



N (Nitrogênio): Juntamente com o cromo e molibdênio, é usado para dar maior resistência à corrosão. Adições de nitrogênio (0,1% a 0,3%) aumentam significativamente a resistência à corrosão por pite. Estudos em uma liga Fe-25Cr-5Ni-2,4Mo-3Cu mostram que a adição de nitrogênio em um excesso de 0,1% aumenta o potencial de pite em uma solução 3% NaCl a 30°C. Estas adições de nitrogênio aumentam a resistência à corrosão da fase austenita e reduzem a partição do cromo, mantendo altos teores de cromo na austenita. Por esse motivo o aumento da resistência à corrosão é bastante significativo [1].

2.4-Aços inoxidáveis dúplex:

Com relação aos aços inoxidáveis dúplex, a produção atual é pequena se comparada com a dos ferríticos e austeníticos, mas é de grande importância pois têm uma utilização bastante específica, principalmente em indústrias de ponta, como indústrias químicas, petrolíferas, de geração de energia e também de papel e celulose, entre outras [1].

Esse tipo de aço tem um comportamento superplástico, indicado pelas grandes e uniformes deformações às quais podem ser sujeitos sem a formação de estrição em temperaturas próximas à metade da temperatura de fusão dos mesmos. A superplasticidade estrutural é causada pela presença de uma estrutura muito refinada, obtida durante a transformação de parte da fase ferrítica para a combinação de estrutura austenítica/ferrítica [1]. A figura 11 representa a microestrutura de um aço inoxidável dúplex.

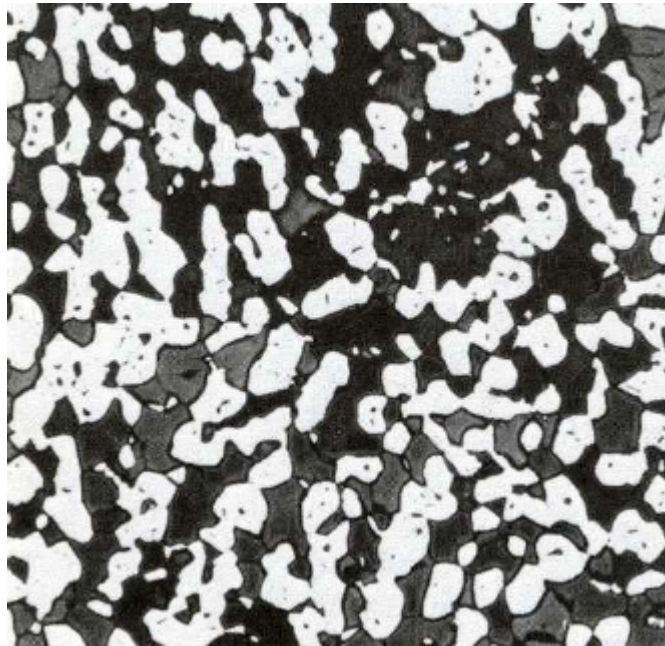


Figura 11: Aço inoxidável duplex AISI 312 recozido com ferrita (escura) e austenita (branca). Ataque: solução aquosa HCL 10% - $K_2S_2O_5$ 1%. (200X) [3]

O aço inoxidável dúplex mais conhecido é o SAF 2205 (ou UNS S31803), que possui ampla utilização nas indústrias químicas, de óleo, gás, papel e celulose, aplicado principalmente em evaporadores, dutos e tanques de condução e armazenamento de material corrosivo. A composição química típica desse material é 22% Cr – 5% Ni – 3% Mo – 0.15% N – 0.02% C [4]. Quanto às propriedades mecânicas, esse material ocupa um lugar de destaque, pois possui um limite de resistência à tração de 770 MPa, limite de escoamento próximo de 515 MPa [4] e alongamento em 50mm de 32% [7]. Diversos autores mencionam a possibilidade de soldagem no aço SAF 2205 sem prejuízo das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Sua utilização em condições criogênicas,



no entanto, não é possível por apresentar transição gradual de comportamento dúctil-frágil [10].

Com relação à fadiga, os aços dúplex apresentam limites bem definidos. O aço SAF 2205 apresenta limite de fadiga da ordem de 285 MPa, ou 63% do limite de escoamento [10].

Em aços trabalhados mecanicamente, como é o caso do SAF2205, observa-se estrutura altamente refinada (a espessura média das lamelas é de $3\mu\text{m}$), o que leva aos consideráveis valores de resistência mecânica citados. Isso ocorre pois quanto maior é a deformação imposta, as áreas de austenita e ferrita tornam-se alongadas e finas, aumentando o bandeamento e levando à formação de estruturas cada vez mais refinadas. A resistência mecânica é proporcional a espessura das bandas de ferrita e austenita por uma relação do tipo Hall-Petch [10].

A alta tenacidade deste aço é resultado não somente do pequeno tamanho de grão, mas também da forte presença de austenita em sua estrutura. Estudos revelaram que amostras contendo 57% de ferrita apresentaram temperatura de transição dúctil frágil 149°C menor que amostras com mesma composição química e tamanho de grão, porém contendo 80% de ferrita. Tal fato é resultado do impedimento, por parte da austenita, da propagação das trincas de clivagem originadas na ferrita. Apesar de se observar, com o aumento da fração volumétrica de ferrita, aumentos consideráveis de dureza e limite de escoamento, não houve alteração significativa no limite de resistência, havendo, no entanto, severas reduções no alongamento total e na tenacidade [10]. Já AGARWAL (1988),



associa também a excelente resistência mecânica à presença de nitrogênio, que se encontra em sua maioria em solução sólida intersticial na austenita[7].

Nota-se que diante das características apresentadas, os aços inoxidáveis dúplex são materiais que podem trazer uma elevada redução de custos com matérias-primas e mão de obra nas construções em que são empregados. Porém deve se tomar muito cuidado na sua aplicação devido à complexidade das suas estruturas e a possível formação de fases indesejáveis durante os processos pelos quais são submetidos. Um exemplo é a fase sigma, a qual se forma principalmente devido à exposições à temperaturas de 700°C a 900°C. Fatores como este podem acarretar o aumento da sua resistência mecânica, fragilização e diminuição da resistência à corrosão. As figuras 12 e 13 representam o aspecto da fase sigma precipitada em aço inoxidável dúplex SAF 2205 envelhecido a 850°C, com diferentes tipos de ataques.

Estudos recentes mostraram que a fratura frágil em aços inoxidáveis dúplex ocorre para frações volumétricas de fase sigma superiores a 5% e que frações volumétricas inferiores a 2% não impedem a ocorrência de fratura dúctil em ensaio *Charpy* [10]. Uma vez atentando à estas limitações, com certeza os aços inoxidáveis dúplex podem ser de extrema valia nas mais variadas aplicações industriais, representando um material de alta qualidade e confiabilidade.

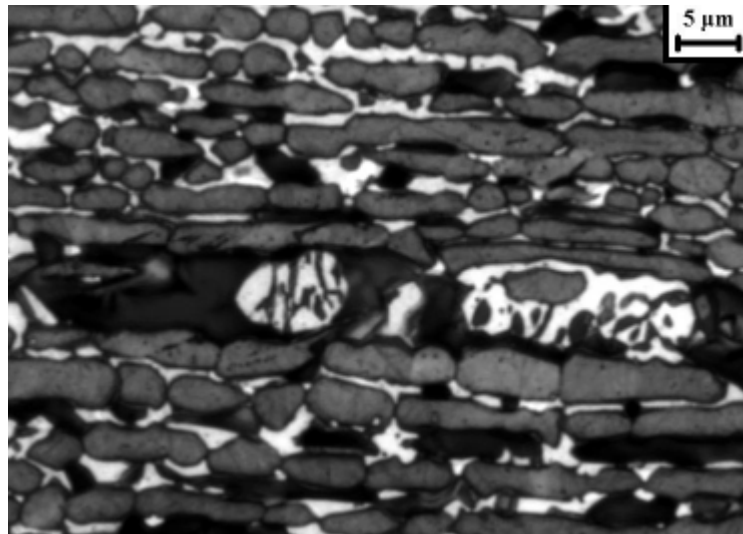


Figura 12. Amostra do aço SAF 2205 envelhecida a 850°C por 30 minutos. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (sem ataque). Nota-se morfologia lamelar de sigma e austenita, no centro da micrografia. Ataque: Behara modificado* [10].

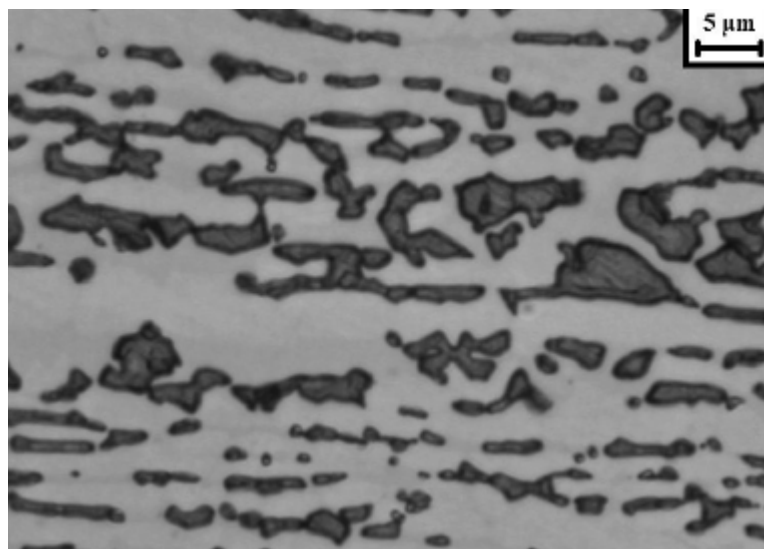


Figura 13: Amostra do aço SAF 2205 envelhecida a 850°C por 30 minutos. Sigma (escura), permanecendo o restante da matriz sem ataque. Ataque: KOH* [10].

* Vide item “ Materiais e métodos” .



2.5-Propriedades e características da fase sigma:

A fase sigma é extremamente dura (chegando a 940 HV ou 68 HRC), não magnética e causa fragilização quando precipitada na estrutura de um material. A própria impressão de microdureza gera trincas sobre esta fase, devido à sua grande fragilidade. A estrutura cristalina da fase sigma apresenta 30 átomos por célula unitária num arranjo tetragonal de corpo centrado complexo, de relação (c/a) próxima a 0,52. Devido a sua grande fragilidade, a sua presença é indesejável [8]. Porém, há a possibilidade de utilização de aços de alto cromo endurecidos pela presença de fase sigma, já que esta se forma a altas temperaturas e é estável nas mesmas, contribuindo para a manutenção da dureza a quente dos materiais que a possuem. É uma fase rica em elementos ferritizantes (basicamente cromo, molibdênio e silício), o que faz com que sua formação preferencial se dê proveniente da ferrita. Adições de tungstênio, vanádio, cobre, titânio e nióbio também favorecem a formação de sigma [10].

A formação dessa fase é possível, por exemplo, em aços inoxidáveis austeníticos contendo mais de 16% de cromo e menos de 32% de níquel. Acaba por comprometer as propriedades mecânicas de tenacidade e ductilidade e a resistência à corrosão do aço inoxidável. O comprometimento da resistência à corrosão se deve ao empobrecimento do cromo e do molibdênio presentes ao redor da fase sigma formada na matriz [1].

A fase sigma pode se formar como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando austenita secundária, com disposição lamelar ou então



divorciada. Além disso, a fase sigma pode se formar pela precipitação direta da ferrita ou austenita presentes, já que mesmo em estruturas predominantemente austeníticas, nota-se a formação dessa fase exclusivamente a partir da austenita [10].

A seguir estão listadas as quatro reações de decomposição da ferrita para a formação de fase sigma nos aços inoxidáveis que contém ferrita [10]:

1-precipitação contínua ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_{nova}$);

2-precipitação descontínua ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_{nova}$) ou ($\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_{nova}$);

3-eutetóide lamelar ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{nova}$);

4-eutetóide divorciado ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{nova}$);

Onde "nova" significa fase empobrecida em cromo e molibdênio, se comparada à fase originalmente presente na estrutura solubilizada.

As reações 1, 2 e 4 geram fase sigma com morfologia de partículas isoladas, e ocorrem quando o envelhecimento dos aços dúplex se dá próximo a 900°C. Já a reação 3 gera preferencialmente fase sigma de crescimento cooperativo, ou seja, de morfologia lamelar, especialmente quando o envelhecimento é realizado na faixa entre 700°C e 800°C. Nesse caso ocorre a formação de estrutura eutetóide lamelar composta de sigma e austenita "nova" [10]. A difusão dos elementos formadores da fase sigma é cerca de cem vezes mais rápida na ferrita que na austenita e as reações de decomposição da ferrita em sigma são mais comuns que as reações de decomposição de austenita em sigma [9].



A precipitação desta fase se inicia nos contornos de grão ou de interfase e é intensificada por diversas horas de exposição à temperaturas da ordem de 700°C a 900°C [1].

2.6-Outras fases encontradas nos aços inoxidáveis dúplex:

Além da fase sigma, nos aços inoxidáveis dúplex se dá a formação de outras fases e as de maior interesse são [10]:

-Chi: como a sigma, é uma fase frágil e indesejável num aço inoxidável dúplex por comprometer tanto a resistência à corrosão como a tenacidade. Sua presença está diretamente ligada à presença de sigma, particularmente no envelhecimento entre 600°C e 700°C por períodos de 6 a 10 horas.[10] Possui estrutura cúbica ordenada, de composição Fe- 25%Cr – 2%Ni –15-20%Mo – 1%Mn [1].

-Carbonetos: quando em temperaturas elevadas (entre 1050°C e 950°C), precipitam preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita, do tipo M_7C_3 . Tal precipitação pode ser evitada se o resfriamento for conduzido em menos de dez minutos, via de regra. Quando abaixo de 950°C, o carboneto precipitado é do tipo $M_{23}C_6$, podendo ser encontrados tanto nas interfaces ferrita/austenita como nas interfaces α/α e γ/γ [10].



-Fases R e π : a fase R (Fe_2Mo), também conhecida como Laves, é rica em molibdênio e precipita na maioria dos aços inoxidáveis dúplex entre 550°C e 700°C. A fase π , composta por 28% Fe- 35% Cr- 3% Ni- 34% Mo, também surge na mesma fase de temperaturas e ambas as fases são indesejáveis pelos mesmos motivos que são a sigma e a chi [10].

-Nitretos de cromo: principalmente no intervalo de 700°C a 900°C ou durante o resfriamento da temperatura de solubilização, devido ao aumento do teor de nitrogênio como elemento de liga nos aços inoxidáveis dúplex, torna-se mais importante a precipitação de nitretos de cromo do tipo Cr_2N . Isso se dá devido à supersaturação de nitrogênio na ferrita durante o resfriamento, causando a precipitação intergranular na ferrita. Para tratamentos isotérmicos, a formação preferencial é na interface a/a, podendo ocorrer particularmente nas interfaces a/?, já que o cromo da ferrita tem bastante mobilidade e a austenita é rica em nitrogênio [10].

-Austenita e ferrita secundárias: também conhecidas como novas, diferem das fases iniciais presentes no material e podem se formar de duas maneiras distintas. Uma delas é através da formação de fases ricas em cromo, como as fases chi, R, π , carbonetos e nitretos, ou no surgimento de sigma. A outra maneira é através da redução da fração volumétrica de ferrita quando o envelhecimento ocorre entre 600°C e 800°C, buscando o equilíbrio entre ferrita e austenita nessa temperatura.



2.7-Cinética de precipitação no aço SAF 2205:

A precipitação de fases ricas em elementos ferritizantes a partir da ferrita, como cromo e molibdênio, levam à desestabilização desta, havendo assim transformação do restante da matriz ferrítica original em austenita secundária ou nova. Um desses eventos é a precipitação dos intermetálicos ricos em cromo e molibdênio, basicamente chi e sigma. Núcleos para esta precipitação são os propiciados pela presença de carbonetos [10].

O diagrama da figura 14 ilustra a evolução da fração volumétrica da fase sigma em relação à ferrita e à austenita presentes na amostra de aço inoxidável dúplex SAF 2205 ao longo de envelhecimento isotérmico a 850°C [10]. Em linhas gerais nota-se primeiramente o consumo total da ferrita com intensa formação de fase sigma. Após este momento, a taxa de precipitação desta fase decresce, já que passa a ocorrer pelo consumo da austenita, processo este mais lento.

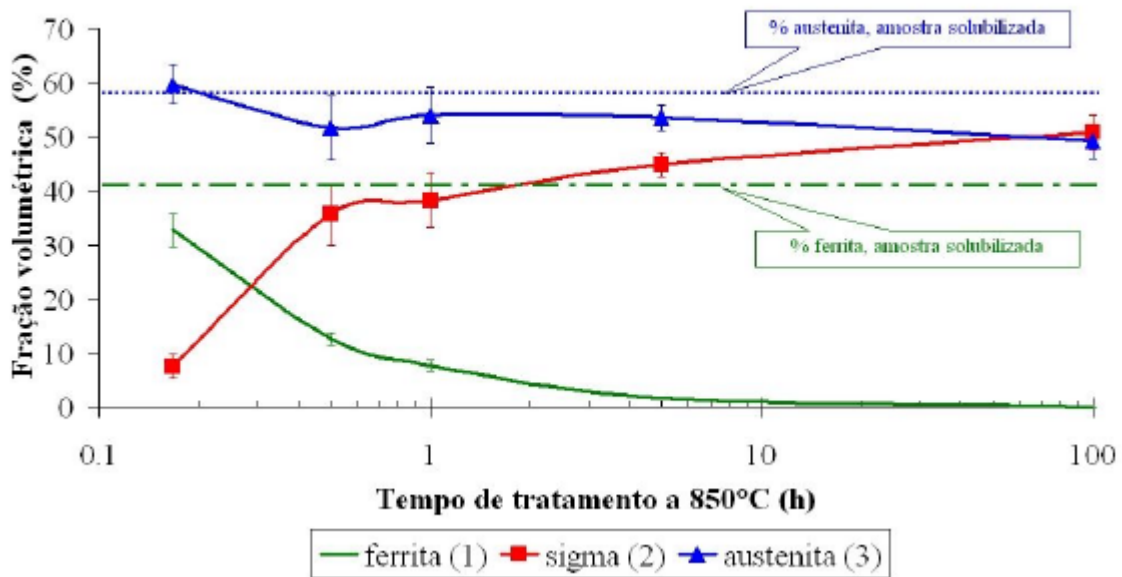


Figura 14: Fração volumétrica das fases em função do tratamento térmico de aço SAF 2205. (1) Medida por ferritoscópio. (2) Medida por estereologia quantitativa. (3) Calculada assumindo-se que apenas as três fases descritas podem estar presentes [10].

A presença de sigma, além do grande endurecimento que causa no material, acaba por comprometer também a ductilidade, impedindo muitas vezes a aplicação convencional do aço. O diagrama da figura 15 ilustra a influência do tempo de exposição e do trabalho a frio na taxa de precipitação de fase sigma em aço inoxidável austenítico 310 à 800°C. Nota-se aí o grande tempo de exposição necessário para a precipitação de fase sigma em um aço inoxidável austenítico, devido à difusão mais lenta (cerca de cem vezes em relação à difusão na ferrita) dos elementos formadores desta fase na austenita, além do fato de a sigma ser

rica em elementos estabilizadores de ferrita, principalmente cromo e molibdênio. Um outro ponto importante que fica claro neste diagrama é que quanto mais trabalhado mecanicamente a frio é o material, maior é a densidade de discordâncias, sendo intensificada a difusão dos elementos formadores de fase sigma, acelerando assim a cinética de precipitação desta fase [1]. Podemos notar claramente a redução no tempo para a precipitação e o aumento da fração volumétrica de fase sigma com o aumento da taxa de trabalho mecânico a frio.

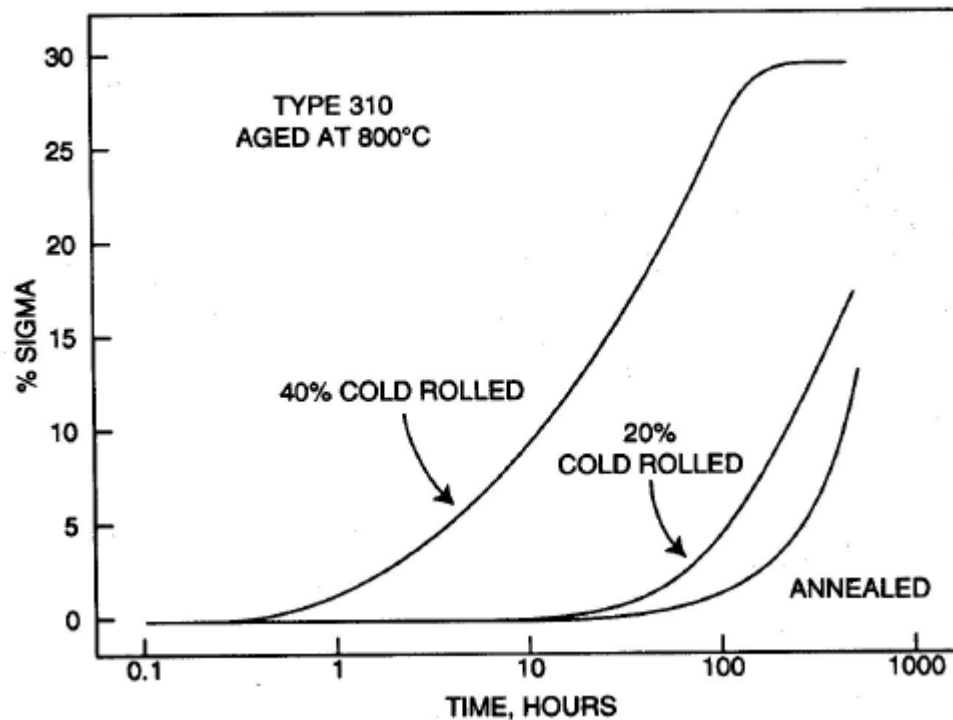


Figura 15: Fração volumétrica de sigma em função do tempo de exposição do aço AISI 310 à 800°C [1].



A presença de cobre na composição do aço vai provocar aumento na cinética de precipitação da fase sigma, além de promover endurecimento devido à precipitação de partículas de cobre [5]. O cobre não está presente na composição química do aço SAF2205, por esta razão é de se esperar que a precipitação de sigma inicie em tempos superiores a 2 min, tempo esse necessário para o início da precipitação de fase sigma em um aço baseado na liga U50, a aproximadamente 900°C. De fato, um tempo bastante superior é o que se pode observar na figura 16.

A formação dessa fase ocorre de maneira mais intensa quando há exposição à altas temperaturas por longos períodos. A figura 16 representa o diagrama de formação da fase sigma para o aço inoxidável dúplex SAF 2205, correlacionando o tempo de envelhecimento isotérmico com a respectiva temperatura de tratamento [1]. É válido para um aço com composição nominal como a dada pela norma DIN 1.4462 (C < 0,03% – Si < 1,0% – Mn < 2,0% – 21-23% Cr – 4,5-6,5% Ni – 2,5-3,5% Mo – 0,08-0,20%N), e portanto semelhante ao aço SAF2205. O diagrama da Figura 16 apresenta três regiões de precipitação. Uma delas apresenta cinética máxima a aproximadamente 475°C e indica a formação de α' , rica em cromo, responsável pela fragilização a 475°C. As outras duas regiões de precipitação se sobrepõem aproximadamente na faixa de 600°C a 900°C, relativas às fases chi e sigma [10]. O limite superior de temperatura para o surgimento de fase sigma encontra-se entre 950°C e 960°C, se considerada uma seção do ternário Fe-Cr-Ni a 50% Fe, e a faixa de temperaturas para o pico de

formação desta fase se encontra entre 800°C e 900°C, com o vértice aproximadamente na temperatura de 870°C [8].

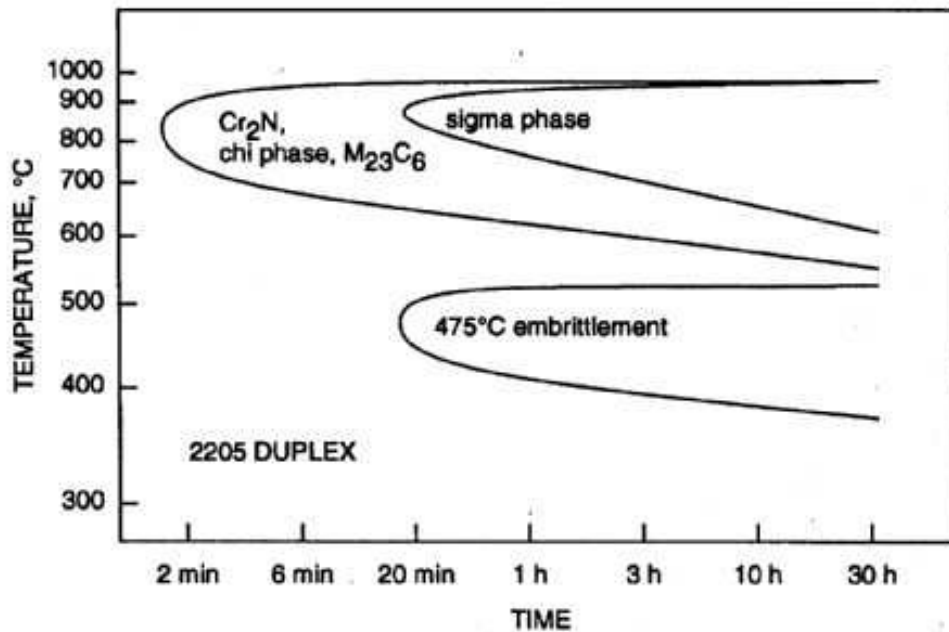


Figura 16: Diagrama de formação de fase sigma para aço inoxidável duplex SAF 2205.[1]

A tabela 1 indica a composição química nominal (% em peso) de um aço UNS S31803, por isso chamado SAF 2205.

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	C	P	S
% em peso	21-23	5,5	2,5-3,5	2,0	1,0	0,08-0,2	0,03	0,03	0,02

Tabela 1: composição química nominal de um aço inoxidável segundo a norma UNS S31803 [10].



Mesmo após a precipitação da fase sigma no material, ela pode ser dissolvida com procedimentos de intenso aquecimento do material. O período de tratamento e a temperatura utilizada vão ser determinados de acordo com o material a ser tratado. Isso também serve para dissolução de outras fases que aparecem nesses tipos de materiais, como as fases “chi” e “Laves” [1]. Um aspecto positivo da precipitação da fase sigma é a possibilidade de utilização dos aços de alto cromo endurecidos pela sua presença, uma vez que ela se forma e é estável em altas temperaturas, contribuindo para a manutenção da dureza dos materiais mesmo no trabalho a quente [10].



3-MATERIAIS E MÉTODOS

3.1-Material em estudo

O material em estudo foi obtido em forma de chapas laminadas a quente de 3mm de espessura, submetida a tratamento térmico de solubilização a 1120°C por 30 minutos, apresentando uma dureza de 256 HB. O material é de origem Sueca (Sandvik), e a tabela 2 apresenta sua composição química média.

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	V	N	C	P	S
% em peso	22,2	5,70	2,98	1,60	0,44	0,07	0,161	0,016	0,02	0,001

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

A chapa foi cortada gerando diversas amostras de formato retangular, de aproximadamente 2,0cm por 1,5cm de lados, mantendo-se a espessura.

3.2-Tratamentos térmicos

Foram produzidas quatro séries de amostras, envelhecidas isotermicamente a 700°C, 750°C, 800°C e 900°C, com tempo de envelhecimento variando de 10 minutos a 1032 horas. Os tratamentos foram conduzidos em forno tubular, como mostra a figura 17 (com variação máxima de temperatura de 2°C), com atmosfera inerte (nitrogênio puro - 99,99% N₂) para evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos, e impedir que as amostras perdessem seu nitrogênio.



Figura 17- Forno Tubular utilizado nos tratamentos térmicos. LabMat-Fei.

3.3- Preparação dos corpos de prova

Todas as amostras tratadas termicamente têm suas superfícies levemente lixadas (lixas #200) e são embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando os corpos de prova para análise. A superfície de observação corresponde a seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação. Todos os corpos de prova foram devidamente identificados com a temperatura da série correspondente e o tempo de tratamento ao qual foram submetidos.



3.4- Caracterização microestrutural

3.4.1- Identificação das fases por microscopia óptica

Os corpos de prova metalográficos, depois de embutidos e identificados são lixados com granulações #220, #320 e #500, para em seguida serem polidos utilizando-se pasta de diamante de diâmetros 6 μm , 3 μm , e 1 μm . Nas etapas de lixamento é utilizada água como fluido lubrificante, já nas etapas de polimento é utilizado álcool etílico absoluto. Para ambas as etapas é utilizada a politriz automática STRUERS ABRAMIN (figura 18), que possibilita uma ótima qualidade do polimento. O ataque químico para a revelação da microestrutura da fase sigma utiliza solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH-10%), em procedimento eletrolítico de ataque, utilizando-se 2Vcc por período de 1,5 minutos. Para o ataque é utilizado o equipamento STRUERS LECTROPOL (figura 19). Também foi utilizado o ataque *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, foram adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido durante dois minutos de imersão. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar quente. Todas as amostras preparadas metalograficamente são observadas num microscópio LEICA DMLM, identificando as regiões que contém fase sigma, preferencialmente atacadas no procedimento eletroquímico.



Figura 18: máquina Struers Abramin utilizada para os procedimentos de lixamento e polimento dos corpos de prova. LabMat-Fei.



Figura 19: máquina Struers Lectropol utilizada para a realização do ataque eletrolítico com solução de KOH. LabMat-Fei.

Caracterização quantitativa da microestrutura

3.4.2- Fração volumétrica de sigma

A fração volumétrica de fase sigma foi determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque eletrolítico em solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vdc de diferença de potencial durante 1,5 minutos, foram submetidas à análise de imagens através do software Qmetals, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado ao microscópio LEICA DMLM (figura 20). Foram analisados 90 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.



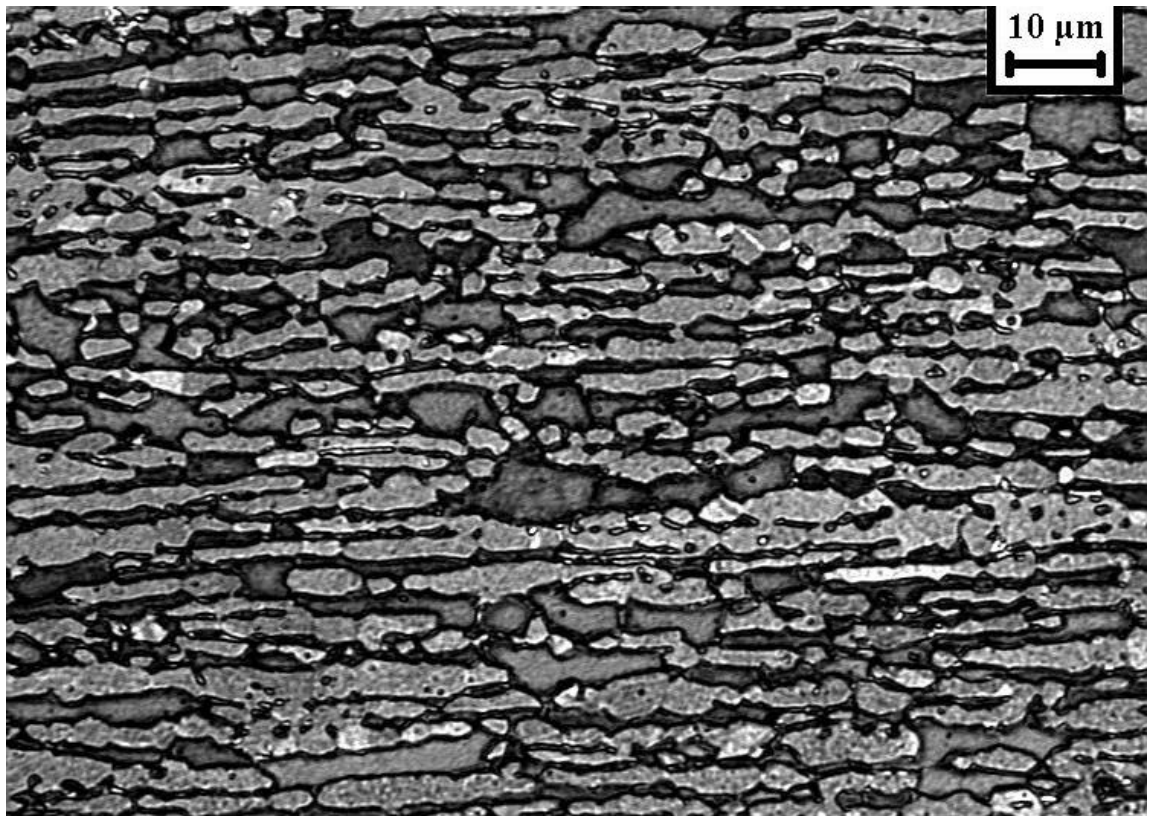
Figura 20: Microscópio LEICA DMLM e analisador de imagens. LabMat-Fei.

4-RESULTADOS EXPERIMENTAIS:

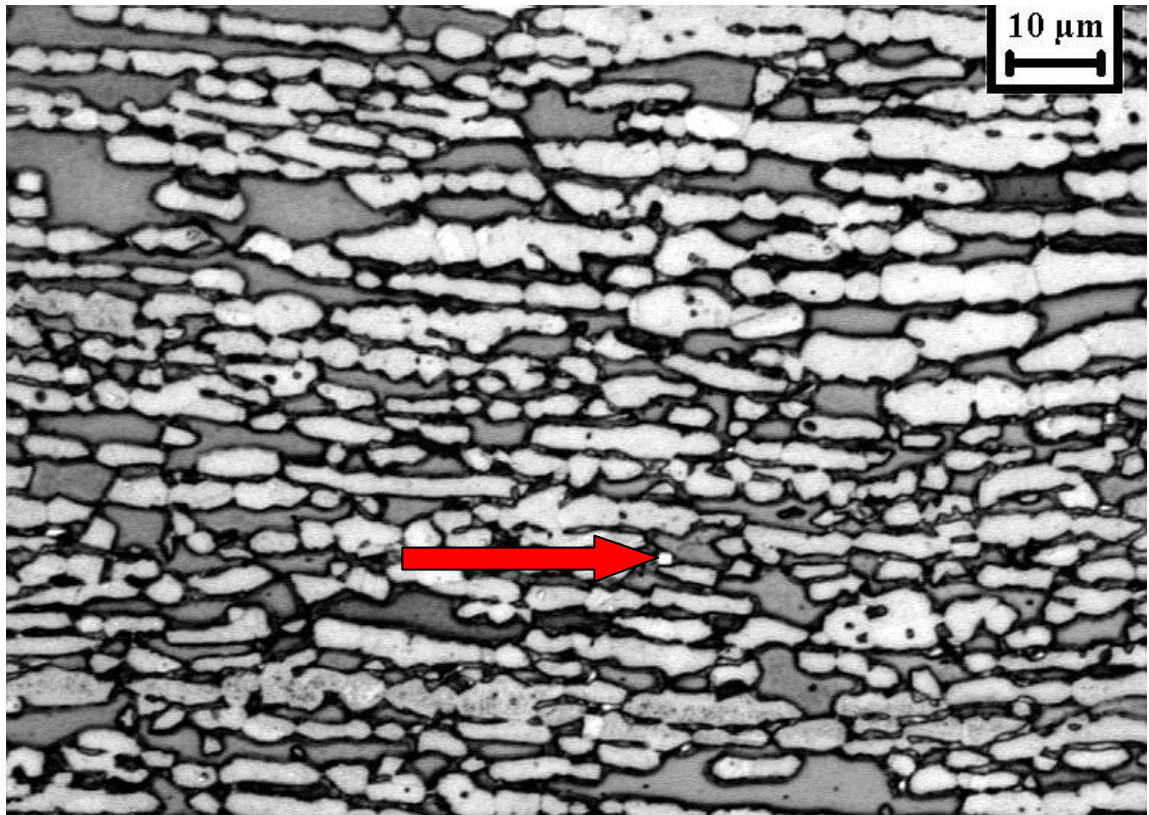
4.1. Caracterização microestrutural

4.1.1. Microscopia óptica

Feita a preparação metalográfica, as amostras passaram por diferentes ataques para a revelação das microestruturas. Foi utilizado o ataque de Behara modificado (vide item “Materiais e métodos”) para a identificação das fases presentes, no caso austenita, ferrita e sigma, como pode ser visto nas micrografias 4.1 a 4.13. Foi também utilizado ataque eletrolítico em solução de 10% de hidróxido de potássio, ataque este preferencial à fase sigma, permitindo a observação das microestruturas associadas a cada tempo e temperatura, identificação da fase sigma e quantificação de sua fração volumétrica por estereologia quantitativa.



Micrografia 4.1: Amostra de aço SAF 2205 solubilizada a 1120°C. Ferrita (escura), austenita (cinza). Ataque: Behara modificado



Micrografia 4.2: Amostra de aço SAF 2205 envelhecida por 20 minutos a 700°C. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca, indicada pela seta). Ataque: Behara modificado.