

Relatório final

# **CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX**

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

[rodrmag@fei.edu.br](mailto:rodrmag@fei.edu.br)

[www.fei.edu.br/~rodrmag](http://www.fei.edu.br/~rodrmag)

Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI

Departamento de Engenharia Mecânica

Centro Universitário da FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Saboia de Medeiros

*Relatório final submetido ao CNPq, referente ao auxílio obtido no Edital*

*MCT/CNPq 14/2008, processo n° 478447/08-6*

*26 de novembro de 2010*

## RESUMO

O presente projeto tem por objetivo avaliar a cinética das transformações de fase no aço inoxidável superdúplex UNS S32750. Após o extenso trabalho experimental de envelhecimento do aço inoxidável superdúplex UNS S32750 e de caracterização microestrutural conduzidos neste trabalho, conclui-se que o envelhecimento em temperaturas de 300 a 500°C provoca provavelmente a formação de fase alfa linha finamente dispersa na ferrita original, o que resulta em expressivo aumento de dureza do material e da fase ferrítica nele presente, além de provável precipitação finamente dispersa de nitretos de cromo na fase austenítica, levando a gradual aumento de dureza desta fase com o progresso do envelhecimento. Entre 550°C e 650°C ocorre a formação de fase sigma através do consumo da fase ferrítica presente, inicialmente por nucleação heterogênea nos contornos de grão ferríticos, e intragranularmente nos grãos de ferrita. Já entre 700°C e 800°C a presença de estruturas lamelares de sigma é observada, e tal morfologia pode ser resultado ou da decomposição eutetóide da ferrita, gerando também austenita secundária, ou da precipitação celular de sigma. Entre 850°C e 950°C há expressiva formação de fase sigma mesmo em pequenos tempos de envelhecimento, com morfologia mais maciça que nas temperaturas inferiores. As simulações computacionais em ThermoCalc revelam que o modelo termodinâmico das fases ferrita e austenita conseguiu descrever o equilíbrio na temperatura de solubilização empregada, mas não conseguiu descrever o equilíbrio de fases nas regiões onde experimentalmente se observou a presença de sigma, e onde indiretamente se espera a formação de fase alfa linha. Foi possível a determinação do diagrama TTP de início de formação das fases sigma e alfa linha, mas estudos mais aprofundados nas amostras produzidas levarão futuramente a maior detalhamento dos mecanismos e da cinética de transformação de fases.

Palavras-chave: transformação de fases, aços inoxidáveis superdúplex, fase sigma, fase alfa linha, diagramas TTP.

## 1 Introdução e justificativa, com síntese da bibliografia fundamental

Os aços inoxidáveis dúplex são frequentemente utilizados em aplicações onde é necessária grande resistência mecânica combinada a resistência à corrosão<sup>[1-4]</sup>. O UNS S31803, apresentando composição química típica 22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N - 0,02% C<sup>[2]</sup>, tem limite de escoamento próximo de 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316<sup>[2]</sup>) aliada a resistência à corrosão superior a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono. De maior resistência à corrosão, o UNS S32750 (SAF 2507, cuja composição química típica é 25%Cr-7%Ni-4%Mo-0,27%N) apresenta 900 MPa de limite de resistência, 550 MPa de limite de escoamento, e alongamento em 50 mm mínimo de 25%. A maior resistência mecânica do aço UNS S32750 (SAF 2507) é associada ao maior teor de nitrogênio, que em sua maioria se encontra em solução sólida intersticial na austenita, e do maior teor de elementos substitucionais, como cromo, níquel e molibdênio<sup>[2,5,6]</sup>. A estrutura típica destes aços é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco<sup>[6]</sup>.

De modo geral, afirma-se<sup>[7]</sup> que a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é, sem dúvida, função da composição química; de fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para valores mais nobres) cresce com o aumento do “índice de pite”, dado normalmente por  $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$ . A composição química típica do UNS S32750 fornece a este aço valor de  $IP=42,5$ ; como  $IP$  ultrapassa 40, o UNS S32750 é considerado um aço inoxidável superdúplex<sup>[8]</sup>.

No entanto, durante envelhecimento isotérmico, determinadas sequências de tratamento térmico, conformação a quente ou soldagem, pode ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a formação de fase sigma, por três mecanismos distintos: como produto da decomposição eutetóide da ferrita

original (gerando também austenita secundária), através de nucleação e crescimento a partir da ferrita original, e a partir da austenita presente, após o total consumo da ferrita<sup>[6,9]</sup>. Já entre 300°C e 550°C, pode ocorrer a formação de fase alfa linha ( $\alpha'$ ) a partir da ferrita presente, por processos de nucleação e crescimento ou decomposição espinodal da ferrita original<sup>[10]</sup>. Em ambas as situações, ocorre empobrecimento em cromo e molibdênio da matriz metálica onde as transformações ocorreram, reduzindo a resistência a corrosão. Nitretos de cromo, particularmente os do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$ , também são observados em duas situações distintas: (1) após longos tempos de exposição a 850°C<sup>[10]</sup>, resultado da redução da fração volumétrica de austenita presente, consumida na formação de fase sigma, o que aumenta a concentração de nitrogênio; (2) durante a redução de temperatura subsequente a aquecimentos superiores a 1200°C, onde a formação de nitreto ocorre conjuntamente ao aumento da fração de austenita, chamada secundária<sup>[11]</sup>.

Os mecanismos de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 foram explorados em alguns trabalhos do proponente deste projeto<sup>[9,10,12,13]</sup>, onde se constata de forma geral que em até 0,1 hora de envelhecimento entre 700°C e 900°C a fase sigma se forma em interfaces ferrita/ferrita ou ferrita/austenita, por meio da transformação da ferrita presente por decomposição eutetóide, gerando também austenita secundária. A partir de 0,1 hora de envelhecimento, as frações volumétricas de ferrita e de austenita decrescem, indicando que o crescimento da fração volumétrica da fase sigma se deu pelo consumo tanto da ferrita quanto da austenita presentes, aliadas à decomposição eutetóide da ferrita. O diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 foi obtido num destes trabalhos<sup>[9]</sup>, indicando que a maior cinética de precipitação se dá a 850°C, como mostra a Figura 1.

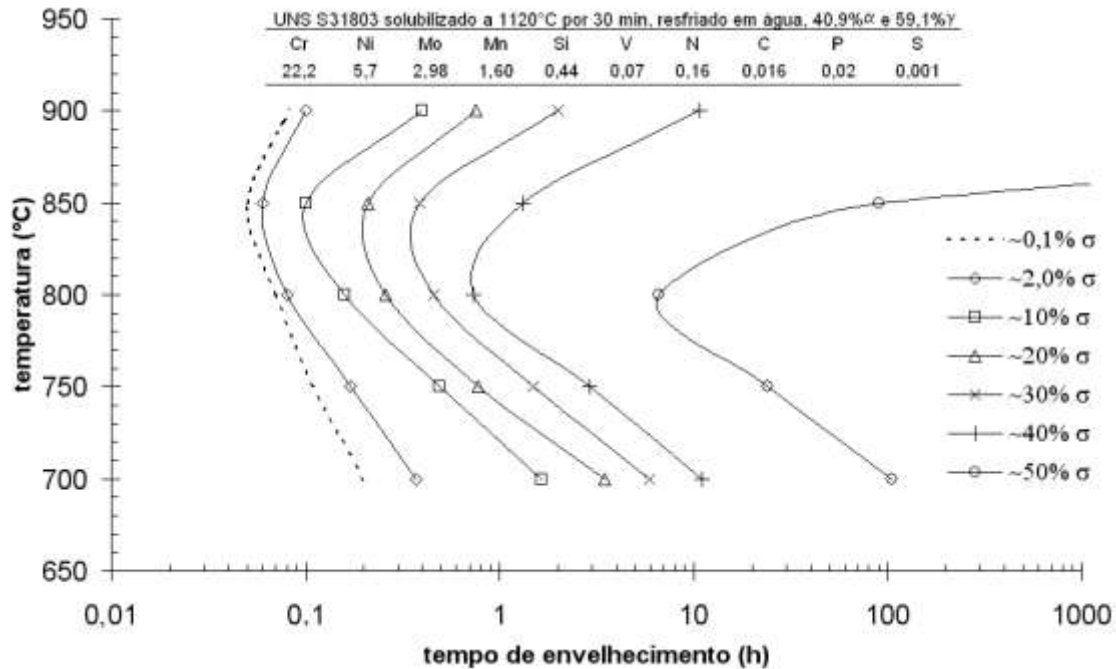


Figura 1. Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 [9].

Em aço inoxidável superdúplex Fe-25,4%Cr-3,6%Mo-7%Ni-0,23%N reporta-se<sup>[14]</sup> que há formação de fase sigma tanto após aquecimentos a 800°C por tempos de 5 a 30 minutos, quanto após procedimentos de soldagem com aumento gradativo do fornecimento de calor. Já em ligas Fe-24,6%Cr-3,12%Mo-6,6%Ni-0,25%N solubilizadas por 2 h a 1050°C e envelhecidas a 850°C nota-se<sup>[15]</sup> formação de 2% (vol) de fase sigma em 10 minutos de envelhecimento, sendo que este valor supera 30% após 10 h de envelhecimento.

Alguns trabalhos<sup>[16,17]</sup> mostram que a formação de fase sigma pode ser precedida pela formação de pequenas quantidades de fase chi ( $\chi$ ), particularmente se a composição química do aço contiver frações apreciáveis de tungstênio (4 a 8%), em substituição ao molibdênio. Observa-se, contudo, o poder do tungstênio em reduzir a cinética de formação de fase sigma. Em aço de estrutura ferrítica Fe-29,1%Cr-4,19%Mo (composição próxima a da fase ferrítica de aços superdúplex), a fração de fase chi é menor do que 1%, mesmo para envelhecimentos a 850°C

superiores a 100 h<sup>[17]</sup>. Na Figura 2 observa-se a complexidade microestrutural que pode ocorrer após envelhecimento de aço dúplex a 650°C, onde além da formação de fase sigma podem ser encontradas na microestrutura fases chi e nitretos de cromo.

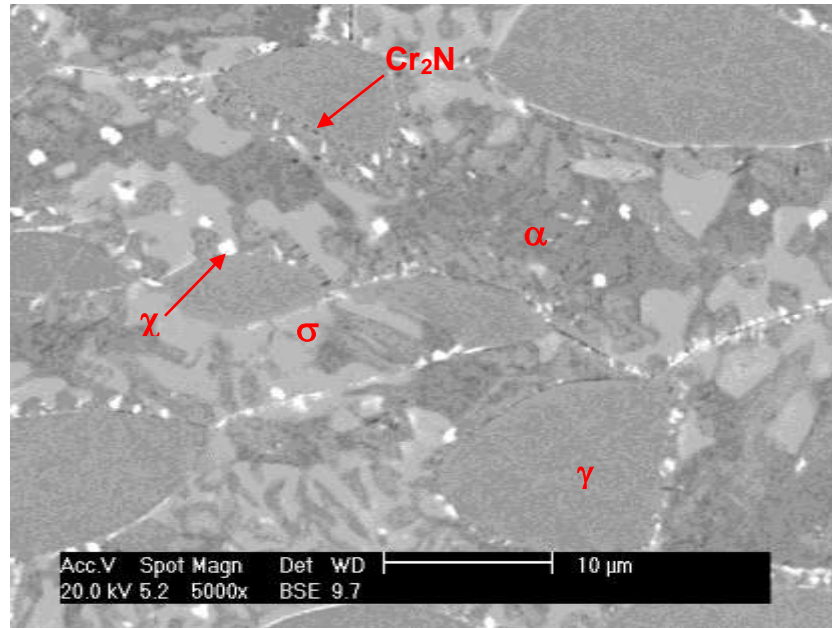


Figura 2. Imagem de elétrons retroespalhados de amostra de aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecida a 650°C por 360h. Verifica-se a presença das fases ferrita (cinza escuro), austenita (cinza intermediário), sigma (cinza claro) e chi (branca), além da presença de nitretos de cromo (pontos escuros nos contornos de grão)<sup>[16]</sup>.

Na Figura 3 mostram-se dados de literatura<sup>[14,15,17,18]</sup> que descrevem a cinética de formação de fase sigma entre 800°C e 850°C de dois aços inoxidáveis superdúplex, um dúplex e de um aço ferrítico cuja composição química é semelhante a da fase ferrítica de um aço superdúplex. Nota-se que há grande variação de resultados, que provavelmente devem estar relacionados à fração de ferrita presente nos aços superdúplex (o que pode alterar a composição química da ferrita, alterando a formação de fase sigma a partir desta fase) ou à quantidade de contornos de grão e/ou interfaces ferrita/austenita presentes, podendo afetar o

número de sítios de nucleação de fase sigma, o que também afetaria a cinética de formação desta fase.

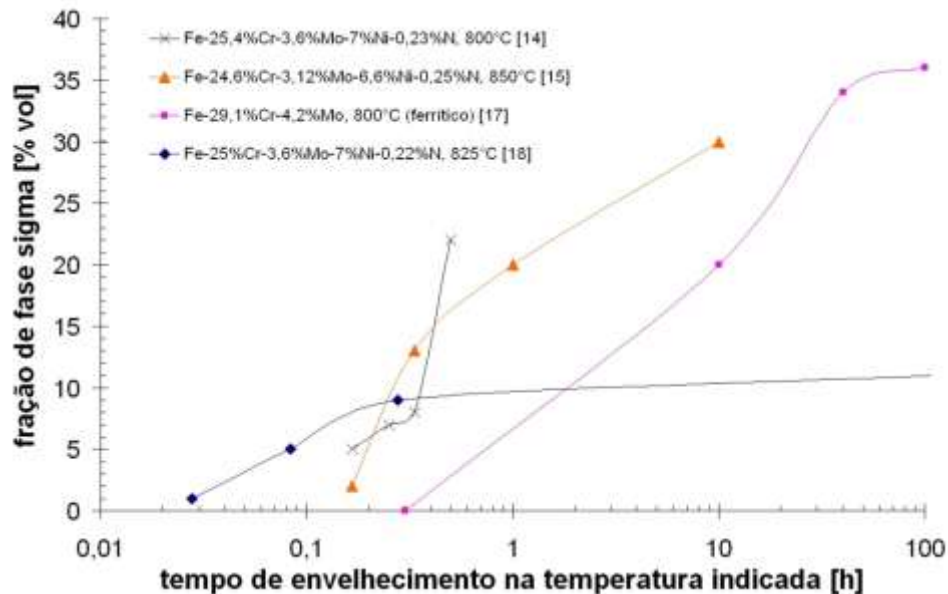


Figura 3. Fração de fase sigma em função do tempo de envelhecimento de dois aços inoxidáveis superdúplex<sup>[14,18]</sup>, um dúplex<sup>[15]</sup> e um aço ferrítico<sup>[17]</sup>.

Além da formação de fase sigma entre 700°C e 900°C, os aços inoxidáveis dúplex sofrem outra importante transformação de fases entre 300°C e 500°C, onde a ferrita presente pode se decompor em fase  $\alpha$  rica em ferro e fase  $\alpha'$  enriquecida em cromo<sup>[10]</sup>, através de decomposição espinodal ou de mecanismos de nucleação e crescimento da fase  $\alpha'$  a partir da ferrita originalmente presente.

A decomposição espinodal de ferrita em  $\alpha$  e  $\alpha'$  influencia fortemente o comportamento de aços inoxidáveis dúplex, notadamente devido a endurecimento por partículas finamente dispersas de  $\alpha'$  na ferrita original, e a redução de tenacidade por esta provocada. No trabalho de SOLOMON e DEVINE<sup>[7]</sup> encontram-se dados que permitem a construção da Figura 4, onde se nota a drástica redução de tenacidade (avaliada por energia absorvida no ensaio *Charpy* à temperatura ambiente) e o aumento de dureza decorrentes da formação de  $\alpha'$ .

Trabalho recente<sup>[19]</sup> destaca que a formação de fase  $\alpha'$  em aços inoxidáveis dúplex semelhantes ao UNS S31803 se dá por decomposição espinodal da ferrita, considerando-se aços que originalmente apresentavam frações volumétricas semelhantes de  $\alpha$  e  $\gamma$ , e que estes foram envelhecidos a 475°C por 1000 h, sendo o principal indicativo desta formação a ocorrência de fase  $\alpha'$  coerente com a ferrita presente e finamente dispersa nesta fase original, sendo possível distinguir  $\alpha$  e  $\alpha'$  apenas por microscopia eletrônica de transmissão. Neste envelhecimento de 1000h, todavia, não se observou alteração na austenita presente no material.

Outro trabalho<sup>[20]</sup> discute a formação de fase  $\alpha'$  em aço UNS S31803 a 475°C, e apesar de não se ter evidências do exato mecanismo de formação de fase  $\alpha'$  (decomposição espinodal ou nucleação e crescimento) esta transformação de fase é indiretamente indicada pelo aumento de dureza observado a partir de 2 h de envelhecimento a 475°C. De fato, a formação finamente dispersa de fase  $\alpha'$  pode levar a aumento de dureza, atingindo-se o máximo de endurecimento em 96 h de envelhecimento, provavelmente quando a formação da fase se completa. Além disso, outra evidência desta formação é a diminuição de dureza a partir deste máximo, como mostra a Figura 5, provavelmente relacionado ao coalescimento da fase  $\alpha'$  inicialmente formada.

Deste modo, pode-se notar que a caracterização da cinética de transformação de fases dos aços inoxidáveis superdúplex ainda apresenta lacunas; assim, a obtenção de diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP) de fases para aços superdúplex pode facilitar futuros trabalhos de previsão de fases formadas durante sequências de processamento ou soldagem, permitindo a obtenção de microestruturas que maximizem as propriedades mecânicas e a resistência a corrosão deste aço.



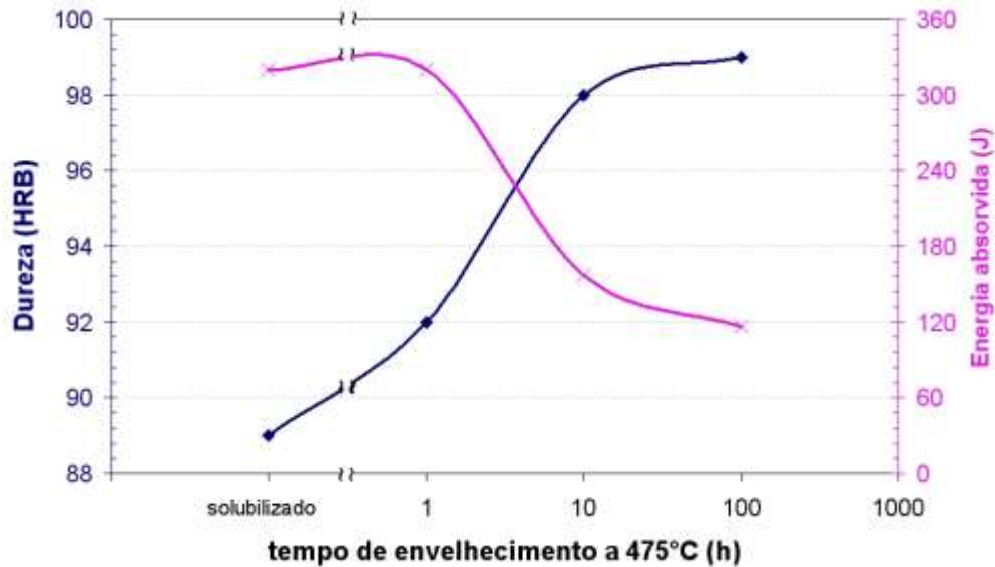


Figura 4. Energia absorvida em ensaio de impacto Charpy a temperatura ambiente e dureza *Rockwell B* de amostras de aço inoxidável dúplex U50 solubilizado e envelhecido a 475°C nos tempos indicados [7].

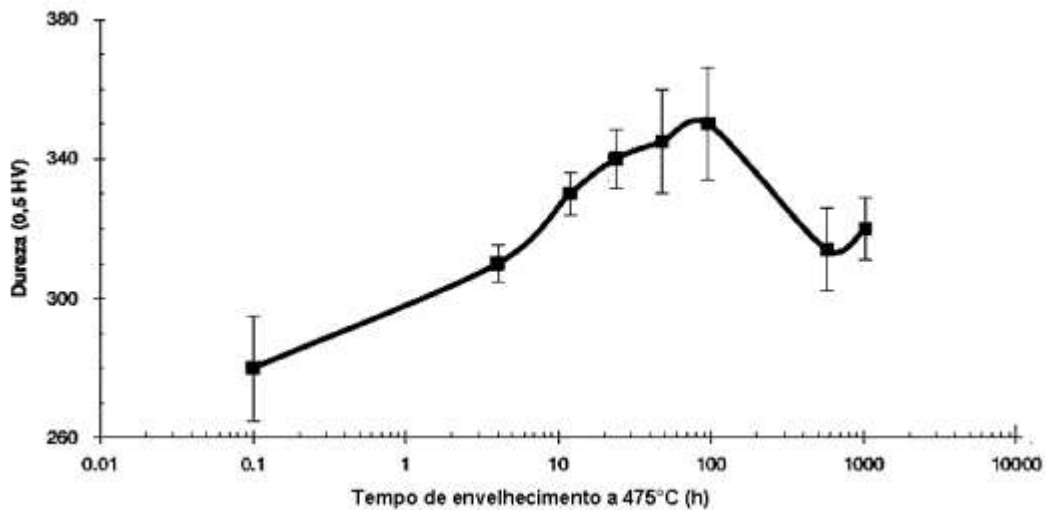


Figura 5. Dureza das amostras de aço UNS S31803 em função do tempo de envelhecimento a 475°C. O tempo de 0,1 h representa as amostras solubilizadas [20].

## **2 Objetivos**

O presente projeto teve por objetivo avaliar a cinética das transformações de fase no aço inoxidável superdúplex UNS S32750, obtendo-se o diagrama TTP deste aço, além de procurar verificar a possibilidade de simulação computacional do equilíbrio de fases e da cinética das transformações de fases, através da determinação dos mecanismos envolvidos nestas transformações.

## **3 Atividades realizadas**

### **3.1 Aquisição de bens de capital e custeio**

Após o primeiro aporte de verbas do projeto foram adquiridos dois fornos tubulares e suas respectivas retortas de vácuo, que somados ao forno tubular já existente no CDMatM-FEI consistiram nos principais equipamentos deste projeto, permitindo os tratamentos isotérmicos indispensáveis à obtenção de amostras metalográficas. Já a segunda liberação de recursos, ocorrida com aproximadamente um ano de projeto, adquiriram-se suprimentos de laboratório, basicamente matérias de consumo metalográfico, complementando os recursos existentes do CDMatM-FEI.

### **3.2 Metodologia**

#### **Material em estudo**

O material estudado 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 1. Na Figura 6 é apresentada a microestrutura típica deste material na condição como recebida, composta por 47,8±2,6% de ferrita (valor obtido por medida magnética em ferritoscópio) e 52,2±2,6% de austenita; esta é a microestrutura base anterior a qualquer um dos envelhecimentos isotérmicos realizados na sequência. Na Tabela 2 são apresentados os valores médios e desvios-padrão de microdureza global das amostras, obtidos por microdurômetro

Vickers com carga de 0,5 kgf, e microdureza das fases ferrita e austenita, obtidos no mesmo microdurômetro mas com carga de 10 gf.

Tabela 1. 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

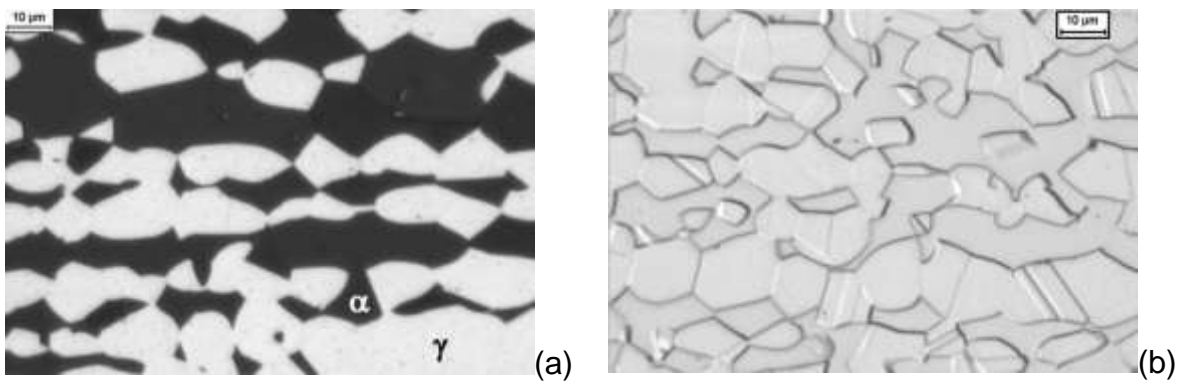


Figura 6. Microestrutura do aço em estudo na condição como recebida: (a) após ataque de Behara Modificado; (b) após ataque eletrolítico em solução 10% ácido oxálico a 6 Vcc por 30s.

Tabela 2. Valores de microdureza global e microdureza das fases ferrita e austenita do aço em estudo.

Microdureza global [HV 0,5]	286 ± 9
Microdureza ferrita [HV 0,01]	391 ± 15
Microdureza austenita [HV 0,01]	418 ± 15

### Tratamentos térmicos

A partir do material como recebido, quinze séries de amostras foram produzidas através de envelhecimento isotérmico entre 300°C e 950°C, por tempos de até

1920 horas, seguidos de resfriamento em água, com o objetivo de produzir diferentes microestruturas. Os tratamentos foram conduzidos em forno tubular (com variação máxima de temperatura de 2°C) já existente no CDMatM-FEI, além dos outros dois fornos tubulares de dimensões reduzidas, adquiridos com verba deste projeto. Após a realização de vácuo na retorta dos fornos, optou-se pelo uso de atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N<sub>2</sub>), com pressão levemente superior a atmosférica, para evitar a oxidação das amostras e poupar o uso contínuo do sistema de vácuo

### **Preparação dos corpos-de-prova**

Após os tratamentos térmicos as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos, com a superfície de observação correspondendo a seção longitudinal da barra original. Estes corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento até 500 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de granulação 6 µm, 3 µm e finalmente 1µm, sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico absoluto, em equipamento de polimento semiautomático do CDMatM-FEI.

### **Microscopia óptica e microdureza**

Para a revelação da microestrutura foi utilizado o reativo de *Behara modificado*, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, são adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido por períodos de 15s a 2 min de imersão. O ataque é interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar frio. Em alguns casos, utilizou-se também do ataque eletrolítico de ácido oxálico a 6Vcc por 30s, para revelação de contornos de grão e macla.

Para a identificação seletiva de fase sigma foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas no microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI.

As transformações de fases foram também acompanhadas indiretamente pela medição de microdureza *Vickers* das amostras, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. Para medição da dureza global das amostras foram realizadas até 30 medições por amostra, utilizando carga de 0,5 kgf; nas amostras onde não ocorreu a formação de fase sigma, microdureza das fases ferrita e austenita foram obtidas no mesmo microdurômetro mas com carga de 10 gf e após ataque eletrolítico de ácido oxálico a 6Vcc por 15 s, sendo realizadas 5 medidas por fase em cada uma das amostras.

### **Caracterização quantitativa da microestrutura**

A fração volumétrica de ferrita ( $\% \alpha$ ) 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 serão realizadas em cada uma das séries de amostras. Já a fração volumétrica de fase sigma ( $\% \sigma$ ) 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 pertencente ao CDMatM-FEI. Foram analisados 40 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.

### **Avaliação da cinética de transformações de fases e sua simulação computacional.**

Através da determinação da fração das fases ferrita, austenita e sigma presentes em função do tempo de envelhecimento em diferentes temperaturas foi possível a construção do diagrama TTP de fase sigma do aço em estudo, de forma similar à já realizada pelo proponente deste projeto em trabalho anterior<sup>[9]</sup>. O mesmo

procedimento foi adaptado para que, de forma indireta nas temperaturas onde a formação de fase  $\alpha'$  é possível, se utilizasse a variação de dureza das amostras em função do tempo de envelhecimento em cada temperatura estudada.

Utilizando o *software Thermo-Calc*<sup>®</sup> verificou-se a consistência do cálculo das frações em equilíbrio das fases formadas, já que estes dados fornecerão futuramente os dados de equilíbrio local entre fases necessárias a simulação de cinética das transformações de fase, em trabalhos que serão descritos no item “6 Desdobramentos” deste relatório.

#### **4 Resultados e Discussão**

Os resultados obtidos neste projeto podem ser divididos em dois grandes grupos, de acordo com as possíveis transformações de fase ocorridas. Entre 300°C e 500°C, não se observou a formação de fases intermetálicas como sigma e chi, esperando-se desta forma que a principal transformação tenha sido a formação finamente dispersa de fase alfa linha na estrutura da ferrita original, e portanto o primeiro grande grupo de resultados diz respeito às transformações de fase ocorridas entre 300°C e 500°C. O segundo grande grupo é composto pelas amostras envelhecidas entre 550°C e 950°C, nas quais se observa após o ataque eletrolítico em KOH a presença de fase sigma, ou de fase chi, também intermetálica rica em Cr e Mo.

Assim, a apresentação de resultados obtidos até o presente momento e sua discussão será realizada em quatro tópicos: no primeiro, estarão presentes as amostras cuja transformação ocorreu entre 300°C e 500°C; no segundo, as amostras cuja transformação ocorreu entre 550°C e 950°C; no terceiro tópico serão apresentadas as simulações computacionais em ThermoCalc<sup>®</sup> de equilíbrio de transformações de fase, particularmente no intervalo de temperaturas onde é possível a formação das fases intermetálicas sigma e chi. Por fim, o quarto tópico apresentará a determinação do diagrama TTP deste aço para as fases em estudo.

### **Transformações de fase entre 300°C e 500°C**

A observação metalográfica por microscopia óptica das amostras deste intervalo de temperaturas após ataque com ácido oxálico indica a presença apenas das fases ferrita e austenita, como ilustra a Figura 7.

A análise de dureza global das amostras (Figuras 8 a 13), todavia, indica que aumento significativo da dureza das amostras ocorre a partir de 350°C, o que pode ser atribuído a formação finamente dispersa de fase alfa linha na estrutura da ferrita original, levando ao endurecimento observado. A dureza máxima (420 HV 0,5) é observada para as amostras envelhecidas entre 450°C e 475°C por aproximadamente 1000h de envelhecimento nestas temperaturas.

A formação de fase alfa linha, paramagnética, deveria resultar em redução da fração de ferrita total medida por ferritoscópio. Da análise das Figuras 14 a 19 percebe-se que alterações significativas na fração de ferrita presente só são observadas a partir de 450°C (Figura 17), em tempos mais longos de envelhecimento, apesar do aumento de dureza ser registrado a partir de 350°C (Figura 9). Em virtude disso, pode-se propor que a formação de fases finamente dispersas possa ocorrer também na austenita deste aço. A análise crítica da literatura <sup>[21,22]</sup> sugere duas hipóteses para explicar o aumento de microdureza na austenita: a formação de fase G ou de nitretos de cromo, ambas paramagnéticas, finamente dispersas na fase austenita. Assim, uma maneira indireta de avaliar tal ocorrência foi a medição de microdureza com apenas 10 gf nas duas fases originais, ferrita e austenita, e os resultados são apresentados nas Figuras 20 a 31.

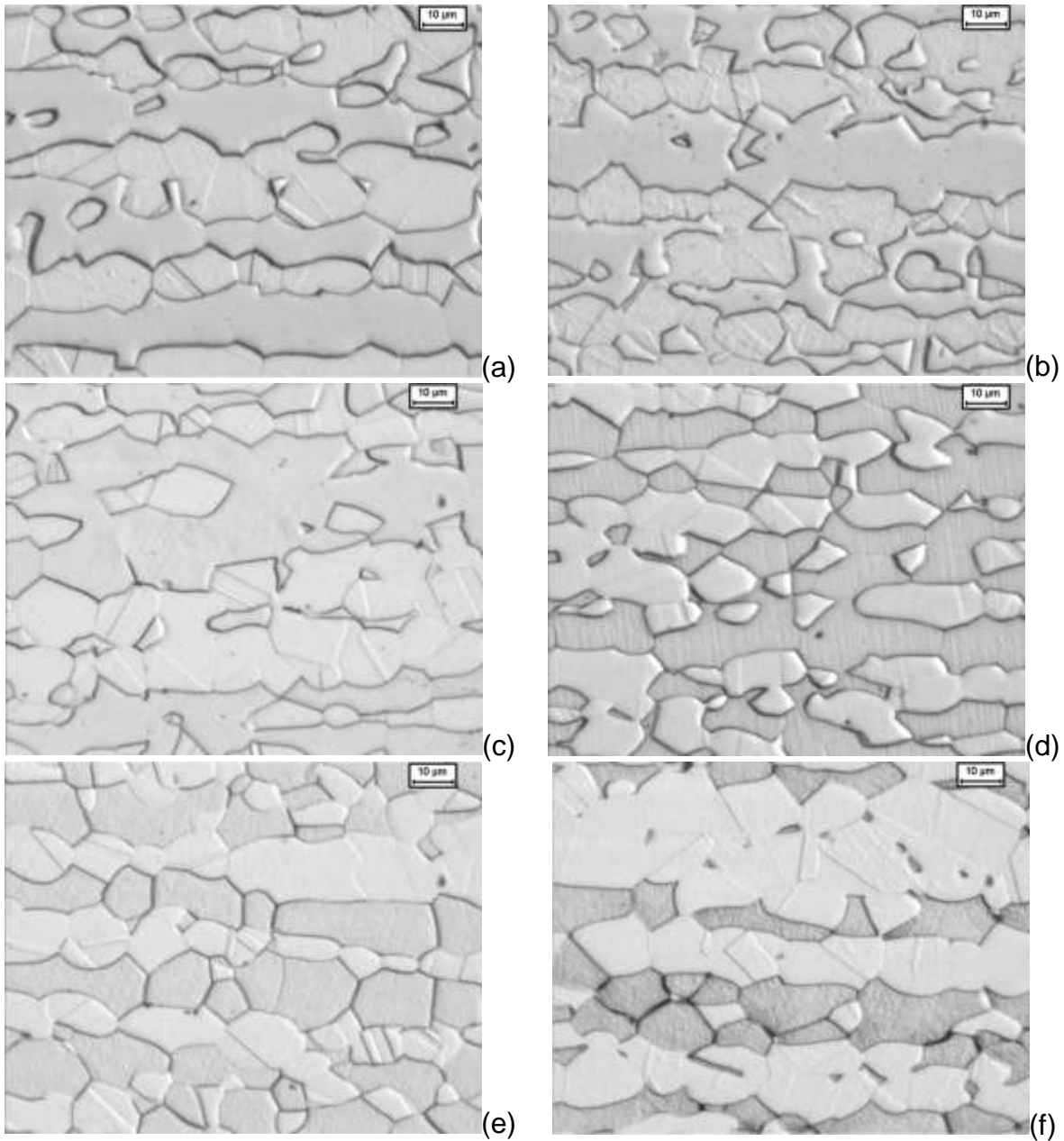


Figura 7. Microestruturas do aço em estudo após ataque eletrolítico em solução 10% ácido oxálico a 6 Vcc por 30s, após envelhecimento a (a) 300°C por 20 min; (b) 300°C por 96 h; (c) 475°C por 20 min; (d) 475°C por 96 h; (e) 500°C por 12 h; (f) 500°C por 96 h.



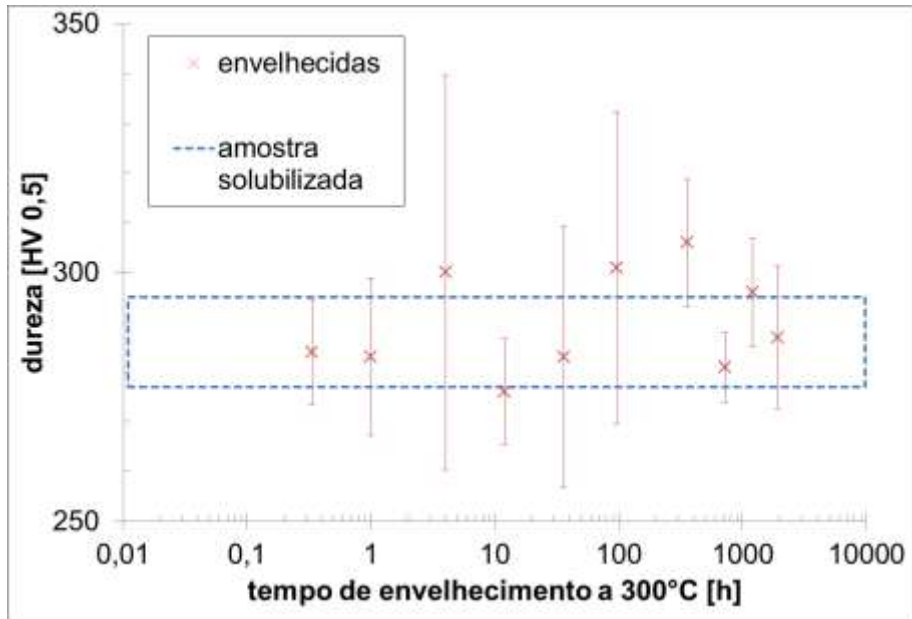


Figura 8. Microdureza global das amostras envelhecidas a 300°C.

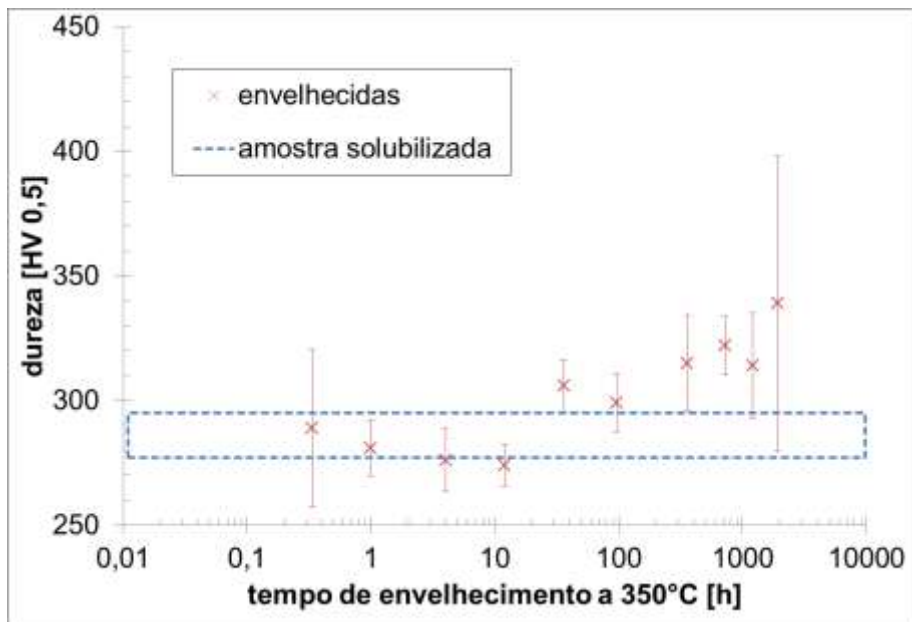


Figura 9. Microdureza global das amostras envelhecidas a 350°C.

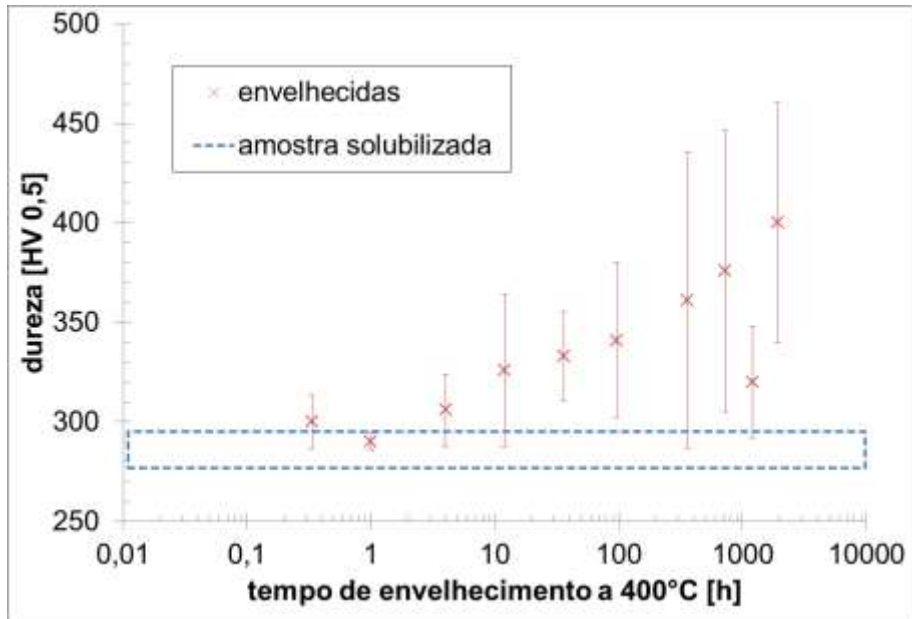


Figura 10. Microdureza global das amostras envelhecidas a 400°C.

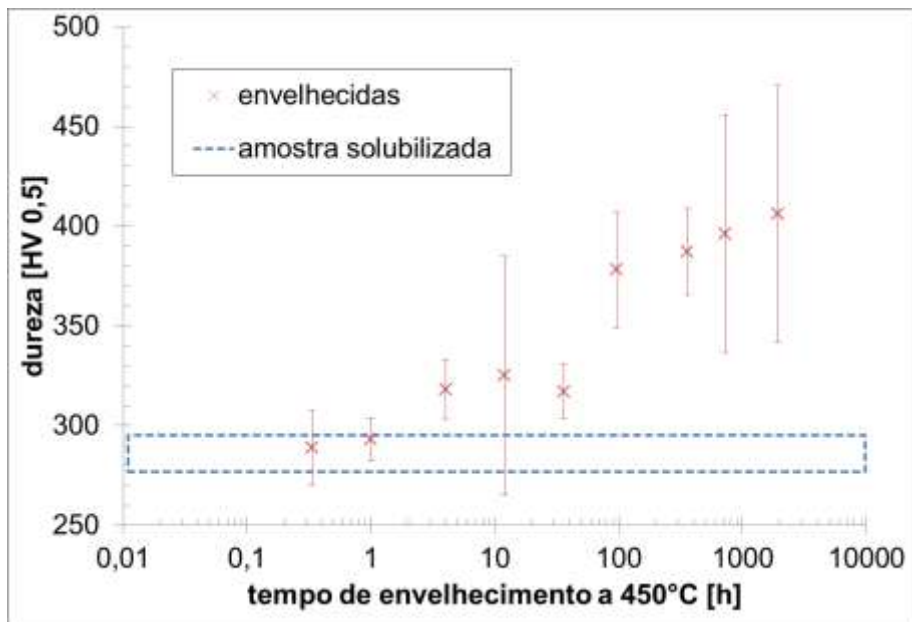


Figura 11. Microdureza global das amostras envelhecidas a 450°C.

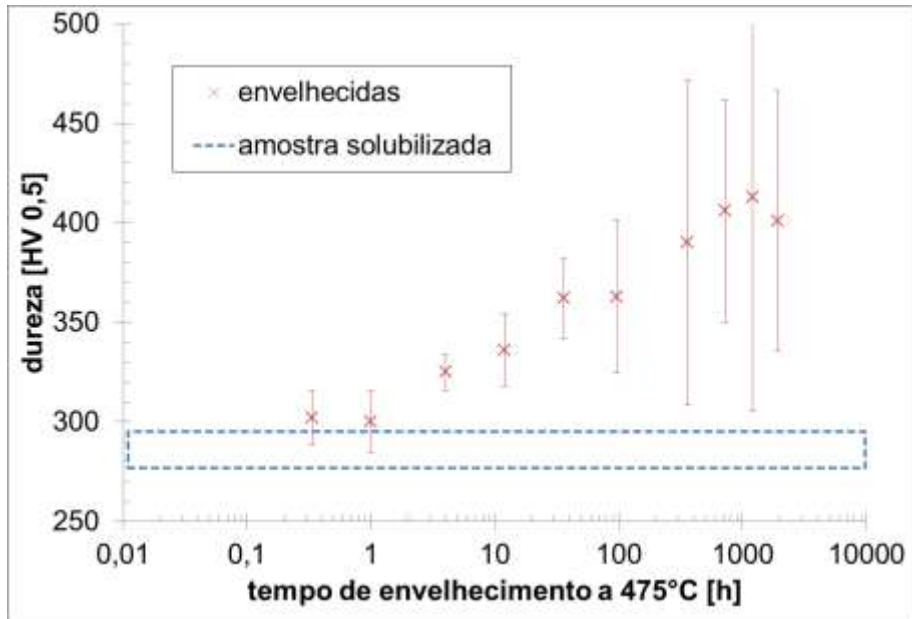


Figura 12. Microdureza global das amostras envelhecidas a 475°C.

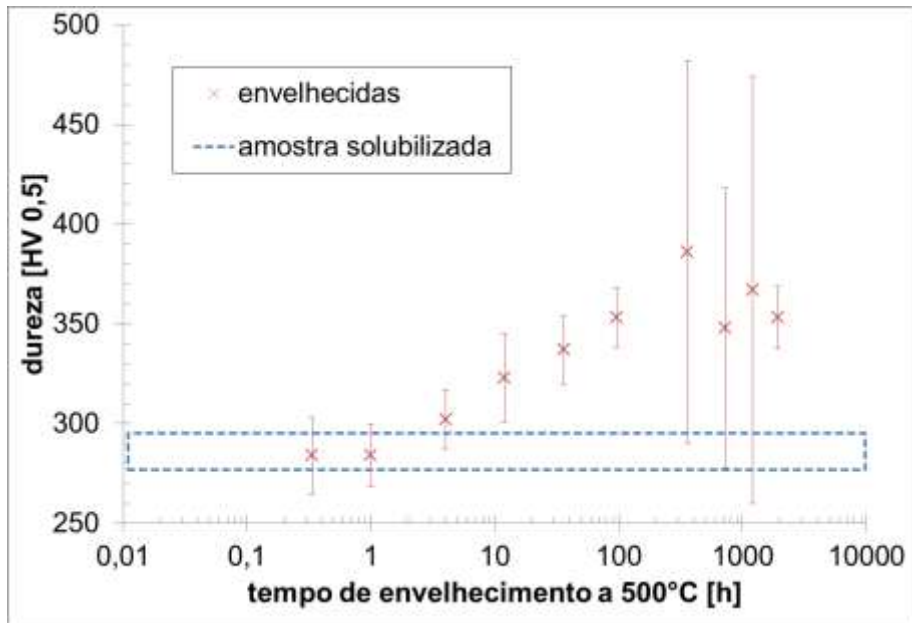


Figura 13. Microdureza global das amostras envelhecidas a 500°C.

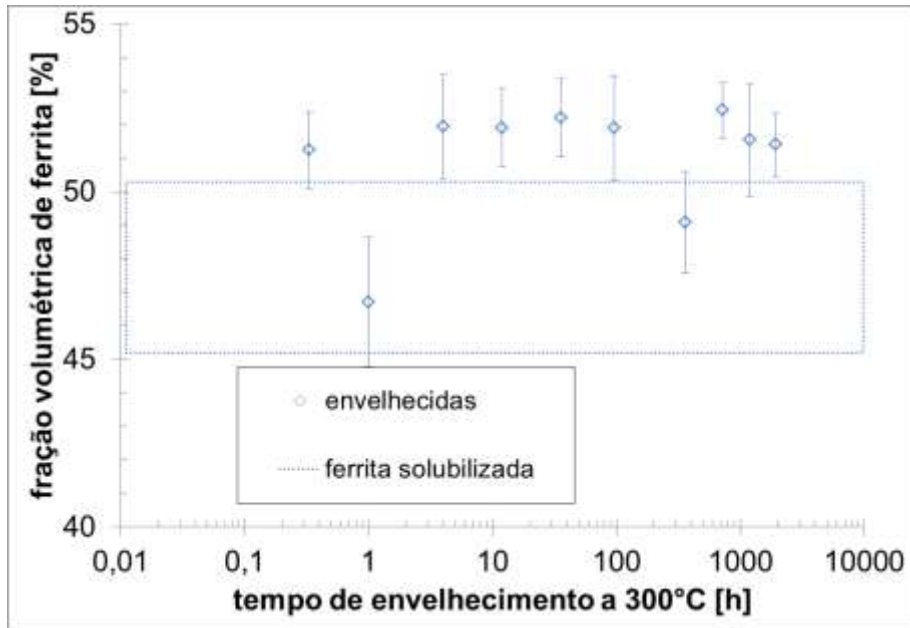


Figura 14. Fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas a 300°C.

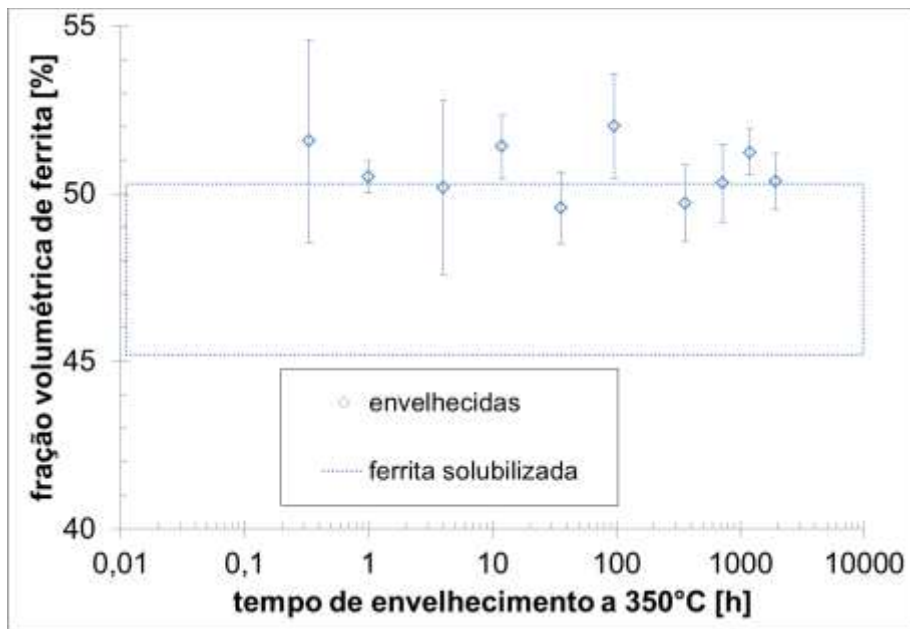


Figura 15. Fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas a 350°C.

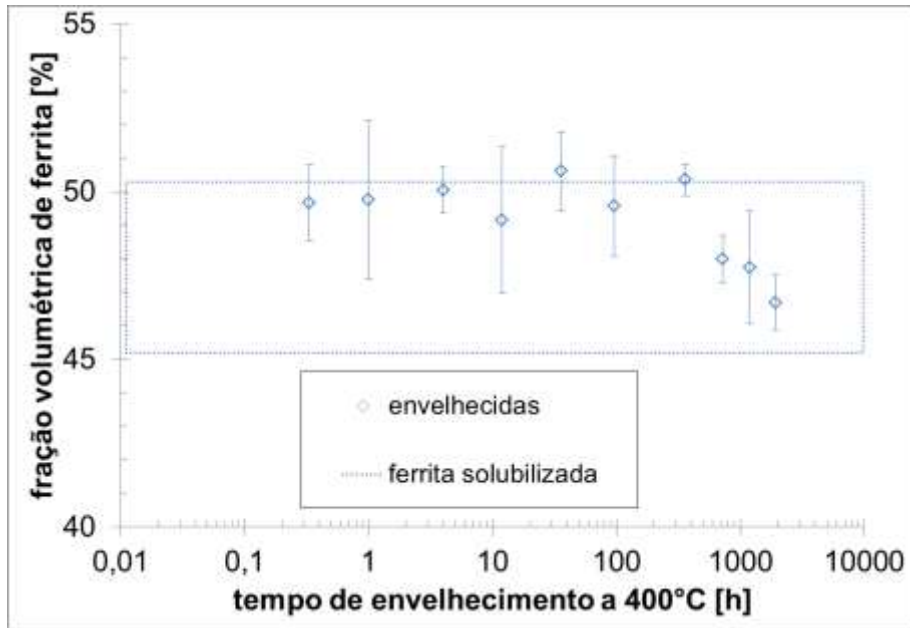


Figura 16. Fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas a 400°C.

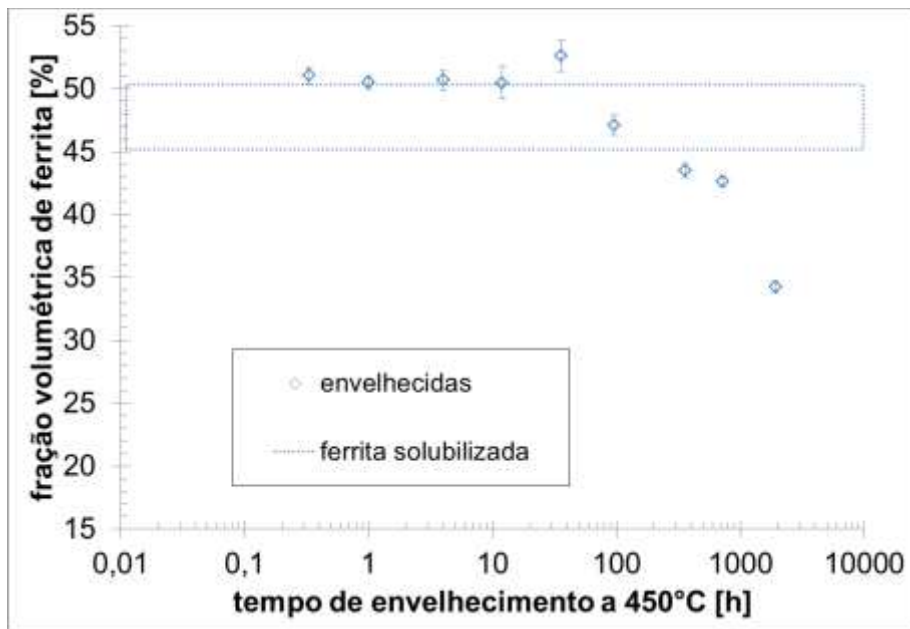


Figura 17. Fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas a 450°C.

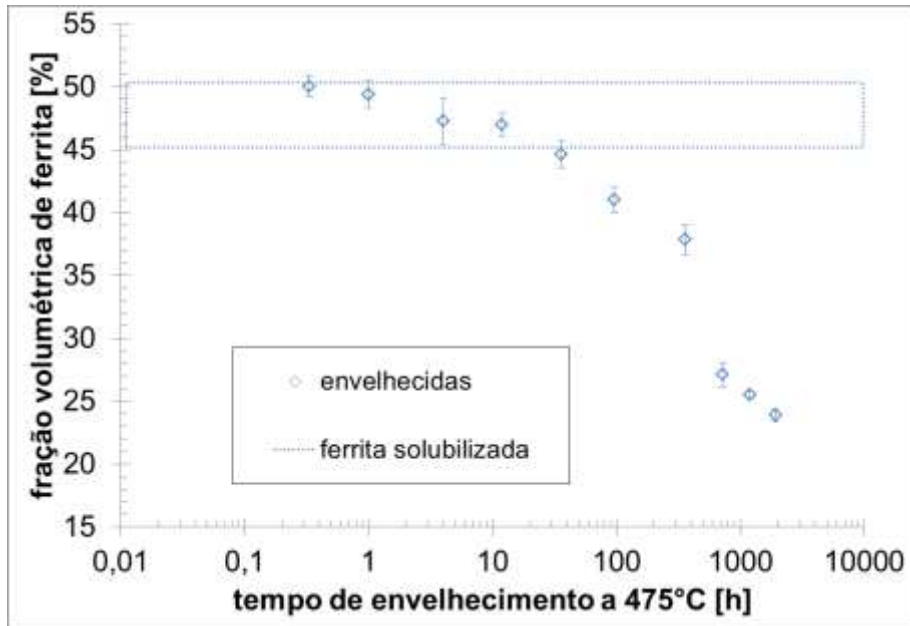


Figura 18. Fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas a 475°C.

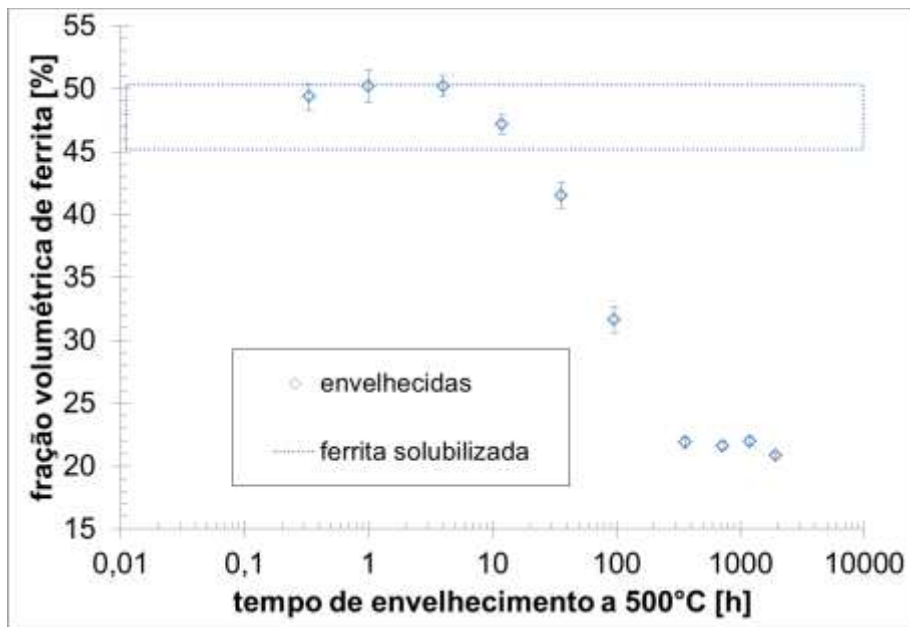


Figura 19. Fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas a 500°C.

Com os resultados apresentados nas Figuras 20 a 25 comprova-se que o aumento do tempo de envelhecimento em qualquer uma das temperaturas deste intervalo leva a aumento da fase ferrita, o que comprovaria a formação finamente dispersa

de fase alfa linha. Na Figura 20, referente às amostras envelhecidas a 300°C, nota-se que a dureza da ferrita da amostra solubilizada é superior à dureza desta fase em qualquer uma das amostras envelhecidas; contudo, o aumento de dureza desta fase também ocorre com o aumento do tempo de envelhecimento. A dureza máxima da ferrita é obtida a 475°C (~920 HV 0,01), e nota-se que apenas a partir desta temperatura é possível observar superenvelhecimento e queda de dureza, típicas de formação finamente dispersa de uma segunda fase (no caso, provavelmente alfa linha) na matriz ferrítica.

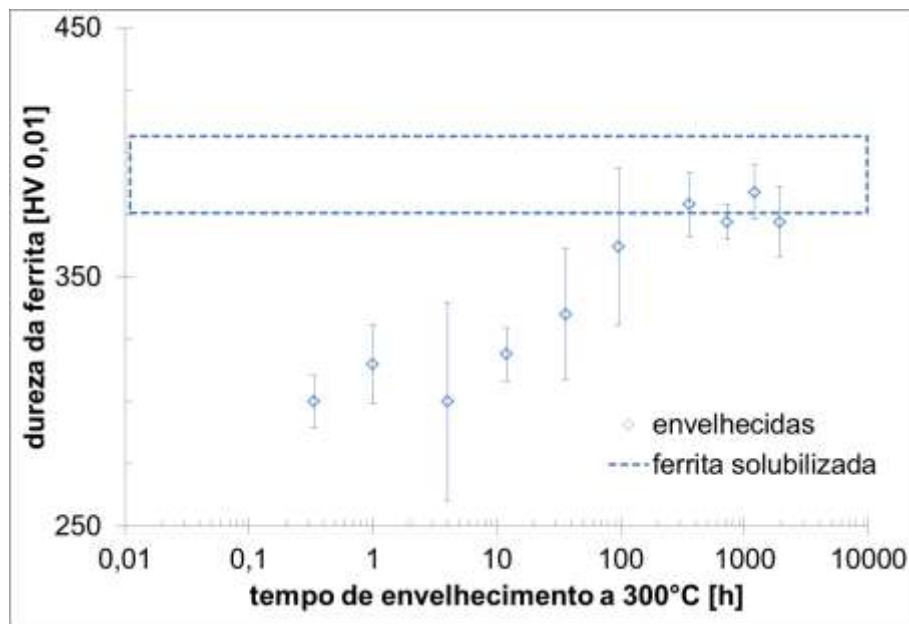


Figura 20. Microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 300°C.

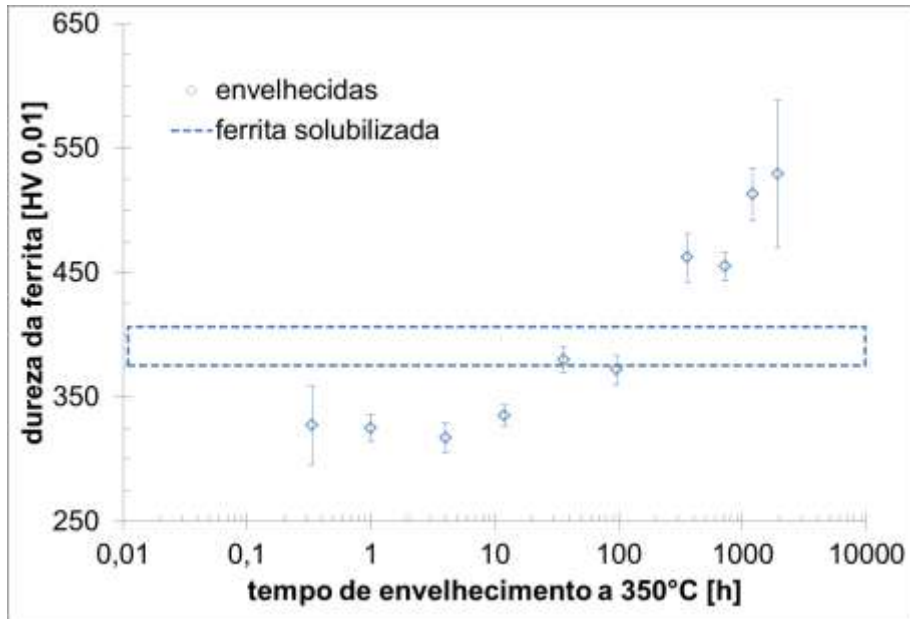


Figura 21. Microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 350°C.

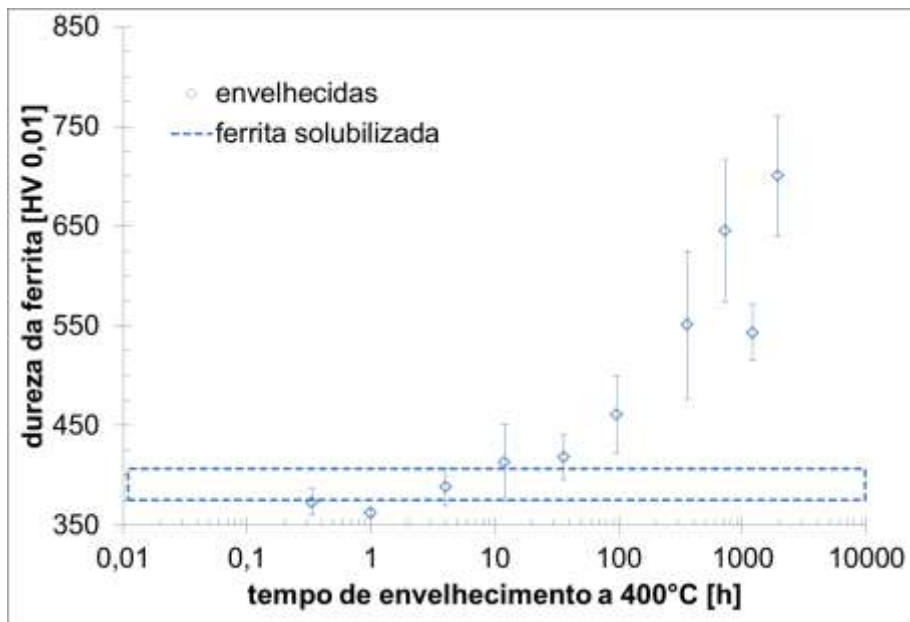


Figura 22. Microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 400°C.



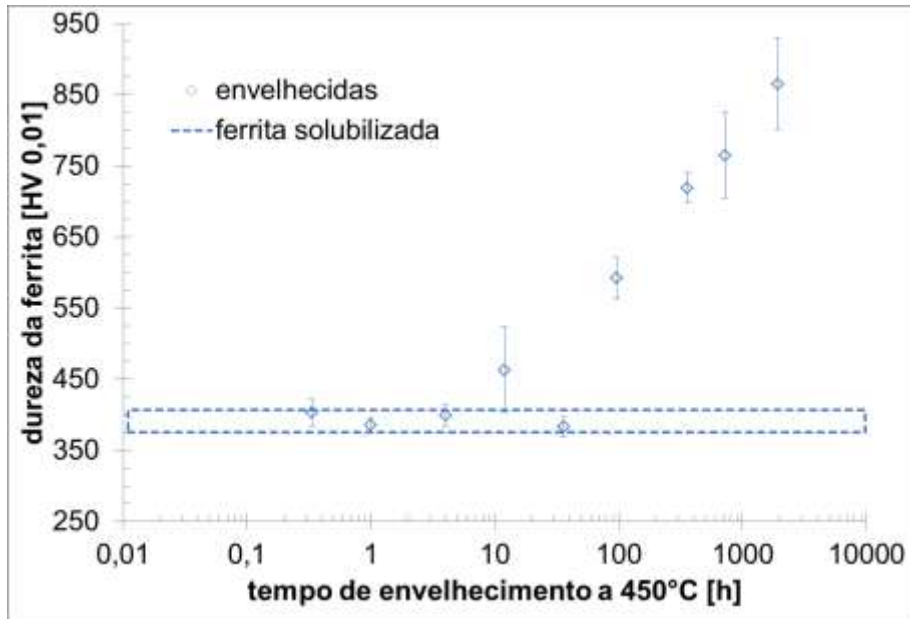


Figura 23. Microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 450°C.

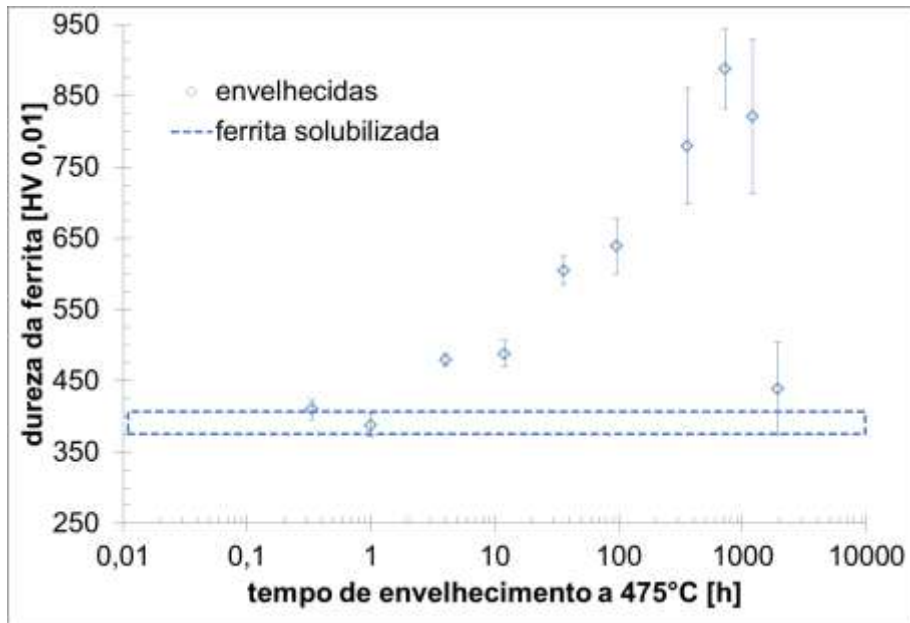


Figura 24. Microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 475°C.

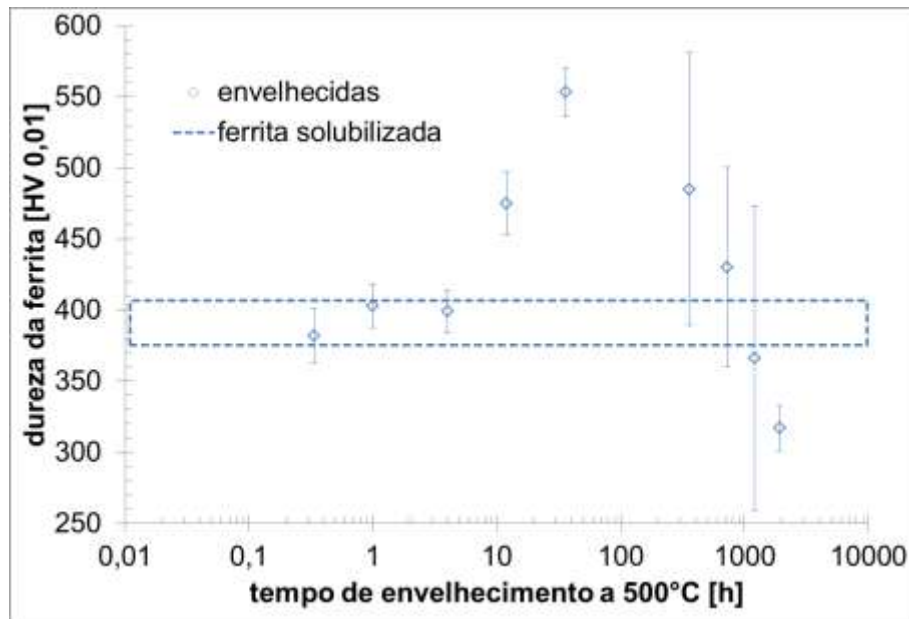


Figura 25. Microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 500°C.

A hipótese de que precipitação de fases finamente dispersas também ocorre na austenita ganha força com a análise das Figuras 26 a 31; em todas as temperaturas de envelhecimento estudadas neste trecho, há aumento da microdureza desta fase, mas não de forma tão intensa como a observada na fase ferrítica. Assim, estudos posteriores, usando preferencialmente microscopia eletrônica de transmissão, deverão fazer parte de linhas futuras de desenvolvimento, buscando a caracterização das transformações de fase que ocorrem no envelhecimento isotérmico de aços dúplex entre 300°C e 500°C.

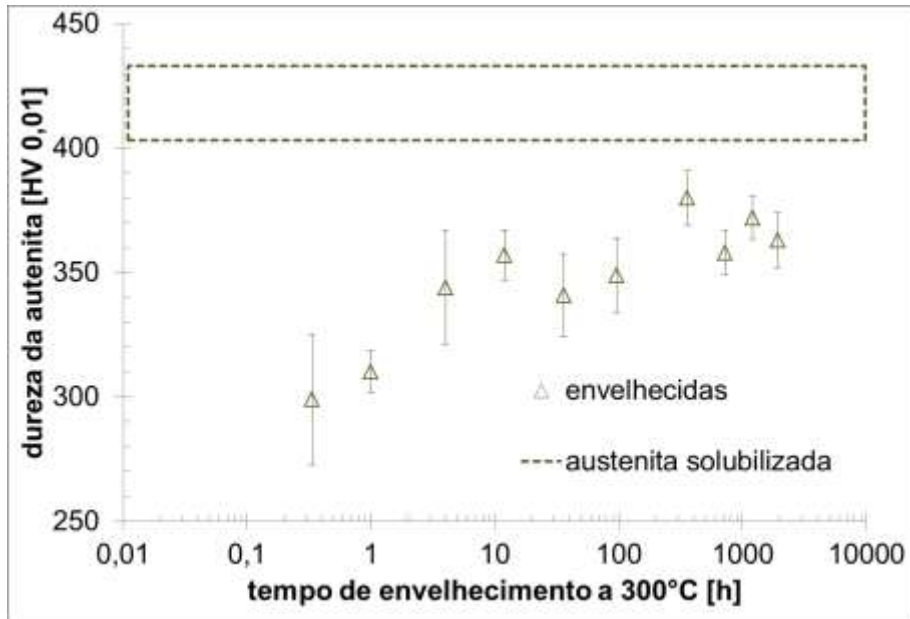


Figura 26. Microdureza da fase austenita das amostras envelhecidas a 300°C.

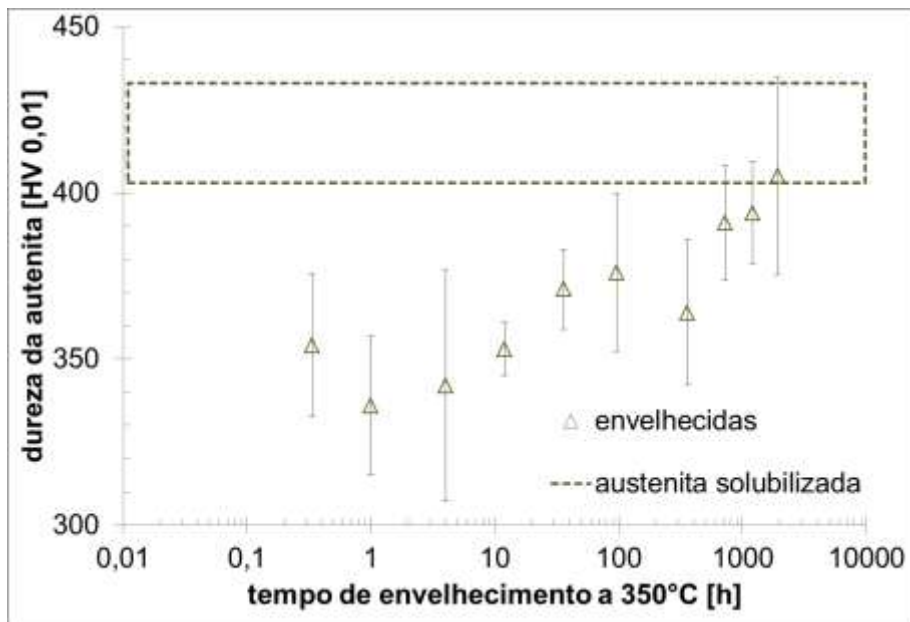


Figura 27. Microdureza da fase austenita das amostras envelhecidas a 350°C.

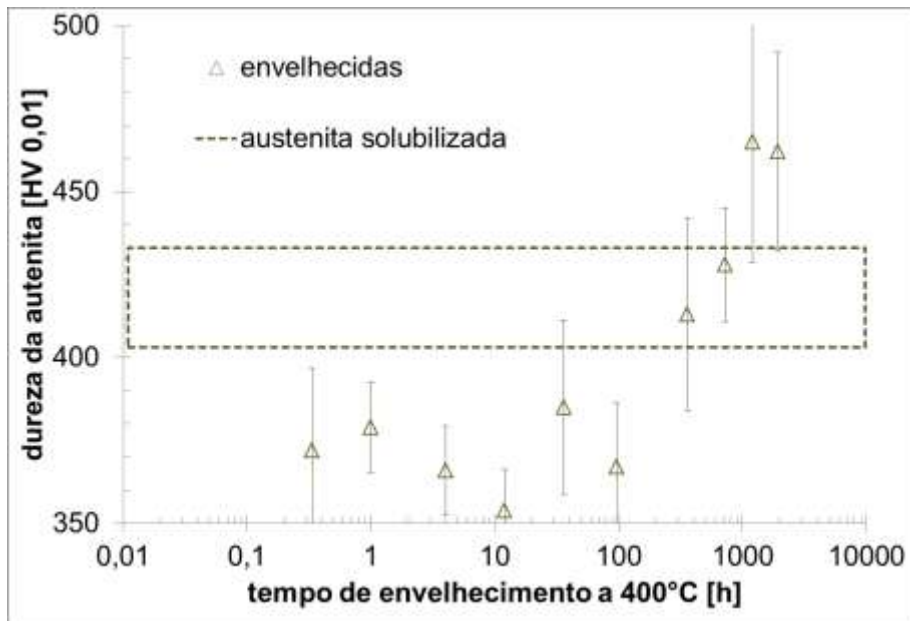


Figura 28. Microdureza da fase austenita das amostras envelhecidas a 400°C.

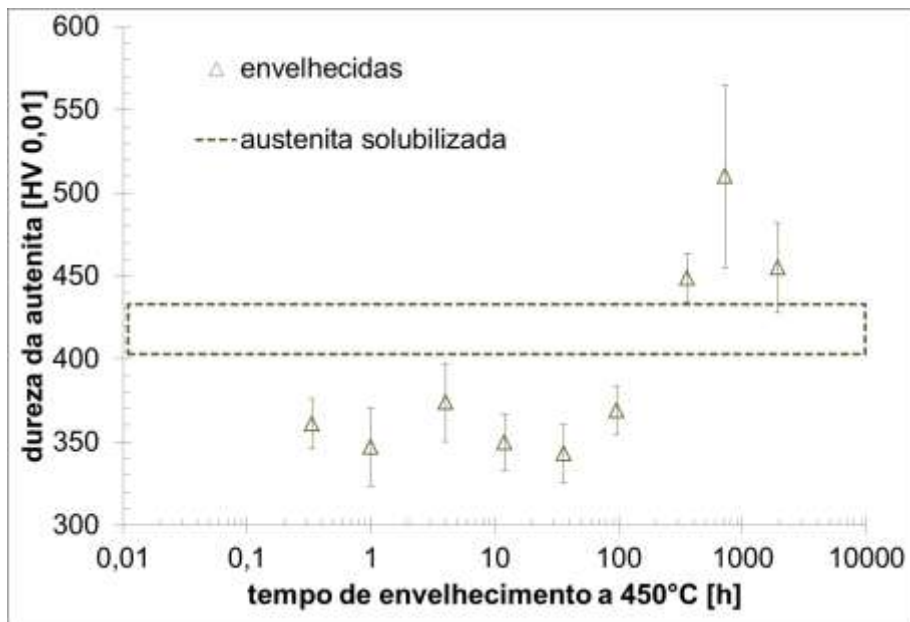


Figura 29. Microdureza da fase austenita das amostras envelhecidas a 450°C.

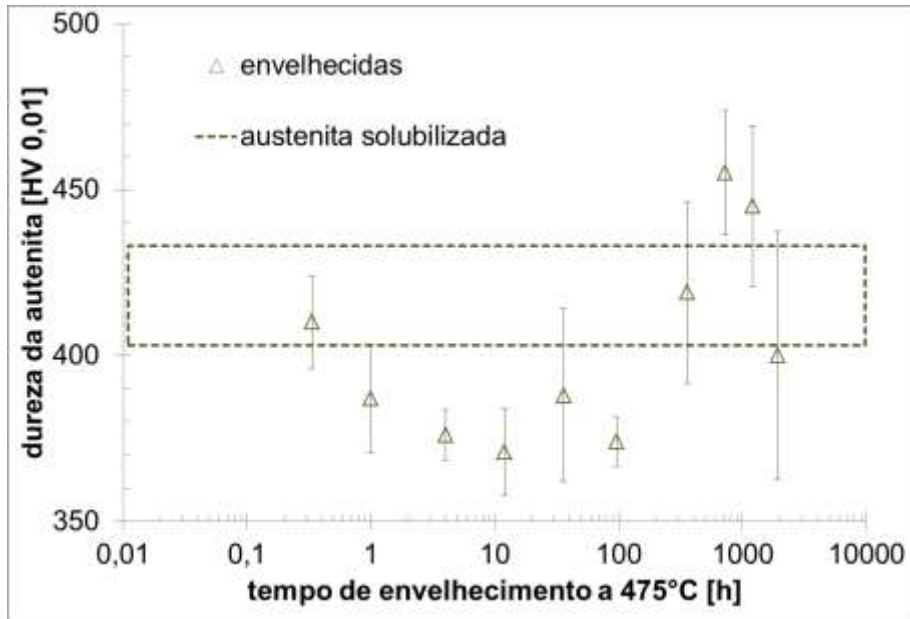


Figura 30. Microdureza da fase austenita das amostras envelhecidas a 475°C.

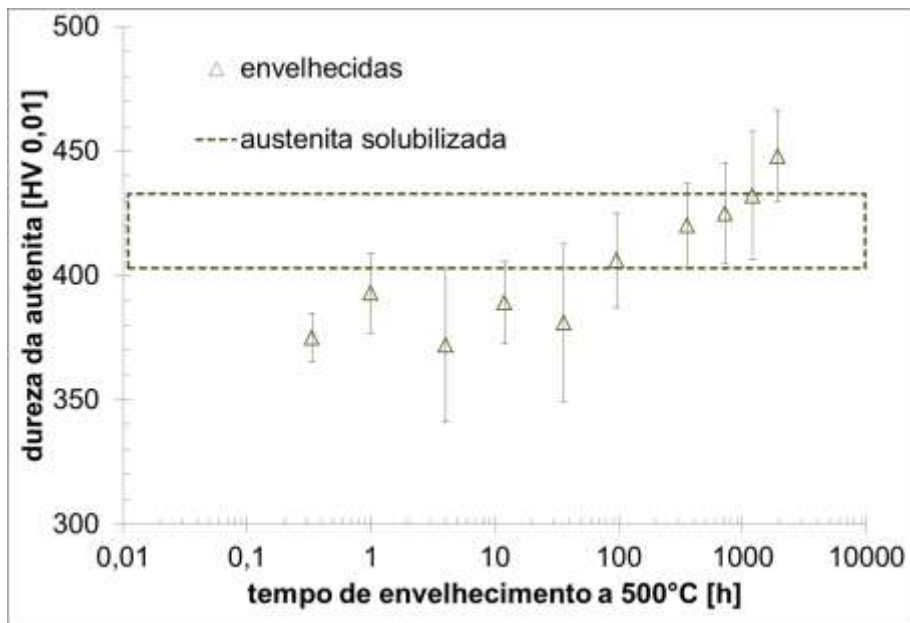


Figura 31. Microdureza da fase austenita das amostras envelhecidas a 500°C.

### **Transformações de fase entre 550°C e 950°C**

As Figuras 32 a 34 exemplificam que em envelhecimentos conduzidos em temperaturas de 550°C e superiores a formação de fase sigma é facilmente observada tanto após ataque de Behara (onde a fase sigma aparece branca) quanto após o ataque eletrolítico em KOH (com a fase sigma aparecendo como a mais escura das micrografias).

Na Figura 32, representando as amostras envelhecidas a 550°C, 600°C e 650°C nota-se que a formação de fase sigma se dá inicialmente por nucleação heterogênea nos contornos de grão ferríticos, e intragranularmente nos grãos de ferrita, permanecendo a austenita praticamente isenta de formação de sigma. Já nas temperaturas de 700°C a 800°C (Figura 33) a presença de estruturas lamelares de sigma é observada, e tal morfologia pode ser resultado ou da decomposição eutetóide da ferrita, gerando também austenita secundária, ou da precipitação celular de sigma; a ferrita empobrecida em cromo desta transformação, contudo, poderia se decompor em austenita com o avanço do tempo de envelhecimento, dificultando a distinção entre decomposição eutetóide e precipitação celular como mecanismos formadores de fase sigma nestas temperaturas. Ainda neste intervalo de temperaturas, nota-se que em elevados tempos de envelhecimento, como os das amostras das Figuras 33 (b) e (d), é possível a nucleação de fase sigma no interior dos grãos de austenita; nestes tempos, como será apresentado mais adiante, toda a ferrita já foi consumida.

Na Figura 34 percebe-se que, no extremo superior de temperaturas estudado, mesmo pequenos tempos de envelhecimento levam a expressiva formação de fase sigma, que agora se apresenta em estrutura mais maciça que nas temperaturas inferiores, resultado provável da maior facilidade e difusão dos elementos formadores de fase sigma, levando a coalescimento desta fase.

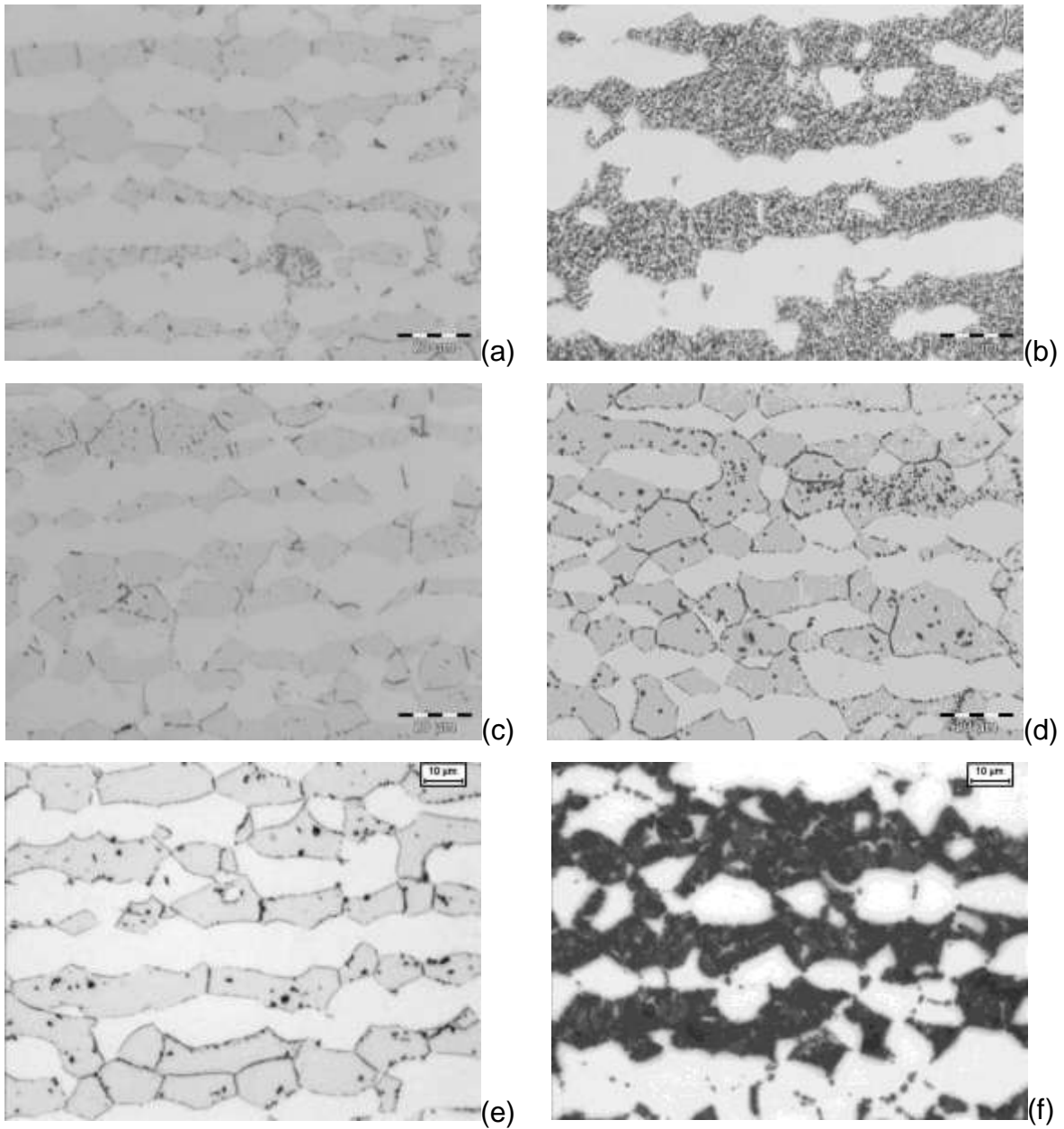


Figura 32. Microestruturas do aço em estudo após ataque eletrolítico em solução 10% KOH a 2 Vcc por 1min, após envelhecimento a (a) 550°C por 12 h, (b) 550°C por 96 h, (c) 600°C por 4 h, (d) 600°C por 12 h, (e) 650°C por 4 h e (f) 650°C por 1032 h.

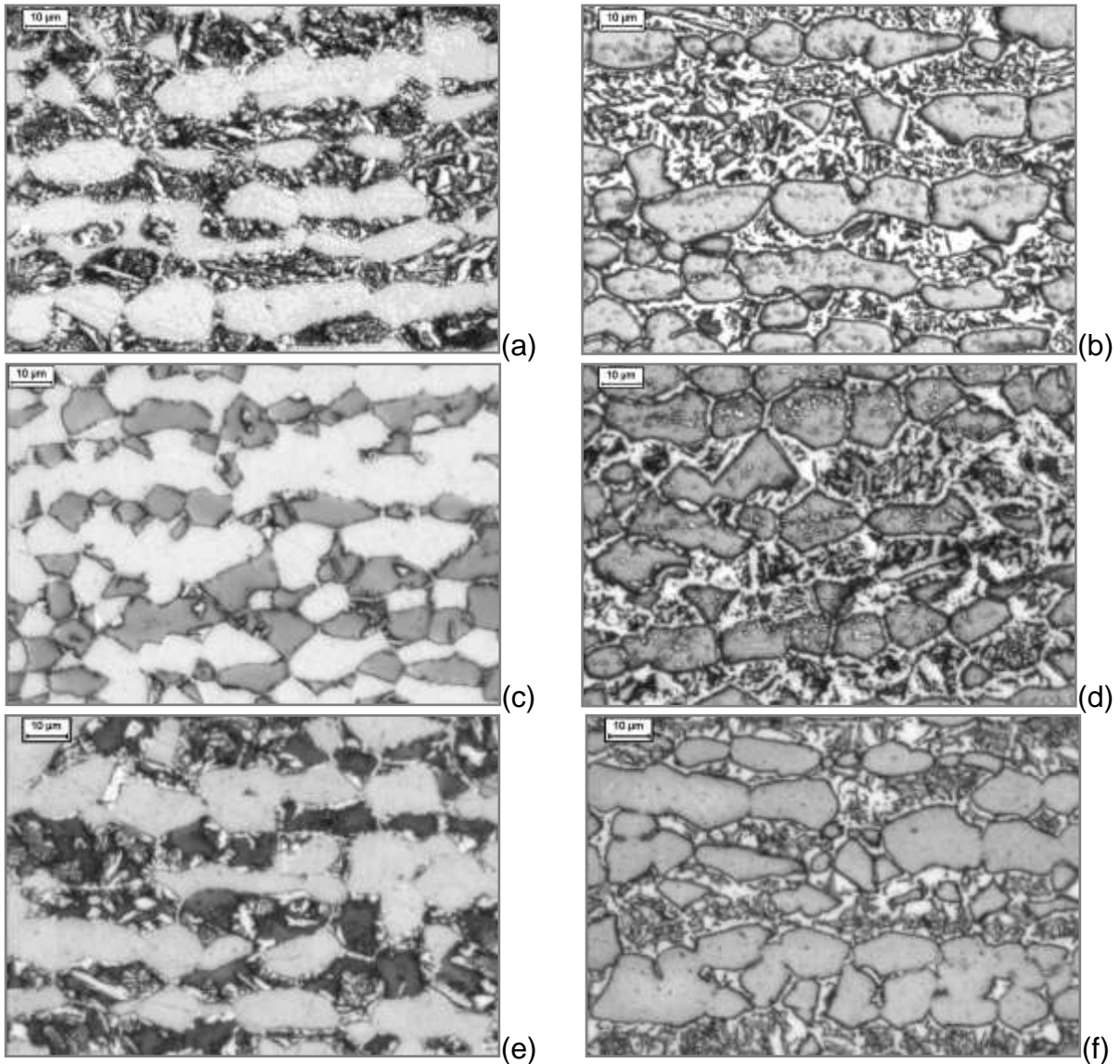


Figura 33. Microestruturas do aço em estudo após ataque de Behara modificado, após envelhecimento a (a) 700°C por 12 h, (b) 700°C por 1032 h, (c) 750°C por 1 h, (d) 750°C por 1032 h, (e) 800°C por 1 h e (f) 800°C por 12 h.



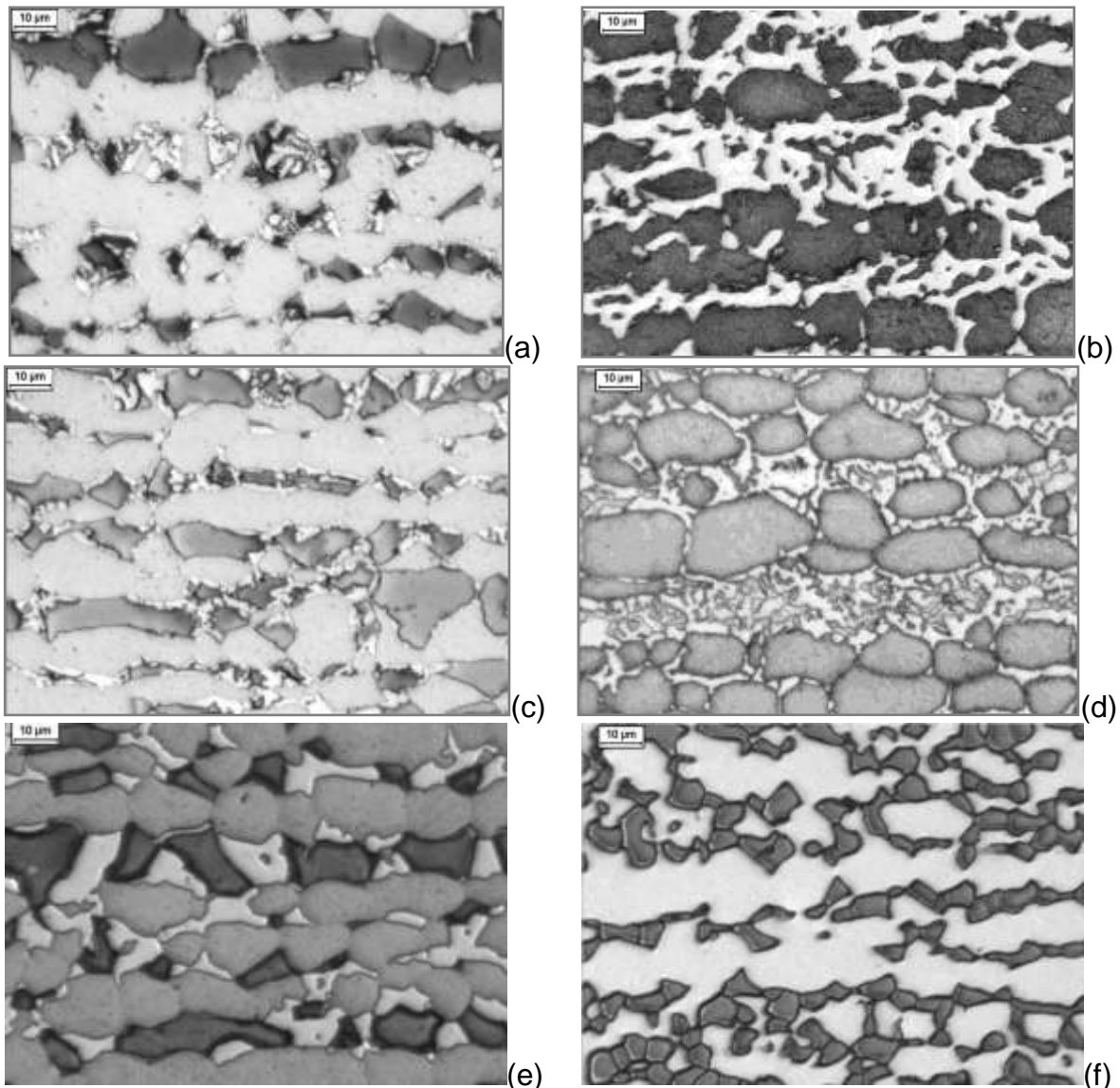


Figura 34. Microestruturas do aço em estudo após envelhecimento a (a) 850°C por 10 min, (b) 850°C por 1032 h, (c) 900°C por 10 min, (d) 900°C por 12 h, (e) 950°C por 4 h e (f) 950°C por 96 h. (a) a (e): ataque de Behara modificado; (f) ataque eletrolítico em solução 10% KOH a 2 Vcc por 1min.

Nas Figuras 35 a 43 são apresentadas as frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento para cada uma das temperaturas estudadas. Confirma-se que a formação de sigma se dá preferencialmente pelo consumo da ferrita existente, e em temperaturas a partir de 700°C (Figura 38) percebe-se que a fração de sigma continua a crescer mesmo na ausência de

ferrita, o que indica a formação de sigma a partir da austenita presente, como já observado qualitativamente nas Figuras 33 (b) e (d), onde existe inclusive nucleação de sigma a partir da austenita para elevados tempos de envelhecimento.

Nota-se ainda que entre 700°C e 900°C (Figuras 38 a 42) que a fração máxima de fase sigma obtida é superior a fração de ferrita original, reforçando a ideia de que a formação de sigma a partir da austenita é viável. Contudo, após longos envelhecimentos a 950°C, onde se observa na microestrutura apenas as fases austenita e sigma (Figura 34 (f)), nota-se que a fração máxima de sigma formada é inferior a fração de ferrita, indicando formação de austenita; assim, mais uma vez pode-se supor que a formação de sigma poderia ter ocorrido ou por decomposição eutetóide da ferrita, ou poderia ter ocorrido a decomposição da ferrita empobrecida em cromo e molibdênio em austenita. Assim, pode se perceber que um desdobramento importante deste projeto será a análise detalhada de cada uma das etapas de transformação da ferrita e da austenita em fase sigma, usando-se por exemplo de microscopia eletrônica de varredura e imagens de elétrons retroespalhados e análises de EDS, para identificação das fases e determinação dos mecanismos de transformação de fases.

A dureza das amostras envelhecidas entre 650°C e 950°C é apresentada nas Figuras 44 a 50, e revela o comportamento esperado para microestruturas com aumento crescente de fase sigma: quanto maior o tempo de envelhecimento, e portanto maior a fração de fase sigma presente, maior a microdureza observada. A dureza das amostras tratadas a 550°C e 600°C está sendo medida, como parte final de um trabalho de iniciação científica atrelado a este projeto, como evidenciará a descrição no item **“7 Trabalhos orientados e publicações”**.

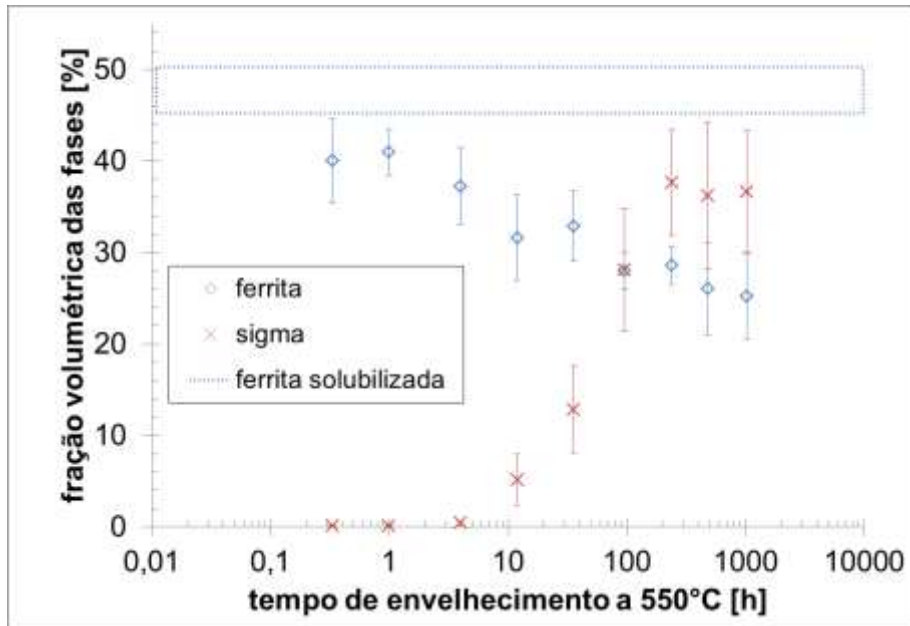


Figura 35. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 550°C.

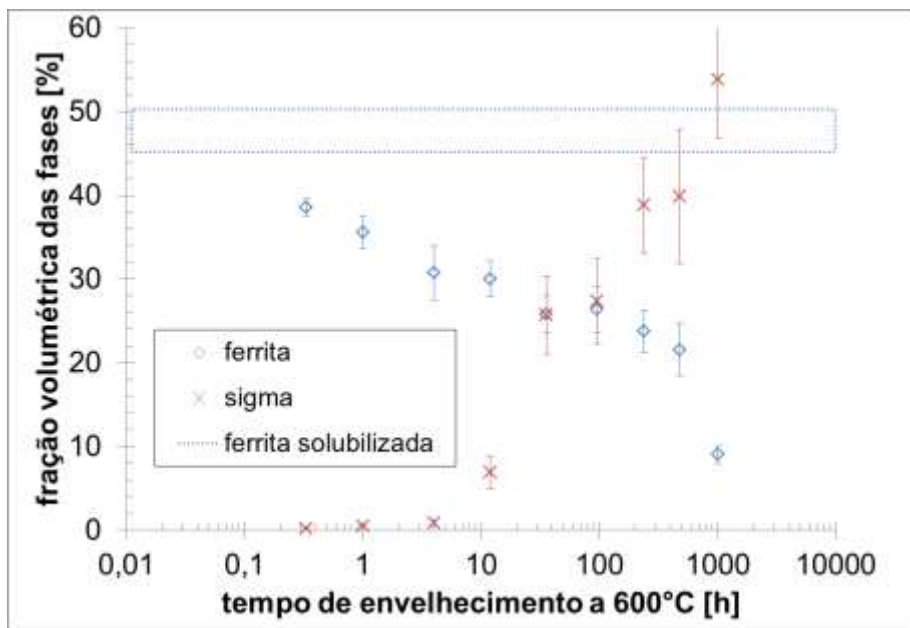


Figura 36. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 600°C.

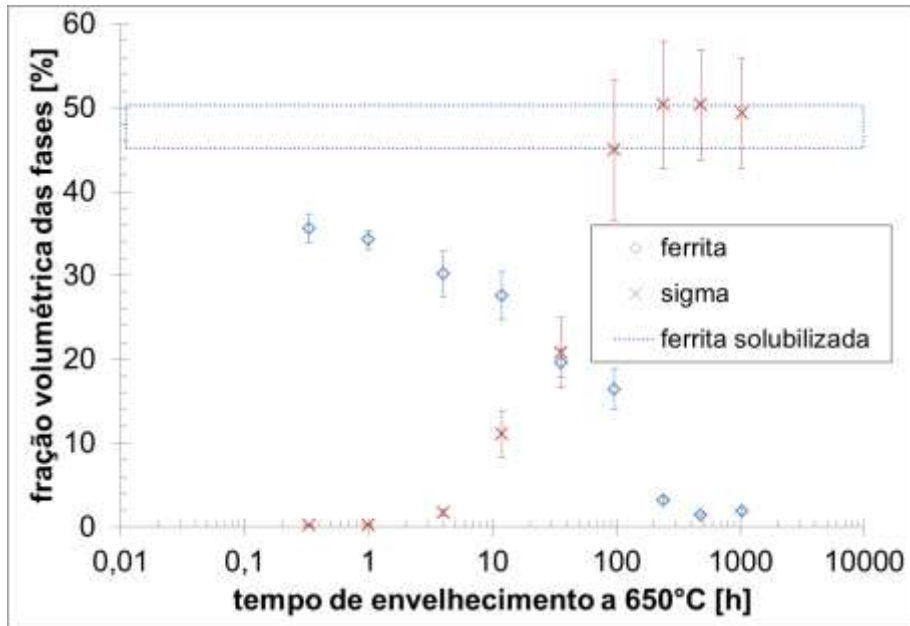


Figura 37. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 650°C.

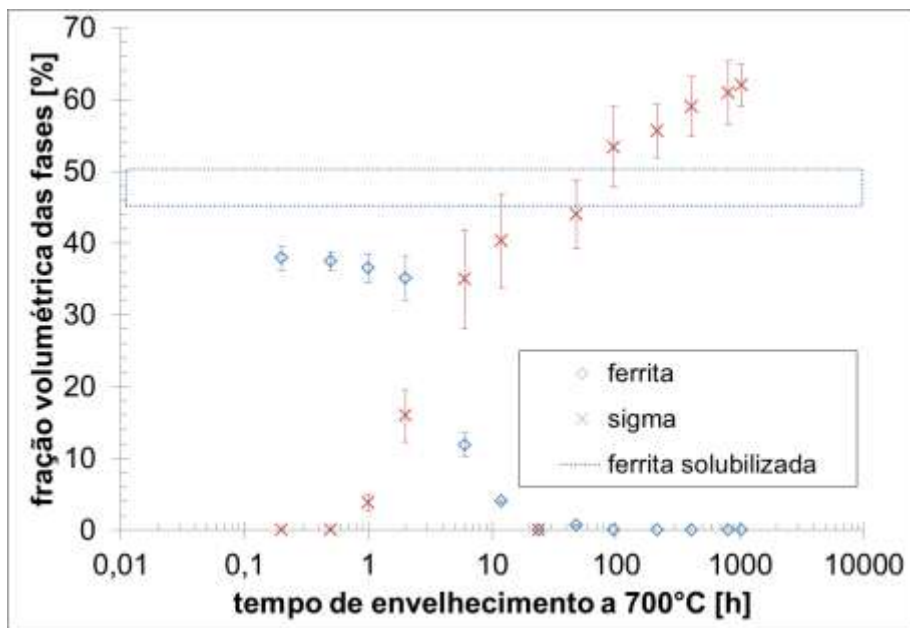


Figura 38. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 700°C.

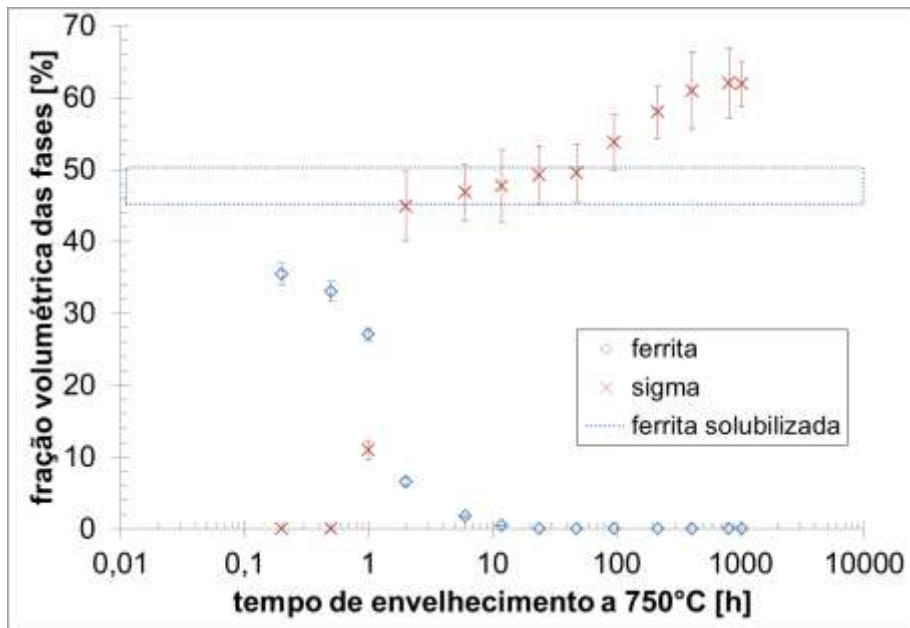


Figura 39. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 750°C.

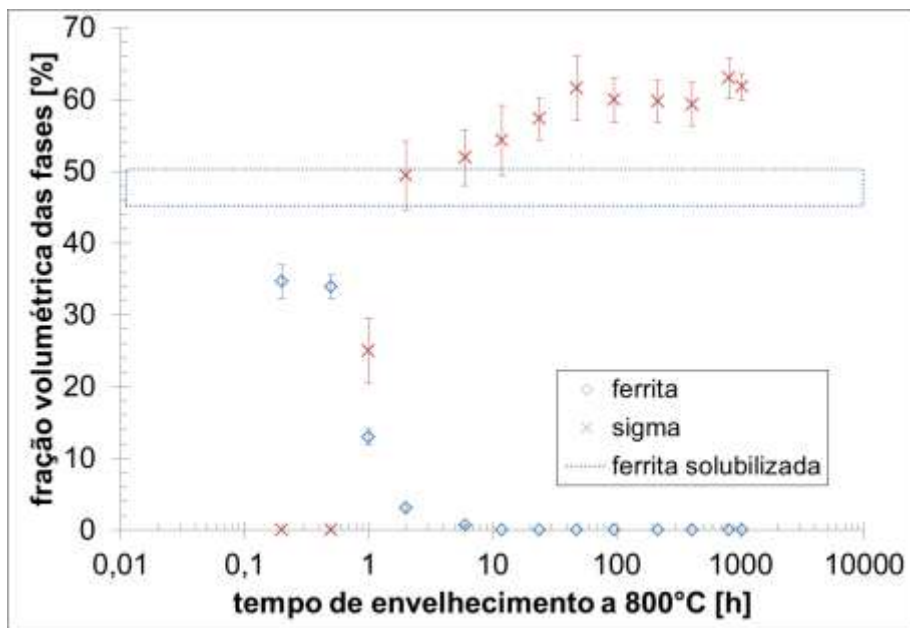


Figura 40. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 800°C.

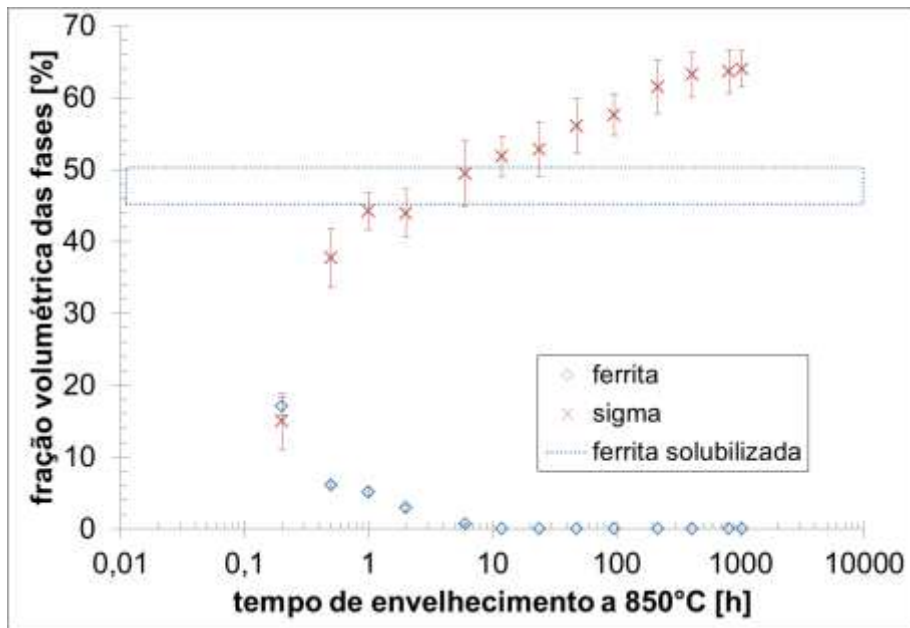


Figura 41. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

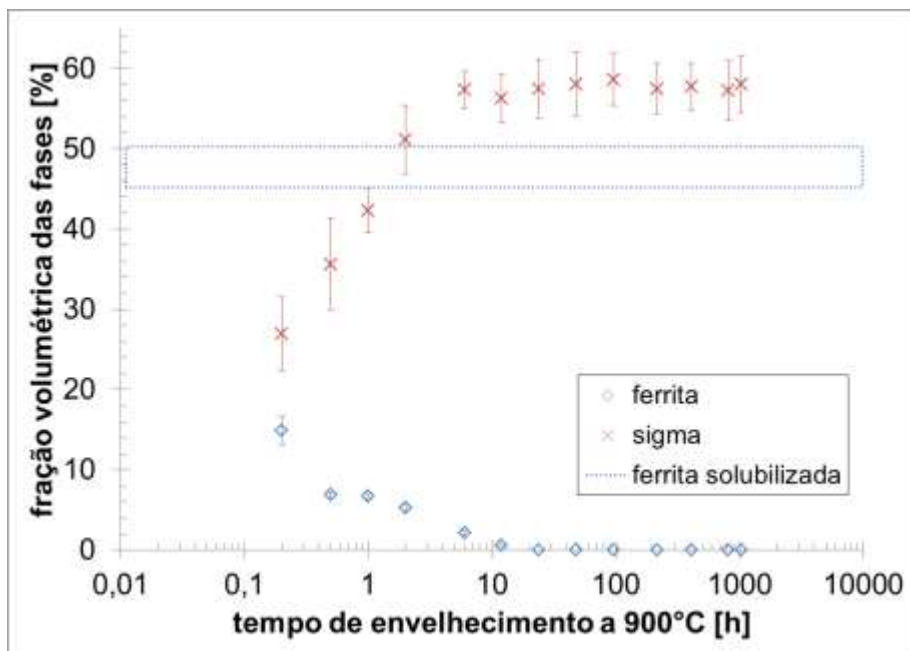


Figura 42. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 900°C.

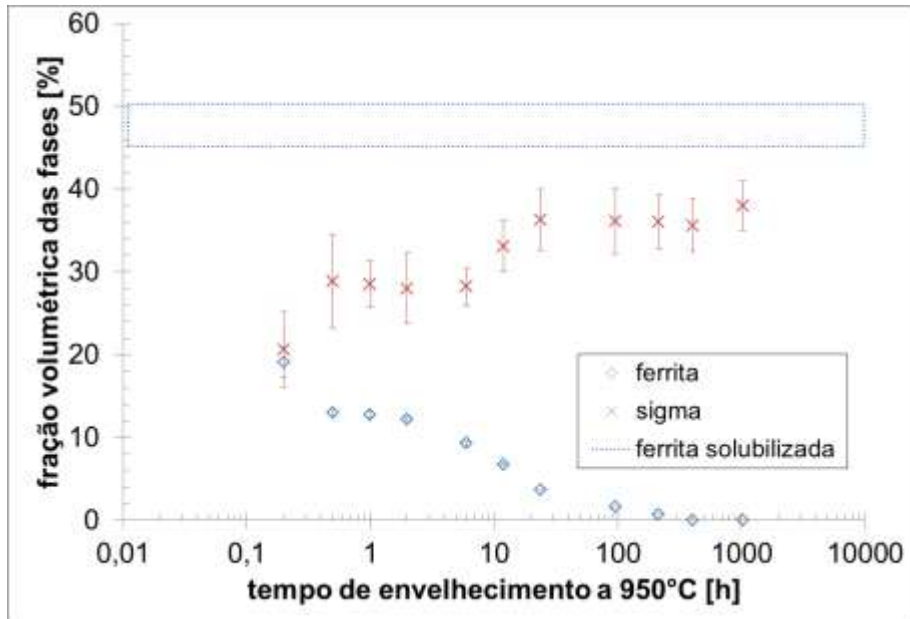


Figura 43. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 950°C.

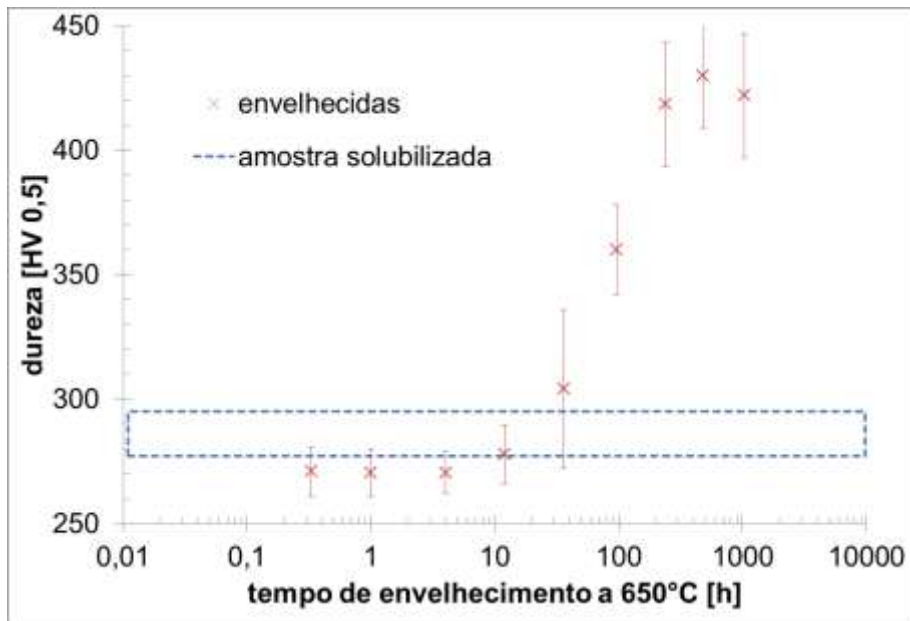


Figura 44. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 650°C.

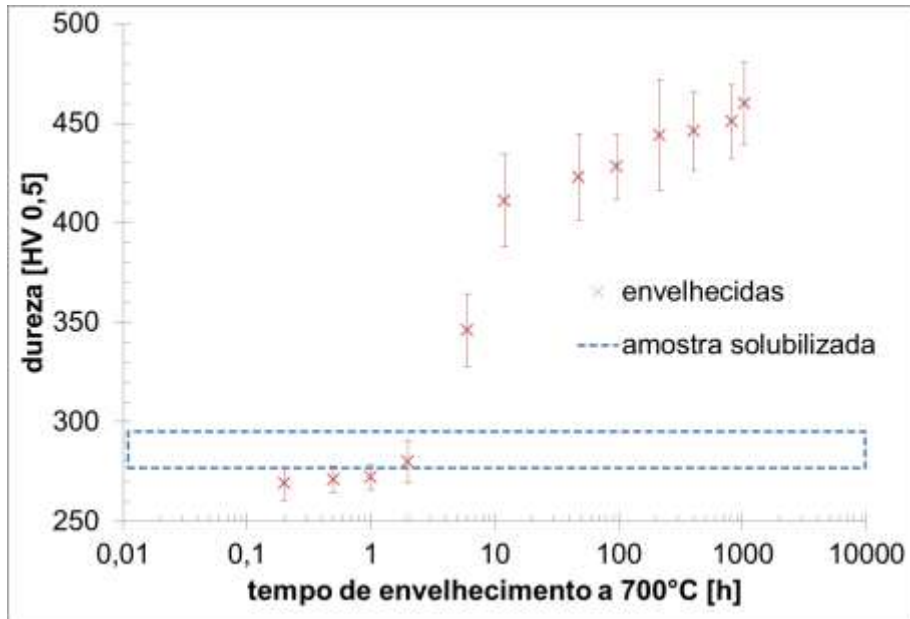


Figura 45. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 700°C.

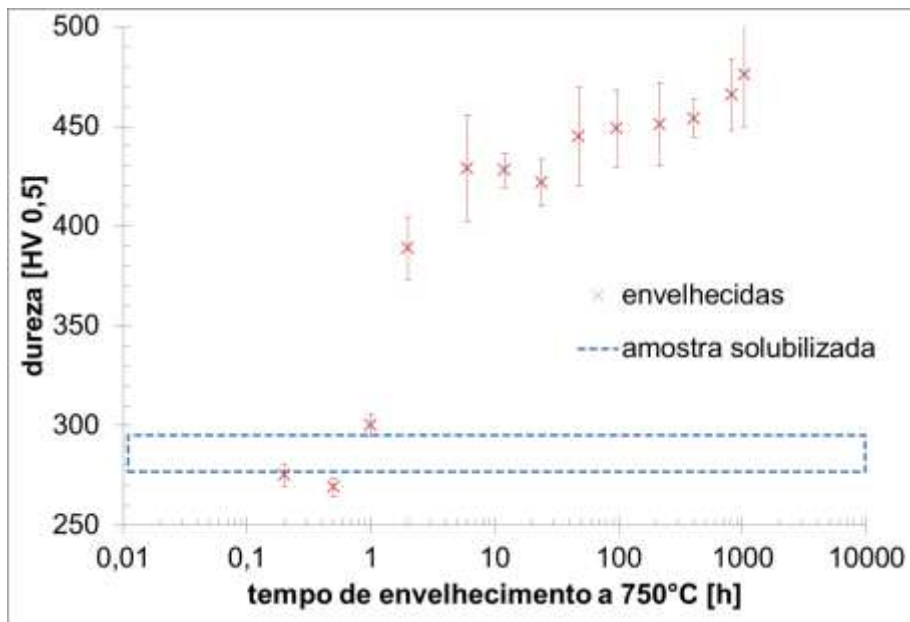


Figura 46. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 750°C.



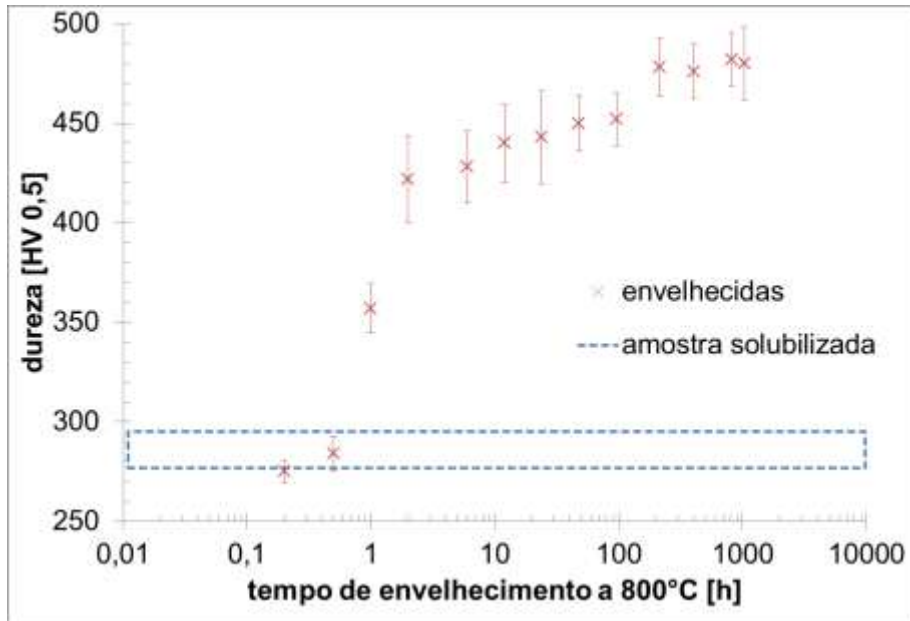


Figura 47. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 800°C.

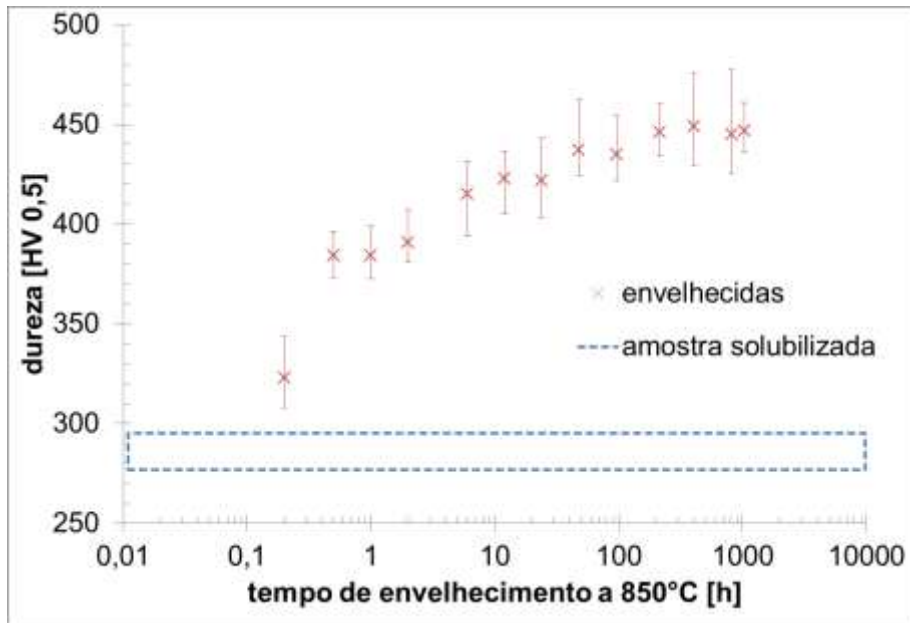


Figura 48. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

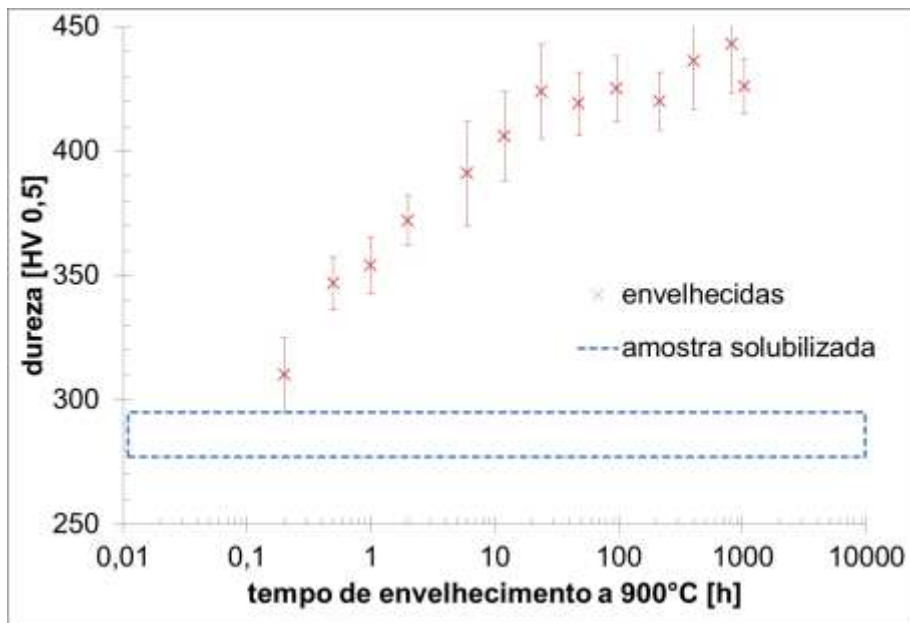


Figura 49. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 900°C.

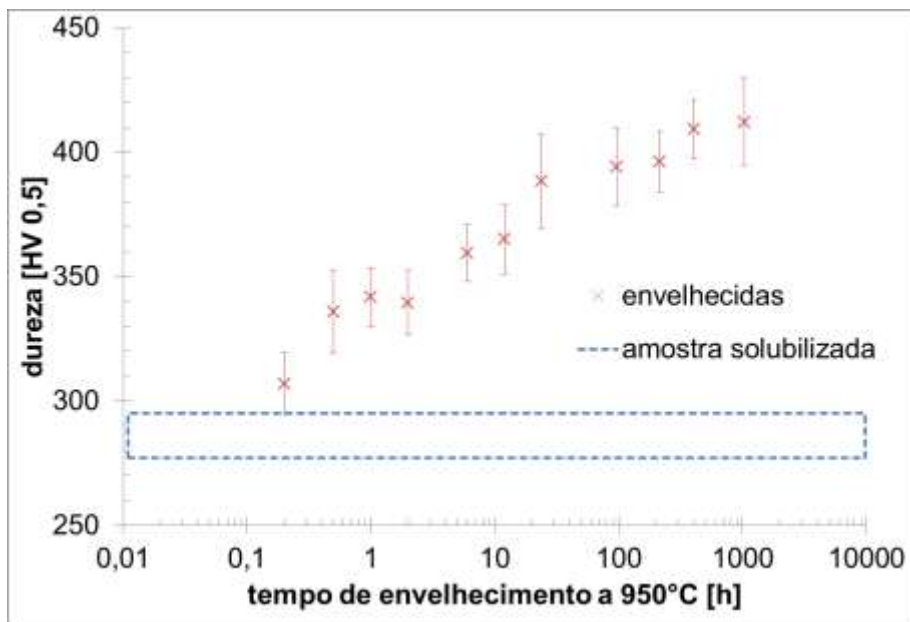


Figura 50. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 950°C.

### Simulações computacionais em ThermoCalc®

Utilizando o software ThermoCalc TCW v5 e a base de dados termodinâmicos TCFé6, simulou-se as fases em equilíbrio entre 300°C e 1200°C, admitindo-se nos cálculos a possibilidade de existência das fases líquido, ferrita, austenita, sigma, chi e nitretos. As frações volumétricas das fases em equilíbrio calculadas são apresentadas na Figura 51.

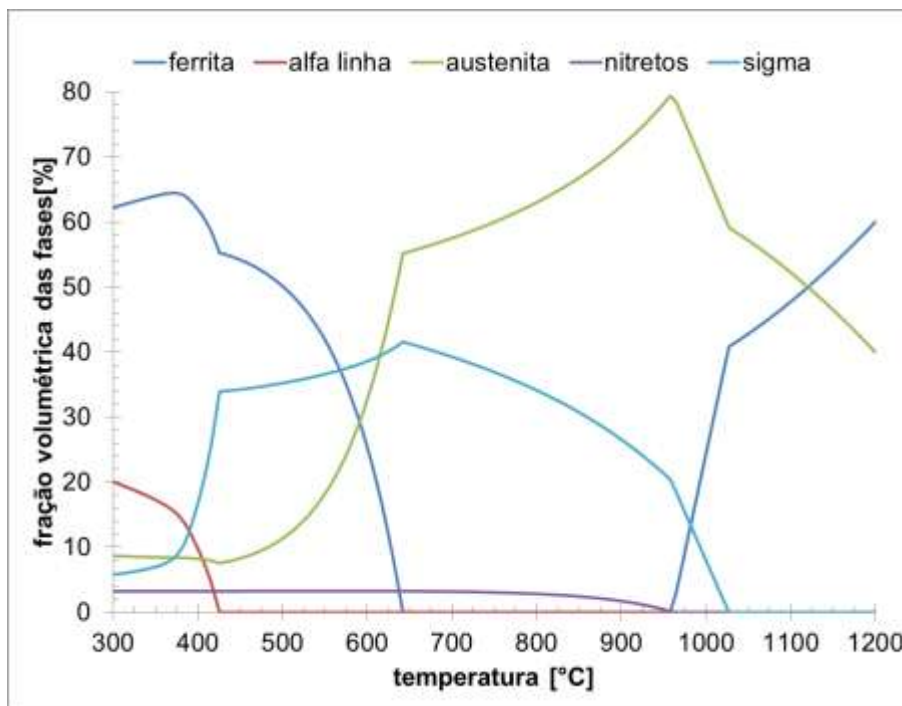


Figura 51. Fração volumétrica das fases em equilíbrio calculadas em ThermoCalc.

Numa primeira análise da Figura 51 percebe-se que é possível a presença de nitretos, particularmente de Cr, em temperaturas inferiores a 950°C, o que comprovaria a hipótese de possibilidade de formação desta fase, e talvez indique a possibilidade do endurecimento observado na austenita (Figuras 26 a 31) ser resultado da formação finamente dispersa de nitretos nesta fase. Contudo, a Figura 2 mostra a formação de nitretos em sítios de nucleação heterogêneos, e se assim ocorrer, a hipótese de endurecimento por partículas finamente dispersas perde força. Reforça-se mais uma vez o desdobramento deste projeto com

análises em microscopia eletrônica de transmissão, para verificação destas hipóteses.

A presença de alfa linha, contudo, é observada na simulação da Figura 51 somente a partir de 430°C, o que certamente é uma imprecisão do modelo termodinâmico adotado, já que a literatura é rica em descrever a temperatura de 475°C como a de maior cinética e fração de fase alfa linha em ligas Fe-Cr. Desta forma, análise crítica dos modelos termodinâmicos empregados deve fazer parte de futuros desdobramentos deste projeto.

Outra verificação da aderência da simulação de equilíbrio aos resultados experimentais é possível ao assumir que os valores em equilíbrio das fases ferrita e sigma são próximos dos valores de fração volumétrica destas fases obtidos nos tempos máximos de envelhecimento empregados. Tal comparação é apresentada na Figura 52.

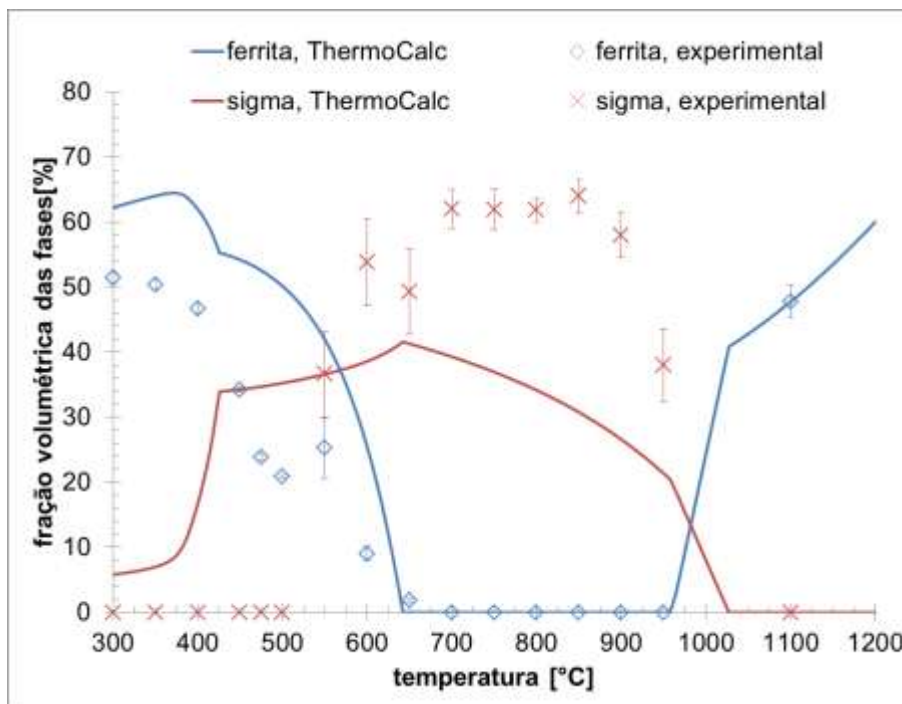


Figura 52. Comparação das frações volumétrica das fases ferrita e sigma calculadas em ThermoCalc com os valores experimentais deste projeto.

Apesar da simulação da fração volumétrica de ferrita na temperatura de solubilização (1100°C) e no intervalo de temperaturas superiores a 650°C ter sido um sucesso, o mesmo não se pode falar da descrição da fração volumétrica de fase sigma, pois se nota na Figura 52 que entre 600°C e 950°C as frações volumétricas de sigma obtidas experimentalmente são superiores àquelas obtidas na simulação. Desta ocorrência, pode se descrever outro desdobramento possível deste projeto: é necessário inicialmente avaliar se a formação de fases intermetálicas neste sistema realmente envolve apenas fase sigma, ou se há a formação de fase chi; na sequência, é preciso analisar os modelos termodinâmicos das fases sigma e chi utilizados na base de dados mencionada e avaliar possíveis alterações, para que a descrição de equilíbrio de fases permita futuramente a modelagem da cinética das transformações de fases envolvidas através do software DiCTra<sup>®</sup>.

### **Determinação do diagrama TTP deste aço para as fases em estudo**

Como a presença de fases ricas em Cr e Mo é prejudicial a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis dúplex e superdúplex, um diagrama TTP que indique os tempos iniciais de formação destas fases é essencial. Um diagrama possível, dados os resultados experimentais aqui apresentados, deve apresentar uma curva de início de formação de fase sigma entre 550°C e 950°C, e uma curva de formação de fase alfa linha no intervalo de temperaturas de 300 a 500°C.

Para determinar a curva de início de formação de fase sigma toma-se os dados de fração de fase sigma em função do tempo de envelhecimento, que tendem a uma curva sigmoide característica da cinética de Johnson-Mehl-Avrami (JMA, já discutida em trabalho do proponente desta pesquisa<sup>[23]</sup>), como mostra a Figura 53; nesta, assumindo-se 1% como fração de sigma que indica o início da formação desta fase, obtém-se o tempo de aproximadamente 36 min. Executando-se o mesmo procedimento nos dados de fração de fase sigma em função do tempo de envelhecimento entre 550°C e 950°C obtém-se a curva TTP de fase sigma para o aço em estudo, mostrada na Figura 54.

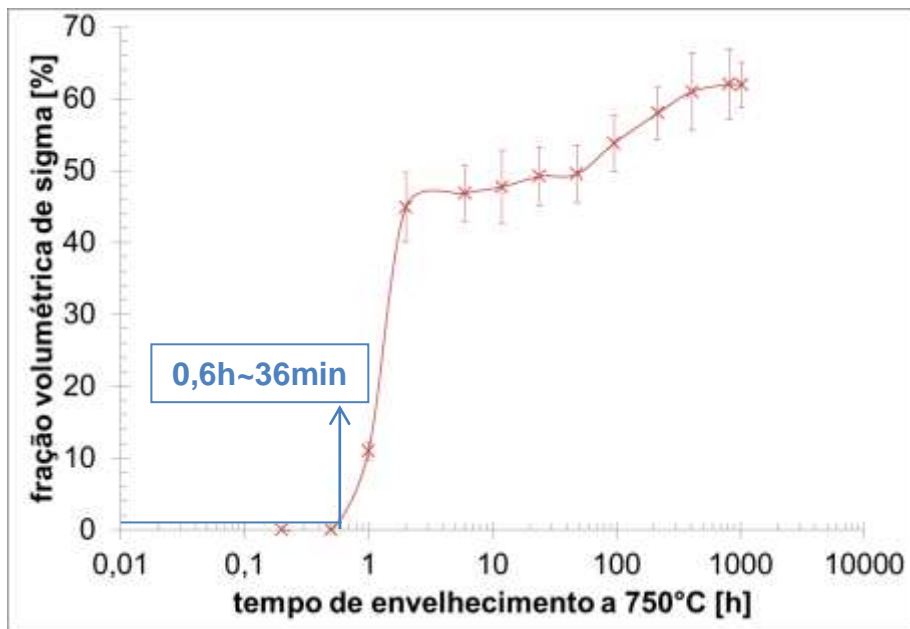


Figura 53. Exemplo de determinação direta do tempo de início de formação de fase sigma a 750°C.

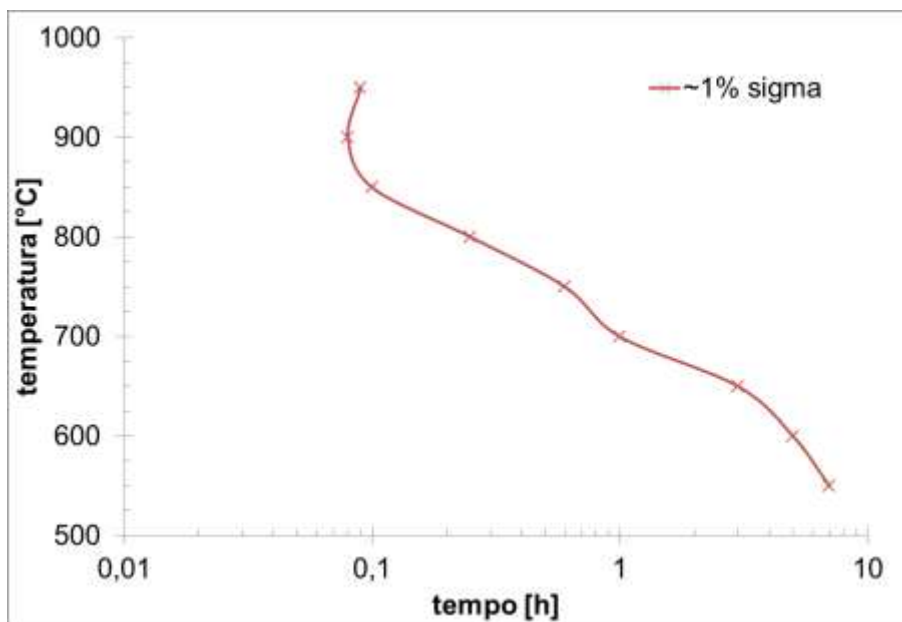


Figura 54. Curva TTP de início de formação de fase sigma para o aço em estudo.

Da análise da Figura 54 percebe-se que os tempos iniciais de formação de fase sigma carecem de maior precisão. Para contornar tal problema, estão sendo analisadas amostras que foram envelhecidas em banho de alumínio líquido em tempos de 1, 3 e 5 min, nas temperaturas de 700°C a 950°C, reproduzindo técnica já testada pelo grupo de pesquisa <sup>[24]</sup>, já que nestas temperaturas a cinética de formação de fase sigma observada (Figuras 38 a 43) é muito acelerada; para tal análise, já serão utilizadas imagens de elétrons retroespalhados obtidas no MEV CamScan CS 3200 LV recentemente adquirido pelo Centro Universitário da FEI; espera-se que a aplicação de estereologia quantitativa nas imagens de MEV possa trazer maior precisão à determinação das frações volumétricas das fases formadas. Pretende-se ainda como desdobramento deste projeto realizar a análise por estereologia quantitativa de imagens de MEV de todas as amostras aqui produzidas, aumentando a precisão das determinações de frações volumétricas das diferentes fases e levando a diagramas TTP mais completos, no modelo do obtido em trabalho anterior<sup>[23]</sup>.

Como a fase alfa linha não pode ser diretamente identificada, se adotou como parâmetro indireto para marcar o início de formação desta fase o maior tempo de envelhecimento no qual a dureza da fase ferrita era idêntica à da dureza desta fase na amostra solubilizada. Tal análise, como a mostrada na Figura 55, indica que a 475°C o tempo considerado como de início de formação de fase alfa linha é de aproximadamente 1h. Deste modo, utilizando os dados de dureza da fase ferrita em função do tempo de envelhecimento mostrados nas Figuras 20 a 25 pode-se construir o diagrama TTP de início de formação de fase alfa linha para o aço em estudo, apresentado na Figura 56.

Na Figura 57 são mostrados em conjunto os diagramas TTP de início de formação de fase sigma e alfa linha para o aço UNS S32750, inicialmente solubilizado a 1100°C por 30 min, indicando desta forma os intervalos de tempo e temperatura onde transformações de fase não ocorreriam de modo significativo.

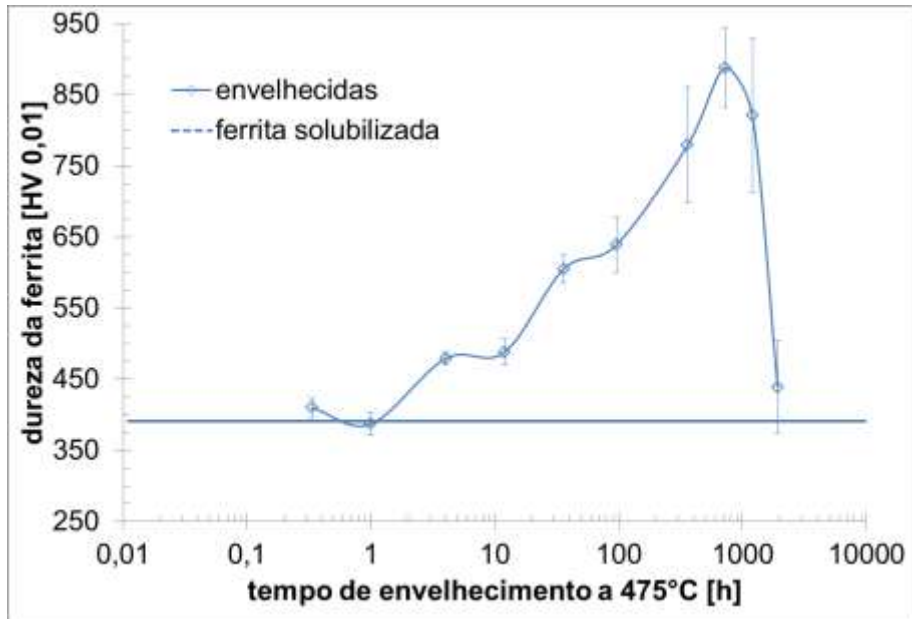


Figura 55. Exemplo de determinação indireta do tempo de início de formação de fase alfa linha a 475°C.

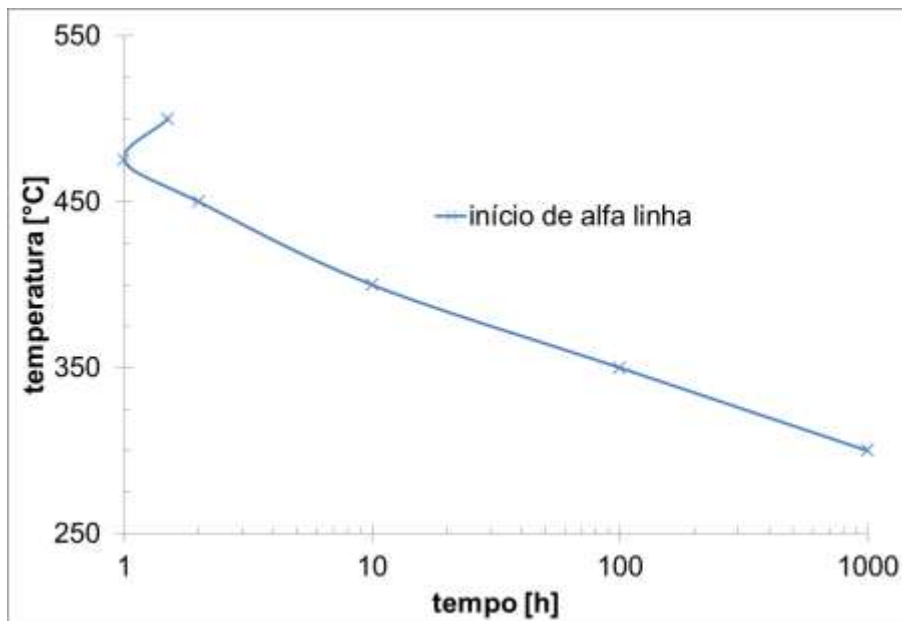


Figura 56. Curva TTP de início de formação de fase alfa linha para o aço em estudo.



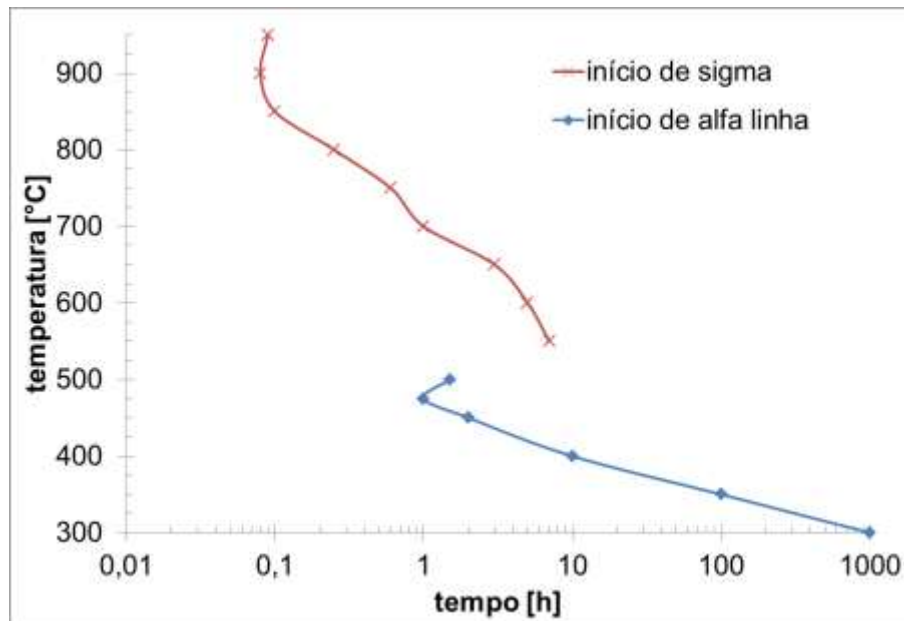


Figura 57. Diagrama TTP de início de formação de fases sigma e alfa linha para o aço UNS S32750, inicialmente solubilizado a 1100°C por 30 min.

## 5 Conclusões

Após o extenso trabalho experimental de envelhecimento do aço inoxidável superdúplex UNS S32750 e de caracterização microestrutural conduzidos neste trabalho, algumas conclusões de cunho geral podem ser listadas:

- O envelhecimento em temperaturas de 300 a 500°C provoca provavelmente a formação de fase alfa linha finamente dispersa na ferrita original, o que resulta em expressivo aumento de dureza do material e da fase ferrítica nele presente.
- Precipitação finamente dispersa, provavelmente de nitretos de cromo, ocorre na fase austenítica durante o envelhecimento entre 300 e 500°C, levando a gradual aumento de dureza desta fase com o progresso do envelhecimento; tal endurecimento, contudo, é muito menos acentuado que o observado na fase ferrítica.
- Entre 550°C e 650°C ocorre a formação de fase sigma através do consumo da fase ferrítica presente, inicialmente por nucleação heterogênea nos contornos

de grão ferríticos, e intragranularmente nos grãos de ferrita, permanecendo a austenita praticamente isenta de formação de sigma.

- Nos envelhecimentos conduzidos entre 700°C e 800°C a presença de estruturas lamelares de sigma é observada, e tal morfologia pode ser resultado ou da decomposição eutetóide da ferrita, gerando também austenita secundária, ou da precipitação celular de sigma.
- Os envelhecimentos conduzidos em temperaturas de 850°C a 950°C levam a expressiva formação de fase sigma mesmo em pequenos tempos de envelhecimento, e nestas temperaturas se apresenta em estrutura mais maciça que nas temperaturas inferiores, resultado provável da maior facilidade e difusão dos elementos formadores de fase sigma, levando a coalescimento desta fase.
- A partir de 700°C, após o consumo da fase ferrítica ocorre formação de fase sigma por nucleação e / ou crescimento a partir dos grãos de austenita.
- A 950°C, a fração de sigma formada é inferior a fração de ferrita original; a formação de austenita decorrente, portanto, pode ter sido resultado da decomposição eutetóide da ferrita original ou da decomposição da ferrita empobrecida em cromo resultante da precipitação de sigma da ferrita original em austenita.
- As simulações computacionais em ThermoCalc revelam que o modelo termodinâmico das fases ferrita e austenita conseguiu descrever o equilíbrio na temperatura de solubilização empregada (1100°C), mas não conseguiu descrever o equilíbrio de fases nas regiões onde experimentalmente se observou a presença de sigma, e onde indiretamente se espera a formação de fase alfa linha.
- Foi possível a determinação do diagrama TTP de início de formação das fases sigma e alfa linha, mas estudos mais aprofundados nas amostras produzidas levarão futuramente a maior detalhamento da cinética de transformação de fases, como será discutido no item “**6 Desdobramentos**” a seguir.

## 6 Desdobramentos

A extensa coleção de amostras produzidas neste projeto, com diferentes transformações de fases, deverão ser alvo de intensos trabalhos experimentais e de análise nos próximos anos no grupo de pesquisa coordenado pelo proponente deste projeto. De modo sintético, podem ser listadas as seguintes atividades:

- A utilização de microscopia eletrônica de transmissão (MET), tanto na obtenção de imagens como na de difratogramas, deverão fazer parte de linhas futuras de desenvolvimento para a caracterização das transformações de fase que ocorrem no envelhecimento isotérmico de aços dúplex entre 300°C e 500°C. Uma orientada de mestrado do proponente deste projeto (Evelin Barbosa de Mélo, hoje doutoranda no ITA) desenvolve trabalho semelhante no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), sob supervisão deste proponente, com amostras de aço UNS S31803 envelhecidas no mesmo intervalo de temperaturas.
- Faz-se urgente a adequação dos modelos termodinâmicos do ThermoCalc® para aderência das simulações às observações indiretas deste projeto, e das inúmeras referências de literatura, da presença de fase alfa linha em temperaturas inferiores a 500°C. A caracterização por MET descrita no item anterior é fundamental para guiar os trabalhos de adequação dos modelos e testes de aderência.
- Outro desdobramento importante deste projeto será a análise detalhada de cada uma das etapas de transformação da ferrita e da austenita em fase sigma, usando-se por exemplo de microscopia eletrônica de varredura e imagens de elétrons retroespalhados e análises de EDS, para identificação das fases e determinação dos mecanismos de transformação de fases.
- O detalhamento das transformações de fase que ocorrem nos tempos iniciais de formação de fase sigma em temperaturas superiores a 700°C carecem de maior precisão. Como já mencionado anteriormente, já estão sendo analisadas

amostras que foram envelhecidas em banho de alumínio líquido em tempos de 1, 3 e 5 min, nas temperaturas de 700°C a 950°C; para tal análise, já serão utilizadas imagens de elétrons retroespalhados obtidas no MEV CamScan CS 3200 LV recentemente adquirido pelo Centro Universitário da FEI; espera-se que a aplicação de estereologia quantitativa nas imagens de MEV possa trazer maior precisão à determinação das frações volumétricas das fases formadas.

- Pretende-se ainda como desdobramento deste projeto realizar a análise por estereologia quantitativa de imagens de MEV de todas as amostras aqui produzidas, aumentando a precisão das determinações de frações volumétricas das diferentes fases e levando a diagramas TTP mais completos.
- Após a determinação mais precisa dos mecanismos de transformação de fases e sua cinética, pretende-se estudar a cinética das transformações de fase por meios analíticos, utilizando-se o equacionamento de Johnson-Mehl-Avrami (JMA); além disso, após a solução do cálculo de equilíbrio termodinâmico por ThermoCalc<sup>®</sup> anteriormente proposto, pretende-se implementar o estudo da cinética das transformações de fase em modelos computacionais utilizando-se a plataforma DiCTra<sup>®</sup>.

Deve-se salientar que a produção intelectual que será mostrada no próximo item ainda é pequena frente a grande quantidade de resultados obtidos; deste modo, consta como desdobramento deste projeto também a organização, análise e publicação destes resultados.

## **7 Trabalhos orientados e publicações**

O projeto teve a participação de alunos de iniciação científica, com bolsa patrocinada pela Fundação Educacional Inaciana “Pe. Saboia de Medeiros”, mantenedora do Centro Universitário da FEI, e contou ainda com a participação direta de uma aluna de mestrado orientada pelo proponente, além da participação indireta de outras duas orientadas, que trabalharam em projetos semelhantes a este, mas com um aço inoxidável dúplex, o UNS S311803. Os próximos itens trazem breve descrição dos trabalhos orientados, de algumas publicações que

foram produzidas ainda durante o desenvolvimento das atividades, e de publicações já planejadas a partir dos resultados já obtidos. Reforça-se contudo que os desdobramentos listados no item anterior certamente resultarão num número de publicações superior ao tratado no item “**7.4 Trabalhos a publicar**” que segue.

### **7.1 Orientações de Iniciação Científica**

A Fundação Educacional Inaciana “Pe. Saboia de Medeiros”, mantenedora do Centro Universitário da FEI, patrocinou 3 bolsas de iniciação científica a alunos envolvidos neste projeto, como descrito a seguir:

- i. **Rodolfo Lopes da Silva Pacca**, estudante do quinto ano de engenharia mecânica do Centro Universitário da FEI, que trabalhou dois projetos de iniciação científica:
  - *Influência do tempo de envelhecimento a 950°C na microestrutura de aço UNS S32750*, já finalizado, com relatório final disponível em [http://www.fei.edu.br/~rodrmag/PROJETOS\\_IC/2010/IC\\_RLSP\\_950.pdf](http://www.fei.edu.br/~rodrmag/PROJETOS_IC/2010/IC_RLSP_950.pdf).
  - *Influência do tempo de envelhecimento entre 550°C e 650°C na microestrutura de aço UNS S32750*, com previsão de término em dezembro de 2010.
- ii. **Caio César Magliano da Silva**, estudante do terceiro ano de engenharia mecânica do Centro Universitário da FEI, que trabalha no projeto *Influência do tempo de envelhecimento entre 300 e 500°C na microestrutura de aço UNS S32750*, também com previsão de término em dezembro de 2010.

### **7.2 Orientações de Mestrado**

No Programa de mestrado de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, área de concentração “Materiais e Processos”, o proponente deste projeto orientou 3 alunas, sendo que uma delas (Raquel Romana) trabalhou diretamente com o objeto deste projeto, e as outras duas alunas trabalharam com aço UNS

S31803, mas com objetivos semelhantes ao deste trabalho. Os títulos das dissertações já defendidas, e endereço eletrônico das íntegras das dissertações, são a seguir apresentados:

- i. **Raquel Romana**, Cinética de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S32750, [http://www.fei.edu.br/~rodrmagm/mestrado/dissert\\_RR.pdf](http://www.fei.edu.br/~rodrmagm/mestrado/dissert_RR.pdf).
- ii. **Evelin Barbosa de Mélo**, Investigação das transformações de fase do aço UNS S31803 entre 300°C e 650°C, [http://www.fei.edu.br/~rodrmagm/mestrado/dissert\\_EBM.pdf](http://www.fei.edu.br/~rodrmagm/mestrado/dissert_EBM.pdf).
- iii. **Daniella Caluscio dos Santos**, Estudo da formação de sigma e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M cloreto de sódio do aço UNS S31803 envelhecido a 850 e 900°C, [http://www.fei.edu.br/~rodrmagm/mestrado/Dissert\\_DCS.pdf](http://www.fei.edu.br/~rodrmagm/mestrado/Dissert_DCS.pdf).

### 7.3 Trabalhos publicados

Durante a execução do projeto foi publicado um trabalho diretamente relacionado ao projeto, e outros quatro trabalhos da mesma linha de pesquisa, mas versando sobre o aço UNS S31803. Os cinco trabalhos são descritos na sequência:

- R. MAGNABOSCO, R. ROMANA, Cinética de precipitação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507). In: 64° Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2009, Belo Horizonte.
- R. MAGNABOSCO, Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. *Materials Research*, v. 12, p. 321-327, 2009.
- D. C. DOS SANTOS, R. MAGNABOSCO, Influência da formação de sigma no potencial de pite do aço inoxidável duplex UNS S31803 em solução 0,6 M NaCl envelhecido a 850 e 900°C. In: 65° Congresso Anual da ABM - internacional, 2010, Rio de Janeiro, p. 216-227.
- E. B. DE MÉLO, R. MAGNABOSCO, Transformações de fase a 475°C e a 650°C do aço UNS S31803 e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M NaCl. . In: 65° Congresso Anual da ABM - internacional, 2010, Rio de Janeiro, p. 316-327.

- R. MAGNABOSCO, D. C. DOS SANTOS, E. B. DE MÉLO, Relation between microstructure and selective corrosion of duplex stainless steel submitted to heated chloridric acid. In: EUROCORR 2009, Nice.

#### **7.4 Trabalhos a publicar**

As pretensões de continuidade dos trabalhos listadas no item “6 Desdobramentos” certamente resultarão num número de publicações superior ao já apresentado, que se somarão aos sete trabalhos abaixo, cujos resumos foram encaminhados recentemente à sessão de “Transformação de fases” do 66° Congresso Anual da ABM, que ocorrerá em julho de 2011 em São Paulo. São três trabalhos diretamente relacionados a este projeto, e outros quatro trabalhos inseridos na linha principal de pesquisa do proponente, que é a de transformações de fase em aços inoxidáveis dúplex:

- Formação de fases intermetálicas em envelhecimentos rápidos entre 700 e 900°C em aço inoxidável superdúplex (*autoria apenas de Rodrigo Magnabosco*)
- Formação de fases intermetálicas em envelhecimentos entre 550 e 650°C em aço inoxidável superdúplex (*Coautoria de Rodrigo Magnabosco e Rodolfo Lopes da Silva Pacca, orientado de iniciação científica*)
- Avaliação das transformações de fase em aço inoxidável superdúplex durante envelhecimento entre 300 e 500°C através de medidas de microdureza. (*Coautoria de Rodrigo Magnabosco e Caio Cesar Magliano Silva, orientado de iniciação científica*)
- Utilização de microscopia eletrônica de varredura na análise quantitativa de fases do aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido a 850°C. (*Coautoria de Rodrigo Magnabosco e Daniella Caluscio dos Santos, orientada de mestrado*)
- Transformações de fase na austenita durante o envelhecimento isotérmico a 475°C do aço UNS S31803 (*Coautoria de Rodrigo Magnabosco e Evelin Barbosa de Mélo, orientada de mestrado*)
- Influência do encruamento na cinética de formação de fase sigma em aço

inoxidável dúplex (Coautoria de Rodrigo Magnabosco, Camila C. Ávila e Fernando M. Rabechini, orientados de iniciação científica)

- Influência do tempo e da temperatura de solubilização na formação da microestrutura dúplex do aço UNS S31803. (Coautoria de Rodrigo Magnabosco e Luis A. L. Z Pupin, orientado de iniciação científica)

## Referências

1. M. L. ERBING, H. L. GROTH, *Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore*. L'Acciaio Inossidabile, n. 2, 1993, p. 10-13.
2. J. J. ECKENROD, K. E. PINNOW, *Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel*, New Developments in Stainless Steel Technology, Detroit, 77-87, 1984.
3. J. NORDSTRÖM, B. RUNG, *Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi*. L'Acciaio Inossidabile, v. 2, 1995, p. 7-12.
4. B. LEFFLER, *Alloy 2205 for marine chemical tankers*. Materials Performance, abr. 1990, p. 60-3.
5. D. C. AGARWAL, *Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries*. Key Engineering Materials, n. 2, v. 20-28, 1988, p. 1677-92.
6. J. O. NILSSON, *Super duplex stainless steels*. Materials Science and Technology, ago. 1992, v. 8, p. 685-700.
7. H. D. SOLOMON, T. M. DEVINE Jr., *Duplex stainless steels – a tale of two phases*. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park : Ohio, 1982, p. 693-756.
8. A. J. SEDRIKS, *Corrosion of stainless steels*. John Wiley : NY, 1996, 2. ed., p. 47-53.
9. R. MAGNABOSCO, *Formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C*. In: 60°



- Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, BELO HORIZONTE. 60° Congresso Internacional Anual da ABM - anais. São Paulo : ABM, 2005.
10. R. MAGNABOSCO, *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*, Tese (doutorado em engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2001, 181 p.
  11. A. J. RAMIREZ, J. C. LIPPOLD, S. D. BRANDI. *The Relationship between Chromium and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steels*. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 34A, Ago. 2003, p. 1575-1597.
  12. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS, *Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 61, n. 2, p. 130-136, 2005.
  13. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS, *Sigma Phase and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 61, n. 8, p. 807-814.
  14. A. TURNBULL, P. E. FRANCIS, M. P. RYAN, L. P. ORKNEY, A. J. GRIFFITHS, B. HAWKINS, *A Novel Approach to Characterizing the Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel Welds*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 58, n. 12, 2002, p. 1039-1048.
  15. C. J. PARK, V. SHANKAR-RAO, H. S. KWON, *Effects of Sigma Phase on the initiation and Propagation of Pitting Corrosion of Duplex Stainless Steel*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 61, n. 1, 2005, p. 76-83.
  16. E. B. DE MÉLO, R. MAGNABOSCO, Transformações de fase a 475°C e a 650°C do aço UNS S31803 e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M NaCl. In: 65° Congresso Anual da ABM - Internacional, 2010, Rio de Janeiro, p. 316-327.
  17. C. J. PARK, M. K. AHN, H. S. KWON, *Influences of Mo substitution by W on the precipitation kinetics of secondary phases and the associated localized corrosion and embrittlement in 29% Cr ferritic stainless steels*. Materials Science and Engineering A, v. 418, 2006, p. 211-217.

18. M. A. DOMÍNGUEZ-AGUILAR, R. C. NEWMAN, *Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in halide solutions*. Corrosion Science, v. 48, 2006, p. 2577-2591.
19. F. IACOVELLO, F. CASARI, S. GIALANELLA, *Effect of "475 °C embrittlement" on duplex stainless steels localized corrosion resistance*. Corrosion Science, v. 47, 2005, p. 909
20. R. MAGNABOSCO, D. BRUNO, *Efeito do envelhecimento a 475°C na microestrutura e corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205)* 62° Congresso Internacional Anual da ABM - anais. Vitória : ABM, 2007.
21. A. MATEO 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.
22. J. W. SIMMONS, *Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels*. Materials Science and Engineering A, [S.l.], v. 207, p. 159-169, 1996.
23. R. MAGNABOSCO, *Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel*. Materials Research, v. 12, p. 321-327, 2009.
24. R. MAGNABOSCO, M. MAGALHÃES, *Corrosão por pite de aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) após rápido envelhecimento a 850°C*. In: 60° Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, Belo Horizonte.