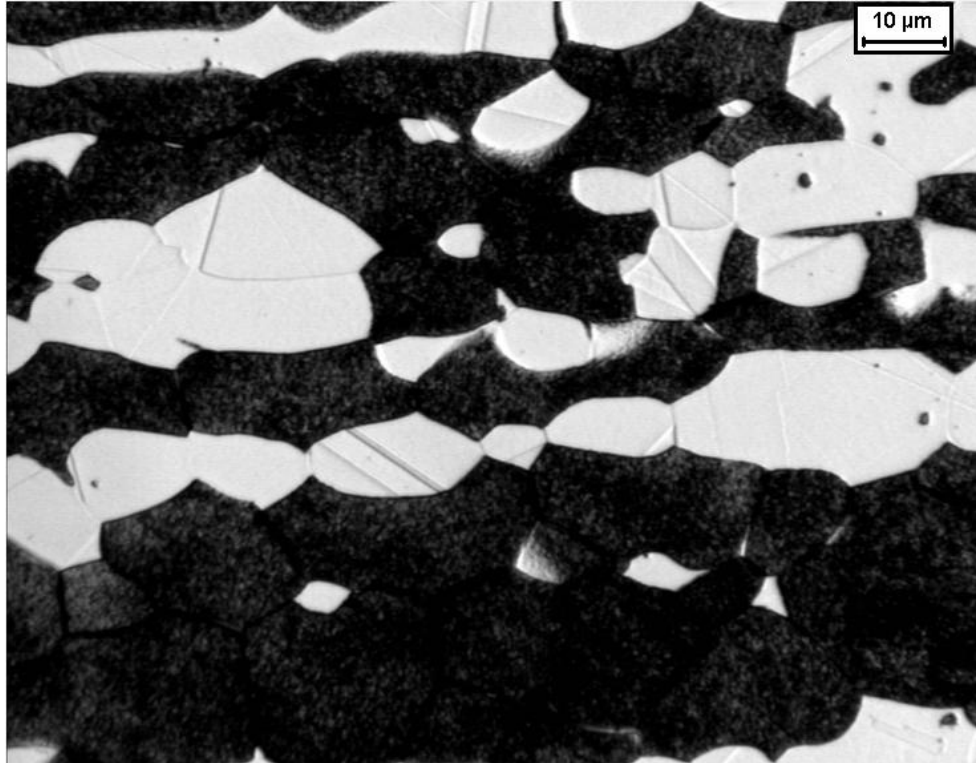


Figura 62. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 475°C por 720 horas. Ataque: Ácido oxálico.

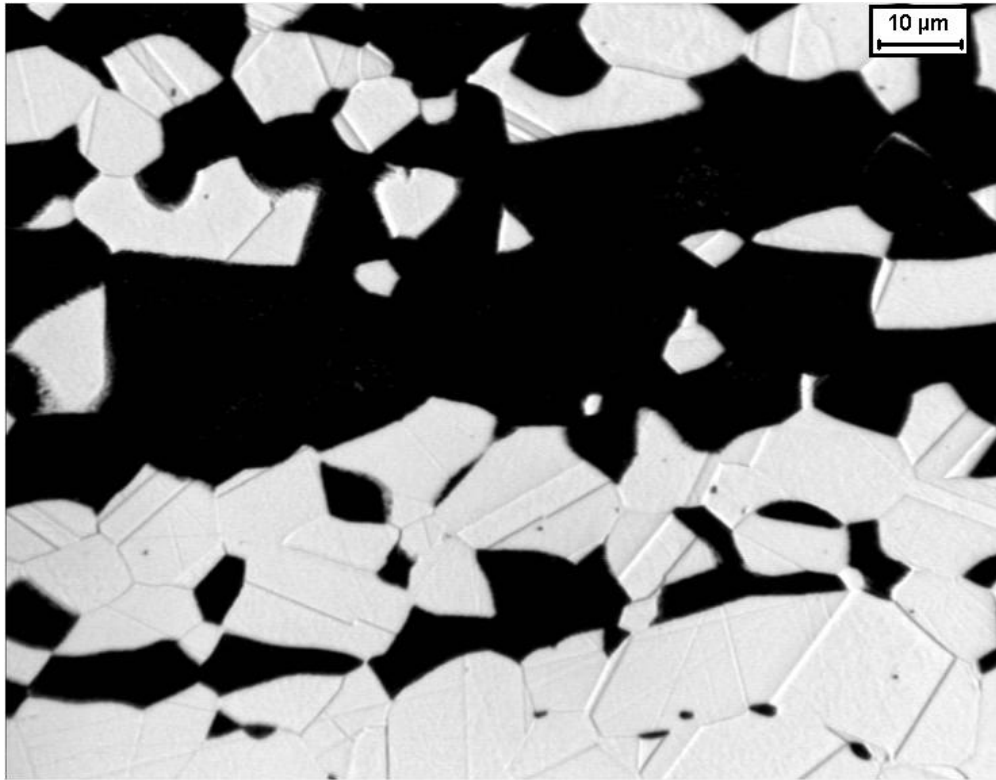


Figura 63. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 475°C por 1920 horas. Ataque: Ácido oxálico.

5.7 Amostras Envelhecidas a 500°C

Nas amostras envelhecidas a 500°C pode-se notar que houve pequenas oscilações na fração volumétrica de ferrita das amostras durante envelhecimento entre 20 minutos e 4 horas, sem grandes alterações em relação à amostra solubilizada, no entanto, a partir de 12 horas de envelhecimento, passou a haver uma gradativa queda na fração volumétrica de ferrita da amostra, como mostra a figura 64.

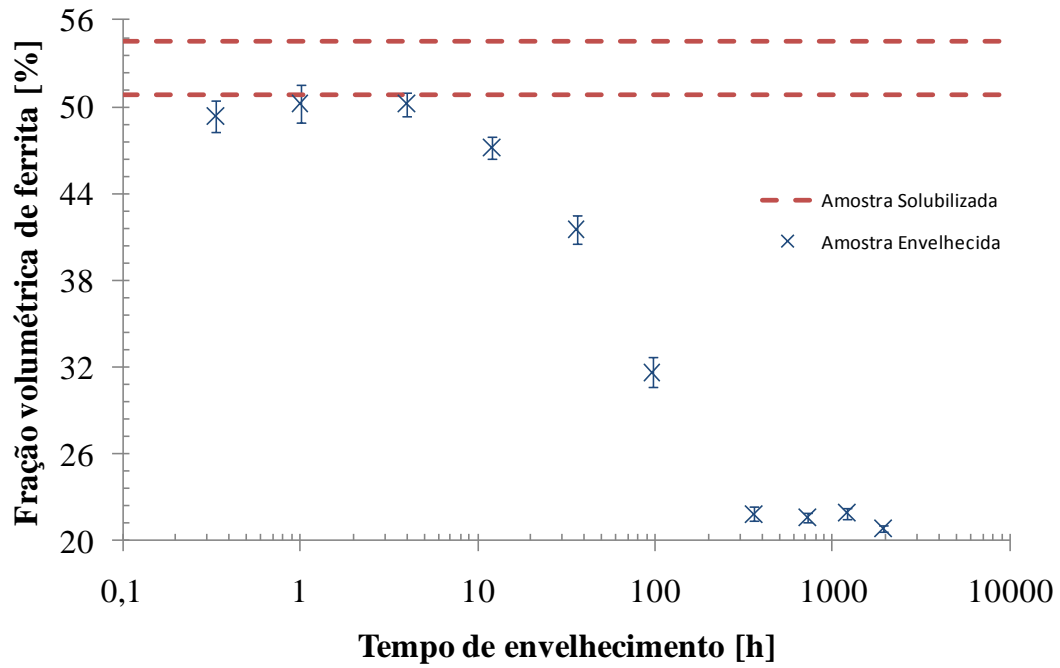


Figura 64. Fração volumétrica de ferrita do aço UNS S32750 envelhecido a 500°C. Fonte: Autor.

A microdureza global da amostra apresentou um gradativo crescimento a partir de 4 horas de envelhecimento, sendo este mais intenso a partir de 12 horas. Pode-se observar que a microdureza da amostra atinge seu valor máximo a 360 horas de envelhecimento, e então passa a diminuir gradativamente, como mostra a figura 65.

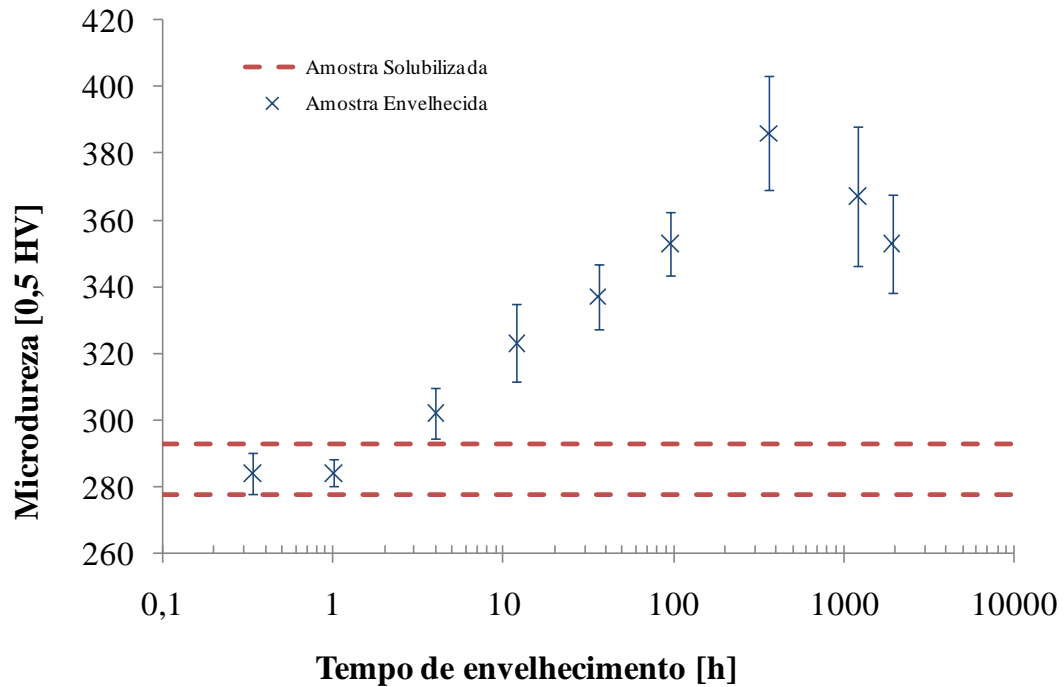


Figura 65. Microdureza global da amostra envelhecida a 500°C. Fonte: Autor.

No caso da microdureza das fases, pode-se observar que a ferrita apresentou um aumento gradativo em seus valores entre os tempos de 12 e 96 horas de envelhecimento, onde atingiu seu valor máximo e então passou a diminuir, ao passo que a austenita apresentou aumento em seus valores a partir de 96 horas, atingindo seu máximo valor a 360 horas de envelhecimento. Pode-se observar também que a incerteza das medidas dos valores de microdureza da fase ferrita são muito grandes aos tempos de envelhecimento de 360, 720 e 1200 horas, como mostram as figuras 66 e 67.

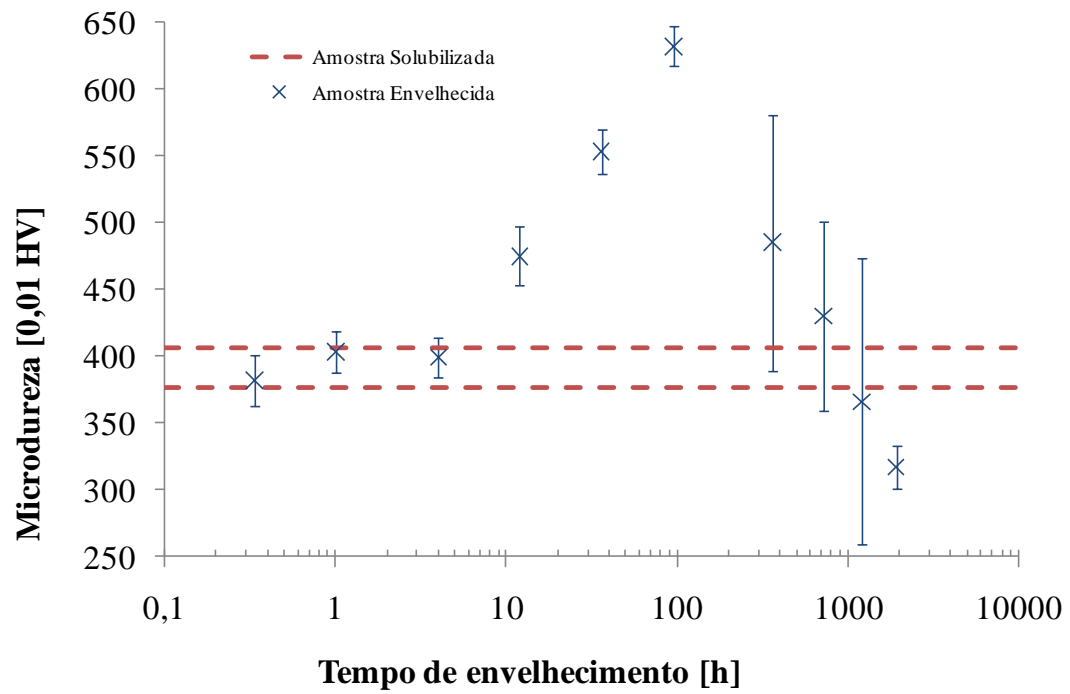


Figura 66. Microdureza da fase ferrita da amostra envelhecida a 500°C. Fonte: Autor.

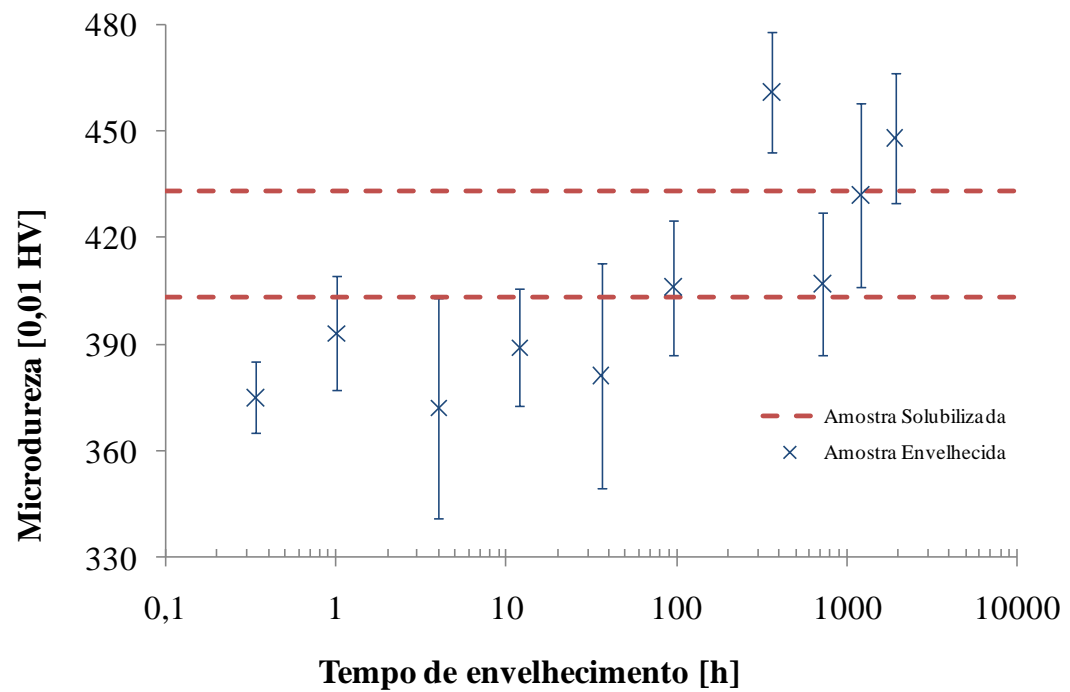


Figura 67. Microdureza da fase austenita da amostra envelhecida a 500°C. Fonte: Autor.

A 500°C pode-se observar que a microestrutura não sofre alterações observáveis por microscopia óptica a 20 minutos de envelhecimento (Figura 68). No entanto, pode-se notar que a ferrita passa a escurecer gradativamente a partir de 12 horas de envelhecimento, sendo que a 96 horas ocorre escurecimento entre os contornos de grãos ferríticos, como mostram as figuras 69 a 71.

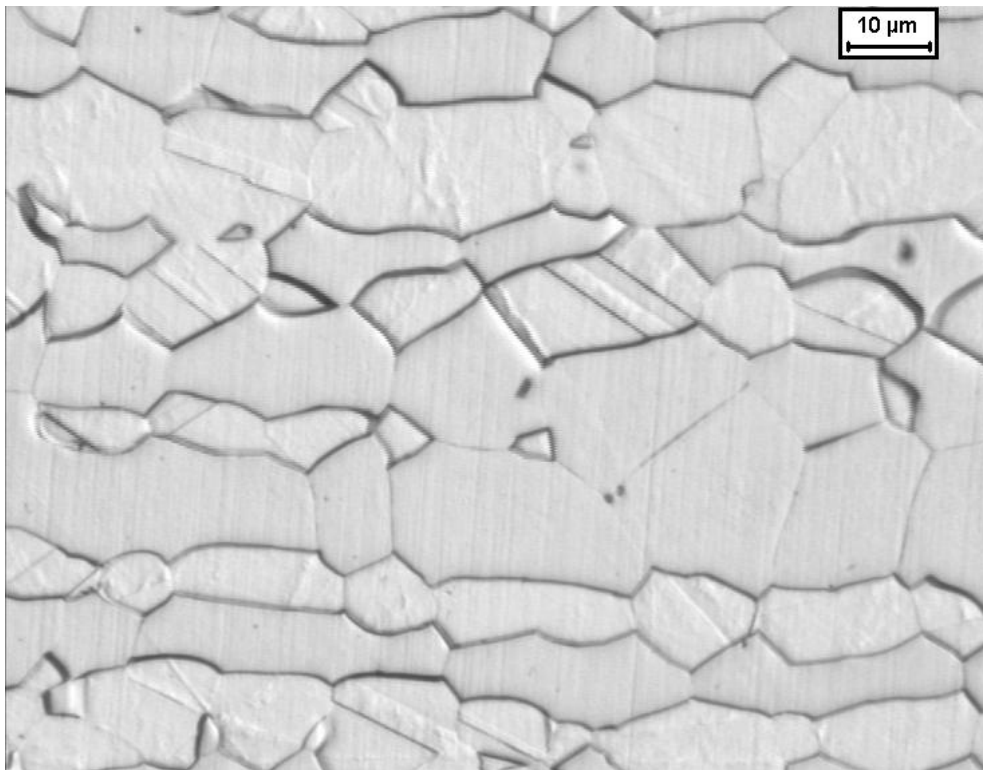


Figura 68. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 500°C por 20 minutos. Ataque: Ácido oxálico.

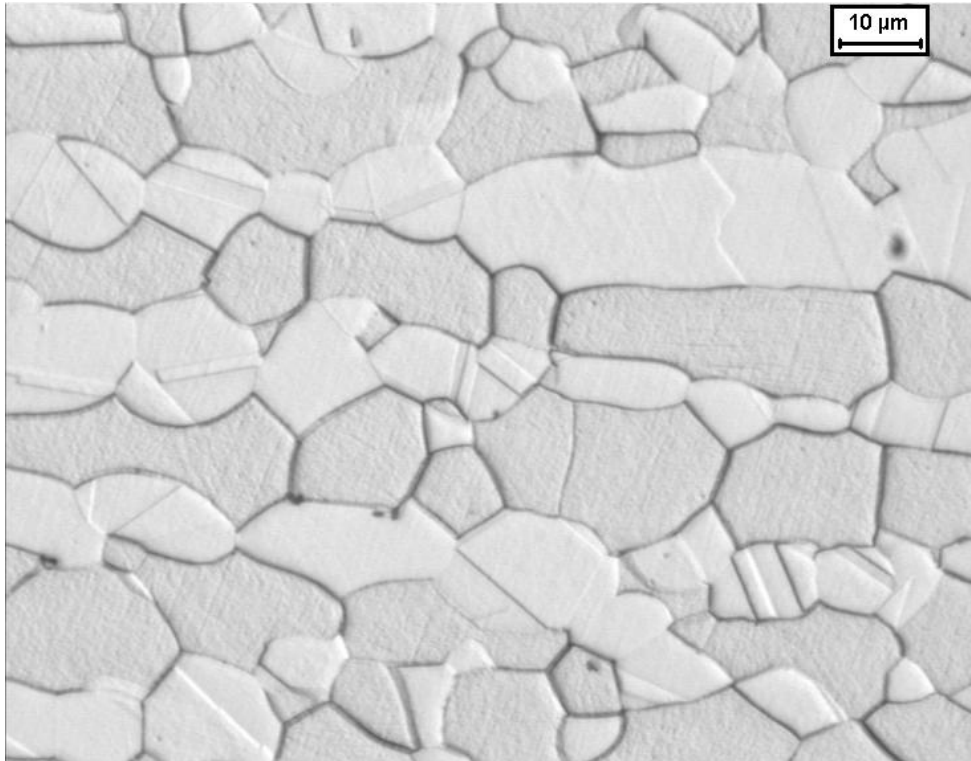


Figura 69. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 500°C por 12 horas. Ataque: Ácido oxálico.

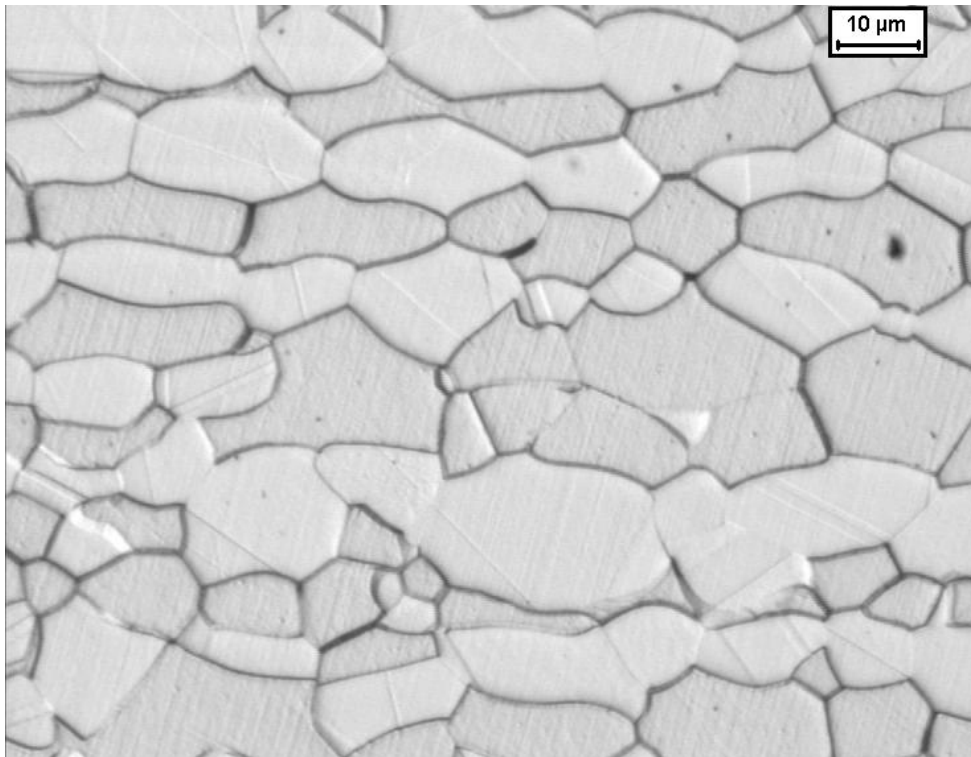


Figura 70. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 500°C por 36 horas. Ataque: Ácido oxálico.

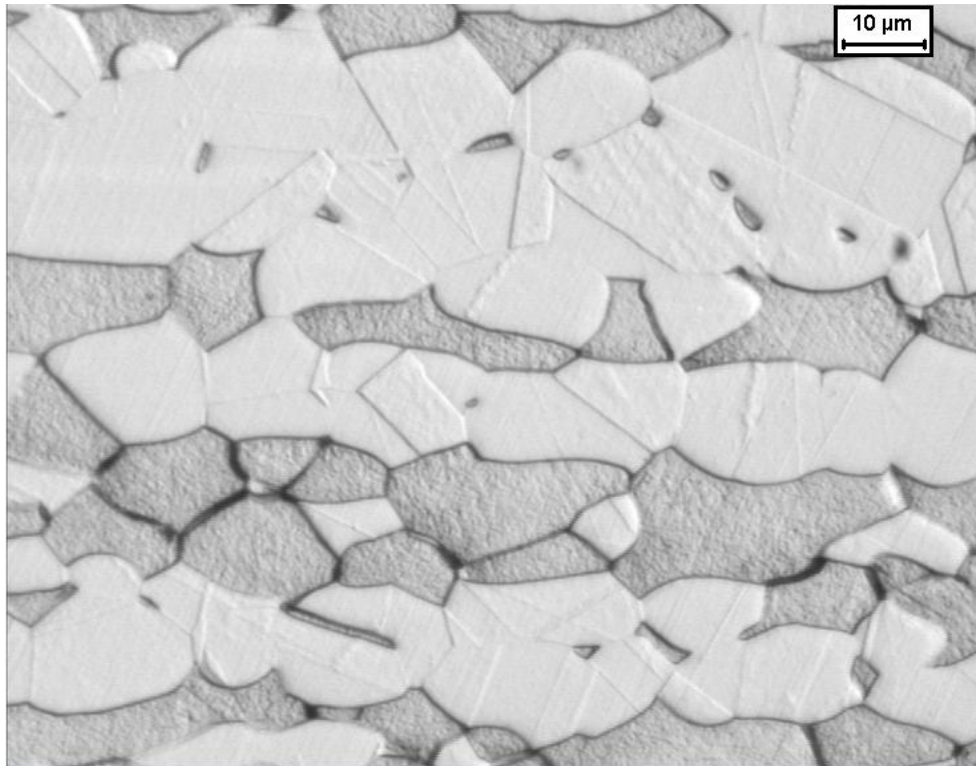


Figura 71. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 500°C por 96 horas. Ataque: Ácido oxálico.

A partir de 360 horas de envelhecimento pode-se notar que grande parte da ferrita escurece intensamente, conforme mostra a figura 72. Essas alterações são ainda mais intensas entre 1200 e 1920 horas de envelhecimento, e pode-se notar que pequenos grãos de austenita surgem entre as interfaces dos grãos ferríticos, como mostram as figuras 73 e 74.

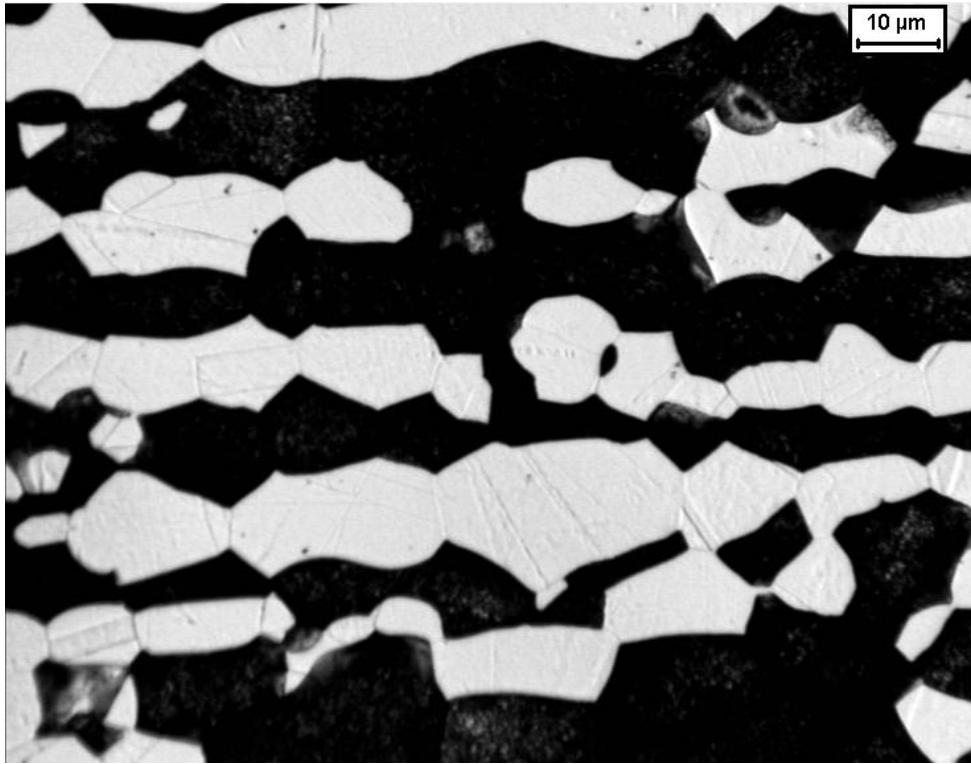


Figura 72. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 500°C por 360 horas. Ataque: Ácido oxálico.

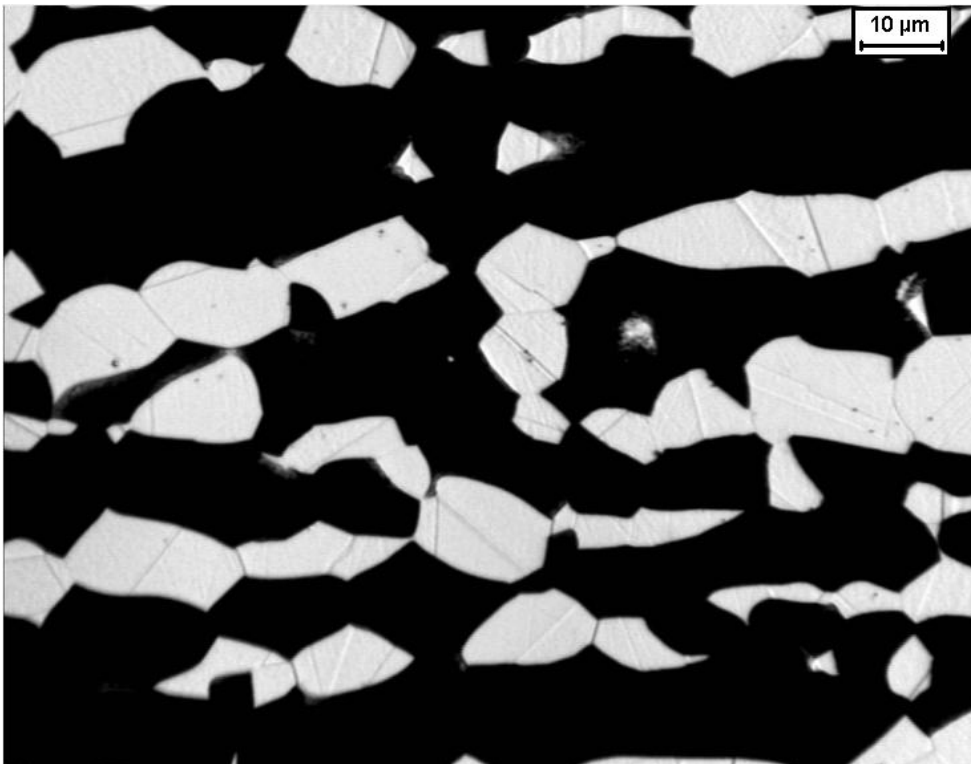


Figura 73. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 500°C por 1200 horas. Ataque: Ácido oxálico.

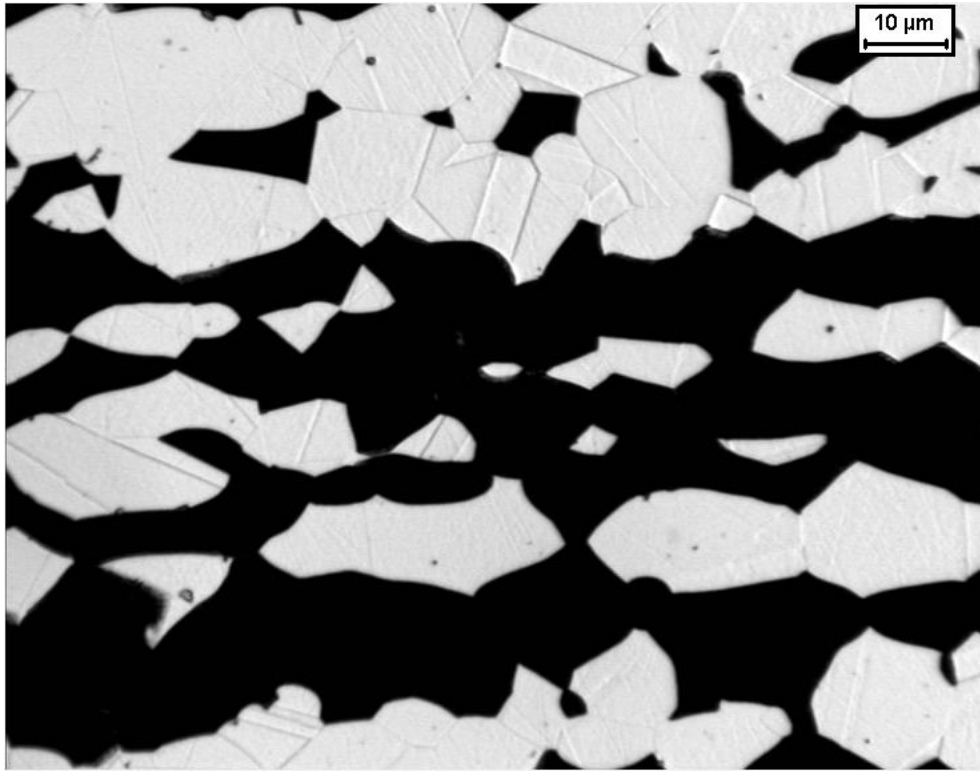


Figura 74. Microestrutura do aço UNS S32750 envelhecido a 500°C por 1920 horas. Ataque: Ácido oxálico.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Como critério de análise de alterações, utilizou-se como parâmetros os valores médios de fração volumétrica de ferrita e microdureza da amostra solubilizada, sem inclusão dos desvios-padrão, para traçar uma reta que cruza todo o gráfico. A partir do tempo em que os pontos atingem essa reta, verifica-se aumento ou diminuição dos valores analisados.

Através dos resultados obtidos, acredita-se que não tenha ocorrido formação de precipitados de fase alfa linha durante envelhecimento a 300°C entre 20 minutos e 1920 horas, pois não houve alterações significativas nos valores de dureza global e das fases, como mostrado nas figuras 22 a 24, bem como na microestrutura e na fração volumétrica de ferrita da amostra em relação ao estado solubilizado, como descrito na figura 21.

A 350°C a amostra apresenta aumento em seus valores de microdureza global e da fase ferrita a partir de 96 horas de envelhecimento, como constatado através das figuras 29 e 30, onde atingiu valores próximos ou superiores aos da amostra solubilizada sem inclusão dos desvios-padrão, o que poderia indicar a possibilidade de início de formação de precipitados de fase alfa linha finamente dispersos na ferrita. No entanto, a fração volumétrica de ferrita, medida através do ferritoscópio, praticamente não se altera em relação à amostra solubilizada, como mostrado na figura 28, o que indica que não houve alterações na fase ferrita, o que poderia contradizer a idéia de uma possível formação de alfa linha. Todavia, as medidas obtidas através do ferritoscópio não podem ser utilizadas como parâmetro para o dado estudo, já que os precipitados de alfa linha são muito pequenos e podem acabar por não causar na amostra alterações magnéticas detectáveis através do ferritoscópio, principalmente no início de sua formação, em que estes se encontram finamente dispersos na matriz ferrítica. Por esse motivo, o critério predominante em relação à formação de precipitados de fase alfa linha será a análise das alterações nas propriedades mecânicas de cada amostra. A 1920 horas de envelhecimento pode-se também notar alterações no aspecto da ferrita, como por exemplo, seu escurecimento, como mostrado na figura 36, o que pode representar indícios da formação de alfa linha.

A 400°C, pode-se notar que a partir de 1 hora de envelhecimento a microdureza global da amostra aumenta, e que a partir de 4 horas de envelhecimento a microdureza da fase ferrita

também passa a aumentar, ao passo que sua fração volumétrica passa a oscilar abaixo do patamar da amostra solubilizada a tempos próximos a 360 horas, como mostrado nas figuras 37 a 39. Esses fatores, aliados ao leve escurecimento da fase ferrita a 96 horas e sua intensificação a partir de 360 horas de envelhecimento, como mostrado nas figuras 43 a 45, podem representar indícios de formação de precipitados de fase alfa linha finamente dispersos na ferrita.

Tal situação intensifica-se a 450°C, onde a amostra apresentou aumento na microdureza global a partir de 20 minutos e da fase ferrita a partir de 4 horas de envelhecimento, como constatado através das figuras 47 e 48. Entretanto, sua fração volumétrica de ferrita só apresentou alterações significativas a 96 horas de envelhecimento, onde houve aparente escurecimento da fase ferrita, como mostrado nas figuras 46 e 52. Isso leva a crer que a partir de tempos próximos a 96 horas de envelhecimento, já possa ter se dado início a formação de precipitados de fase alfa linha finamente dispersos na ferrita, o que seria confirmado pela teoria. Também se pode notar o surgimento de pequenos grãos de austenita entre as interfaces dos grãos ferríticos a partir de 1920 horas de envelhecimento, como mostrado na figura 54, o que poderia representar a formação de austenita secundária, tendo em vista que com a formação da fase alfa linha, surgem regiões pobres em cromo nos grãos ferríticos, o que favorece o surgimento da austenita secundária.

A 475°C, a amostra apresentou crescimento em seus valores de microdureza global e da fase ferrita a partir de 20 minutos de envelhecimento, e diminuição da fração volumétrica de ferrita em tempos próximos a 4 h de envelhecimento, como mostrado nas figuras 55 a 57, o que indica possibilidade de formação de precipitados de fase alfa linha finamente dispersos na ferrita. Em tempos próximos a 1200 horas a microdureza global atinge seu valor máximo, e a 960 horas as fases ferrita e austenita também atingem seus valores máximos de microdureza, e então passam a diminuir, como mostraram as figuras 56 a 58, o que pode indicar que ocorrência de coalescimento dos precipitados de fase alfa linha a partir desses tempos. Também se pode notar o surgimento de pequenos grãos de austenita entre as interfaces dos grãos ferríticos a partir de 720 horas de envelhecimento, como mostrado na figura 62, o que mais uma vez poderia indicar a formação de austenita secundária.

À temperatura de 500°C, o aumento na microdureza global se inicia a partir de 1 hora e da fase ferrita a partir de 4 horas de envelhecimento, como mostrado nas figuras 65 e 66. Já a diminuição na fração volumétrica da amostra, mostrada na figura 64, se inicia a partir de 20

minutos e vai até 360 horas de envelhecimento, onde aparentemente ela se estabiliza e os precipitados de fase alfa linha devem passar a coalescer. Dadas essas condições, pode-se afirmar que é bem provável que tenha ocorrido formação de precipitados de fase alfa linha finamente dispersos na ferrita a baixos tempos de envelhecimento. A 96 horas de envelhecimento a microdureza da ferrita atinge seu valor máximo, e a 360 horas as microdurezas global e da fase austenita também atingem seu máximo valor, como mostrado nas figuras 65 a 67, e então passam a diminuir, o que indica possível ocorrência de coalescimento dos precipitados formados durante o envelhecimento. Isso indica que, a partir dessa temperatura, a cinética de formação de precipitados de fase alfa linha diminui, bem o tempo de início de coalescimentos dos mesmos. Também se pode notar o surgimento de pequenos grãos de austenita entre as interfaces dos grãos ferríticos a partir de 1200 horas de envelhecimento, como mostrado nas figuras 73 e 74, o que poderia representar a formação de austenita secundária.

Nas amostras envelhecidas a temperaturas iguais ou superiores a 400°C por tempos a partir de 360 horas de envelhecimento, pode-se notar um aumento da microdureza da fase austenita, o que, pelo fato de esta possuir grande quantidade de nitrogênio em sua composição, pode ser explicado pela precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N , CrN) finamente dispersos na austenita. Outra hipótese a ser estudada em relação ao endurecimento da fase austenita pode ser a possível formação da fase G, já que esta pode ser formada a temperaturas entre 250°C e 500°C e possui a mesma estrutura cristalina da austenita, ou seja, cúbica de faces centradas (LO et al., 2009; MATEO et al., 1997).

Através dos gráficos construídos durante o desenvolvimento dos resultados, pôde-se construir um novo gráfico, que mostra a que tempos e temperaturas médios as amostras atingem os valores de microdureza global de 300, 350 e 400 Vickers, conforme mostrado na figura 75.

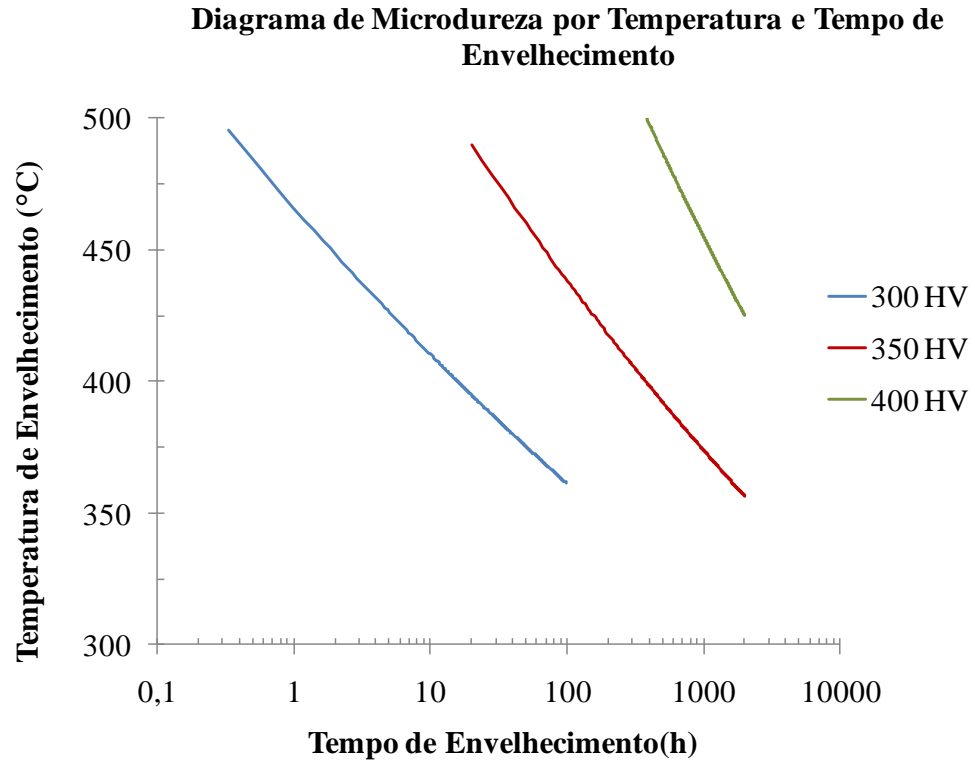


Figura 75. Diagrama de microdureza global em função do tempo e temperatura de envelhecimento. Fonte: Autor

Pôde-se também com os valores de tempos e temperaturas em que a microdureza da ferrita passa a aumentar, ou seja, onde se acredita ter iniciado a formação de alfa linha, construir um diagrama TTT da cinética da formação de precipitados de alfa linha em função do tempo e temperatura de envelhecimento, como mostra a figura 76.

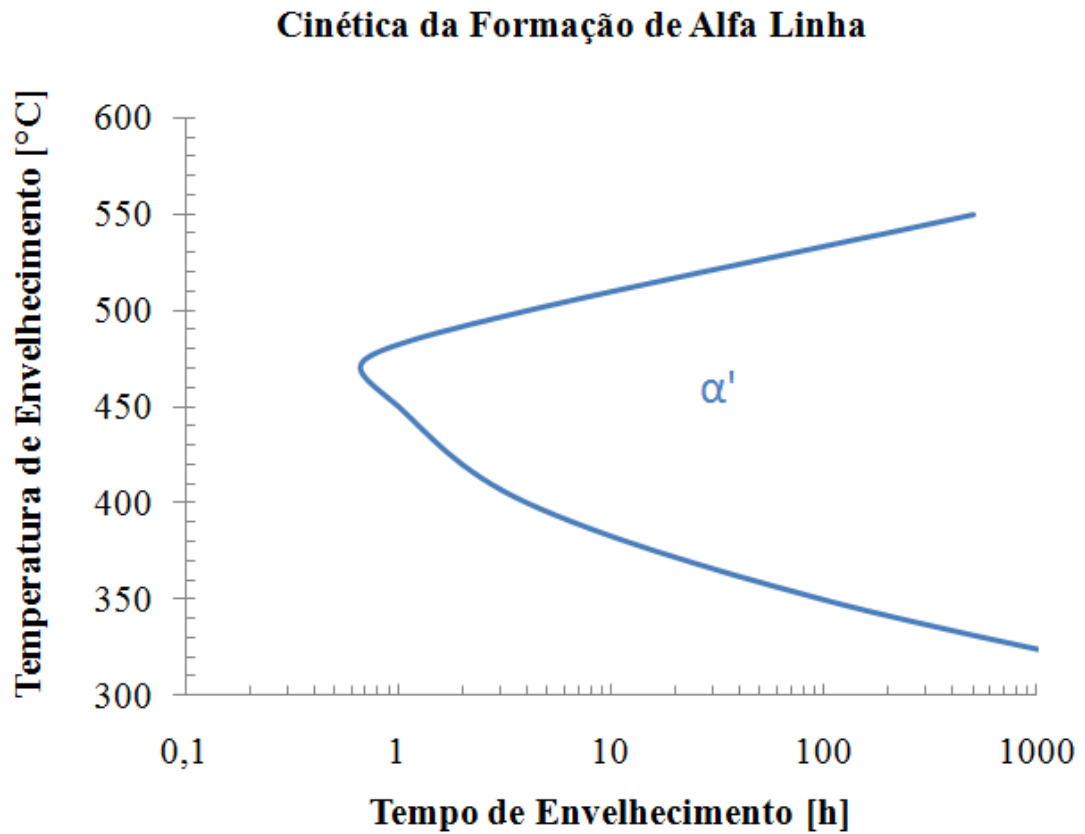


Figura 76. Cinética da formação de alfa linha em um aço inoxidável duplex UNS S32750. Fonte: Autor.

Através dos gráficos de microdureza e de fração volumétrica de ferrita obtidos anteriormente, pôde-se construir outros gráfico comparativos entre todas as temperaturas, como mostrado nas figuras 77 a 80. Nestes mais uma vez se confirma que a máxima cinética de transformações de fases envolvendo ferrita ou a possível formação de alfa linha se dá a 475°C, como já havia se mostrado na Figura 76.

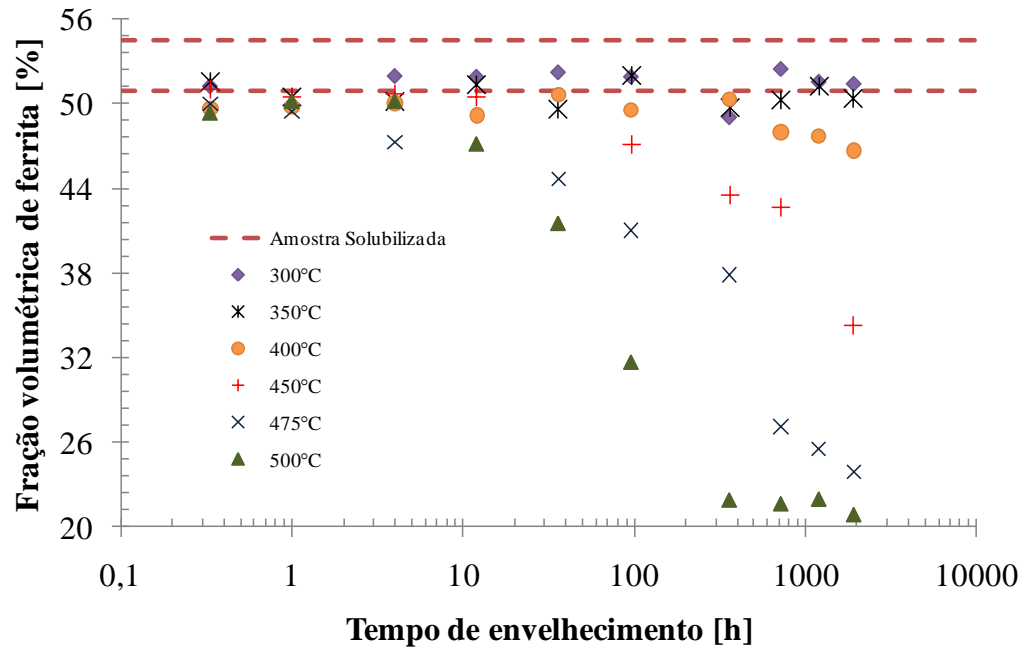


Figura 77. Comparação entre a fração volumétrica de ferrita de amostras envelhecidas por temperaturas entre 300°C e 500°C. Fonte: Autor.

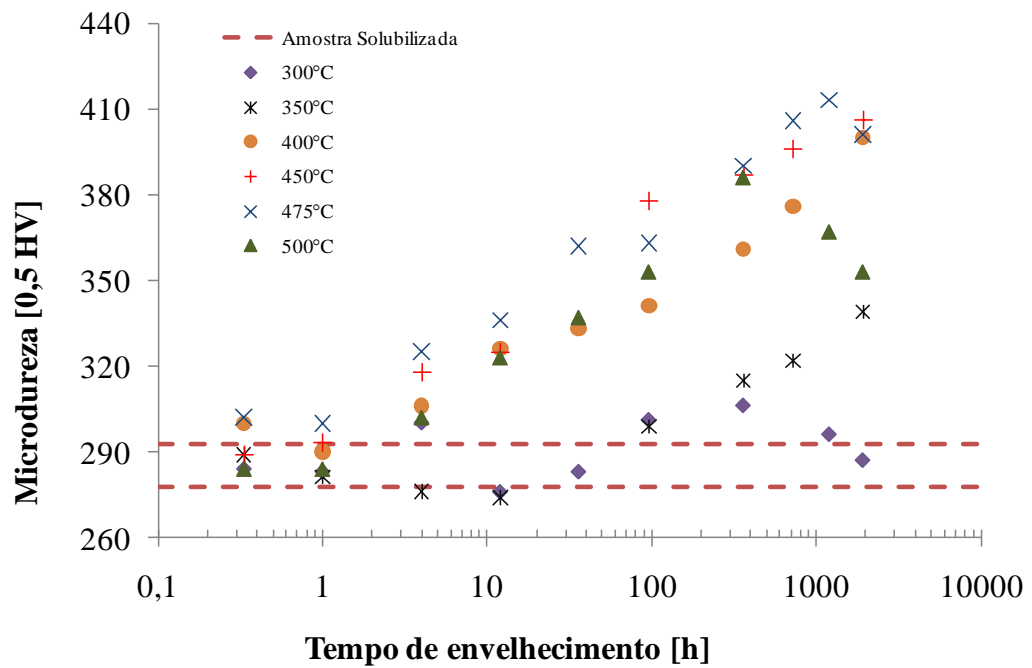


Figura 78. Comparação entre a microdureza global de amostras envelhecidas por temperaturas entre 300°C e 500°C. Fonte: Autor.

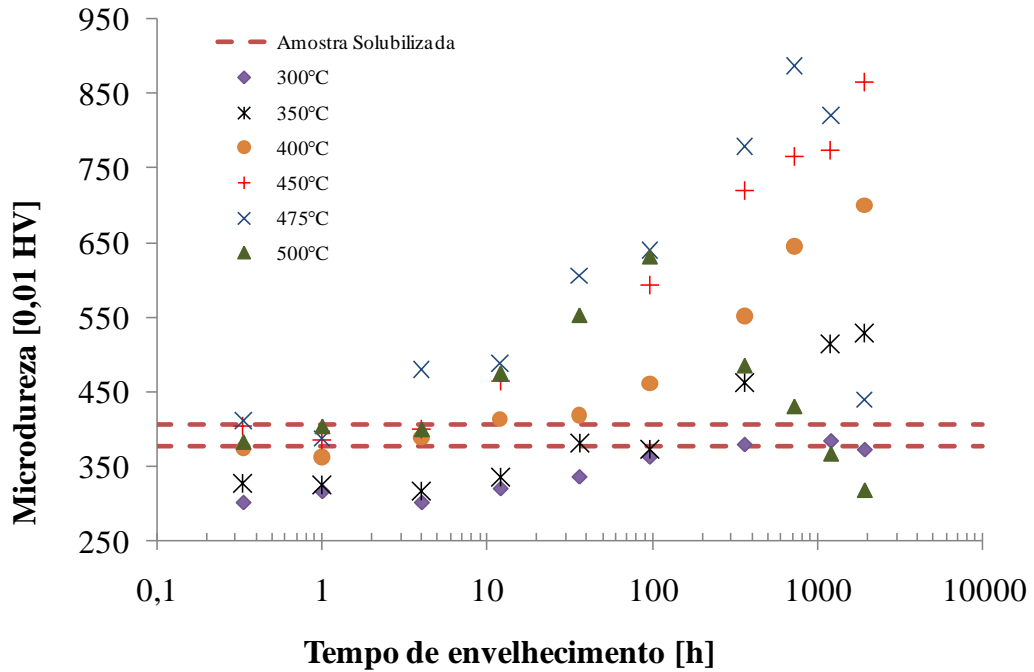


Figura 79. Comparação entre a microdureza da ferrita de amostras envelhecidas por temperaturas entre 300°C e 500°C. Fonte: Autor.

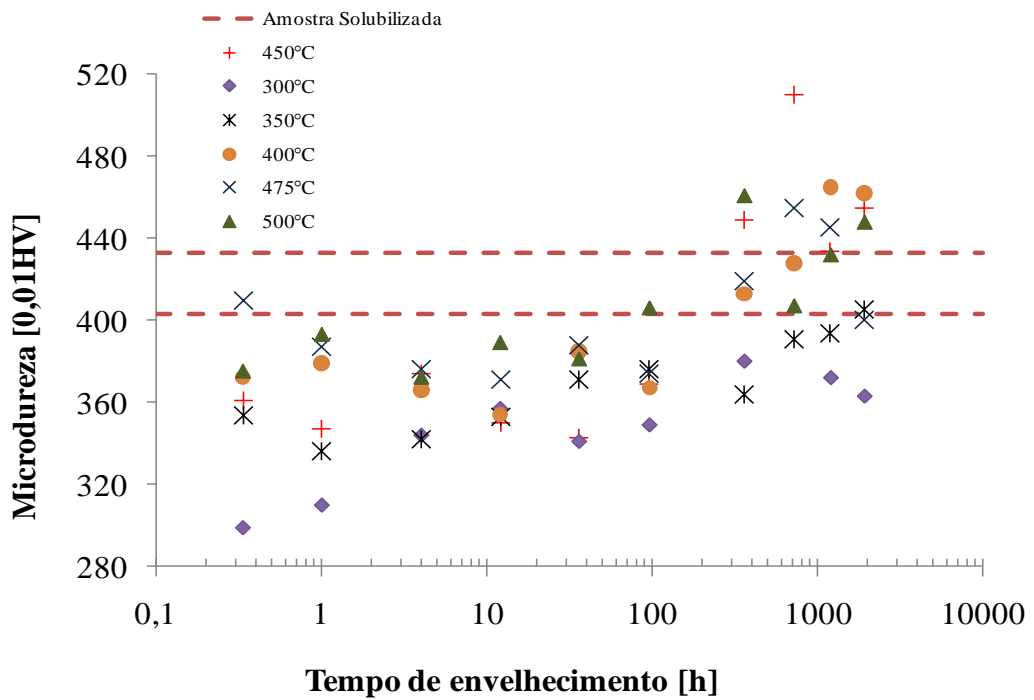


Figura 80. Comparação entre a microdureza da austenita de amostras envelhecidas por temperaturas entre 300°C e 500°C. Fonte: Autor.

7 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos experimentalmente, pôde-se chegar a algumas conclusões, as quais serão apresentadas a seguir.

A 300°C não ocorre formação de alfa linha entre os tempos de 20 minutos e 1920 horas de envelhecimento.

A 350°C ocorre endurecimento da ferrita a partir de 96 horas de envelhecimento, provavelmente associada a formação de precipitados de fase alfa linha finamente dispersos na ferrita. Já a 400°C ocorre endurecimento da ferrita a partir de 4 horas de envelhecimento, a 450°C ocorre endurecimento da ferrita a partir de 1 hora de envelhecimento, e a 475°C ocorre o endurecimento da ferrita a partir de 20 minutos, mostrando o aumento da cinética de formação de fase alfa linha. A partir de 720 horas de envelhecimento a 475°C ocorre o provável coalescimento das partículas de alfa linha, já que a dureza começa a diminuir.

A 500°C ocorre endurecimento da ferrita a partir de 1 hora até 96 horas de envelhecimento, onde ocorre coalescimento das partículas de fase alfa linha. Portanto, conclui-se que a cinética de início de formação de precipitados de fase alfa linha na ferrita em temperaturas acima desta faixa começa a diminuir, mas há maior facilidade de coalescimento dos mesmos.

Em amostras envelhecidas por 360 horas a temperaturas iguais ou superiores a 400°C ocorre endurecimento da fase austenita, causada pela precipitação de fases finamente dispersas na mesma; tais fases podem ser nitretos de cromo ou fase G.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dada a complexidade e abrangência do assunto em estudo, algumas sugestões para trabalhos futuros são recomendadas pelo autor deste, tais como:

- Análise microestrutural através de Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) para identificação da fase alfa linha formada na ferrita, e das fases G e nitretos provavelmente formadas na austenita;
- Prolongamento dos tempos de envelhecimento a temperaturas inferiores a 400°C.

REFERÊNCIAS

BAUER A. D.; LUNDELL U.; ERIKSSON H. – Presentation of corrosion data for end-users. In: Duplex Stainless Steels 97, 5th World Conference: Maastricht, the Netherlands, 21-23 October, 1997 p. 573-581

CHARLES, J. Why and Where Duplex Stainless Steels. In: Duplex Stainless Steels 97, 5th World Conference: Maastricht, the Netherlands, 21-23 October, 1997, p. 29-42

COUTINHO, C. B. Materiais Metálicos para Engenharia. 1.ed. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1992 p. 28-57.

DESESTRET A., CHARLES J. - The Duplex Stainless Steels, in LACOMBE P., BAROUX B., BERANGER G. – Stainless Steels, 1993, p. 612-658.

FISCHER R. M.; DULLIS E. J.; CARROL K. G. Identification of the precipitate accompanying 885°F embrittlement in chromium steels, In: Transactions of The Metallurgical Society of AIME (Jornal of Metals), vol. 197, no. 5, p.690-695, 1953.

FLOREEN S.; HAYDEN H. W. The Influence of Austenite and Ferrite on the Mechanical Properties of Two-Phase Stainless Steels Having Microduplex Structure, v. 61, p. 489-499, 1968.

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. Corrosion Science, v.47, p. 909–922, 2005.

IGARASHI et al. Duplex Stainless Steel. Sumitomo Metal Industries, Ltd.: Osaka, Japan, 1998 p. 20-34.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. Materials Science and Engineering R, [S.l.], v. 65, p. 39–104, 2009.

MAGNABOSCO, R. ; BRUNO, Daniele . Efeito do envelhecimento a 475°C na microestrutura e corrosão por pite do aço inoxidável duplex UNS S31803. In: 62 Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória. 62 Congresso Anual da ABM. São Paulo : ABM, 2007. p. 271-277.

MANGONON, Pat L. The Principles of Materials Selection for Engineering Design 1.ed. Melbourne, Florida: Florida Institute of Technology, 1999 p. 502-512.

MATEO, A. et al. Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 32, n. 17, p. 4533-4540, 1997.

MÉLO, E.B. Corrosão por pite em solução 0,6M de cloreto de sódio do aço UNS S31803 em função do tempo de envelhecimento entre 300°C e 650°C. Exame de qualificação de mestrado apresentado ao Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2009 74 p.

NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*, [S.l.], v.8, p. 685-700, 1992.

PADILHA, A.F.; PLAUT R. L. – Duplex Stainless Steels – 2009; p. 115-116.

SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. John Wiley : NY 1996, 2. ed., p. 47-53.

SILVA, A. L. V. C., MEI P. R. – Aços e Ligas Especiais – 2ª Ed. - São Paulo, Brasil, 2006, p. 425-429.

SMITH, W. F. Principles of Materials Science and Engineering 3.ed. New York, USA, 1996 p. 547-551.

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.