

FERNANDO MARACCINI RABECHINI

**INVESTIGAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE DURANTE
ENVELHECIMENTO ISOTÉRMICO DE UM AÇO INOXIDÁVEL HIPERDÚPLEX**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Centro Universitário da FEI para obtenção
do título de Mestre em Engenharia
Mecânica com ênfase em Materiais e
Processos, orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo
Magnabosco.

São Bernardo do Campo
2014

Rabechini, Fernando Maraccini.

Investigação das transformações de fase durante envelhecimento isotérmico de um aço inoxidável hiperdúplex / Fernando Maraccini Rabechini. São Bernardo do Campo, 2014.

104 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

1. Aço inoxidável hiperdúplex; 2. Fase sigma. 3. Transformação de fases. I. Magnabosco, Rodrigo, orient. II. Título.

CDU 669.14.018.89



Centro Universitário da **FEI**

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGM-10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Fernando Maraccini Rabechini

Matrícula: 212104-4

Título do Trabalho: Investigação das transformações de fase durante envelhecimento isotérmico de um aço inoxidável hiperdúplex

Área de Concentração: Materiais e Processos

ORIGINAL ASSINADA

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Data da realização da defesa: 02/07/2014

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO ☒

REPROVADO ☐

São Bernardo do Campo, 02 de Julho de 2014.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Ass.: _____

Prof. Dr. Júlio César Dutra

Ass.: _____

Prof. Dr. Flávio Beneduce Neto

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Aos meus pais Roque e Cristina pela paciência, apoio e oportunidade, às minhas avós Caty e Genny, ao Marcelo, Tamires e Catarina e amigos, com amor...

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me colocar no caminho correto e me auxiliar nas minhas escolhas.

Aos meus pais, Roque e Cristina, e ao meu irmão, Marcelo, pelo apoio, incentivo e oportunidade.

Às minhas avós Caty e Genny pelo carinho e motivação.

Às minhas queridas Tamires e Catarina pelo incentivo, paciência e companheirismo de todas as horas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco pelos conselhos e broncas que me fizeram amadurecer, pela paciência, pela amizade e por ter acreditado no meu trabalho.

Aos meus professores Francisco Ambrózio Filho, Gustavo Henrique Bolognesi Donato, João Chang Junior, Paulo Eduardo Batista de Mello, Rodrigo Magnabosco e Sérgio Delijaicov pelos ensinamentos, sem os quais, não seria possível realizar este trabalho.

Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI, em especial aos Srs. Antônio Magalhães Mirom, Fabrício Piedade, Geleci Ribeiro da Silva, Gustavo Estrela da Silva, Ricardo Vieira e Vlamir Anaia Rodrigues pelo auxílio na parte experimental.

Aos meus colegas de mestrado Felipe Moreira, André Inácio, Brunno Spinelli, Roberto Nascimento, Eduardo Orfale, Louise Oliveira e Ana Lúcia Perrone pelo apoio nas horas de estudo.

À Villares Metals S. A., na figura do Dr. Rodrigo César Nascimento Liberto, pela realização das análises de composição química do material em estudo.

Aos membros da banca examinadora pelos conselhos e instruções.

Aos meus amigos e familiares pela força e compreensão.

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

*A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original.*

Albert Einstein

RESUMO

A indústria de exploração do petróleo tem usado cada vez mais em suas aplicações os aços inoxidáveis, devido a elevada resistência à corrosão propiciada por grandes concentrações de cromo em sua composição. Entre eles, o aço inoxidável hiperdúplex é o que combina melhor as propriedades como boa resistência à corrosão, por se tratar da classe que possui a maior fração de cromo, molibdênio e nitrogênio entre os aços dúplex, altos limites de escoamento e resistência, e excelente tenacidade. Ele é utilizado nos umbilicais de poços de petróleo que fazem o transporte de metanol, fluidos hidráulicos e químicos. Entretanto, a formação de algumas fases nos aços inoxidáveis pode ser prejudicial, pois elas podem comprometer as boas propriedades de resistência à corrosão e resistência mecânica, além de fragilizar o material. O objetivo deste trabalho é investigar as transformações de fase a 800°C de um aço inoxidável hiperdúplex, já que nesta temperatura a cinética de transformação (particularmente de fase sigma) é acentuada, quantificando as fases intermetálicas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e comparando os resultados experimentais com os resultados encontrados no software Thermo-Calc. Concluiu-se que a formação de sigma ocorre inicialmente a partir da ferrita, e que após a decomposição total da mesma o crescimento continua de forma menos expressiva a partir da austenita. Também se constatou através do modelo de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (K-J-M-A) que existe uma mudança no mecanismo de formação da fase sigma com o aumento do tempo de envelhecimento, sendo que inicialmente o crescimento é controlado por interface e que após aproximadamente 16 minutos de envelhecimento, passa a ser controlado por difusão. Diferentemente do que acontece com aços inoxidáveis dúplex e superdúplex, em função das grandes quantidades de cromo e molibdênio, nos aços hiperdúplex a formação de sigma a 800°C é muito intensa, com 3 minutos de envelhecimento já é possível encontrar pontos de nucleação de sigma e com 10 minutos a maior parcela da fase já foi formada. A partir de 30 minutos de envelhecimento não existe mais ferrita no material e ele é composto por cerca de 50% de fase sigma. Dessa forma, caso as etapas de fabricação não sejam conduzidas de forma muito supervisionada e que as temperaturas de trabalho não sejam controladas, a fase sigma pode aparecer nos umbilicais, inviabilizando o seu uso.

Palavras-chave: Aço inoxidável hiperdúplex, fase sigma, transformação de fases.

ABSTRACT

The industry of oil exploration intensely uses stainless steel in its applications, due to the high corrosion resistance provided by elevated chromium contents. Hyperduplex stainless steel is the type of stainless steel which best combines mechanical properties and elevated corrosion resistance, since it is the class that has the largest contents of chromium, molybdenum and nitrogen among duplex steels. It is used on umbilical oil wells that make the transportation of methanol, hydraulic and chemical fluids. However, the formation of some phases in the microstructure can be prejudicial, because they can endanger the good mechanical properties and corrosion resistance. The main purpose of this study is to investigate the phase transformations at 800°C of a hyperduplex stainless steel, since this temperature lead to the more intense kinetics of transformation, particularly the formation of sigma phase, through the quantification of intermetallic phases by Scanning Electron Microscopy (SEM), and comparing to the results found in Thermo-Calc software. It was concluded that the formation of sigma initially occurs from the ferrite and after its total decomposition, sigma growth occurs at small fractions from austenite. It was also noted by Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (K-J-M-A) model that there is a change in the mechanism of formation of sigma phase with increasing aging time: the initial growth is controlled by interface and after approximately 16 minutes of aging, it is controlled by diffusion. Unlike what happens with duplex and superduplex stainless steels, because of the large amounts of chromium and molybdenum, in hyperduplex stainless steel the formation of sigma at 800°C is very intense: at 3 minutes of aging is already possible to find points of sigma nucleation and with 10 minutes the largest share of sigma phase has already been formed. From 30 minutes of aging there is no more ferrite in the material and its microstructure is composed of approximately 50% sigma phase. Thus, if the manufacturing steps are not conducted in an intense supervised manner and working temperatures are not controlled, the sigma phase may appear in the umbilical, hindering its use.

Key-words: Hyperduplex stainless steel, sigma phase, phase transformations.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equação para determinação do parâmetro PREN.....	24
Equação 2 - Equação para determinação do coeficiente de difusão.....	28
Equação 3 - Equação de K-J-M-A.....	34
Equação 4 - Equação para determinação da constante k.....	34
Equação 5 - Equação para determinação da constante k para partículas esféricas.....	34
Equação 6 - Equação para determinação da fração de fase formada.....	35
Equação 7 - Equação linearizada de K-J-M-A.....	36
Equação 8 - Equação de precipitação da austenita.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número PREN para os aços inoxidáveis dúplex.....	24
Tabela 2 - Fração volumétrica das fases em função do tratamento térmico para o aço UNS S31803.....	31
Tabela 3 - Valores do expoente de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami.	35
Tabela 4 - Valores do expoente n e do fator k da equação de K-J-M-A para a formação de fase sigma a partir da ferrita no aço inoxidável dúplex UNS S31803 entre 700°C e 950°C.	39
Tabela 5 - Valores do expoente n e do fator k da equação de K-J-M-A para a formação de fase sigma a partir da ferrita no aço inoxidável dúplex UNS S31803.....	40
Tabela 6 - Composição química nominal (% em massa) do aço em estudo.	44
Tabela 7 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis trabalhados e na condição recozida na forma de chapa.....	50
Tabela 8 - Composição química (% em massa) real do aço em estudo. Análise feita pela Villares Metals.....	54
Tabela 9 - Ficha de preparação das amostras (lixamento e polimento) para caracterização microestrutural:.....	63
Tabela 10 - Análise de EDS mostrando a composição (% atômica) do ponto indicado na amostra fornecida pelo fabricante, Figura 42.	70
Tabela 11 - Análise de EDS mostrando a composição (% atômica) do ponto indicado na amostra solubilizada, Figura 43.....	70
Tabela 12 - Análise de EDS mostrando a composição (%atômica) dos pontos indicados na amostra com 10 minutos de envelhecimento, Figura 56.	80
Tabela 13 - Fração volumétrica de ferrita em função do tratamento térmico:	81
Tabela 14 - Fração volumétrica de sigma em função do tratamento térmico:	81
Tabela 15 - Fração volumétrica de nitretos em função do tratamento térmico:	82
Tabela 16 - Fração volumétrica de austenita em função do tratamento térmico:.....	82
Tabela 17 - Valores dos expoentes de Avrami (n) e da constante k da equação de K-J-M-A para os dois trechos a 800°C, comparados a duas referências.	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem dos umbilicais, com os tubos de aço inoxidável hiperdúplex destacados em vermelho.	19
Figura 2 - Fluxograma do processo de fabricação dos umbilicais de SAF 3207.	21
Figura 3 - Seção isotérmica a 1200°C do ternário Fe-Cr-Ni.	25
Figura 4 - Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni.	25
Figura 5 - Seção isotérmica a 800°C do ternário Fe-Cr-Ni.	27
Figura 6 - Representação da estrutura cristalina tetragonal complexa da fase σ que possui 30 átomos por célula unitária.....	28
Figura 7 - Coeficientes de difusão de cromo na ferrita e austenita em função da temperatura, considerando: $D_0\alpha = 3,58 \text{ cm}^2/\text{s}$; $QD\alpha = 238 \text{ kJ/mol}$; $D_0\gamma = 6,97 \text{ cm}^2/\text{s}$ e $QD\gamma = 289 \text{ kJ/mol}$	29
Figura 8 - Morfologia da fase sigma correspondente às temperaturas de envelhecimento de: (a) 750°C; (b) 850°C.	31
Figura 9 - Fração das fases sigma, ferrita e austenita, obtidas através de envelhecimento isotérmico à 800°C.....	32
Figura 10 - Fração volumétrica de austenita das amostras em função do tempo de envelhecimento a 850°C no aço inoxidável dúplex UNS S31803.....	33
Figura 11 - Influência da geometria de crescimento dos núcleos na forma de crescimento da curva sigmoideal.	36
Figura 12 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação de fase (h).	37
Figura 13 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação de fase (h) para as temperaturas de (a) 700°C (trecho 1: 2 a 6h; trecho 2: 6 a 360h); (b) 750°C (trecho 1: 20 minutos a 6h; trecho 2: 6 a 360h); (c) 800°C (trecho 1: 10 minutos a 2h; trecho 2: 2 a 360h); (d) 850°C (trecho 1: 10 minutos a 2h; trecho 2: 2 a 360h); (e) 900°C (trecho 1: 10 minutos a 4h; trecho 2: 4 a 360h); (f) 950°C.	38
Figura 14 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação de fase (h) para cinco diferentes temperaturas.	40
Figura 15 - Diagrama TTP para o aço UNS S31803 segundo Palmer, Elmer e Specht.....	41
Figura 16 - Diagrama TTP para o aço UNS S31803 segundo Magnabosco.	41
Figura 17 - Curva de fração volumétrica de sigma em função do tempo e da temperatura de envelhecimento do aço UNS S31803.	42

Figura 18 - Simulação do software Thermo-Calc para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 considerando apenas os elementos Cr = 32%, Ni = 7%, Mo = 3,5%, N = 0,5% e Fe - balanço.	43
Figura 19 - Diagrama TTP do aço inoxidável dúplex UNS S31803.	45
Figura 20 - Solubilidade de nitrogênio em diferentes ligas Fe-Cr em função da temperatura.	46
Figura 21 - Diferença entre austenita original (γ_1) e secundária (γ_2) no aço UNS S31803: (a) interface original após 5s a 1300°C e (b) austenita secundária (γ_2) crescendo em direção a ferrita após envelhecimento a 1000°C por 1s. Imagens obtidas pela técnica de elétrons secundários.	47
Figura 22 - Mecanismo de formação de nitretos e austenita secundária (γ_2) na interface ferrita/austenita.	48
Figura 23 - Propriedades mecânicas do aço SAF 3207 (hiperdúplex) comparado ao aço SAF 2507 (superdúplex) em fadiga de baixo ciclo no ar.	49
Figura 24 - Propriedades mecânicas do aço SAF 3207 (hiperdúplex) comparado ao aço SAF 2507 (superdúplex) em fadiga de alto ciclo no ar.	50
Figura 25 - Propriedades mecânicas do aço SAF 3207 (hiperdúplex) em fadiga de baixo ciclo no ar e em águas marítimas sintéticas.	51
Figura 26 - Figura esquemática da Profundidade / Pressão de trabalho x Temperatura de serviço para os aços SAF 3207 (hiperdúplex) e SAF 2507 (superdúplex).	52
Figura 27 - Influência da composição de Cr e N na formação de sigma e Cr_2N a 900°C, (a) em sistema de 0,03C-0,6Si-1,5Mn-4Mo-7Ni-0,4N-xCr, (b) em sistema de 0,03C-0,6Si-1,5Mn-4Mo-7Ni-30Cr-xN.	53
Figura 28 - Simulação do software Thermo-Calc para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 considerando os elementos Cr = 29,6%, Ni = 6,96%, Mo = 3,49%, N = 0,47% e Fe – balanço, com a indicação da temperatura escolhida para a solubilização.	55
Figura 29 - Tubos de aço SAF 3207 amarrados para a solubilização a 1100°C.	56
Figura 30 - Fornos tubulares da FEI usados para solubilização e envelhecimento das amostras.	56
Figura 31 - Tanque de água utilizado para realizar o resfriamento do material.	57
Figura 32 - Tubos de aço SAF 3207 depois da solubilização a 1100°C.	58
Figura 33 - Equipamento de corte automático Allied.	59
Figura 34 - Material cortado em anéis com altura de aproximadamente 8 mm e amarrados para o envelhecimento a 800°C.	59

Figura 35 - Forno Jung utilizado para envelhecimento mais curtos das amostras, com o cadinho contendo alumínio líquido.	60
Figura 36 - Ferritoscópio FISCHER MP30.....	61
Figura 37 - Equipamento de embutimento semi-automático TECHPRESS 2 - ALLIED.	62
Figura 38 - Corpos de prova com superfície de observação correspondente a seção longitudinal dos tubos.....	62
Figura 39 - Equipamento de polimento semi-automático Struers Abramin.....	64
Figura 40 - Equipamentos do microscópio eletrônico de varredura CAMSCAN CS3200LV da FEI.	65
Figura 41 - Figura esquemática mostrando o cálculo feito pelo <i>software</i> AnalySIS Docu.....	66
Figura 42 - Amostra fornecida pelo fabricante com 2000x de aumento com indicação das inclusões em vermelho.	68
Figura 43 - Amostra solubilizada a 1100°C por 30 minutos com 1000x de aumento com indicação dos nitretos em amarelo.....	68
Figura 44 - Espectro de EDS para o ponto indicado na Figura 43, referente a amostra fornecida pelo fabricante.	69
Figura 45 - Espectro de EDS para o ponto indicado na Figura 43, referente a amostra solubilizada a 1100°C por 30 minutos.	70
Figura 46 - Amostra envelhecida a 800°C por 1 minuto em banho de alumínio líquido.....	71
Figura 47 - Amostra envelhecida a 800°C por 3 minutos em banho de alumínio líquido.	72
Figura 48 - Amostra envelhecida a 800°C por 5 minutos em banho de alumínio líquido.	72
Figura 49 - Amostra envelhecida a 800°C por 8 minutos em banho de alumínio líquido.	73
Figura 50 - Amostra envelhecida a 800°C por 10 minutos.	74
Figura 51 - Amostra envelhecida a 800°C por 30 minutos.	74
Figura 52 - Amostra envelhecida a 800°C por 1 hora.	75
Figura 53 - Amostra envelhecida a 800°C por 5 horas.	75
Figura 54 - Amostra envelhecida a 800°C por 24 horas.	76
Figura 55 - Amostra envelhecida a 800°C por 96 horas.	76
Figura 56 - Amostra envelhecida por 10 minutos a 800°C indicando os pontos da análise por EDS.....	77
Figura 57 - Espectro de EDS da amostra envelhecida por 10 minutos a 800°C para o ponto 1.	78
Figura 58 - Espectro de EDS da amostra envelhecida por 10 minutos a 800°C para o ponto 2.	78

Figura 59 - Espectro de EDS da amostra envelhecida por 10 minutos a 800°C para o ponto 3.	79
Figura 60 - Espectro de EDS da amostra envelhecida por 10 minutos a 800°C para o ponto 4.	79
Figura 61 - Análise de Thermo-Calc para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 com base na composição química nominal e utilizando os elementos Cr = 32%, Ni = 7%, Mo = 3,5%, N = 0,5% e Fe = balanço, com a indicação da temperatura de solubilização.	84
Figura 62 - Análise de Thermo-Calc para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 com base na composição química determinada pela Villares Metals e utilizando os elementos Cr = 29,6%, Ni = 6,96%, Mo = 3,49%, N = 0,47% e Fe = balanço, com a indicação da temperatura de solubilização.	85
Figura 63 - Análise de Thermo-Calc usando a base de dados TCFE7 para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 com base na composição química da Tabela 8 utilizando todos os elementos com teor maior do que 0,05%.	86
Figura 64 - Fração volumétrica de ferrita (%) vs tempo de envelhecimento (h).....	87
Figura 65 - Fração volumétrica de sigma (%) vs tempo de envelhecimento (h).....	88
Figura 66 - Fração volumétrica (%) vs tempo de envelhecimento (h).	89
Figura 67 - Fração volumétrica de austenita (%) vs tempo de envelhecimento (h).	90
Figura 68 - Gráfico da fração volumétrica de todas as fases presentes no envelhecimento isotérmico do aço SAF 3207 a 800°C (%) vs tempo de envelhecimento (h).....	91
Figura 69 - Fração volumétrica de ferrita vs tempo de envelhecimento (h) para os aços SAF 2205 [3], SAF 2507 [2] e SAF 3207 [1].....	92
Figura 70 - Fração volumétrica de sigma vs tempo de envelhecimento (h) para os aços SAF 2205 [3], SAF 2507 [2] e SAF 3207 [1].....	93
Figura 71 - Gráfico de K-J-M-A da formação de fase sigma para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 envelhecido a 800°C. O trecho 1 (azul) compreende o período de 0 a 16 minutos de envelhecimento e o trecho 2 (vermelho) os tempo maiores do que 16 minutos.	94
Figura 72 - Microestrutura da amostra envelhecida (a) por 3 minutos em banho de alumínio líquido e da amostra envelhecida (b) por 30 minutos, mostrando os diferentes mecanismos de formação de fase sigma.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIA - Aços Inoxidáveis Austeníticos

AID - Aços Inoxidáveis Dúplex

AIF - Aços Inoxidáveis Ferríticos

AIHD - Aços Inoxidáveis Hiperdúplex

AISD - Aços Inoxidáveis Superdúplex

ASM - *American Society for Metals and Materials*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BSC - *Back Scattered Electron Image* – Imagem de elétrons retroespalhados

CCC - Cúbica de Corpo Centrado

CFC - Cúbica de Face Centrada

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

FEI - Fundação Educacional Inaciana

K-J-M-A - Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

PREN - *Pitting Resistance Equivalent Number*

PVC - *Polyvinyl Chloride* – Cloreto de polivinila

SAF - *Sandvik Austenitic-Ferritic*

TCC - Tetragonal de corpo centrado

TTP - Tempo-Temperatura-Precipitação

UNS - *Unified Numbering System*

LISTA DE SÍMBOLOS

CrN e Cr_2N - nitretos de cromo

D - coeficiente de difusão

D_0 - coeficiente pré-exponencial de difusão

f - fração de fase formada

k - constante dependente da energia de ativação

M_{23}C_6 – carbonetos

m - mili

m - probabilidade de ocorrência de núcleos

N - relacionado ao número de núcleos

n - expoente de K-J-M-A

N_f – vida em fadiga

Q_σ - energia de ativação

R - constante universal dos gases

t - tempo

α - ferrita

α_2 - ferrita secundária

γ - austenita

γ_2 - austenita secundária

ε - deformação

μ - microns

v - taxa de crescimento das partículas

π - número pi

σ – sigma

ϕ - fator de forma

χ - chi

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVO	22
3 REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 Metalurgia física	24
3.2 Fase sigma e mecanismos de formação	27
3.3 Cinética de formação da fase sigma	33
3.4 Nitretos de cromo.....	44
3.4 Aços inoxidáveis hiperdúplex	48
4 METODOLOGIA.....	54
4.1 Preparação do material em estudo	54
4.2 Caracterização microestrutural	64
5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	67
5.1 Micrografias das amostras fornecida pelo fabricante e solubilizada	67
5.2 Micrografias das amostras tratadas termicamente a 800°C por curtos tempos de envelhecimento.....	70
5.3 Micrografias das amostras tratadas termicamente a 800°C por longos tempos de envelhecimento.....	73
5.4 Análise de EDS para verificação das fases nas amostras envelhecidas	77
5.5 Caracterização quantitativa da microestrutura	80
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	83
6.1 Simulações de equilíbrio com o <i>software</i> Thermo-Calc	83
6.2 Mecanismos de formação de fase durante envelhecimento isotérmico a 800°C	86

6.3 Comparação das frações de fase em diferentes aços inoxidáveis dúplex.....	91
6.4 Cinética de formação de fase sigma	93
7 CONCLUSÕES.....	97
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
REFERÊNCIAS	100

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex (AID) são ligas que combinam as microestruturas dos aços inoxidáveis austeníticos (AIA) e ferríticos (AIF), tendo altas resistências mecânica e à corrosão. Constituídos geralmente pela mesma fração volumétrica de austenita e ferrita, eles vêm sendo muito utilizados nas indústrias de papel e celulose (NORDSTRÖM ; RUNG, 1995), químicas, de geração de energia (SEDRIKS, 1996), petrolíferas, entre outras.

Dentre esses aços, o SAF 3207 hiperdúplex, cuja composição química típica é Fe-32%Cr-7%Ni-3,5%Mo-0,5%N, apresenta limite de escoamento quase duas vezes maior do que em aços inoxidáveis austeníticos, alta tenacidade e excelente resistência à corrosão (SANDVIK, 2012), maior inclusive do que de outros aços inoxidáveis dúplex, como os *lean* dúplex, *standard* dúplex e superdúplex (AISD), devido ao baixo teor de carbono e à grande concentração de cromo, molibdênio e nitrogênio, que são responsáveis por criar em sua superfície uma camada protetora, chamada de película passiva, formada graças à reação do cromo com o oxigênio do meio, película esta reforçada pela presença de Mo e N (SEDRIKS, 1996).

Em função dessas propriedades, os aços inoxidáveis hiperdúplex (AIHD) vem sendo muito utilizados nas indústrias de produção de óleo e gás e em plataformas petrolíferas, principalmente para a fabricação de tubos para umbilicais de aplicações *off-shore*. Os sistemas submarinos de produção de petróleo utilizam os umbilicais para controlar as cabeças de poço submarinas por linhas hidráulicas (KIVISÄKK ; EIDHAGEN ; JUHLIN, 2009), através da conexão entre as estações de plataforma de controle e o fundo marinho, onde as principais condições ambientais enfrentadas são a profundidade, que pode chegar a 2500 m, e a pressão, acima de 15.000 psi ($1,034 \times 10^8$ Pa) (CHAI et al., 2009). Devido às aplicações severas as quais o material é submetido, é muito importante que o processo de fabricação do mesmo seja conhecido e controlado, determinando-se os fatores que podem alterar as suas propriedades para prevenir qualquer problema durante a utilização. Na Figura 1 pode-se ver um umbilical em corte com tubos de aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207; o umbilical é basicamente formado por uma camada de polietileno, tubos de aço inoxidável superdúplex e hiperdúplex e cabos elétricos e ópticos inseridos em PVC.

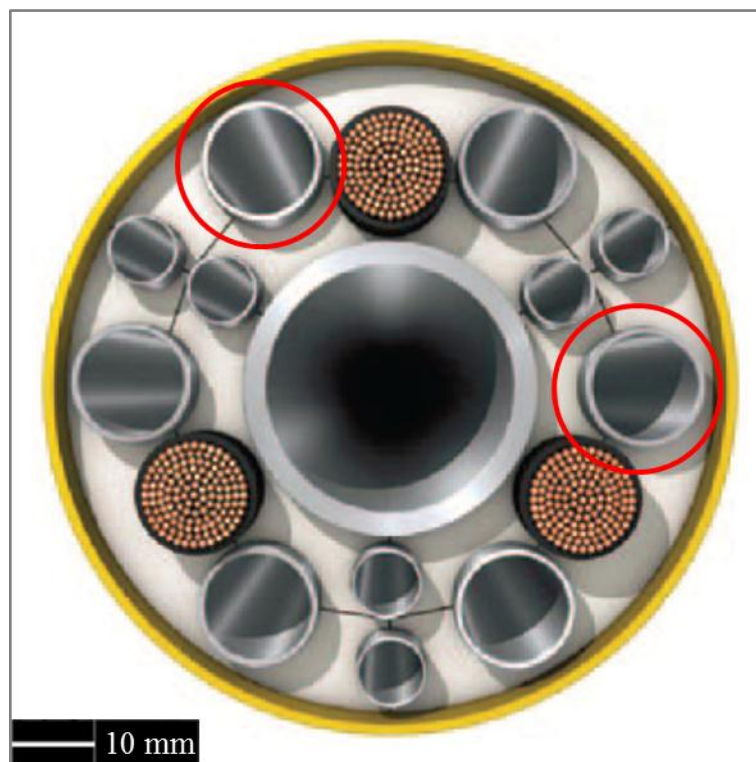


Figura 1 - Imagem dos umbilicais, com os tubos de aço inoxidável hiperdúplex destacados em vermelho.

Fonte: CHAI et al., 2009.

Tradicionalmente eram usados termoplásticos na fabricação dos umbilicais, entretanto os aços inoxidáveis hiperdúplex têm mostrado uma significativa melhora nas qualidades das linhas de serviço de transporte de metanol e de fluidos de injeção hidráulicos e químicos. Se comparados aos termoplásticos, os tubos de aços inoxidáveis hiperdúplex têm as seguintes vantagens (DMV, 2012):

- a) maior resistência à corrosão em águas marítimas;
- b) melhores propriedades mecânicas;
- c) menor expansão volumétrica sem nenhuma perda de tempo significativa na resposta hidráulica para longas distâncias;
- d) sem riscos de difusão do metanol;
- e) longa vida em trabalho.

Apesar de melhores propriedades mecânicas, durante o processamento do aço, as temperaturas podem superar 1200°C, com o objetivo de prevenir a formação de fases indesejáveis, que se formam nas interfaces ferrita/ferrita ou ferrita/austenita. Essas fases indesejáveis afetam as propriedades mecânicas e principalmente a resistência à corrosão, limitando a utilização do material. Ciclos térmicos de envelhecimento, alívio de tensões, ou resfriamentos após processos de soldagem também podem levar à formação destas fases.

A principal fase indesejável que pode se formar é a sigma, por ser a fase que surge mais facilmente e em maior volume nos aços inoxidáveis dúplex, devido a sua rápida cinética de formação (CHEN ; YANG, 2001). Dessa forma, é comum que outras fases precipitadas sejam desconsideradas nos estudos, adotando-se a sigma como a principal responsável pela diminuição das propriedades dos materiais (KARLSSOM ; RIDGAL ; LAKE, 2000).

Sabe-se que quanto mais baixa for a temperatura de precipitação de sigma, próxima de 650°C, mais frágil irá ficar o material, sendo possível verificar fratura frágil nas partículas de sigma. Quando a temperatura de precipitação é um pouco mais elevada, próximas dos 900°C, é possível obter fratura dúctil do material (POHL ; STORZ ; GLOGOWSKI, 2007). Entretanto, de forma geral, a fase sigma fragiliza muito o material, aumentando a chance de fratura durante o uso, o que acarretaria em grande prejuízo, uma vez que os umbilicais são instalados sem emendas e uma quebra significaria a necessidade da troca de toda a tubulação. Além disso, se sabe (MAGNABOSCO ; ALONSO-FALLEIROS, 2005) que com a formação de fase sigma, a resistência à corrosão também diminui nos aços dúplex, e tal fenômeno igualmente ocorreria em aços hiperdúplex.

Além disso, estudo realizado (MAGNABOSCO ; DONATO ; GERZELY, 2003) mostra que quanto maior a temperatura de envelhecimento, maior a porcentagem de fase sigma após determinado tempo, e que entre 700°C e 900°C a fase sigma se forma por precipitação direta a partir da ferrita. Ademais, a porcentagem de sigma no aço pode variar também em função do tempo de envelhecimento, sendo que quanto maior for essa grandeza, maior será a porcentagem de fase sigma, deixando o material ainda mais duro e frágil.

Pode se concluir que propriedades como tenacidade, resistência ao impacto e resistência à corrosão são diretamente afetadas com a formação de fase sigma nos aços inoxidáveis dúplex (ELMER ; PALMER ; SPECHT, 2007), sendo necessário assim o entendimento dos mecanismos que levam à formação de sigma para evitar o aparecimento da mesma durante a fabricação e o uso do material.

Pode-se destacar que durante o processo de fabricação dos umbilicais de aço inoxidável SAF 3207, mostrado na Figura 2, por algumas vezes o material é submetido a grandes deformações, como na extrusão, obrigando que o processo seja feito a quente. Com isso, no resfriamento e nos períodos entre passes pode ocorrer a precipitação das fases indesejáveis, como a sigma, particularmente nas etapas destacadas pelo retângulo vermelho da Figura 2. Durante a extrusão, o material primeiramente é preparado sendo feito um furo piloto, em seguida a máquina é aquecida a uma temperatura controlada e o furo piloto é expandido para que atinja os diâmetros internos necessários para a extrusão. Posteriormente,

ele é extrudado também a quente até o tamanho necessário e sofre têmpera em água para ser resfriado. A partir desse ponto começará o trabalho a frio (SMST, 2013).

Entretanto, durante as etapas realizadas em altas temperaturas, esta pode passar os 1100°C e, caso os processos não sejam controlados de forma que o resfriamento seja rápido o suficiente para que não se inicie a formação de sigma, esta pode se formar, fragilizando o material e podendo ocasionar problemas durante a operação dos umbilicais. Assim, conhecer a cinética de formação de fase sigma num aço hiperdúplex é de vital importância para a segurança dos processos utilizados.

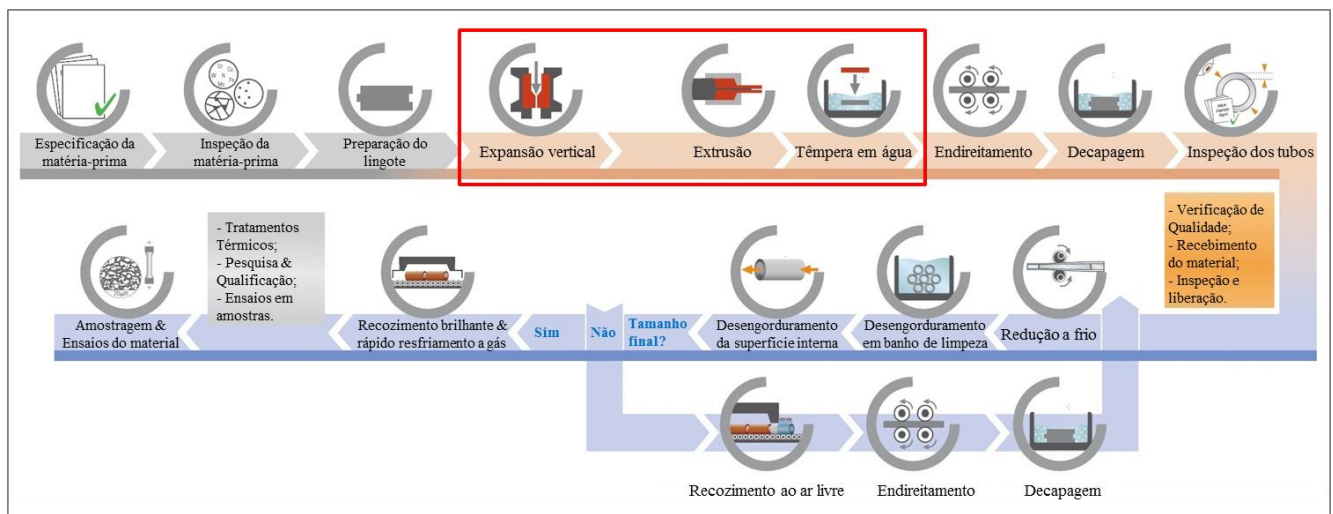


Figura 2 - Fluxograma do processo de fabricação dos umbilicais de SAF 3207.

Fonte: Autor, adaptado de SMST, 2013.

2 OBJETIVO

Este trabalho visa estudar as transformações de fase em um aço inoxidável hiperdúplex após tratamento térmico de envelhecimento a 800°C, em diferentes intervalos de tempo, analisando as diferentes microestruturas resultantes e a cinética de formação de fases, uma vez que nessa temperatura podem aparecer fases que reduzem as principais propriedades desse material, como resistência à corrosão, resistência ao impacto e tenacidade, fragilizando o material e prejudicando o uso em diversas aplicações.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Aços inoxidáveis são aços onde o elemento de liga predominante é o cromo, formando uma película passiva, que é aderente, não-porosa e auto regenerativa, na superfície do metal, protegendo-o do meio corrosivo, gerando assim grande resistência à corrosão (MAGNABOSCO, 2001). Essa resistência ainda pode ser aumentada se forem adicionados ao aço molibdênio e nitrogênio. Para que ele seja considerado inoxidável é necessário que a concentração mínima de cromo corresponda a 11% em solução sólida (SEDRIKS, 1996) e de acordo com a sua microestrutura, eles são divididos em cinco grupos (PADILHA ; PLAUT ; RIOS, 2007) (WASHKO ; AGGEN, 1993):

- a) Martensíticos;
- b) Ferríticos;
- c) Austeníticos;
- d) Dúplex (ferríticos-austeníticos);
- e) Endurecíveis por precipitação.

Os aços inoxidáveis dúplex são geralmente constituídos da mesma fração de ferrita e austenita. A estrutura em média tem 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, e é obtida após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco (MAGNABOSCO, 2001), conferindo ao material grande resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas. A partir disso, os aços inoxidáveis dúplex são subdivididos em categorias. Podem ser *lean* dúplex, dúplex (ou “*Standard duplex*”) e superdúplex. Porém, aumentando-se a quantidade de cromo e nitrogênio desenvolveu-se uma nova subclasse de aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos, com uma resistência à corrosão muito alta, além de uma maior vida em fadiga (CHAI et al., 2009), que são os aços inoxidáveis hiperdúplex (TAVARES et al., 2010). A diferenciação entre essas categorias pode ser feita de acordo com um parâmetro empírico, conhecido como PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), que é o coeficiente equivalente da resistência do material à corrosão por pite.

De acordo como alguns estudos (NILSSON, 1992), a resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis é diretamente ligada à sua composição química, principalmente aos teores de cromo, molibdênio e nitrogênio. Assim, o parâmetro PREN pode ser obtido de acordo com a Equação 1:

$$PREN = \%Cr + 3,3 \cdot (\%Mo) + k \cdot (\%N) \quad (1)$$

Onde k é um número entre 10 e 30, e para aços inoxidáveis dúplex geralmente é utilizado o valor de k=16 (ROBERGE, 1999). Assim, de posse da composição química, é possível se determinar a classificação do aço inoxidável dúplex de acordo com a Tabela 1, abaixo.

Tabela 1 - Número PREN para os aços inoxidáveis dúplex.

Categoria do aço inoxidável	PREN
<i>Lean</i> Dúplex	< 30
Dúplex (<i>Standard-duplex</i>)	30 < PREN < 40
Superdúplex	40 < PREN < 50
Hiperdúplex	> 50

Fonte: Autor, 2012.

Um dos problemas dos aços inoxidáveis dúplex é o surgimento de fases indesejáveis após envelhecimento isotérmico, que podem causar queda de propriedades mecânicas, principalmente da tenacidade e resistência à corrosão. A principal delas é a fase sigma, rica em cromo e molibdênio (BRANDI ; PADILHA, 1990), que se forma no envelhecimento em temperaturas principalmente entre 600°C e 1000°C (NILSSON, 1992) (SOLOMON ; DEVINE, 1982) (POHL ; STORZ ; GLOGOWSKI, 2007).

3.1 Metalurgia física

Os principais elementos presentes nos aços inoxidáveis são ferro, níquel e cromo (ASTM, 2001) assim, pode se iniciar os estudos de metalurgia física desses aços através de um diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Ni. Na Figura 3 e na Figura 4 observa-se que entre 1100°C e 1200°C existem composições onde existe tanto ferrita quanto austenita, sendo possível a formação da estrutura dúplex. Também é possível notar que quanto menor a temperatura, maior o campo de equilíbrio entre essas duas fases.

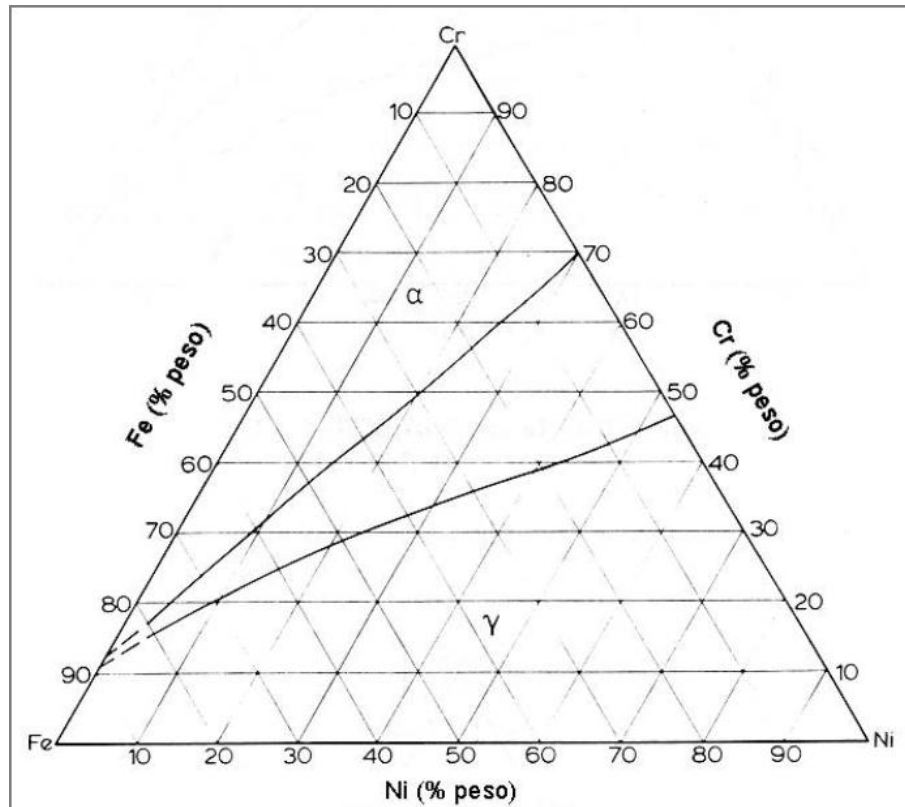


Figura 3 - Seção isotérmica a 1200°C do ternário Fe-Cr-Ni.
Fonte: RAYNOR, RIVLIN, 1988.

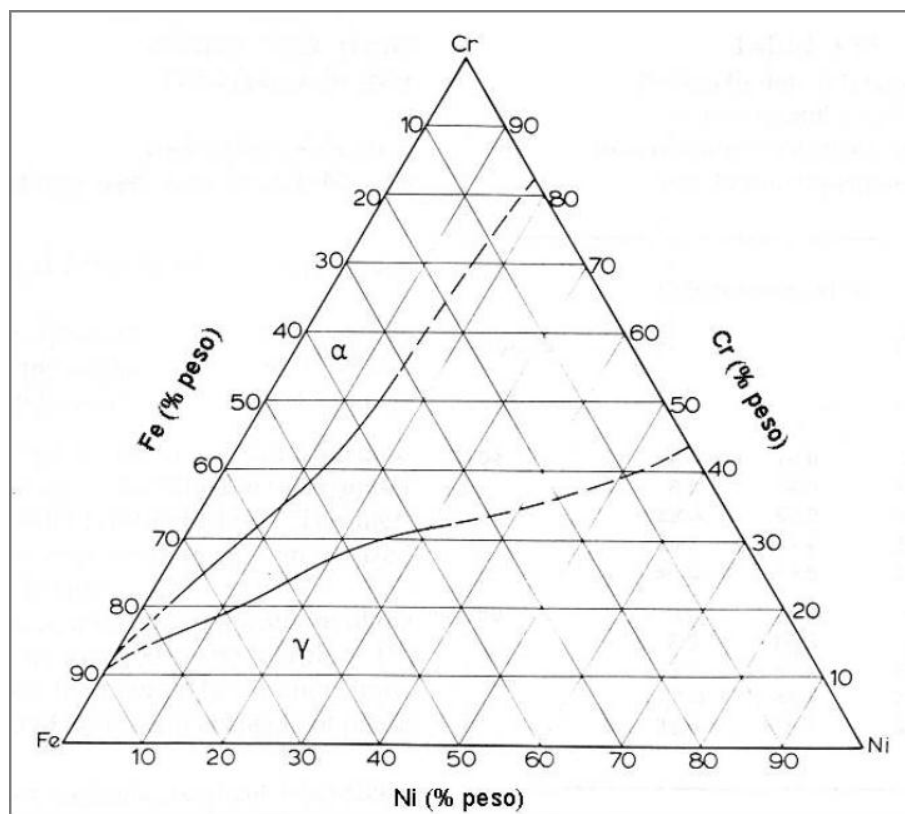


Figura 4 - Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni.
Fonte: RAYNOR, RIVLIN, 1988.

Se a composição de uma liga estiver dentro do campo bifásico, tratando-se esta liga isotermicamente entre 1020 e 1120°C, e em seguida efetuando-se resfriamento rápido (VAROL ; BAESLACK III, 1989), a estrutura dúplex pode se formar numa grande gama de composições de aços inoxidáveis. Nesse caso, os aços inoxidáveis dúplex têm a estrutura termicamente estável em altas temperaturas e quando são resfriados até a temperatura ambiente tornam-se metaestáveis, ou seja, quando são aquecidos, tendem a se organizar de forma a obter uma condição de equilíbrio estável, formando fases secundárias de acordo com a temperatura que o material está submetido (ROMANA, 2009). Isso pode ser notado se for analisada a seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C, Figura 5, onde são vistas as seguintes fases: ferrita (α), austenita (γ), α' (rica em cromo) e sigma (σ), que se forma entre 600 e 1000°C nos aços inoxidáveis dúplex (NILSSON, 1992) (SOLOMON ; DEVINE, 1982) (POHL ; STORZ ; GLOGOWSKI, 2007).

Além disso, os elementos de liga têm papel fundamental quanto a estabilização dos aços inoxidáveis dúplex. O cromo, que tem a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), mesma da ferrita, tende a estabilizar esta fase, enquanto o níquel, de estrutura cúbica de face centrada (CFC), tende a estabilizar a austenita, que também possui esta estrutura (PADILHA, 2000).

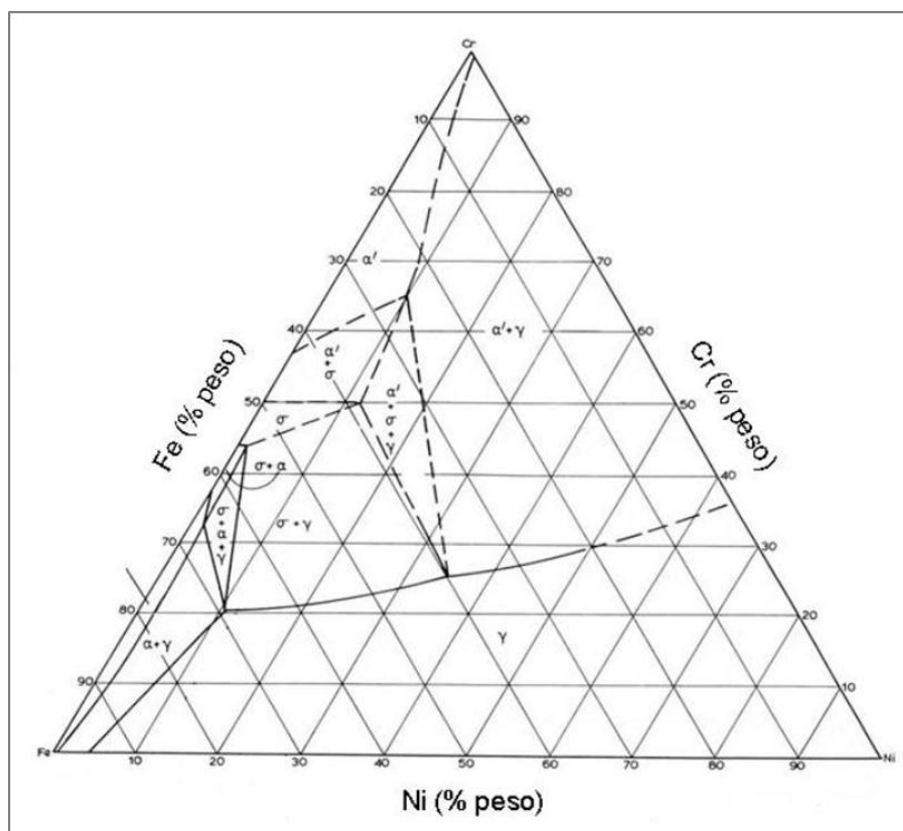


Figura 5 - Seção isotérmica a 800°C do ternário Fe-Cr-Ni.

Fonte: ASM Handbook, 1992.

3.2 Fase sigma e mecanismos de formação

A fase sigma foi caracterizada pela primeira vez por volta de 1927 quando *Bain* e *Griffith* estudavam o ternário Fe-Cr-Ni (HALL ; ALGIE, 1966), e na época a denominaram "B" ("brittleness", fragilidade) devido à grande fragilidade e elevada dureza. Essa fase tem uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) complexa com 30 átomos por célula unitária (SEDRIKS, 1996), Figura 6, não é magnética à temperatura ambiente, e sua presença nos aços é prejudicial, pois ela compromete tanto a resistência à corrosão quanto algumas propriedades mecânicas, como a tenacidade (BRANDI ; PADILHA, 1990) e o alongamento. Além disso, a fase sigma é termodinamicamente estável em temperaturas inferiores a 950°C. Acima desse valor ela se torna instável, pois é quando se iniciará o processo de solubilização dos aços inoxidáveis dúplex (SILVA ; AVILLEZ, 2009).

A formação de fase sigma pode se dar a partir de três mecanismos (NILSSON, 1992) (MAGNABOSCO, 2009):

- a) Nucleação e crescimento a partir da ferrita;
- b) Decomposição eutetóide da ferrita gerando austenita empobrecida em cromo e molibdênio;

c) Crescimento a partir da austenita após o total consumo de ferrita.

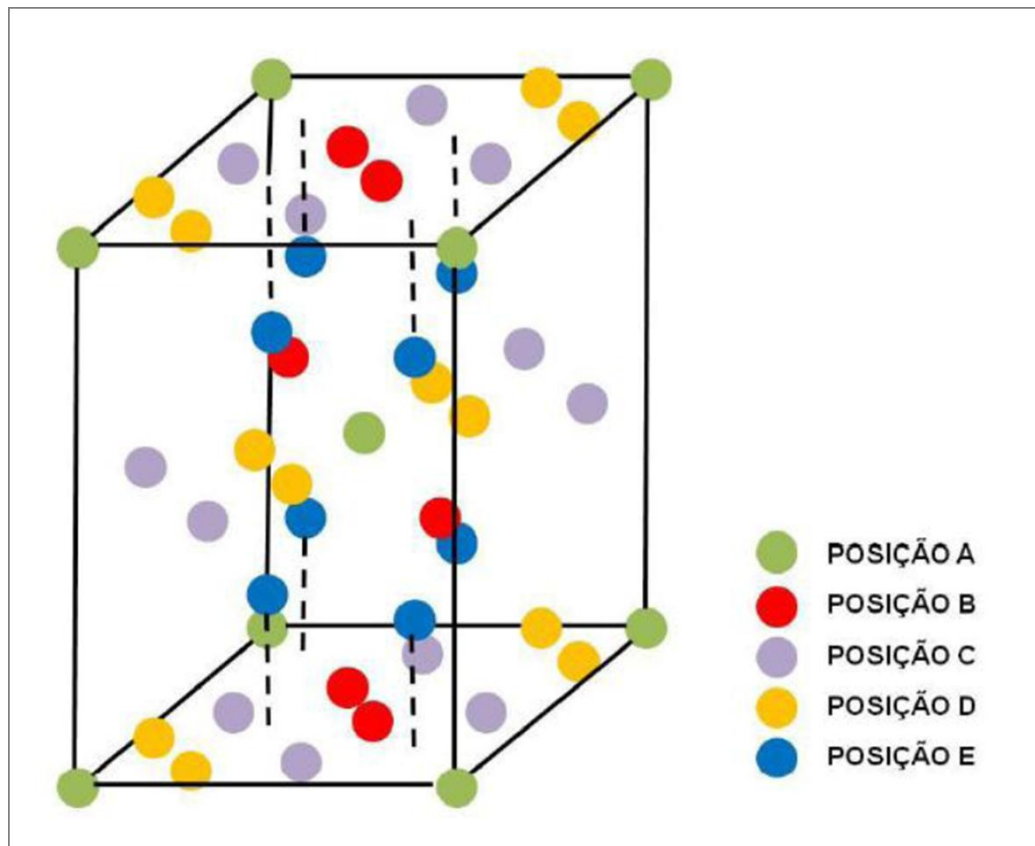


Figura 6 - Representação da estrutura cristalina tetragonal complexa da fase σ que possui 30 átomos por célula unitária.

Fonte: YANG, HUANG, BAKKER, 1994.

O crescimento da fase sigma começará na ferrita, já que essa fase apresenta maiores concentrações de cromo e molibdênio (NILSSON, 1992) (HALL ; ALGIE, 1966), principais elementos formadores de sigma. Outro fator que leva a precipitação a partir da ferrita é o fato do cromo, e outros elementos formadores de sigma, terem velocidade de difusão muito maior nesta fase do que na austenita (WANG et al., 2003) (CHEN ; YANG, 2001). Tal afirmação pode ser confirmada se for analisado o gráfico da Figura 7, que mostra que a difusão do cromo na ferrita é facilitada em relação à austenita em função da temperatura, uma vez que a última é mais compacta em relação à primeira (SANTOS, 2010). A curva foi obtida com o auxílio da Equação 2:

$$D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-Q_D}{R \cdot T}\right)} \quad (2)$$

Onde ‘D’ (cm^2/s) é o coeficiente de difusão a determinada temperatura (T), dada em Kelvin (K), ‘ D_0 ’ é o coeficiente pré-exponencial de difusão, apresentado em cm^2/s , ‘ Q_D ’ é a energia de ativação para a difusão em J/mol e ‘R’ a constante universal dos gases perfeitos, 8,314 J/mol·K.

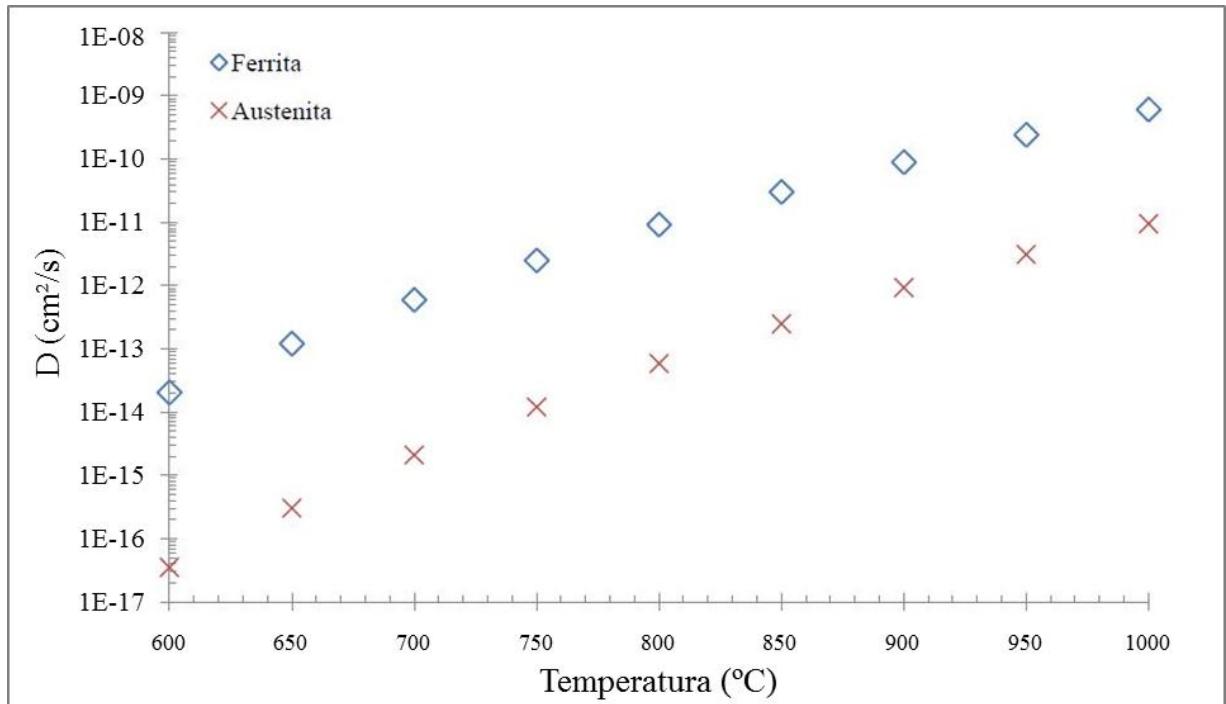


Figura 7 - Coeficientes de difusão de cromo na ferrita e austenita em função da temperatura, considerando:

$$D_0^\alpha = 3,58 \text{ cm}^2/\text{s}; Q_D^\alpha = 238 \text{ kJ/mol}; D_0^\gamma = 6,97 \text{ cm}^2/\text{s} \text{ e } Q_D^\gamma = 289 \text{ kJ/mol}$$

Fonte: SANTOS, 2010.

Já a difusão do molibdênio é lenta quando comparada à do cromo, sendo assim, o molibdênio pode ser considerado o responsável pelo controle da formação de sigma (SIEURIN ; SANDSTRÖM, 2007) (MAGNABOSCO, 2009).

De modo mais detalhado, existem quatro maneiras de se formar sigma a partir de ferrita nos aços inoxidáveis duplex (BRANDI ; PADILHA, 1990):

- Precipitação contínua a partir da ferrita originando ferrita empobrecida em cromo e molibdênio ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ empobrecida em cromo e molibdênio);
- Precipitação descontínua a partir da ferrita originando ferrita empobrecida em cromo e molibdênio ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ empobrecida em cromo e molibdênio);
- Decomposição eutetóide lamelar a partir da ferrita originando austenita secundária, empobrecida em cromo e molibdênio ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ empobrecida em cromo e molibdênio);

- d) Decomposição eutetóide divorciado a partir da ferrita originando austenita secundária, empobrecida em cromo e molibdênio ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ empobrecida em cromo e molibdênio).

Com isso, tem-se que em ‘a’ e ‘b’, a ferrita é transformada em sigma e em ferrita empobrecida em cromo e molibdênio, que também é conhecida como ferrita secundária (α_2). A ferrita secundária tende a se desestabilizar em função do empobrecimento de cromo e molibdênio e pode se transformar em austenita secundária (γ_2), também empobrecida em cromo e molibdênio em relação a original (SOLOMON ; DEVINE, 1982) (NILSSON, 1992). Já em ‘c’ e ‘d’, a ferrita é transformada diretamente em sigma e em austenita secundária. Portanto, nos quatro mecanismos, pode ser formada a austenita secundária (BARBOSA et al., 1976).

Também é importante se observar que em ‘b’ e ‘c’ há a formação de sigma com morfologia lamelar, e em ‘a’ e ‘d’ sigma com morfologia maciça, de partículas isoladas. Esta última morfologia se dá quando sigma é formada em torno de 900°C (BARBOSA et al., 1976), enquanto a morfologia lamelar acontece quando a formação é entre 700 e 800°C (BRANDI ; PADILHA, 1990).

A formação de sigma é majoritariamente dada pelo consumo da ferrita, já que a fração volumétrica de ferrita diminui com o aumento do envelhecimento (MAEHARA ; OHMORI ; MURAYAMA, 1983) (THORVALDSSON ; ERIKSSON ; KUTKA, 1985) (BRANDI ; PADILHA, 1990); ocorre ainda a formação a partir da austenita, após o consumo total da ferrita por decomposição eutetóide ou precipitação, que acontece depois de aproximadamente 9 horas de envelhecimento entre 800 e 850°C no aço UNS S31803, ocasionando o aumento de sigma a partir da austenita, evidenciado pelo aumento de dureza do aço UNS S31803 a 850°C (THORVALDSSON ; ERIKSSON ; KUTKA, 1985) (MAGNABOSCO ; ALONSO-FALLEIROS, 2002).

Em estudo realizado com o aço UNS S31803, Pohl, Storz e Glogowski (2007), afirmam que a 750°C a fase sigma possui estrutura descontínua, também chamada de estrutura “coral” (*coral-like structure*), Figura 8a, provavelmente associada à precipitação descontínua, e acontece devido à baixa taxa de difusão e ao alto número de núcleos no início da formação. Essa estrutura pode ser facilmente confundida com a morfologia lamelar, oriunda da decomposição eutetóide da ferrita. Já em 850°C, a sigma apresenta uma estrutura mais

compacta, Figura 8b, devido à alta taxa de difusão nesta temperatura e à menor taxa de nucleação.

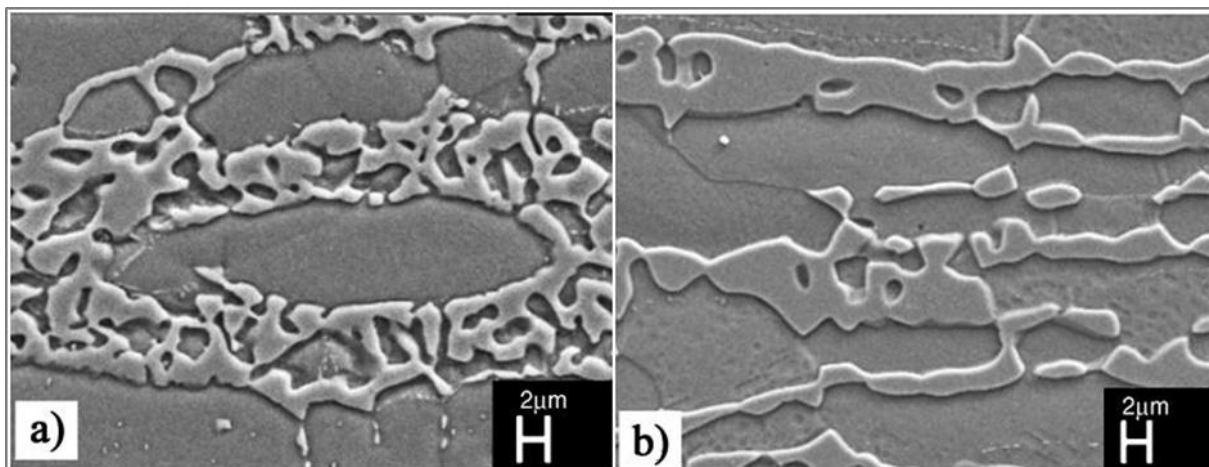


Figura 8 - Morfologia da fase sigma correspondente às temperaturas de envelhecimento de: (a) 750°C; (b) 850°C.
Fonte: POHL, STORZ, GLOGLWSKY, 2007.

Na Tabela 2 pode se confirmar o que foi dito anteriormente. No aço UNS S31803 solubilizado, não existe fase sigma. Então, iniciou-se um tratamento térmico a 850°C e nas primeiras 5 horas o aparecimento da fase sigma foi muito grande, crescendo a partir da ferrita que nesse primeiro intervalo decaiu muito. Quando se atinge 100 horas de tratamento, já não existe mais ferrita, foi toda consumida, e desde esse ponto a sigma passa a se formar a partir da austenita. Essa relação pode ser vista também na Figura 9, onde, para o aço UNS S31803 solubilizado a 1250°C por 30 minutos e envelhecido a 800°C, é feita uma relação entre a fração de fases sigma, ferrita e austenita e o tempo de envelhecimento.

Tabela 2 - Fração volumétrica das fases em função do tratamento térmico para o aço UNS S31803.

Tratamento térmico	Fração volumétrica de ferrita (%)	Fração volumétrica de sigma (%)	Fração volumétrica de austenita (%)
Solubilização	$40,9 \pm 1,9$	Não há	$59,1 \pm 1,9$
850°C/5h	$1,6 \pm 0,1$	$44,9 \pm 2,3$	$53,5 \pm 2,4$
850°C/100h	Não há	$50,8 \pm 3,2$	$49,2 \pm 3,2$

Fonte: MAGNABOSCO, ALONSO-FALLEIROS, 2002.

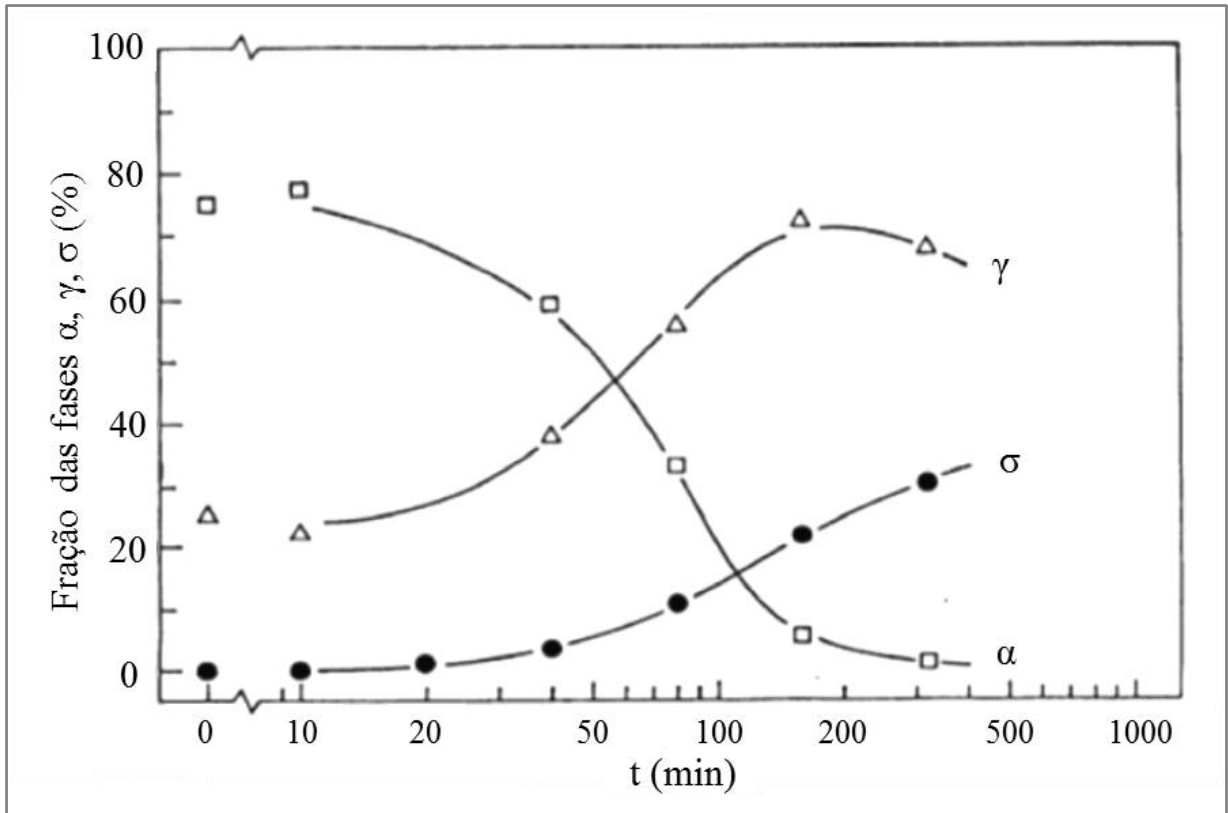


Figura 9 - Fração das fases sigma, ferrita e austenita, obtidas através de envelhecimento isotérmico à 800°C.

Fonte: MAEHARA, 1983.

O fenômeno de formação de sigma a partir da austenita foi comprovado em estudos (MAGNABOSCO ; ALONSO-FALLEIROS, 2003a,b), onde após 10 horas de tratamento térmico a 850°C, quando a ferrita já foi toda consumida, ocorre formação de sigma a partir da austenita, como visto na Figura 10.

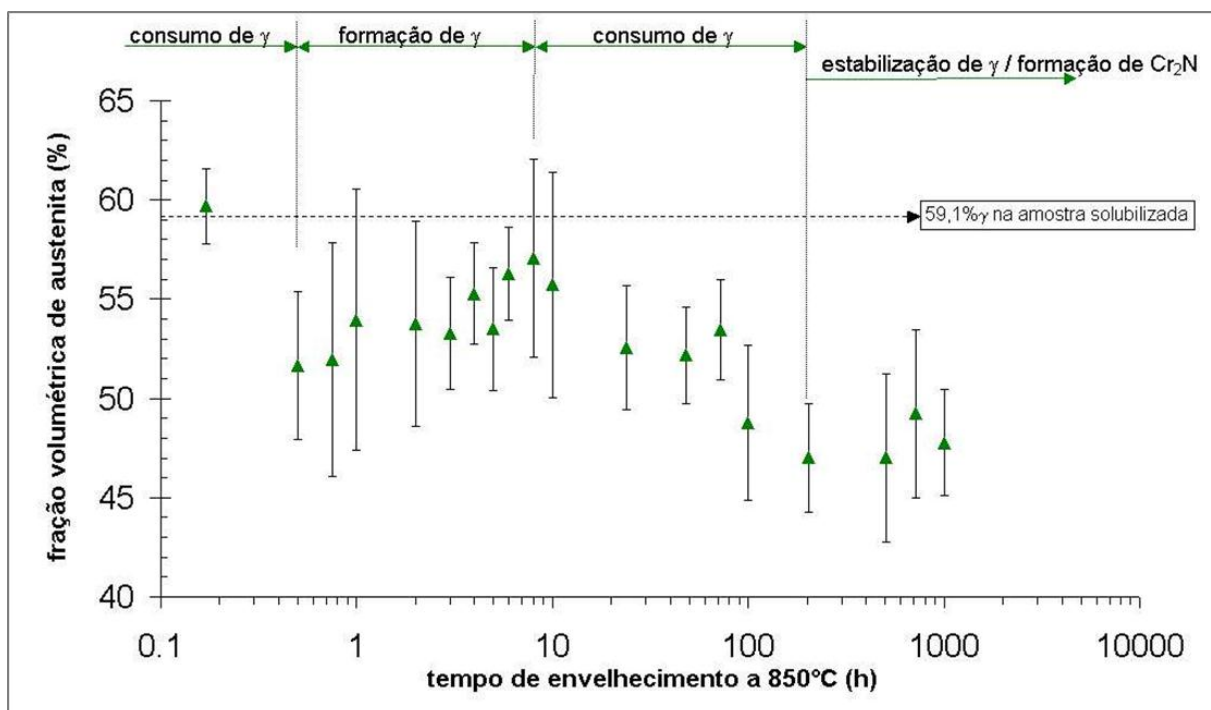


Figura 10 - Fração volumétrica de austenita das amostras em função do tempo de envelhecimento a 850°C no aço inoxidável duplex UNS S31803.

Fonte: MAGNABOSCO, ALONSO-FALLEIROS, 2003b.

3.3 Cinética de formação da fase sigma

Para os aços inoxidáveis duplex, a fase sigma pode ser encontrada após 10 minutos de envelhecimento entre 700°C e 950°C (JACKSON ; VISSER ; CORNISH, 1993). Segundo outros autores, citados em (DAVIS, 1994), o aumento do teor de molibdênio nestas ligas causa um aumento significativo na fase sigma formada no envelhecimento entre 800 e 850°C, temperaturas onde a cinética de formação de sigma é maior (MAGNABOSCO, 2009).

Algumas pesquisas (BADJI et al., 2008) indicam que a cinética de formação de sigma segue a equação de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (K-J-M-A), que é uma variação da equação de Avrami e é muito utilizada para descrever a cinética de transformação de fase em sistemas envolvendo nucleação e crescimento (SANTOS, 2013).

A formulação foi proposta por Kolmogorov (1937), e diz que o aumento da fase sigma segue um comportamento sigmoidal em função do tempo, como pode ser visto na Figura 9, segundo a Equação 3, onde 'f' é a fração de fase transformada ($0 < f < 1$), 'k' é uma constante dependente da energia de ativação para formação de fase, 't' é o tempo, e 'n' é o expoente de K-J-M-A, que geralmente varia de 1 a 4, independe da temperatura e tem relação com o mecanismo de nucleação e crescimento de uma determinada fase (PORTER ; EASTERLING, 1992) (DOHERTY, 1996).

$$f = 1 - e^{(-k \cdot t^n)} \quad (3)$$

A variável ‘k’, mencionada na Equação 3, depende das taxas de nucleação e crescimento de um sistema, e pode ser calculada de acordo com a Equação 4, sendo que ‘Q_σ’ (J/mol) é a energia de ativação para formação de sigma e ‘R’ (J/mol·K) é a constante universal dos gases. (AVRAMI, 1939) (PORTER ; EASTERLING, 1992).

$$k = k_0 \cdot e^{(-\frac{Q_\sigma}{R \cdot T})} \quad (4)$$

Outra forma de fazer o cálculo de ‘k’ para partículas esféricas é a partir da Equação 5, onde N se relaciona com o número de núcleos formados e v é a taxa de crescimento das partículas (PORTER ; EASTERLING, 1992) (AVRAMI, 1939).

$$k = \frac{\pi \cdot N \cdot v^3}{3} \quad (5)$$

A Tabela 3 apresenta alguns valores para o coeficiente de Avrami. Segundo alguns autores (PALMER ; ELMER ; SPECHT, 2007) o valor de ‘n’ para a formação de fase sigma varia durante o processo de nucleação e crescimento da fase, sendo que logo no início da precipitação o expoente tem o valor de 7, enquanto ao término do processo, o valor cai para 0,75. Segundo Christian (2002), o valor de ‘n’ acima de 4 indica a ocorrência de uma precipitação descontínua ou controlada por um mecanismo de crescimento de interface, com taxa de nucleação crescente com o aumento da fase sigma formada.

Tabela 3 - Valores do expoente de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami.

Condições		n
Precipitação descontínua, reações eutetóides, crescimento controlado por interface	Taxa de nucleação crescente	> 4
	Taxa de nucleação constante	4
	Taxa de nucleação decrescente	3 - 4
	Taxa de nucleação nula (saturação dos sítios de nucleação)	3
	Nucleação após a saturação no ponto triplo	2
	Nucleação em contorno de grão após saturação	1
Crescimento controlado por difusão	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com taxa de nucleação crescente	> 2½
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação constante	2½
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com diminuição na taxa de nucleação	1½ - 2½
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação nula	1½
	Crescimento de partículas com volume inicial apreciável	1 - 1½
	Espessamento de placas grandes	1/2
	Precipitação em discordâncias	~ 2/3

Fonte: CHRISTIAN, 2002.

Avrami (1940) afirma que se o crescimento dos núcleos for de maneira assimétrica, o estudo fica mais complexo. A Equação 6 estaria associada ao crescimento de núcleos esféricos e simétricos, onde ‘ ϕ ’ é um fator de forma (que para partículas esféricas vale $4\pi/3$), ‘ v ’ se relaciona a taxa de crescimento, ‘ m ’ é a probabilidade da ocorrência de núcleos e ‘ t ’ é o tempo. Dessa forma, o expoente ‘ n ’ vai se relacionar com o tempo e ‘ k ’ com a forma das partículas de sigma formadas. Assim, algumas alterações nos valores de ‘ k ’ e ‘ n ’ podem não estar necessariamente relacionadas a mudança no mecanismo de formação de sigma, mas também à geometria.

$$f = 1 - e^{-\phi \cdot v^3 \cdot N \cdot m \cdot t^4} \quad (6)$$

Segundo Avrami (1940), nos primeiros momentos da transformação, o número de núcleos é proporcional à primeira potência do tempo, e seus respectivos volumes são associados à terceira potência, conferindo ao volume total transformado, a dependência da quarta potência ($n=4$). A expressão também é válida para crescimento tridimensional das partículas. Com a mudança na forma dos núcleos formados, o volume total transformado

poderia se relacionar com o crescimento: bidirecional na forma de placas ($n=3$); unidirecional na forma acicular ($n=2$); ou independente da forma das partículas ($n=1$).

Outro estudo (HOSFORD, 2005) afirma ainda que se a nucleação ocorrer somente nos contornos de grão ou pontos triplos, pode ocorrer a rápida saturação dos sítios de nucleação, e a nucleação termina. Com isso, a contribuição da nucleação para o expoente n seria nula e a mudança de forma dos núcleos alteraria a dependência do tempo no volume total transformado e essa mudança na dependência relaciona-se com a inclinação da curva sigmoidal de transformação de fases proposta por Avrami em 1939 (SANTOS, 2010), como mostra a Figura 11.

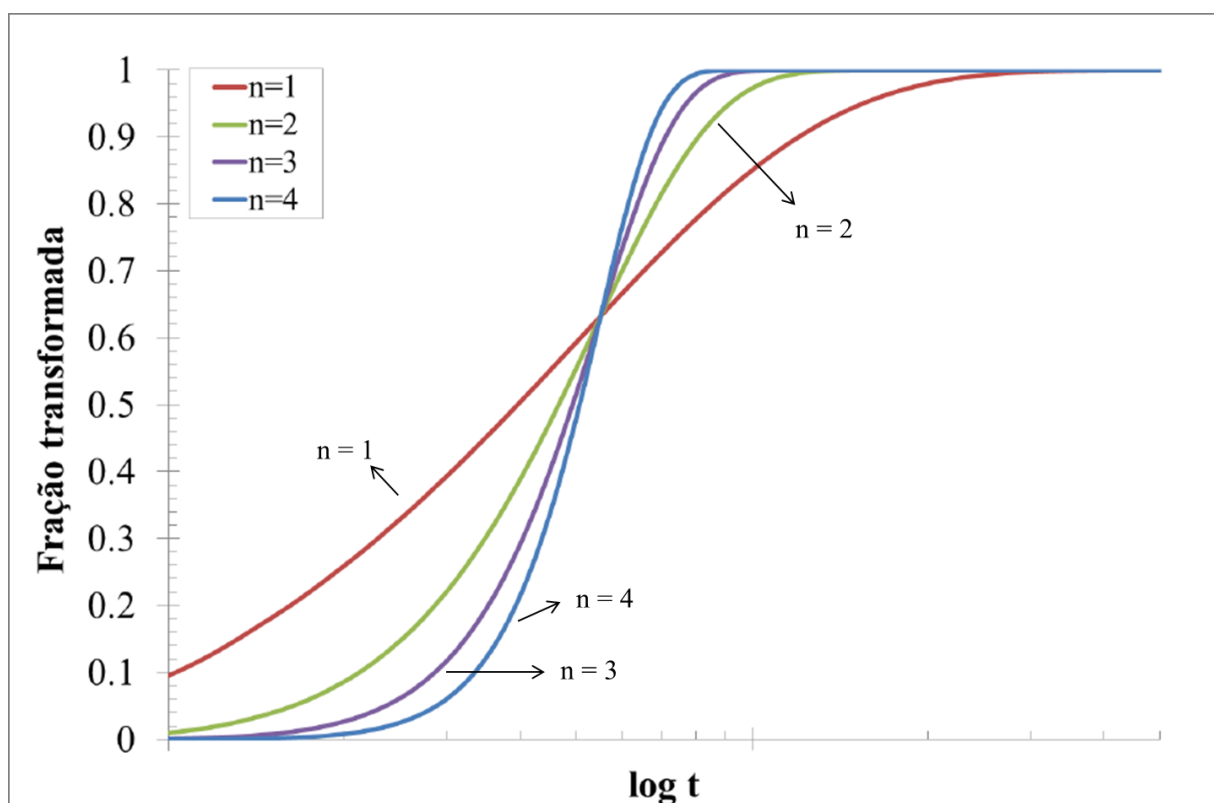


Figura 11 - Influência da geometria de crescimento dos núcleos na forma de crescimento da curva sigmoidal.

Fonte: SANTOS, 2013, adaptado de Avrami, 1940.

Palmer, Elmer e Specht (2007) estudaram ainda a cinética de formação de sigma a partir da equação de K-J-M-A linearizada, Equação 7, e concluíram que existe uma mudança no mecanismo de formação de fase sigma ao longo do crescimento desta fase, como mostrado na Figura 12.

$$\ln[-\ln(1-f)] = n[\ln(t)] + \ln(k) \quad (7)$$

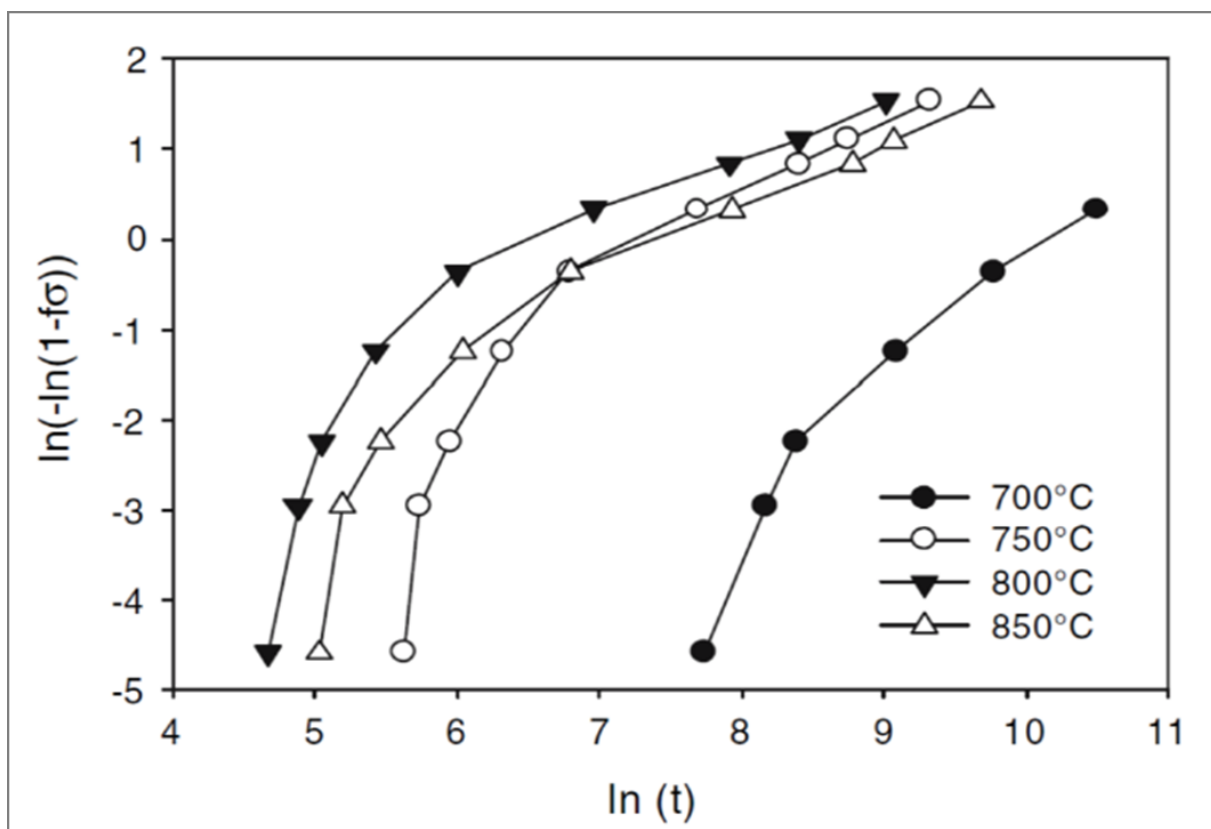


Figura 12 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação de fase (h).

Fonte: PALMER, ELMER, SPECHT, 2007.

Santos (2013) analisou a cinética de formação da fase sigma para uma faixa de temperatura de 700°C a 950°C através do mesmo método descrito por Palmer, Elmer e Specht (2007), e também identificou que pode ocorrer uma mudança no mecanismo de formação da fase de acordo com o tempo de envelhecimento e a temperatura. O trabalho de Santos (2013) mostra que para as temperaturas entre 700°C e 900°C existe mais de um mecanismo de formação, enquanto que para a temperatura de 950°C, apenas um mecanismo foi observado. Os gráficos mostrando os resultados podem ser vistos na Figura 13 e os valores de 'n' e 'k' encontrados estão expostos na Tabela 4.

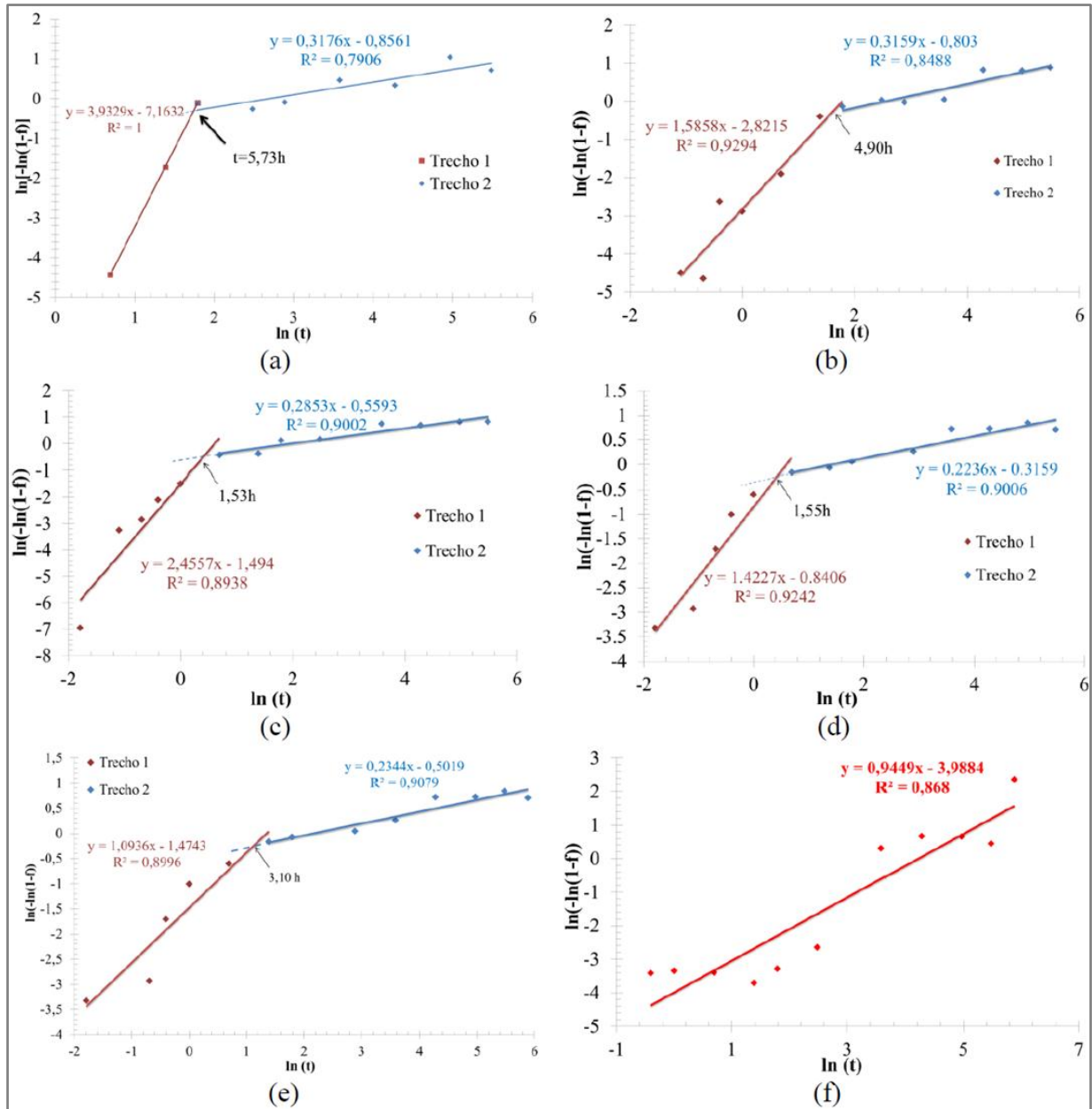


Figura 13 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação de fase (h) para as temperaturas de (a) 700°C (trecho 1: 2 a 6h; trecho 2: 6 a 360h); (b) 750°C (trecho 1: 20 minutos a 6h; trecho 2: 6 a 360h); (c) 800°C (trecho 1: 10 minutos a 2h; trecho 2: 2 a 360h); (d) 850°C (trecho 1: 10 minutos a 2h; trecho 2: 2 a 360h); (e) 900°C (trecho 1: 10 minutos a 4h; trecho 2: 4 a 360h); (f) 950°C.

Fonte: SANTOS, 2013.

Tabela 4 - Valores do expoente n e do fator k da equação de K-J-M-A para a formação de fase sigma a partir da ferrita no aço inoxidável dúplex UNS S31803 entre 700°C e 950°C.

T [°C]	n		k	
	1	2	1	2
700	3,93	0,318	0,0007	0,4248
750	1,59	0,316	0,0595	0,4479
800	2,46	0,285	0,2247	0,5716
850	1,42	0,224	0,4314	0,7291
900	1,895	0,460	0,1400	0,3834
950	0,8754	-	0,0203	-

Fonte: SANTOS, 2013.

Entretanto, outro estudo, feito por Magnabosco (2009) com o aço UNS S31803 mostra que a energia de ativação para precipitação de fase sigma entre 700°C e 900°C é próxima à energia de ativação para difusão do cromo na ferrita e é menor do que a energia para difusão do cromo na austenita. Com isso, percebe-se que o mecanismo de nucleação e crescimento de sigma depende, principalmente, da difusão de cromo na ferrita, mostrando que a formação preferencial desta fase ocorre, inicialmente, nos contornos de grão ferrita/ferrita ou interfaces ferrita/austenita. Entretanto, no mesmo estudo, Magnabosco (2009) concluiu através da equação de K-J-M-A linearizada que, diferentemente de Palmer, Elmer e Specht (2007) e Santos (2013), a formação da fase sigma nos aços inoxidáveis dúplex ocorre pelo mesmo mecanismo de formação devido à linearidade dos gráficos de fração de formação de fase em função do tempo de envelhecimento, Figura 14. Os valores de ‘ n ’ e ‘ k ’ encontrados por Magnabosco em seu estudo estão expostos na Tabela 5.

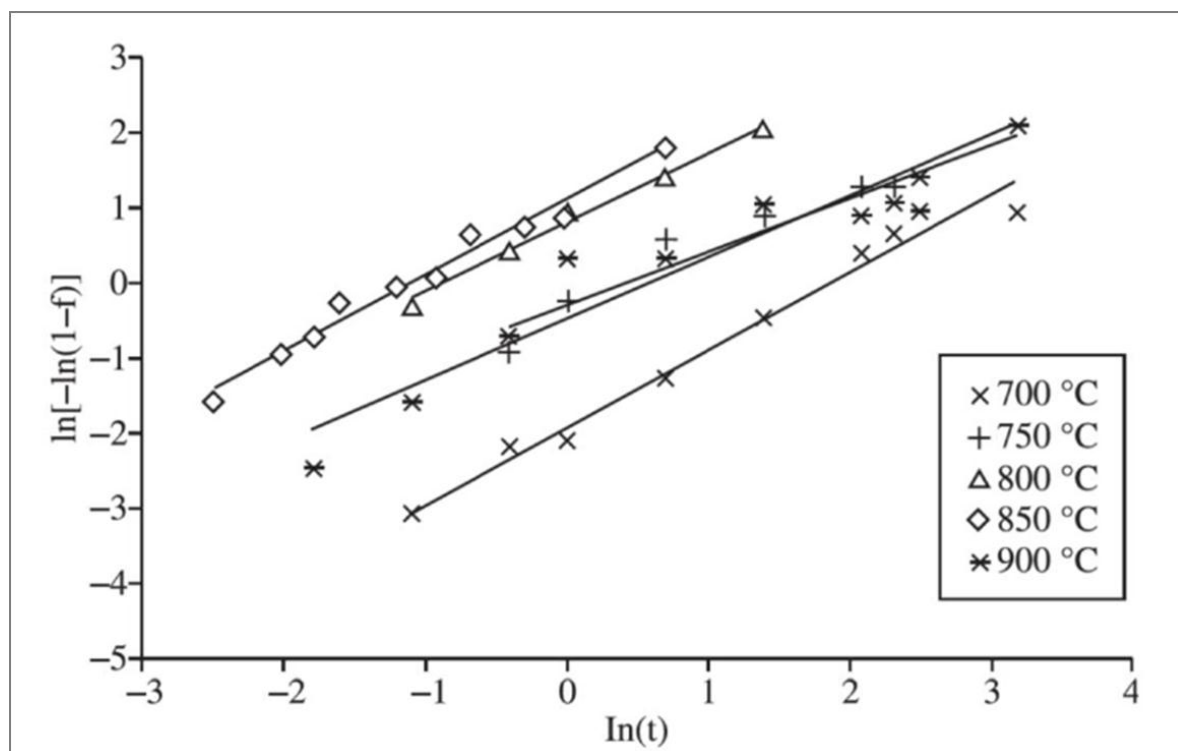


Figura 14 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação de fase (h) para cinco diferentes temperaturas.

Fonte: MAGNABOSCO, 2009.

Tabela 5 - Valores do expoente n e do fator k da equação de K-J-M-A para a formação de fase sigma a partir da ferrita no aço inoxidável dúplex UNS S31803.

T[°C]	700	750	800	850	900
n	1,03	0,71	0,92	1,00	0,82
k	0,15	0,92	2,20	3,00	0,62

Fonte: MAGNABOSCO, 2009.

O estudo feito por Palmer, Elmer e Specht (2007) indica que a maior taxa de formação de fase sigma em um aço inoxidável dúplex UNS S31803 ocorre a 800°C, o que pode ser visto na Figura 15. Já Magnabosco (2009) cita que no mesmo aço, a maior cinética ocorre entre 800 e 850°C. Isso pode ser visto pelas curvas Tempo-Temperatura-Precipitação (TTP) expostas na Figura 16, que foram obtidas nas amostras do aço UNS S31803, solubilizado a 1120°C por 30 minutos e resfriado em água. Observa-se que entre 800 e 850°C a fase sigma se forma com maior facilidade e em tempos menores de envelhecimento. Percebe-se também que quanto maior é o tempo de envelhecimento e maior a temperatura, até 850°C, maior é a fração de sigma presente na estrutura do aço. Esses dados também podem ser confirmados se for feita a análise de um gráfico "Fração volumétrica de partículas em função da Temperatura", como o da Figura 17.

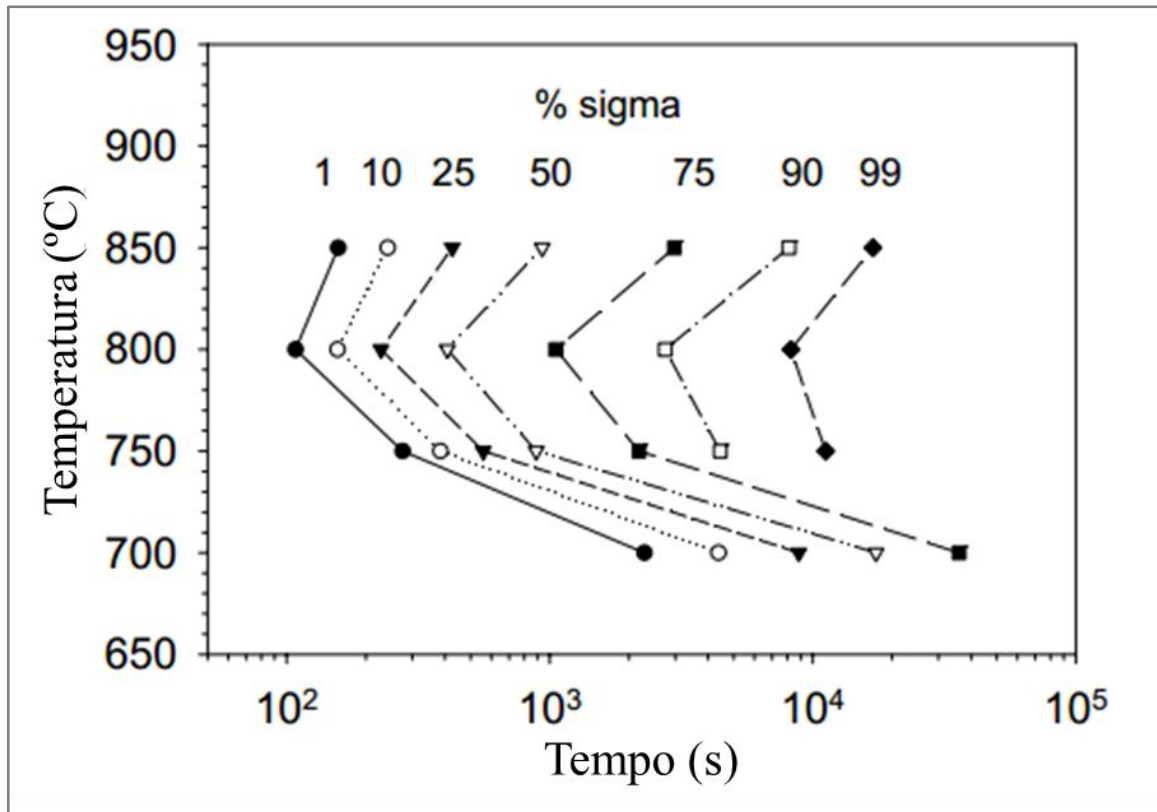


Figura 15 - Diagrama TTP para o aço UNS S31803 segundo Palmer, Elmer e Specht.
Fonte: PALMER, ELMER, SPECHT, 2007.

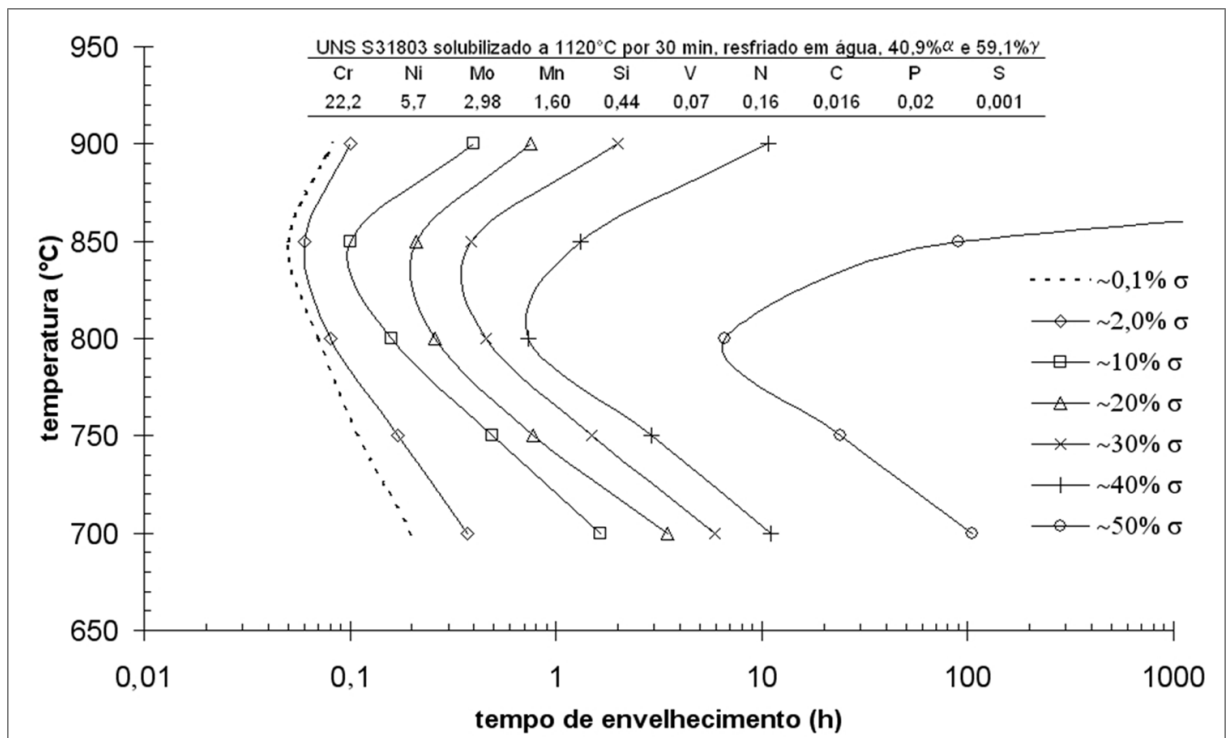


Figura 16 - Diagrama TTP para o aço UNS S31803 segundo Magnabosco.
Fonte: MAGNABOSCO, 2009.

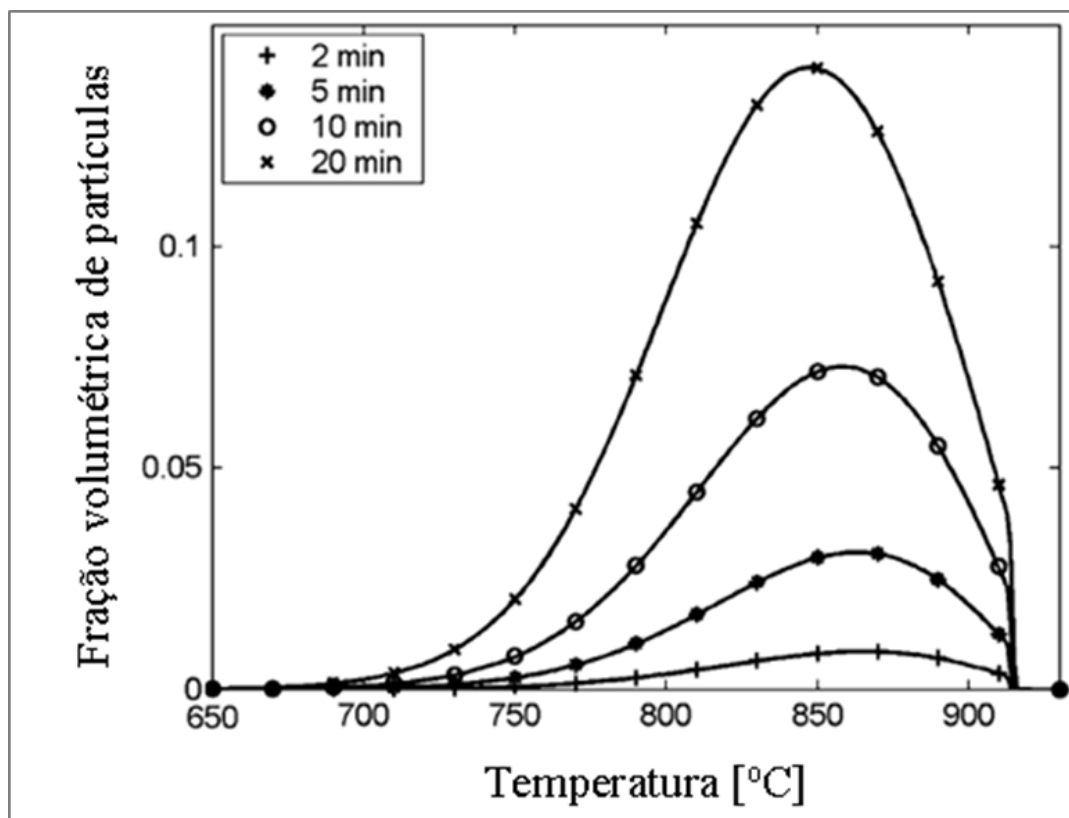


Figura 17 - Curva de fração volumétrica de sigma em função do tempo e da temperatura de envelhecimento do aço UNS S31803.

Fonte: SIEURIN, SANDSTRÖM, 2007.

Sabe-se ainda que a cinética de formação da fase sigma é afetada pela temperatura de solubilização do material de algumas formas. Quanto maior for a essa temperatura, a partir de 1100°C, maior será a fração de ferrita presente no material (NILSSON, 1992). Isso pode ser visto na Figura 18, que mostra a simulação do software Thermo-Calc feita para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 em estudo neste trabalho, de acordo com a composição química fornecida pelo fabricante, Tabela 6, considerando os elementos ferro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo) e nitrogênio (N), uma vez que esses são os principais elementos do aço e os mais influentes do ponto de vista de formação das principais fases deste aço. A linha azul representa a fração de ferrita, enquanto a linha vermelha a fração de austenita. Percebe-se que próximo dos 1100°C, a fração de ferrita se equipara com a de austenita e a partir daí será maior. Com isso, aumentando-se a porcentagem de ferrita, a quantidade de interfaces ferrita/austenita diminui, diminuindo o número de locais para nucleação heterogênea de sigma, inibindo a sua formação. Nota-se ainda que a formação de fase sigma deve ocorrer em temperaturas inferiores a 1050°C, e que a formação de nitretos de

cromo hexagonais compactos Cr_2N (indicados como HCP_A3 na simulação de Thermo-Calc) só ocorreria abaixo de aproximadamente 980°C .

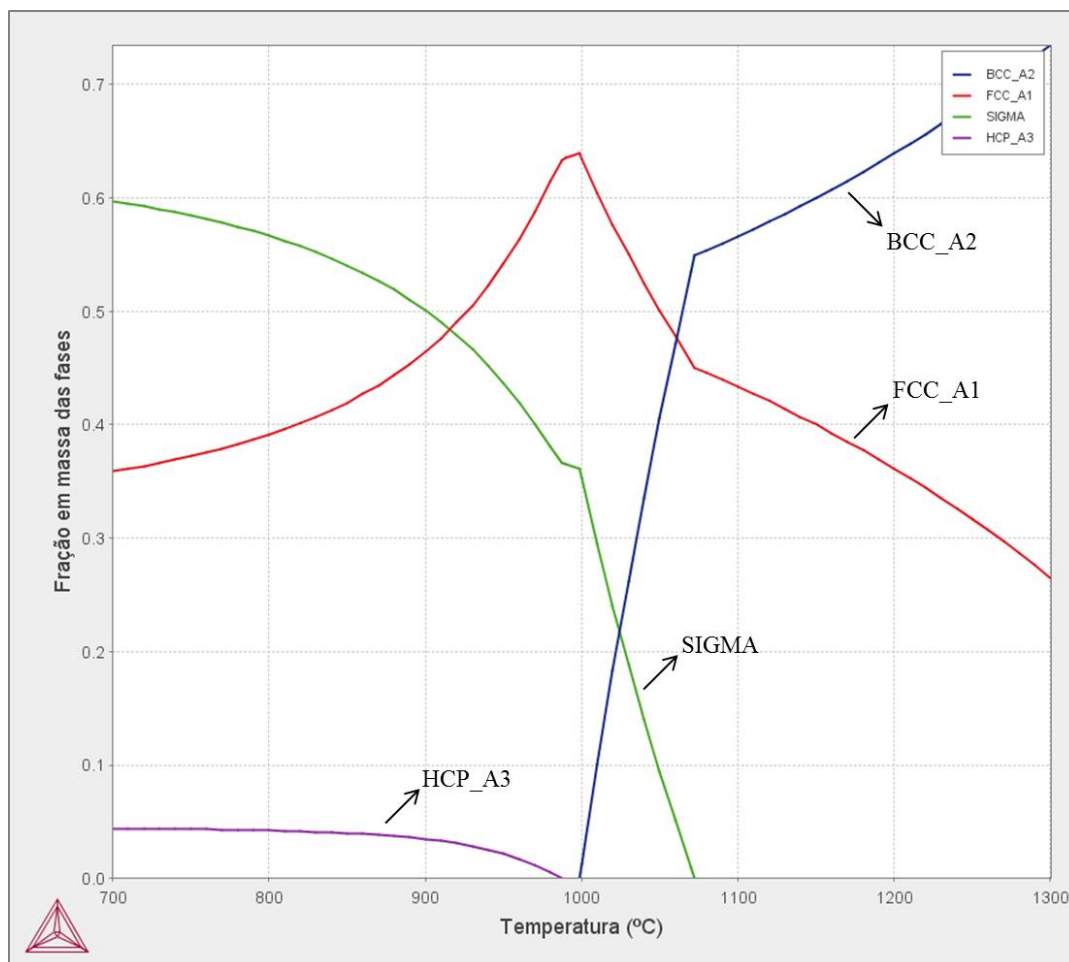


Figura 18 - Simulação do software Thermo-Calc para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 considerando apenas os elementos Cr = 32%, Ni = 7%, Mo = 3,5%, N = 0,5% e Fe - balanço.

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 6 - Composição química nominal (% em massa) do aço em estudo.

Elemento	CQ (%massa)
C	0,03
Si	0,8
Mn	1,5
P	0,035
S	0,01
Cr	32
Ni	7
Mo	3,5
N	0,5
Fe	Balanço

Fonte: SANDVIK, 2012.

Além disso, com o aumento da temperatura de solubilização, ocorre uma dissolução dos principais elementos formadores de sigma na ferrita, também inibindo a formação de sigma (CHEN ; YANG, 2001). Por fim, segundo Badji et al. (2008), o aumento da temperatura de solubilização leva ao aumento da fração de ferrita e, conseqüentemente, diminuição na fração de austenita. Assim, ocorre um aumento na concentração de elementos estabilizadores de austenita, como níquel e nitrogênio e uma diminuição de elementos estabilizadores de ferrita, como cromo e molibdênio, levando a um retardamento na formação de fase sigma a partir da ferrita para tempos mais longos de envelhecimento.

3.4 Nitretos de cromo

Alguns estudos (SEMKOWICZ, 1955 apud TURKDOGAN ; IGNATOWICZ, 1958) de propriedades físicas dos aços com diversos teores de nitrogênio, mostra que uma parcela de níquel adicionada aos aços poderia ser substituída por nitrogênio sem que as propriedades do mesmo fossem afetadas e, diminuindo o seu custo, pois o valor do níquel é elevado. Todavia, devido à baixa solubilidade do nitrogênio nas ligas de Fe-Cr, pode ocorrer a formação de nitretos, o que diminui a resistência mecânica e a resistência à corrosão do material, em função do empobrecimento em cromo e nitrogênio das regiões adjacentes a formação dos nitretos (SANTOS, 2013). Os nitretos de cromo CrN (de estrutura cúbica de faces centradas) e Cr₂N (de estrutura hexagonal compacta) podem se formar nos aços inoxidáveis dúplex, geralmente em intervalos de temperatura próximos à formação da fase sigma, entre 600° e 1000°C, no resfriamento rápido ou envelhecimento isotérmico (NILSSON, 1992). A formação

desta fase, segundo SEDRIKS (1996) antecederia a formação de sigma, como pode ser visto no diagrama TTP do aço UNS S31803, apresentado na Figura 19.

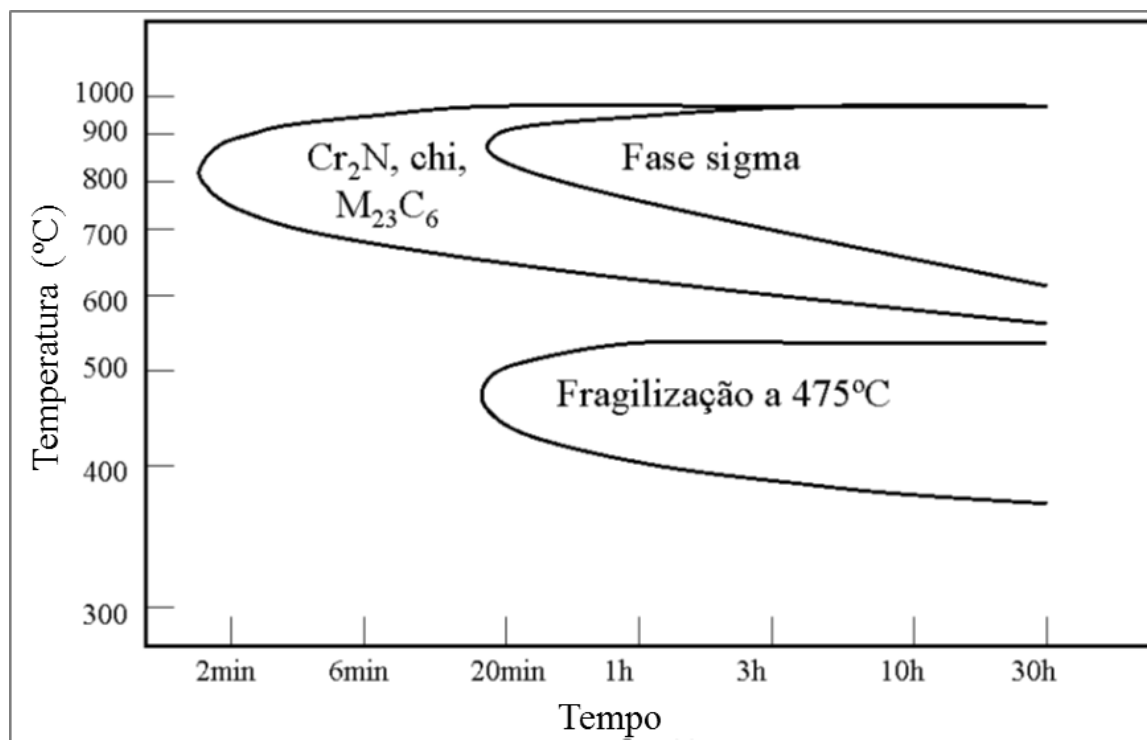


Figura 19 - Diagrama TTP do aço inoxidável dúplex UNS S31803.

Fonte: SANTOS, 2013, adaptado de SEDRIKS, 1996.

Segundo alguns autores (FEICHTINGER, 1991 apud USTINOVSHIKOV et al., 1999) (TURKDOGAN ; IGNATOWICZ, 1958) quanto maior for o teor de cromo, maior será a solubilidade do nitrogênio na ferrita e na austenita, como pode ser visto na Figura 20. Aliado a isso, a baixa difusividade do cromo pode fazer com que a formação de nitretos aconteça somente após 1000 horas de tratamento térmico nos aços inoxidáveis dúplex (MAGNABOSCO ; ALONSO-FALLEIROS, 2003b), contradizendo a informação de SEDRIKS (1996) anteriormente mencionada.

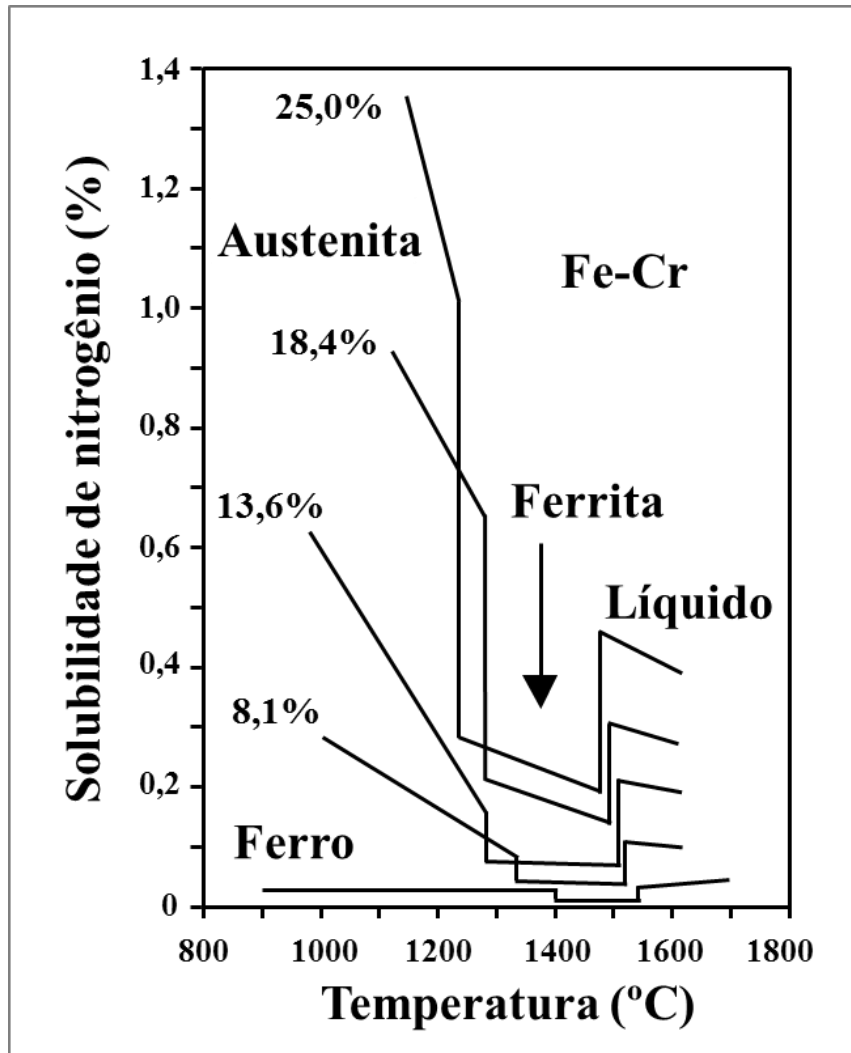


Figura 20 - Solubilidade de nitrogênio em diferentes ligas Fe-Cr em função da temperatura.
 Fonte: SANTOS, 2013, adaptado de FEICHTINGER, 1991 apud USTINOVSHIKOV et al., 1999.

A forma mais comum de precipitação é a partir da austenita, gerando austenita secundária (γ_2) (LO ; SHEK ; LAI, 2009), segundo a seguinte equação:

$$\gamma = \gamma_2 + Cr_2N \quad (8)$$

Algumas pesquisas (RAMIREZ ; LIPPOLD ; BRANDI, 2003) estudam a precipitação de nitretos de cromo e formação de austenita secundária em aços inoxidáveis dúplex. Os autores solubilizaram o material a 1300°C com o intuito de formar estruturas ferríticas e, em seguida, foi feito envelhecimento em temperaturas variando de 900°C a 1200°C por tempos curtos, entre 1 e 10 segundos. Foi observada a precipitação de austenita secundária nas interfaces ferrita/austenita, Figura 21.

O crescimento se inicia na interface ferrita/austenita original através de nucleação heterogênea. A partir disso, os nitretos crescem pelo fornecimento de nitrogênio vindo da austenita, e do fornecimento de cromo, molibdênio e vanádio, oriundos da ferrita, necessários para a formação dos nitretos; assim, a ferrita se torna mais rica em elementos como níquel e cobre, estabilizadores da austenita, favorecendo a transformação da ferrita empobrecida em Cr, Mo e V em austenita (SANTOS, 2013). Conforme o tempo passa, a austenita secundária que se forma com os nitretos cresce em proporção bem maior do que os mesmos. Para tempos maiores, a fração de nitretos diminui, dada a dissolução total dos mesmos na maior fração de austenita secundária, que por ser pobre em N, já que é oriunda da ferrita, permite a dissolução dos nitretos previamente formados (RAMIREZ ; LIPPOLD ; BRANDI, 2003). A Figura 21 mostra o surgimento da austenita secundária em um aço inoxidável duplex UNS S31803 após envelhecimento a 1000°C por 1 s. Na sequência, Figura 22, é visto o processo de formação de nitretos de cromo e austenita secundária na interface de ferrita e austenita.

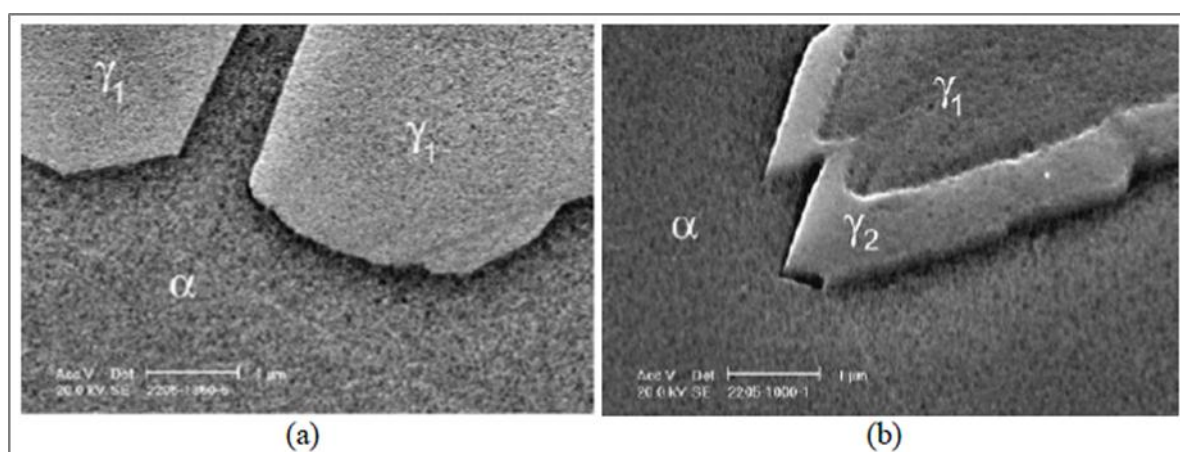


Figura 21 - Diferença entre austenita original (γ_1) e secundária (γ_2) no aço UNS S31803: (a) interface original após 5s a 1300°C e (b) austenita secundária (γ_2) crescendo em direção a ferrita após envelhecimento a 1000°C por 1s. Imagens obtidas pela técnica de elétrons secundários.

Fonte: RAMIREZ, LIPPOLD, BRANDI, 2003.

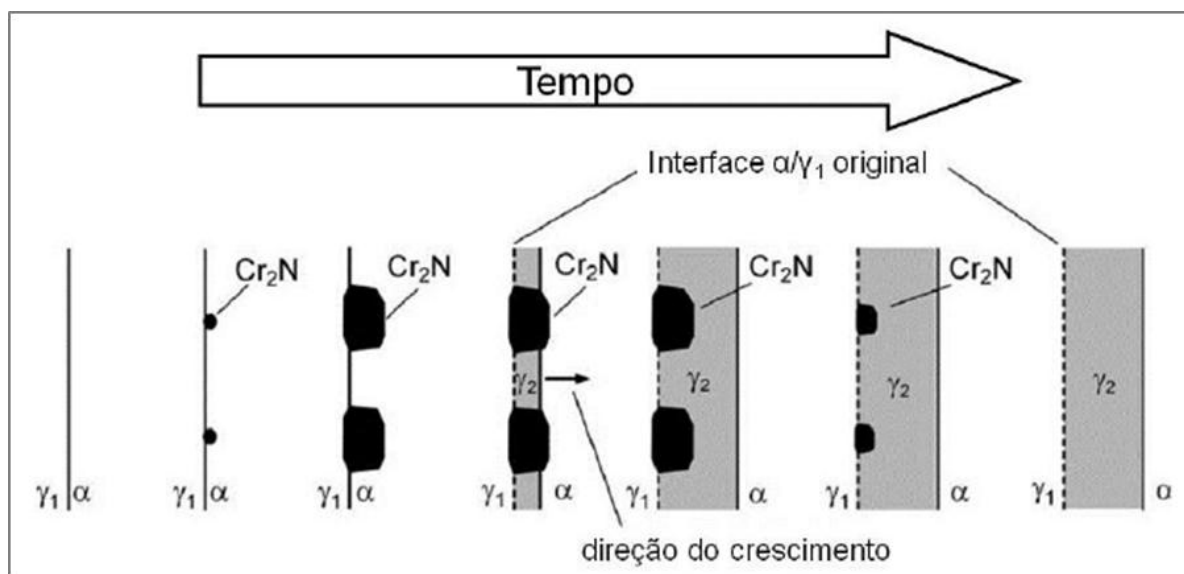


Figura 22 - Mecanismo de formação de nitretos e austenita secundária (γ_2) na interface ferrita/austenita.

Fonte: SANTOS, 2013, adaptado de RAMIREZ, LIPPOLD, BRANDI, 2003.

3.4 Aços inoxidáveis hiperdúplex

Os aços inoxidáveis dúplex foram introduzidos no mercado brasileiro no final da década de 1990 e desde então são usados em diversas aplicações como óleo e gás, refinarias, químicas e petroquímicas. O grande uso do aço deve-se à combinação de excelente resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas, além do fato de ser relativamente barato comparado a outros materiais de alto rendimento, como aços inoxidáveis superausteníticos e ligas de níquel (SOUZA ; PEREA ; SIGNORELLI, 2013).

Apesar das boas qualidades, existem áreas onde a resistência à corrosão dessas ligas não é suficiente para uso em longos períodos. Um bom exemplo é na indústria petrolífera, para aplicações nas refinarias e plataformas *off-shore*, em águas marítimas (GORANSSON et al., 2006) (MARTINS, 2006). Sabe-se que os aços dúplex e superdúplex têm bons índices de resistência à corrosão em água do mar a baixas temperaturas, entretanto, apresentam limitações em temperaturas mais altas (SOUZA ; PEREA ; SIGNORELLI, 2013). Para suprir essa necessidade e atender às aplicações de engenharia cada vez mais severas, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis hiperdúplex. O primeiro deles a ser desenvolvido foi o UNS S32707, de nome comercial SAF 2707, visando aplicação em tubos de troca térmica (VIANA, 2008). Mais recentemente, foi criado o SAF 3207, que contém ainda mais cromo e nitrogênio do que o primeiro.

Como dito na Tabela 1, os aços inoxidáveis hiperdúplex possuem o parâmetro PREN maior do que 50, em função da maior quantidade de elementos de liga (CHAI et al., 2009),

principalmente cromo, molibdênio e nitrogênio em relação aos outros aços dúplex, elementos que são determinantes na resistência à corrosão por pite do aço (NILSSON, 1992). Com a maior presença destes elementos em solução sólida, os aços inoxidáveis hiperdúplex possuem propriedades mecânicas – entre elas a vida em fadiga (CHAI et al., 2009), Figura 23 e Figura 24, a resistência a tração (SANDVIK, 2012) – e resistência à corrosão, maiores do que os aços dúplex convencionais. É possível notar as melhores propriedades dos aços inoxidáveis hiperdúplex ao se observar os dados expostos na Tabela 7.

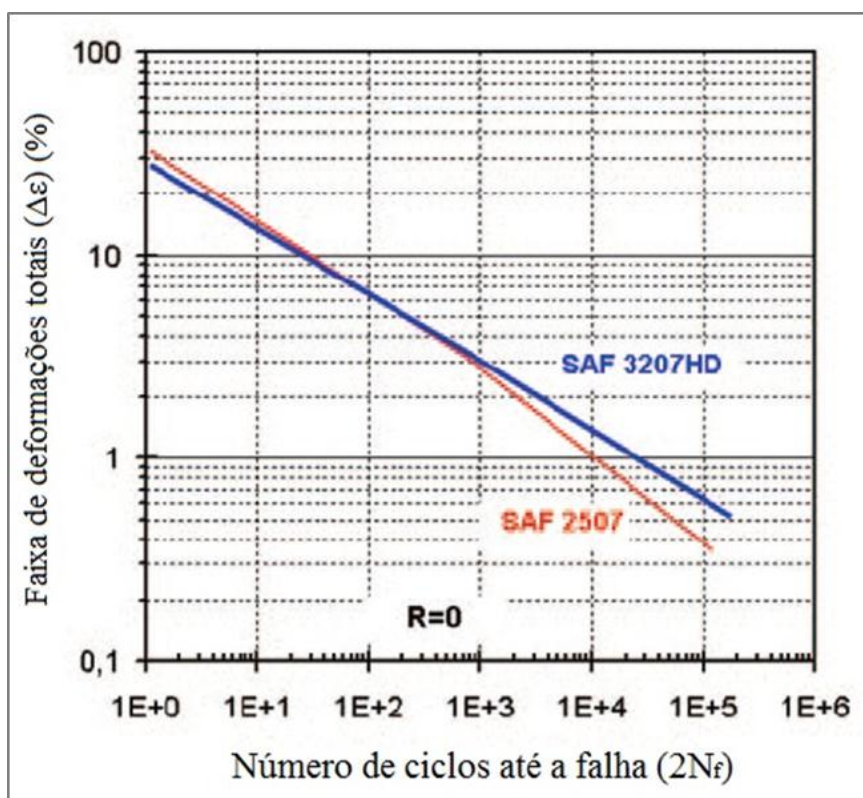


Figura 23 - Propriedades mecânicas do aço SAF 3207 (hiperdúplex) comparado ao aço SAF 2507 (superdúplex) em fadiga de baixo ciclo no ar.

Fonte: CHAI et al., 2009.

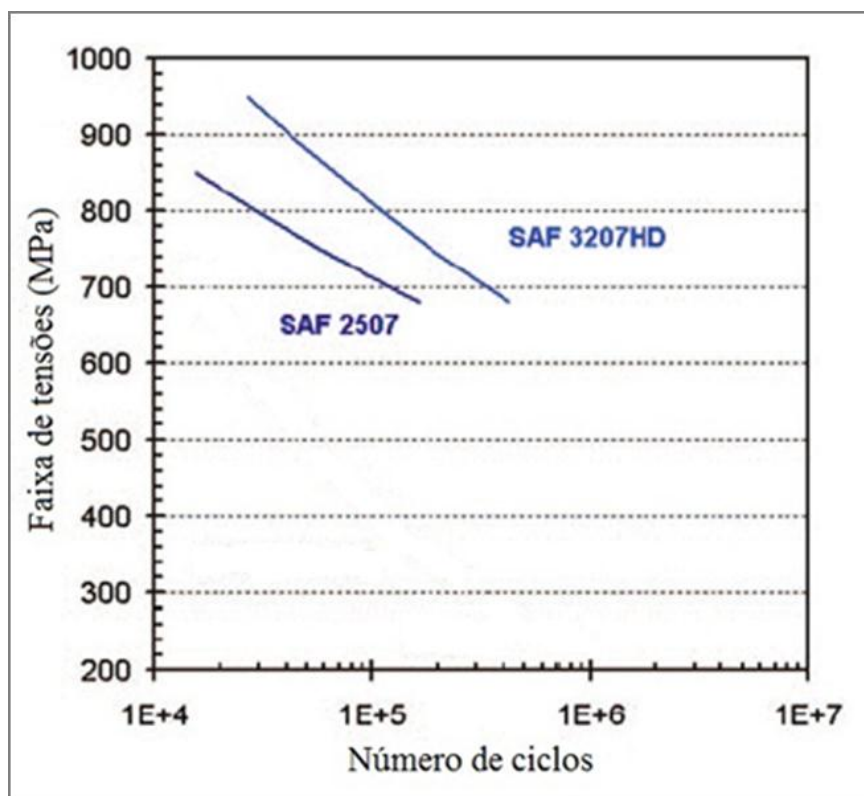


Figura 24 - Propriedades mecânicas do aço SAF 3207 (hiperdúplex) comparado ao aço SAF 2507 (superdúplex) em fadiga de alto ciclo no ar.

Fonte: Autor, adaptado de CHAI et al., 2009.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis trabalhados e na condição recozida na forma de chapa.

	Classe	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%) _{min}	Dureza (HRC)
Ferrítico	409	205	380	20	-
	Super ferríticos 4Mo	415	550	20	20
Austenítico	316L	170	485	40	-
	Super austeníticos 6Mo	300	650	35	-
Dúplex	329	485	620	15	28
	2205 (Standard Dúplex)	450	620	25	31
	2304	400	600	25	32
	2507 (Superdúplex)	550	750	25	32
	3207 (Hiperdúplex)	770	950	25	36

Fonte: SALVIO, 2012.

Pesquisas feitas com o aço SAF 3207 (CHAI et al., 2009) mostram também que mesmo em aplicações nas águas marítimas o material mantém as boas propriedades. Na Figura 25 pode-se ver que a diminuição das propriedades de fadiga na água do mar em relação ao mesmo teste feito ao ar é muito pequena. Soma-se a tudo isso, o fato de os aços inoxidáveis hiperdúplex abrirem um leque maior tanto para uso a elevadas pressões como em

maiores temperaturas em relação aos dúplex e superdúplex, Figura 26, sendo assim o aço mais indicado para aplicações *off-shore*.

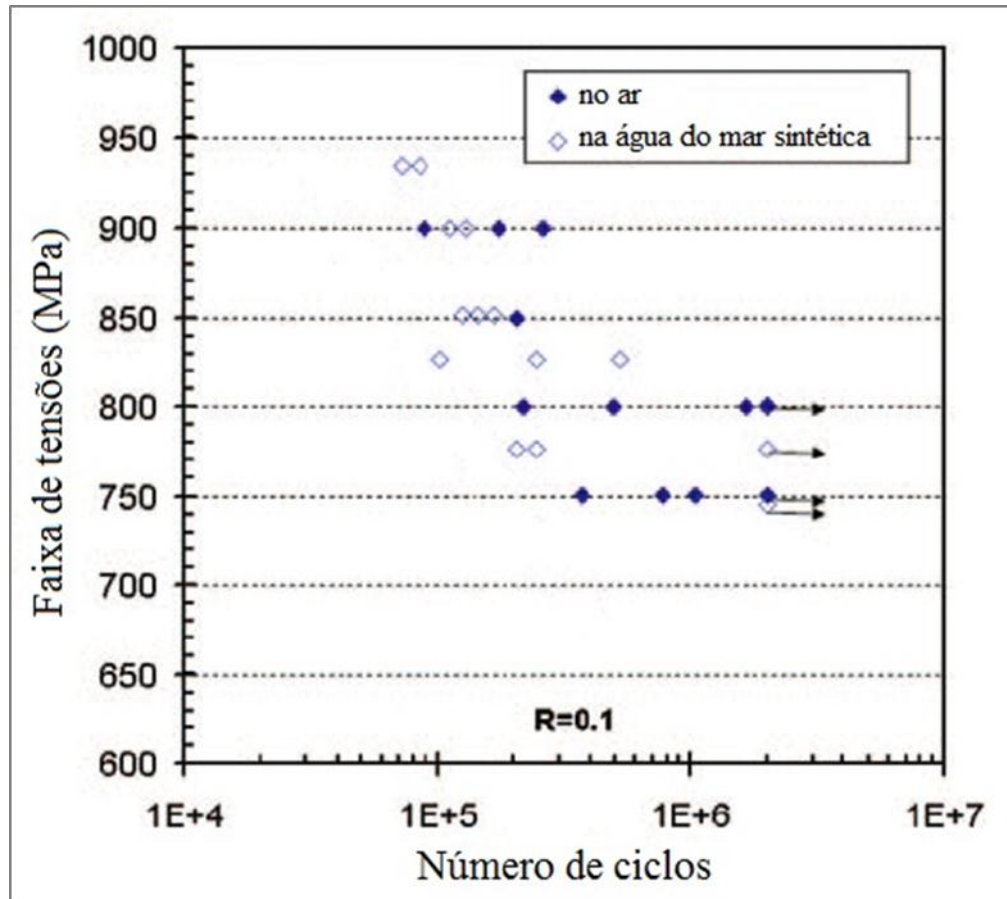


Figura 25 - Propriedades mecânicas do aço SAF 3207 (hiperdúplex) em fadiga de baixo ciclo no ar e em águas marítimas sintéticas.

Fonte: CHAI et al., 2009.

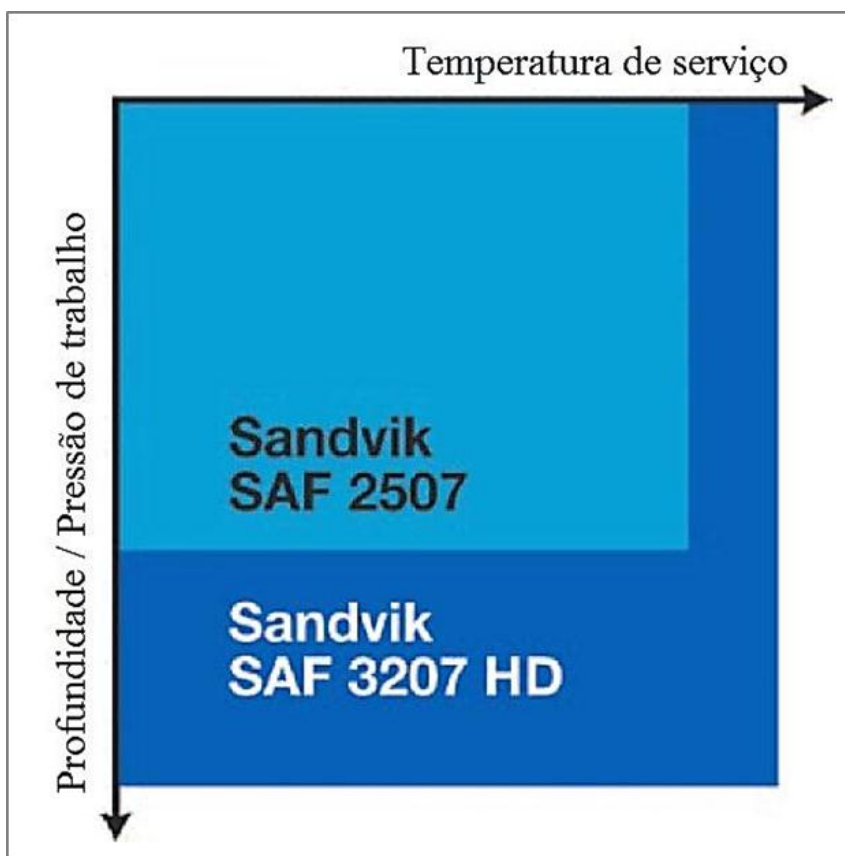


Figura 26 - Figura esquemática da Profundidade / Pressão de trabalho x Temperatura de serviço para os aços SAF 3207 (hiperdúplex) e SAF 2507 (superdúplex).

Fonte: CHAI et al., 2009.

O grande problema dos aços inoxidáveis hiperdúplex é que assim como nos aços inoxidáveis dúplex convencionais, durante o processo de fabricação, tratamentos térmicos ou soldagens localizadas, ao receber energia térmica, por se tratar de um material termodinamicamente metaestável, pode ocorrer a precipitação de fases indesejadas e prejudiciais ao aço, principalmente a sigma (ROCHA et al., 2012) e nitretos de cromo. E, apesar de conceder excelentes propriedades mecânicas, a adição de mais elementos de liga com o cromo, molibdênio e nitrogênio faz com que a precipitação das fases citadas anteriormente seja mais intensa. Isso pode ser comprovado se forem analisados os gráficos da Figura 27, onde se percebe (a) que o aumento do teor de cromo (Cr) no aço faz com que a fração de fase sigma seja maior e que (b) o aumento da fração de nitrogênio (N) faz com que a fração de nitretos de cromo cresça. A precipitação e crescimento dessas duas fases no aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 será discutida nesta dissertação.

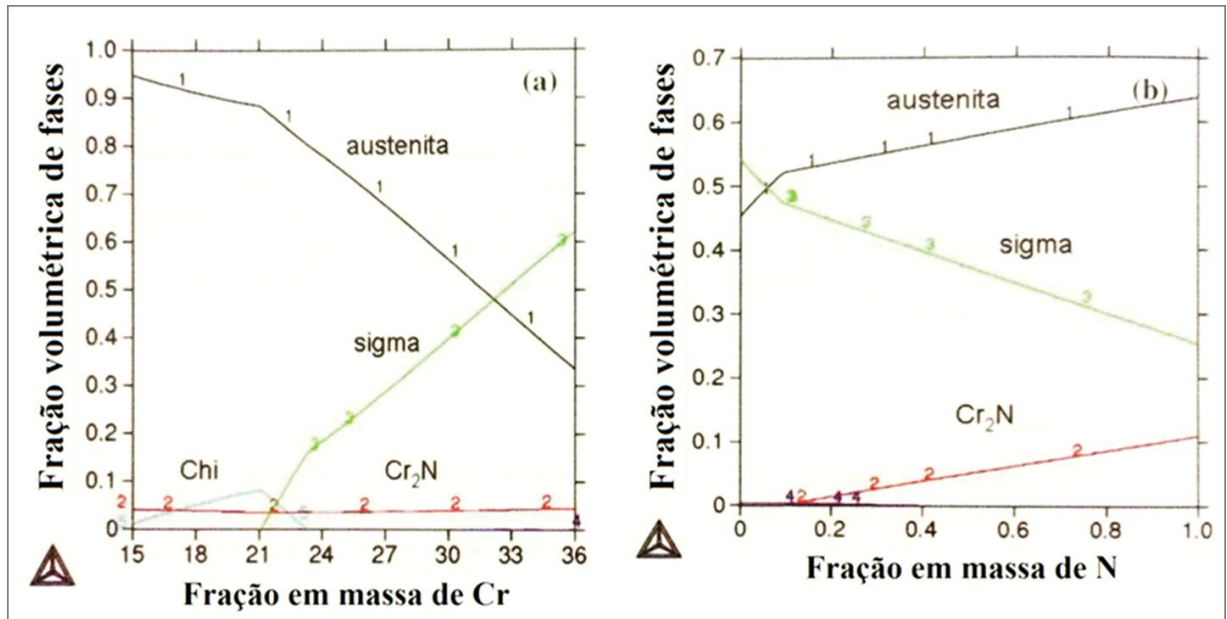


Figura 27 - Influência da composição de Cr e N na formação de sigma e Cr_2N a 900°C, (a) em sistema de 0,03C-0,6Si-1,5Mn-4Mo-7Ni-0,4N-xCr, (b) em sistema de 0,03C-0,6Si-1,5Mn-4Mo-7Ni-30Cr-xN.

Fonte: CHAI, KANGAS, 2010.

4 METODOLOGIA

Neste item será explicado como foram feitas as análises e obtidos os resultados com o material fornecido. O processo foi dividido em duas etapas: preparação do material para análise e caracterização microestrutural.

4.1 Preparação do material em estudo

Com base na composição química do material, Tabela 8, determinada pela Villares Metals, foi feita simulação no *software* Thermo-Calc, versão 4.0, base de dados TCFE7, como visto na Figura 28, utilizando-se os principais e determinantes elementos, destacados em negrito na Tabela 8. Para que fosse atingido o objetivo de formar a estrutura dúplex, com aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita, constatou-se que a temperatura ideal de solubilização seria de 1100°C, em comportamento semelhante ao já mostrado na Figura 18, que utilizou a composição química nominal do aço, mostrada na Tabela 6.

Tabela 8 - Composição química (% em massa) real do aço em estudo. Análise feita pela Villares Metals.

Elemento	CQ (%massa)
C	0,019
Si	0,28
Mn	0,83
P	0,20
S	< 0,0010
Co	0,08
Cr	29,6
Mo	3,49
Ni	6,96
V	0,07
W	0,04
Cu	0,25
Ti	0,006
Nb	0,02
Al	0,021
Sn	0,0095
N	0,47
Fe	Balanco

Fonte: Autor, 2012.

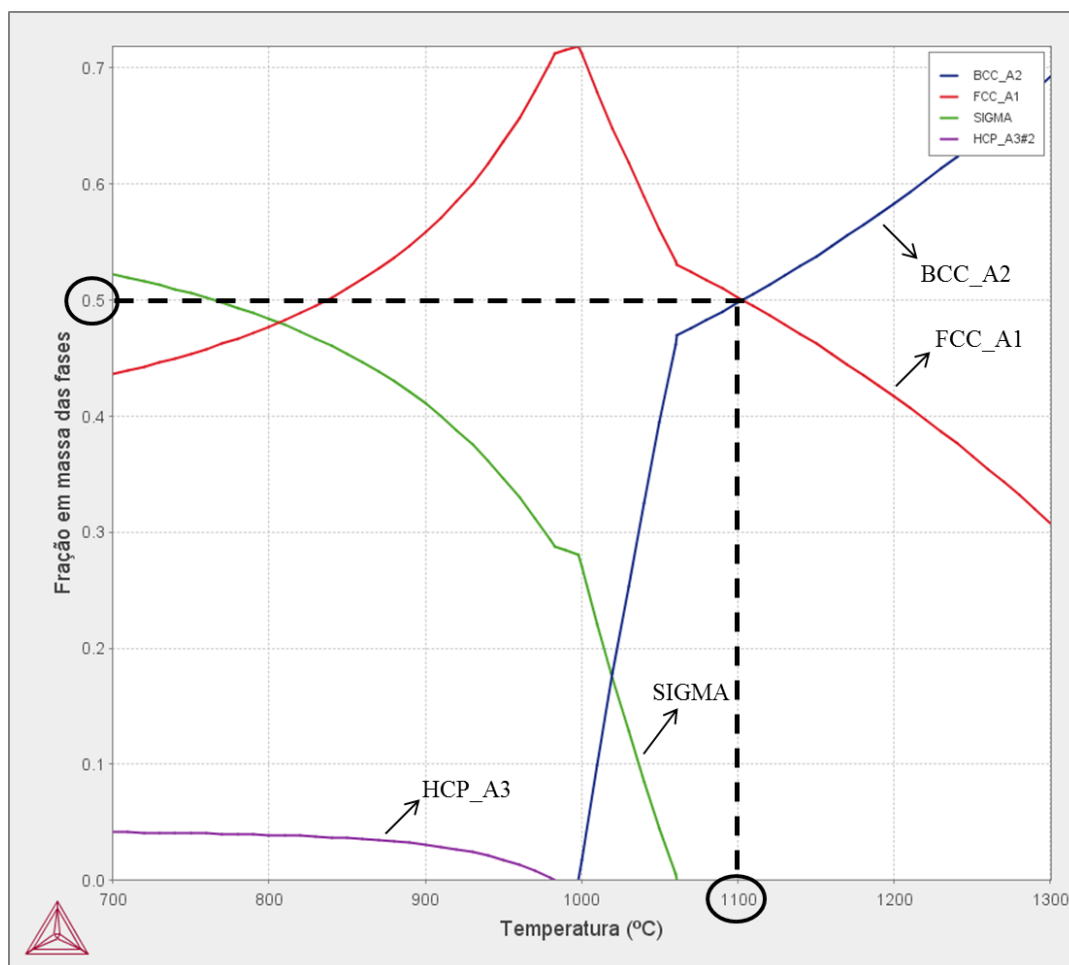


Figura 28 - Simulação do software Thermo-Calc para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 considerando os elementos Cr = 29,6%, Ni = 6,96%, Mo = 3,49%, N = 0,47% e Fe – balanço, com a indicação da temperatura escolhida para a solubilização.

Fonte: Autor, 2014.

Dessa forma, o material em estudo foi submetido à solubilização a 1100°C por 30 minutos. Para isso, tubos com 14,7 mm de diâmetro e 70 mm de comprimento foram amarrados de forma que as amostras não se tocassem e que toda a sua área, interna e externa, resfriasse ao mesmo tempo, garantindo que a estrutura formada fosse igual em qualquer ponto do tubo, como mostra a Figura 29. Foi utilizado o forno tubular com vácuo para o tratamento, Figura 30, e o resfriamento foi feito em água, Figura 31, deixando o material com o aspecto apresentado na Figura 32 depois do tratamento.



Figura 29 - Tubos de aço SAF 3207 amarrados para a solubilização a 1100°C.

Fonte: Autor, 2012.



Figura 30 - Fornos tubulares da FEI usados para solubilização e envelhecimento das amostras.

Fonte: Autor, 2014.

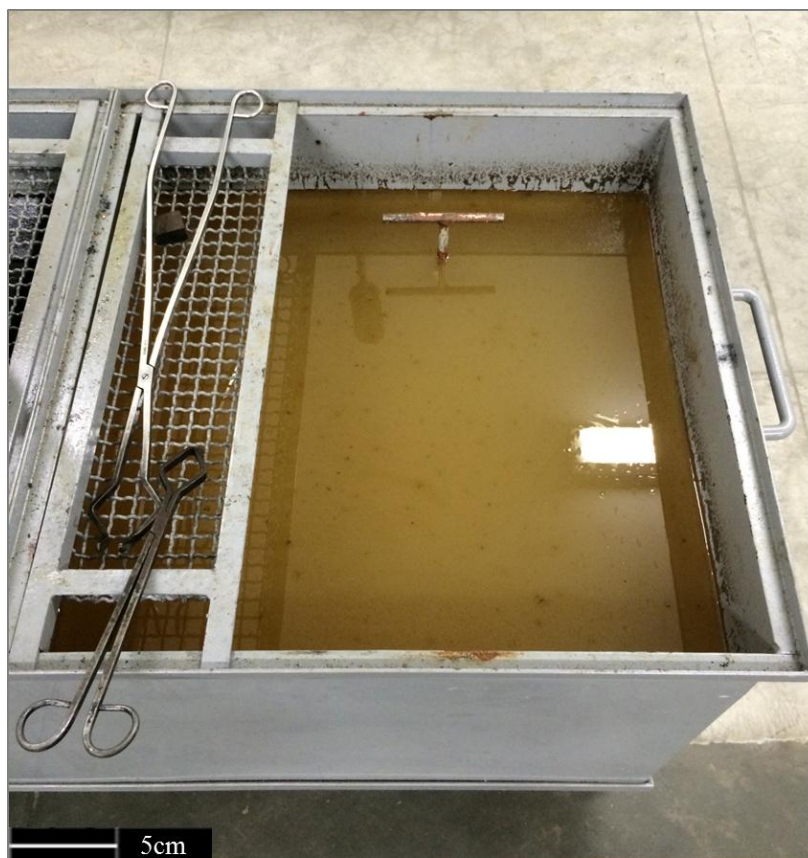


Figura 31 - Tanque de água utilizado para realizar o resfriamento do material.
Fonte: Autor, 2014.



Figura 32 - Tubos de aço SAF 3207 depois da solubilização a 1100°C.

Fonte: Autor, 2012.

Em seguida o material foi cortado no equipamento de corte Allied da FEI, Figura 33, em anéis com altura de aproximadamente 8 mm e, novamente, as amostras foram amarradas, Figura 34.



Figura 33 - Equipamento de corte automático Allied.

Fonte: Autor, 2012.



Figura 34 - Material cortado em anéis com altura de aproximadamente 8 mm e amarrados para o envelhecimento a 800°C.

Fonte: Autor, 2012.

Em seguida, as amostras foram divididas para o envelhecimento, que foi feito em duas etapas. Na primeira, para os tempos menores, variando de 1 a 8 minutos em 4 diferentes intervalos (1 minutos, 3 minutos, 5 minutos e 8 minutos), foi utilizado o forno Jung a 800°C e as amostras foram envelhecidas em banho de alumínio líquido, Figura 35, para aumentar a troca de calor entre o meio e o aço, aquecendo-o mais rapidamente e garantindo que mesmo nos tempos mais curtos, a amostra já teria aquecido igualmente em todos os pontos. Na segunda etapa do envelhecimento isotérmico a 800°C, foi utilizado o mesmo forno tubular a vácuo mostrado na Figura 30, com variação máxima de temperatura de 2°C, por tempos variando de 10 minutos a 100 horas, em seis diferentes intervalos (10 minutos, 30 minutos, 1h, 5h, 24h e 96h). Em ambas as etapas, o resfriamento foi feito em água.



Figura 35 - Forno Jung utilizado para envelhecimento mais curtos das amostras, com o cadinho contendo alumínio líquido.

Fonte: Autor, 2014.

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram submetidas à análise no ferritoscópio FISCHER MP30, Figura 36, para determinação da fração volumétrica de ferrita (% α). Foram

feitas dez medições em cada amostra e calculada a média e desvio-padrão de cada uma delas, obtendo-se a porcentagem de ferrita de acordo com o tempo de envelhecimento. Em seguida elas foram novamente cortadas e embutidas em resina de cura a quente (baquelite), em equipamento mostrado na Figura 37, gerando corpos de prova em que a superfície de observação corresponde à seção longitudinal dos tubos, conforme Figura 38.



Figura 36 - Ferritoscópio FISCHER MP30.

Fonte: Autor, 2012.



Figura 37 - Equipamento de embutimento semi-automático TECHPRESS 2 - ALLIED.
Fonte: ALLIED, 2014.

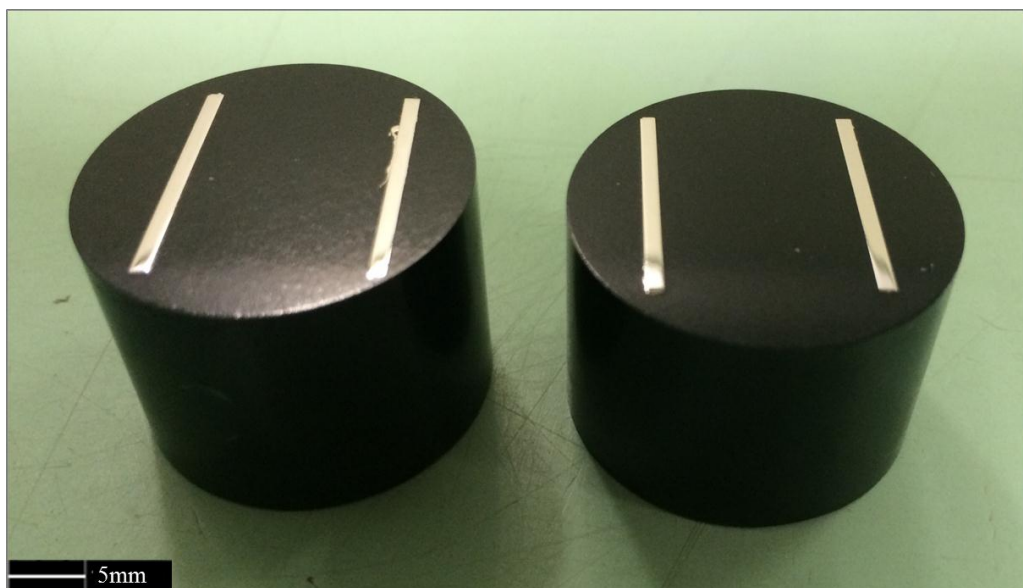


Figura 38 - Corpos de prova com superfície de observação correspondente a seção longitudinal dos tubos.
Fonte: Autor, 2012.

Depois de embutidos, os corpos de prova metalográficos passaram por lixamento usando lixas de granulometria 220, 320, 400 e 600 mesh, utilizando como lubrificante água, sendo em seguida polidos no equipamento de polimento semi-automático, Figura 39, utilizando pasta de diamante de granulação 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m e, como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico, conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Ficha de preparação das amostras (lixamento e polimento) para caracterização microestrutural:

Etapa	Abrasivo	Força (6 amostras)	RPM	Lubrificante	Tempo
1	Lixa #220	300N	150 rpm	Água	3 min
2	Lixa #320	300N	150 rpm	Água	3 min
3	Lixa #400	300N	150 rpm	Água	3 min
4	Lixa #600	300N	150 rpm	Água	3 min
5	Diamante 6 μ m	300N	150 rpm	Álcool	3 min
6	Diamante 3 μ m	300N	150 rpm	Álcool	3 min
7	Diamante 1 μ m	300N	150 rpm	Álcool	3 min

Fonte: Autor, 2013.



Figura 39 - Equipamento de polimento semi-automático Struers Abramin.

Fonte: Autor, 2012.

4.2 Caracterização microestrutural

A partir desse ponto, as amostras foram submetidas à análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no microscópio CAMSCAN CS3200LV da FEI, Figura 40, para determinação das fases existentes para cada tempo, usando imagens de elétrons retroespalhados (*Back Scattered electron image*, BSE) nas amostras polidas para identificar as fases e as análises semiquantitativas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) para determinar a composição química das fases com auxílio do software Oxford-INCA, parte integrante do MEV CAMSCAN.

Após os estudos de MEV das superfícies polidas, as imagens obtidas passaram por uma análise com o auxílio do *software* AnalySIS Docu, que diferencia as fases de acordo com a tonalidade de cada uma, para determinação da fração das mesmas de acordo com o tempo de envelhecimento como mostrado no procedimento da Figura 41. Para o cálculo da média e do desvio padrão, foram feitas medições em 20 imagens por amostra.

Com os valores obtidos, foram elaborados gráficos que mostram a variação de fração volumétrica de cada fase (indicando-se média e desvio padrão dos valores) em função do tempo de envelhecimento do material.

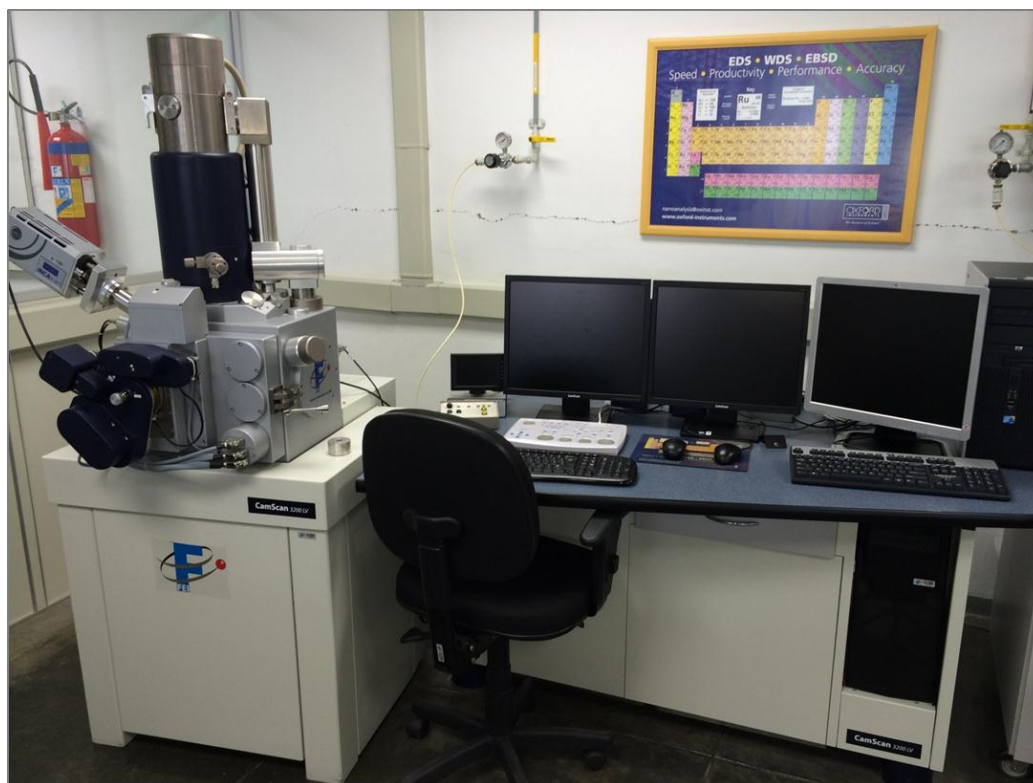


Figura 40 - Equipamentos do microscópio eletrônico de varredura CAMSCAN CS3200LV da FEL.

Fonte: Autor, 2012.

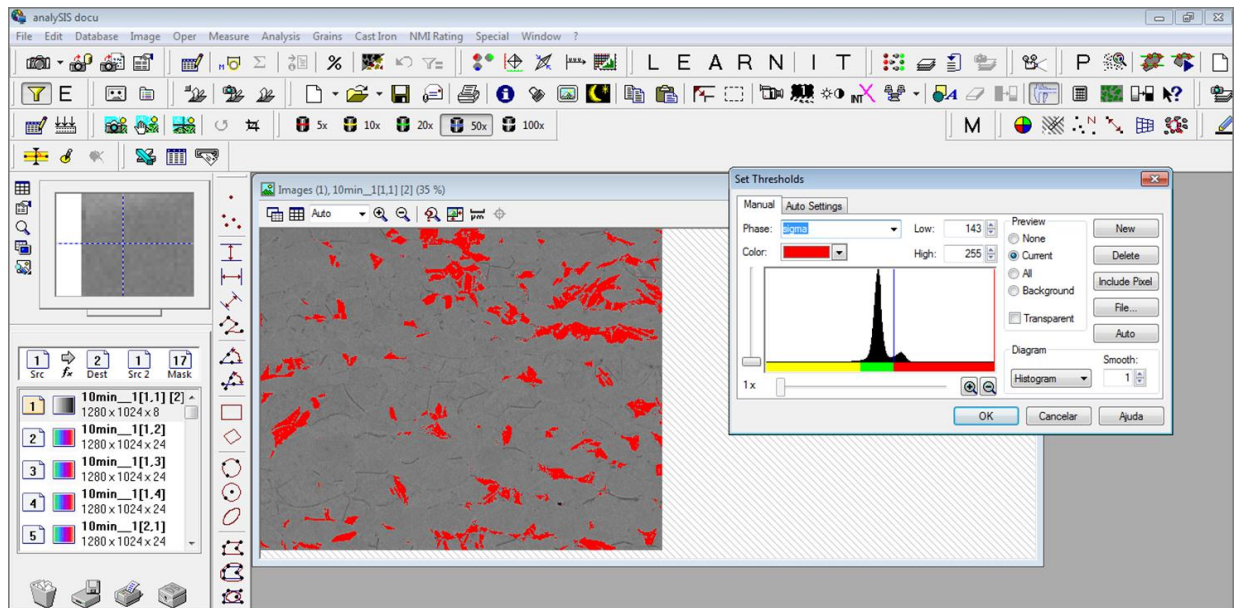


Figura 41 - Figura esquemática mostrando o cálculo feito pelo *software* AnalySIS Docu.

Fonte: Autor, 2012.

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nos próximos itens serão expostos os resultados obtidos, como as micrografias das amostras envelhecidas a 800°C, tanto nos tempos mais curtos (entre 1 e 8 minutos), como nos tempos maiores (entre 10 minutos e 96 horas). Também será mostrada a fração das fases presentes no aço, ferrita, austenita, sigma e nitretos de cromo em todos os tempos de envelhecimento, possibilitando a análise da evolução microestrutural do material com o decorrer do envelhecimento, mostrando principalmente a formação da fase sigma. Serão apresentadas ainda as análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) que confirmam as fases presentes em cada etapa.

5.1 Micrografias das amostras fornecida pelo fabricante e solubilizada

As imagens a seguir, Figura 42 e Figura 43, referentes a amostra do material SAF 3207 fornecida pelo fabricante e a amostra solubilizada a 1100°C respectivamente, foram obtidas através da análise de elétrons retroespalhados (BSE) no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A análise da Figura 42, amostra fornecida pelo fabricante, mostra inclusões não metálicas, que estão indicadas em preto. Na Figura 43, amostra solubilizada a 1100°C por 30 minutos, percebe-se a presença de nitretos de cromo, que também são indicados em preto. Dessa forma, se a fração das fases for calculada pelo método de estereologia quantitativa, tem-se que a fração de fase preta representa tanto os nitretos quanto as inclusões. Para resolver esse problema, no material fornecido pelo fabricante, calculou-se a fração de inclusões, através do método de estereologia quantitativa, obtendo-se o valor médio das inclusões presentes nas amostras. Subsequente a isso, esse valor foi descontado da fração de fase preta das amostras restantes, chegando-se assim ao valor da fração de nitretos de cromo das mesmas. A ocorrência de nitretos, não esperada nas simulações de equilíbrio iniciais (Figura 18 e Figura 28), será discutida no próximo item desta dissertação.

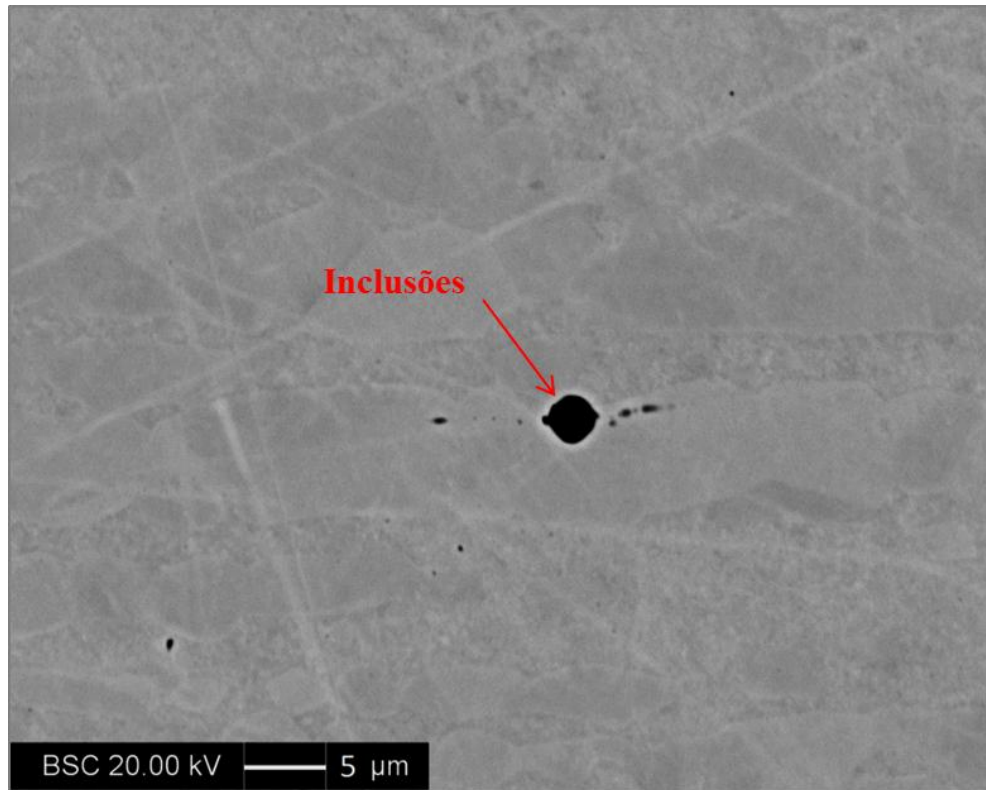


Figura 42 - Amostra fornecida pelo fabricante com 2000x de aumento com indicação das inclusões em vermelho.
Fonte: Autor, 2013.

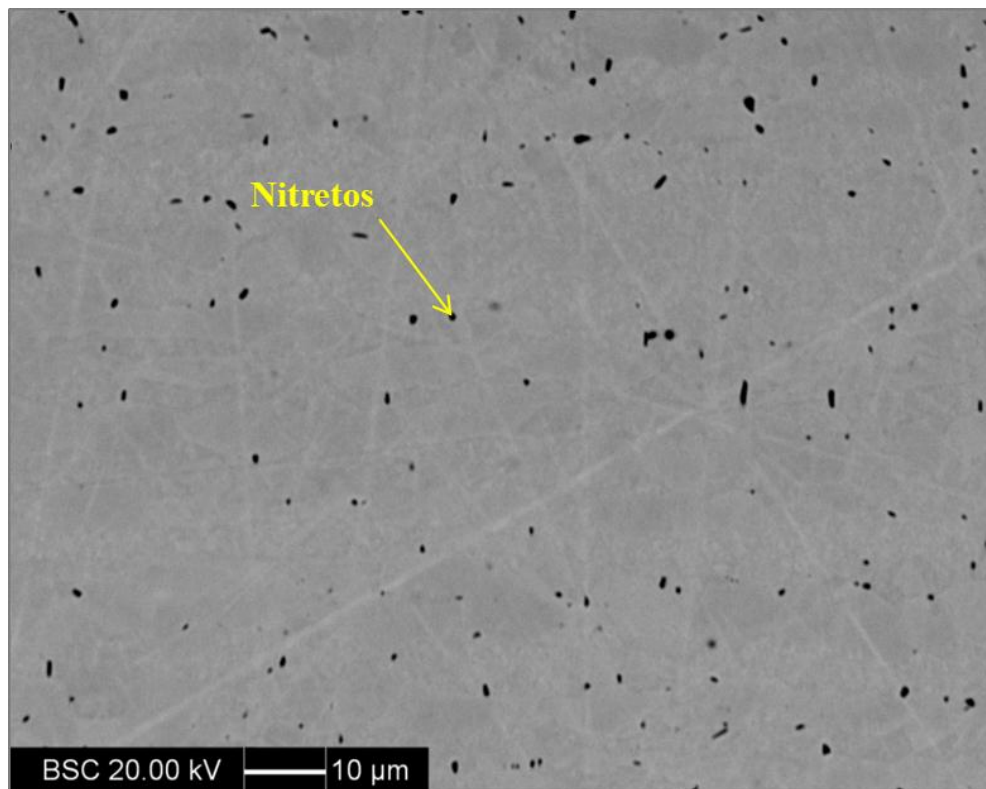


Figura 43 - Amostra solubilizada a 1100°C por 30 minutos com 1000x de aumento com indicação dos nitretos em amarelo.
Fonte: Autor, 2013.

Como são visualmente parecidos e apresentam a mesma tonalidade no MEV, as inclusões e os nitretos de cromo podem ser diferenciados pela morfologia redonda apresentada na Figura 42, característica das inclusões. Além disso, as amostras foram submetidas à análise semiquantitativa por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), que determina a composição química de cada fase. Para isso, a amostra fornecida foi analisada na região indicada pelo ponto da Figura 42, mostrando a presença de oxigênio (O), cálcio (Ca) e silício (Si), como visto na Figura 44, comprovando que se tratava de inclusão de óxido.

A segunda análise de EDS, mostrada na Figura 45, da amostra solubilizada (posição indicada por seta na Figura 43), indicou a presença de picos de nitrogênio (N), cromo (Cr) e vanádio (V), mostrando que os pontos pretos indicados na Figura 43 se tratam de nitretos de cromo. Os nitretos são indicados pela cor preta no MEV pela presença de nitrogênio, que é um elemento leve e gera uma tonalidade mais escura nas imagens.

A composição química dos pontos analisados no EDS pode ser vista na Tabela 10 para a análise das inclusões e na Tabela 11 para a análise dos nitretos.

Deve se lembrar ainda que os resultados podem apresentar algumas alterações em função do ponto analisado ser muito pequeno, podendo existir influências da matriz na quantificação, entretanto é possível obter uma análise qualitativa satisfatória.

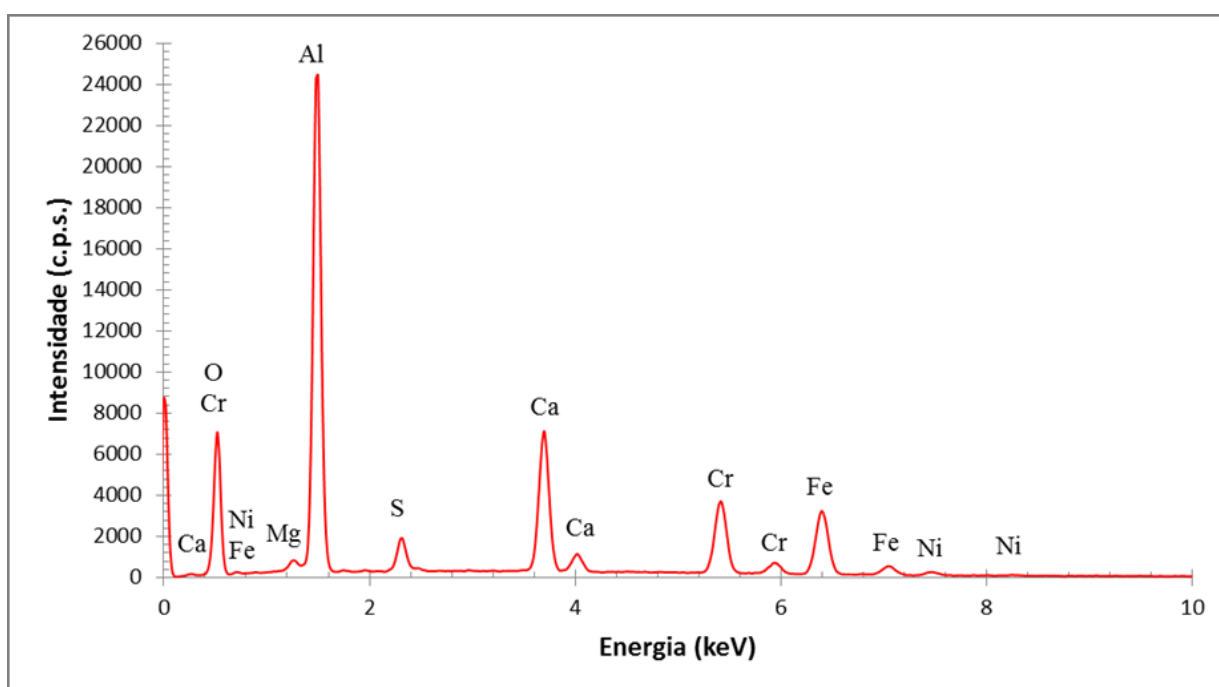


Figura 44 - Espectro de EDS para o ponto indicado na Figura 43, referente a amostra fornecida pelo fabricante.

Fonte: Autor, 2013.

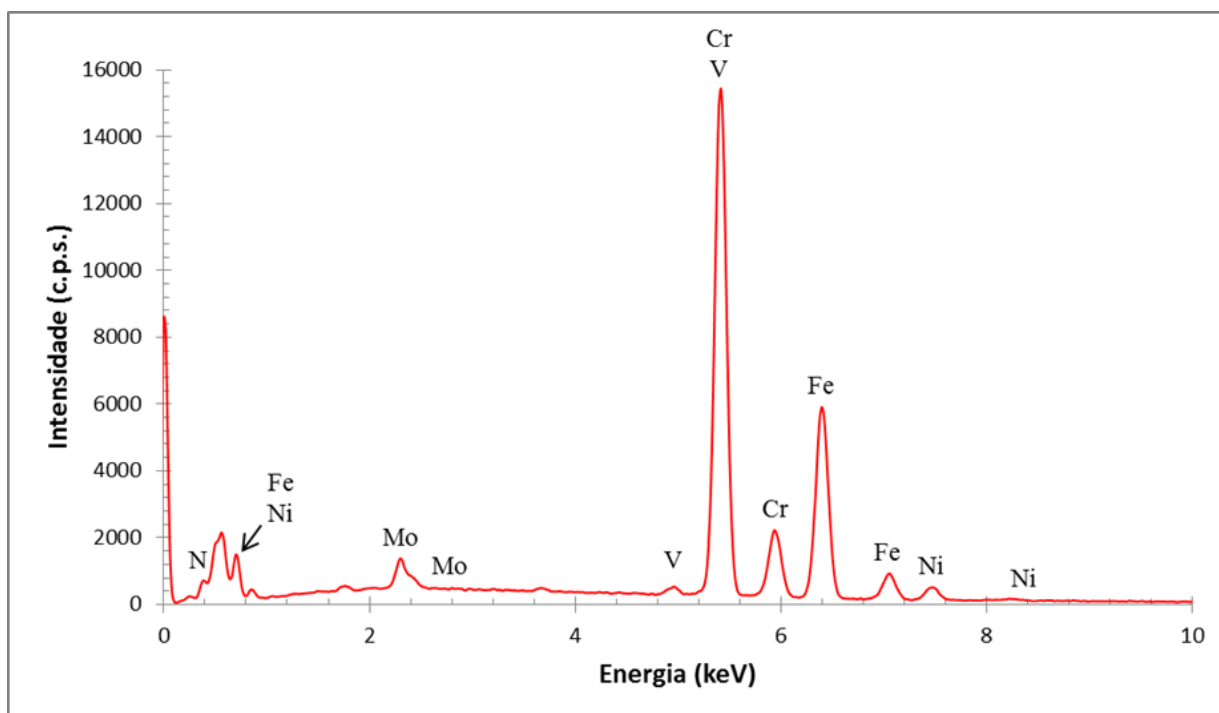


Figura 45 - Espectro de EDS para o ponto indicado na Figura 43, referente a amostra solubilizada a 1100°C por 30 minutos.

Fonte: Autor, 2013.

Tabela 10 - Análise de EDS mostrando a composição (% atômica) do ponto indicado na amostra fornecida pelo fabricante, Figura 42.

O	Mg	Al	S	Ca	Cr	Fe	Ni
53,73	0,59	25,87	1,66	6,61	5,10	5,99	0,45

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 11 - Análise de EDS mostrando a composição (% atômica) do ponto indicado na amostra solubilizada, Figura 43.

N	V	Cr	Fe	Ni	Mo
20,83	0,65	47,46	26,83	2,54	1,70

Fonte: Autor, 2014.

5.2 Micrografias das amostras tratadas termicamente a 800°C por curtos tempos de envelhecimento

As imagens entre a Figura 46 e a Figura 49 foram obtidas através da análise de BSC do MEV e são referentes às amostras do aço SAF 3207 solubilizadas a 1100°C e envelhecidas a 800°C, em banho de alumínio, por quatro curtos intervalos de tempo, que são: 1 minuto, 3 minutos, 5 minutos e 8 minutos. Pode-se identificar a fase sigma em cinza claro, austenita em

cinza, ferrita em cinza escuro e nitretos de cromo em preto, conforme indicado nas figuras. Nota-se que a partir de 3 minutos já se tem os primeiros indícios de fase sigma e que ela tende a crescer de forma acelerada com o passar do tempo.

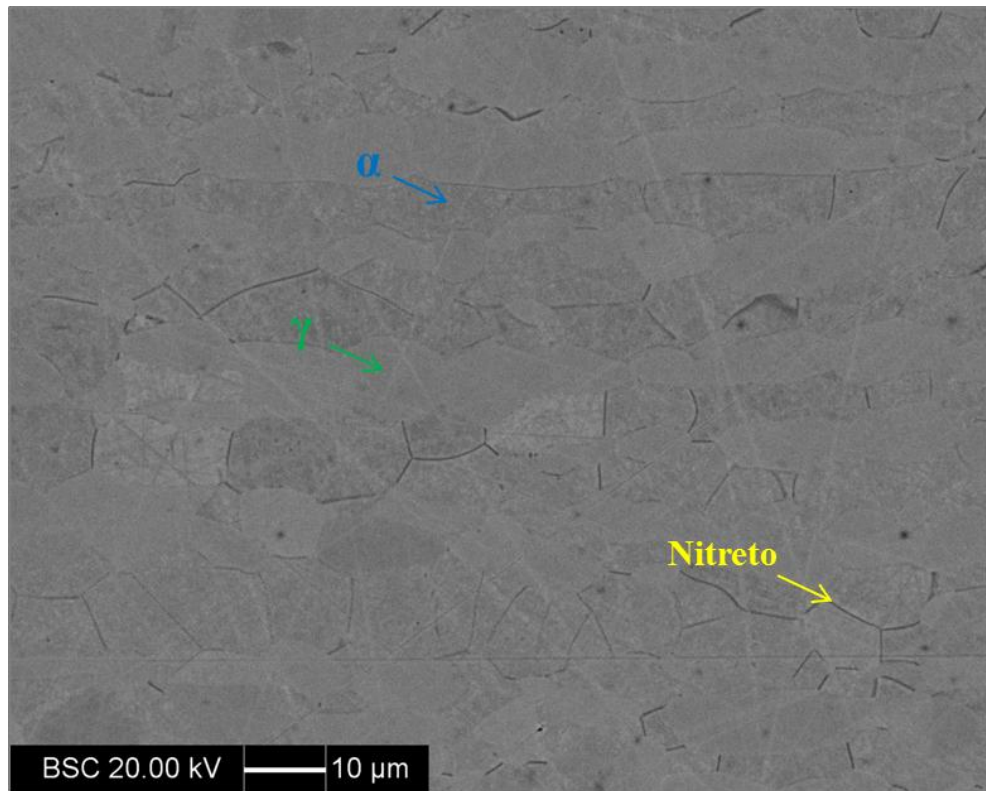


Figura 46 - Amostra envelhecida a 800°C por 1 minuto em banho de alumínio líquido.

Fonte: Autor, 2014.

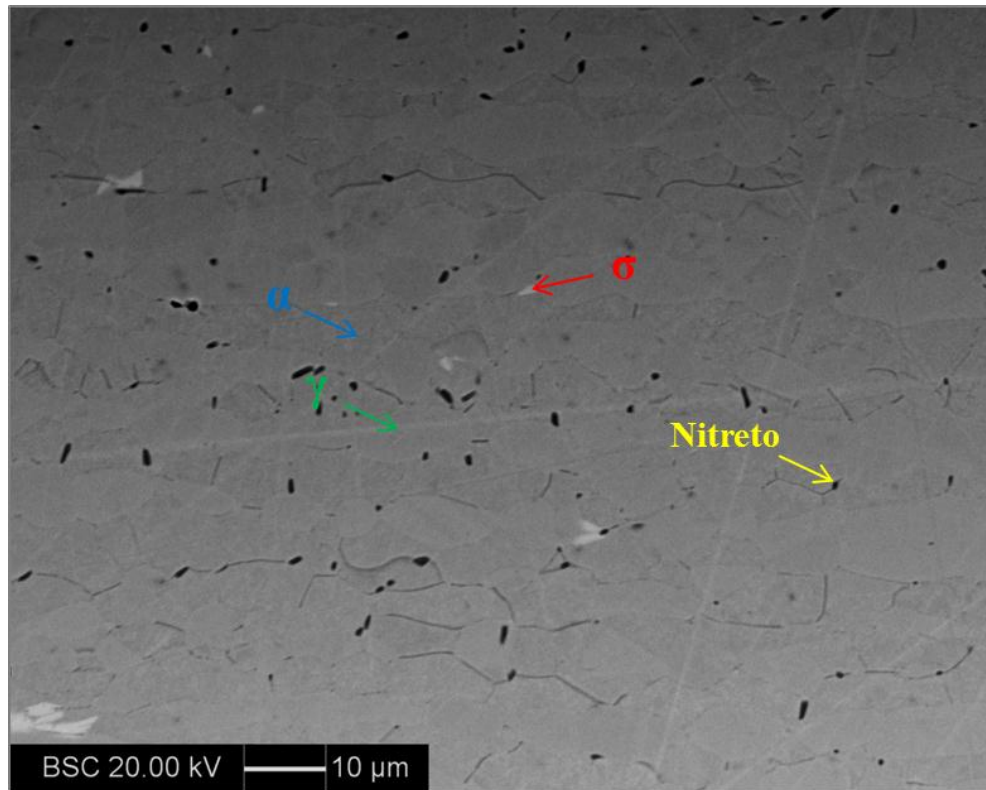


Figura 47 - Amostra envelhecida a 800°C por 3 minutos em banho de alumínio líquido.
Fonte: Autor, 2014.

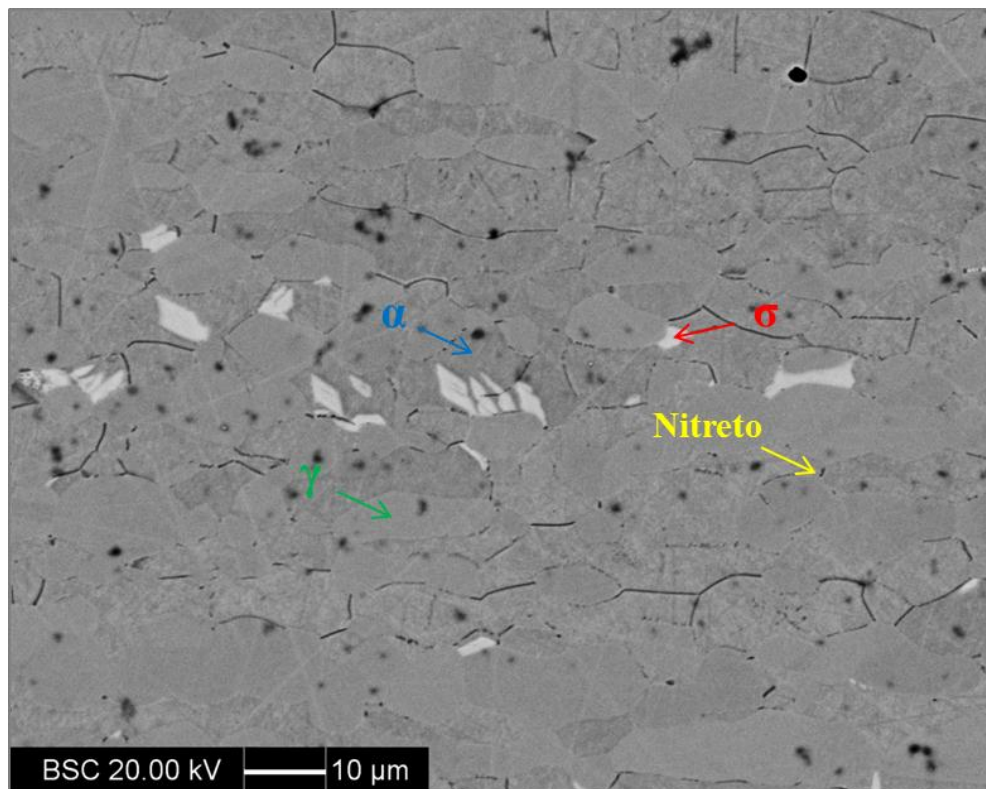


Figura 48 - Amostra envelhecida a 800°C por 5 minutos em banho de alumínio líquido.
Fonte: Autor, 2014.

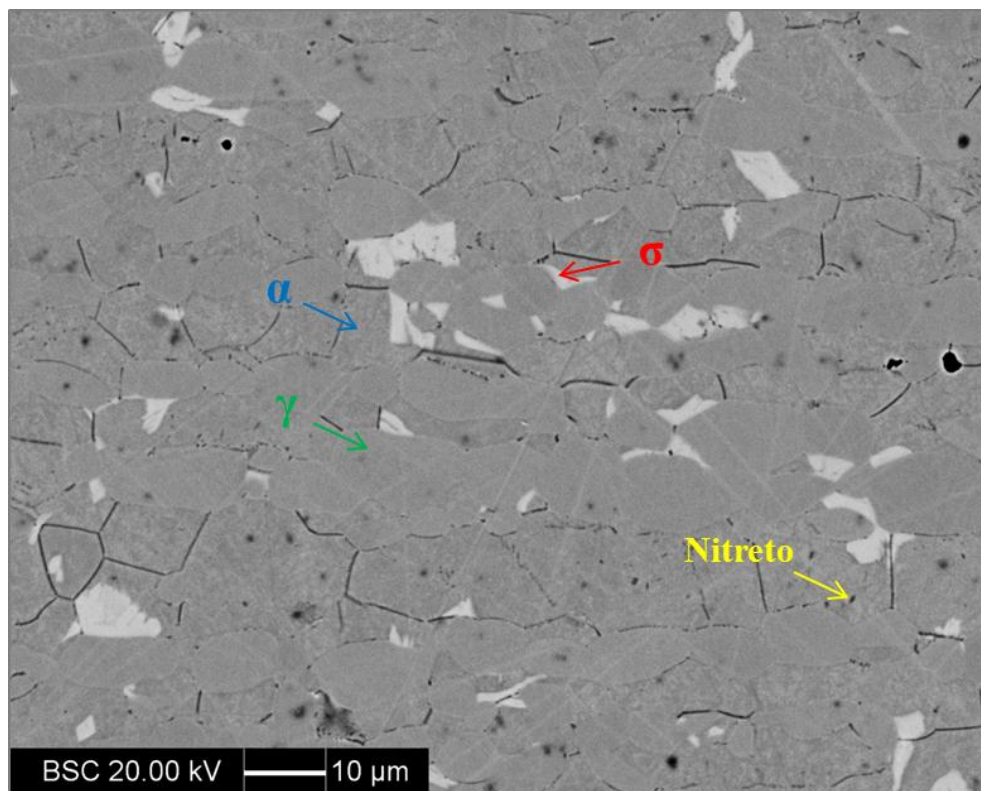


Figura 49 - Amostra envelhecida a 800°C por 8 minutos em banho de alumínio líquido.

Fonte: Autor, 2014.

5.3 Micrografias das amostras tratadas termicamente a 800°C por longos tempos de envelhecimento

As micrografias entre a Figura 50 e a Figura 55 foram obtidas através da análise de BSC do MEV e mostram as amostras do aço SAF 3207 solubilizadas a 1100°C e envelhecidas a 800°C por seis intervalos diferentes de tempo mais longos que os anteriores. São eles: 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 5 horas, 24 horas e 96 horas. Como mencionado no item anterior, pode-se identificar a fase sigma em cinza claro, austenita em cinza, ferrita em cinza escuro e nitretos de cromo em preto. Nota-se que na faixa de 10 min ocorre intensa formação de sigma e esta fase já corresponde a quase metade do total. Percebe-se também que o crescimento da fase sigma se inicia nos contornos de fase ferrita/austenita e continua crescendo na ferrita, em concordância com a teoria descrita anteriormente.

A partir de 30 minutos, Figura 51, a fração de sigma continua aumentando e já não há a fase de ferrita. Paralelamente a isso, nota-se também um crescimento, ainda que pequeno, da fração de nitretos conforme se aumenta o tempo de envelhecimento.

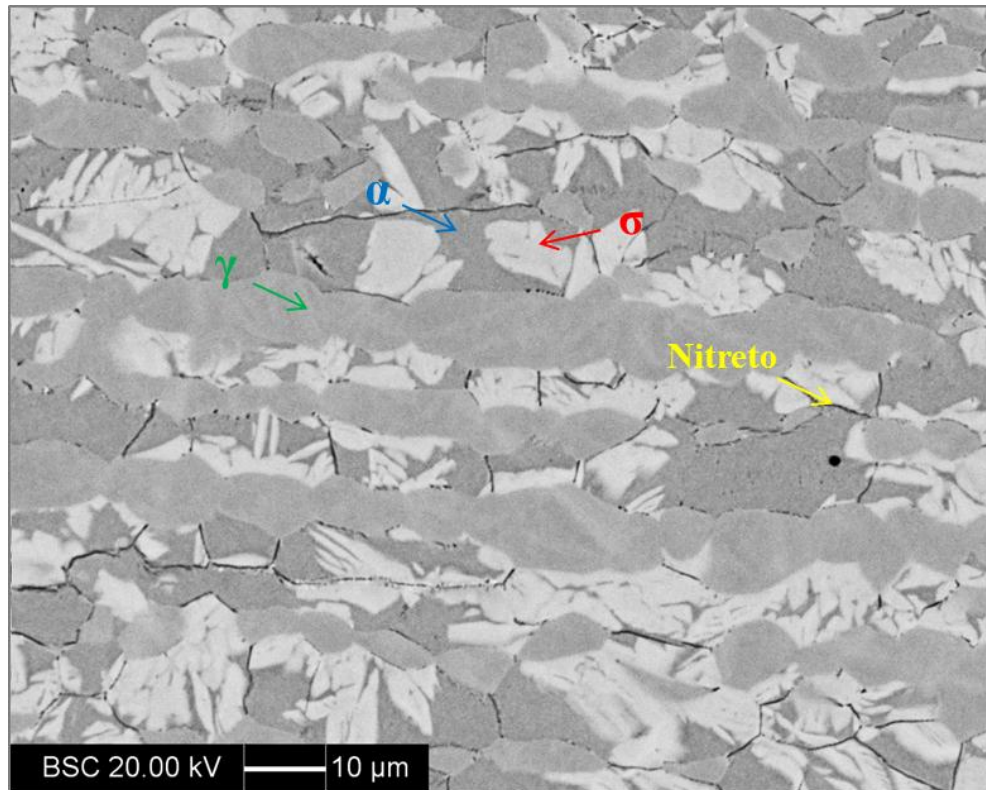


Figura 50 - Amostra envelhecida a 800°C por 10 minutos.

Fonte: Autor, 2013.

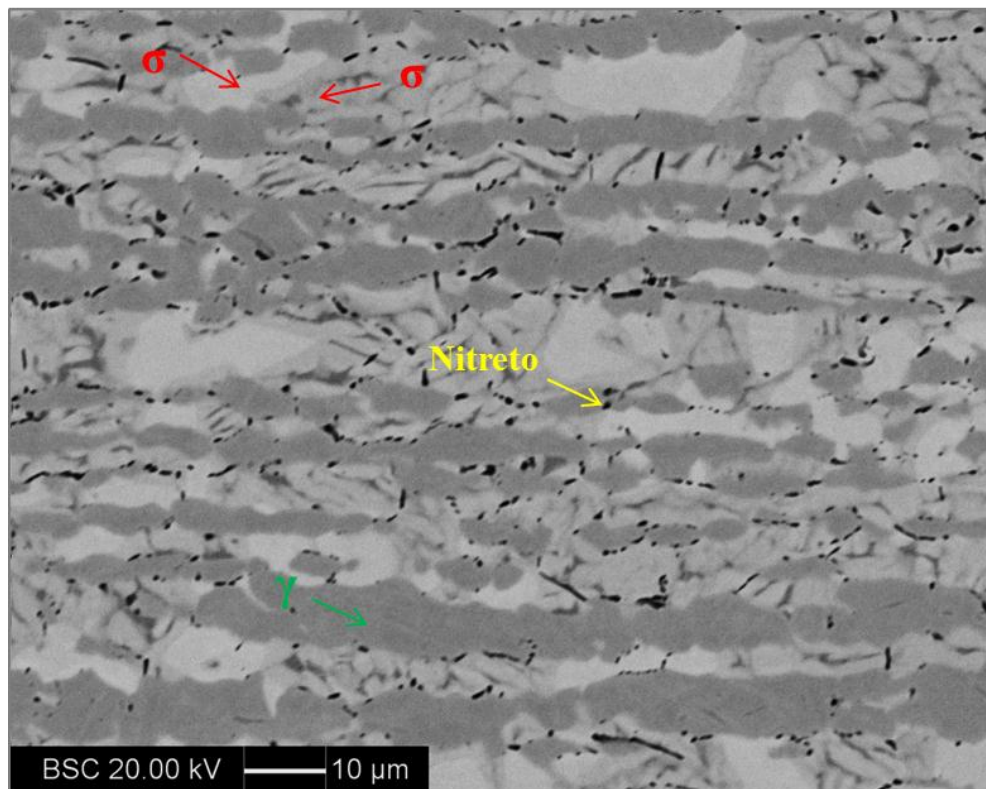


Figura 51 - Amostra envelhecida a 800°C por 30 minutos.

Fonte: Autor, 2013.

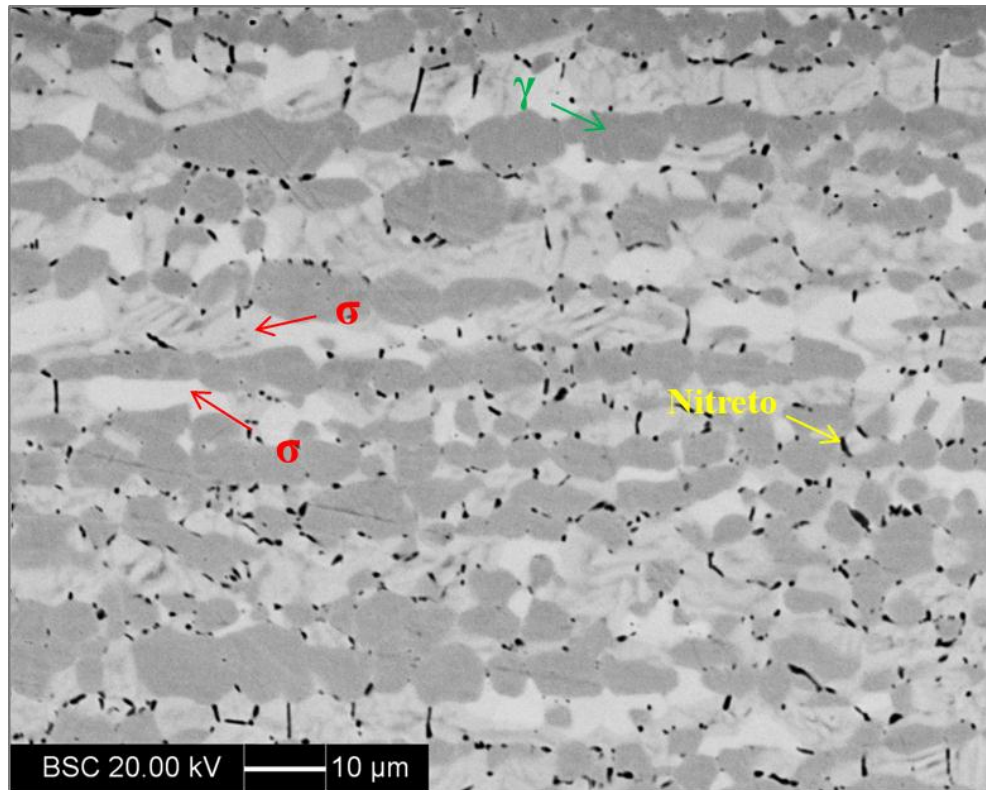


Figura 52 - Amostra envelhecida a 800°C por 1 hora.
Fonte: Autor, 2013.

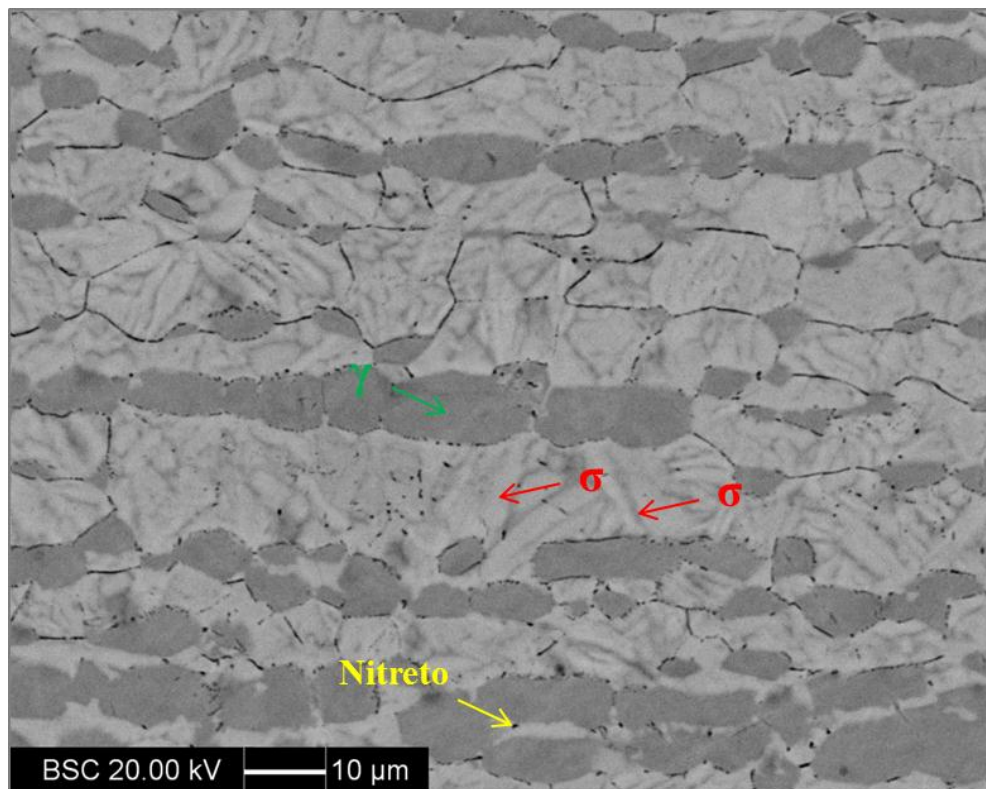


Figura 53 - Amostra envelhecida a 800°C por 5 horas.
Fonte: Autor, 2013.

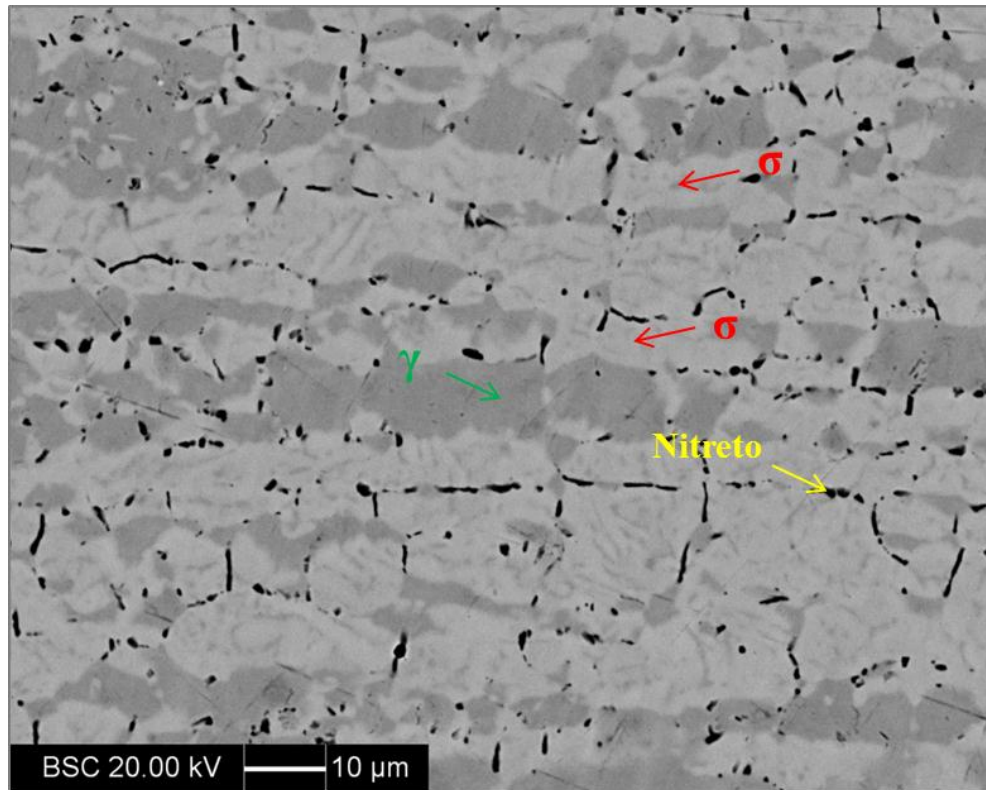


Figura 54 - Amostra envelhecida a 800°C por 24 horas.

Fonte: Autor, 2013.

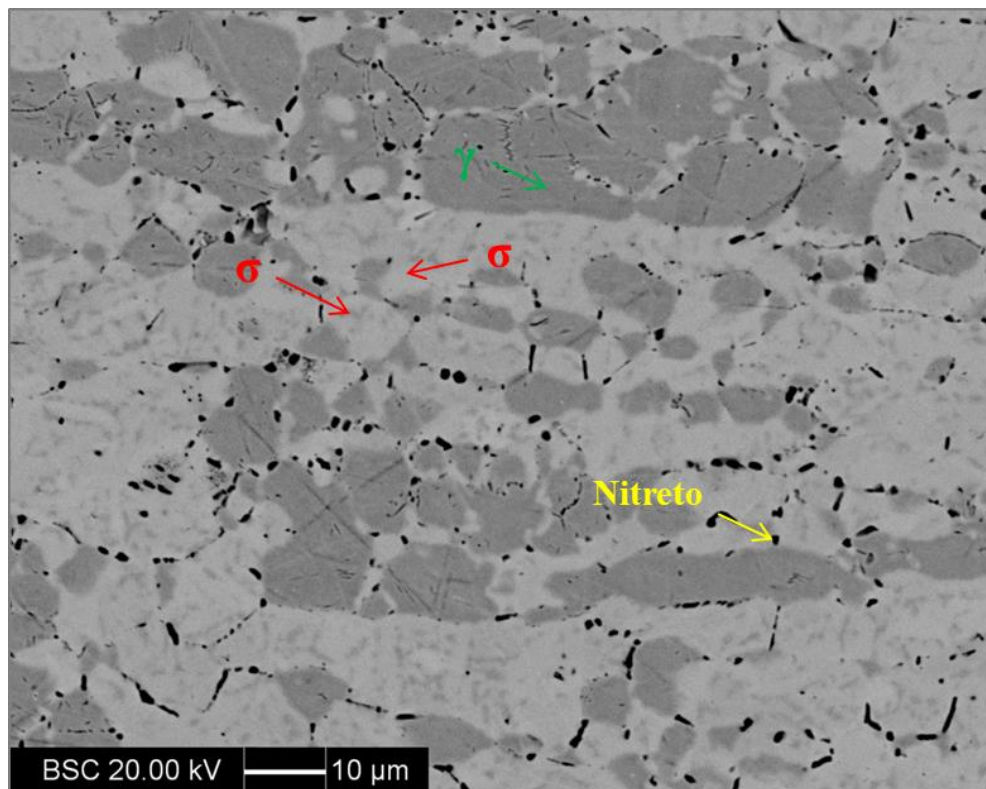


Figura 55 - Amostra envelhecida a 800°C por 96 horas.

Fonte: Autor, 2013.

5.4 Análise de EDS para verificação das fases nas amostras envelhecidas

Todas as amostras envelhecidas por tempos maiores do que 10 minutos passaram por análise de EDS para que suas fases fossem identificadas e a composição química de cada uma delas determinada e, para isso, a amostra envelhecida por 10 minutos foi utilizada como base, uma vez que nesta tem-se presentes todas as fases relevantes a este estudo. A Figura 56 indica todos os pontos que foram analisados através de EDS, buscando a identificação das fases presentes nesta amostra, além dos nitretos que cromo que já foram mostrados na amostra solubilizada. Os gráficos entre a Figura 57 e a Figura 60 mostram os espectros de EDS e a Tabela 12 mostra a composição química de cada ponto analisado.

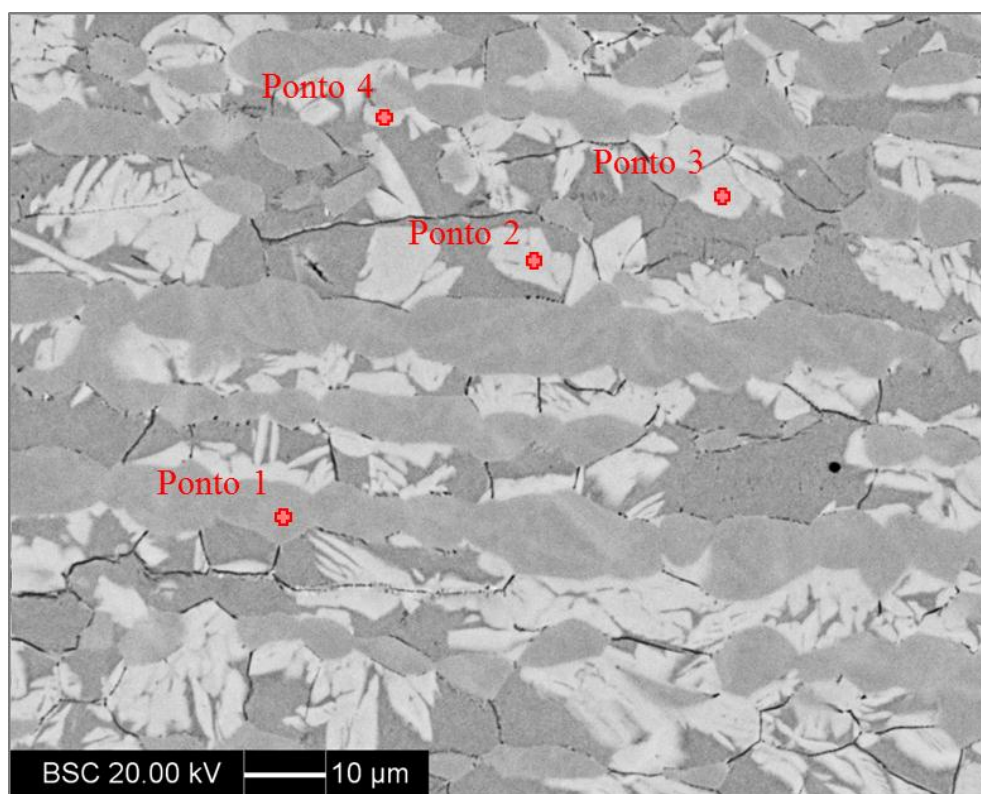


Figura 56 - Amostra envelhecida por 10 minutos a 800°C indicando os pontos da análise por EDS.

Fonte: Autor, 2013.

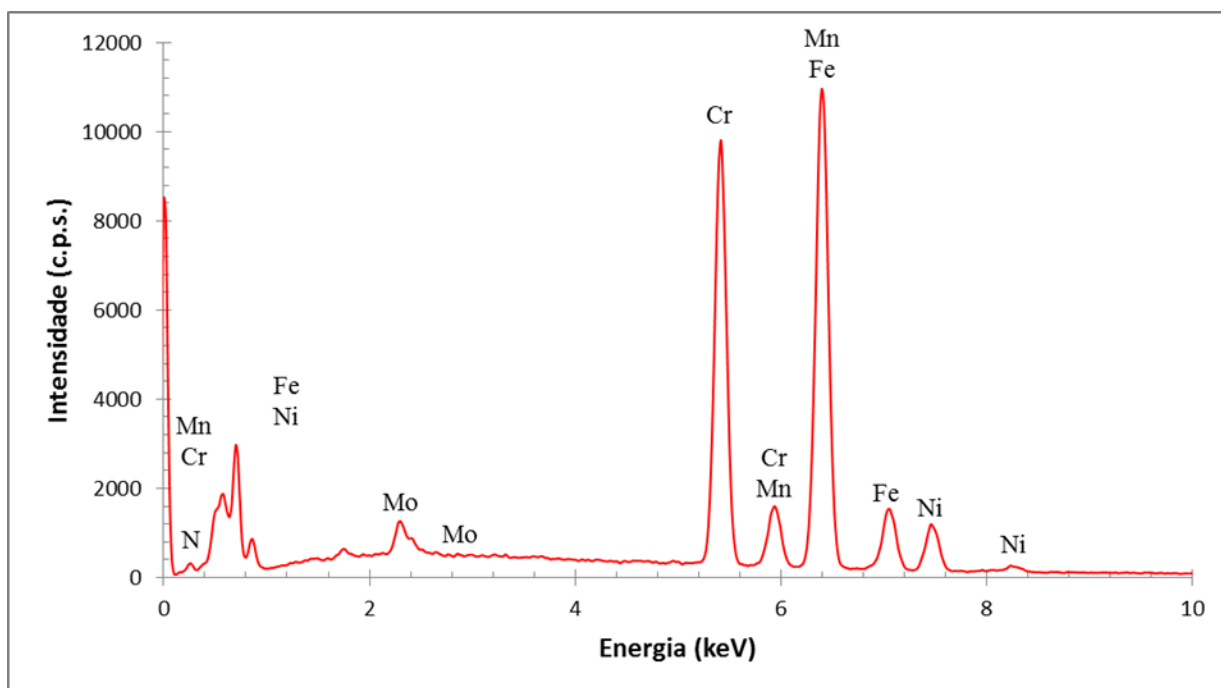


Figura 57 - Espectro de EDS da amostra envelhecida por 10 minutos a 800°C para o ponto 1.

Fonte: Autor, 2013.

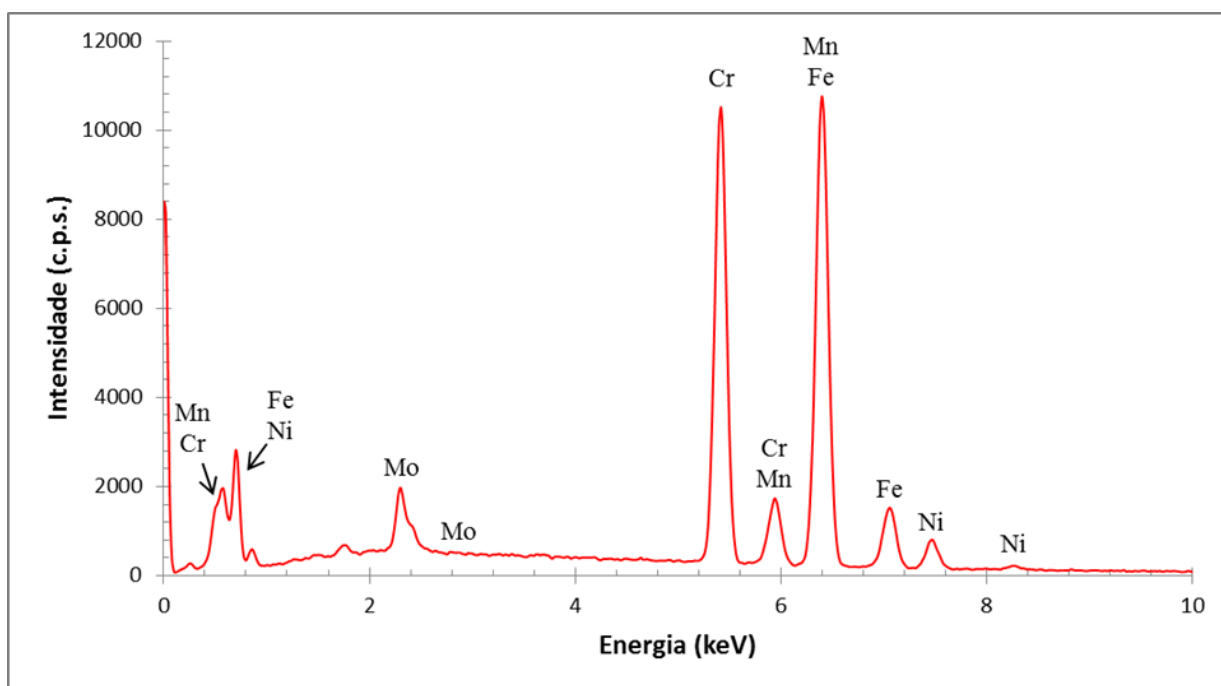


Figura 58 - Espectro de EDS da amostra envelhecida por 10 minutos a 800°C para o ponto 2.

Fonte: Autor, 2013.

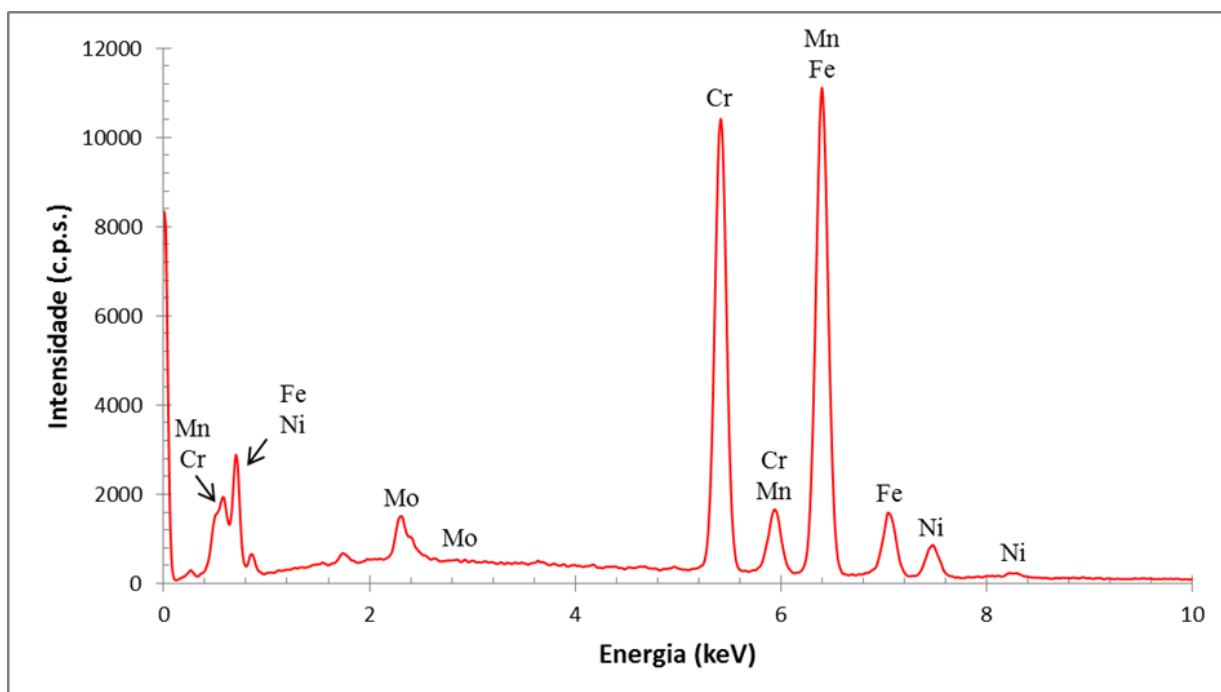


Figura 59 - Espectro de EDS da amostra envelhecida por 10 minutos a 800°C para o ponto 3.
Fonte: Autor, 2013.

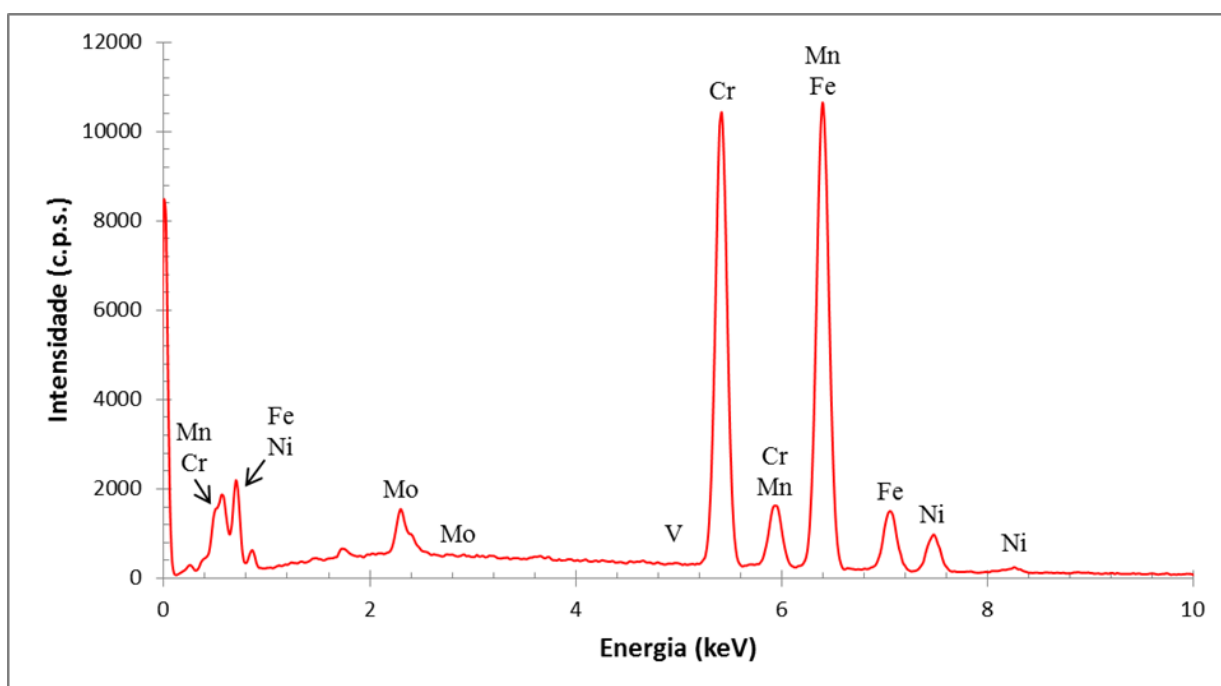


Figura 60 - Espectro de EDS da amostra envelhecida por 10 minutos a 800°C para o ponto 4.
Fonte: Autor, 2013.

Tabela 12 - Análise de EDS mostrando a composição (%atômica) dos pontos indicados na amostra com 10 minutos de envelhecimento, Figura 56.

	N	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
(1)	2,33	0,64	32,16	1,07	54,32	7,77	1,72
(2)	-	0,76	35,73	0,88	54,45	4,88	3,30
(3)	-	0,80	35,17	0,87	55,51	5,38	2,26
(4)	-	0,73	35,67	0,88	54,05	6,32	2,34

Fonte: Autor, 2013.

A análise das imagens mostra que o ponto 1, que é mais rico em níquel (Ni) que os outros e possui menor fração de cromo (Cr) e molibdênio (Mo), deve ser correspondente a fase austenita. Os pontos 2, 3 e 4, apesar de possuírem tonalidades diferentes, apresentam composição química muito semelhante, com alto teor de cromo e molibdênio, e provavelmente todos esses pontos representam a fase sigma, como dito acima. Dessa forma, confirma-se a identificação inicial das fases. Não se realizou nestas amostras análise de EDS da fase ferrita, que já se encontrava em pequenas frações volumétricas.

5.5 Caracterização quantitativa da microestrutura

A fração volumétrica de ferrita das amostras foi determinada pelo ferritoscópio FISCHER MP30. Todas as demais fases, à exceção da austenita, foram determinadas por medidas automáticas de estereologia quantitativa com auxílio do software AnalySIS Docu nas imagens obtidas no MEV, com análise de 20 campos por amostra, e a fração volumétrica de austenita foi obtida por balanço, pela diferença em relação à soma da fração de todas as outras fases. Os valores das médias e desvios-padrão estão entre a Tabela 13 e a Tabela 16.

Conforme mencionado no item 5.1 (p. 67), os valores de fração volumétrica de nitretos sofreram uma subtração de 0,1%, valor referente à fração volumétrica de inclusões medida na amostra como recebida. Uma vez que ambos são vistos na cor preta no MEV, não seria possível a diferenciação deles com o método automático de análise de imagens por tons de cinza do software AnalySIS Docu dessa forma, a fração de inclusões foi calculada na amostra fornecida e descontada do valor de nitreto de todas as outras amostras.

Percebe-se na Tabela 14 o aumento da fração de sigma conforme se aumenta o tempo de envelhecimento. Inicialmente esse aumento é ligado ao decaimento de ferrita, entretanto, já aos 30 minutos a fração de ferrita é praticamente nula e a partir daí o crescimento de sigma se relaciona com a diminuição de austenita.

Tabela 13 - Fração volumétrica de ferrita em função do tratamento térmico:

Tratamento térmico		Fração volumétrica de ferrita (%)
Solubilização		$42,71 \pm 0,80$
800°C em banho de alumínio líquido por	1 minuto	$37,70 \pm 1,50$
	3 minutos	$37,40 \pm 0,98$
	5 minutos	$30,80 \pm 0,72$
	8 minutos	$25,80 \pm 1,70$
	10 minutos	$20,41 \pm 0,49$
800°C no forno tubular por	30 minutos	$1,37 \pm 0,04$
	1 hora	$0,31 \pm 0,04$
	5 horas	Não há
	24 horas	Não há
	96 horas	Não há

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 14 - Fração volumétrica de sigma em função do tratamento térmico:

Tratamento térmico		Fração volumétrica de sigma (%)
Solubilização		Não há
800°C em banho de alumínio líquido por	1 minuto	Não há
	3 minutos	$0,20 \pm 0,23$
	5 minutos	$0,59 \pm 0,30$
	8 minutos	$3,20 \pm 0,66$
	10 minutos	$45,44 \pm 16,25$
800°C no forno tubular por	30 minutos	$50,84 \pm 3,01$
	1 hora	$59,24 \pm 4,23$
	5 horas	$52,56 \pm 5,08$
	24 horas	$62,28 \pm 3,96$
	96 horas	$58,23 \pm 4,26$

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 15 - Fração volumétrica de nitretos em função do tratamento térmico:

Tratamento térmico		Fração volumétrica de nitretos (%)
Solubilização		$0,67 \pm 0,10$
800°C em banho de alumínio líquido por	1 minuto	$0,19 \pm 0,17$
	3 minutos	$0,51 \pm 0,34$
	5 minutos	$1,42 \pm 0,22$
	8 minutos	$1,31 \pm 1,01$
800°C no forno tubular por	10 minutos	$0,28 \pm 0,24$
	30 minutos	$1,40 \pm 0,18$
	1 hora	$1,76 \pm 0,23$
	5 horas	$0,82 \pm 0,17$
	24 horas	$2,98 \pm 0,27$
	96 horas	$2,69 \pm 0,36$

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 16 - Fração volumétrica de austenita em função do tratamento térmico:

Tratamento térmico		Fração volumétrica de austenita (%)
Solubilização		$56,62 \pm 0,80$
800°C em banho de alumínio líquido por	1 minuto	$62,01 \pm 1,51$
	3 minutos	$61,78 \pm 1,07$
	5 minutos	$67,08 \pm 0,81$
	8 minutos	$69,59 \pm 2,09$
800°C no forno tubular por	10 minutos	$33,87 \pm 16,26$
	30 minutos	$46,39 \pm 3,02$
	1 hora	$38,71 \pm 4,24$
	5 horas	$46,62 \pm 5,09$
	24 horas	$34,75 \pm 3,97$
	96 horas	$39,08 \pm 4,28$

Fonte: Autor, 2014.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com os resultados do trabalho apresentados, será feita a discussão dos mesmos comentando as simulações de equilíbrio feitas no *software* Thermo-Calc, os mecanismos de formação de fases, cinética de formação das mesmas e comparações dos resultados obtidos com o resultado de estudos com outros aços inoxidáveis dúplex.

6.1 Simulações de equilíbrio com o *software* Thermo-Calc

Com base na composição química nominal do material, apresentada anteriormente na Tabela 6 (p. 44), e utilizando o *software* Thermo-Calc versão 4.0 e base de dados TCFE7, simulou-se as frações volumétricas de ferrita, austenita, sigma e nitretos de cromo para temperaturas entre 700°C e 1300°C, Figura 61, considerando apenas os elementos mais relevantes para a transformação de fases (Fe, Cr, Ni, Mo e N). Com a análise foi possível perceber que com uma temperatura de solubilização próxima de 1100°C era possível obter a estrutura dúplex sem ter a presença da fase sigma (que apareceria até aproximadamente 1070°C) e de nitretos de cromo (que apareceriam até aproximadamente 980°C). Em seguida, baseado na composição química real do aço estudo, determinada pela Villares Metals e apresentada anteriormente na Tabela 8 (p. 54), a temperatura de solubilização de 1100°C foi confirmada com uma segurança ainda maior, uma vez que não apareceriam nitretos a partir de aproximadamente 980°C e sigma a partir de aproximadamente 1050°C, como pode ser visto na Figura 62.

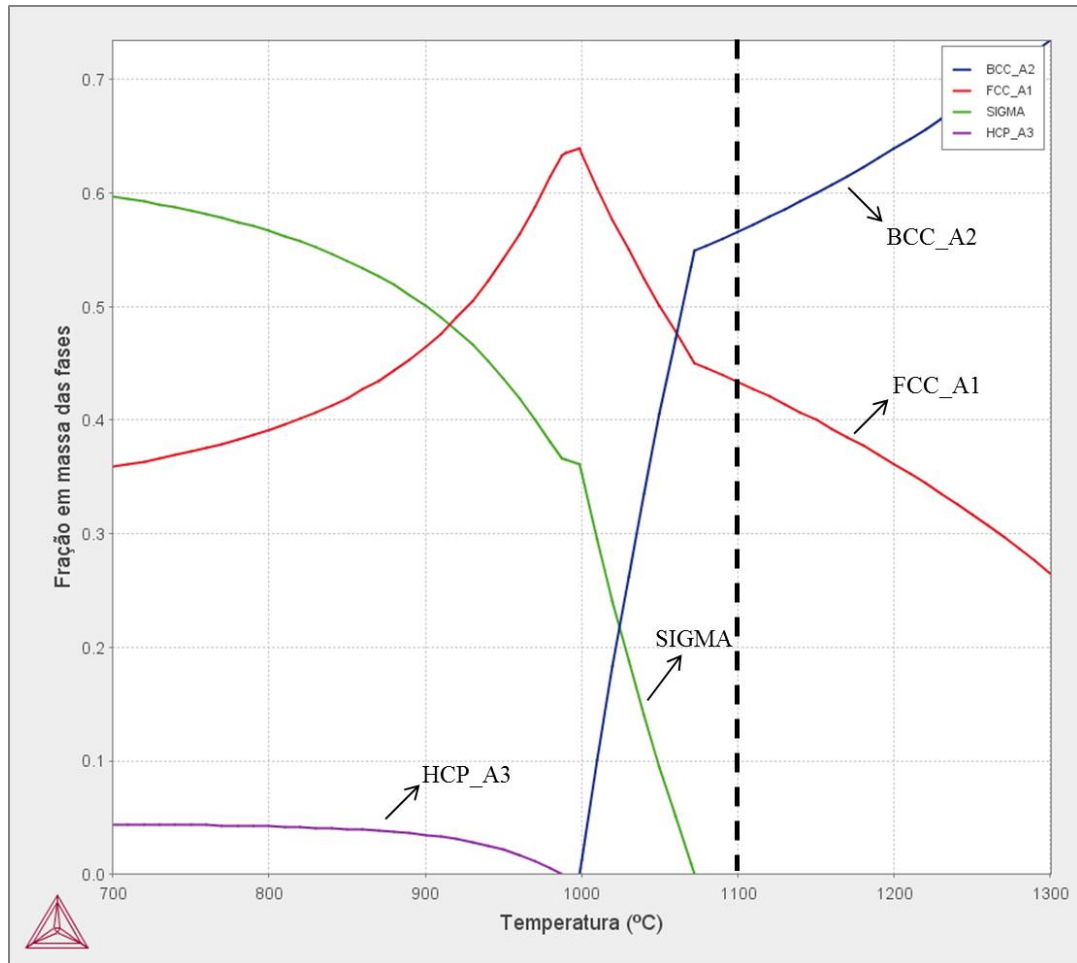


Figura 61 - Análise de Thermo-Calc para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 com base na composição química nominal e utilizando os elementos Cr = 32%, Ni = 7%, Mo = 3,5%, N = 0,5% e Fe = balanço, com a indicação da temperatura de solubilização.

Fonte: Autor, 2014.

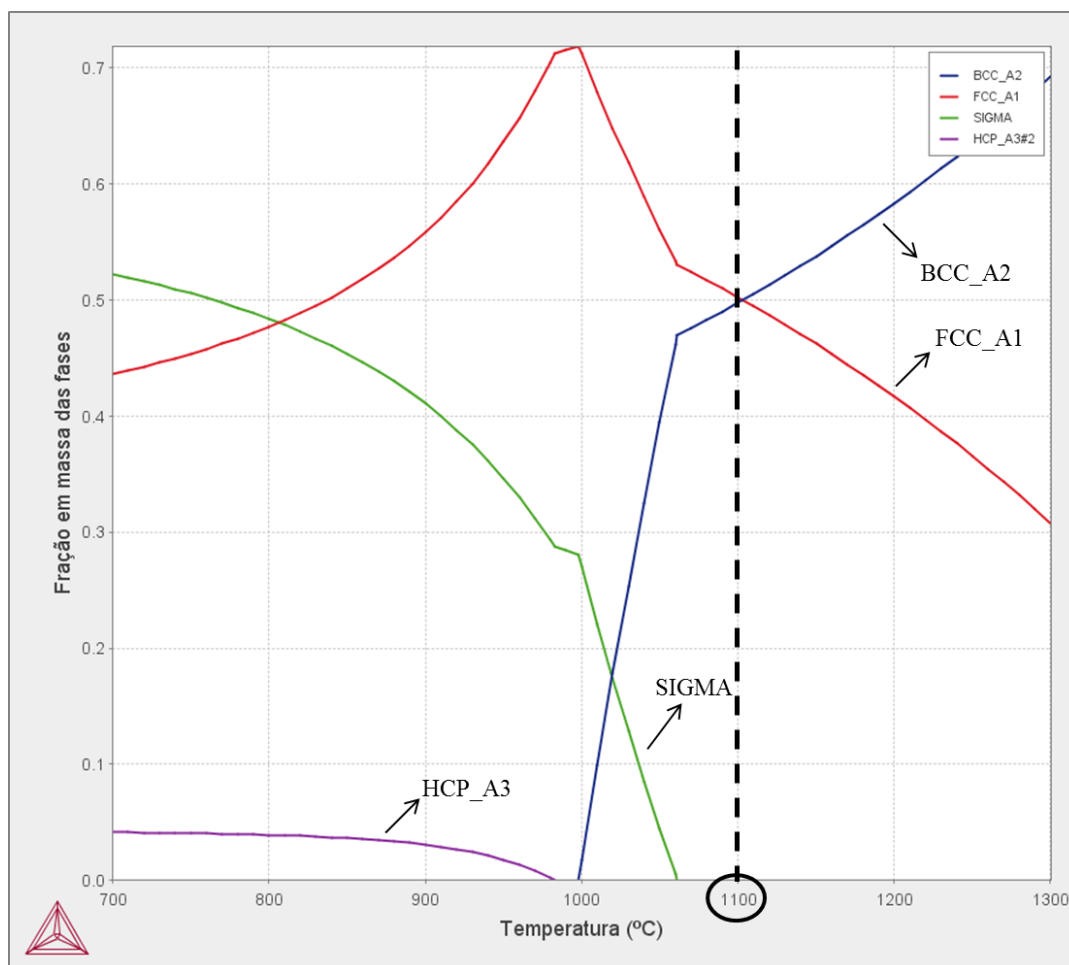


Figura 62 - Análise de Thermo-Calc para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 com base na composição química determinada pela Villares Metals e utilizando os elementos Cr = 29,6%, Ni = 6,96%, Mo = 3,49%, N = 0,47% e Fe = balanço, com a indicação da temperatura de solubilização.

Fonte: Autor, 2014.

Posteriormente, as micrografias indicaram a presença de nitretos de cromo nas amostras solubilizadas, com a presença de vanádio nos mesmos (vide Figura 45 e Tabela 11 (p. 70)) e uma fração de ferrita inferior a da austenita, diferentemente do que foi observado nas simulações preliminares. Com isso, foi feita uma nova análise no Thermo-Calc considerando todos os elementos identificados pela Villares Metals com fração superior a 0,05%, Figura 63. É possível perceber que a nova simulação prevê o aparecimento de nitretos de cromo durante a solubilização a 1100°C, porém as frações apresentadas para ferrita e austenita, aproximadamente 57% para ferrita e 42% de austenita não condizem com as frações reais obtidas nas amostras, de 42,71% para ferrita e 56,62% para austenita, diferenças significativas. As diferenças obtidas nas frações levantadas na simulação e nas amostras indicam que talvez seja necessário um refinamento maior das composições químicas colocadas na simulação, uma vez que o material simulado é relativamente recente, não existindo uma gama muito grande de resultados a servir como base de comparação e

validação das simulações. A 800°C, a simulação prevê ausência de ferrita, 45% de sigma, 50% de austenita e 5% de nitretos de cromo (HCP_A3), e estes números serão usados na discussão das transformações durante o envelhecimento nesta temperatura.

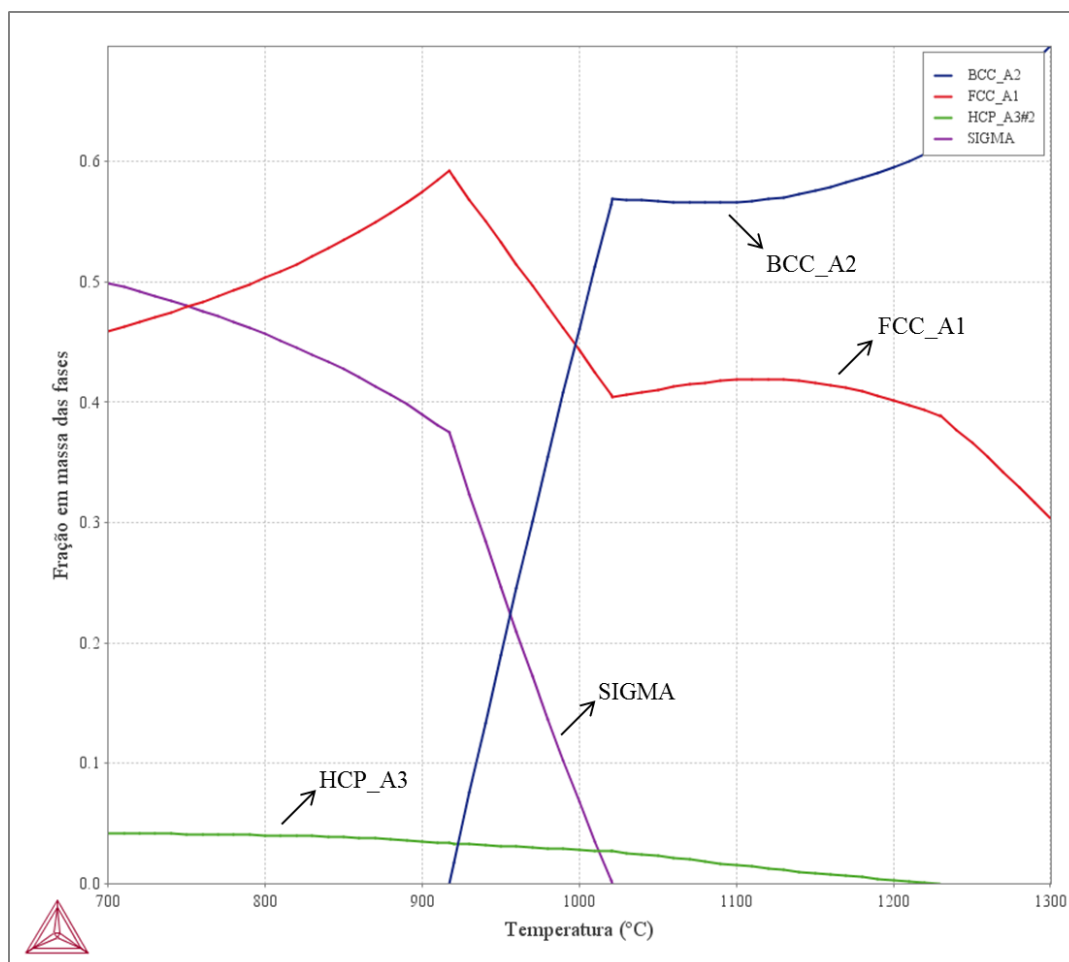


Figura 63 - Análise de Thermo-Calc usando a base de dados TCFE7 para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 com base na composição química da Tabela 8 utilizando todos os elementos com teor maior do que 0,05%.
Fonte: Autor, 2014.

6.2 Mecanismos de formação de fase durante envelhecimento isotérmico a 800°C

O gráfico mostrado na Figura 64 é referente a fração volumétrica de ferrita em função do tempo de envelhecimento, e indicada na faixa em vermelho tem-se a fração volumétrica da ferrita do material após a solubilização a 1100°C por 30 minutos. Percebe-se pelo gráfico que conforme se aumenta o tempo de envelhecimento, a fração volumétrica de ferrita diminui, uma vez que na temperatura de 800°C ocorre a formação de sigma, e esta se inicia a partir da ferrita. É importante notar que o decaimento de ferrita é muito intenso nos primeiros minutos

e que a partir de 30 minutos já não se observa mais essa fase. Também se deve observar que em acordo com a teoria, a fração volumétrica de ferrita segue uma curva sigmoidal inversa.

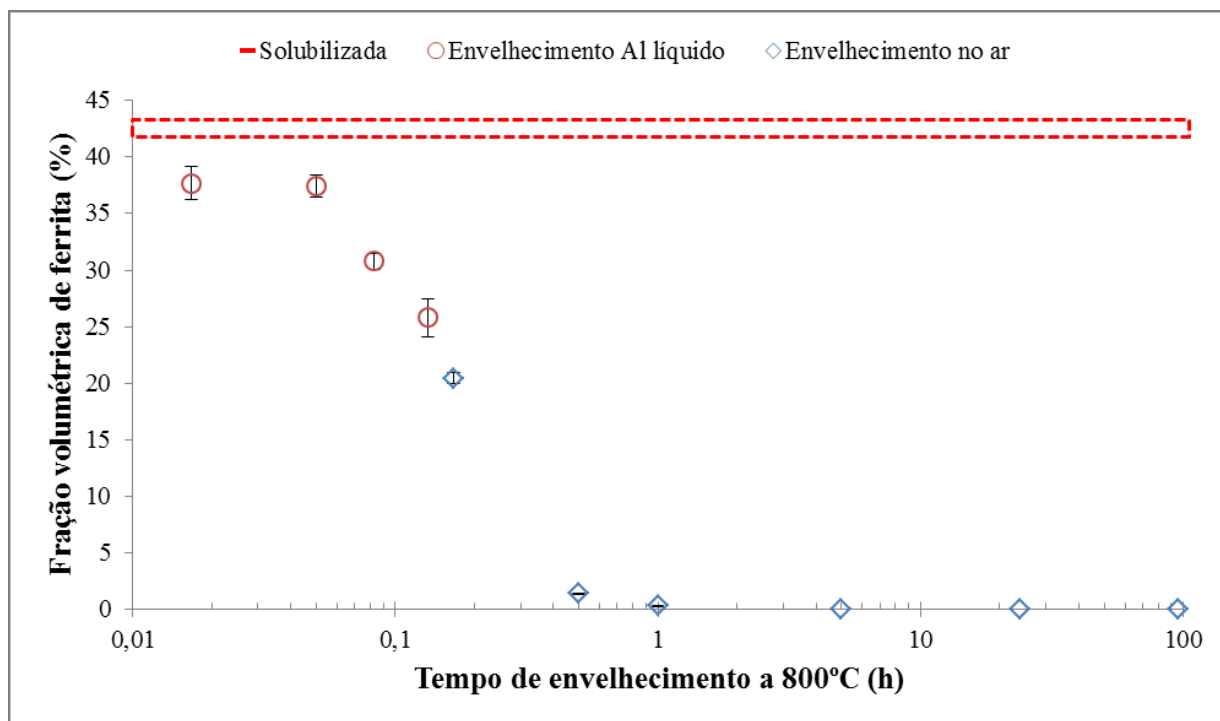


Figura 64 - Fração volumétrica de ferrita (%) vs tempo de envelhecimento (h).

Fonte: Autor, 2013.

Já o gráfico mostrado na Figura 65 é referente à fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento. Percebe-se pelo gráfico que conforme se aumenta o tempo de envelhecimento, a fração volumétrica de sigma aumenta, uma vez que na temperatura de 800°C ocorre a formação de sigma, que se inicia a partir da ferrita. Deve-se observar também, que diferentemente do que ocorre com os outros aços inoxidáveis dúplex, nos hiperdúplex o crescimento de sigma é muito intenso já nos primeiros minutos. Percebe-se que antes de 30 minutos de envelhecimento a amostra já tem praticamente metade de sua estrutura formada por sigma. Isso pode ser explicado pelo fato de os aços inoxidáveis hiperdúplex possuírem quantidades de cromo e molibdênio significativamente maiores do que os aços inoxidáveis dúplex, facilitando a formação da fase sigma. Em seguida, a partir de 30 minutos de envelhecimento, a fração desta fase continua crescendo, mas de forma menos acentuada. A fração de sigma medida se estabiliza em aproximadamente 60% em volume, e como a densidade desta fase é próxima à do aço, nota-se que a fração de sigma formada é maior que aquela observada no cálculo de equilíbrio a 800°C (45%, Figura 63), mostrando que a base de dados não representa fielmente o equilíbrio das fases, supostamente atingido

dada à estabilização da fração de sigma a partir de aproximadamente 1 hora a 800°C (Figura 65).

Se for feita a comparação das amostras envelhecidas em banho de alumínio líquido e as amostras envelhecidas em forno tubular, nota-se uma diferença significativa na fração de sigma para a amostra envelhecida a 8 minutos no banho de alumínio líquido e a amostra envelhecida a 10 minutos no forno tubular. Essa diferença pode ser explicada uma vez que nessa faixa de tempo a formação da fase sigma é muito rápida, podendo-se então admitir que o crescimento da mesma ocorre com o expoente de Avrami (n) elevado o que, como explicado na teoria anteriormente, causa uma inclinação maior na curva nesse ponto, fazendo com que uma pequena diferença no tempo de uma amostra e outra cause um impacto tão grande na fração de fase formada. Esse assunto será abordado com mais detalhes no item 6.4 desta dissertação, onde serão calculados os expoentes de Avrami para cada trecho do envelhecimento.

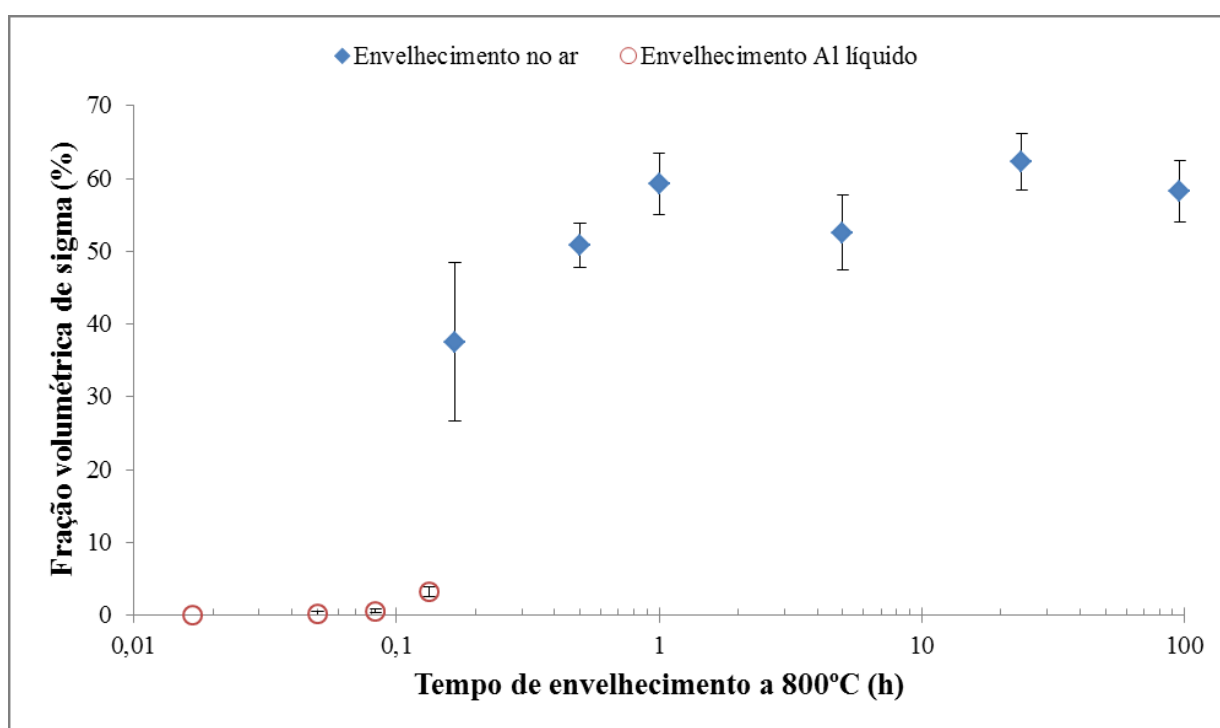


Figura 65 - Fração volumétrica de sigma (%) vs tempo de envelhecimento (h).

Fonte: Autor, 2013.

Percebe-se através da análise da Figura 66 que conforme se aumenta a fração volumétrica de sigma com o passar do tempo de envelhecimento, a fração volumétrica de ferrita diminui, uma vez que se sabe que durante o envelhecimento isotérmico entre 600°C e 1000°C, a formação de sigma se dará primeiramente a partir da ferrita, fase que contém

maiores frações de cromo e molibdênio, principais formadores de sigma e elementos que possuem taxa de difusão muito maior na ferrita do que na austenita, e só depois de todo o consumo da mesma que se iniciará a formação de sigma pela austenita. Pode-se notar também que com 10 minutos de envelhecimento praticamente metade da ferrita presente inicialmente já foi consumida pela sigma, a partir de 30 minutos a presença de ferrita é praticamente nula, e que as duas curvas seguem a tendência sigmoidal, conforme apresentado na teoria.

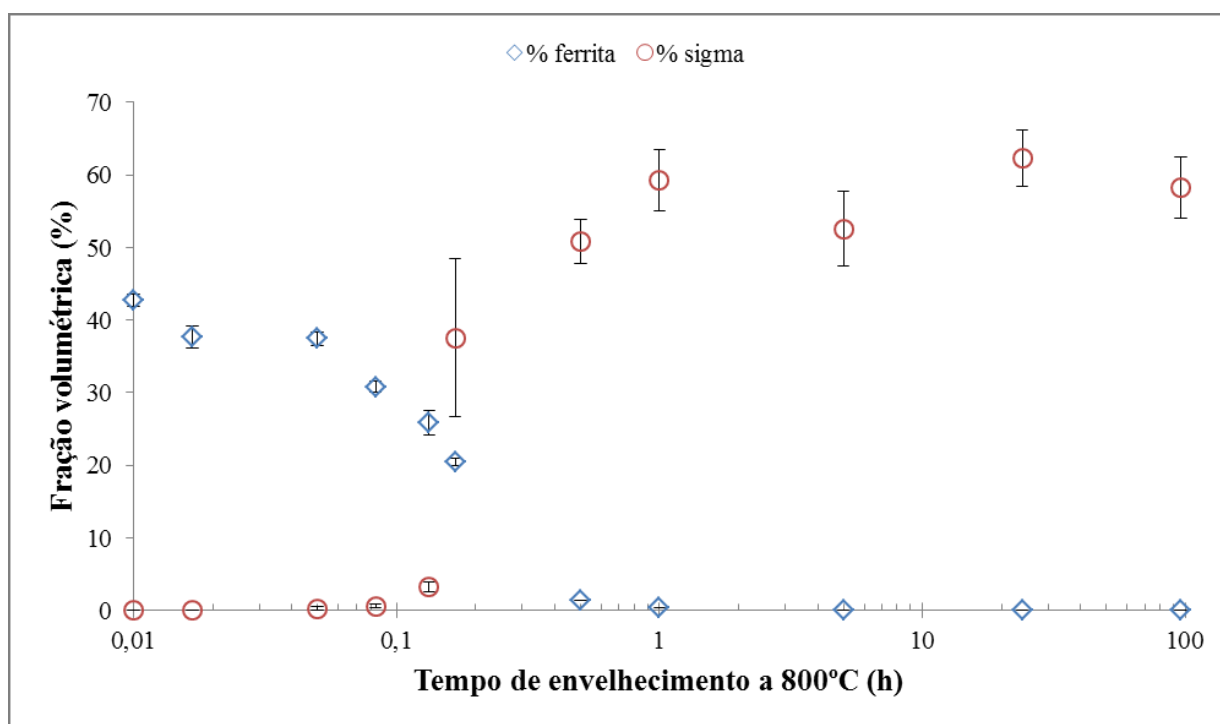


Figura 66 - Fração volumétrica (%) vs tempo de envelhecimento (h).

Fonte: Autor, 2013.

Na Figura 67 tem-se o gráfico que mostra a fração volumétrica de austenita em função do tempo de envelhecimento. A fração de austenita foi obtida através da diferença das frações das outras fases. Percebe-se que nos primeiros instantes de envelhecimento, até 10 minutos, existe um pequeno ganho na fração de austenita, provavelmente em função da formação de austenita secundária a partir da ferrita (com a fração total de austenita sendo correspondente a $\gamma + \gamma_2$) e do reequilíbrio das fases ferrita e austenita, uma vez que no primeiro ponto (1 minuto de envelhecimento) ainda não se tem formação de fase sigma. Esse comportamento também foi observado por outros autores (SANTOS, 2013) no aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C.

Em seguida, a partir dos 30 minutos de envelhecimento, existe uma queda na fração volumétrica de austenita, pois toda a ferrita já foi consumida e o crescimento observado de

fração de fase sigma continuará através do consumo da austenita presente no material, de forma pouco expressiva mesmo a partir de 30 minutos de envelhecimento a 800°C.

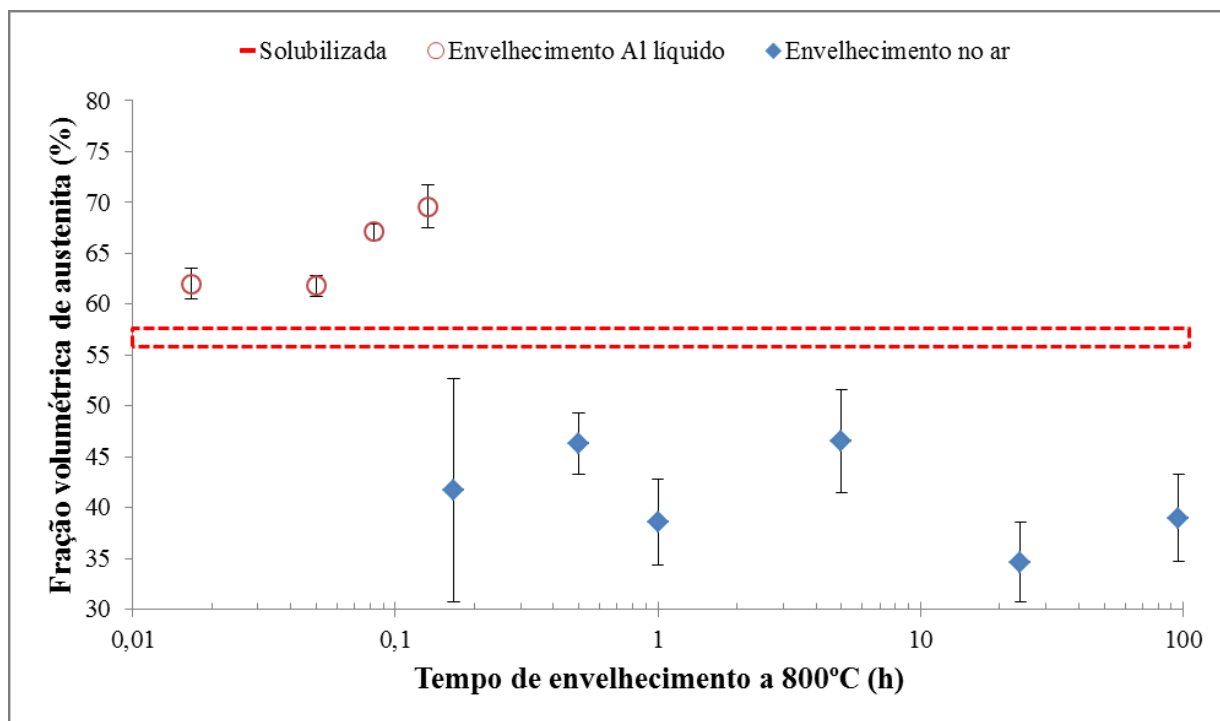


Figura 67 - Fração volumétrica de austenita (%) vs tempo de envelhecimento (h).

Fonte: Autor, 2013.

A variação da fração de nitretos em função do tempo de envelhecimento pode ser vista na Tabela 15. Devido à pequena fração volumétrica de nitretos nos tempos até 24h, os desvios padrão das medidas são elevados e a quantificação por estereologia quantitativa pode estar sujeita a erros. Deste modo, apenas se pode constatar de forma mais precisa que há o crescimento de nitretos de cromo entre 24 e 96h. A fração final de nitretos, de aproximadamente 3%, é próxima da fração em massa calculada pelo Thermo-Calc (5%, Figura 63 (p. 86)), mostrando que os ajustes da base de dados TCFE7 devem ocorrer nas definições das fases austenita e sigma.

O gráfico da Figura 68 mostra a fração de todas as fases presentes durante o envelhecimento isotérmico do material a 800°C e nele podem ser vistos todos os tópicos abordados até aqui na discussão, como o crescimento inicial da fração da austenita em função da austenita secundária e reequilíbrio de fases, crescimento acentuado da fase sigma já nos primeiros instantes de envelhecimento e consumo de toda a ferrita presente no material até 30 minutos de envelhecimento.

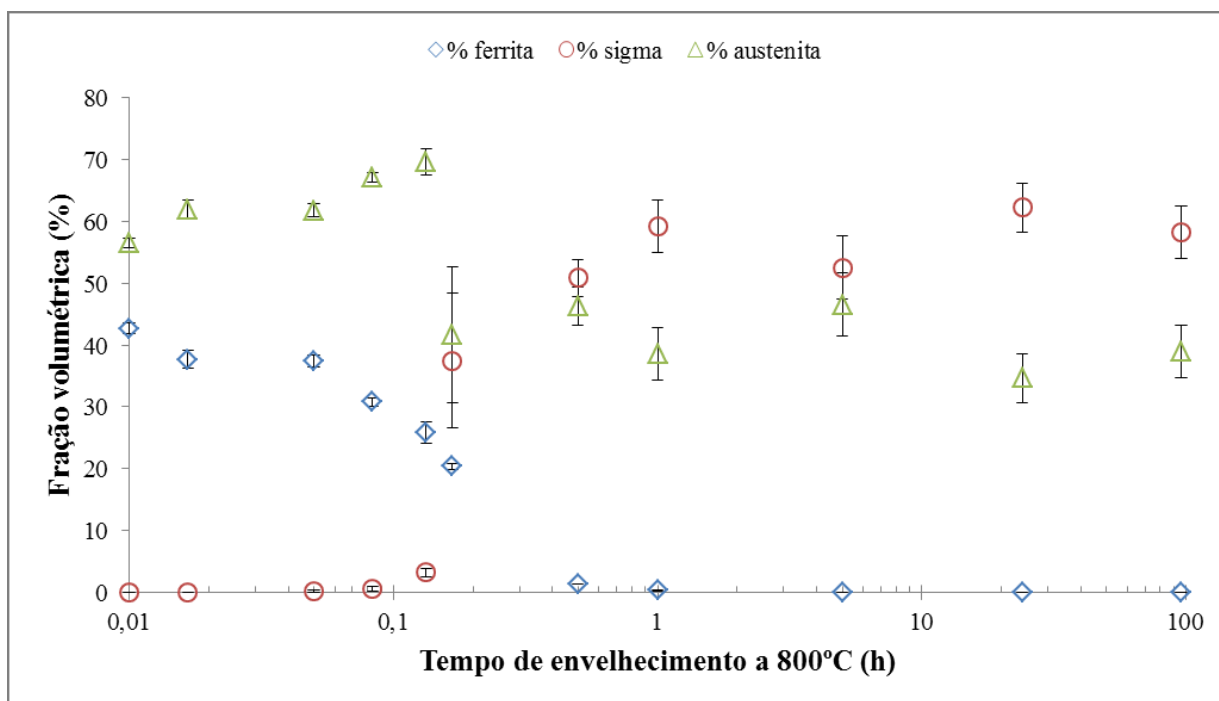


Figura 68 - Gráfico da fração volumétrica de todas as fases presentes no envelhecimento isotérmico do aço SAF 3207 a 800°C (%) vs tempo de envelhecimento (h).

Fonte: Autor, 2014.

6.3 Comparação das frações de fase em diferentes aços inoxidáveis dúplex

Visando ilustrar a diferença na cinética de transformação de fases entre aços inoxidáveis dúplex de diversas categorias, foram feitos os gráficos da Figura 69 e Figura 70, que são comparações das frações de ferrita e sigma nos diferentes aços inoxidáveis dúplex, *standard* dúplex ou dúplex (SAF 2205 ou UNS S31803) (SANTOS, 2013), superdúplex (SAF 2507 ou UNS S32750) (ROMANA, 2009) e hiperdúplex (SAF 3207) nos maiores tempos de envelhecimento. As análises dos mesmos comprovam o que foi dito anteriormente, nos aços inoxidáveis hiperdúplex, a formação de fase sigma é muito mais intensa, principalmente nos primeiros minutos, fragilizando significativamente o material e reduzindo drasticamente as suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Observa-se que já a partir de 30 minutos de envelhecimento a 800°C a fração de ferrita no aço SAF 3207 é praticamente nula e o crescimento de sigma irá continuar a partir da austenita. Já nos outros aços, SAF 2205 e SAF 2507, no mesmo tempo, a formação de sigma está apenas se iniciando na ferrita.

Para tempos maiores, a partir de 5h de envelhecimento, nota-se que a fração de sigma nos aços SAF 2507 e SAF 3207 é muito próxima, pois nesse ponto a formação de sigma é máxima e tende a se estabilizar, como pode ser visto também para os tempos de 24 e 96h.

Também é importante destacar que após a solubilização e antes do envelhecimento, o aço que possui a maior fração de ferrita é o SAF 2205, seguido do SAF 2507 e, posteriormente, do SAF 3207.

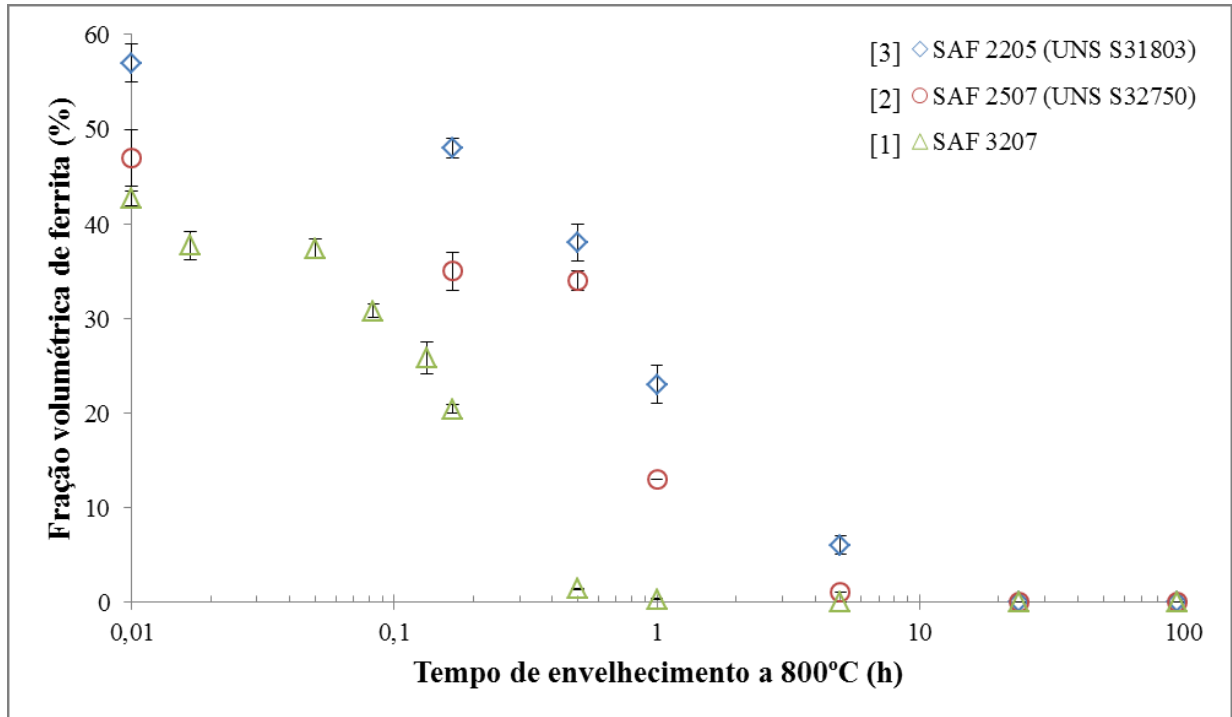


Figura 69 - Fração volumétrica de ferrita vs tempo de envelhecimento (h) para os aços SAF 2205 [3], SAF 2507 [2] e SAF 3207 [1].

Fonte: [1] Autor, 2013; [2] ROMANA, 2009; [3] SANTOS, 2013.

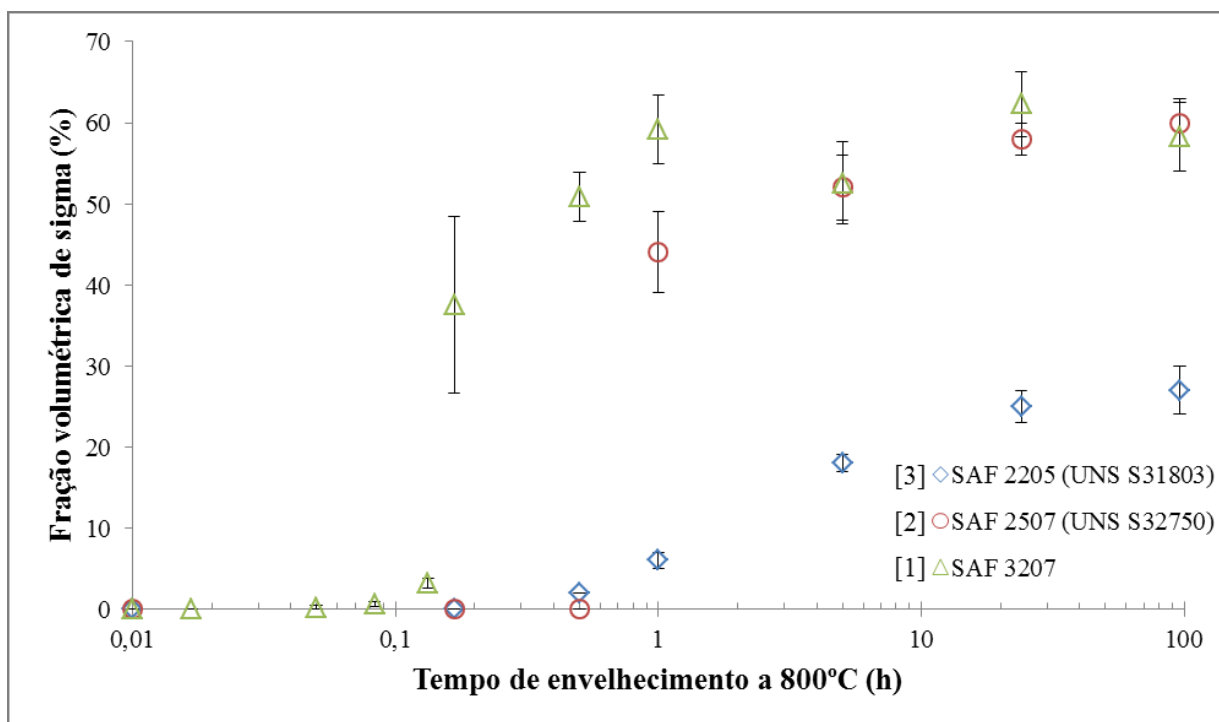


Figura 70 - Fração volumétrica de sigma vs tempo de envelhecimento (h) para os aços SAF 2205 [3], SAF 2507 [2] e SAF 3207 [1].

Fonte: [1] Autor, 2013; [2] ROMANA, 2009; [3] SANTOS, 2013.

6.4 Cinética de formação de fase sigma

Com os dados de fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento, é possível, a partir da formulação de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, mostrada anteriormente na Equação 3, obter o valor da constante 'k' e do expoente de K-J-M-A (n) para as amostras envelhecidas isotermicamente a 800°C. Os cálculos foram feitos da seguinte maneira: a formulação de K-J-M-A foi linearizada chegando à formulação representada previamente pela Equação 7. Considerando que $f=0$ na mínima fração de fase sigma formada e que $f=1$ na máxima fração formada, foi feito gráfico de $\ln[-\ln(1-f)]$ em função do $\ln(t)$ e pela equação da reta do gráfico foram obtidos os coeficientes 'k' e 'n', como pode ser visto na Figura 71.

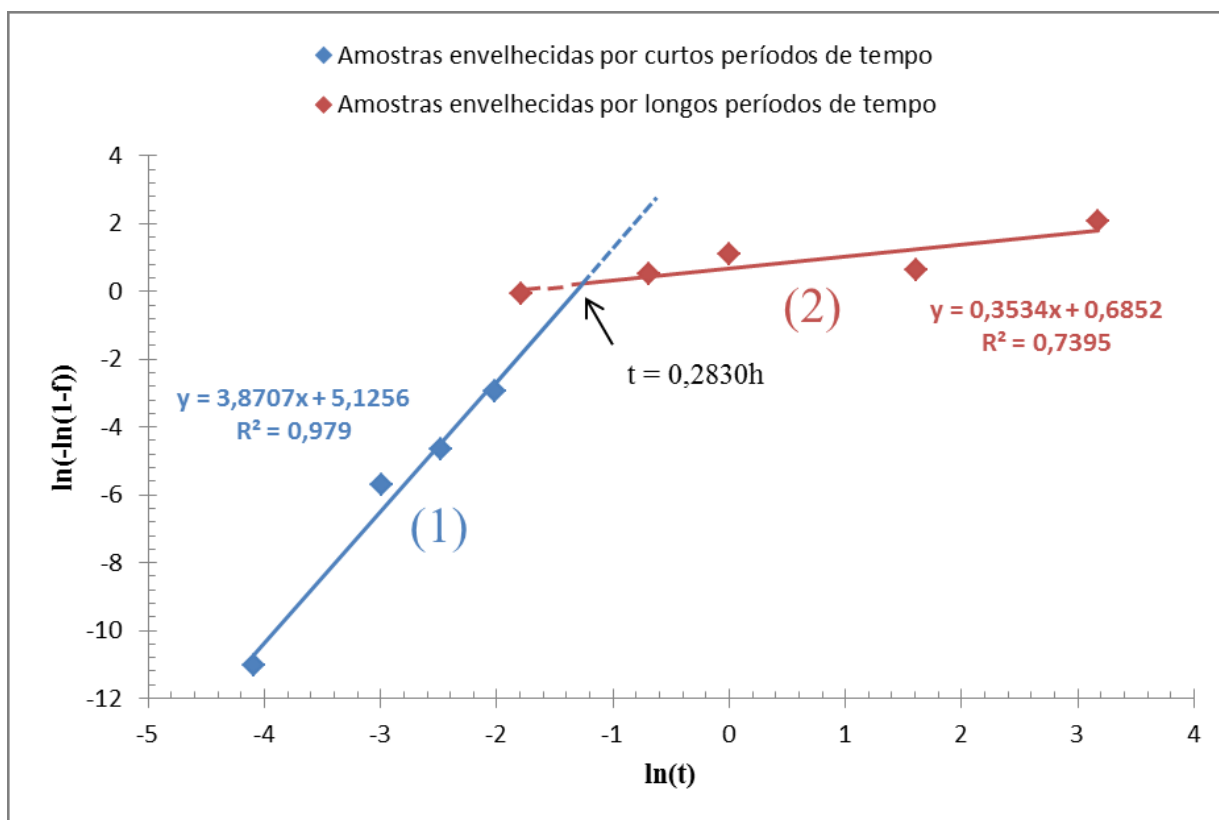


Figura 71 - Gráfico de K-J-M-A da formação de fase sigma para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207 envelhecido a 800°C. O trecho 1 (azul) compreende o período de 0 a 16 minutos de envelhecimento e o trecho 2 (vermelho) os tempo maiores do que 16 minutos.

Fonte: Autor, 2014.

A análise do gráfico mostra que assim como ocorreu nos estudos de Palmer, Elmer e Specht (2007) e Santos (2013), o valor de 'n' varia e pode-se observar a dupla inclinação no gráfico. É possível concluir que, em função da não linearidade do gráfico, existe uma mudança no mecanismo de formação de fase sigma conforme o aumento do tempo de envelhecimento e com o aumento da fração de fase sigma formada. Essa mudança ocorre quando o tempo é de 0,283 h ou aproximadamente 17 min de envelhecimento. Com isso, tem-se que tanto o coeficiente de Avrami quanto o fator 'k' são diferentes para cada trecho e os seus valores podem ser vistos na Tabela 17. Nota-se que na primeira parte, até 17 minutos de envelhecimento, o coeficiente de Avrami é aproximadamente 4, onde ocorre precipitação descontínua e reações eutetóides (CHRISTIAN, 2002). A partir desse ponto o valor de 'n' será de 0,3534 e crescimento de sigma será controlado por difusão (CHRISTIAN, 2002).

Tabela 17 - Valores dos expoentes de Avrami (n) e da constante k da equação de K-J-M-A para os dois trechos a 800°C, comparados a duas referências.

T = 800°C	n		k	
	1	2	1	2
SAF 3207 (Esta dissertação)	3,8707	0,3534	5,1256	0,6852
SAF 2205 (Palmer, Elmer, Specht, 2007)	6,7	0,68	-	-
SAF 2205 (Santos, 2013)	2,46	0,285	0,2247	0,5716

Fonte: Autor, 2014.

Comparando os valores obtidos, com os estudos de Palmer, Elmer e Specht (2007) e Santos (2013), é possível perceber que mesmo se tratando de tipos de aços diferentes, nos três casos a formação da fase sigma ocorre com a alteração dos mecanismos de formação, sendo que no primeiro trecho dos três experimentos, onde o valor de 'n' é maior que 2, a nucleação e o crescimento são controlados por interface e no segundo trecho, onde o valor de 'n' é próximo de 0,5, o crescimento será controlado por difusão. Além disso, a comparação dos experimentos mostra que a mudança no mecanismo de formação ocorre antes no aço inoxidável hiperdúplex do que no aço inoxidável dúplex. Enquanto no experimento com o SAF 3207 foi observada a alteração no mecanismo de formação de fase sigma em 0,2690h, no aço SAF 2205 a mudança ocorreu apenas em 1,53h (SANTOS, 2013).

Se forem utilizadas as amostras de 3 minutos de envelhecimento em banho de alumínio líquido e 30 minutos de envelhecimento como exemplo, é possível identificar os diferentes mecanismos de formação de fase sigma. Analisando a Figura 72, identifica-se em (a), que no início do envelhecimento, os primeiros indícios de fase sigma são notados nas interfaces ferrita/austenita, como era esperado de acordo com a teoria apresentada anteriormente na Tabela 3, onde para valores de 'n' próximos de 4, o crescimento é controlado pelas interfaces. Já na microestrutura da amostra envelhecida por 30 minutos (b), onde o crescimento de sigma é dado de acordo com o trecho 2 do gráfico de K-J-M-A, percebe-se que ocorre o coalescimento da fase sigma formada inicialmente, também confirmando o que foi discutido na teoria, que mostra que para coeficientes de Avrami próximos de 0,5 (espessamento de placas), o crescimento ocorre independente da forma.

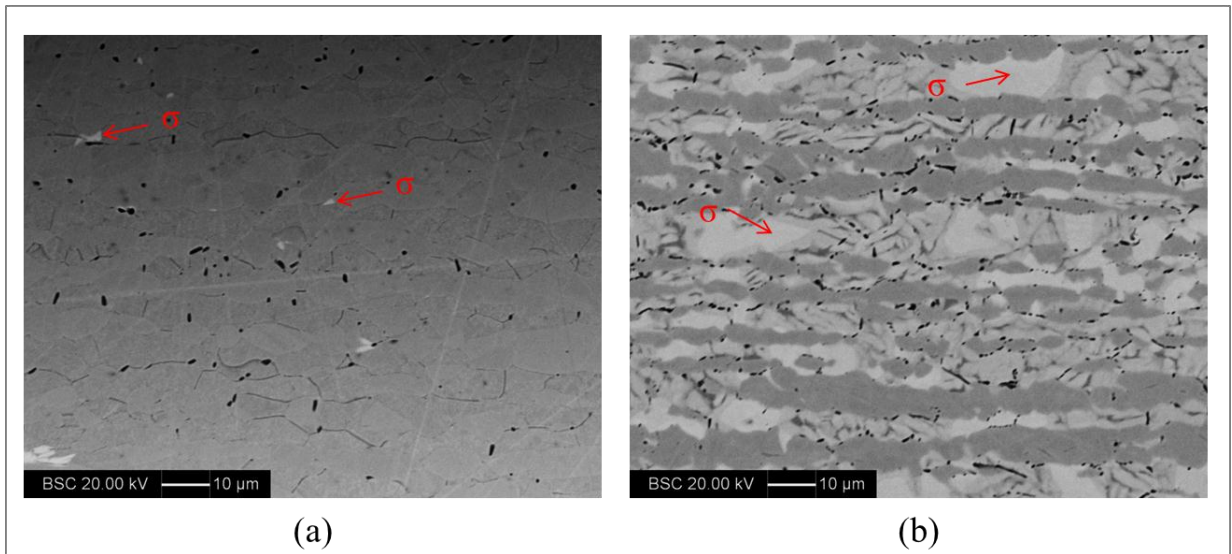


Figura 72 - Microestrutura da amostra envelhecida (a) por 3 minutos em banho de alumínio líquido e da amostra envelhecida (b) por 30 minutos, mostrando os diferentes mecanismos de formação de fase sigma.

Fonte: Autor, 2014.

7 CONCLUSÕES

Nos itens abaixo são apresentadas as principais conclusões que foram obtidas com a execução deste trabalho:

- a) A formação de sigma ocorre por precipitação a partir da ferrita, formando sigma e ferrita secundária, e só após a decomposição total da ferrita é que a formação se dá a partir da austenita, de forma muito menos expressiva.
- b) A formação de fase sigma nos aços inoxidáveis hiperdúplex é muito mais intensa do que a formação nos aços dúplex e superdúplex. Isso se deve ao fato deste aço possuir frações de cromo e molibdênio maiores, uma vez que esses elementos são os principais formadores de sigma. A maior parcela desta fase é formada antes mesmo de 10 minutos de envelhecimento.
- c) A formação de nitretos de cromo acontece a partir da interface ferrita/austenita e sua fração aumenta com o progresso do envelhecimento até a estabilização em aproximadamente 3% em volume da estrutura.
- d) Diferentemente do que acontece nos aços inoxidáveis dúplex convencionais, onde o consumo total da ferrita acontece depois de 5 horas de envelhecimento a 800°C, no aço hiperdúplex estudado, a partir de 30 minutos de envelhecimento a fração de ferrita já é praticamente nula.
- e) A partir de 30 minutos de envelhecimento, as únicas fases presentes no aço SAF 3207 são sigma, austenita e nitretos de cromo.
- f) Percebe-se através das análises das micrografias, que a partir de 3 minutos de envelhecimento isotérmico a 800°C em banho de alumínio líquido, já é possível encontrar pontos de nucleação de fase sigma.
- g) Estudando a cinética de formação da fase sigma através da equação de K-J-M-A, percebe-se que para o aço inoxidável hiperdúplex SAF 3207, ocorre uma mudança no mecanismo de formação de sigma a 800°C, de crescimento controlado por

interfaces a crescimento e coalescimento controlado por difusão. Essa mudança ocorre em aproximadamente 16 minutos e pode ser percebida pelas diferentes inclinações nas curvas de K-J-M-A apresentadas no trabalho.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se indicar:

- a) Estudo das condições de solubilização para se formar a estrutura dúplex no aço SAF 3207 sem a presença de nitretos.
- b) Levantamento da curva TTP para o aço hiperdúplex SAF 3207, uma vez que a cinética de formação de fase sigma é muito maior do que nos aços dúplex e superdúplex.
- c) Estudo das transformações de fase nos aços inoxidáveis hiperdúplex em temperaturas inferiores à estudada, a fim de analisar a formação de outras fases intermetálicas, como a fase chi (χ) encontrada em aços dúplex e superdúplex.

REFERÊNCIAS

ALLIED. Disponível em: <http://www.alliedhightech.com/Equipment/techpress-2-mounting-press>. Acesso em: 11 Mar. 2014, 20:30.

ASM Handbook: **Alloy Phase Diagrams**. USA: ASM International, 1992, v. 3.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS; ASTM. A 800/A 800M – 01. Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof, ferrous castings; ferroalloys, west Conshohocken. Local: ASTM, 2001, v. 01.02.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change I. **Journal of Chemical Physics**. p. 1103-1112, Dez. 1939, v. 7.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change II. Transformation –Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **Journal of Chemical Physics**, v. 8, p. 212-224. Fev. 1940.

BADJI, R. et al. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Characterization**. n.59. p. 447-453, 2008.

BARBOSA, C. A. et al. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. **Metalurgia ABM**. v.32 n. 227 p. 669-673, Out. 1976.

BRANDI, S. D. ; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. In: INOX, p. 135-152, 1990.

CHAI, G. ; KANGAS, P. **New hyper duplex stainless steels**. France: Duplex Stainless Steel, 2010.

CHAI, G. et al. **Hyper duplex stainless steel for deep subsea applications**. Sweden: Sandvik Materials Technology, 2009.

CHEN, T. H.; YANG, J. R. Effects of Solution treatment and continuous cooling on -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A311**, 2001.

CHRISTIAN, J.W. **The theory of Transformations in Metals and Alloys**. 2.ed. Pergamon, Oxford, United Kingdom, p. 529-552, 2002, Part. I.

DAVIS, J. R. (Ed) ASM specialty handbook – stainless steels. Local: ASM Metals Park, p. 51-54, 1994.

DMV Stainless High-quality Super Duplex tubing for umbilical lines. Disponível em: <http://www.smst-tubes.com/fileadmin/media/pdf_broschueren/DMV_Umbilical_Brochure.pdf>. Acesso em: 22 Nov. 2012, 14:25.

DOHERTY, R.D. Diffusive phase transformation. In: CAHN, R.W.; HAASEN, P. **Physical Metallurgy**. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1996, v. 2, cap. 15, p. 1435-1436; 1451-1467.

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

GORANSSON, K. et al. AB Sandviken Materials Technology SE – 811 81 Lecture N° S-51-63, 2006.

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

HOSFORD, W.F. **Physical Metallurgy**. Boca Raton: Marcel Dekker, p. 161-164, 2005.

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, p. 90-198, 1993.

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

KIVISÄKK, U. H. ; EIDHAGEN, J. ; JUHLIN, A. UNS S33207 – A new hyper duplex stainless steel for umbilicals. In: NACE International Corrosion Conference & Expo, 2009.

KOLMOGOROV, A. A statistical theory for the recrystallization of metals. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR Seriya Matematicheskaya**, v. 1, p. 355-359, 1937.

LO, K. H. ; SHEK, C. H. ; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**. n. 65, p. 39-104, Abr. 2009.

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

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável SAF 2205**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MAGNABOSCO, R. Formação de fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C. In: 60º Congresso Internacional Anual da ABM, Belo Horizonte, 2005.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 321-327, 2009.

MAGNABOSCO, R. ; ALONSO-FALLEIROS, N. Efeito de longos tempos de aquecimento a 850°C sobre a resistência à corrosão do aço UNS S31803 em meio ácido e meio aquoso contendo cloreto. In: 6ª COTEQ - Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. Salvador, Ago. 2002.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Efeito do rápido envelhecimento a 850°C na resistência à corrosão por pite do aço SAF 2205 (UNS S31803). In: Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos, 7., 2003a.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Formação de fase sigma em aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF2205) durante envelhecimento a 850°C. In: Conferência Brasileira de Temas de Tratamento Térmico, 1., 2003b.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Sigma phase formation and polarization response of UNS S31803 in sulfuric acid. **The Journal of Science and Engineering – Corrosion**. v. 61, n. 8, 2005.

MAGNABOSCO, R. ; DONATO, G. H. B. ; GERZELY, R. P. Changes in volumetric fraction of ferrite and sigma phases after isothermal aging between 700°C and 900°C of UNS S31803 (SAF 2205) duplex stainless steel. In: COBEM – 17th International Congress of Mechanical Engineering, 2003, São Paulo. **Anais eletrônicos...** São Paulo, 2003. 1 CD-ROM.

MARTINS, M. **Caracterização microestrutural mecânica e resistência à corrosão de aço super duplex ASTM A890 / A890M grau 6A**. 2006, 260p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

NILSSON, J.O. Super Duplex Stainless Steel. **Materials Science and Technology**. v. 8, p. 685-700. Ago. 1992.

NORDSTRÖM, J. ; RUNG, B. Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi. **L'acciaio inossidabile**. v. 2, p. 7-12, 1995.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 2000. v. 1 (Edição Eletrônica)

PADILHA, A.F. ; PLAUT, R. L. ; RIOS, P. R. Chapter 12: Stainless steels heat treatment. In: EORGE, E.T. (Editor) (Org.). **Steel heat treatment: metallurgy and technologies**. 2.ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, p. 695 – 739, 2007.

PALMER, T. A. ; ELMER J. W. ; SPECHT, E. D. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In -Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 38A, p. 464-475, Mar. 2007.

POHL, M. ; STORZ, O. ; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization** 58, pg 65-71, 2007.

PORTER, D. A. ; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. 2.ed. New York: Taylor & Francis, 1992.

RAMIREZ, A. J. ; LIPPOLD, J. C. ; BRANDI, S. D. The Relationship between Chromium Nitride and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 34A, p. 1575-1597, 2003.

ROBERGE, P. R. Materials Selection. **Handbook of Corrosion Engineer**, New York: Mc Graw-Hill, Introduction, p. 725-727, 1999.

ROCHA, V. S. et al. Análise de uma junta soldada pelo processo TIG manual autógeno de aço hiperdúplex por difração de raios-X. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 2012, Joinville.

ROMANA, R. **Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF2507)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo.

SALVIO, F. E. C. **Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço inoxidável hyper duplex UNS S33207 sob tensão mecânica**. 2012. Projeto de graduação – Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SANDVIK **Sandvik SAF 3207 HD**: Tube and pipe, seamless. Disponível em: <<http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-3207-hd/>> Acesso em: 23 Nov. 2012 16:06.

SANTOS, D. C. dos. **Estudo da formação de sigma e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M cloreto de sódio do aço UNS S31803 envelhecido a 850 e 900°C**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo.

SANTOS, D. C. dos. **Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia) – Instituto de Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. New York: John Wiley, 2.ed, cap. 1 e 2, 1996.

SIEURIN, H. ; SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering A444**, 2007.

SILVA, A. L. V. C. AVILLES, R. R. de. Avaliação da cinética de precipitação de compostos intermetálicos em aços inoxidáveis dúplex através de modelamento matemático da difusão. In: 64º Congresso Anual da ABM, 2009, Belo Horizonte.

SMST High-Quality Super Duplex Seamless Tubes for Umbilical Lines. Disponível em: <http://www.smst-tubes.com/fileadmin/media/pdf_broschueren/SMST_Umbilical_Brochure_01.pdf>. Acesso em: 18 ago. 2013, 16:01.

SOLOMON, H. D. ; DEVINE, T. M. Jr. Duplex Stainless Steel: A tale of two phases. In: Duplex Stainless Steels, 1982, Ohio.

SOUZA, A. PEREA, E. SIGNORELLI, R. SAF 2707 HD® (UNS S32707) – Um aço inoxidável hiper-duplex para ambientes severos contendo cloretos. Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg_262-268.pdf> Acesso em: 18 Nov. 2013 14:28.

TAVARES, S. S. M. et al. Influence of microstructure on the corrosion resistance of hyperduplex stainless steel. **Materials and Corrosion** **61**. n. 4, 2010.

THORVALDSSON, T. et al. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel. In: Stainless steels '84 Conf. Proceedings The Institute of Metals, 1985, London.

TURKDOGAN, E.T. ; IGNATOWICZ, S. The Solubility of Nitrogen in Iron-Chromium Alloys. **Journal of the Iron and Steel Institute**. p. 242-247, 1958.

USTINOVSHIKOV, Y. Microstructure and properties of the high-nitrogen Fe–Cr austenite. **Materials Science and Engineering A**. n. 262, p. 82-87, 1999.

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

VIANA, C. **Confiança e mercado aquecido**. TN Petróleo n. 62, p. 68-85, set/out, 2008.

WANG, Z. B. et al. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment. **Acta Materialia** **51**. 2003.

WASHKO, S. D. ; AGGEN, G. Wrought stainless steels. ASM International. ASM Handbook - properties and selection: irons, steels, and high performance alloys. v .1, 10.ed, p. 841 – 907, 1993.

YANG, H. ; HUANG, L. ; BAKKER, H. Phase transformations in sigma phases by mechanical milling. **Material Science Forum**, v. 150 – 151, 1994.