

RAFAEL MALAGUTTI LEANDRO

**INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO NO
TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO E FERRÍTICO, E NA FRAÇÃO DE
FERRITA DE UM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803**

Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado ao Centro Universitário da FEI
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia de Materiais, orientado pelo
Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2013

Rafael Malagutti Leandro

Influência do tempo e da temperatura de solubilização no tamanho de grão austenítico e ferrítico, e na fração de ferrita de um aço inoxidável dúplex UNS S31803

Trabalho de Conclusão de Curso – Centro Universitário da FEI

Comissão julgadora

Orientador

Examinador (1)

Examinador (2)

São Bernardo do Campo

__/__/2013

A Deus, à minha família, a meus amigos e todas as pessoas que participaram direta ou indiretamente, fundamentais para chegar a esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a Deus pela capacidade e oportunidade de desenvolver meu conhecimento.

A minha família e amigos, pelo total apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pelo aprendizado, compreensão, amizade e apoio.

À Profa. Dra. Daniella Caluscio dos Santos pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMat-M), pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho.

A todos que participaram diretamente ou indiretamente ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é fazer um estudo da influência das variáveis tempo e temperatura de um tratamento térmico de solubilização no tamanho de grão e na fração de ferrita de um aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205). A chapa do aço em estudo, de 3 mm de espessura, foi laminada com 22% de redução de espessura antes de ser solubilizada a 1000°C, 1100°C e 1200°C, por tempos variando entre 10 min e 96 h. A fração de ferrita das amostras foi obtida por medidas magnéticas em ferritoscópio e por estereologia quantitativa de imagens obtidas por microscopia óptica após ataque de Beraha modificado. Já o tamanho de grão foi determinado por estereologia quantitativa de imagens obtidas por microscopia óptica após ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico a 6 Vcc por 30s. Observou-se o aumento da fração de ferrita em função da temperatura de tratamento, como esperado, e foi realizado comparativo entre as duas técnicas de determinação da fração de ferrita com simulações de equilíbrio em Thermo-Calc[®] usando a base de dados TCFE6. O intercepto médio das amostras solubilizadas a 1000°C manteve-se praticamente constante em todos os tempos de solubilização estudados, em aproximadamente 9 micrômetros; após 5h de solubilização a 1100°C, e após 30 min a 1200°C, contudo, observou-se significativo crescimento de grão nas amostras.

Palavras-chave:

Aços inoxidáveis dúplex. tamanho de grão. fração de ferrita. transformação de fases. quantificação de fases.

ABSTRACT

The objective of this work is to study the influence of time and temperature of solution heat treatment on grain size and ferrite content of a duplex stainless steel UNS S31803 (SAF 2205). The steel plate under study, of 3 mm thick, was cold rolled with 22 % reduction in thickness before being annealed at 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C for times varying between 10 min and 96 h. The ferrite content of samples was obtained by magnetic measurements with feritscope and quantitative stereology over images obtained by optical microscopy after Beraha etching. Grain size was determined by quantitative stereology over images obtained by light microscopy after electrolytic etching in a solution of 10% oxalic acid for 30 seconds at 6 Vdc. It was observed the increase of the ferrite content with the increase of treatment temperature, as expected, and a comparison of the values of ferrite content obtained by the two techniques with equilibrium simulations by Thermo-Calc[®] software using the TCFE6 database was performed. The average intercept of solution-treated samples at 1000 °C remained practically constant for all times studied, at approximately 9 microns; after 5h at 1100°C and after 30 min at 1200°C, however, there was a significant grain growth in the samples.

Key-words:

Duplex stainless steels. grain size. ferrite content. phase transformation. phase quantification.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Corrosão intergranular do aço SAF 2205 recozido.	35
Tabela 2: Composição química (% em massa) do aço inoxidável dúplex SAF 2205.	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1200°C.	17
Figura 2: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1200°C.	17
Figura 3: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C.	18
Figura 4: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C.	19
Figura 5: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1000°C.	19
Figura 6: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1000°C.	20
Figura 7: Diagrama de Schaeffler.....	23
Figura 8: Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie-lines” no campo bifásico ($\alpha + \gamma$). O ponto A indica a composição (com siderando-se cromo e níquel e equivalentes) do aço SAF 2205.	24
Figura 9: Seção isotérmica a 900°C do ternário Fe-Cr-Ni. Destaque para as fases α' (em verde) e σ (em vermelho).	25
Figura 10: Diagrama TTP para o aço SAF 2205.	27
Figura 11: Movimento de uma discordância em direção a um contorno de grão, em que esse vai atuar como uma barreira à continuação do escorregamento.....	28
Figura 12: Propriedades mecânicas do aço SAF 2205 (UNS S31803) em função da fração volumétrica de ferrita.....	31
Figura 13: Microestruturas da liga SAF 2205 recozida a 1260°C por 5 minutos. Reagente químico foi 30% Ácido Nítrico eletrolítico, com 500x de aumento.	34
Figura 14: As três chapas do aço inoxidável dúplex SAF 2205.....	37
Figura 15: Representação das etapas de corte. (1) Corte para obtenção da chapa com 50 mm de largura; (2) Divisão em três chapas iguais; (3) Terceiro corte; (4) Amostra de seção longitudinal.....	37
Figura 16: Máquina de corte manual.....	38
Figura 17: Máquinas Embutidoras.	39
Figura 18: Lixadeiras utilizadas.	39
Figura 19: Politrizes utilizadas.	40
Figura 20: Laminador de produtos planos do CD MatM- FEI. (a) vista frontal; (b) Cilindro laminador em destaque.	41
Figura 21: Forno tubular Lindberg.	42
Figura 22: Recipiente com água onde foram resfriadas as amostras solubilizadas.....	43
Figura 23: Amostras solubilizadas.	43

Figura 24: Máquina de lixamento e polimento semi-automático Struers Abramin.	44
Figura 25: Máquina de corte semiautomática.....	44
Figura 26: Ferritoscópio FISCHER modelo MP30 e o padrão de calibração à direita.	45
Figura 27: a) Ferritoscópio FISCHER em destaque. b) Conjunto de aços padrão para calibração.....	45
Figura 28: Equipamento STRUERS ELECTROPOL para ataque com ácido oxálico.....	46
Figura 29: Microscópio Olympus. (a) vista frontal; (b) vista lateral.....	47
Figura 30: a) Micrografia da amostra original com 500x de aumento; b) Micrografia da amostra original com 1000x de aumento; c) Micrografia da amostra deformada com 500x de aumento; d) Micrografia da amostra deformada com 1000x de aumento. Ataque eletrolítico com ácido oxálico na seção longitudinal.	48
Figura 31: Micrografias das amostras solubilizadas a 1000°C. De cima pra baixo, os tempos de tratamento: a) 10 min; b) 30 min; c) 1 h; d) 5 h; e) 24 h; f) 96 h. Aumento: 500x (micrografias à esquerda) e 1000x (micrografias à direita). Ataque eletrolítico com ácido oxálico.	51
Figura 32: (a) Microestrutura da amostra deformada plasticamente; (b) Microestrutura da amostra solubilizada a 1000°C por 10 min. Aumento: 1000x. Ataque: Oxálico.	52
Figura 33: a) Amostra solubilizada a 1000°C por 10 min; b) Amostra solubilizada a 1000°C por 96 horas.	52
Figura 34: Tratamento a 1000°C. Tamanho de grão vs tempo de solubilização.....	53
Figura 35: Micrografias das amostras solubilizadas a 1000°C. De cima pra baixo, os tempos de tratamento: a) 10 min; b) 30 min; c) 1 h; d) 5 h; e) 24 h; f) 96 h. Aumento: 500x (micrografias à esquerda) e 1000x (micrografias à direita). Ataque eletrolítico com ácido oxálico.	55
Figura 36: Amostra tratada a 1100°C por 10 min; b) Amostra tratada a 1100°C por 96 h. Aumento: 1000x.	56
Figura 37: Tratamento a 1100°C. Tamanho de grão vs tempo de solubilização.....	56
Figura 38: Micrografias das amostras solubilizadas a 1200°C. De cima pra baixo, os tempos de tratamento: a) 10 min; b) 30 min; c) 1 h; d) 5 h; e) 24 h; f) 96 h. Aumento: 500x (micrografias à esquerda) e 1000x (micrografias à direita). Ataque eletrolítico com ácido oxálico.	59
Figura 39: a) Amostra tratada a 1200°C por 10 min; b) Amostra tratada a 1200°C por 96 h. Aumento: 1000x.	59
Figura 40: Tratamento a 1200°C. Tamanho de grão vs tempo de solubilização.....	60

Figura 41: Acima: Microestruturas tratadas por 10 min. Aumento 1000x; Abaixo: Microestruturas tratadas por 96 h. Aumento 1000x; Da esquerda para a direita: as temperaturas de tratamento foram 1000, 1100 e 1200°C.....	61
Figura 42: Tamanho de grão vs. tempo de solubilização, para as três temperaturas de tratamento: 1000, 1100 e 1200°C.....	62
Figura 43: Micrografias ilustrando a microestrutura dúplex solubilizada por 5 h, em que a região branca é a fase austenita e a região preta é a fase ferrita. a) 1000°C; b) 1100°C; c) 1200°C. Ataque: Beraha modificado; Aumento: 1000x.....	63
Figura 44: Quantificação da fração de ferrita da amostra tratada a 1000°C. a) Ferritoscópio; b) Esteorologia quantitativa.	64
Figura 45: Simulação da fração volumétrica das fases presentes no aço dúplex para a temperatura de 1000°C.	64
Figura 46: Quantificação da fração de ferrita da amostra tratada a 1100°C. a) Ferritoscópio; b) Esteorologia quantitativa.	66
Figura 47: Simulação da fração volumétrica das fases presentes no aço dúplex para a temperatura de 1100°C.	66
Figura 48: Quantificação da fração de ferrita da amostra tratada a 1200°C. a) Ferritoscópio; b) Esteorologia quantitativa.	67
Figura 49: Micrografias ilustrando as microestruturas das amostras solubilizadas a 1200°C por 96 h. Ataque: Beraha modificado. Aumento: 500x.....	68
Figura 50: Simulação da fração volumétrica das fases presentes no aço dúplex para a temperatura de 1200°C.	68
Figura 51: Comparação entre as frações de ferrita das amostras solubilizadas. a) Ferritoscópio; b) Esteorologia quantitativa.....	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Aços inoxidáveis dúplex	14
2.2 Metalurgia física	15
2.3 Influência da microestrutura na resistência mecânica do aço dúplex.....	28
2.4 Influência da microestrutura na resistência à corrosão do aço dúplex.....	33
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	36
3.1 Metalografia da amostra original	38
3.2 Laminação e metalografia da amostra deformada plasticamente	40
3.3 Tratamento térmico de solubilização.....	41
3.4 Têmpera e metalografia das amostras tratadas termicamente	42
3.5 Medição da quantidade de ferrita com Ferritoscópio.....	44
3.6 Ataque químico das amostras solubilizadas.....	46
3.7 Medição do tamanho de grão pelo método de interceptos e da fração de ferrita.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Microestrutura da amostra original e laminada	48
4.2 Análise do tamanho de grão das amostras solubilizadas	49
4.3 Análise da fração de ferrita das amostras solubilizadas	63
5 CONCLUSÕES.....	71
REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O estudo de caracterização de aços é muito importante para o desenvolvimento de novas tecnologias, o que acarreta numa melhoria na qualidade de produtos que são fabricados para as mais diversas áreas onde esse material é utilizado.

Uma classe de aços de extrema importância é a dos inoxidáveis. Nos Estados Unidos, menos do que 2% da quantidade de aço produzida é desse tipo de aço (SEDRIKS, 1996). Apesar dessa pequena parcela, por serem aplicados como materiais base para a construção de equipamentos resistentes à corrosão na maioria das indústrias, particularmente na química, de petróleo, de processos, de energia, os aços inoxidáveis possuem importância tecnológica e econômica muito superior a das outras classes que tem uma maior porcentagem de produção.

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contém em sua composição química no mínimo 11% de cromo em solução sólida. Esse teor de cromo previne a formação de ferrugem em ambientes sem atmosfera contaminante. É devido a essa propriedade que a designação popular “inoxidável” foi concebida a esses aços. A resistência à corrosão é garantida por uma fina camada superficial, conhecida como película “passiva”, que é auto-regenerativa em uma ampla variedade de meios.

Comumente, os aços inoxidáveis são divididos em três grupos de acordo com a estrutura metalúrgica que possuem. Existem os austeníticos (apresentam a fase austenita que é cúbica de face centrada), os ferríticos (apresentam a fase ferrita que é cúbica de corpo centrado), os martensíticos (apresentam a fase martensita que é tetragonal de corpo centrado). Aços inoxidáveis, que contém austenita e ferrita em quantidades aproximadamente iguais, são denominados dúplex (SEDRIKS, 1996).

Os aços inoxidáveis dúplex não são materiais novos, existindo relatos de que foram descobertos em meados da década de 30 nos Unieux Laboratories, do Jacob Holzer Group. A primeira aplicação foi principalmente como ligas para fundição, nos anos 30 e 40, na Suécia, Alemanha e França (HOCHMANN et al, 1977). A família dúplex, como o próprio nome sugere, é composta por ligas que contém essencialmente duas fases: austenita e ferrita, o que resulta em excelente combinação de resistência à corrosão, resistência mecânica, à abrasão e facilidade de processamento, se comparadas a outras ligas. Essas propriedades atendem as necessidades de indústrias químicas, petroquímicas, de papel e celulose, de agroquímicos, marítima, de óleo e gás, entre outras, o que torna o dúplex apropriado para essas utilizações. Abordando especificamente a resistência mecânica, essa propriedade é exibida com sucesso por essa liga, devido à microestrutura desse material ser formada pela combinação das

propriedades de duas fases de características distintas, que possuem refinado tamanho de grão.

O objetivo deste trabalho é fazer um estudo da influência das variáveis tempo e temperatura de um tratamento térmico de solubilização no tamanho de grão austenítico e ferrítico, e na fração de ferrita de um aço inoxidável dúplex UNS S31803. Espera-se, que através desse estudo, seja possível identificar as melhores condições de processamento desse material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão discutidos conceitos importantes sobre a liga metálica dúplex, verificando como as variáveis temperatura e tempo de solubilização influenciam na microestrutura e consequentemente na resistência mecânica desse material.

2.1 Aços inoxidáveis dúplex

Utilizados em escala industrial por aproximadamente 50 anos, os aços inoxidáveis dúplex são ligas que apresentam o sistema ferro-cromo-níquel como composição química principal, e possuem microestrutura composta essencialmente por ferrita e austenita. Por apresentarem essa combinação de fases, se comparados aos ferríticos, possuem melhor plasticidade, soldabilidade e tenacidade, e, se quando comparados aos austeníticos, possuem maior resistência mecânica e melhor resistência à corrosão de maneira geral (ECKENROD; PINNOW, 1984). Além disso, características específicas que distinguem os aços dúplex das outras famílias de aços inoxidáveis são a habilidade de incorporar altas concentrações de cromo e molibdênio (elementos químicos que controlam a resistência do aço à corrosão galvânica e por pite), a boa resistência à corrosão sob tensão fraturante causada pelo cloro, e a alta resistência mecânica à temperatura ambiente.

Esse tipo de aço é aplicado tanto no estado forjado (deformado plasticamente) quanto no estado fundido, em ambientes marinhos e de severo ataque químico, onde há necessidade do material apresentar combinação de boas resistências mecânica e à corrosão. Os produtos que podem ser produzidos a partir desse aço, por justamente apresentar as propriedades destacadas anteriormente, são trocadores de calor, centrifugadores, bombas, válvulas, tubos e estruturas em geral (SEDRIKS, 1996).

Os aços inoxidáveis dúplex que contêm baixo teor de carbono, entre 0,01 e 0,08%, são frequentemente deformados mecanicamente, enquanto que os que possuem alto teor de carbono, entre 0,03 e 0,5%, são utilizados no estado fundido.

Antes de 1968, o procedimento comum para a obtenção deste tipo de aço era fundir a carga com sopro de oxigênio num forno elétrico e fazer o refino deste material por certas práticas de escória. O teor de carbono era reduzido pelo sopro de oxigênio, porém não se atingia um valor adequado para a composição desse elemento na liga, sendo que, além disso, havia grande perda de cromo por oxidação (SEDRIKS, 1996).

Em 1968, a Union Carbide iniciou a comercialização de uma técnica de produção conhecida como AOD (argon-oxygen decarburization – descarburização por sopro combinado de argônio e oxigênio), que foi muito bem aceita pelos produtores de aços inoxidáveis nos Estados Unidos (SEDRIKS, 1996).

Nessa técnica, o teor de carbono é reduzido pelo sopro de uma mistura de gases específicos, no caso, argônio e oxigênio. As vantagens obtidas com esse procedimento são que baixos níveis de carbono podem ser obtidos mesmo com a utilização de cargas com alta concentração de carbono, havendo poucas perdas e baixa oxidação do cromo presente na liga. Estimativas variam entre 0,01 a 0,02% de carbono, menor que o teor máximo exigido pelo tipo L de aços inoxidáveis austeníticos da AISI, de 0,03%. Outra grande vantagem dessa técnica é a redução significativa do teor de enxofre, em que concentrações de até 0,0005% desse elemento podem ser alcançadas, diminuindo a fragilidade pela menor quantidade de inclusões de sulfeto presentes na microestrutura (SEDRIKS, 1996).

2.2 Metalurgia física

A importância das ligas metálicas, que contêm em sua composição química os elementos cromo, ferro e níquel, é indiscutível, visto que essa combinação resulta em boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Por esse motivo, o sistema ternário Fe-Cr-Ni é um dos mais estudados dentre aqueles têm o ferro como componente base.

Estudos metalográficos com o sistema Fe-Cr-Ni, ou seja, com alteração da proporção entre componentes, temperatura e outras variáveis, identificam a presença de quatro fases sólidas. Dentre essas, três são soluções sólidas: austenita (γ), que apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada; ferrita α , cúbica de corpo centrado e com maior teor de ferro em relação aos outros componentes; ferrita α' , cúbica de corpo centrado e maior teor de cromo em relação aos demais componentes. A quarta fase sólida presente é intermetálica, denominada fase sigma (σ), que apresenta estrutura cristalina tetragonal e tem como principais características: alta dureza, fragilidade e não-magnetismo. Constatase também que

a fase σ não ocorre para teores de níquel acima de 10% e nem quando a temperatura do sistema está acima dos 900 °C. Não obstante, a presença dessa fase intermetálica ocorre para uma larga faixa de teores de cromo.

Fazendo-se um detalhamento das especificidades da fase sigma, essa foi constatada pela primeira vez por Bain e Griffiths em 1927 (HALL e ALGIE, 1966; BARBOSA *et alli*, 1976; RAYNOR e RIVLIN, 1988), quando esses faziam suas pesquisas sobre o ternário Fe-Cr-Ni. Pelo fato desta fase apresentar elevada dureza (equivalente em alguns casos a 940 HV ou 68 HRC) e ser muito frágil (ensaios de microdureza induziam trincas no microconstituente em estudo), os pesquisadores denominaram o constituinte metalográfico formado por sigma de “B” (de “brittleness”, fragilidade em inglês). Por apresentar trinta átomos por célula unitária de sua estrutura tetragonal, de relação (c/a) próxima de 0,52, a fase sigma a temperatura ambiente é não magnética (DAVIS, 1994). Na maioria das vezes, a fase sigma é prejudicial às propriedades do aço, sendo as principais afetadas, a resistência à corrosão e a tenacidade (BRANDI e PADILHA, 1990). Contudo, há a possibilidade de utilização de aços de alto cromo endurecidos pela presença da fase sigma, visto que essa se forma e é estável a altas temperaturas, o que contribui para a manutenção da dureza a quente dos aços dúplex que a possuem em sua microestrutura (GILMAN, 1951).

A fase ferrita presente na microestrutura do aço dúplex, processo de conformação mecânica a frio anterior e tratamentos a temperaturas elevadas podem aumentar a taxa de formação de sigma. Essa fase é rica em elementos ferritizantes e, com isso, nos aços dúplex, a formação de sigma acontece a partir da ferrita. Elementos de liga formadores de sigma apresentam difusão mais rápida na ferrita do que na austenita (ex. cromo difunde-se 100 vezes mais rapidamente), o que facilita a formação da fase intermetálica (HOAR e BOWEN, 1953; HALL e ALGIE, 1966; SOLOMON e DEVINE, 1982; BRANDI e PADILHA, 1990; POTGIETER *et alli.*, 1991; NILSSON, 1992; LAGNEBORG, 1991).

É importante destacar que a letra grega δ , para diagramas envolvendo ligas ferrosas, é utilizada para representar uma fase cúbica de corpo centrado formada na solidificação. De acordo com algumas referências (PUGH; NISBET, 1950; SOLOMON; DEVINE, 1982; RAYNOR; RIVLIN, 1988) cujo tema é o ternário Fe-Cr-Ni, convencionou-se o uso da letra α para a fase ferrita formada a partir de reações de difusão e a partir do estado líquido, suprimindo-se o uso de δ .

Foram obtidas seções isotérmicas do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR; RIVLIN, 1988) em três temperaturas diferentes: 1200°C, 1100°C e 1000°C, com intuito de identificar as fases presentes, verificar quais mudanças ocorrem nos campos monofásicos e bifásicos quando se

altera a temperatura e composição dos elementos, e, além disso, estabelecer quais condições são ótimas para a obtenção um aço com microestrutura dúplex. A seção isotérmica a 1200°C do ternário Fe-Cr-Ni está ilustrada na Figura 1.

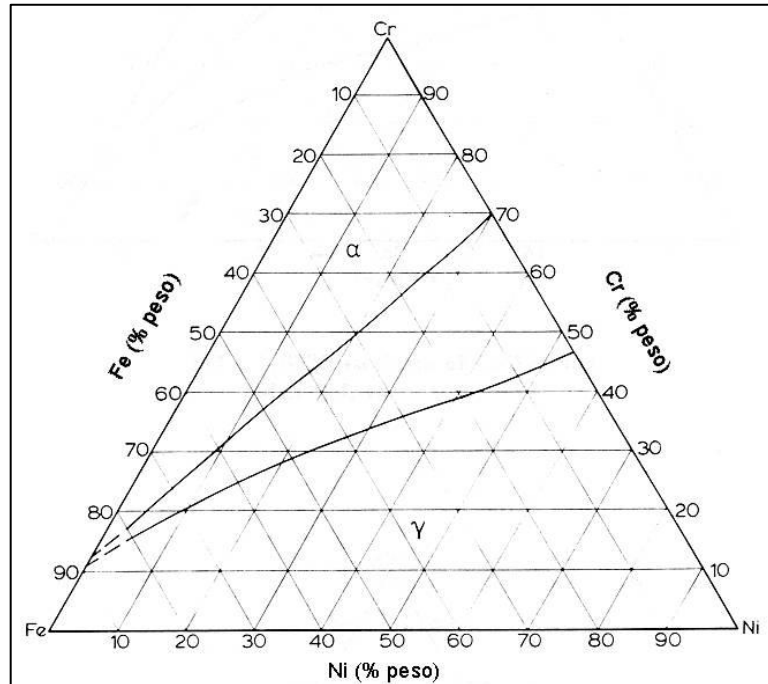


Figura 1: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1200°C.
Fonte: Autor “adaptado de” RAYNOR; RIVLIN, 1988.

Para comparar com a literatura, foi obtida a seção isotérmica a 1200°C para essa temperatura através do software Thermo-Calc[®], que está mostrada na Figura 2.

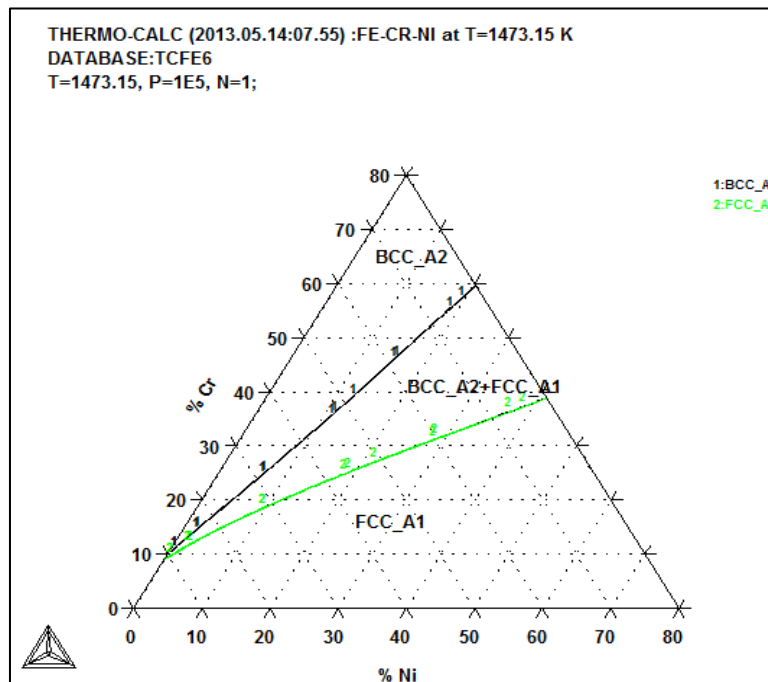


Figura 2: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1200°C.
Fonte: Thermo-Calc[®]

Através da observação da seção isotérmica das Figuras 1 e 2, nota-se a presença do campo bifásico, onde coexistem as fases ferrita e austenita. Fazendo uma análise do diagrama, pode estabelecer uma composição química adequada para se fazer um tratamento de solubilização a 1200°C e se obter uma microestrutura dúplex. Ao fazer a comparação do diagrama da Figura 1 com o diagrama da Figura 2, percebe-se uma pequena diferença quanto à porcentagem em massa dos elementos nas linhas de separação dos campos monofásicos e bifásico, porém ambos evidenciam uma mesma tendência. Restringindo as variáveis de processo em temperatura de solubilização de 1200°C e composição química da liga, uma estrutura dúplex seria obtida, por exemplo, com 50% de ferro, 30% de cromo e 20% de níquel segundo RAYNOR e RIVLIN (1988).

Diminuindo-se a temperatura de solubilização em 100°C, ou seja, para uma temperatura de 1100°C, o diagrama ternário Fe-Cr-Ni tem o aspecto ilustrado na Figura 3. Da mesma maneira que para o diagrama a 1200°C, foi simulado no Thermo-Calc® o diagrama do ternário a 1100°C. Obteve-se o diagrama demonstrado na Figura 4.

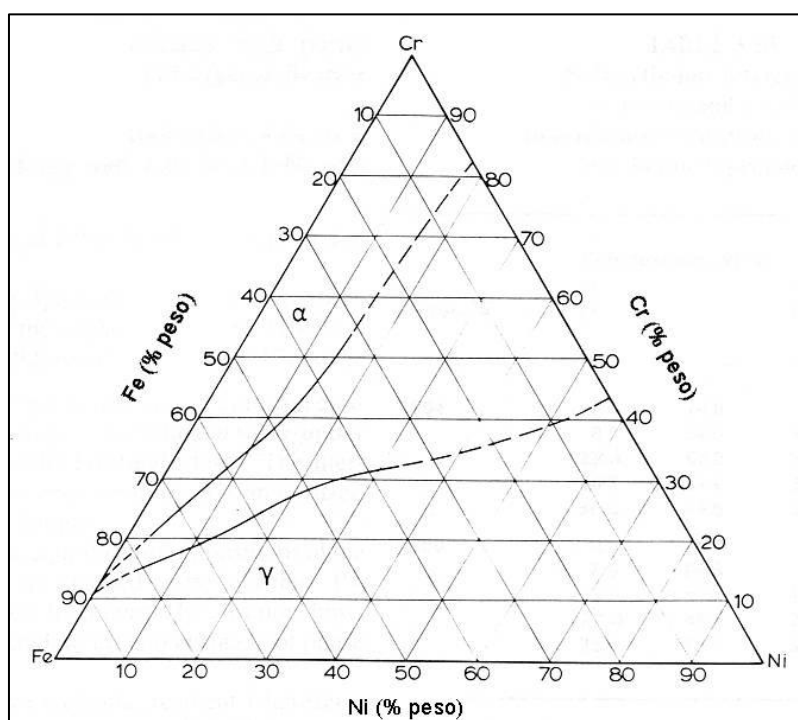


Figura 3: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C.

Fonte: Autor “adaptado de” RAYNOR; RIVLIN, 1988.

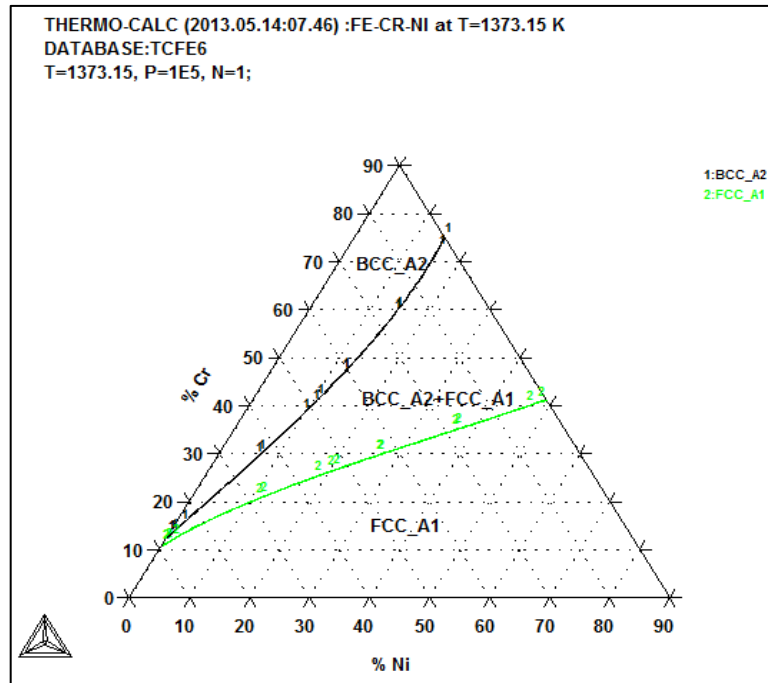


Figura 4: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C.
 Fonte: Thermo-Calc[®].

A busca pela melhor alternativa de tratamento térmico e obter o material nas melhores condições traz outra seção isotérmica, reduzindo-se mais 100°C, ou seja, o comportamento de equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni a 1000°C, que pode ser visto na Figura 5.

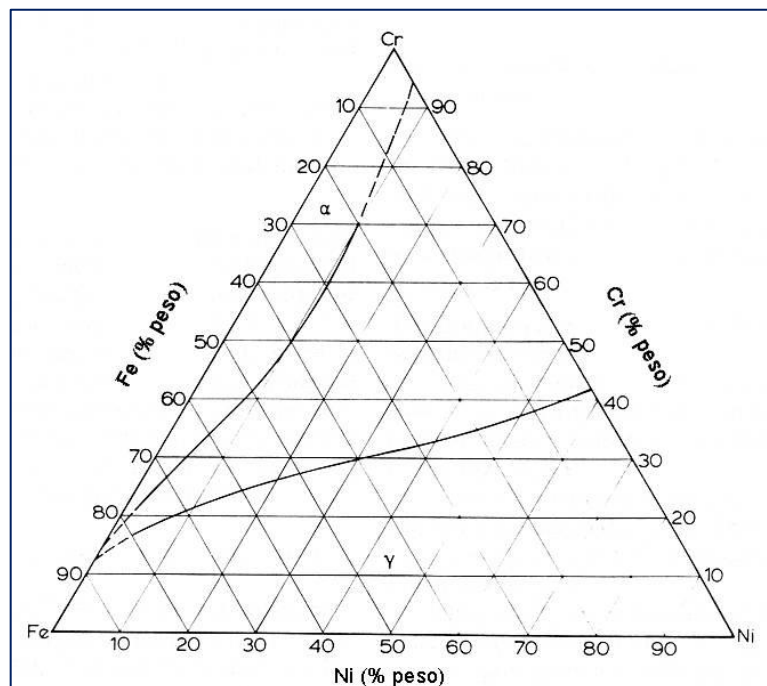


Figura 5: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1000°C.
 Fonte: Autor “adaptado de” RAYNOR; RIVLIN, 1988.

A simulação no Thermo-Calc[®] para a temperatura de 1000°C também pode ser adicionada como mais um parâmetro para avaliação, como pode ser visualizado o diagrama da Figura 6.

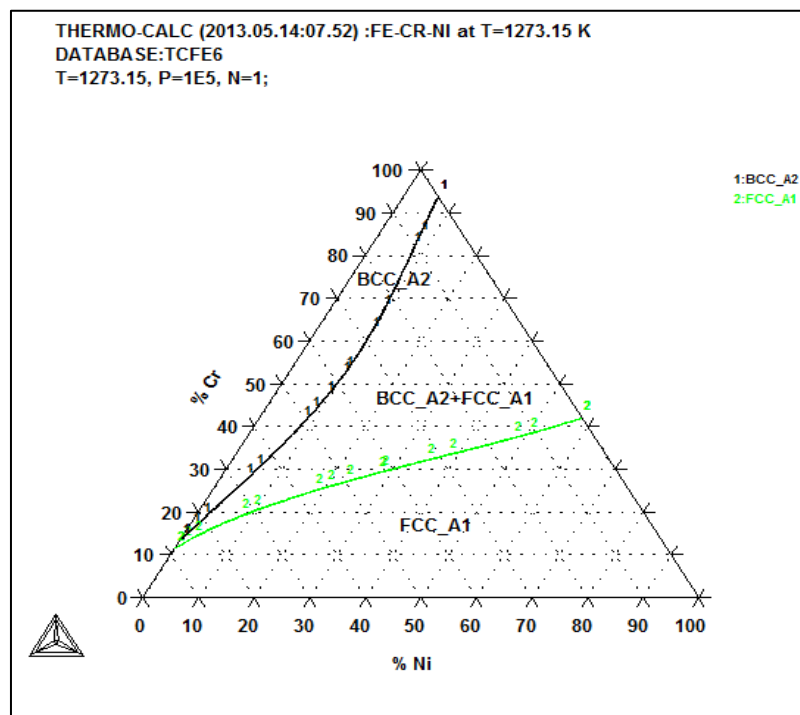


Figura 6: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1000°C.
Fonte: Thermo-Calc[®].

Os diagramas ternários do sistema Fe-Cr-Ni em questão, para as temperaturas de 1100°C e 1000°C, trazem algumas constatações importantes para a decisão de quais variáveis de processamento devem ser consideradas para a obtenção da microestrutura composta por austenita e ferrita.

Uma constatação muito importante que deve ser comentada é que, ao se observar os diagramas (seções isotérmicas) construídos com base em diferentes temperaturas, nota-se que o campo bifásico cujas fases componentes são austenita e ferrita (dúplex) aumenta à medida em que a temperatura de solubilização é reduzida, ou seja, para temperaturas de tratamento menores, a possibilidade de se combinar diferentes teores dos elementos químicos e produzir uma estrutura dúplex é mais ampla. Portanto, para a composição que foi dada como exemplo no ternário a 1200°C (50%Fe, 30%Cr, 20%Ni), a diminuição da temperatura de solubilização facilita a formação da estrutura bifásica. Outro detalhe importante é que não há grande variação no comportamento dos sistemas quando se faz a comparação entre os obtidos na

literatura e os fornecidos pelo software, o que traz confiabilidade para os resultados futuros de simulações realizadas com o Thermo-Calc e a base de dados TCFE6.

A análise das variáveis envolvidas, como composição química e temperatura que foram discutidas, e outras como o tempo de tratamento e o posterior resfriamento são de fundamental importância para que o aço dúplex seja produzido com boas propriedades.

Os efeitos gerados pelos principais elementos de liga nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão podem ser diretamente atribuídos à partição preferencial que esses têm em relação a uma das fases componentes das ligas metálicas.

Os elementos químicos cromo, molibdênio e silício são estabilizadores da fase ferrita, e por isso, a concentração desses elementos nessa fase será maior que a concentração média de cada um em toda a liga dúplex. Da mesma forma, níquel, nitrogênio, manganês, carbono e cobre são estabilizadores da austenita e terão maior concentração nesta fase do que no restante da liga.

Pesquisas demonstram que o grau de partição de elementos de liga (cromo, níquel e manganês) permanece constante entre as duas fases, a não ser que haja mudanças significativas nas composições químicas dos diferentes tipos de ligas. Foi constatado também que o nitrogênio tem certa influência na partição do cromo entre as fases austenita e ferrita (POTGIETER; CORTIE, 1991).

Os principais elementos de ligas e as respectivas funções, que os tornam imprescindíveis na composição das ligas metálicas, estão descritos a seguir (POTGIETER; CORTIE, 1991; SEDRIKS, 1996):

- a) Cromo: principal função está em propiciar resistência à corrosão ao material. Esse elemento livre em solução sólida na matriz permite a formação de uma camada auto-regenerativa, que faz a proteção o material contra agentes corrosivos, chamada película passiva. Contudo, existe um limite máximo que o teor de cromo pode atingir sem que haja aumento da taxa de formação da fase sigma, o que poderia reduzir a ductilidade e a tenacidade da liga.
- b) Molibdênio: o principal benefício gerado pela adição desse elemento de liga é o de aumentar a resistência à corrosão por pite e em fresta. O teor máximo que o molibdênio pode ter na composição da liga é 4% em massa, pois esse elemento amplia o campo da fase sigma, e, com a sua formação, a ductilidade do material pode ser prejudicada.

- c) Níquel: tem a função de controlar a microestrutura da liga a fim de se obter ótima resistência à corrosão por pite em conjunto com boa resistência mecânica e ductilidade.
- d) Cobre: proporciona boa resistência a corrosão em condições redutoras. Além disso, promove aumento de dureza por precipitação e contribui para a fragilidade pela facilitação da formação da fase sigma. O teor de cobre estabelecido depende da concentração de cromo na liga. Quanto maior a quantidade de cromo, menor o teor de cobre. Comumente usa-se o cobre numa concentração máxima de 2%, porque teores maiores reduzem a ductilidade do material.
- e) Silício: proporciona o aumento de resistência à corrosão sob tensão fraturante da liga. Teores maiores do que 1% em massa geram maior formação de fase sigma, o que pode prejudicar outras propriedades como a própria resistência à corrosão de maneira geral.
- f) Manganês: propicia o aumento da solubilidade do nitrogênio na matriz, e por isso, é utilizado em conjunto com esse outro elemento para reduzir o teor de níquel na liga. Contribui para a redução de inclusões, pois forma sulfetos de manganês, além de ser um agente desoxidante. O ponto negativo é o fato de que promove a formação de fase sigma.
- g) Nitrogênio: função de estabilizar a fase austenita e promover o balanceamento do teor das fases componentes da liga. Por ser um elemento intersticial, aumenta o limite de escoamento e de resistência do material à temperatura ambiente. Propicia a redução de fases intermetálicas ou carbonetos e também aumenta a resistência à corrosão por pite. Outro ponto positivo é que esse elemento retarda a formação das fases sigma e chi, prejudiciais ao aço. Verificou-se que o molibdênio melhora os efeitos positivos gerados pelo nitrogênio. O nitrogênio pode substituir o níquel como estabilizador da austenita.
- h) Carbono: tem a função de aumentar a dureza e a resistência mecânica da liga. Teores baixos de carbono, 0,03% ou menores (em massa) são objetivados para garantir boa trabalhabilidade, além de evitar a precipitação de carbonetos e diminuir a susceptibilidade do material à corrosão localizada.

- i) Titânio e Nióbio: elementos de liga responsáveis pela resistência à corrosão, por evitar a combinação do cromo com o carbono, reduzindo a probabilidade do fenômeno de sensitização e assim, garantindo resistência à corrosão ao material.
- j) Tungstênio: suprime a precipitação de fase sigma (quando adicionado em teores de 1 a 3%).

A partir do conhecimento do sistema Fe-Cr-Ni, que é a base da composição química do aço dúplex, e também conhecendo os principais elementos de liga e seus efeitos nas propriedades do aço, a otimização da concentração dos elementos de liga adicionais para formar uma microestrutura que vai apresentar propriedades específicas para uma aplicação é feita através dos conceitos de cromo e níquel equivalentes, que podem ser calculados, em porcentagem mássica, através das equações (1) e (2):

$$\% \text{ Cr equivalente} = \% \text{Cr} + 2(\% \text{ Si}) + 1,5(\% \text{Mo}) + 5(\% \text{V}) + 5,5(\% \text{Al}) + 1,75(\% \text{Nb}) + 1,5(\% \text{Ti}) + 0,75(\% \text{W}) \quad (1)$$

$$\% \text{ Ni equivalente} = \% \text{Ni} + \% \text{Co} + 30(\% \text{C}) + 25(\% \text{N}) + 0,5(\% \text{Mn}) + 0,3(\% \text{Cu}) \quad (2)$$

Essas equações permitem o uso do diagrama de Schaeffler, ilustrado na Figura 7.

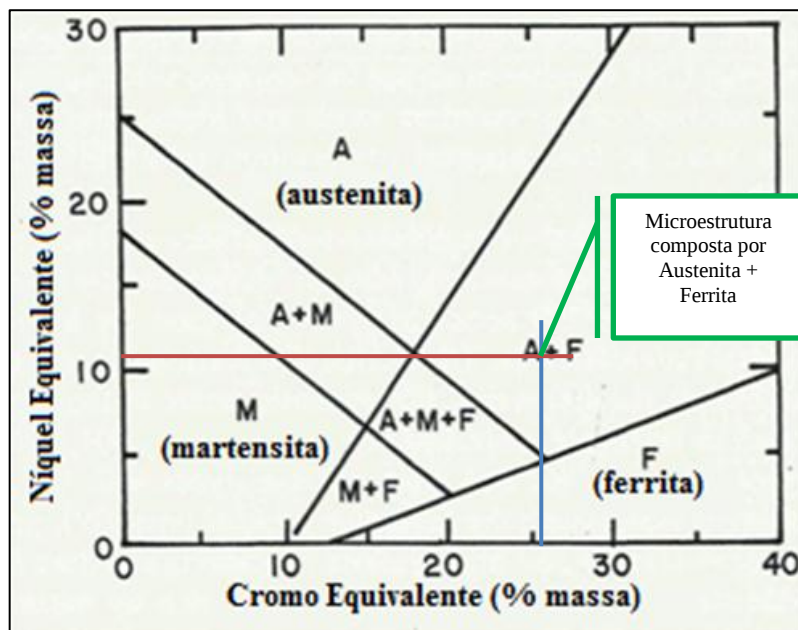


Figura 7: Diagrama de Schaeffler.

Fonte: SEDRIKS, 1996.

Com os conceitos de cromo e níquel equivalentes, pode-se avaliar de forma mais precisa as fases geradas no sistema Fe-Cr-Ni, de maneira que se considera a influência dos outros elementos de liga na formação da microestrutura de um aço dúplex.

Utilizando-se como composição química média do aço SAF 2205 22,0% Cr; 5,5% Ni; 3,0% Mo; 1,7% Mn; 0,8% Si; 0,14% N; 0,03% C (SEDRIKS, 1989), e considerando-se que os elementos estão todos em solução sólida, os valores para cromo e níquel equivalentes seriam 26,2% e 11,5%, respectivamente. Com isso, ao traçar sobre a Figura 3 as linhas que definem o equilíbrio entre α e γ (“tie-lines”) fornecidas por RAYNOR e RIVLIN (1988) e a composição “equivalente” de cromo e níquel do aço SAF 2205 obtém-se a Figura 8, onde é possível verificar que o tratamento isotérmico deste aço a aproximadamente 1100°C, acompanhado de resfriamento rápido, tem a capacidade de formar a estrutura dúplex ferrita-austenita. Se a “tie-line” que passa pelo ponto A da Figura 8 for paralela à traçada a direita desse, tem-se que o aço SAF 2205 solubilizado a 1100°C e resfriado rapidamente tenderá a apresentar microestrutura formada por aproximadamente 39% em peso de ferrita e 61% de austenita.

As informações apresentadas anteriormente explicam o modo de processamento mais comum dos aços inoxidáveis dúplex trabalhados: conformação a quente entre 1200°C e 900°C, obtendo-se uma estrutura composta por bandas alternadas de ferrita e austenita (POTGIETER *et alli*, 1991), seguido de tratamento isotérmico de solubilização entre 1020°C e 1120°C, com posterior resfriamento em água (VAROL e BAESLACK III, 1989), para se atingir a proporção volumétrica desejada entre as fases.

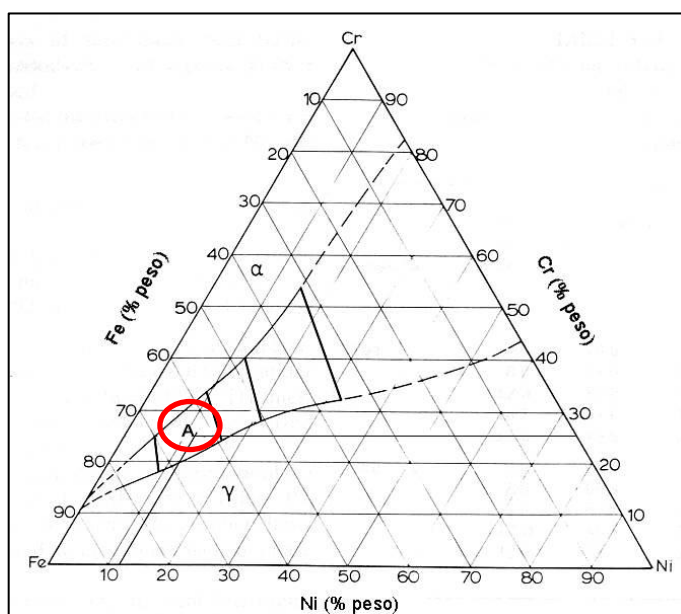


Figura 8: Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie-lines” no campo bifásico ($\alpha + \gamma$). O ponto A indica a composição (considerando-se cromo e níquel equivalentes) do aço SAF 2205.

Fonte: Autor “adaptado de” RAYNOR e RIVLIN, 1988.

O limite superior de temperatura para o surgimento da fase sigma encontra-se entre 950°C e 960°C, se considerada uma seção do ternário a 50% Fe (RAYNOR e RIVLIN, 1988). Na Figura 9, está ilustrada a seção isotérmica a 900°C do sistema Fe-Cr-Ni, que demonstra não só a presença de sigma, mas também o aparecimento de α' , que como descrita anteriormente, possui teores consideráveis de cromo.

A separação da ferrita α (com maior teor de ferro) e α' (com maior teor de cromo) ocorre na faixa de temperatura entre 900°C e 800°C, evidenciada na isoterma a 800°C do ternário, como pode ser visto na Figura 9. Esse fenômeno se dá tanto por nucleação e crescimento quanto por decomposição espinodal, sendo que a natureza da transformação é função das variáveis composição química e temperatura.

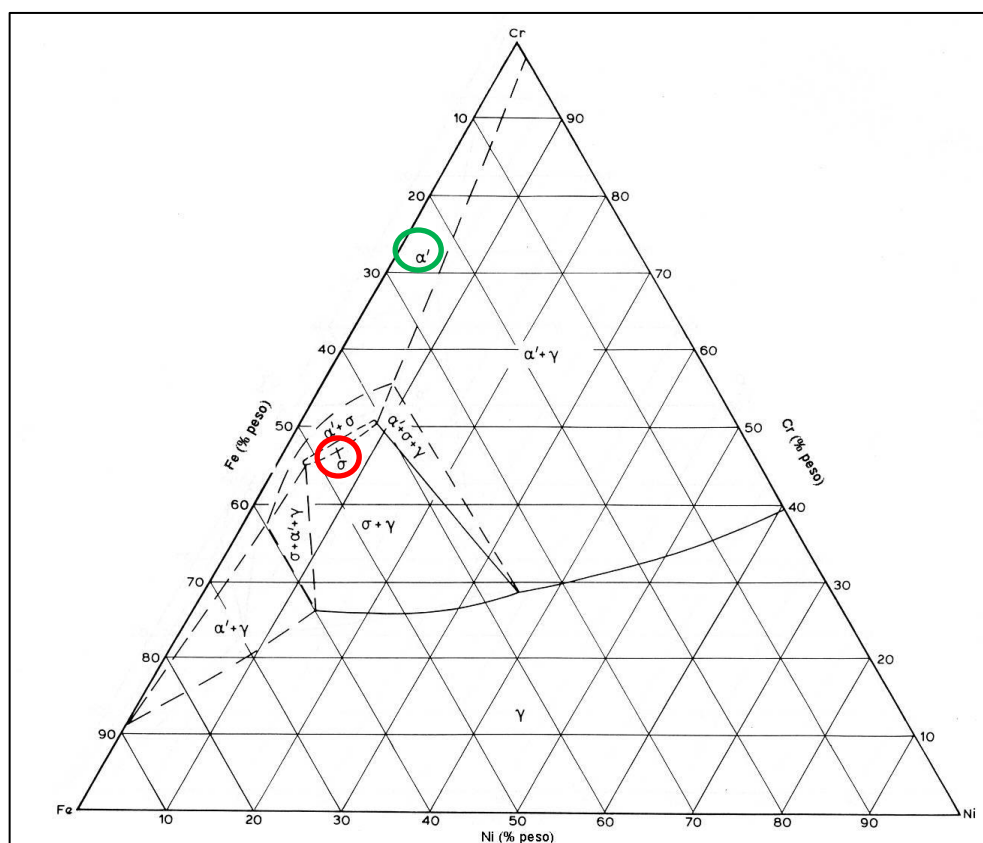


Figura 9: Seção isotérmica a 900°C do ternário Fe-Cr-Ni. Destaque para as fases α' (em verde) e σ (em vermelho).

Fonte: Autor “adaptado de” RAYNOR e RIVLIN, 1988.

É importante destacar que a formação de α' nos aços dúplex é de particular interesse quando o material é submetido a um tratamento de envelhecimento entre 450°C e 500°C, pois o aparecimento dessa fase causa fragilidade ao aço a 475°C, resultado da tendência à fratura por clivagem observada (SOLOMON e DEVINE, 1982; POTGIETER *et alli.*, 1991;

HERBSLEB e SCHWAAB, 1982). Os mecanismos de nucleação e crescimento são os principais responsáveis pela formação da fase α' acima de 400°C e abaixo dessa, o mecanismo predominante é a decomposição espinodal, segundo La VECCHIA *et alli* (1994).

Além das fases austenita, ferrita e sigma, as outras fases que podem ser encontradas no aço dúplex são carbonetos, chi, fase R e π , nitretos de cromo, austenita secundária, entre outras dependendo da composição do aço.

Os carbonetos que se encontram presentes na microestrutura do aço dúplex em temperaturas elevadas (entre 1050°C e 950°C) são do tipo M_7C_3 e precipitam preferencialmente na interface ferrita-austenita, que podem ser evitados impondo-se um resfriamento rápido (menos de dez minutos) nesta faixa de temperaturas. Abaixo de 950°C, o carboneto que se precipita a 800°C em menos de um minuto é do tipo $M_{23}C_6$, que também é mais comum na interface ferrita-austenita, mas pode aparecer nas interfaces entre mesma fase e mesmo no interior dos grãos (SOLOMON e DEVINE, 1982; NILSSON, 1992).

A fase chi (χ) tem estrutura cristalina cúbica ordenada, com composição química aproximada Fe; 25% Cr; 2% N; 15 a 20% Mo; 1% Mn. Assim como a fase sigma, é frágil e compromete tanto a tenacidade quanto a resistência à corrosão do material. Sempre associada à presença da fase sigma, principalmente num envelhecimento conduzido entre 600°C e 700°C, e, pode ser identificada por microscopia eletrônica de varredura ou difração de raios-X (técnica de extração de precipitados). Forma-se tanto na interface ferrita-austenita quanto na ferrita e se transforma rapidamente na fase sigma (SOLOMON e DEVINE, 1982; JACKSON *et alli*, 1993; THORVALDSSON *et alli* 1984).

As fases R e π são indesejáveis por apresentar as mesmas características das fases sigma e chi. A fase R (Fe_2Mo) é rica em molibdênio e sua precipitação nos aços dúplex está no intervalo de temperatura entre 550°C e 700°C. Nessa mesma faixa de temperatura, pode-se encontrar a fase π , de composição química 28% Fe; 35% Cr; 3% Ni; 34% Mo (NILSSON, 1992).

Os nitretos de cromo são precipitados que aparecem com o aumento do teor de nitrogênio no aço dúplex e se formam principalmente no intervalo térmico de 700°C a 900°C ou durante o resfriamento da temperatura de solubilização, sendo que no último caso, a precipitação de Cr_2N é possível por conta da supersaturação de nitrogênio na ferrita durante o resfriamento. Por isso, o nitreto precipita intergranularmente na ferrita (NILSSON, 1992).

A austenita secundária ou nova pode se formar por dois fenômenos distintos, sendo o primeiro a redução da fração volumétrica de ferrita quando o material é submetido a um envelhecimento entre 600°C e 800°C ao se objetivar o equilíbrio entre ferrita e austenita na

temperatura de tratamento, já que na temperatura de solubilização, há a produção de uma maior fração de ferrita. O segundo fenômeno que gera a austenita secundária é a precipitação de carbonetos, nitretos e fases χ , π e R, ricas em cromo ou na decomposição eutetóide da ferrita, que produz não só austenita nova mas também a fase sigma (HERZTMAN *et alli* (jul. 1997).

Quanto à cinética de precipitação dessas fases no aço dúplex, pode-se citar alguns diagramas TTT (tempo-temperatura-transformação) ou TTP (tempo-temperatura-precipitação), que descrevem a formação das fases em função das variáveis tempo e temperatura.

Estudos foram feitos para se obter curvas TTT de aços de composição química semelhante ao do aço dúplex SAF 2205, entre eles o aço AF22 (C < 0,03%; Si < 1,0%; Mn < 2,0%; 21 a 23% Cr; 4,5 a 6,5% Ni; 2,5 a 3,5% Mo; 0,08 a 0,20% N) e U50 (C < 0,03% – Si < 1,0% – Mn < 2,0% – 20 a 22% Cr – 5,5 a 8,5% Ni – 2 a 3%Mo – N < 0,20% – 0,5% Cu). Através das curvas TTT desses aços e também do aço SAF 2205 demonstrado na Figura 10, nota-se que, se for feito um tratamento térmico de solubilização a uma temperatura maior ou igual a 1000°C, e em seguida um resfriamento rápido, é possível a obtenção da estrutura bifásica, sem que haja a formação de fases intermetálicas (HERBSLEB e SCHWAAB, 1982; SEDRIKS, 1989; SOLOMON e DEVINE, 1982; SAUCEDO *et alli*, 1993; POTGIETER *et alli*, 1991).

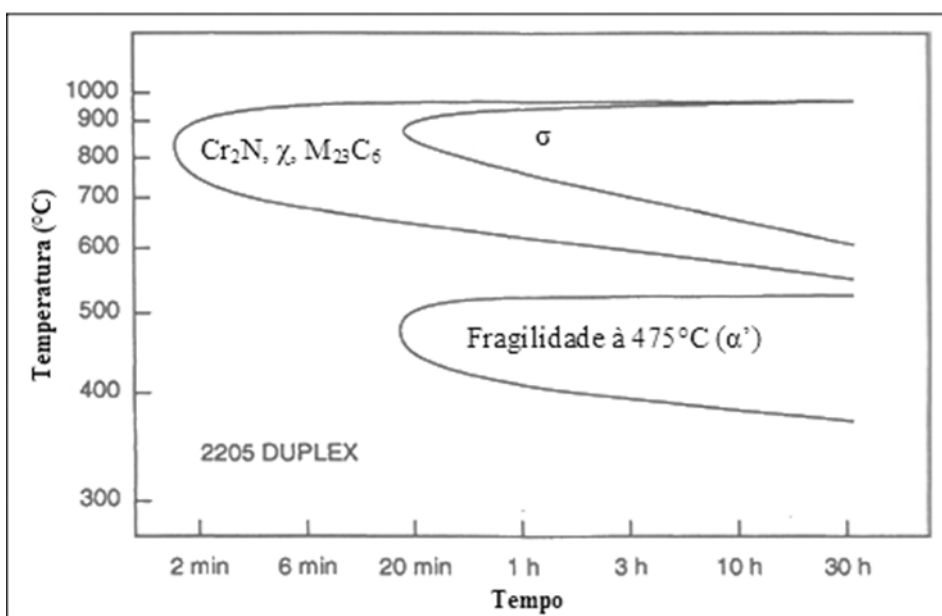


Figura 10: Diagrama TTP para o aço SAF 2205.
Fonte: Autor “adaptado de” SEDRIKS, 1996.

2.3 Influência da microestrutura na resistência mecânica do aço dúplex

O tamanho dos grãos, ou o diâmetro médio dos grãos, influencia diretamente as propriedades mecânicas exibidas por um material policristalino, que no caso deste trabalho, é um aço. Os grãos adjacentes possuem, em geral, orientações cristalográficas diferentes e um contorno de grão comum, como pode ser visualizado na Figura 11. A deformação plástica se traduz no escorregamento ou movimento de discordâncias, representado na Figura 11. O contorno de grão funciona como uma barreira ao deslocamento das discordâncias por dois motivos: mudança da direção de movimento de uma discordância em razão de orientações cristalográficas exibidas pelos grãos e descontinuidade de planos de escorregamento por falta de ordenação atômica numa região de contorno de grão.

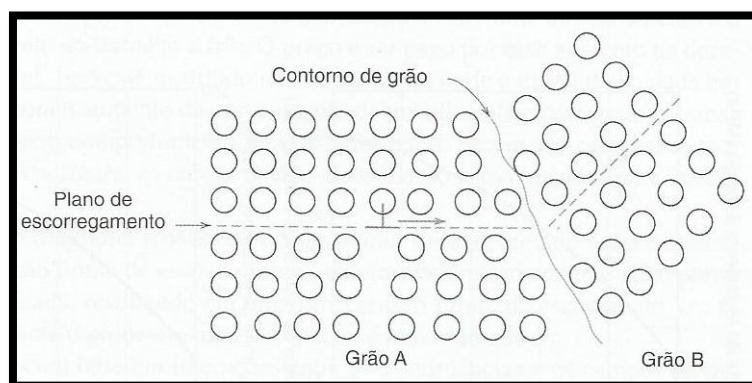


Figura 11: Movimento de uma discordância em direção a um contorno de grão, em que esse vai atuar como uma barreira à continuação do escorregamento.
Fonte: CALLISTER, 2008.

Em contornos de grão de alto ângulo, quando ocorre deformação, as discordâncias tendem a se empilhar nesse local em vez de atravessá-los. O acúmulo de discordâncias gera concentrações de tensões à frente dos seus planos de escorregamento, ocorrendo a formação de novas discordâncias em grãos adjacentes. Materiais que possuem granulação fina são mais duros e resistentes que os com granulação grosseira, pois os primeiros apresentam uma área total de contornos de grão maior para impedir o movimento de discordâncias. O aço SAF 2205, além de apresentar contornos de grão entre mesma fase (interfaces ferrita-ferrita e austenita-austenita), possui interfaces entre ferrita e austenita, que também são intransponíveis às discordâncias.

É importante destacar a equação (3), chamada de equação de Hall-Petch, que para muitos materiais (exceto os com granulometria muito fina ou muito grosseira), descreve a variação da tensão limite de escoamento em função do tamanho de grão:

$$\sigma_l = \sigma_0 + k_l \times d^{-1/2} \quad (3)$$

Onde,

σ_l é a tensão limite de escoamento;

σ_0 e k_l são constantes para cada material específico;

d é o diâmetro médio do grão.

O tamanho de grão pode ser regulado pela taxa de solidificação a partir da fase líquida e/ou através de uma deformação plástica acompanhada por um recozimento. Além do aumento de resistência mecânica, a redução do tamanho de grão da microestrutura propicia um aumento de tenacidade exibido pelo aço. Contornos de baixo ângulo não são efetivos para o aumento de resistência mecânica (baixo desalinhamento cristalográfico), porém contornos de macla conseguem bloquear as discordâncias e aumentar essa propriedade. Abordando especificamente o aço dúplex, interfaces entre austenita e ferrita também são bloqueios ao deslocamento das discordâncias na rede cristalina e geram aumento de resistência. Os precipitados que surgem na estrutura, descritos anteriormente, são também fonte de aumento de resistência mecânica (CALLISTER, 2008).

A formação de uma microestrutura depende de muitas variáveis, dentre elas, a concentração dos elementos de liga e o tratamento de solubilização têm grande importância no surgimento e na quantidade das fases presentes na liga.

Na década de 60, as interessantes propriedades mecânicas do aço inoxidável dúplex já eram discutidas na literatura. Apesar de apresentarem altos teores de cromo em sua composição, o que proporciona aumento de resistência à corrosão e diminuição de tenacidade, os aços dúplex com a proporção volumétrica estabelecida em 60% de ferrita e 40% de austenita exibem alto limite de resistência e significativos valores de energia absorvida no ensaio de impacto modo Charpy, além de baixas temperaturas de transição de fratura dúctil-frágil (FLOREEN; HAYDEN, 1968).

A grande resistência mecânica foi relacionada aos pequenos grãos da estrutura desse materiais (aproximadamente 10 μm após conformação a quente e tratamentos térmicos convencionais), fazendo a análise dos limites de escoamento e fadiga pelo equação de Hall-Petch, descrita anteriormente.

Outra propriedade exibida com qualidade por esses aços foi a alta tenacidade, atribuída não só ao reduzido tamanho de grão, mas também à presença de austenita na estrutura, sendo que as amostras contendo 57% de ferrita apresentaram temperatura de transição dúctil-frágil 149°C menor do que as amostras (com tamanho de grão similar e

mesma composição química) que continham 80% de ferrita. O que traz essa maior resistência ao impacto e a exibição de uma fratura dúctil a uma menor temperatura é o impedimento causado pela austenita à propagação das trincas de clivagem originadas na ferrita.

O tamanho de grão diminuto do aço dúplex propicia uma maior resistência mecânica do que a exibida pelas fases separadamente (FLOREEN; HAYDEN, 1968).

A liga SAF 2205 (UNS S31803) também foi estudada por ECKENROD e PINNOW (1984), nas condições recozida e soldada. Foi verificado que apesar da possibilidade de serem obtidas nesse aço frações volumétricas de ferrita entre 30% e 90% através somente de tratamentos térmicos e variações de composição química, a combinação ótima de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão pode ser atingida se a quantidade de fase ferrita estiver entre 35% e 65%. Além disso, constatou-se que o aumento da fração volumétrica de ferrita gerou grande elevação da dureza e do limite de escoamento e não teve influência significativa do limite de resistência. Não obstante, esse aumento da quantidade de ferrita acarretou numa diminuição considerável do alongamento total e da tenacidade, comprovada pela energia absorvida no ensaio de resistência ao impacto Charpy em temperaturas de -50°F (-46°C) e -20°F (-29°C). Os resultados obtidos pelos autores podem ser observados na Figura 12 (ECKENROD; PINNOW, 1984).

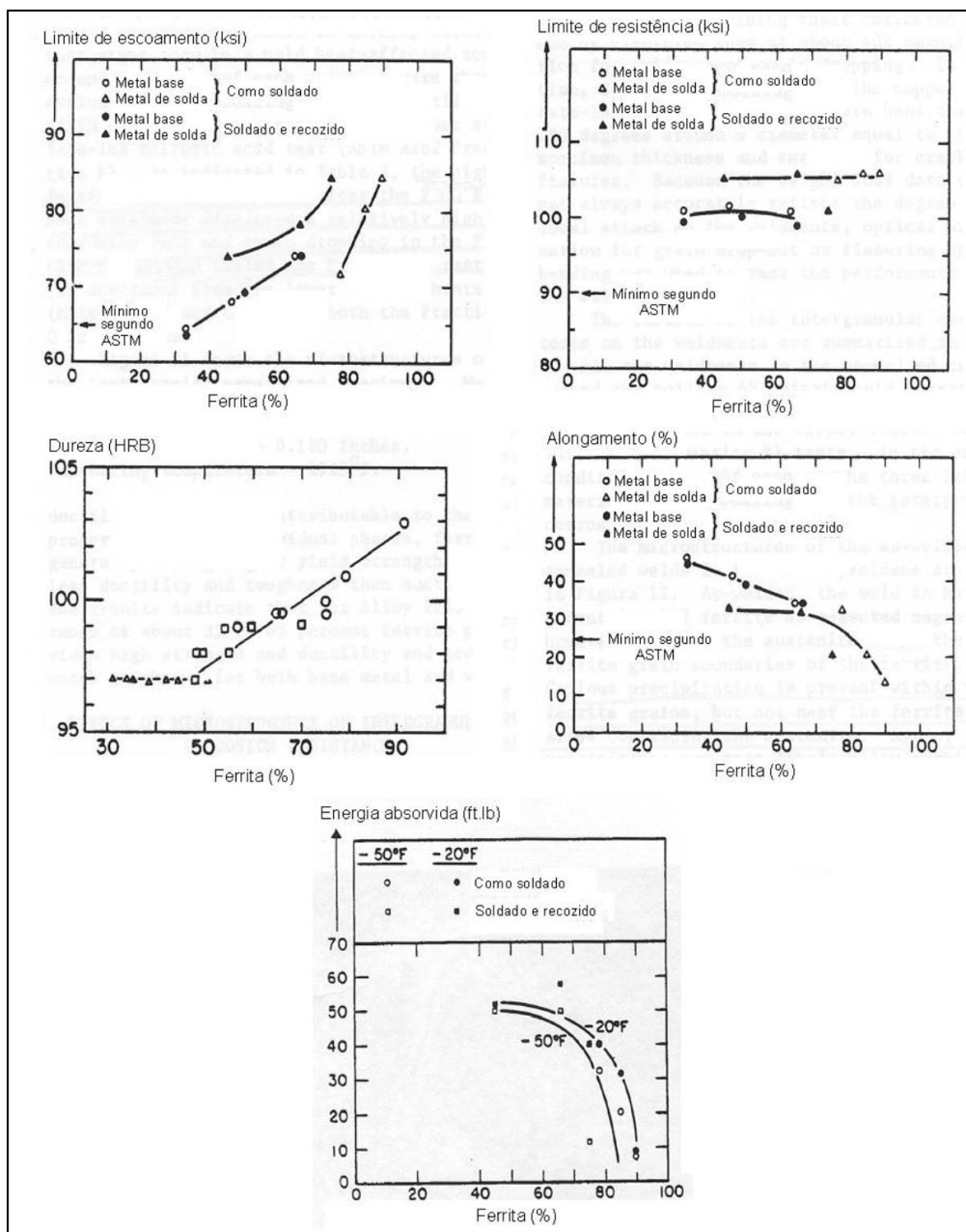


Figura 12: Propriedades mecânicas do aço SAF 2205 (UNS S31803) em função da fração volumétrica de ferrita.

Fonte: Autor “adaptado de” ECKENROD; PINNOW, 1984.

As propriedades mecânicas típicas do aço SAF 2205 são 770 MPa de limite de resistência, 515 MPa de limite de escoamento e alongamento de 32% (50 mm). A excelente resistência mecânica exibida se deve pela presença de nitrogênio como solução sólida intersticial na austenita e pelo reduzido tamanho de grão típico desse aço (ARGAWAL, 1988).

O limite de fadiga é bem definido para os aços dúplex, sendo da ordem de 285 MPa ou 63% do limite de escoamento (tensão máxima de tração). Os precipitados têm grande

influência na tenacidade do aço dúplex, já que as fases sigma e α' reduzem a energia absorvida pelo material no impacto (NILSSON, 1992).

Ao se fazer um estudo da anisotropia de chapas laminadas a quente do aço SAF 2205 quanto às propriedades de resistência mecânica e tenacidade à fratura, percebe-se que, devido ao alinhamento de inclusões na direção de laminação (em particular o sulfeto de manganês) e do direcionamento imposto à ferrita e à austenita pelo trabalho mecânico, as propriedades mecânicas estudadas obtém valor máximo na direção principal de laminação, ou longitudinal da peça. Constatou-se ainda que a resistência mecânica é proporcional ao tamanho de grão (relação de Hall-Petch), em que o tamanho de grão considerado é a espessura das bandas de ferrita. Um aspecto importante a se destacar é uma sequência de deformação plástica e posterior tratamento térmico do material, sendo que quanto maior a deformação imposta, mais alongadas e finas se tornam as áreas de ferrita e austenita, aumentando-se o bandeamento dessas fases e, por conseguinte, estruturas mais refinadas são produzidas (ROBERTI et alli, 1992; KOMENDA; SANDSTRÖM, 1993).

A microestrutura inicial, formada pela composição química e pelo histórico termomecânico, é uma variável fundamental para se avaliar o comportamento plástico de aços dúplex a temperaturas elevadas (900°C a 1200°C). Na deformação a quente, a matriz ferrítica é bastante dúctil pela ocorrência de recristalização dinâmica, enquanto que com o aumento da fração volumétrica da austenita ocorre um aumento da resistência mecânica. A partir do momento em que a microestrutura dúplex se forma, há redução significativa da ductilidade, causada pelo aparecimento de cavidades em pontos triplos e interfaces entre a austenita e a ferrita, por conta da grande diferença de comportamento mecânico exibido pelas duas fases (BALANCIN *et alli*; 2000).

2.4 Influência da microestrutura na resistência à corrosão do aço dúplex

A resistência à corrosão é um fator multidisciplinar, em que se faz necessário o conhecimento do meio corrosivo, da microestrutura do material e seu comportamento eletroquímico, além da distribuição de tensões imposta (LATANISION e SEDRIKS, 1987).

Os aços inoxidáveis dúplex apresentam excelente resistência à corrosão generalizada e por pite. O reduzido teor de carbono comumente encontrado nesse tipo de aço diminui sua susceptibilidade à sensitização, e o permite desenvolver grande resistência à corrosão intergranular (SCHILLMOLLER e KLEIN, 1981). Os altos teores de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio são os elementos de liga que contribuem para a boa resistência à corrosão exibida pelo aço dúplex, porém a redução dessa propriedade, especificamente referente a corrosão localizada, pode ser atribuída a um teor muito elevado desses elementos, que geram aumento da taxa de formação de fases intermetálicas (ex. sigma), carbonetos, nitretos e a presença de regiões empobrecidas em cromo associadas a essas precipitações.

A ótima resistência à corrosão e a propriedade de resistência à corrosão sob tensão aplicada são resultado da microestrutura composta pelas estrutura dúplex, dada pela combinação de propriedades de ferrita e austenita.

A corrosão generalizada dos aços dúplex é similar à encontrada nos aços austeníticos e ferríticos, onde se destacam os “efeitos galvânicos” que podem surgir do contato elétrico entre fases de composição química diferentes, que se manifestam em condições especiais, por exemplo quando da polarização em meios aquosos (SOLOMON e DEVINE, 1982).

A microestrutura dúplex é, por si, um fator que contribui para o aumento da taxa de corrosão independentemente de outros fenômenos, pois as diferenças entre as fases austenita e ferrita geram comportamentos eletroquímicos distintos. Esse fato faz com que ocorra um ataque preferencial ou seletivo a uma das fases, que pode se agravar por aspectos microestruturais como área de interfaces ferrita-austenita, largura das bandas de cada uma dessas fases e diferenças de orientação cristalográfica dos grãos das mesmas (SIMNIOTIS, 1995).

Com o intuito de se obter dados sobre de que maneira os efeitos microestruturais afetam a corrosão intergranular de uma liga SAF 2205, amostras foram recozidas a uma temperatura de 2300°F (1260°C) por 5 minutos em banho de sal e depois resfriadas em água para desenvolver estruturas que podem se formar numa ZAC (zona afetada pelo calor), quando o aço passa pelo processo de soldagem. Amostras de materiais com diferentes frações de ferrita passaram por dois testes diferentes. O primeiro teste foi realizado em 65% de ácido

nítrico (ASTM A262 – Practice C) e o segundo foi realizado em numa solução contendo sulfato cúprico e 16% de ácido sulfúrico (ASTM A262 – Practice E). Os ensaios mostraram que quanto maior é a fração de ferrita na microestrutura do material, maior é a taxa de corrosão e a susceptibilidade do aço à falha por esse tipo de corrosão (ECKENROD; PINNOW, 1984). As microestruturas das amostras com diferentes frações de ferrita podem ser vistas na Figura 13, bem como os resultados podem ser vistos na Tabela 1.

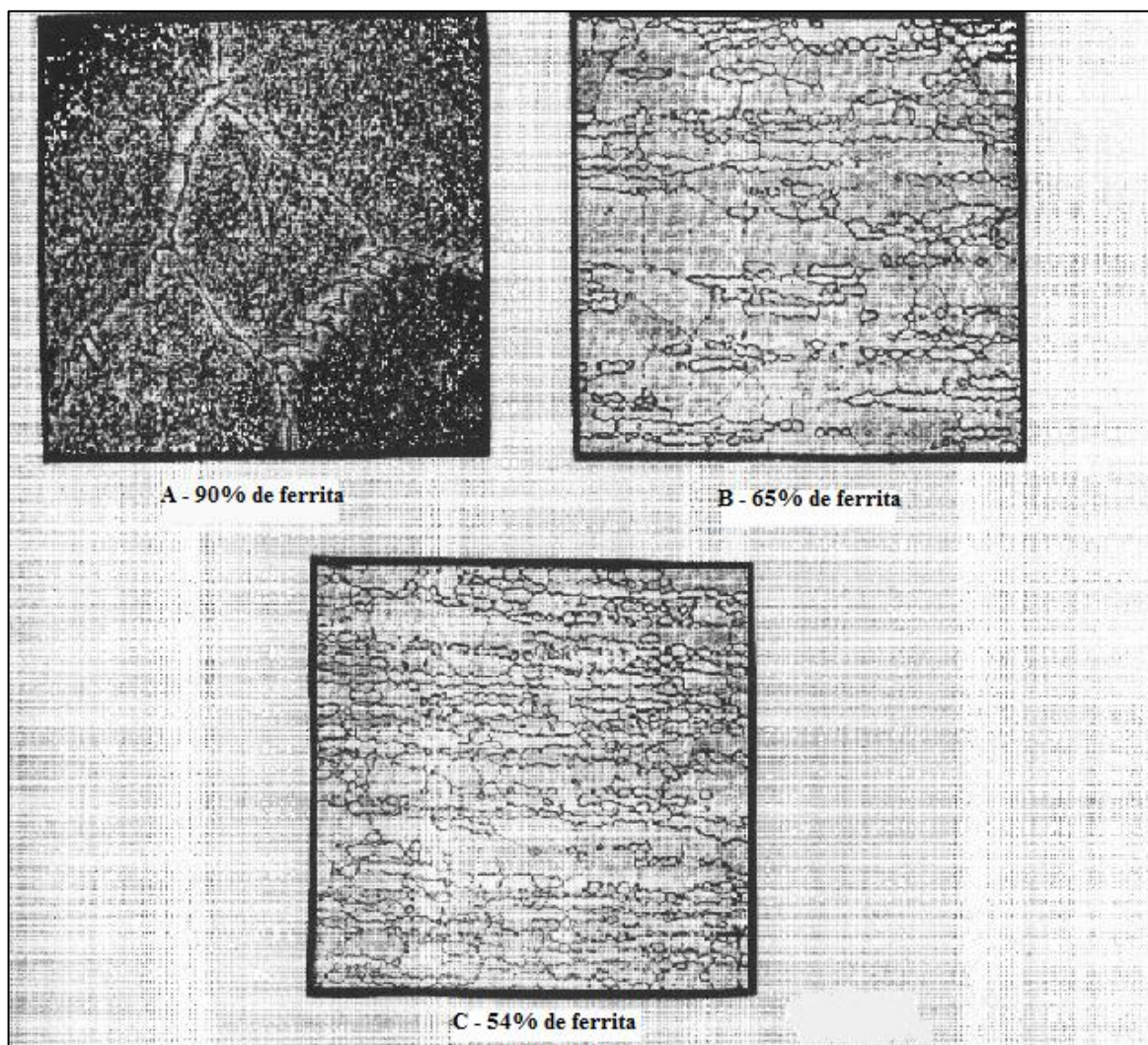


Figura 13: Microestruturas da liga SAF 2205 recozida a 1260°C por 5 minutos. Reagente químico foi 30% Ácido Nítrico eletrolítico, com 500x de aumento.
Fonte: ECKENROD; PINNOW; 1984.

Tabela 1: Corrosão intergranular do aço SAF 2205 recozido.

Material	Condição	Quantidade de ferrita (%)	Teste C (65% HNO ₃)	Teste E (CuSO ₄ + 16% H ₂ SO ₄)
A (Alta ferrita)	Recozido a 1260°C (2300°F) por 5 minutos e resfriado em água	65	P	P
		90	F	F
B (Média ferrita)		43	P	P
		65	P	P
C (Baixa ferrita)		31	P	P
		54	P	P
P – Aprovado no teste			F - Falha	

Fonte: Autor “adaptado de” Eckenrod; Pinow ,1984.

Através de estudos desenvolvidos (MAGNABOSCO; ÁVILA; RABECHINI, 2011; MAGNABOSCO, 2001; MAGNABOSCO et al., 2009) por este grupo de pesquisa, é possível perceber a importância do conhecimento da microestrutura, propriedades e processos relacionados ao aço inoxidável dúplex. Com isso, o objetivo do presente trabalho foi fazer um estudo da influência das variáveis tempo e temperatura de solubilização na microestrutura (tamanho de grão austenítico e ferrítico) e consequentemente nas propriedades do aço inoxidável dúplex UNS S31803 ou SAF 2205.

A contribuição deste trabalho está na identificação da melhor forma de processamento deste material, de maneira a atingir as propriedades adequadas para as respectivas áreas onde é utilizado. Além disso, técnicas de medição de tamanho de grão e de quantificação de fases foram utilizadas. Abordando especificamente as técnicas de quantificação de fases, utilizou-se medições magnéticas e esteorologia quantitativa, que posteriormente foram comparadas às frações de equilíbrio obtidas por simulação no software Thermo-Calc[®], com o intuito de verificar qual técnica foi a mais precisa, ou seja, que gerou resultados mais próximos da teoria.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O material estudado é aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205), que era propriedade do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI. O aço foi recebido no formato de uma grande chapa. A nomenclatura SAF 2205 deve ser compreendida da seguinte maneira: os algarismos representam os teores dos principais elementos de liga presentes num aço inoxidável, sendo que os dois primeiros (da esquerda para a direita) informam o teor de cromo (22% em massa) e os dois últimos informam o teor de níquel (5% em massa). A composição química da liga está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química (% em massa) do aço inoxidável dúplex SAF 2205.

Elemento	% massa
Carbono (C)	0,017
Silício (Si)	0,34
Manganês (Mn)	1,38
Fósforo (P)	0,02
Enxofre (S)	0,001
Cobalto (Co)	0,06
Cromo (Cr)	22,07
Molibdênio (Mo)	3,19
Níquel (Ni)	5,68
Vanádio (V)	0,13
Tungstênio (W)	0,05
Cobre (Cu)	0,15
Titânio (Ti)	< 0,005
Nióbio (Nb)	0,01
Alumínio (Al)	0,011
Estanho (Sn)	0,006
Nitrogênio (N)	0,17
Boro (B)	0,0015
Cálcio (Ca)	0,0008

Fonte: Composição química oriunda de análise gentilmente realizada pela Villares Metals S. A.

A princípio, a chapa base de aço inoxidável dúplex SAF 2205 foi levada às oficinas do Centro Universitário da FEI, onde, por meio de uma guilhotina, foi seccionada no sentido de laminação (longitudinal) gerando uma nova chapa com menor largura, de aproximadamente 50 mm. Depois disso, novamente com o auxílio da guilhotina, a nova chapa foi dividida igualmente em três chapas ainda menores, com largura mantida em 50 mm, que podem ser vistas nas Figura 14. O procedimento realizado pode ser observado na Figura 15.



Figura 14: As três chapas do aço inoxidável dúplex SAF 2205.
Fonte: Autor.

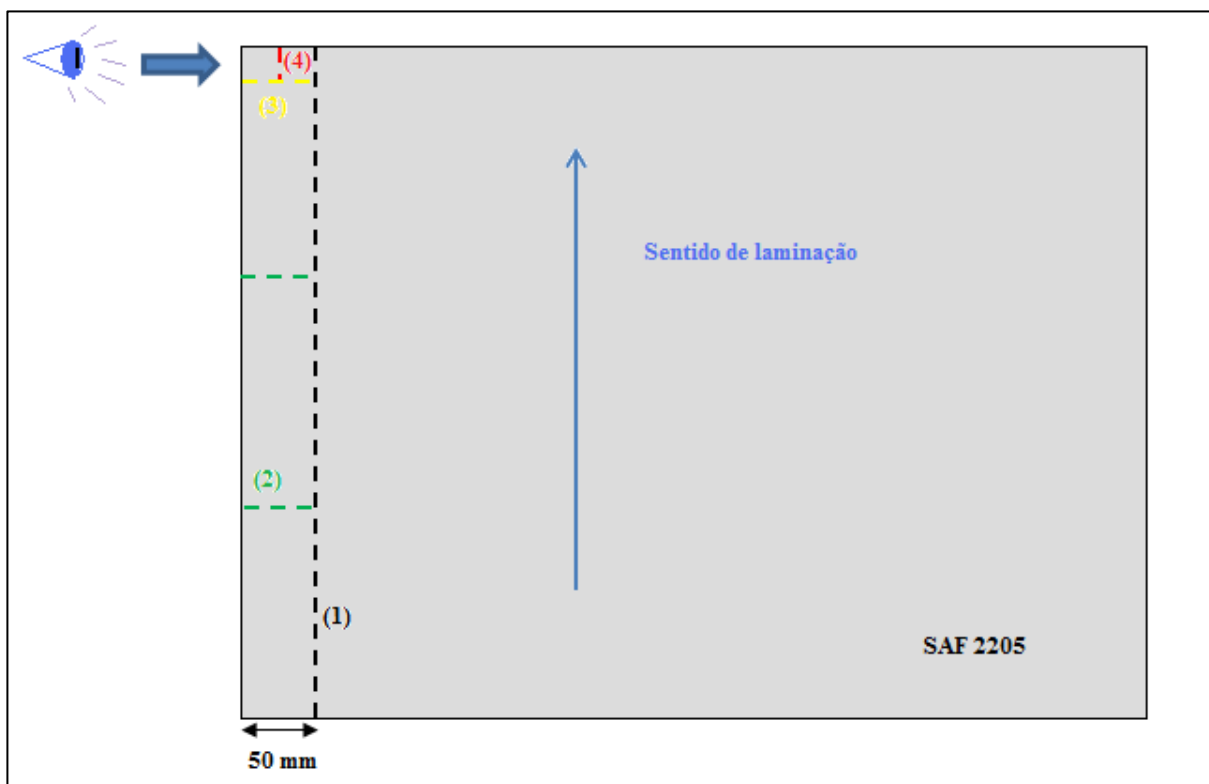


Figura 15: Representação das etapas de corte. (1) Corte para obtenção da chapa com 50 mm de largura; (2) Divisão em três chapas iguais; (3) Terceiro corte; (4) Amostra de seção longitudinal.
Fonte: Autor.

3.1 Metalografia da amostra original

Com as três chapas produzidas, uma delas foi levada à máquina de corte (cut-off manual), que pode ser vista na Figura 16, para a obtenção de uma amostra original, objetivando-se com essa amostra, fazer um estudo da microestrutura da chapa base, que havia sido laminada anteriormente e, logo, poderia apresentar uma microestrutura com um certo nível de encruamento. Além disso, essa amostra original serviu como base de comparação para as amostras que foram submetidas a um tratamento de solubilização no decorrer do trabalho.



Figura 16: Máquina de corte manual.
Fonte: Autor.

A preparação metalográfica da amostra original foi conduzida da seguinte maneira: retirou-se uma seção menor (~ 1 cm) longitudinal dessa amostra; foi feito o embutimento numa máquina embutidora (Figura 17) utilizando-se uma matriz de 25 mm de diâmetro e baquelite.



Figura 17: Máquinas Embutidoras.
Fonte: Autor.

Obtendo-se a amostra embutida, fez-se o lixamento nas lixas de 220, 320, 400 e 600 “mesh” (Figura 18); e em seguida, as amostras foram polidas nas politrizes com panos impregnados com diamante de 6 μm e 1 μm de diâmetro (Figura 19).



Figura 18: Lixadeiras utilizadas.
Fonte: Autor.



Figura 19: Politrizes utilizadas.
Fonte: Autor.

Finalizando a preparação metalográfica, fez-se um ataque eletrolítico (primeiramente com 30 segundos e depois em novas amostras polidas com 20 segundos, pois o ataque de 30 segundos foi muito intenso e corroeu demais os contornos de grão) com solução de 10% de ácido oxálico a 6 Vcc (densidades de corrente: 0,2 e 0,3, respectivamente). Após ter sido realizado o ataque químico, as micrografias com ampliações diferentes foram registradas com auxílio de microscopia óptica.

3.2 Laminação e metalografia da amostra deformada plasticamente

As três chapas produzidas a partir da chapa base foram então conduzidas até o laminador (Figura 20a e 20b). Antes de submetê-las à conformação plástica, a espessura de cada uma foi mensurada e obteve-se um valor médio de 3 mm. A redução de espessura objetivada para estudo de microestrutura era de 50%. Não obstante, por algumas limitações do equipamento e em razão do material apresentar um encruamento prévio (o que dificulta a laminação a frio), a espessura final obtida foi de aproximadamente 2,36 mm, ou seja, a redução de espessura atingida foi de aproximadamente 23%. De uma das chapas laminadas, cortou-se através da cut-off uma amostra deformada com 22% de redução de espessura e fez-se a metalografia desta com a mesma sequência de etapas utilizadas para a amostra original.

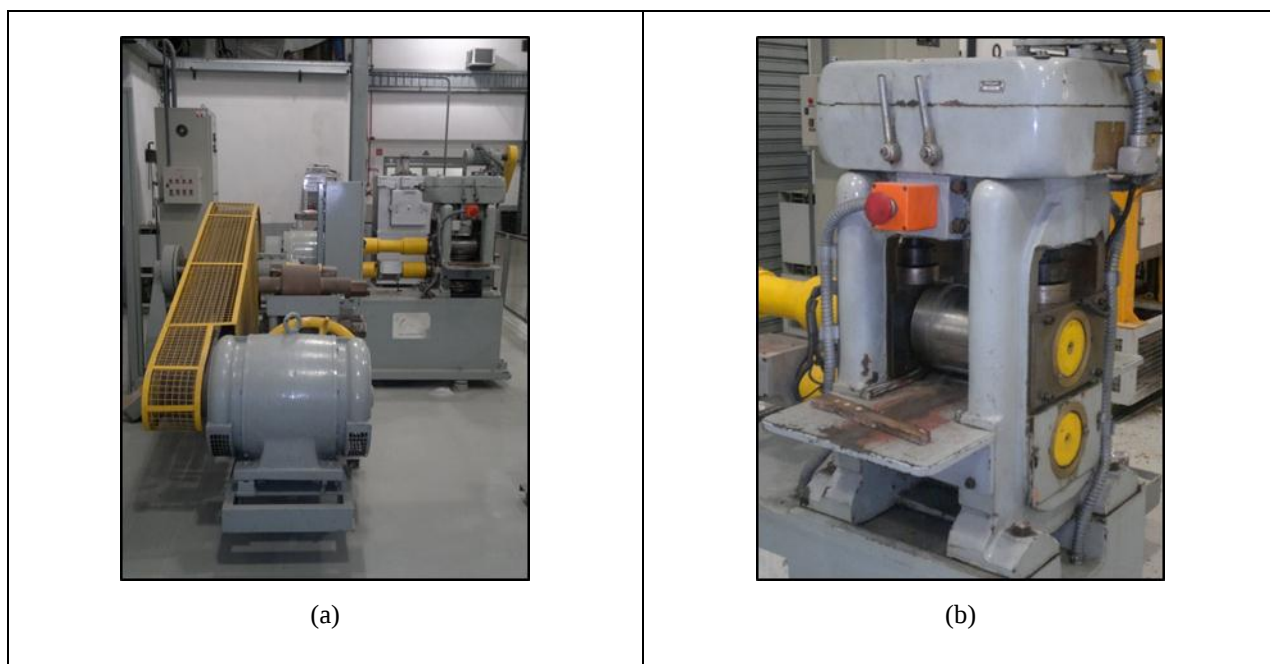


Figura 20: Laminador de produtos planos do CD MatM- FEI. (a) vista frontal; (b) Cilindro laminador em destaque.

Fonte: Autor.

3.3 Tratamento térmico de solubilização

O objetivo do trabalho é investigar a influência do tempo e temperatura de tratamento de solubilização no tamanho de grão e na quantidade de fases presentes no aço dúplex SAF 2205. Por conseguinte, das três chapas deformadas, foram retiradas no total 18 amostras para serem submetidas ao tratamento de solubilização, sendo as condições de tratamento diferentes. Os tempos estabelecidos de tratamento foram 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 5 horas, 24 horas e 96 horas. Quanto às temperaturas de tratamento, foram estabelecidas 1000°C, 1100°C e 1200°C. Portanto, três conjuntos de seis amostras foram conduzidos ao tratamento de solubilização a uma respectiva temperatura para os tempos definidos.

Antes de serem levadas ao forno tubular Lindberg (Figura 21) para receberem o tratamento térmico, as amostras foram furadas. Depois de feitos os furos, foram utilizados arames trançados de aço carbono para formar aros que facilitaram a retirada das amostras do forno depois de atingido o tempo de tratamento.

Feitas as amarrações necessárias, o forno foi carregado com as amostras de forma que a que seria submetida a um maior tempo de tratamento ficasse no fundo e assim sucessivamente. Primeiramente fez-se o tratamento com 1000°C, seguido por 1100°C e por último 1200°C. É importante ressaltar que o forno foi deixado sob vácuo durante tratamento,

todavia por algum problema específico, algumas amostras ficaram oxidadas, o que significa que o sistema de retirada do ar interno do forno falhou em alguns momentos.



Figura 21: Forno tubular Lindberg.
Fonte: Autor.

3.4 Têmpera e metalografia das amostras tratadas termicamente

Atingido o tempo de tratamento, era necessário retirar o vácuo interno do forno para que se conseguisse abri-lo e retirar a amostra tratada. Para remover a amostra do forno, foi utilizada uma ferramenta denominada tenaz, que é longa e possui um gancho na ponta, o que possibilita o alcance e o enganchamento na argola formada pela amarração da amostra. Retiradas do forno, as amostras foram rapidamente resfriadas em um recipiente com água à temperatura ambiente (Figura 22). Finalizados os tratamentos de todas as amostras, geraram-se os corpos-de-prova da Figura 23, e esses foram submetidos ao exame metalográfico, porém com as etapas de lixamento e polimento realizadas numa máquina semi-automática denominada Struers Abramin - mostrada na Figura 24. É importante destacar que além da máquina de corte manual, utilizou-se também a máquina de corte semi-automática (Figura 25) para cortes de menor dimensão a fim de maior precisão e melhor acabamento de seção.



Figura 22: Recipiente com água onde foram resfriadas as amostras solubilizadas.
Fonte: Autor.

As 18 amostras solubilizadas embutidas podem ser vistas na Figura 23.



Figura 23: Amostras solubilizadas.
Fonte: Autor.



Figura 24: Máquina de lixamento e polimento semi-automático Struers Abramin.
Fonte: Autor.



Figura 25: Máquina de corte semiautomática.
Fonte: Autor.

3.5 Medição da quantidade de ferrita com Ferritoscópio

Para a medição da fração volumétrica de ferrita contida em cada uma das amostras que passaram por diferentes condições de tratamento térmico, utilizou-se um equipamento denominado Ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI (Figura 26 e 27a), que

tem como limite de detecção 0,1% de ferrita. O procedimento se resume em posicionar e pressionar a ponta de uma caneta de leitura sobre a seção em que se deseja fazer a quantificação da fase. Essa ponta transfere um pulso magnético para a amostra e a ferrita, por ser uma fase magnética, é detectada. Para a calibração do equipamento, deve-se encostar e pressionar a ponta da caneta em um conjunto de aços padrão (Figura 27b) com diferentes percentuais de ferrita, que servem de referência para verificar se o valor registrado na amostra em que se deseja medir a fração de ferrita tem acurácia. O valor em volume de ferrita presente na amostra é registrado no visor do equipamento. Fez-se 50 medições ao longo das seções longitudinais das 18 amostras tratadas, e calculou-se a quantidade média de fase ferrita em cada uma, bem como o desvio padrão.



Figura 26: Ferritoscópio FISCHER modelo MP30 e o padrão de calibração à direita.
Fonte: Autor.

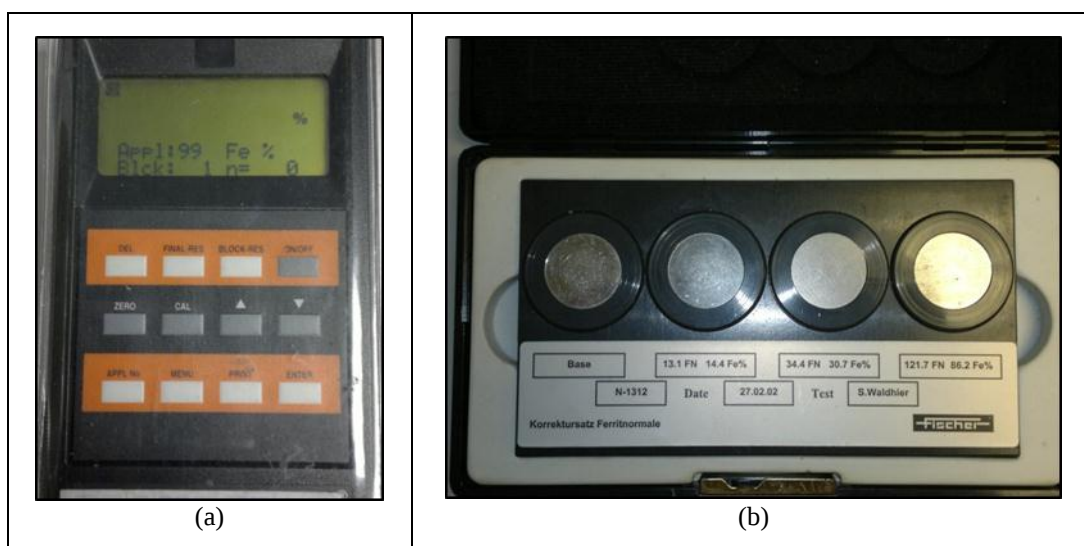


Figura 27: a) Ferritoscópio FISCHER em destaque. b) Conjunto de aços padrão para calibração
Fonte: Autor.

3.6 Ataque químico das amostras solubilizadas

As amostras solubilizadas, depois de passarem pelo lixamento e polimento, foram atacadas quimicamente com dois reagentes diferentes: ácido oxálico (eletrolítico) e Beraha modificado.

O equipamento STRUERS LECTROPOL, de ataque eletrolítico, pode ser visto na Figura 29.



Figura 28: Equipamento STRUERS ELECTROPOL para ataque com ácido oxálico.
Fonte: Autor.

O ataque com ácido oxálico para as amostras original, deformada e solubilizadas foi realizado com os mesmos parâmetros: 6 Vcc (corrente contínua) e tempo de ataque de 20 segundos. Entretanto, para a amostra solubilizada a 1000°C por 96 horas, utilizou-se os parâmetros: 3 Vcc e tempo de ataque de 10 segundos. Para a amostra tratada a 1000°C por 24 horas, o ataque eletrolítico foi realizado com 2 Vcc por 10 segundos.

Já o ataque Behara, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfito de potássio, além de 2 g de bifluoreto de amônio. O tempo de ataque pode variar entre 30 e 40 segundos de imersão ininterrupta. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação foi seca através da evaporação de álcool etílico, auxiliada por jato de ar comprimido.

3.7 Medição do tamanho de grão pelo método de interceptos e da fração de ferrita

O estudo do tamanho de grão em cada amostra tratada termicamente foi realizado com o auxílio de um microscópio óptico Olympus (Figura 30a e 30b), em que através de um software específico denominado AnalySis[®] para este tipo de análise, fez-se a caracterização do tamanho de grão na microestrutura com base no método de tamanho de interceptos. Foram registrados 20 campos de cada amostra solubilizada, em que foram obtidos o número de interceptos e a distância entre eles. Para se obter o tamanho médio de intercepto, dividiu-se o tamanho total da linha teste pela quantidade registrada de interceptos (grid). A fração de ferrita foi obtida pelo mesmo software, em que através da diferença de contraste entre as fases alcançada pelo ataque com Beraha, mediu-se 50 campos da amostra observada. As micrografias foram obtidas com o mesmo microscópio. Foi realizada uma simulação da fração volumétrica das fases estáveis em função das temperaturas estudadas com auxílio do software Thermo-Calc[®], em que foi inserida a composição do aço SAF 2205 e foi utilizada a base de dados TCF6.



Figura 29: Microscópio Olympus. (a) vista frontal; (b) vista lateral.
Fonte: Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os dados (micrografias e gráficos) obtidos para análise do tamanho de grão e da fração de ferrita nas três diferentes condições de solubilização, além de uma avaliação da microestrutura das amostras original e laminada.

4.1 Microestrutura da amostra original e laminada

As micrografias obtidas para as amostras originais podem ser vistas na Figura 30 seguir, onde se observa com clareza a distinção entre as fases austenita e ferrita, evidenciando a microestrutura bifásica formada. Além disso, nota-se o alinhamento dos grãos no sentido longitudinal no qual a chapa foi previamente laminada. Percebe-se ainda a presença de maclas na fase austenita.

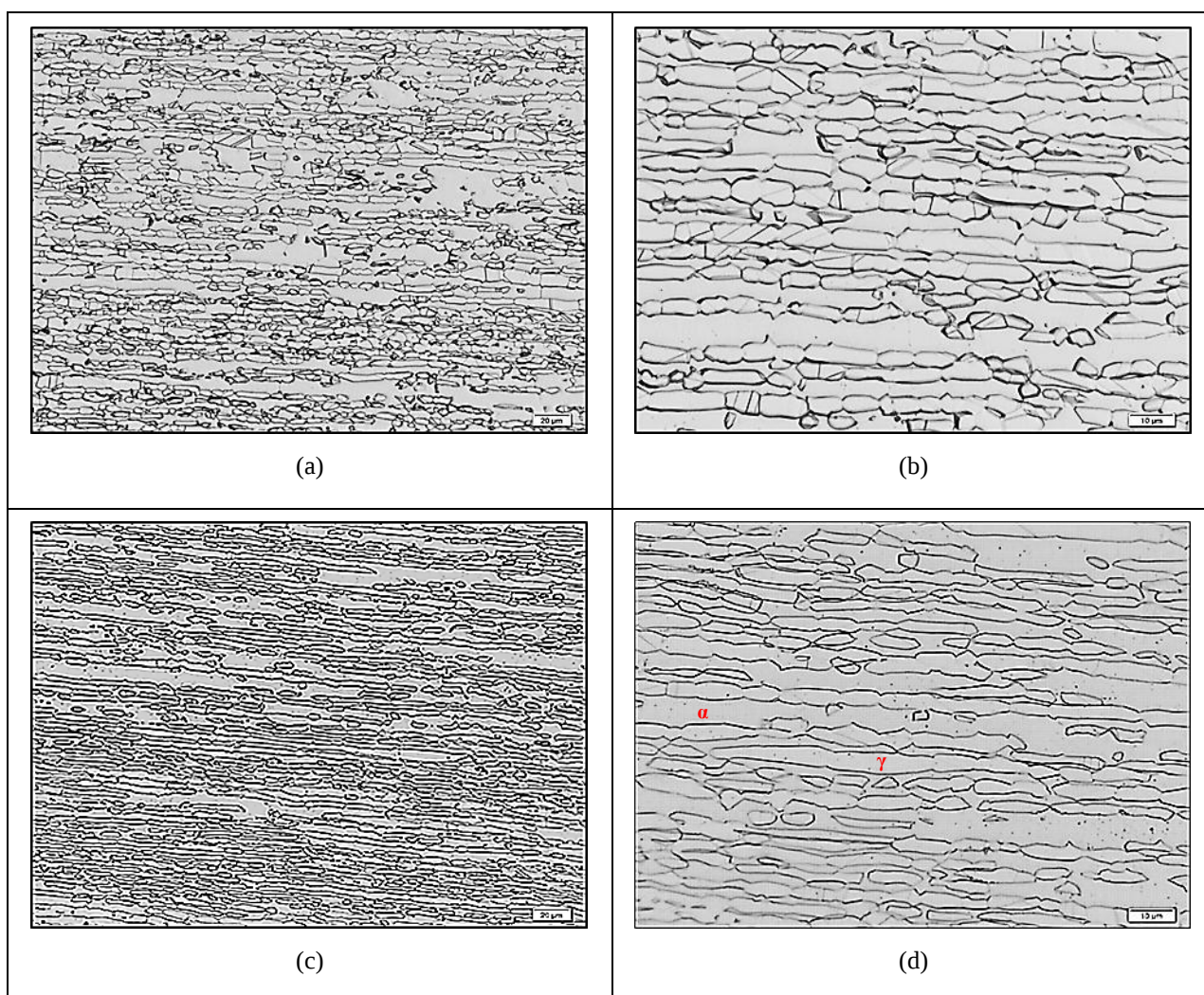


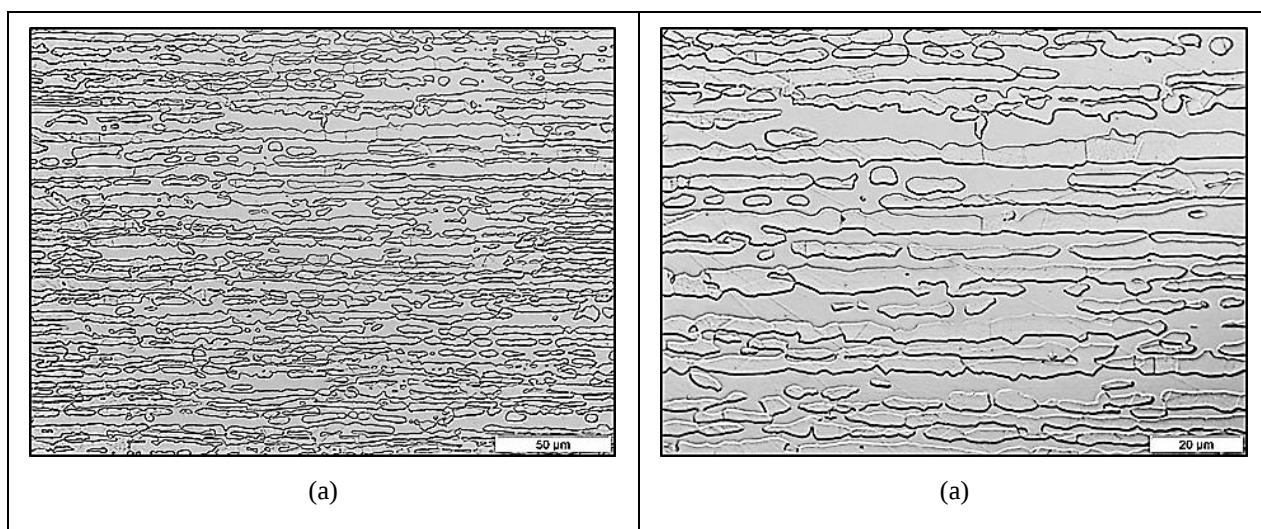
Figura 30: a) Micrografia da amostra original com 500x de aumento; b) Micrografia da amostra original com 1000x de aumento; c) Micrografia da amostra deformada com 500x de aumento; d) Micrografia da amostra deformada com 1000x de aumento. Ataque eletrolítico com ácido oxálico na seção longitudinal.

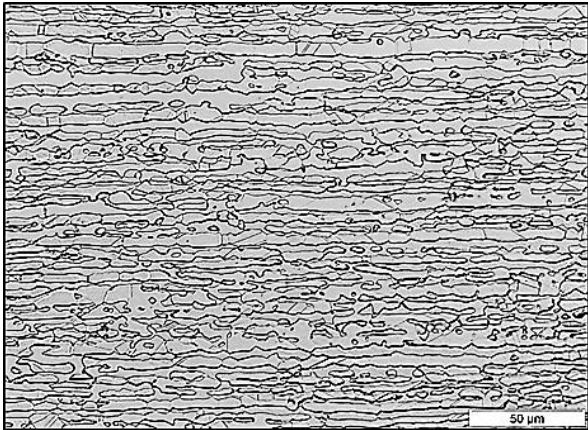
Fonte: Autor

Ao se fazer a comparação entre as micrografias da amostra original e a amostra deformada a 22%, observa-se que microestrutura é composta por duas fases: ferrita e austenita. A diferença entre as micrografias de cada uma das condições está no bandeamento das fases. A amostra deformada tem uma orientação mais pronunciada das bandas (menos espessas) de ferrita e austenita do que a original, o que pode ser explicado pelo encruamento gerado pela deformação plástica imposta as chapas de aço dúplex.

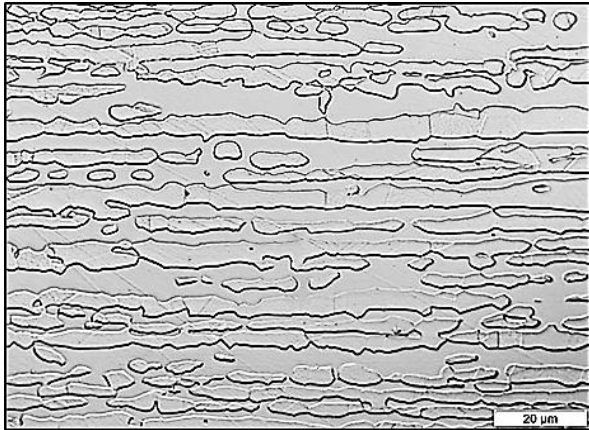
4.2 Análise do tamanho de grão das amostras solubilizadas

Na Figura 31 (páginas 49, 50 e 51) podem ser vistas as micrografias, obtidas pelo ataque eletrolítico com ácido oxálico, das amostras tratadas a 1000°C pelos respectivos tempos de 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 5 horas, 24 horas e 96 horas. Observa-se pequena variação de microestrutura com o aumento do tempo de tratamento. Os grãos se mantêm com praticamente o mesmo tamanho com o aumento do tempo de solubilização.

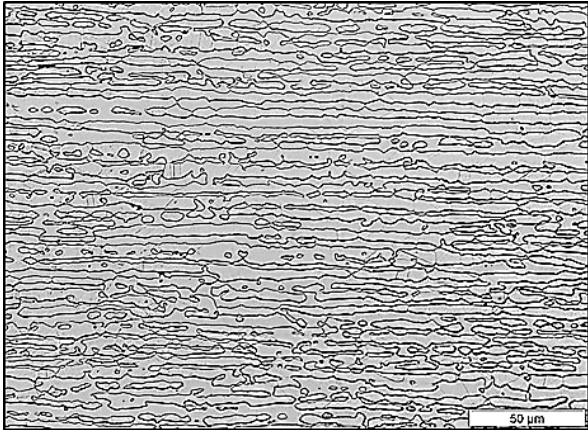




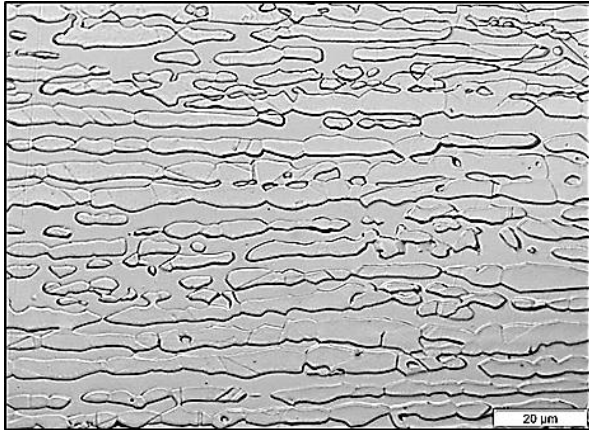
(b)



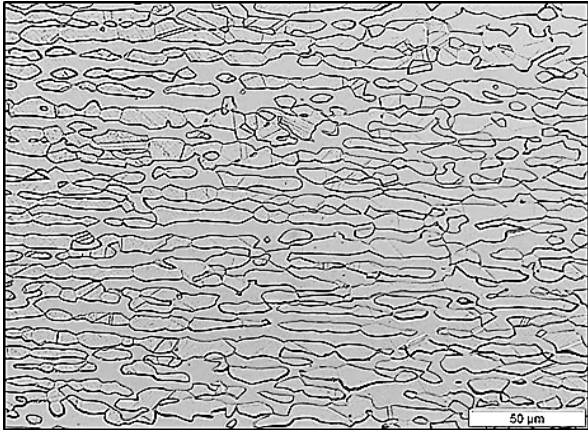
(b)



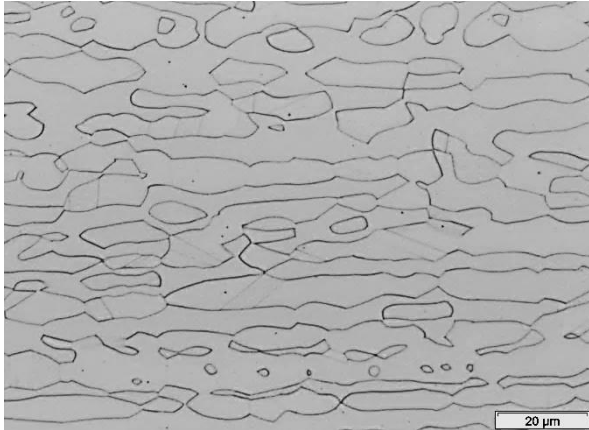
(c)



(c)



(d)



(d)

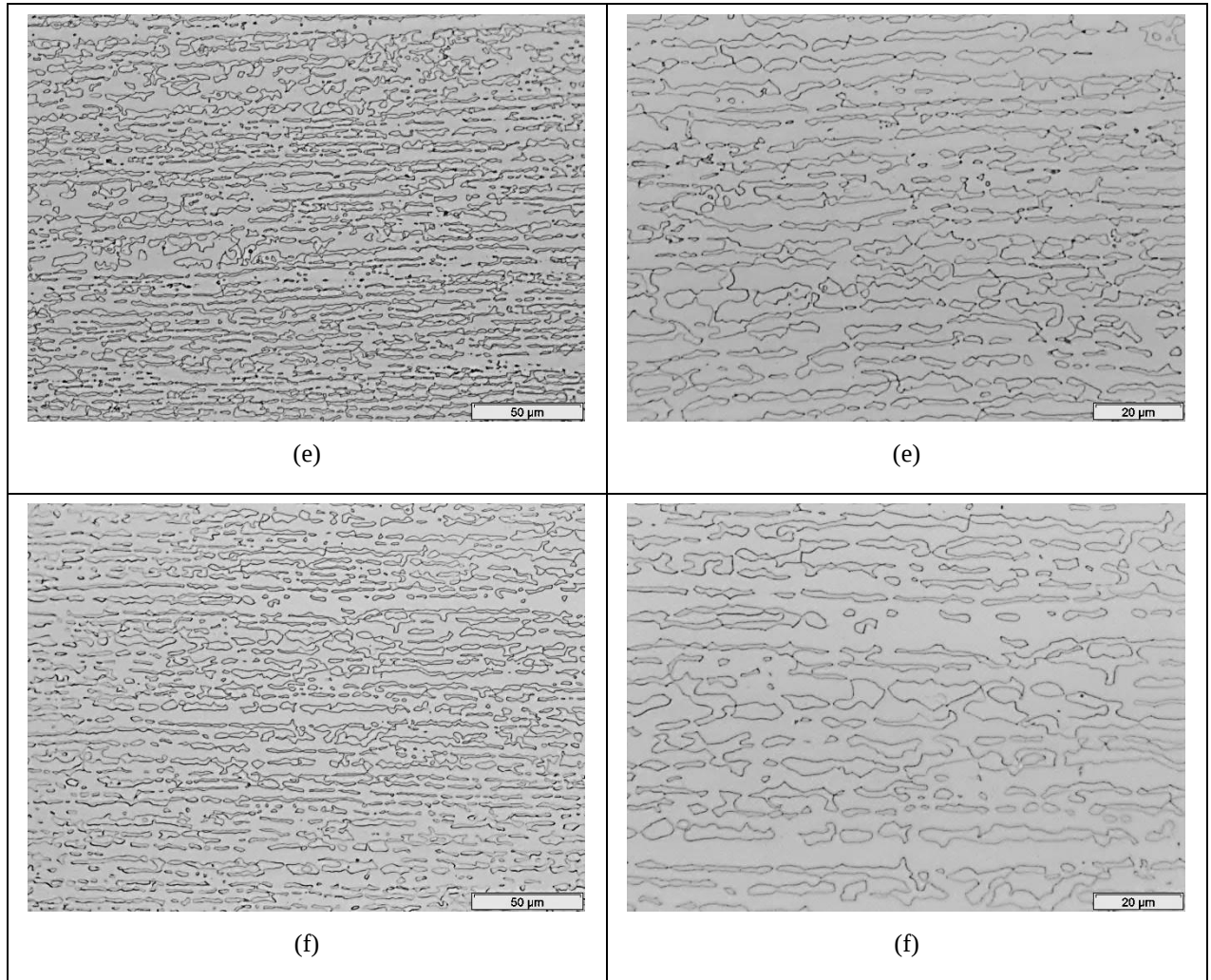


Figura 31: Micrografias das amostras solubilizadas a 1000°C. De cima pra baixo, os tempos de tratamento: a) 10 min; b) 30 min; c) 1 h; d) 5 h; e) 24 h; f) 96 h. Aumento: 500x (micrografias à esquerda) e 1000x (micrografias à direita). Ataque eletrolítico com ácido oxálico.

Fonte: Autor.

Pode-se fazer um comparativo entre a microestrutura da amostra encruada (deformada plasticamente com 22% de redução de espessura) e a amostra solubilizada a 1000°C por 10 minutos. Observa-se pelas micrografias apresentadas na Figura 32 que a amostra solubilizada, com a menor temperatura e o menor tempo dentre os estudados, sofreu os fenômenos de recuperação e recristalização, fato evidenciado pela reorganização da microestrutura da Figura 32b.

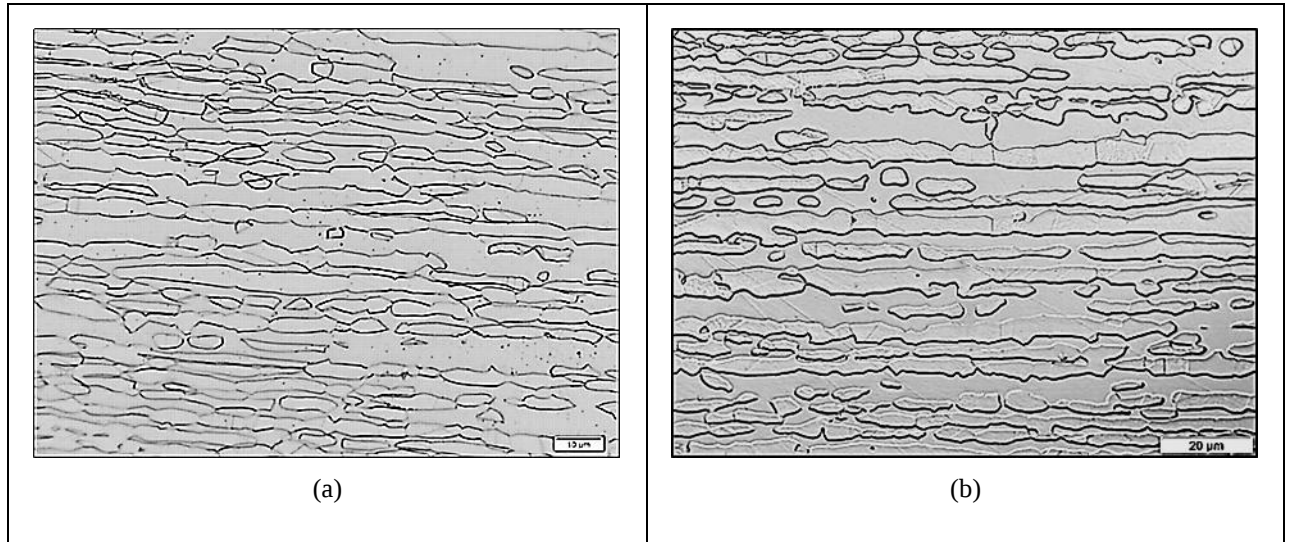


Figura 32: (a) Microestrutura da amostra deformada plasticamente; (b) Microestrutura da amostra solubilizada a 1000°C por 10 min. Aumento: 1000x. Ataque: Oxálico.
Fonte: Autor

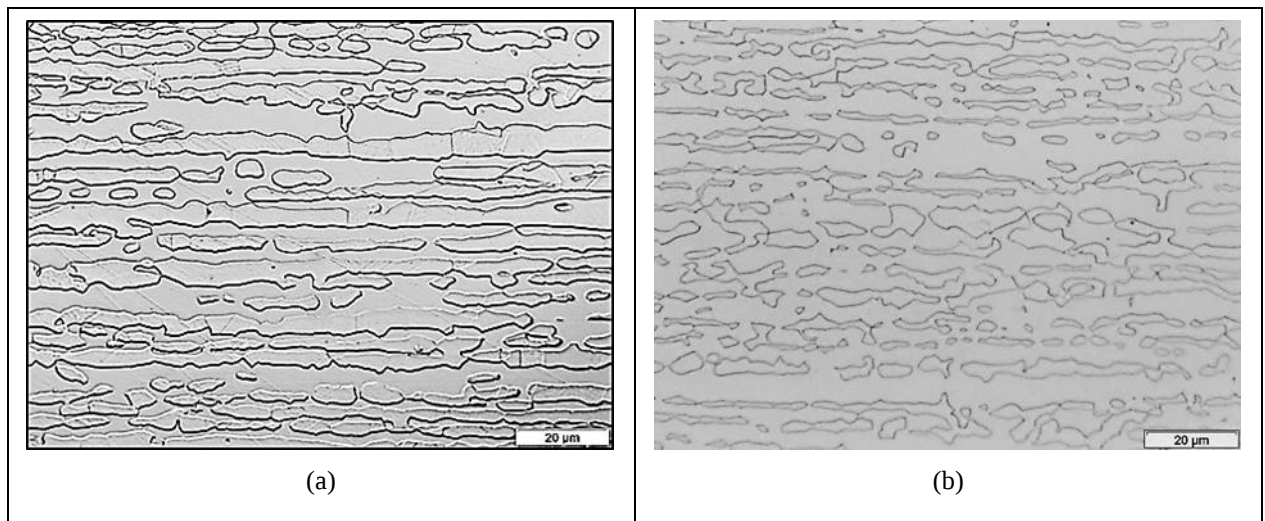


Figura 33: a) Amostra solubilizada a 1000°C por 10 min; b) Amostra solubilizada a 1000°C por 96 horas.
Fonte: Autor

É possível observar que as microestruturas da Figura 33 são bem organizadas, do ponto de vista de distribuição das duas fases (austenita e ferrita). A comparação dos tamanhos de grão da microestrutura solubilizada em diferentes tempos pode ser realizada através do gráfico da Figura 34.

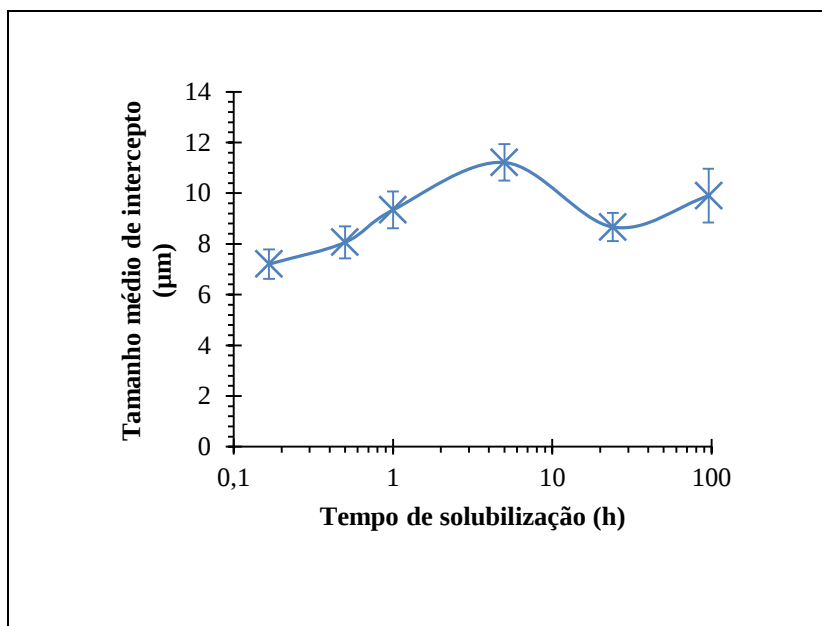
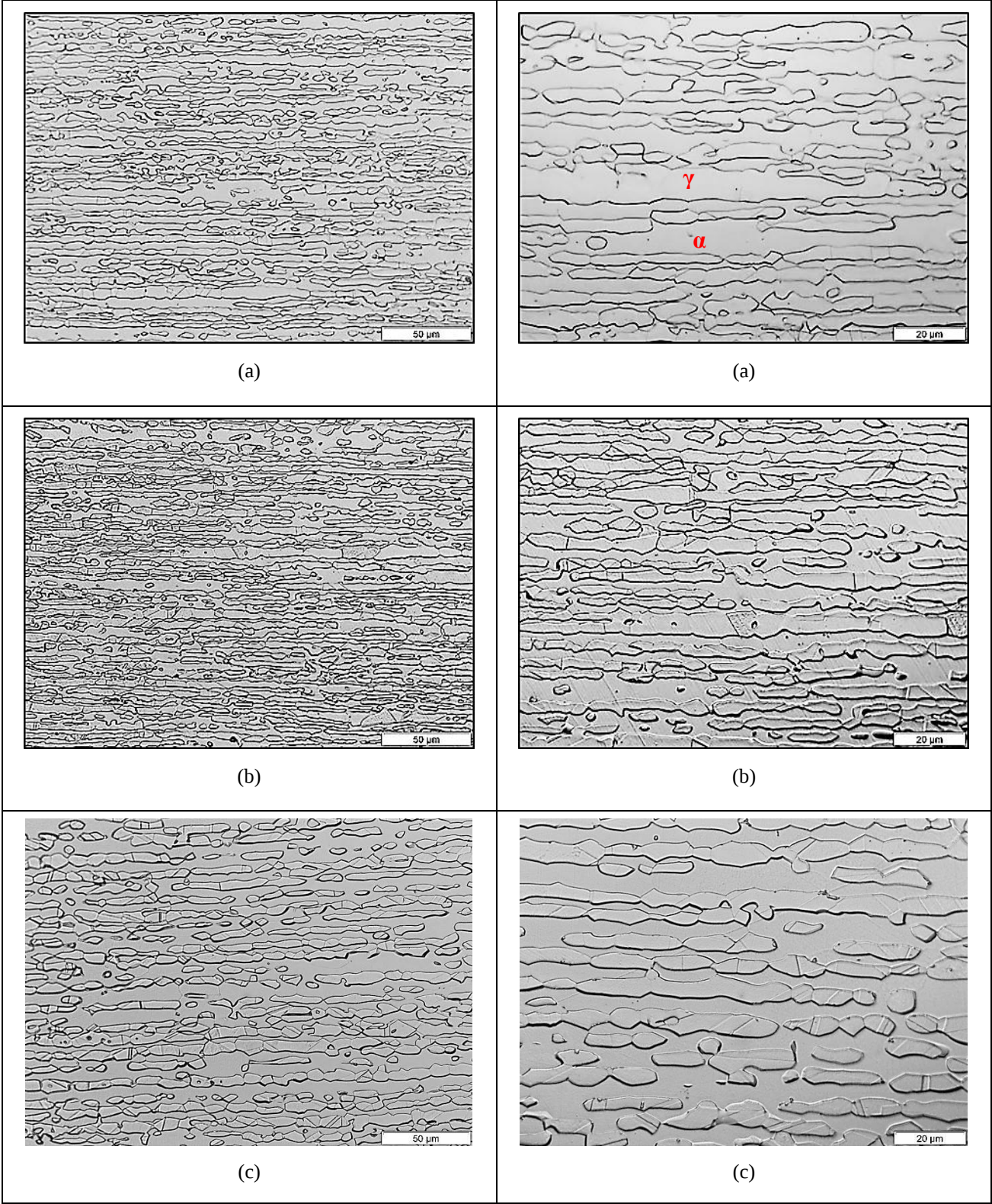


Figura 34: Tratamento a 1000°C. Tamanho de grão vs tempo de solubilização.
Fonte: Autor.

Percebe-se através do gráfico de tamanho de grão vs tempo de solubilização que houve um crescimento gradual dos grãos presentes na microestrutura até o tempo de 5 horas de solubilização; nota-se uma diminuição do tamanho de grão para o tempo de 24 horas e um novo aumento para o tempo de 96 horas, o que pode ser constatado pelas micrografias da Figura 32. Os valores obtidos e o comportamento apresentado foram de acordo com o esperado, com exceção da queda na curva para o tempo de 24 horas, pois, de acordo com a teoria, o aumento do tempo de tratamento térmico gera um maior tamanho de grão na microestrutura. No entanto, considerando os desvios-padrão das medidas, pode-se dizer que a 1000°C, o tamanho médio de interceptos permaneceu praticamente constante nos diferentes tempos de solubilização empregados, em aproximadamente 9 μm.

O tratamento de solubilização a 1100°C proporcionou as microestruturas visualizadas nas Figura 35 (páginas 54 e 55). Pode-se observar que houve a recristalização, pela estrutura mais homogênea comparada a microestrutura laminada e a tratada a 1000°C. A fração de ferrita permaneceu praticamente constante comparando-se entre os tempos de solubilização. O tamanho de grão teve aumento gradual com o aumento do tempo de solubilização a 1100°C.



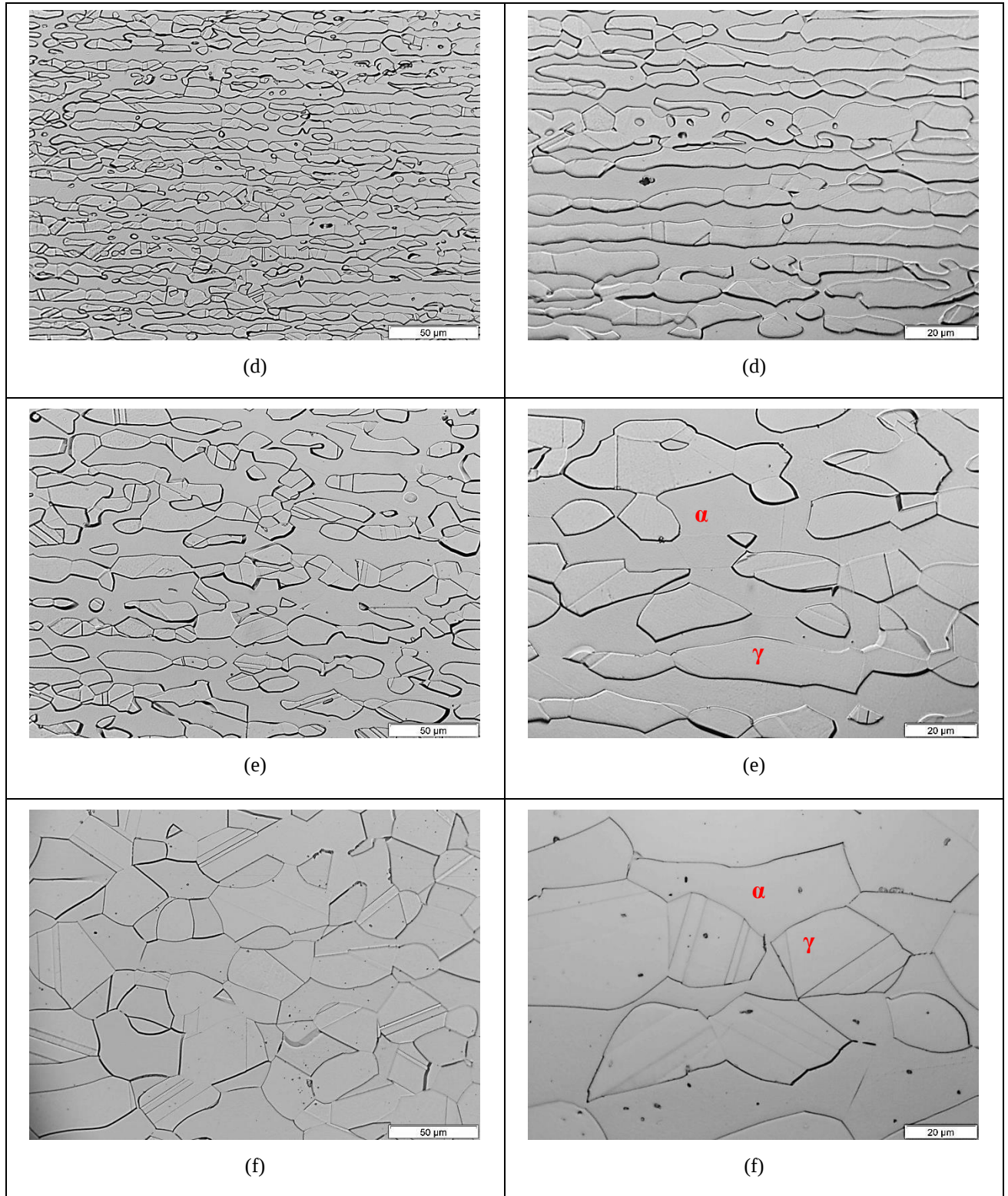


Figura 35: Micrografias das amostras solubilizadas a 1000°C. De cima pra baixo, os tempos de tratamento: a) 10 min; b) 30 min; c) 1 h; d) 5 h; e) 24 h; f) 96 h. Aumento: 500x (micrografias à esquerda) e 1000x (micrografias à direita). Ataque eletrolítico com ácido oxálico.

Fonte: Autor.

Com o intuito de fazer uma melhor análise da microestrutura, são colocadas lado a lado na Figura 36, as microestruturas de menor e maior tempo de tratamento, objetivando verificar qual foi a transformação ocorrida.

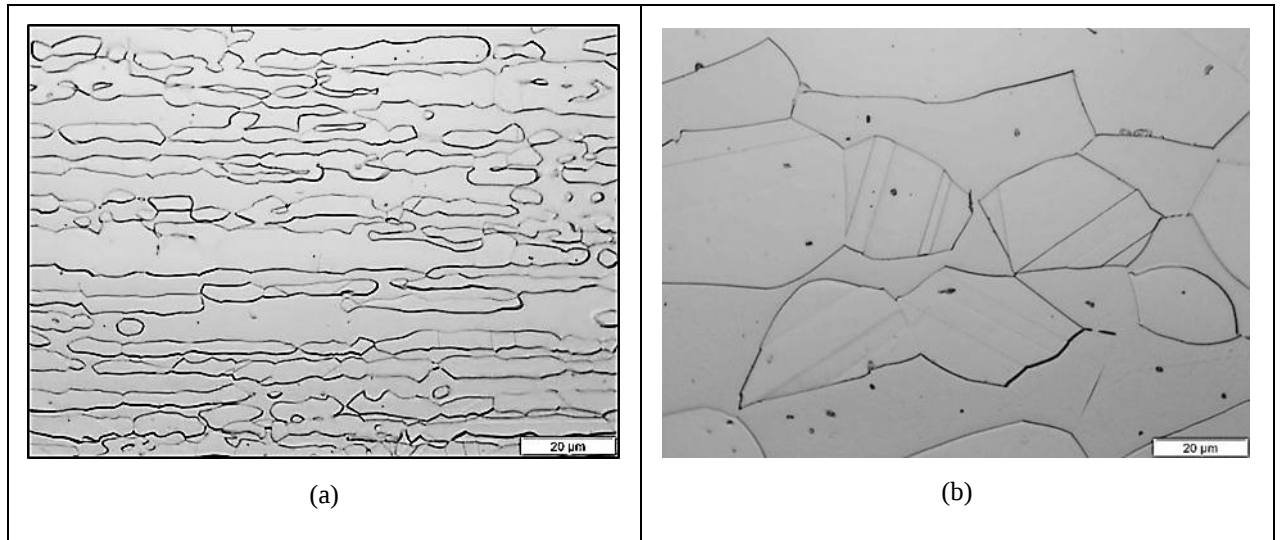


Figura 36: Amostra tratada a 1100°C por 10 min; b) Amostra tratada a 1100°C por 96 h. Aumento: 1000x.
Fonte: Autor.

Observando-se as microestruturas da Figura 36, nota-se uma grande diferença no tamanho de grão entre as duas condições. Identifica-se um tamanho de grão muito maior da amostra tratada a 96 horas (Figura 36b) em relação à tratada por 10 minutos (Figura 36a).

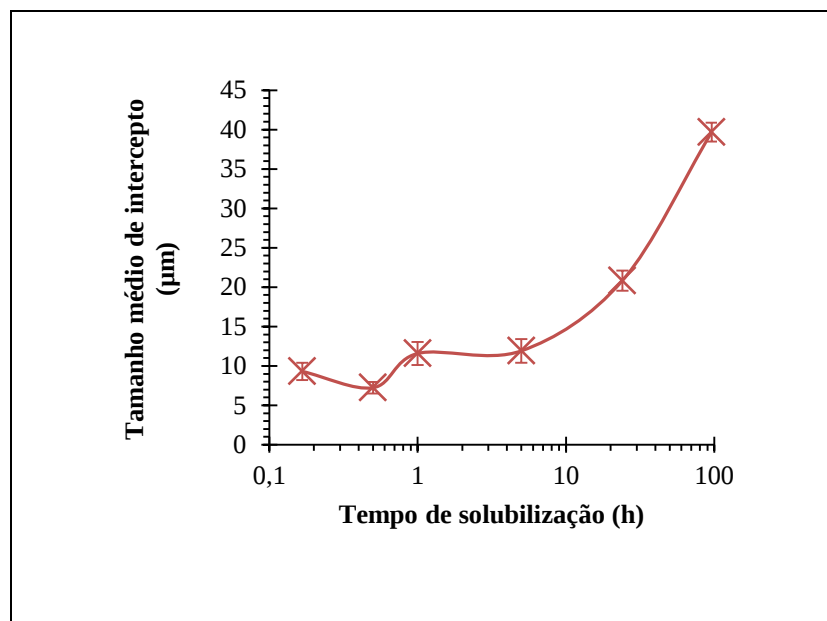
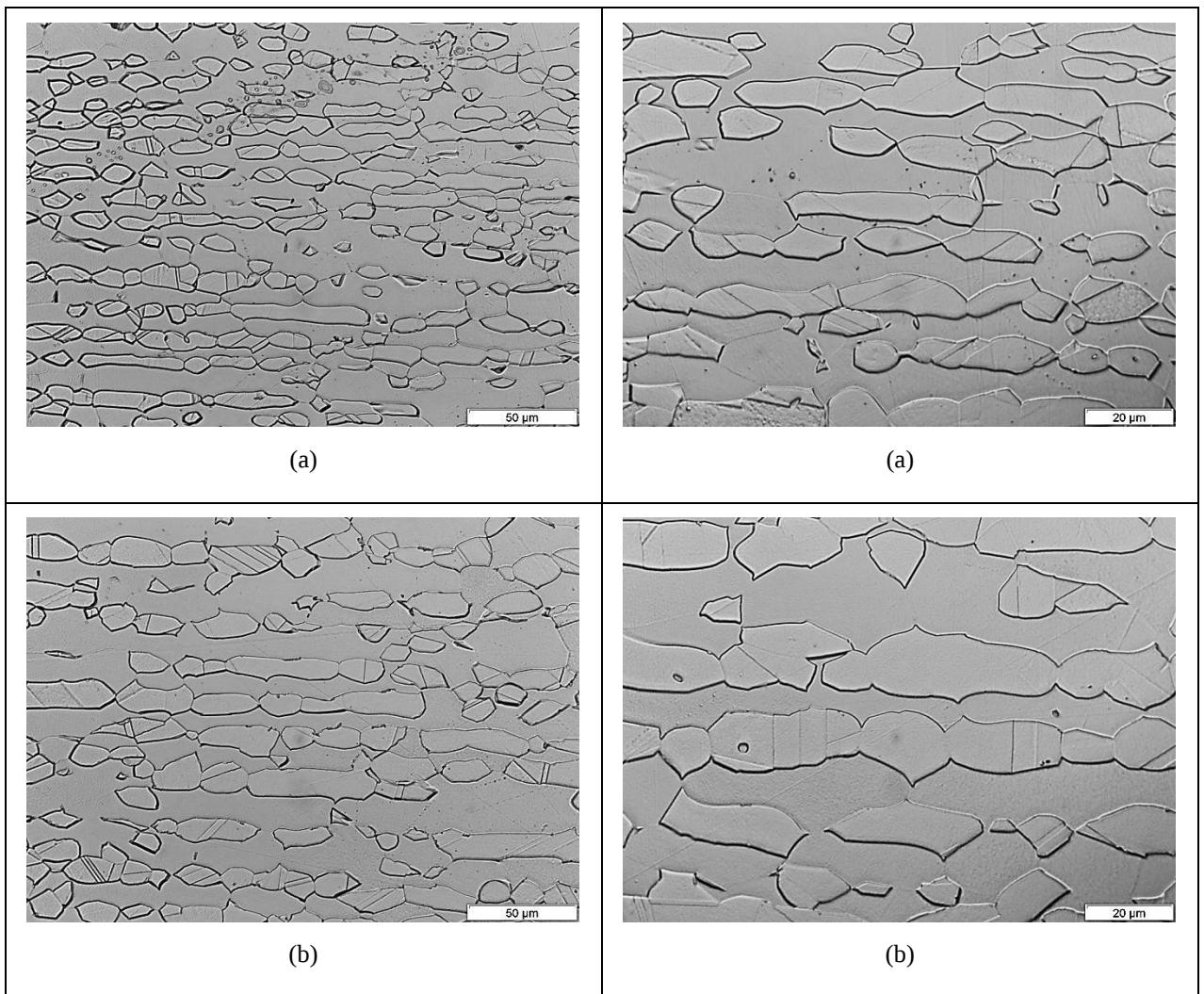
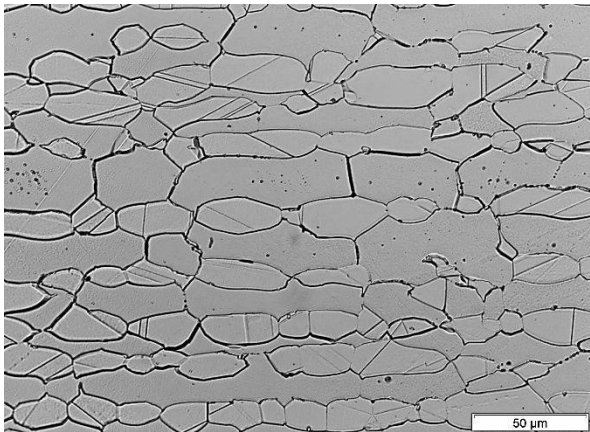


Figura 37: Tratamento a 1100°C. Tamanho de grão vs tempo de solubilização.
Fonte: Autor.

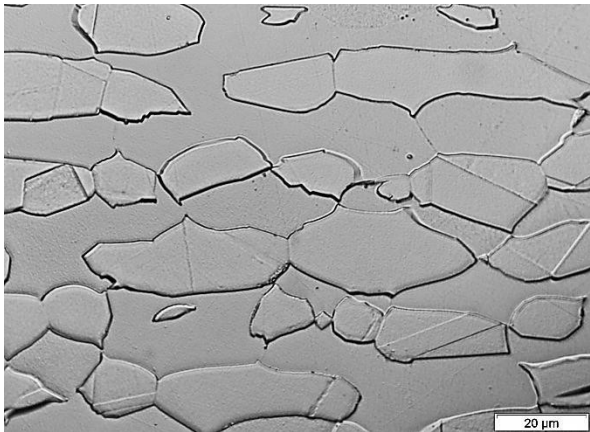
Através do gráfico da Figura 37, é possível constatar o aumento do tamanho de grão observado nas micrografias da Figura 35. Para o tempo de 10 minutos, o grão está na faixa dos 9 μm , enquanto que para 96 horas, o tamanho de grão está na ordem dos 40 μm .

Na Figura 38 (páginas 57, 58 e 59) estão apresentadas as micrografias das amostras solubilizadas a 1200°C. Assim como nos tratamentos anteriores a temperaturas de 1000°C e 1100°C, a microestrutura do aço dúplex SAF 2205 encruada se reorganizou pelos fenômenos de recuperação e recristalização. Além disso, os longos tempos de tratamento a essa alta temperatura fizeram com que os grãos crescessem.

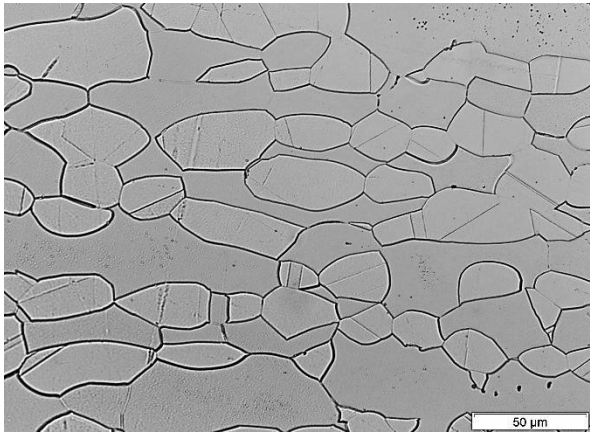




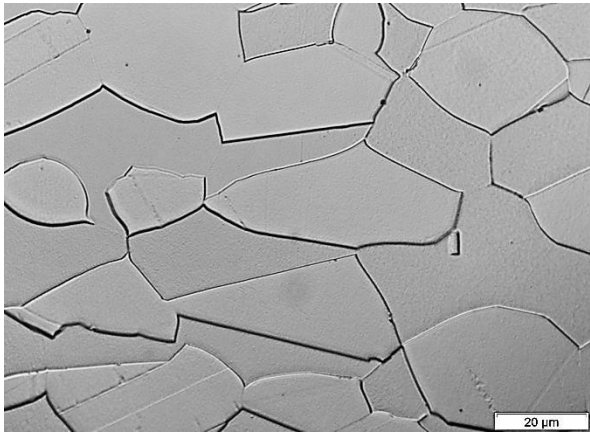
(c)



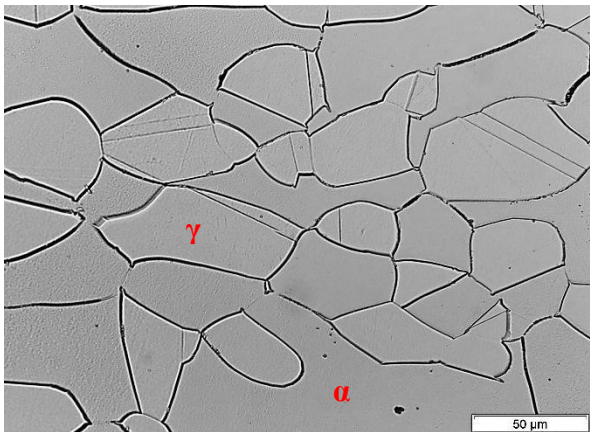
(c)



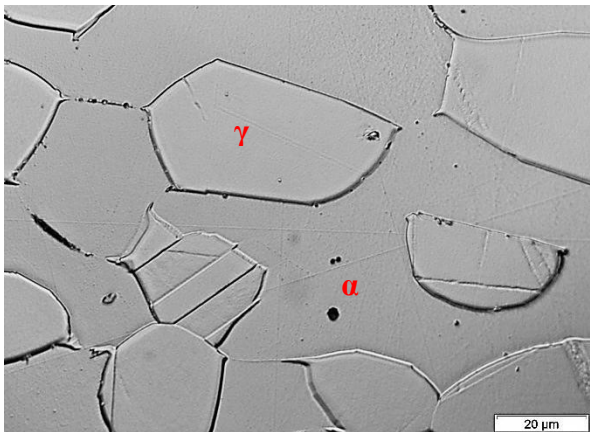
(d)



(d)



(e)



(e)

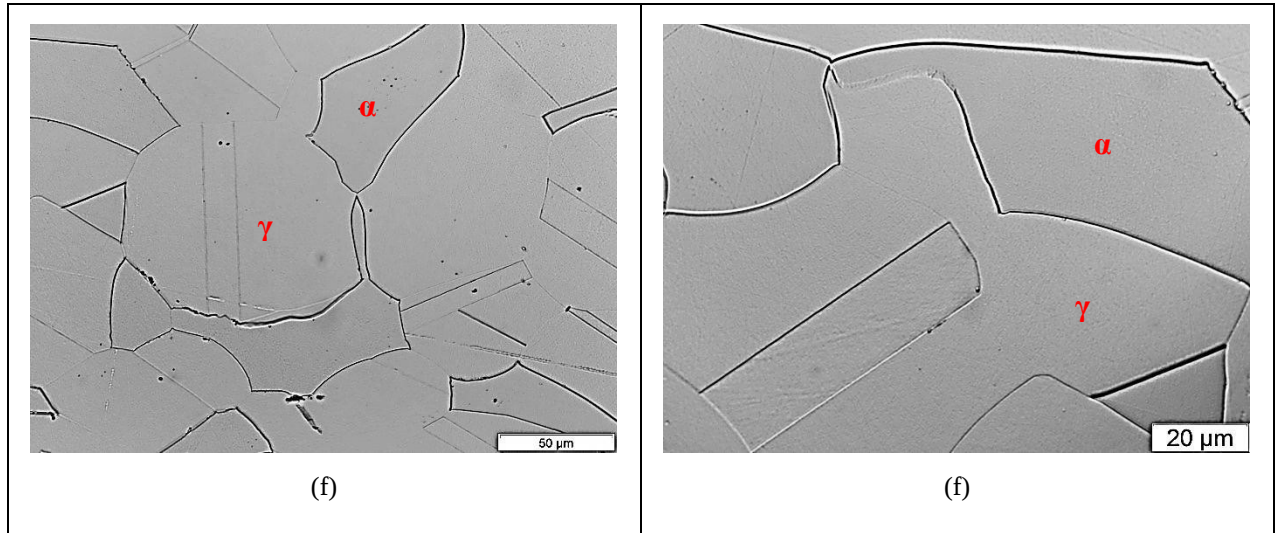


Figura 38: Micrografias das amostras solubilizadas a 1200°C. De cima pra baixo, os tempos de tratamento: a) 10 min; b) 30 min; c) 1 h; d) 5 h; e) 24 h; f) 96 h. Aumento: 500x (micrografias à esquerda) e 1000x (micrografias à direita). Ataque eletrolítico com ácido oxálico.

Fonte: Autor.

São colocadas em destaque na Figura 39 as micrografias das amostras tratadas a 10 minutos e a 96 horas, para melhor avaliação do efeito gerado pelo aumento do tempo de tratamento.

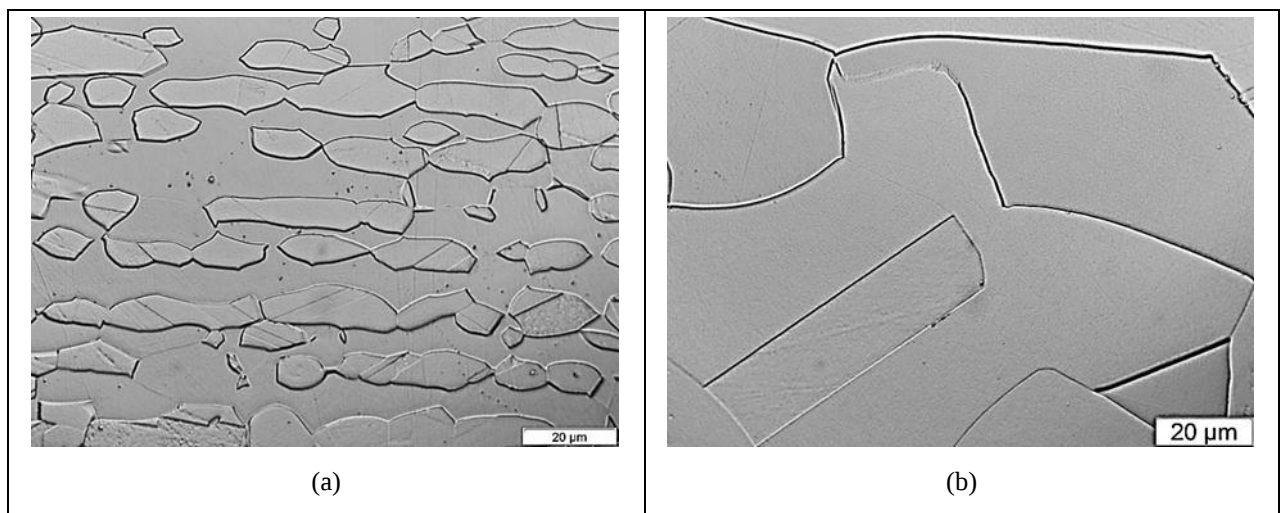


Figura 39: a) Amostra tratada a 1200°C por 10 min; b) Amostra tratada a 1200°C por 96 h. Aumento: 1000x.

Fonte: Autor.

Através das micrografias da Figura 39 pode-se observar o crescimento excessivo dos grãos presentes na microestrutura da amostra tratada a 1200°C por um tempo de 96 horas em relação ao tamanho de grão da amostra tratada a 10 minutos.

No gráfico da Figura 40 está apresentada a variação do tamanho de grão para as amostras solubilizadas a 1200°C.

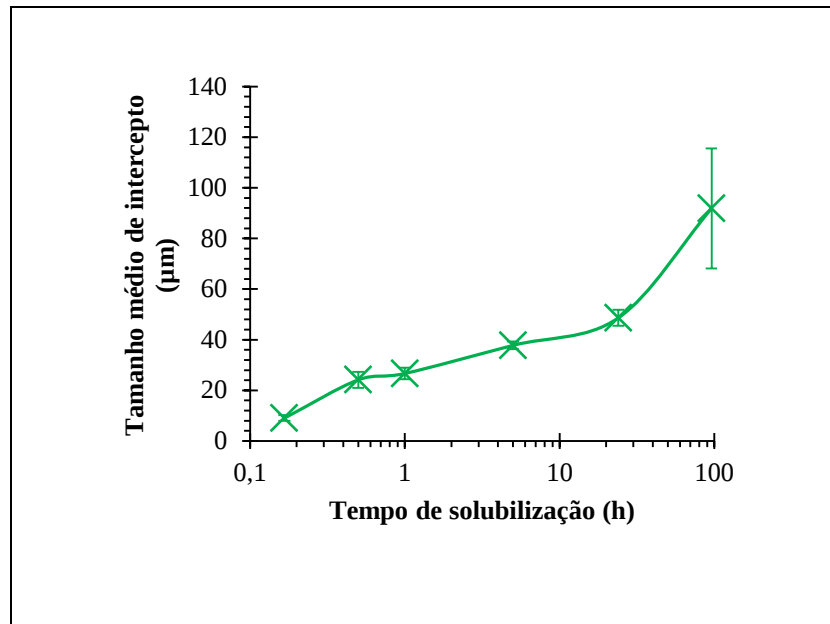


Figura 40: Tratamento a 1200°C. Tamanho de grão vs tempo de solubilização.
Fonte: Autor.

Nota-se ao observar o gráfico da Figura 40 que o tratamento de solubilização a 1200°C proporcionou um aumento significativo do tamanho de grão das amostras. Para o tempo de 10 minutos, o grão ficou com um tamanho de aproximadamente 9 µm, e para o tempo de 96 horas, o tamanho de grão aumentou mais do que 10 vezes o tamanho do de 10 minutos, chegando a um valor aproximado de 100 µm (0,1 mm).

Para possibilitar uma melhor análise dos efeitos gerados pelas diferentes temperaturas de tratamento, foram colocadas lado a lado na Figura 41 as microestruturas de 10 min e 96 horas, das três temperaturas: 1000, 1100 e 1200°C.

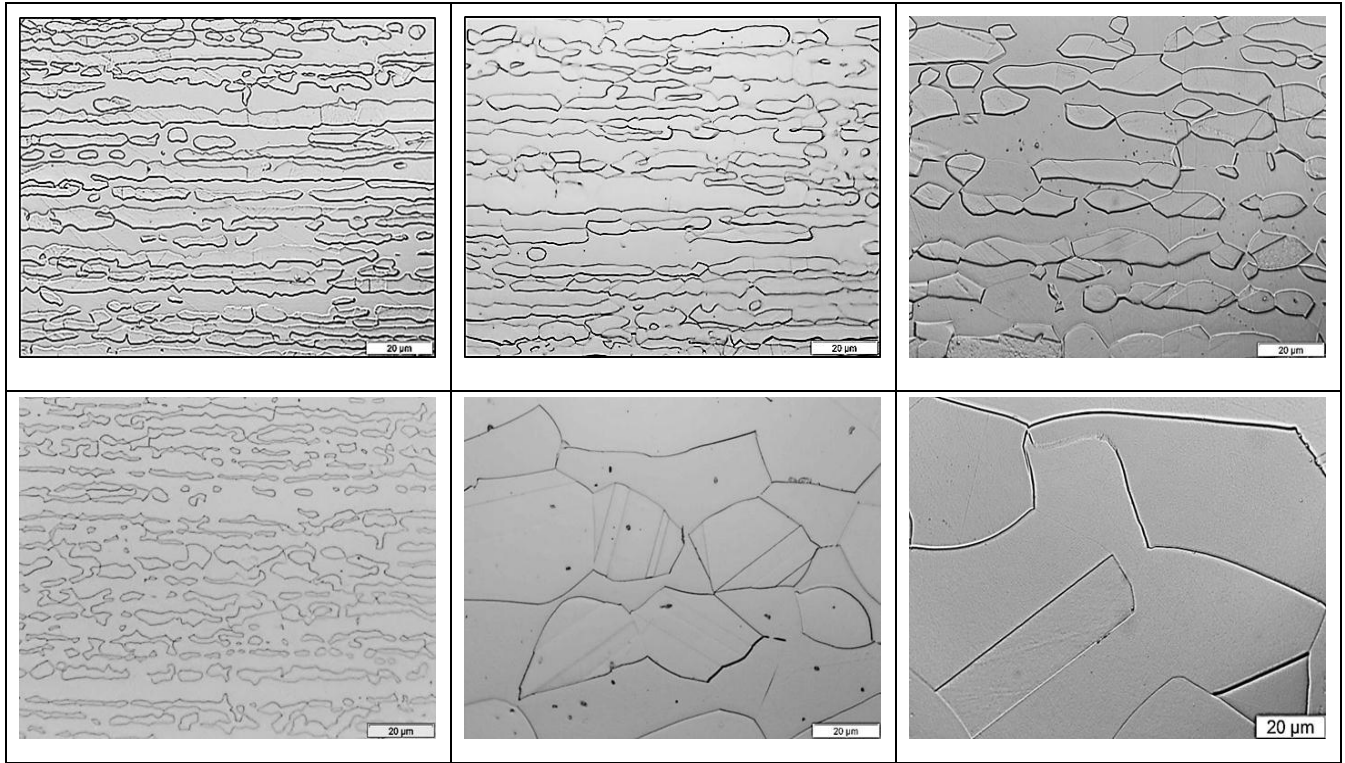


Figura 41: Acima: Microestruturas tratadas por 10 min. Aumento 1000x; Abaixo: Microestruturas tratadas por 96 h. Aumento 1000x; Da esquerda para a direita: as temperaturas de tratamento foram 1000, 1100 e 1200°C.
Fonte: Autor.

Além das microestruturas da Figura 41, construiu-se um gráfico comparando os comportamentos quanto ao crescimento de grão nas três temperaturas de solubilização estudadas, que pode ser visto na Figura 42.

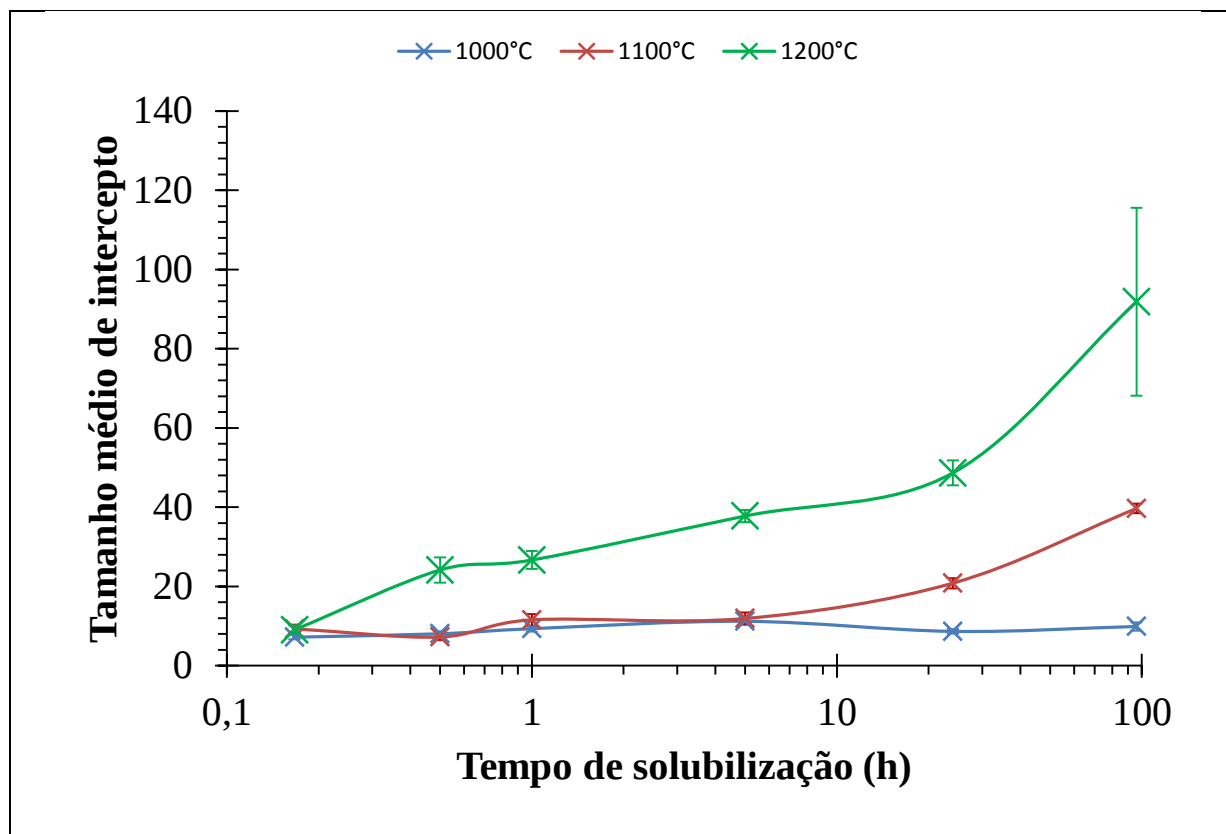


Figura 42: Tamanho de grão vs. tempo de solubilização, para as três temperaturas de tratamento: 1000, 1100 e 1200°C.

Fonte: Autor.

Ao fazer uma avaliação das microestruturas da Figura 41 e dos comportamentos destacados na Figura 42, percebe-se que para todas as temperaturas de tratamento, o tamanho de grão inicial ficou em torno de um valor muito próximo, 9 μm , aproximadamente. A partir do tempo de 5 horas, houve um aumento do grão da amostra tratada a 1100°C, para os tempos de 24 h (próximo de 20 μm) e 96 horas (próximo de 40 μm). Não obstante, para o tratamento a 1200°C, a diferença no tamanho de grão passou a ser evidente a partir do período de 30 minutos, onde o grão atingiu os 20 μm . Nos tempos subsequentes, o grão foi crescendo gradualmente até chegar a um tamanho de 100 μm com 96 horas no forno.

Logo, fica claro que o aumento da temperatura de tratamento tem um efeito mais pronunciado no tamanho de grão do que o aumento do tempo de solubilização.

4.3 Análise da fração de ferrita das amostras solubilizadas

Obteve-se, através do equipamento ferritoscópio, os resultados para a quantidade de fase ferrita presente no aço dúplex SAF 2205, nas condições de tratamento térmico descritas anteriormente na Metodologia Experimental.

A quantificação da fase ferrita foi também determinada por esteorologia quantitativa. A microestrutura bifásica foi revelada e separada em diferentes cores pelo ataque químico com Beraha modificado. As micrografias utilizadas para essa análise estão demonstradas na Figura 43, em que a ferrita é a fase de cor preta e a austenita é a fase de cor branca. As micrografias, da esquerda para a direita, são da menor para a maior temperatura de solubilização pelo tempo de 5 horas.

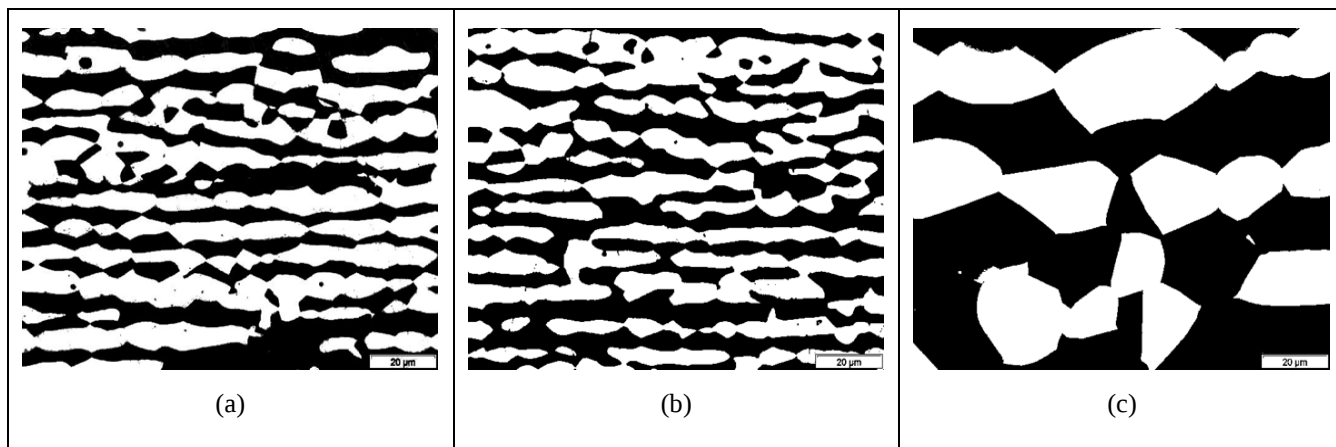


Figura 43: Micrografias ilustrando a microestrutura dúplex solubilizada por 5 h, em que a região branca é a fase austenita e a região preta é a fase ferrita. a) 1000°C; b) 1100°C; c) 1200°C. Ataque: Beraha modificado; Aumento: 1000x. Fonte: Autor.

Por meio da diferença de contraste, o software utilizado para o estudo quantifica a fração de fase que se deseja obter. Com isso, foi possível quantificar a fração de ferrita em todas as amostras solubilizadas. Pode-se perceber pelas micrografias da Figura 43, o aumento do tamanho de grão de ambas as fases, como já havia sido mostrado no item anterior.

Os resultados das diferentes técnicas utilizadas para a quantificação da fase ferrita e a comparação entre cada uma delas serão apresentados a seguir.

A princípio, foram obtidos os resultados para o tratamento a 1000°C. Na Figura 44 estão descritos os resultados para a fração de ferrita encontrada nas amostras, sendo que na Figura 44a, a técnica utilizada para a quantificação foi o ferritoscópio e na Figura 44b, os

dados foram obtidos por esteorologia quantitativa. Além disso, na Figura 45, está a simulação no Thermo-Calc[®] das frações volumétricas das fases em função da temperatura.

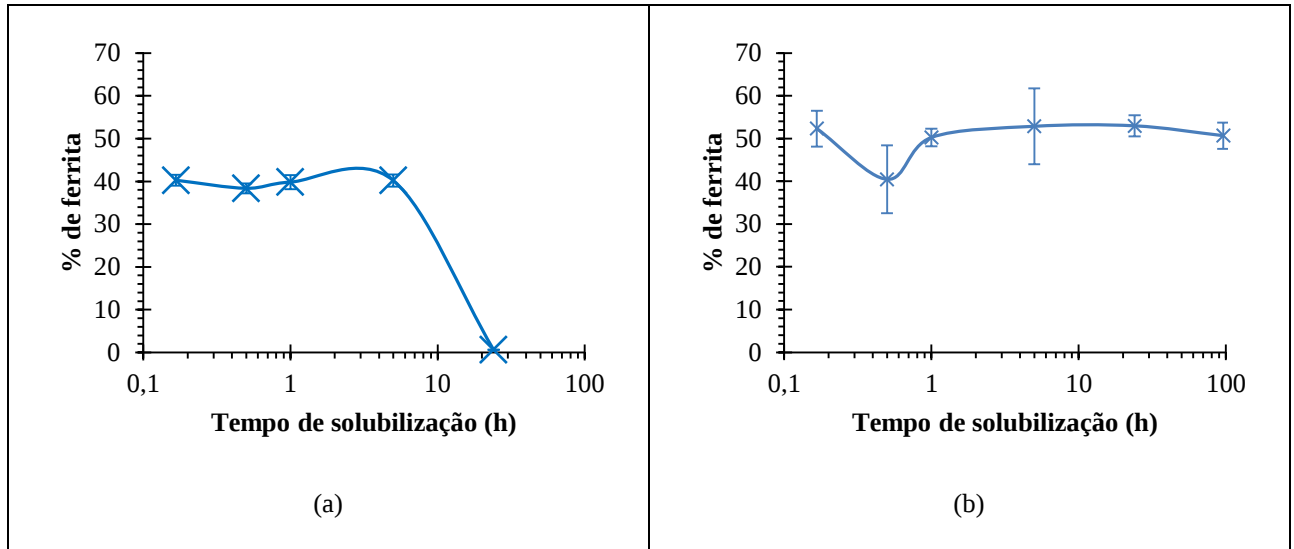


Figura 44: Quantificação da fração de ferrita da amostra tratada a 1000°C. a) Ferritoscópio; b) Esteorologia quantitativa.

Fonte: Autor.

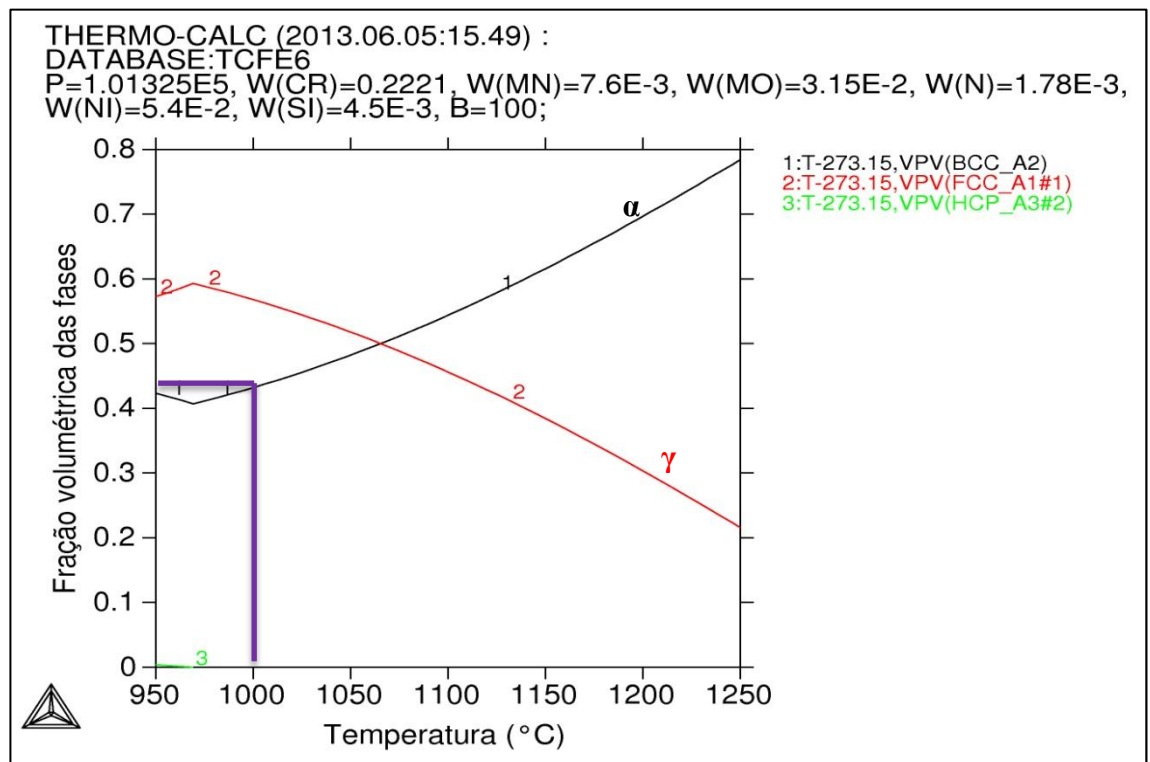


Figura 45: Simulação da fração volumétrica das fases presentes no aço dúplex para a temperatura de 1000°C.

Fonte: Thermo-Calc[®].

Através da Figura 44a, pode-se observar que a medição realizada com o Ferritoscópio gerou resultados para a quantidade de ferrita em torno de 40% do volume do material. Além disso, nota-se que a quantidade de ferrita para o tempo de tratamento de 24 horas, cai para um valor muito pequeno, próximo de zero. Para o tempo de 96 horas não foi detectada a presença dessa fase na amostra, o que é um fato inesperado já que é possível observar a presença de ferrita pela Figura 31f e pela Figura 44b, em que foi registrado por esteorologia quantitativa um valor de aproximadamente 50% de ferrita para o tempo em questão. Uma possível causa pode ser a formação de textura de recristalização, já que a orientação preferencial da fase ferrita pode afetar as medidas magnéticas realizadas com o Ferritoscópio.

Ao observar o gráfico da Figura 44b, verifica-se que a fração de ferrita, por esteorologia, foi maior que a registrada pelo Ferritoscópio, em torno dos 50%. Nota-se uma queda para 40% para o tempo de 30 minutos, o que não era esperado. Essa diminuição da fração de ferrita pode ter sido causada por imprecisão na tomada dos resultados, já que somente um valor ficou diferente dos demais.

Realizando uma simulação no Thermo-Calc[®] para a composição do aço inoxidável dúplex estudado, obteve-se o diagrama da Figura 45, em que se pode obter a fração de ferrita na temperatura de 1000°C nas condições de equilíbrio. Através das retas traçadas sobre o gráfico, registra-se um valor aproximado de 45% de ferrita. Fazendo-se uma comparação entre todos os resultados obtidos para a fração de ferrita depois do tratamento a 1000°C, pode-se afirmar que as duas técnicas de quantificação realizadas proporcionaram bons resultados, ou seja, na faixa entre 40 e 50% de ferrita, o que está próximo das condições de equilíbrio. Nas Figuras 46a, 46b e 47 estão os dados de fração de ferrita referentes às amostras tratadas a 1100°C.

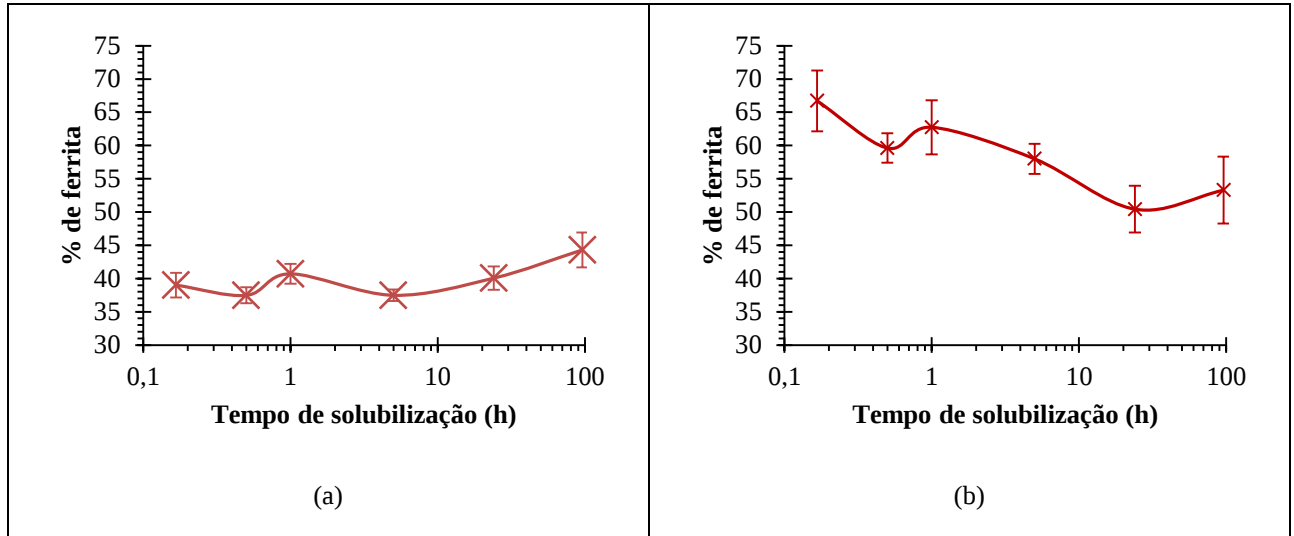


Figura 46: Quantificação da fração de ferrita da amostra tratada a 1100°C. a) Ferritoscópio; b) Esteorologia quantitativa.

Fonte: Autor.

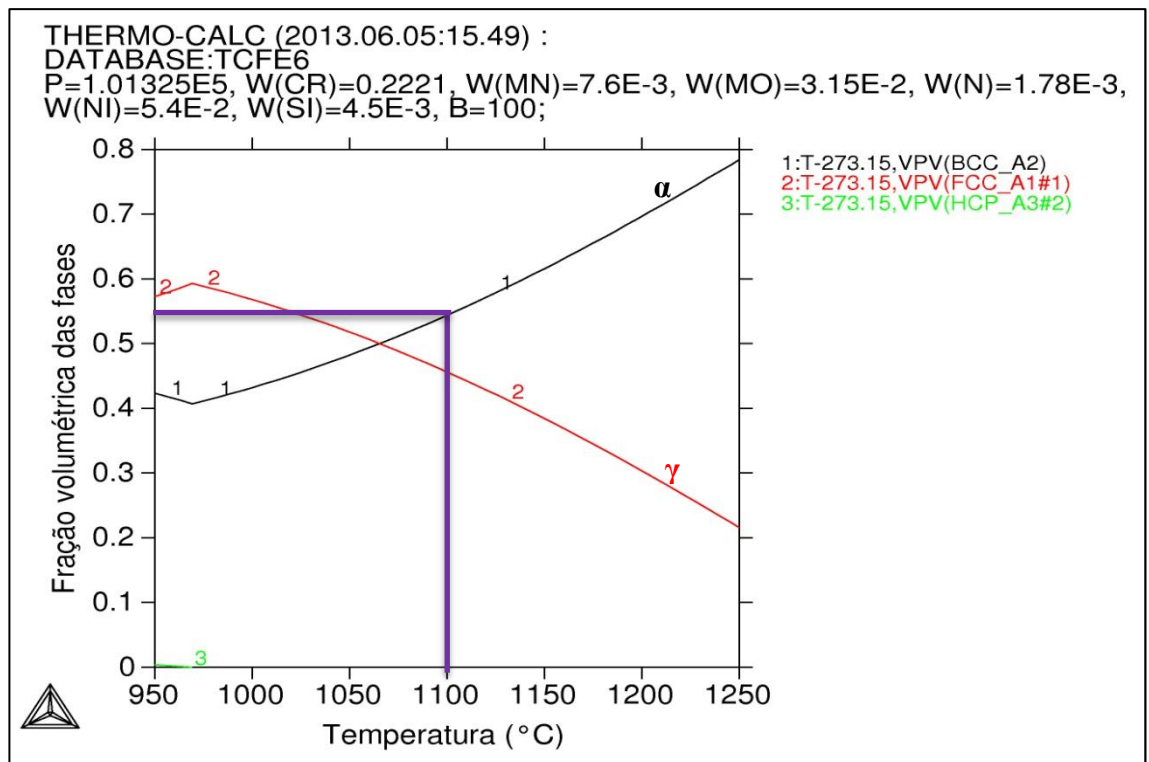


Figura 47: Simulação da fração volumétrica das fases presentes no aço dúplex para a temperatura de 1100°C.

Fonte: Thermo-Calc®.

Na Figura 46a estão descritas as frações de ferrita das amostras solubilizadas a 1100°C, obtidas por Ferritoscópio. Nota-se uma pequena variação entre os valores obtidos para cada tempo de tratamento, a quantidade de ferrita ficou num intervalo de 40 a 46%, maior que os 40% das amostras tratadas a 1000°C, o que era de se esperar pela teoria.

A quantificação de ferrita por esteorologia quantitativa (Figura 46b) apresentou uma maior variabilidade de resultados para a fração volumétrica de ferrita, se comparada aos valores obtidos pelo ferritoscópio, ficando num intervalo entre 50 e 70%. Verifica-se uma queda na curva com o aumento nos tempos de solubilização, o que não era esperado, visto que a fração dessa fase deve permanecer praticamente constante com a alteração do tempo de tratamento. Um dos motivos que pode ter gerado essa variação seria a aquisição de dados em uma região não muito representativa do material, ou seja, uma região lateral da seção estudada, em que a precisão e acurácia do equipamento ficam prejudicadas. Pode-se verificar também que a esteorologia quantitativa para as amostras a 1100°C apresentou fração de ferrita maior que a para as de 1000°C, que está de acordo com a teoria que relata o aumento da quantidade dessa fase com uma temperatura maior de solubilização.

Através da simulação das condições de equilíbrio para o SAF 2205, obteve-se uma fração volumétrica de ferrita de aproximadamente 55%. O intervalo de valores registrado pelo ferritoscópio, entre 40 e 46% de ferrita, apresenta frações inferiores à fornecida pelo diagrama de equilíbrio, enquanto que o intervalo gerado pela técnica de esteorologia quantitativa, entre 50 e 70% de ferrita, abrange a fração obtida nas condições de equilíbrio. Mais uma vez, contudo, os valores registrados pela técnica de esteorologia são superiores aos registrados por Ferritoscópio.

As Figuras 48a, 48b, 49 e 50 descrevem a fração de ferrita para amostras solubilizadas a 1200°C.

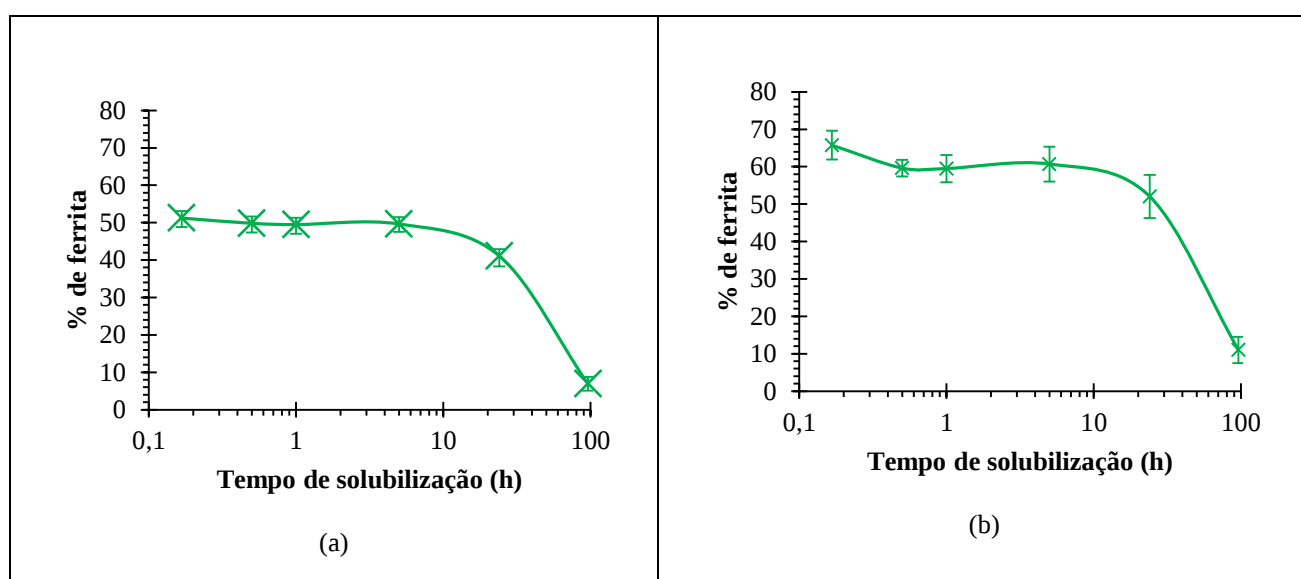


Figura 48: Quantificação da fração de ferrita da amostra tratada a 1200°C. a) Ferritoscópio; b) Esteorologia quantitativa.

Fonte: Autor.

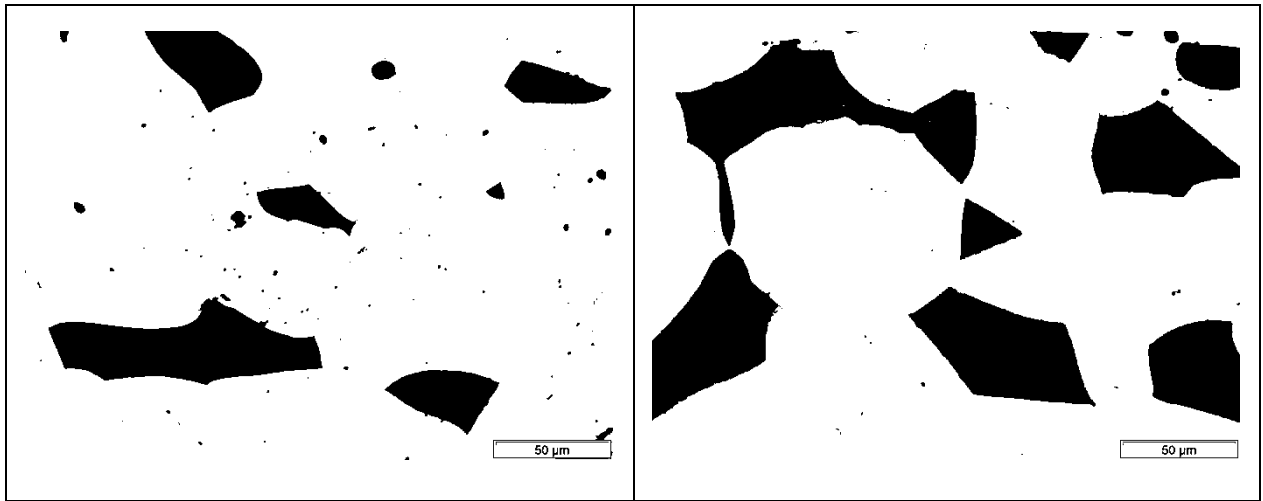


Figura 49: Micrografias ilustrando as microestruturas das amostras solubilizadas a 1200°C por 96 h. Ataque: Beraha modificado. Aumento: 500x.
Fonte: Autor.

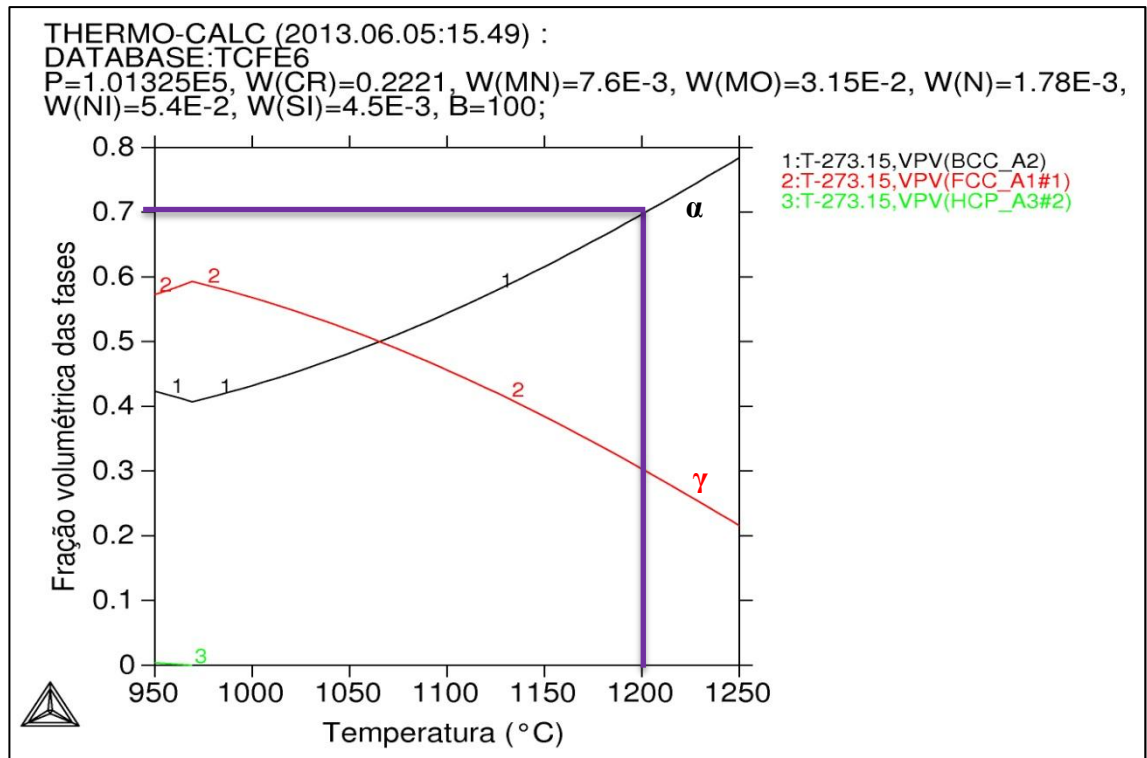


Figura 50: Simulação da fração volumétrica das fases presentes no aço dúplex para a temperatura de 1200°C.
Fonte: Thermo-Calc®.

O gráfico da Figura 48a foi construído com os dados obtidos pelo Ferritoscópio. Nota-se que a fração de ferrita foi praticamente constante em aproximadamente 50%, porém houve uma queda na quantidade para os tempos de 24 horas (em torno de 40%) e 96 horas (em torno

dos 6%). O resultado para 96 horas foi muito inesperado, pois a fração de ferrita teve uma diminuição acentuada. Não obstante, houve um aumento da fração de ferrita em relação às amostras solubilizadas a 1100°C (40 a 46%), de acordo o esperado.

A quantidade de ferrita, por esteorologia quantitativa, ficou em torno dos 60%, conforme descrito no gráfico da Figura 48b. Logo, os valores obtidos por esta técnica foram maiores que os obtidos por Ferritoscópio. Do mesmo modo que para a primeira técnica empregada, a fração de ferrita para o tempo de solubilização de 96 horas ficou muito pequena, o que está completamente oposto ao esperado, em que a fração de ferrita deve permanecer praticamente constante com a alteração dos tempos de tratamento. A fração de ferrita para 1200°C foi maior que a de 1100°C, conforme a teoria, e tal ocorrência demandará estudos posteriores, já que, se a hipótese de textura preferencial levantada para a temperatura de 1000°C fosse válida, teria que se manifestar também a 1100°C (o que não ocorreu utilizando-se o Ferritoscópio) e não deveria impactar os resultados de esteorologia a 96 horas a 1200°C, como observado. Pode-se visualizar, através da Figura 49, a microestrutura da amostra solubilizada a 1200°C por 96 horas, em que se percebe a pouca quantidade de ferrita frente à austenita, o que resultou em baixos valores (em torno de 6%) para a fração de ferrita por esteorologia quantitativa, como se observa no gráfico da Figura 48b. Outra hipótese para essa baixa quantidade de ferrita detectada, pode ser a ampliação empregada (500x) para se fazer a análise, ou seja, o campo escolhido para a quantificação tinha uma pequena fração de ferrita, o que resultou em baixa presença dessa fase no todo. Talvez, objetivando-se melhor representatividade da quantidade de ferrita na amostra, poderia ser utilizada uma menor ampliação, de 200x, por exemplo, para se alcançar uma quantificação de fase mais precisa.

O diagrama da Figura 50, gerado através do Thermo-Calc[®], demonstra que a fração volumétrica de ferrita de equilíbrio para a temperatura de 1200°C é de 70%. Logo, a técnica que teve maior eficácia e chegou mais perto das condições de equilíbrio foi a esteorologia quantitativa. O Ferritoscópio teve menor acurácia no valor fornecido para fração de ferrita, se comparado ao valor do diagrama de fases estáveis da Figura 50.

Na Figura 51a e 51b estão sobrepostas as curvas dos três tratamentos de solubilização realizados, para melhor verificação de qual a influência da temperatura e do tempo sobre a fração de ferrita. O gráfico da esquerda foi construído através dos dados gerados por ferritoscópio e o da direita, construído através dos valores obtidos por esteorologia quantitativa.

Os dois gráficos retratam um comportamento previsto pela teoria, em que a fração de ferrita aumenta com o aumento da temperatura e que a variação do tempo não propicia alteração significativa nessa propriedade.

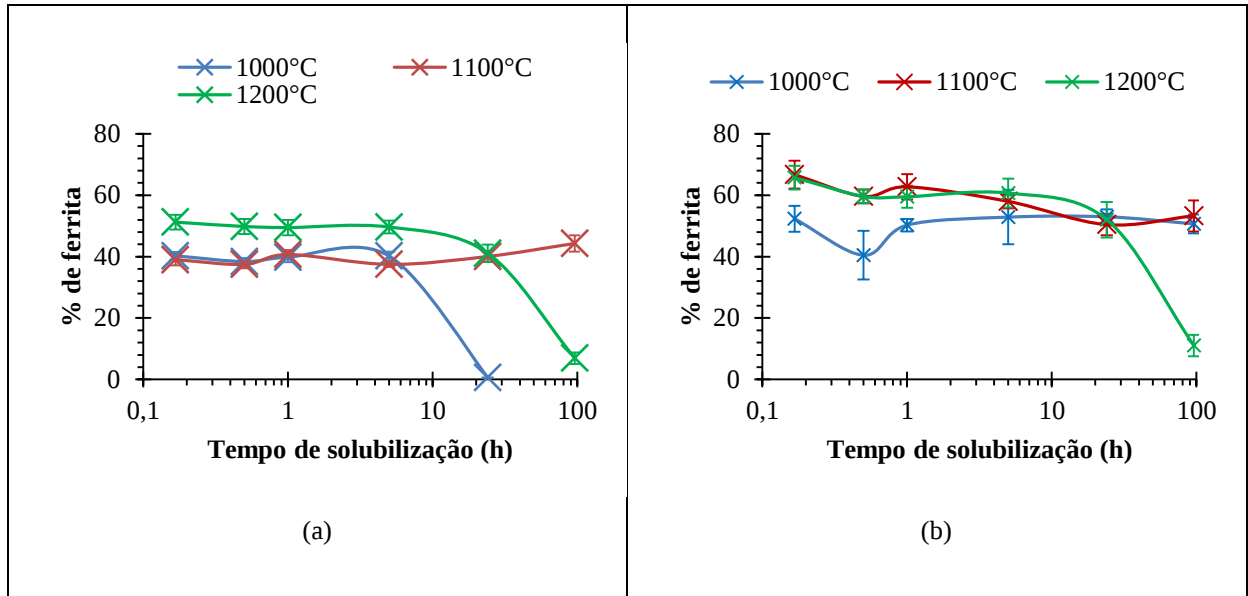


Figura 51: Comparação entre as frações de ferrita das amostras solubilizadas. a) Ferritoscópio; b) Esteorologia quantitativa.
Fonte: Autor.

5 CONCLUSÕES

- ✓ Todos os tratamentos de solubilização realizados a 1000, 1100 e 1200°C propiciaram a reorganização da microestrutura deformada plasticamente, através dos fenômenos de recuperação e recristalização;
- ✓ O tamanho de grão para as amostras solubilizadas a 1000°C teve pequeno aumento e manteve-se praticamente constante, levando-se em conta a variação dos tempos de solubilização estudados;
- ✓ As amostras solubilizadas a 1100°C tiveram um crescimento de grão significativo a partir do tempo de 5 horas de tratamento;
- ✓ No tratamento a 1200°C, maior temperatura de solubilização estudada, constatou-se significativo crescimento de grão nas amostras a partir de 30 minutos de tratamento;
- ✓ A influência da temperatura de solubilização no tamanho de grão e na fração de ferrita foi mais significativa que a exercida pelo tempo de tratamento;
- ✓ A fração de ferrita aumentou com o aumento da temperatura de solubilização;
- ✓ A técnica de esteorologia quantitativa utilizada para a medição do tamanho de grão das amostras teve boa acurácia, visto que os resultados foram compatíveis com a microestrutura apresentada nas micrografias.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, D. C. **Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries.** Key Eng. Mater. n. 2 v. 20-28 1988 p. 1677-92.

BALANCIN, O. HOFFMANN, W. A. M. JONAS, J. J. **Influence of microstructure on the flow behavior of duplex stainless steel at high temperatures.** Metallurgical and materials transactions A. v. 31A mai. 2000 p. 1353-64.

BARBOSA, C. A. MORI, F. Y. SOUZA, M. H. C. FALLEIROS, I. G. S. **Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico.** Metalurgia ABM n. 227 v. 32 out. 1976 p. 669-73.

BRANDI, S. D. PADILHA, A. F. **Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex.** INOX'90 (seminário) p. 135-52.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

DAVIS, J. R. (ed) **ASM specialty handbook – stainless steels.** ASM : Metals Park 1994 p. 51-4.

ECKENROD, J. J. PINNOW, K. E. **Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel.** In: New developments in stainless steel technology. Detroit 1984 p.77-87.

FLOREEN, S. HAYDEN, H. W. **The influence of austenite and ferrite on the mechanical properties of two-phase stainless steels having microduplex structures.** Trans. ASM v. 61 1968 p. 489-99.

GILMAN, J. J. **Hardening of high-chromium steels by sigma phase formation.** Transactions of the ASM v. 43 1951 p. 161-92.

HALL, E. O. ALGIE, S. H. **The sigma phase.** Metallurgical reviews v. 11 1966 p. 61- 88.

HERBSLEB, G. SCHWAAB, P. **Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in a AF 22 duplex stainless steel and their influence on corrosion behavior in acids.** In : Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park Ohio 1982 p. 15-40.

HERTZMAN, S. FERREIRA, P. J. BROLUND, B. **An experimental and theoretical study of heat-affected zone austenite reformation in three duplex stainless steels.** Metallurgical and materials transactions A. v. 28A fev. 1997 p. 277-85.

HERTZMAN, S. HUHTALA, T. KARLSSON, L. NILSSON, J. O. JARGELIUSPETTERSON, R. WILSON, A. **Microstructure-property relations of Mo and W-alloyed super duplex stainless weld metals.** Materials science and technology v. 13 jul. 1997 p. 604-13.

HOAR, T. P. BOWEN, K. W. **The electrolytic separation and some properties of austenite and sigma in 18-8-3-1 chromium-nickel-molybdenum-titanium steel.** Trans. ASM v. 45 1953 p. 443-74.

HOCHMANN, J. et al. **Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys,** NACE-5, pp. 956, 1977.

JACKSON, E. M. L. E. M. VISSER, P. E. CORNISH, L. A. **Distinguishing between chi and sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching.** Materials characterization. n. 31 1993 p. 198-90.

KOMENDA, J. SANDSTRÖM, R. **Automatic assessment of a two-phase structure in the duplex stainless-steel SAF 2205.** Materials characterization n. 31 1993 p. 155-65.

LANGEBORG, R. **The physical metalurgy of stainless steels.** Proceedings of international conference on stainless steels, 1991, Chiba, Japan jun. 1991. p. 11-24.

LATANISION, R. M. SEDRIKS, A. J. **Aqueous corrosion resistance.** JOM Dez. 1987 p. 20-4.

La VECCHIA, G. M. BERTANZI, R. ROBERTI, R. **Infragilimento a 450°C in un acciaio inossidabile austenitico-ferritico.** L'acciaio inossidabile v. 2 1994 p. 16-21.

MAGNABOSCO, R., **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205).** 2001

MAGNABOSCO, R., AVILA, C. C., RABECHINI, F. M. **Influência do encruamento na cinética de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex.** In: Congresso Internacional Anual da ABM 66, 2011, São Paulo. **Anais eletrônicos.** São Paulo: ABM, 2011a.

MAGNABOSCO, R.; SANTOS, D. C.; MELO, E. **Relation between microstruture and selective corrosion of duplex stainless steel submmited to heated clhoridric acid.** In: EUROCORR 2009, Nice. EUROCORR 2009. Paris : CEFRA COR, 2009. (mídia eletrônica).

NILSSON, J. O. **Super duplex stainless steels.** Materials science and technology ago. 1992 v. 8 p. 685-700.175.

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

POTGIETER, J. H. PREMACHANDRA, K. JACKSON, E. M. L. E. M. NANA, S. **Duplex: complex or simplex.** FWP journal v. 31 jan. 1991 p. 17-29.

PUGH, J. W. NISBET, J. D. **A study of the iron-chromium-nickel ternary system.** JOM v. 188 fev. 1950 p. 268-76.

RAYNOR, G. V. RIVLIN, V. G. **Phase equilibria in iron ternary alloys.** The Institute of Metals : London 1985 p. 316-32.

ROBERTI, R. NICODEMI, W. BASHA, Sh. La VECCHIA, G. M. **Anisotropia del comportamento meccanico di una lamiera di acciaio inossidabile bifasico.** L'acciaio inossidabile ano 59 n. 3 1992 p. 2-7.

SAUCEDO, J. GURAYA, T. URCOLA, J. J. **Mechanical properties of bimetallic tubes of duplex 2205 bonded to a low alloy steel.** Pract. metallography n. 30 v. 9 1993 p. 452-68.

SEDRIKS, A. J. **New stainless steels for seawater service.** Corrosion v. 45 n. 6 jun. 1989 p. 510-18.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels.** John Wiley : NY 1996 2. ed. p. 1-4.

SCHILLMOLLER, C. M. KLEIN, H. P. **Selecting and using some high technology stainless steels.** Metal Progress feb. 1981 p. 22-9.

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.

SYMNIOTIS, E. **Dissolution mechanism of duplex stainless steels in the activepassive transition range and the role of microstructure.** Corrosion v. 51 n. 8 ago. 1995 p. 571-80. 179.

THORVALDSSON, T. ERIKSSON, H. KUTKA, J. SALWÉN, A. **Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel.** Stainless steels`84 Conf. Proceedings The Institute of Metals, London, 1985 p. 101-5.

VAROL, I. BAESLACK III, W. A. **Characterization of weld solidification cracking in a duplex stainless steel.** Metallography v. 23 1989 p. 1-19.