

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
MARIANA TORTELLA MERLI FIORANTE

**MODELAMENTO COMPUTACIONAL DA SOLUBILIZAÇÃO DE UM AÇO
INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX E SUA VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL**

São Bernardo do Campo

2018

MARIANA TORTELLA MERLI FIORANTE

**MODELAMENTO COMPUTACIONAL DA SOLUBILIZAÇÃO DE UM AÇO
INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX E SUA VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL**

Relatório Final de Iniciação Científica
apresentado ao Centro Universitário FEI,
como parte dos requisitos do Programa PBIC-
FEI, orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo
Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2018

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo realizar a simulação computacional do equilíbrio e da cinética de transformação de fases do aço inoxidável superdúplex UNS S32750 aquecido a 1250 °C a partir da condição inicial, onde coexistem 50% de ferrita e 50% de austenita, utilizando-se os softwares Thermo-Calc e DICTRA, bem como a validação experimental em laboratório dos resultados destas simulações. Os dados de entrada para a simulação são composição química das fases ferrita e austenita, temperatura de aquecimento, tamanho das fases, bases de dados termodinâmicas TCFE8 e SSOL4 e bases de dados de mobilidade atômica MOBF3 e MOB2, obtendo-se diferentes resultados para três modelos de simulação, buscando o que melhor descreve a cinética. Foram gerados gráficos que possibilitaram avaliar como ocorre a evolução da fração volumétrica de ferrita durante o aquecimento, bem como se comportam os perfis de composição durante a cinética de transformações de fases. Observou-se que apesar da fração de ferrita estabilizar-se entre 100s e 1000s, os elementos químicos levam 2160s para entrar em equilíbrio, ou seja, posterior à formação da fase matriz. A validação experimental das frações de ferrita obtidas mostraram, por estereologia quantitativa, que até 60s de tratamento térmico não ocorre alguma transformação de fase, enquanto entre 2 min e 30 min há considerável aumento da fração de ferrita e estabilização das fases em 40 min. Entretanto, por meio dos resultados obtidos por estereologia quantitativa e ferritoscopia, conclui-se que a simulação computacional de geometria planar não descreve os resultados obtidos em laboratório da quantificação da porcentagem de ferrita, sendo necessários outros estudos para melhorar a resposta da simulação às observações experimentais.

Palavras-chave: Aço inoxidável superdúplex. Solubilização. Transformação de fases. Modelamento matemático. DICTRA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1000°C.....	8
Figura 2 – Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1200°C.....	9
Figura 3 – Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1300°C.....	10
Figura 4 – Diagrama de fases do aço inoxidável dúplex UNS S32101.....	11
Figura 5 – Influência do expoente “n” de K-J-M-A na forma de crescimento da curva sigmoidal.	13
Figura 6 - Propriedades mecânicas em função da % volumétrica de ferrita.	15
Figura 7 – Fração das fases em função da temperatura para o aço UNS S32750.	17
Figura 8 – Comparação entre a temperatura de solubilização para o aço UNS 31803 de composição química completa à cima e composição química reduzida abaixo.....	18
Figura 9 – Modelo geométrico utilizado na simulação computacional.....	19
Figura 10 – Perfil de Cr após diferentes tempos de envelhecimento a 950°C.....	20
Figura 11 – Fração volumétrica de sigma após envelhecimento a 950°C.....	21
Figura 12 – Fração volumétrica de ferrita após envelhecimento a 940°C.....	22
Figura 13 – Perfil de Cr após diferentes tempos de envelhecimento a 940°C.	22
Figura 14 – Diagrama de fases em função da temperatura para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	27
Figura 15 – Gráfico da fração de ferrita em função do tempo para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	28
Figura 16 – Variação da % em massa de Cr em função da distância para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	29
Figura 17 – Variação da % em massa de Mo em função da distância para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	30
Figura 18 – Variação da % em massa de Ni em função da distância para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	30
Figura 19 – Variação da % em massa do N em função da distância para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	31
Figura 20 – Diagrama de fases em função da temperatura para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	32
Figura 21 – Fração de ferrita em função do tempo para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	33

Figura 22 – Variação da % em massa do Cr em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3	34
Figura 23 – Variação da % em massa do Mo em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	34
Figura 24 – Variação da % em massa do Ni em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	35
Figura 25 – Variação da % em massa do Mn em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	36
Figura 26 – Variação da % em massa do N em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	36
Figura 27 – Variação da % em massa do W em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.....	37
Figura 28 – Diagrama de fases em função da temperatura para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.....	38
Figura 29 – Fração de ferrita em função do tempo para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.....	38
Figura 30 – Comparação do crescimento da fração de ferrita entre os 3 modelos.....	39
Figura 31 - Variação da % em massa do Cr em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.....	40
Figura 32 – Variação da % em massa do Mo em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.....	41
Figura 33 – Variação da % em massa do Ni em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.....	41
Figura 34 – Variação da % em massa do Mn em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.....	42
Figura 35 – Variação da % em massa do N em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.....	43
Figura 36 – Variação da % em massa do W em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.....	43
Figura 37 – Microscopia óptica da amostra 1, solubilizada a 1250°C por 36s (100x).....	44
Figura 38 - Microscopia óptica da amostra 7, solubilizada a 1250°C por 60s (100x).....	45
Figura 39 - Microscopia óptica da amostra 19, solubilizada a 1250°C por 120s (100x).....	45
Figura 40 - Microscopia óptica da amostra 3, solubilizada a 1250°C por 1800s (100x).....	46
Figura 41 - Microscopia óptica da amostra 13, solubilizada a 1250°C por 2400s (100x).....	46

Figura 42 - Comparação entre os diferentes métodos de quantificação da fase ferrítica.	48
Figura 43 –Modelo geométrico utilizado na nova simulação computacional.	49
Figura 44 – Fração de ferrita em função do tempo para o modelo 1, geometria esférica: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.	49
Figura 45 – Comparação entre os diferentes modelos e métodos de quantificação de ferrita.	50
Figura 46 - Variação da % em massa do Cr em função da distância para o modelo 1, geometria esférica: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.	51
Figura 47 - Variação da % em massa do Mo em função da distância para o modelo 1, geometria esférica: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.	55
Figura 48 - Variação da % em massa do N em função da distância para o modelo 1, geometria esférica: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.	55
Figura 49 - Variação da % em massa do Ni em função da distância para o modelo 1, geometria esférica: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores do expoente “n” de K-J-M-A.	12
Tabela 2 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável superdúplex UNS S32750 após tratamento térmico de solubilização.	14
Tabela 3 – Composição química (% em massa) do aço em estudo.	23
Tabela 4 – Composição química reduzida (% em massa) do aço em estudo.	24
Tabela 5 - Composição química completa (% em massa) do aço em estudo.	24

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	6
2.	REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDÚPLEX.....	8
2.2	CRESCIMENTO DE SEGUNDA FASE.....	12
2.3	TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO.....	15
2.4	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	18
2.4.1	Thermo-Calc	18
2.4.2	DICTRA	21
3.	METODOLOGIA	23
3.1	MATERIAL.....	26
3.2	SIMULAÇÕES DE EQUILÍBRIO.....	26
3.3	TRATAMENTO TÉRMICO.....	28
3.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	MODELAMENTO COMPUTACIONAL.....	29
4.2	VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL.....	48
4.2.1	Microscopia Óptica	48
4.2.2	Análise Quantitativa	51
4.3	NOVA ESTRATÉGIA DE SIMULAÇÃO.....	52
5.	CONCLUSÕES	52
	REFERÊNCIAS	53
	APÊNDICE	60

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Aços inoxidáveis são ligas ternárias de ferro, cromo e níquel produzidas para nobres aplicações incluindo setores petroquímicos, aeronáuticos e de óleo e gás, visto que são altamente resistentes à corrosão. O percentual de aproximadamente 12% de cromo mínimo em sua composição é capaz de promover o efeito conhecido como passivação do aço, ou seja, a formação de uma camada protetora por toda extensão da superfície do material, protegendo-o de reações com o meio no qual está inserido (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Dentre os tipos de aços inoxidáveis existem os dúplex (AID), os quais apresentam em sua estrutura volumes aproximadamente iguais de ferrita e austenita, ambas inoxidáveis, (SOLOMON; DEVINE, 1982) e os superdúplex (AISD), que além de permitirem a mesma combinação de fases, possuem quantidades suficientes de cromo, molibdênio e nitrogênio capazes de produzirem uma resistência equivalente a pite (PREN – Pitting Resistance Equivalent Number) superior a 40 em ambientes contendo haletos, especialmente cloretos (Cl⁻) (SOLOMON; DEVINE, 1982; NILSSON, 1992).

A estrutura dúplex é metaestável e obtida por tratamento térmico de solubilização seguida de resfriamento em água e, uma vez que é homogênea e de granulação refinada, permite ainda que a dureza e resistência mecânica do material sejam elevadas, tornando-o um material completo e de importância estrutural e tecnológica.

Sabendo-se disso, a avaliação da cinética de transformação de fases bem como a caracterização microestrutural dos aços inoxidáveis torna-se importante, uma vez que permitem entender com precisão a influência da microestrutura nos comportamentos mecânico e químico do material, permitindo melhorias.

De acordo com as pesquisas de Solomon e Devine (1982), o trabalho a quente dos AISD deve ocorrer em altas temperaturas nas quais o aço ainda possui uma estrutura dúplex, ou seja, entre 1000°C e 1300°C, visto que acima desta faixa pode ocorrer crescimento de grãos e oxidação do material, enquanto que abaixo pode causar precipitação de fases frágeis e, portanto, indesejadas (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Por este motivo, optou-se por trabalhar com o material a 1250°C neste projeto, que tem por objetivo a simulação computacional do equilíbrio e da cinética de transformação de fases do aço inoxidável superdúplex UNS S32750 durante seu aquecimento a 1250 °C a partir da condição inicial, onde coexistem 50% de ferrita e 50% de austenita, utilizando-se os softwares Thermo-Calc e DICTRA, bem como a validação experimental em laboratório dos resultados destas simulações.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção serão apresentados todos os conceitos que envolvem o estudo da cinética de transformações de fases que o aço inoxidável superdúplex UNS S32750 sofre durante a solubilização ao ser aquecido até 1250°C. Além disso, será abordado o embasamento matemático utilizado para a realização do modelamento nos softwares comerciais Thermo-Calc e DICTRA.

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDÚPLEX

Os primeiros aços inoxidáveis datam do início do século XX na Inglaterra e surgiram através de experimentos errôneos cujo objetivo era obter canos de aço para armas mais resistentes ao desgaste. Durante os testes, o inglês Harry Brearley experimentou modificar as composições das ligas, variando as porcentagens de cromo em aços com diferentes teores de carbono, resultando em um material resistente à corrosão. Na época, considerava-se inoxidável o aço que resistisse à corrosão do ácido sulfúrico, o mais popular e utilizado ácido inorgânico do país (BSSA, 2017).

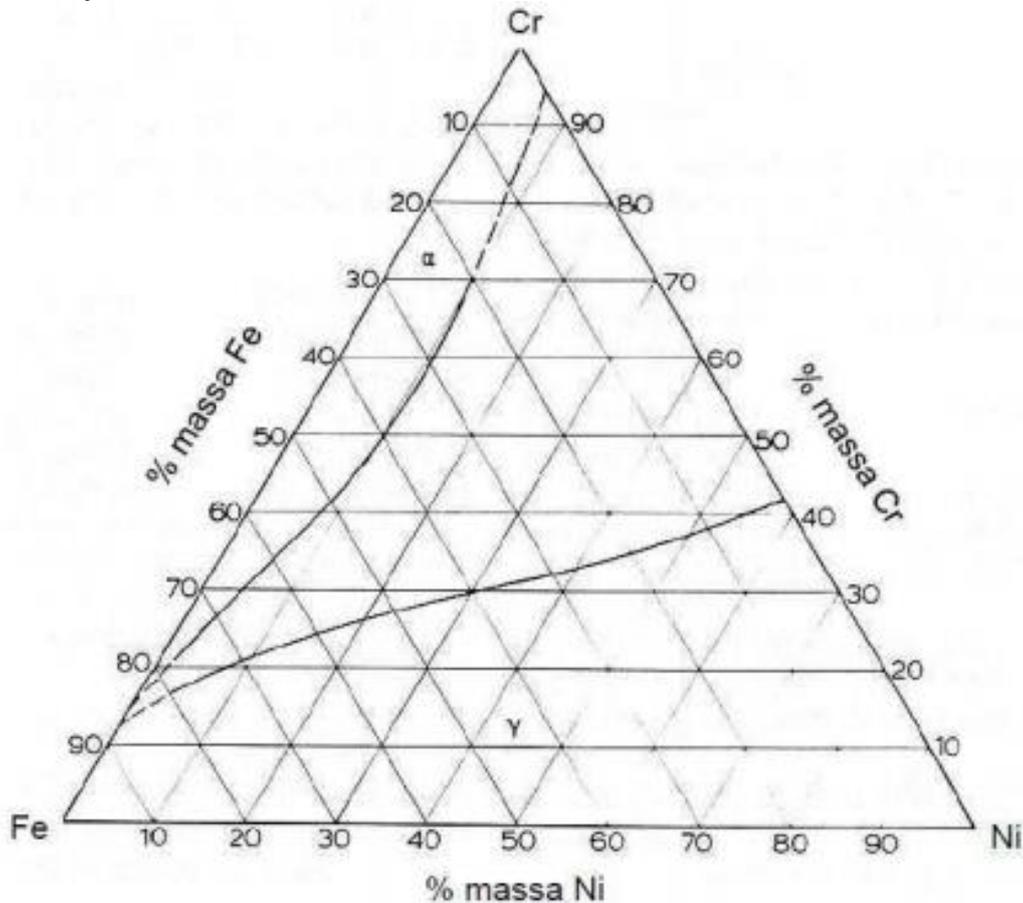
Hoje, sabe-se que a resistência à corrosão é fortemente relacionada à quantidade de cromo que o aço possui, elemento este capaz de formar uma película passiva quase que instantaneamente sobre toda a superfície do aço. E, apesar de os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) e aços inoxidáveis ferríticos (AIF) possuírem aproximadamente 19% de cromo, apresentam certas limitações quanto ao comportamento mecânico. Os AIFs, por exemplo, são mais baratos por normalmente não terem níquel em sua composição, mas apresentam menor tenacidade em relação aos AIAs, além de baixa soldabilidade. Já os AIAs, apesar de serem mais caros e mais tenazes, são suscetíveis à corrosão-fadiga (POTGIETER; CORTIE 1991).

Sendo assim, tais aços inoxidáveis tradicionais não apresentam adequados comportamentos mecânicos e resistência à corrosão para específicas aplicações. Porém, os estudos foram aprofundados por volta de 1927, quando Bain e Griffiths observaram nas seções isotérmicas do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, entre 1000°C e 1300°C, a coexistência de ferrita e austenita na estrutura, conforme apresentados nas figuras 1, 2 e 3 (POTGIETER; CORTIE 1991; BAIN; GRIFFITHS, 1927; RAYNOR; RIVLIN, 1988). Percebeu-se então, que a nova combinação conferia ao material todas as características necessárias que os AIAs e AIFs possuem por si só, obtendo-se os aços inoxidáveis dúplex e superdúplex.

A denominação dúplex se deve por coexistirem em sua estrutura duas fases inoxidáveis de iguais frações em volume, ou seja, 50% de ferrita e 50% de austenita. Os aços inoxidáveis superdúplex, por sua vez, apresentam além da combinação das fases, concentrações de cromo, molibdênio e nitrogênio capazes de produzirem uma resistência equivalente à corrosão por pite (PREN – Pitting Resistance Equivalent Number) superior a 40 (NILSSON, 1992), a qual é quantificada empiricamente através da equação 1:

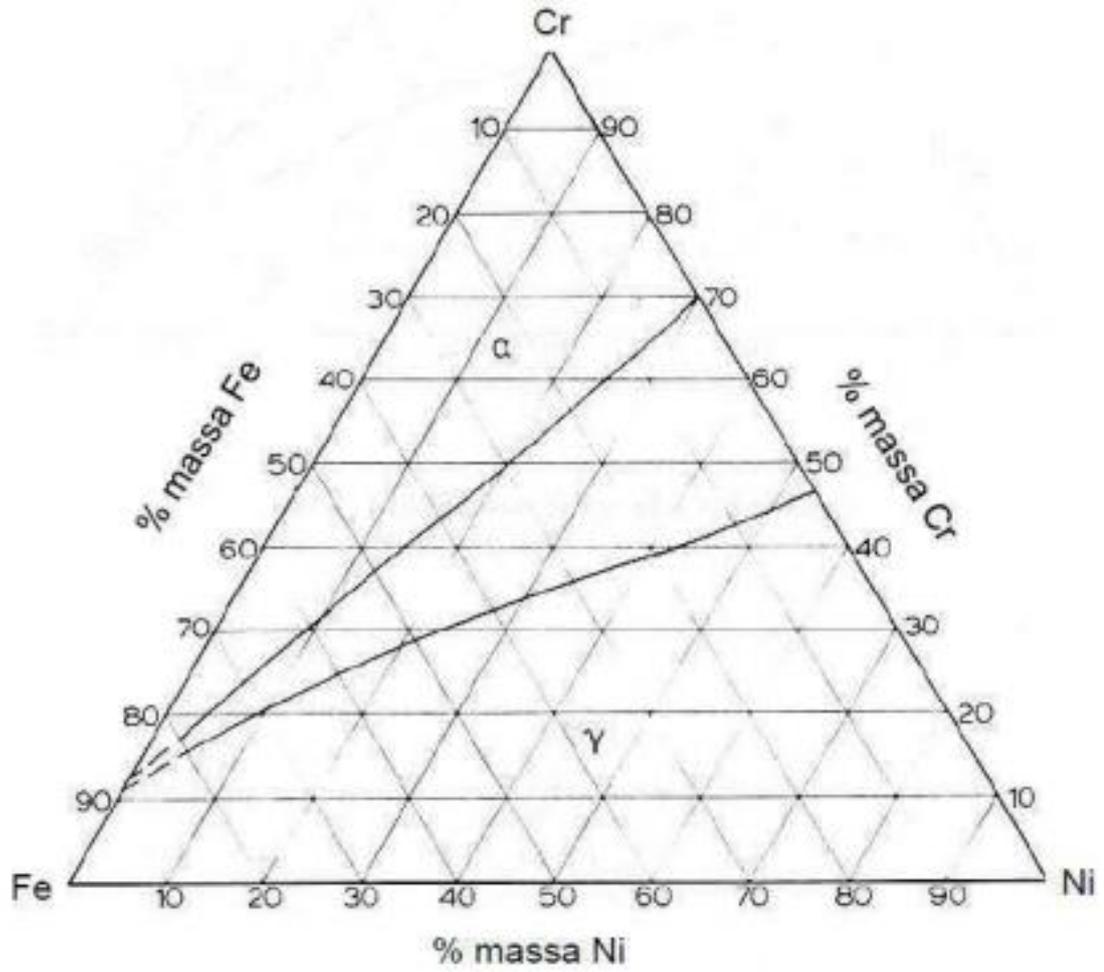
$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N} \quad (1)$$

Figura 1 – Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1000°C.



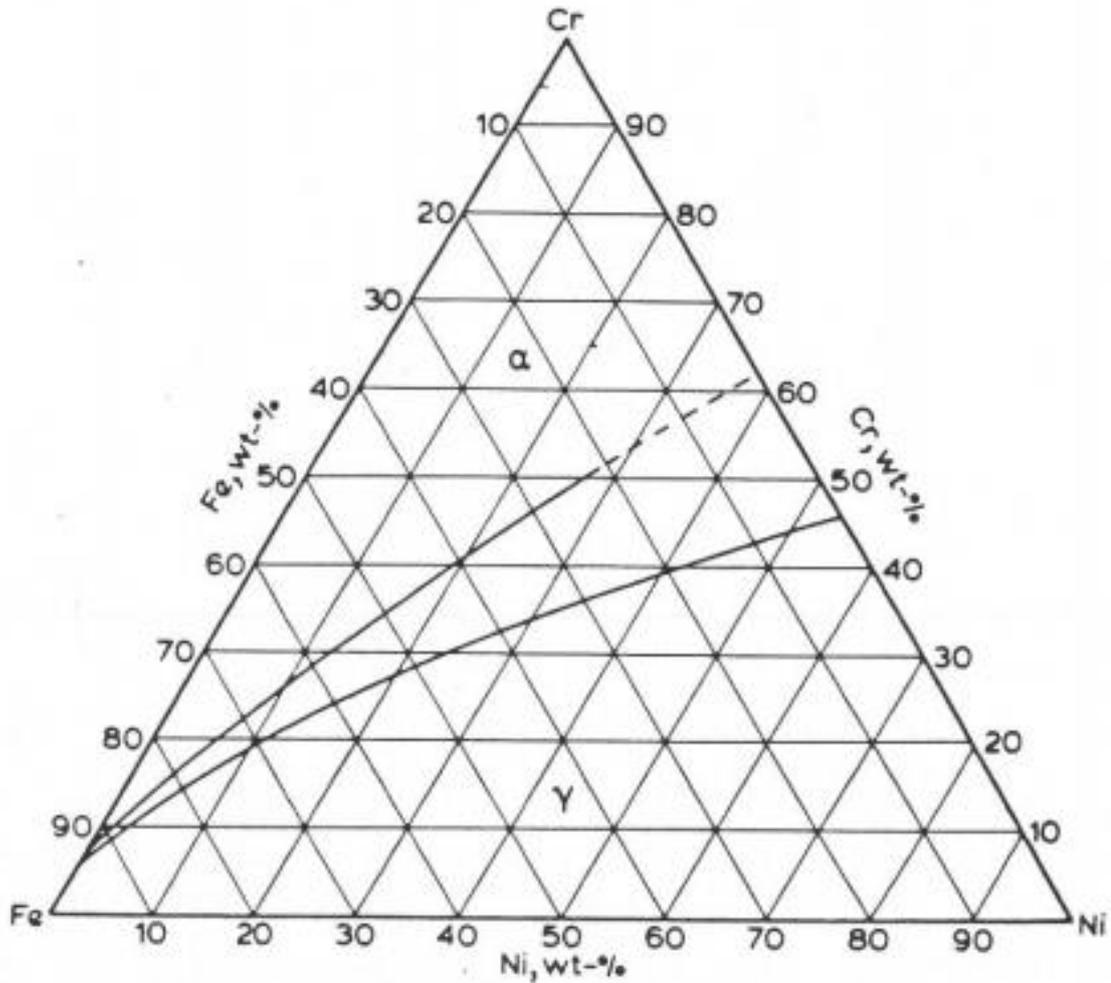
Fonte: Raynor e Rivlin, 1988.

Figura 2 – Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1200°C.



Fonte: Raynor e Rivlin, 1988.

Figura 3 – Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a 1300°C.



Fonte: Raynor e Rivlin, 1988.

Além disso, ambos os aços constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis, pois são obtidos através do tratamento térmico de solubilização, seguido de um rápido resfriamento em água, de modo que a estrutura que outrora estaria estável apenas em altas temperaturas se mantenha à temperatura ambiente (BAIN; GRIFFITHS, 1927; MAGNABOSCO, 2015).

Portanto, deve-se estar atento em relação ao tempo e temperatura durante o tratamento térmico do aço, visto que qualquer insumo de energia (calor) que este receber, tenderá a buscar o equilíbrio, podendo resultar em precipitações de fases secundárias que são muitas vezes indesejadas ou crescimento exagerado de grãos (NILSSON, 1992; LEANDRO, 2016).

Baseando-se nos diagramas ternários de Raynor e Rivlin (1988) e na faixa de trabalho proposta por Solomon e Devine (1982), optou-se por realizar o aquecimento da amostra do aço UNS S32750 em estudo neste trabalho a 1250°C, simulando condição enfrentada durante a conformação a quente deste aço, ou seja, no forjamento.

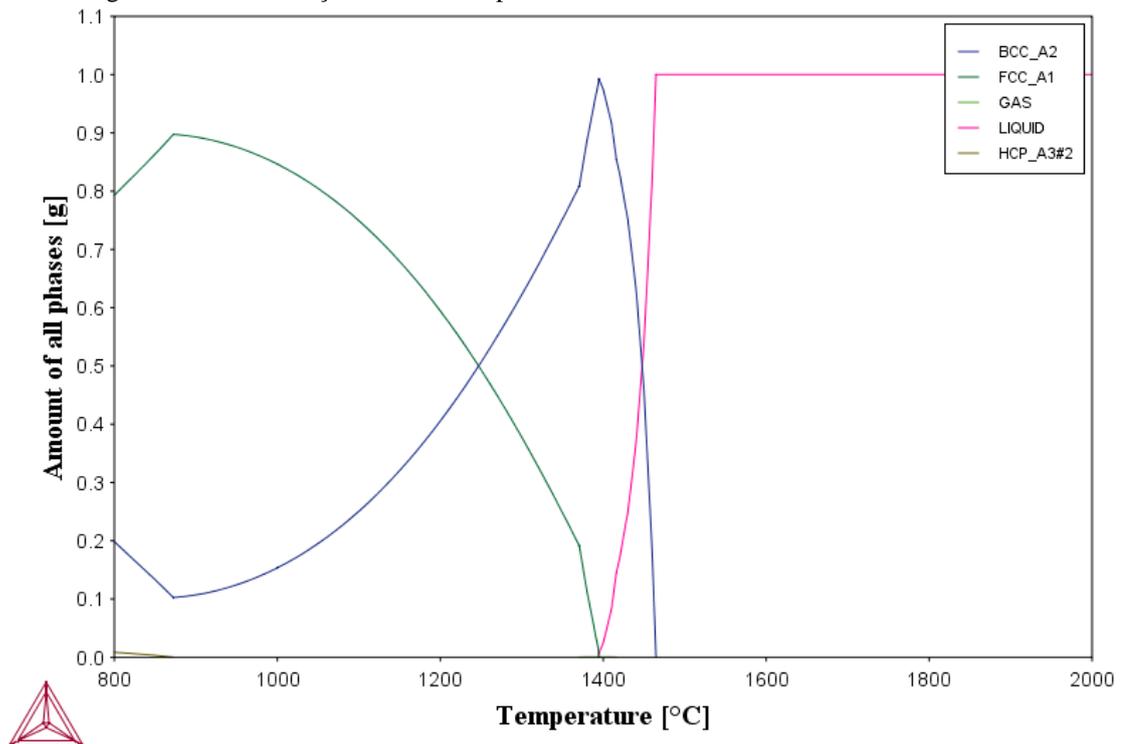
2.2 CRESCIMENTO DE SEGUNDA FASE

A obtenção de um aço inoxidável superdúplex é dada pelo tratamento térmico de solubilização e controlada por mecanismos de nucleação e crescimento das fases.

Sabe-se pela simples observação de um diagrama de equilíbrio, que basta alterar-se a temperatura do material para que ocorram transformações de fases ou alterações na composição química. Segundo Porter, Easterling (2009), além da temperatura, também influenciam na cinética de formação de fases a taxa de nucleação, a taxa de crescimento, o tempo e a distribuição dos sítios de nucleação.

No exemplo da Figura 4, tem-se que para o AID UNS S32101, a primeira transformação de fase ocorre a 1441°C quando surgem núcleos de ferrita (BCC_A2), em meio à fase líquida, seguida de nucleação de austenita (FCC_A1), em 1400°C. Conforme é reduzida a temperatura, fases frágeis como a sigma e nitretos de Cr também podem nuclear.

Figura 4 – Diagrama de fases do aço inoxidável dúplex UNS S32101.



Fonte: Autora.

A cinética de transformação de fases envolvendo os mecanismos de nucleação e crescimento segue a equação de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (K-J-M-A), em que a evolução da fração de fases segue um comportamento sigmoidal em função do tempo, segundo a Equação 2.

$$f = 1 - e^{(-K.t^n)} \quad (2)$$

Onde:

K = Constante dependente da energia de ativação para formação de fase;

t = Tempo [s];

n = Expoente de K-J-M-A;

Segundo Christian (2002) o valor do expoente ‘n’ não é constante durante todo o processo de nucleação e crescimento de fase, podendo iniciar em valores superiores a 4, na fase de precipitação e terminar em valores menores que 1, na fase de crescimento, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores do expoente “n” de K-J-M-A.

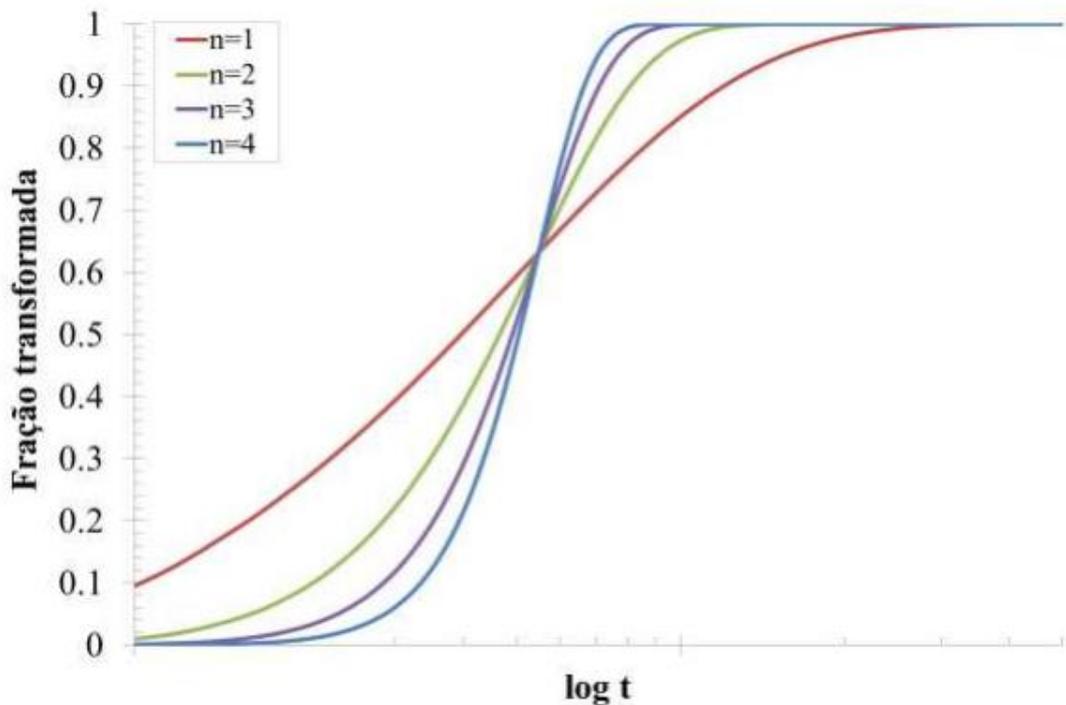
	Condições	n
Precipitação descontínua, reações eutetóides, crescimento controlado por interface	Taxa de nucleação crescente	>4
	Taxa de nucleação constante	4
	Taxa de nucleação decrescente	3-4
	Taxa de nucleação nula (saturação dos sítios de nucleação)	3
	Nucleação após a saturação no ponto triplo	2
	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
Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação constante		2 ½
Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com diminuição na taxa de nucleação		1 ½ - 2 ½
Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação nula		1 ½
Crescimento de partículas com volume inicial apreciável		1 - 1 ½
Espessamento de placas grandes		1/2
Precipitação em discordâncias		~ 2/3

Fonte: Christian, 2002.

Mudanças nos valores do expoente “n” de K-J-M-A não são dependentes da temperatura, mas da geometria do crescimento dos núcleos, a qual pode ser, por exemplo,

tridimensional ($n=4$), bidirecional em placas ($n=3$), unidirecional acicular ($n=2$) ou independente do formato ($n=1$) das partículas formadas (PORTER; EASTERLING, 1992). Tais mudanças em “ n ” afetam a forma da curva sigmoidal proposta por Avrami (1939), como mostra a curva esquematizada por Santos (2013) para o AID UNS S31803, conforme Figura 5.

Figura 5 – Influência do expoente “ n ” de K-J-M-A na forma de crescimento da curva sigmoidal.



Fonte: Santos, 2013.

2.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

O tratamento de solubilização de aços dúplex é dado pelo aquecimento do aço inoxidável até a temperatura onde tem-se a condição dúplex, de modo que os mecanismos de nucleação e crescimento descritos ocorram até atingir-se a homogeneidade do material no que se diz respeito às fases presentes.

De acordo com os dados do Metals Handbook Desk Edition (1998), as propriedades mecânicas esperadas para o AISD UNS 32750 estão indicadas na Tabela 2 e possuem relação direta com a fração na microestrutura das fases ferrita e austenita formadas.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável superdúplex UNS S32750 após tratamento térmico de solubilização.

Limite de Resistência (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HRC)
800	550	15	32

Fonte: Metals Handbook Desk Edition, 1998.

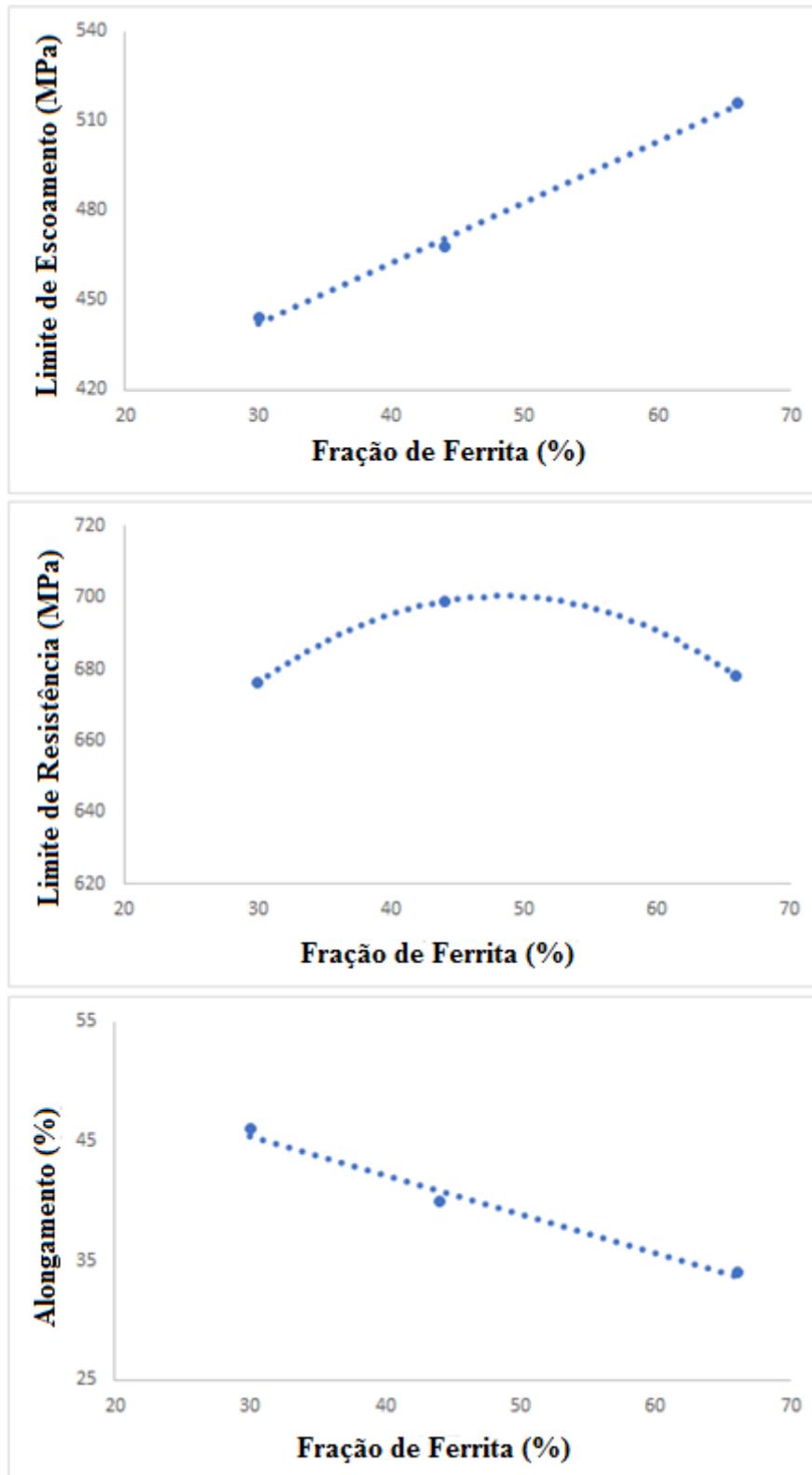
Os efeitos das frações de ferrita e austenita no limite de resistência, tenacidade e ductilidade são atribuídos às propriedades individuais de cada fase. A ferrita apresenta maior limite de escoamento e dureza, bem como menor tenacidade e ductilidade em relação a austenita após solubilização do aço inoxidável (NILSSON, 1992). Quando adicionada ao AIA para criar o dúplex, a ferrita incrementa o limite de escoamento, mesmo em menores temperaturas. Além disso, o limite de escoamento está diretamente ligado ao tamanho de grão, pela equação de Hall Petch, de modo que quanto menor o grão de ferrita for, maior será esta propriedade (DIETER, 1988; FLOREEN; HAYDEN, 1968; LEANDRO, 2016).

Na resistência à corrosão a ferrita também tem grande participação, visto que minimiza a ocorrência de sensitização, aumenta a resistência à corrosão intergranular e à corrosão-fadiga (SOLOMON; DEVINE, 1982). E, apesar de reduzir a ocorrência de trincas à quente no AI, reduz a ductilidade do mesmo pela propagação trincas de clivagem, o que impede que o material seja endurecido até a mais alta resistência mecânica (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Desta forma, percebe-se que com o aumento da fração volumétrica de ferrita, aumentos consideráveis no limite de escoamento e resistência à corrosão, seguido de redução na tenacidade, podem fazer de um AISD obtido em maiores temperaturas de tratamento térmico, com melhores propriedades mecânicas, por apresentar maior quantidade de ferrita (NILSSON, 1992).

Os gráficos que comprovam os estudos feitos pelos autores acima encontram-se resumidos na Figura 6, adaptada de Solomon e Devine (1982).

Figura 6 - Propriedades mecânicas em função da % volumétrica de ferrita.



Fonte: Autora, “adaptado de” Solomon e Devine 1982.

2.4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

O modelamento computacional na engenharia metalúrgica e de materiais é amplamente utilizado ao redor do mundo tanto pela academia quanto pela indústria, por possibilitar o entendimento do comportamento de ligas multicomponentes de aços e metais não ferrosos. O Thermo-Calc é amplamente aplicado para cálculos termodinâmicos de sistemas estáveis e metaestáveis como diagramas de equilíbrio, enquanto que o DICTRA possibilita a simulação de reações controladas por difusão e fora do equilíbrio como transformação e crescimento de fases (Thermo-Calc, 2017).

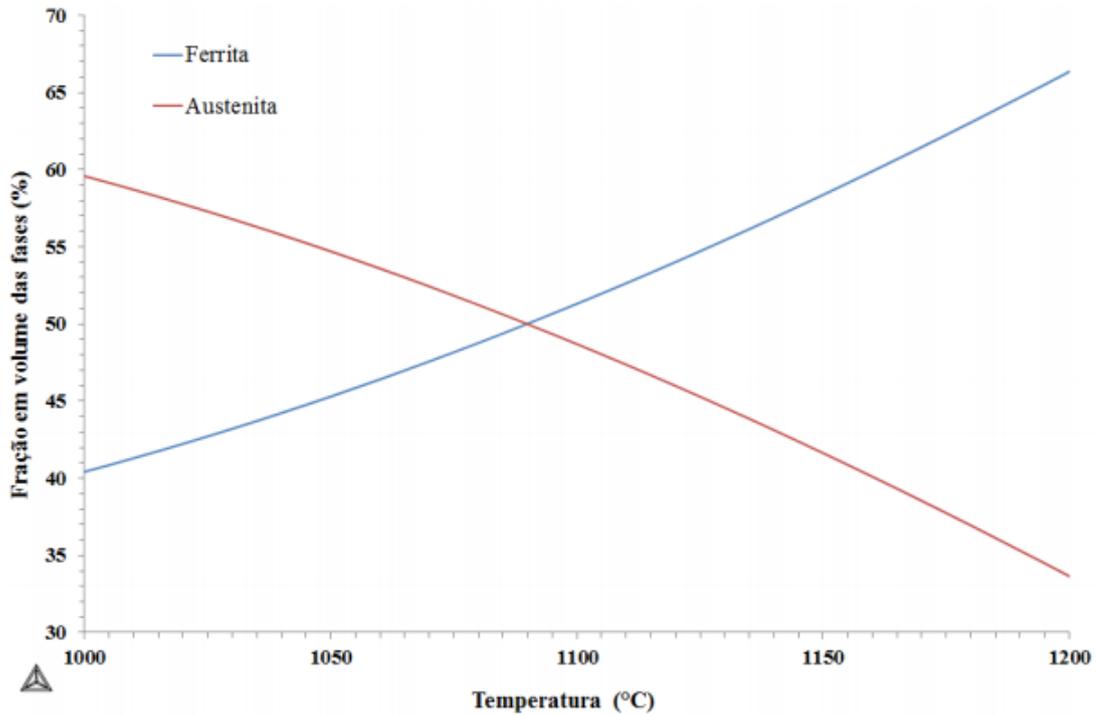
2.4.1 Thermo-Calc

Desenvolvido na década de 1980, o software Thermo-Calc é capaz de simular os mais diversos cálculos termodinâmicos graças aos modelos que possui e a uma ampla base de dados que incluem diferentes materiais, apresentando-se extremamente útil e atual (Thermo-Calc, 2017).

Os usuários têm a possibilidade de gerar um projeto especificando e configurando uma sequência de atividades individualmente, como definir um sistema, as condições para um cálculo de equilíbrio e até mesmo para traçar os resultados. O software é capaz de calcular o equilíbrio entre as fases de um material, as temperaturas de transformações de fases, o modelo de solidificação de Sheil-Gulliver, além de obter dados térmicos como entalpia, energia livre de Gibbs, entre outros (Thermo-Calc, 2017).

Autores do mundo todo utilizam o Thermo-Calc para diversos fins como pode ser visto nos exemplos a seguir. Forgas (2016) utilizou do software para ilustrar a variação da fração de fases em função da temperatura de solubilização para o aço UNS S32750 com a base de dados TCFE7, conforme Figura 7, verificando que com o aumento da temperatura de solubilização maior é a fração volumétrica de ferrita, conforme também discutido em Tratamento Térmico de Solubilização (item 2.3).

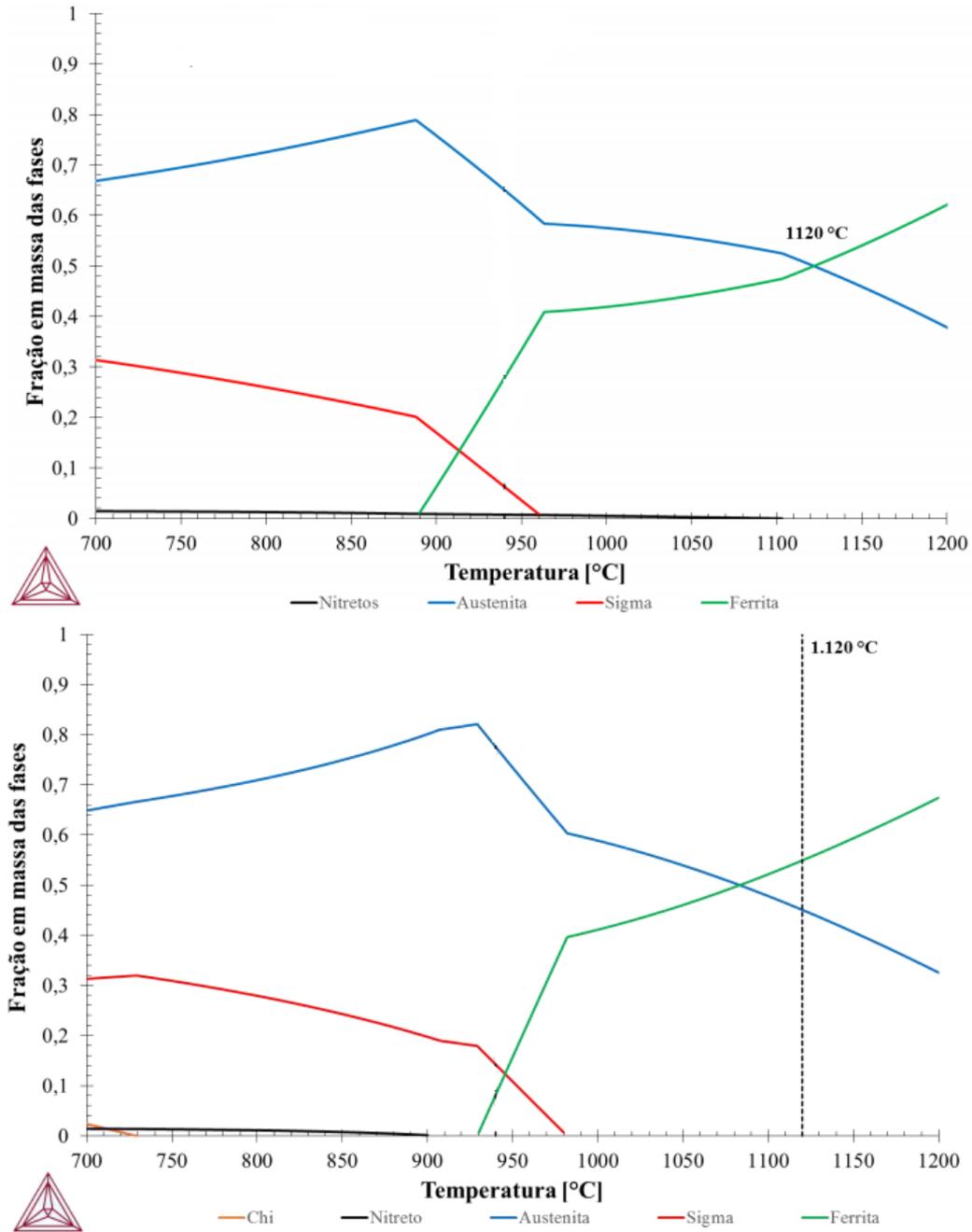
Figura 7 – Fração das fases em função da temperatura para o aço UNS S32750.



Fonte: Forgas, 2016.

Semelhante ao que foi realizado neste trabalho, Morais (2016) utilizou do software em questão, para simular o equilíbrio do AID UNS S31803 com base de dados TCFE8, obtendo uma temperatura de solubilização de 1120°C. As diferenças entre simulações decorrentes da composição química do material podem ser vistas na Figura 8; percebe-se que com a redução dos elementos químicos no cálculo do equilíbrio, a temperatura de 1120°C apresenta uma condição de 54% de ferrita e 46% de austenita, diferentemente do que acontece para a composição química completa, com 50% de cada fase.

Figura 8 – Comparação entre a temperatura de solubilização para o aço UNS 31803 de composição química completa à cima e composição química reduzida abaixo.



Fonte: Autora “adaptado de Moraes”, 2016.

2.4.2 DICTRA

O software de simulação de transformações controladas por difusão, DICTRA, permite que simulações sejam feitas com condições reais através da ligação de modelos fundamentais a dados termodinâmicos e cinéticos. A base de dados termodinâmica é a mesma do Thermo-Calc, enquanto que a cinética é adicional e contém informações de coeficientes de difusão para cada elemento químico (Thermo-Calc, 2017).

As simulações são unidimensionais e a geometria utilizada pode ser planar, esférica ou cilíndrica. No caso deste trabalho, optou-se por modelar o sistema com geometria planar, conforme Figura 9. As setas na interface entre as fases ferrita e austenita indicam a direção na qual ocorre a difusão, a partir do momento em que o sistema apresenta diferença de potencial químico, buscando o equilíbrio.

Figura 9 – Modelo geométrico utilizado na simulação computacional.



Fonte: Autora.

A primeira lei de Fick, Equação 3, equaciona o fenômeno da difusão, o qual ocorre em estado estacionário visto que o fluxo difusivo não varia ao longo do tempo. Já em sistemas onde o fluxo difusivo varia tanto com a distância quanto com o tempo, a difusão ocorre em estado não estacionário conforme segunda lei de Fick, Equação 4.

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4)$$

Onde,

J = Fluxo de difusão do elemento químico [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$];

D = Coeficiente de difusão [m^2/s];

$\partial C/\partial x$ = Gradiente de composição do elemento químico em função da distância [kg/m^4];

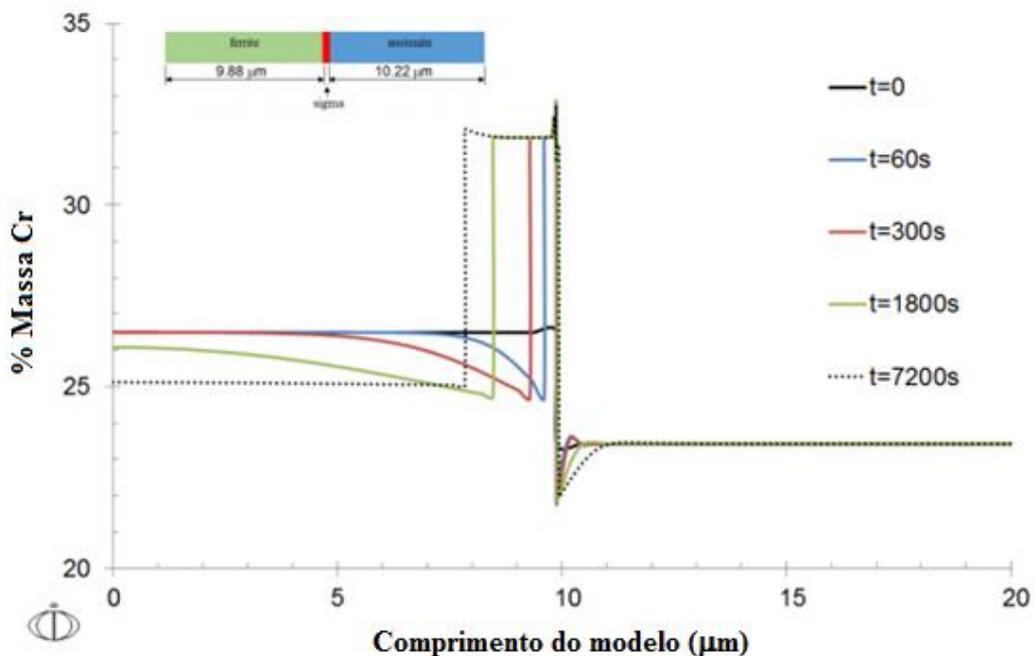
$\partial C/\partial t$ = Gradiente de composição do elemento químico em função do tempo [kg/m^4];

Alimentando-se o software com dados como a geometria do modelo, as fases que se deseja estudar, o comprimento de cada uma delas, o tempo e temperatura de tratamento térmico e base de dados necessária, o DICTRA realiza o cálculo do equilíbrio local do sistema para todo intervalo de tempo, assumindo dados de equilíbrio termodinâmico, fornecidos pelo Thermo-Calc, na interface entre as fases (BORGENTAM et al., 2000). Assim, é possível obter importantes propriedades do aço em estudo como o perfil de determinado elemento químico ao longo do comprimento do modelo e do tempo de tratamento térmico, a fração de fases presentes em determinado tempo e temperatura, a posição da interface entre as fases e o equilíbrio das mesmas, como serão apresentados em Resultados e Discussão (item 4).

Também é possível obter informações como o comportamento da microsegregação de elementos durante a solidificação do material, crescimento e dissolução de fases, comportamento do material após soldagem ou durante a sinterização, entre outros (Thermo-Calc, 2017). Alguns exemplos serão vistos a seguir.

Magnabosco (2016) utilizou o módulo de difusão DICTRA para estudar como o Cr se difunde no AISD S32750 a uma temperatura de envelhecimento de 950°C, por diferentes tempos, na interface de sigma. O autor notou que entre 1800s e 7200s ocorre a estabilização do Cr juntamente com o crescimento da fase sigma na ferrita, como mostra a Figura 10.

Figura 10 – Perfil de Cr após diferentes tempos de envelhecimento a 950°C.

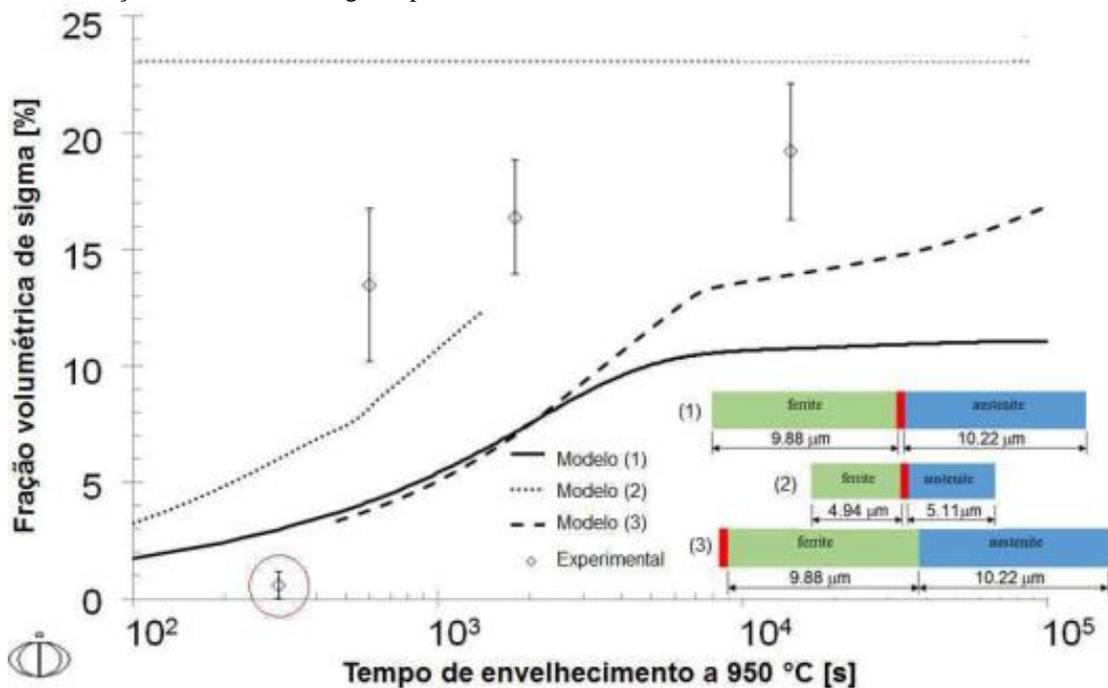


Fonte: Autora “adaptdo de Magnabosco”, 2016.

Em complemento, o autor mostra a simulação computacional da cinética de formação da fase sigma, também utilizando-se o software DICTRA e a base de dados MOB2, conforme Figura 11.

Apesar da Figura 10 possibilitar a descrição do fenômeno de crescimento de sigma e de ferrita, além dos gradientes de composição esperados em torno da fase sigma, os modelos estudados não se mostraram capazes de descrever corretamente a evolução da fração em volume de sigma através do tempo de envelhecimento em 950°C, como pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 – Fração volumétrica de sigma após envelhecimento a 950°C.



Fonte: Magnabosco, 2016.

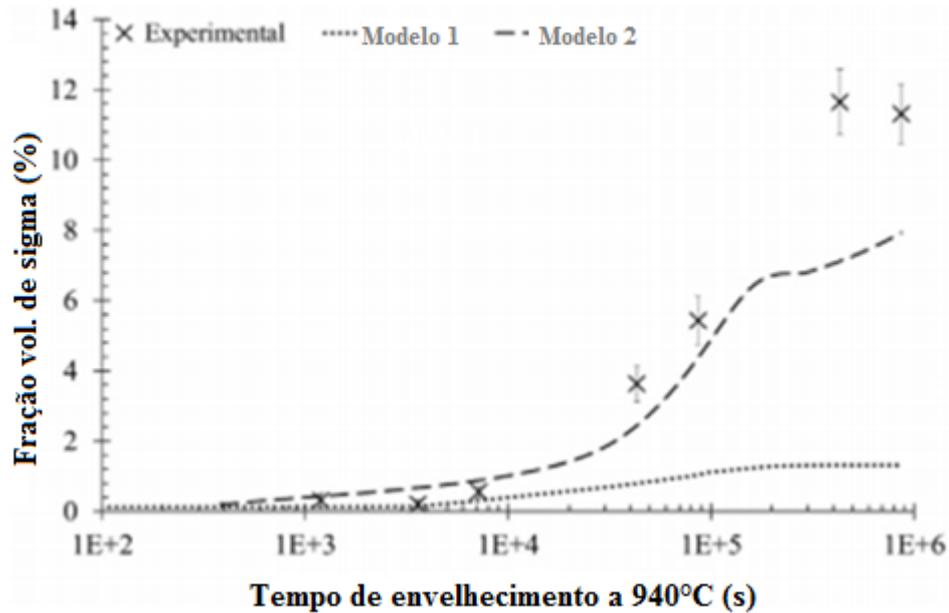
Do mesmo grupo de pesquisa, Morais e Magnabosco (2017) realizaram a comparação da evolução da fração volumétrica de ferrita após um envelhecimento a 940°C, entre dois diferentes modelos simulados no DICTRA com os experimentos reais em laboratório, cujo modelo 1 é dado para fase sigma entre as fases ferrita e austenita, enquanto que o modelo 2 é dado pela fase sigma à direita das fases ferrita e austenita.

Os autores obtiveram a curva sigmoideal proposta por Avrami e valores de 1,32% de ferrita após 100h para o modelo 1 e 7,89% após 240h para o modelo 2, vide Figura 12 (Morais e Magnabosco, 2017).

Em complemento, os perfis dos principais elementos: Cr, Mo e Ni foram obtidos para análise da evolução de sigma nas fases matriz. O perfil do Cr pode ser visto na Figura 13,

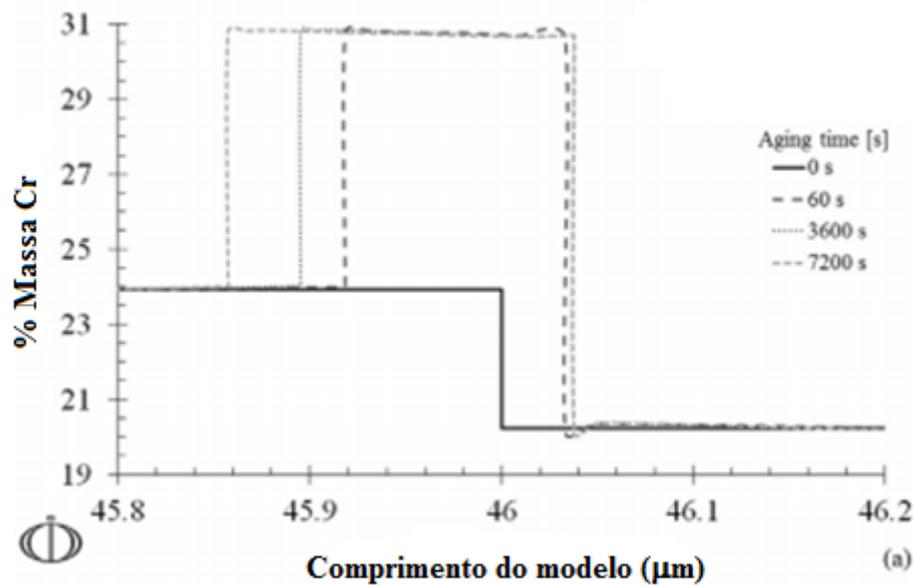
também obtido pelo software DICTRA. Observa-se pelo gráfico o desenvolvimento do Cr na ferrita ao mesmo tempo em que a fase sigma cresce, a qual somente se estabiliza após 7200s (Morais e Magnabosco, 2017).

Figura 12 – Fração volumétrica de ferrita após envelhecimento a 940°C.



Fonte: Autora “adaptado de Moraes e Magnabosco”, 2017.

Figura 13 – Perfil de Cr após diferentes tempos de envelhecimento a 940°C.



Fonte: Autora “adaptado de Moraes e Magnabosco”, 2017.

3. METODOLOGIA

A metodologia empregada consiste primeiramente em simular o equilíbrio e as transformações de fases do aço UNS S32750, com auxílio dos softwares Thermo-Calc e DICTRA, respectivamente, e em seguida validar estes modelos através de experimentos reais em laboratório.

3.1 MATERIAL

O aço inoxidável superdúplex UNS S32750 em estudo foi fornecido pela Villares Metals como uma barra laminada a quente, solubilizada a 1120°C por 1h30min e resfriada em água, de 82 mm de diâmetro e 3 m de comprimento, cuja composição química é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química (% em massa) do aço em estudo.

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	W	Fe
25,17	6,88	3,61	0,60	0,25	0,01	0,40	0,58	0,69	Bal.

Fonte: Villares Metals, 2017.

3.2 SIMULAÇÕES DE EQUILÍBRIO

Realizou-se na primeira etapa do trabalho a simulação computacional do equilíbrio de fases com auxílio do software Thermo-Calc, usando as bases de dados termodinâmicos TCFE8 e SSOL4, obtendo-se a fração das fases em função da temperatura. Com isso, foi possível determinar a temperatura para tratamento térmico de solubilização correspondente a frações de 50% de ferrita e 50% de austenita, para ambas as composições químicas escolhidas do aço UNS S32750: reduzida (Tabela 4), apenas com os principais elementos de interesse, e completa (Tabela 5), desconsiderando-se o cobre e o silício, pois os testes iniciais mostraram que tais elementos impossibilitam que a simulação se efetive.

Tabela 4 – Composição química reduzida (% em massa) do aço em estudo.

Cr	Ni	Mo	N	Fe
25,17	6,88	3,61	0,25	Bal.

Fonte: Villares Metals, 2017.

Tabela 5 - Composição química completa (% em massa) do aço em estudo.

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	W	Fe
25,17	6,88	3,61	0,60	0,25	0,01	0,69	Bal.

Fonte: Villares Metals, 2017.

Em seguida, realizou-se a simulação da cinética de transformação de fases com auxílio do software DICTRA, usando a base de dados termodinâmicos TCFE8 e a base de mobilidade atômica MOBFE3 para as simulações de composição química reduzida e completa, e a base de dados termodinâmicos SSOL4 e a de mobilidade atômica MOB2 para nova simulação de composição química completa, a fim de comparar os modelos entre si. Para tal, partiu-se das temperaturas obtidas pelo Thermo-Calc onde tem-se 50% de cada fase para os 3 modelos, e em seguida, simulando o aquecimento até 1250°C para avaliação da variação da fração de ferrita e a composição química destas fases, ao longo do tempo de aquecimento nesta temperatura.

Os parâmetros inicialmente utilizados para a simulação computacional em DICTRA compreendem: tempo inicial $t=0$ e final $t=3$ h, largura inicial de 10 μm tanto para a ferrita quanto para a austenita, a composição química dos elementos constante em tais fases determinadas na simulação de Thermo-Calc, e número de pontos de cálculo dentro de cada fase igual a 50.

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Foram cortadas 14 amostras com 4 mm de espessura média a partir do material doado pela usina, as quais passaram por caracterização quantitativa da porcentagem de ferrita com auxílio do Ferritoscópio FISCHER, calibrado previamente com auxílio de padrões. Foram realizadas 20 medições por amostra.

Em seguida, as amostras foram solubilizadas a 1250°C por diferentes tempos, sendo eles: 36s, 60s, 120s, 1800s e 2400s, em forno tubular Combustol e resfriadas imediatamente em água.

3.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

As amostras tratadas termicamente por solubilização tiveram suas faces lixadas com a lixa de granulometria 80 mesh e foram cortadas ao meio, descartando-se a borda e embutindo apenas a região inferior em baquelite, com seção longitudinal para análise.

Depois, foram lixadas em lixas de granulometria 200, 300, 400 e 600 mesh e polidas em pasta de diamante de granulação de 6 μm e 1 μm , utilizando-se álcool etílico como lubrificante.

Com a finalidade de revelar a ferrita e austenita presentes no AISD em questão, as amostras foram atacadas quimicamente, durante 40s, utilizando-se o reagente Beraha modificado, cuja composição é de 300 mL de ácido clorídrico (HCl) com água destilada e deionizada com adição de 3g de metabissulfito de potássio e 6g de bifluoreto de amônio. Este ataque promove coloração seletiva entre ferrita e austenita, permitindo a distinção entre as duas fases.

A fração volumétrica de ferrita nas amostras solubilizadas sem ataque químico foi obtida, primeiramente, através do ferritoscópio FISCHER, previamente calibrado com os padrões inclusos, obtendo-se 20 medições por toda a amostra.

Em seguida, realizou-se o ataque das amostras com o reagente Beraha modificado, para realização da estereologia quantitativa após análise metalográfica no Microscópio Óptico *Olympus*, obtendo-se micrografias com 100 vezes de aumento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos seguem a mesma sequência metodológica de apresentação, divididos em modelamento computacional e validação experimental, com as pertinentes discussões e comparações.

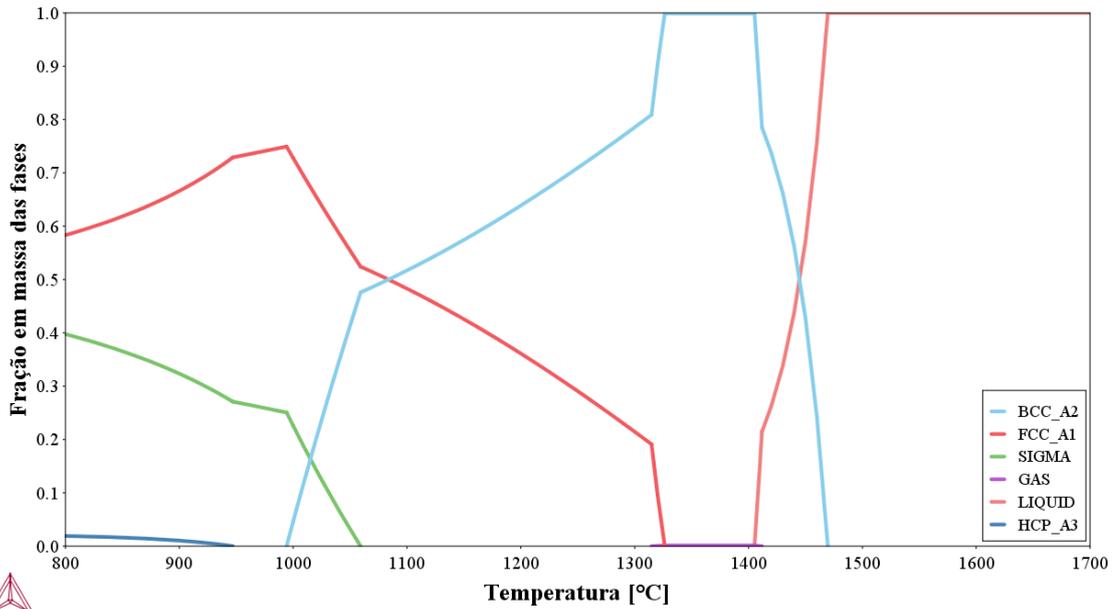
4.1 MODELAMENTO COMPUTACIONAL

A partir das simulações de equilíbrio e da cinética de transformação de fases, previamente descritas na Metodologia (item 3.2), foram obtidos os resultados a seguir para cada modelo.

4.1.1 Modelo 1: Análise da composição química reduzida utilizando-se as bases de dados TCFE8 e MOBFE3.

Pelo diagrama de fases do aço inoxidável UNS S32750 da Figura 14, nota-se que a temperatura liquidus é de 1470°C, ou seja, tem-se apenas fase líquida, enquanto que com a queda da temperatura a quantidade desta começa a reduzir com a solidificação da fase ferrítica (α), cuja estrutura é cúbica de corpo centrado (BCC_A2). Em temperaturas mais baixas, entre 1405°C e 1326°C, tem-se a ferrita como uma única fase sólida no sistema. Abaixo de 1326°C inicia-se a nucleação da fase austenítica (γ), provavelmente nos contornos de grãos de α , cuja estrutura é cúbica de face centrada (FCC_A1), de modo que em 1084°C existe 50% de α e 50% de γ .

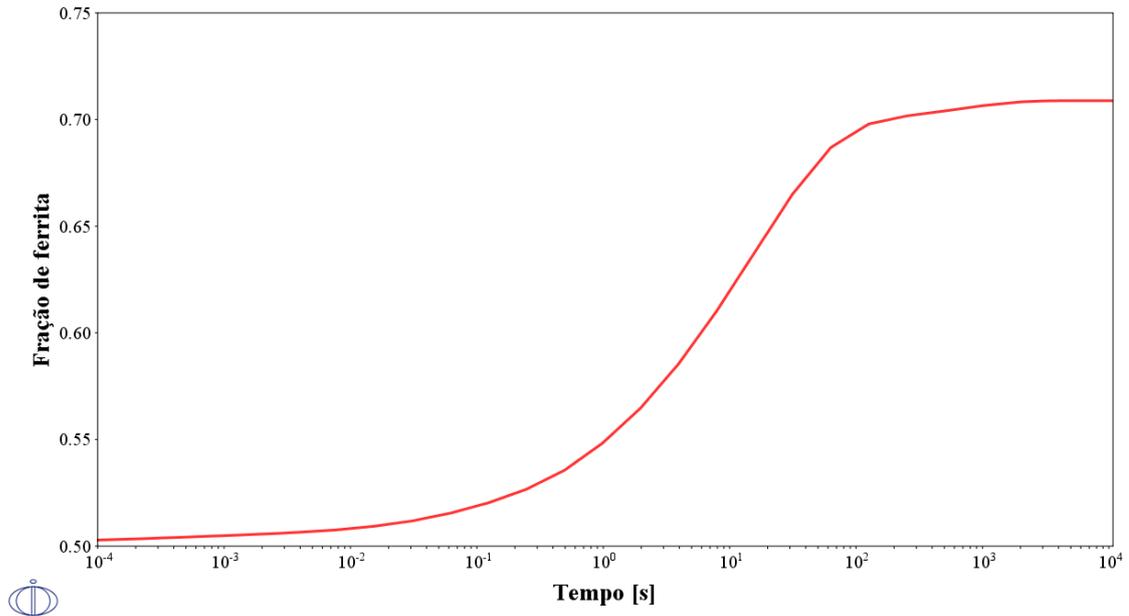
Figura 14 – Diagrama de fases em função da temperatura para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.



Fonte: Autora.

Considerando através do gráfico da Figura 14 que em 1084°C existe 50% de cada fase, realizou-se o aquecimento do aço com esta microestrutura simulada até a temperatura escolhida de 1250°C, a fim de provocar e analisar o aumento da fração de α , o qual se deu até 70%, gerando-se o gráfico da Figura 15. Observa-se que o crescimento da fase é sigmoidal como já esperado, de acordo com a revisão bibliográfica.

Figura 15 – Gráfico da fração de ferrita em função do tempo para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.



Fonte: Autora.

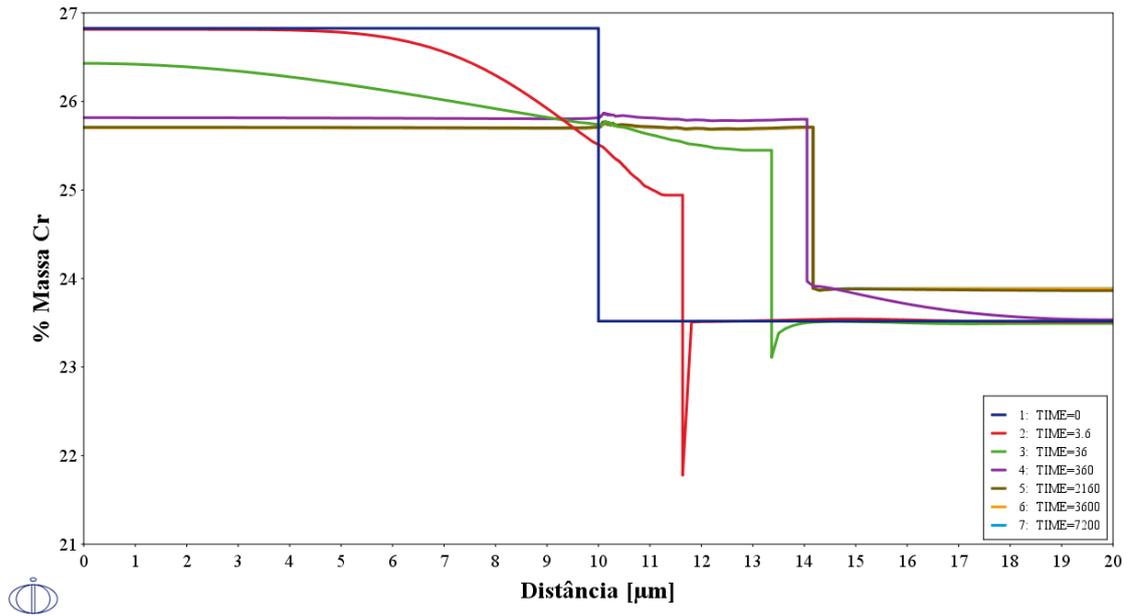
Sabendo-se que durante as transformações de fase no estado sólido os elementos de liga têm suas frações variadas de acordo com a fase em que se encontram, foram obtidos os perfis de composição em função da distância do modelo simulado ao longo do tempo de tratamento térmico.

Nas simulações que serão apresentadas, nota-se que para um tempo de simulação $t=0$, tem-se uma linha vertical representando a interface entre a ferrita e a austenita exatamente no meio do modelo indicando a presença de 50% de ferrita e 50% de austenita, um patamar à esquerda representando o perfil do elemento na ferrita e um patamar à direita representando o perfil do elemento na austenita.

Primeiramente, analisando-se o perfil de cromo (Cr) em função da distância do modelo apresentado na Figura 16, nota-se que a fase α avança por difusão em direção a fase γ , uma vez que a interface α/γ se desloca para direita e a fração inicial de Cr na ferrita cai de 26,8% para 25,6% e aumenta de 23,5% para 23,7% na austenita após 3h de simulação do tratamento térmico.

Em suma, observa-se que o equilíbrio só é atingido após 2160 segundos de tratamento térmico, pois a porcentagem em massa de Cr torna-se constante.

Figura 16 – Variação da % em massa de Cr em função da distância para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.

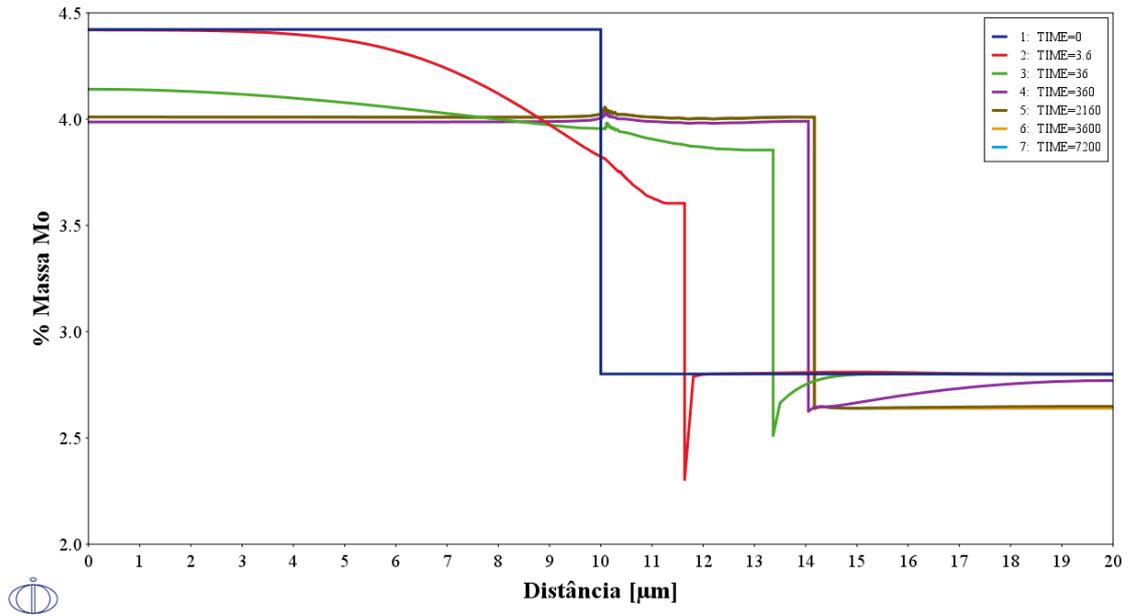


Fonte: Autora.

Diferentemente do Cr, o comportamento do molibdênio (Mo) observado na Figura 17 indica diluição do elemento em ambas as fases, visto que a porcentagem inicial de 4,42% de Mo em α e 2,80% em γ empobrecem ao longo do tempo. Isso se deve ao fato de que além do Mo ser um elemento substitucional por possuir raio atômico 0,136 nm, apresentando lenta difusão, a quantidade de α formada é elevada. Logo, a quantidade de Mo que sai de α não é suficiente para aumentar a quantidade da γ . Percebe-se mais uma vez que a partir de 2160 segundos o sistema entra em equilíbrio.

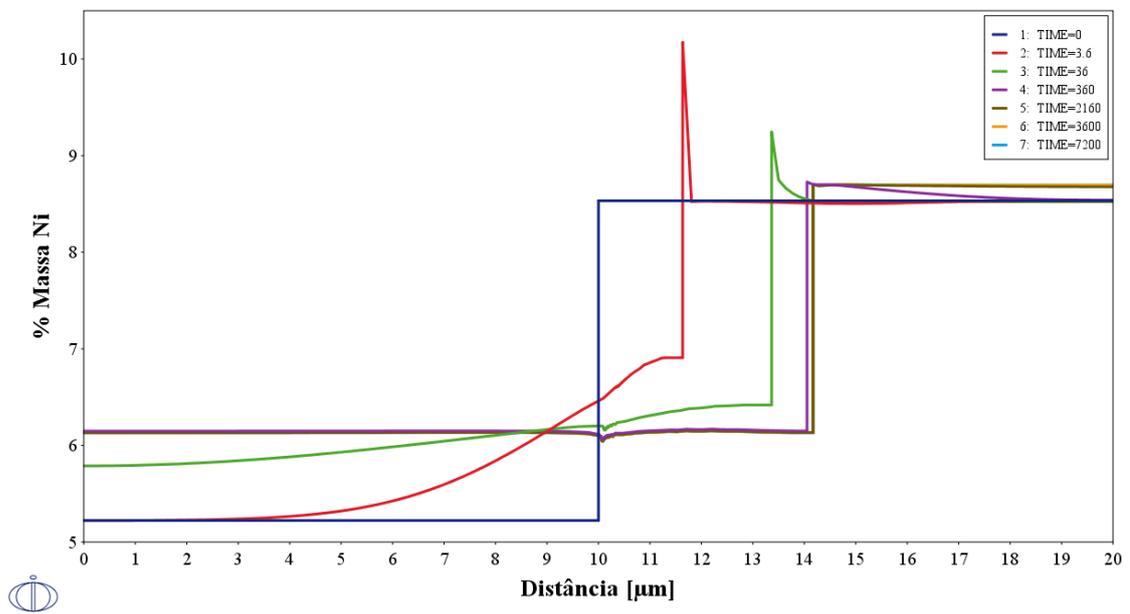
Semelhante ao comportamento do Mo, em sentido inverso, o níquel (Ni) tem sua porcentagem em massa acrescida nas duas fases, as quais foram de 5,22% para 6,17% em α e 8,53% para 8,82% em γ , vide Figura 18. O equilíbrio de composição também é atingido a partir de 2160 segundos.

Figura 17 – Variação da % em massa de Mo em função da distância para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.



Fonte: Autora.

Figura 18 – Variação da % em massa de Ni em função da distância para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.



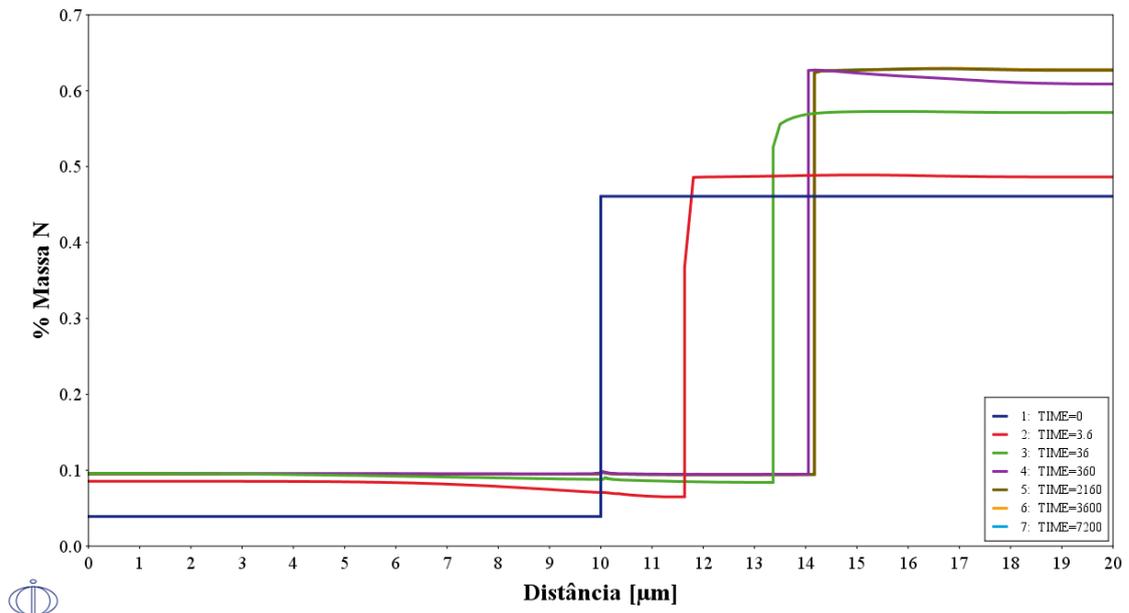
Fonte: Autora.

Analisando-se a Figura 19, observa-se que a fração inicial de nitrogênio (N) em α é de 0,04% e 0,46% em γ , cuja variação em massa apresentou-se mais sutil se comparado com os demais elementos acima, mantendo-se praticamente constante em α e enriquecendo em apenas 0,2 pontos percentuais em γ , totalizando-se 0,66% ao final do tratamento térmico.

Logo, pode-se afirmar que o N se comporta como o Ni, pois enriquece em ambas as fases, mesmo que em pequenas proporções.

Além disso, percebe-se que o equilíbrio do sistema em termos da composição de N é atingido aos 360 segundos, ou seja, antes dos demais elementos químicos analisados, provavelmente pelo fato de que o N de raio atômico 0,065 nm, e diferentemente do Cr, Mo e Ni, ser intersticial, o que lhe confere facilitado processo de difusão.

Figura 19 – Variação da % em massa do N em função da distância para o modelo 1: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBF3.



Fonte: Autora.

4.1.2 Modelo 2: Análise da simulação realizada com composição química completa, utilizando-se as bases de dados TCFE8 e MOBF3.

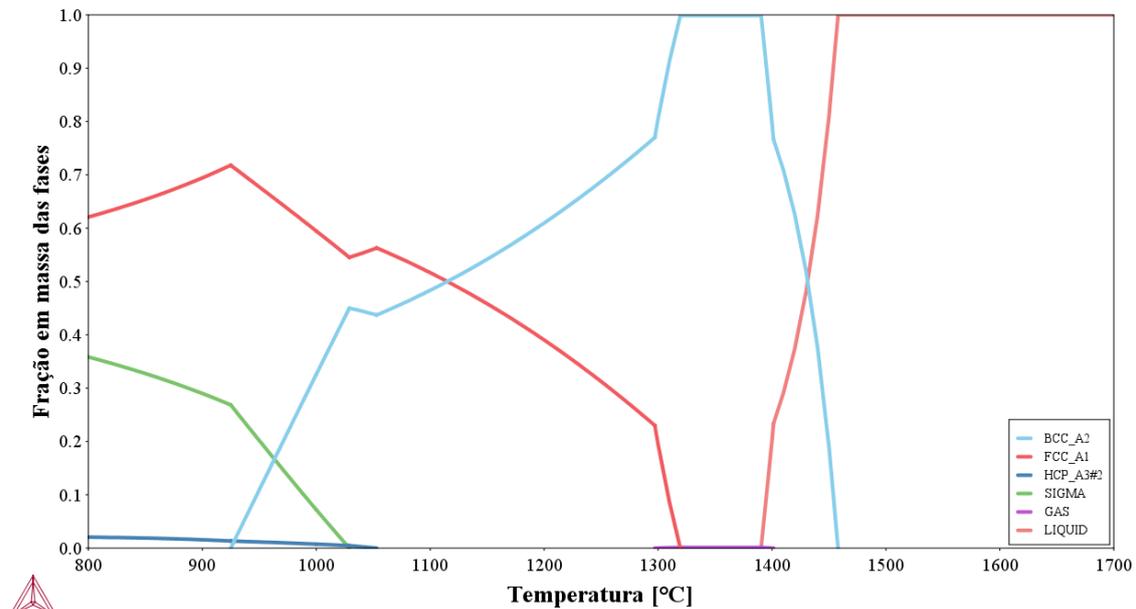
A fim de analisar as possíveis diferenças em respeito aos diagramas de fases e aos perfis dos elementos químicos para diferentes tempos de tratamento térmico entre as simulações dos modelos 1 e 2, foram obtidos os gráficos abaixo com a composição completa utilizando-se as mesmas bases de dados: TCFE8 e MOBF3.

Pelo diagrama de fases da Figura 20, é possível notar que até aproximadamente 1458°C tem-se apenas fase líquida, enquanto que com a queda da temperatura a quantidade desta começa a reduzir com a nucleação da fase ferrítica, semelhante ao apresentado na Figura 14. Já em temperaturas entre 1390°C e 1320°C tem-se uma única fase sólida, ferrita, e abaixo

de 1320°C inicia-se a formação da fase austenítica, de modo que em 1115 °C existe 50% de cada fase.

Comparando-se com o diagrama do modelo 1, Figura 14, percebe-se que não somente há diferença no intervalo de temperatura em que se tem apenas ferrita, a qual é menor para a composição química completa, como a temperatura na qual coexistem 50% de ferrita e 50% de austenita também, apresentando-se maior.

Figura 20 – Diagrama de fases em função da temperatura para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBF3.



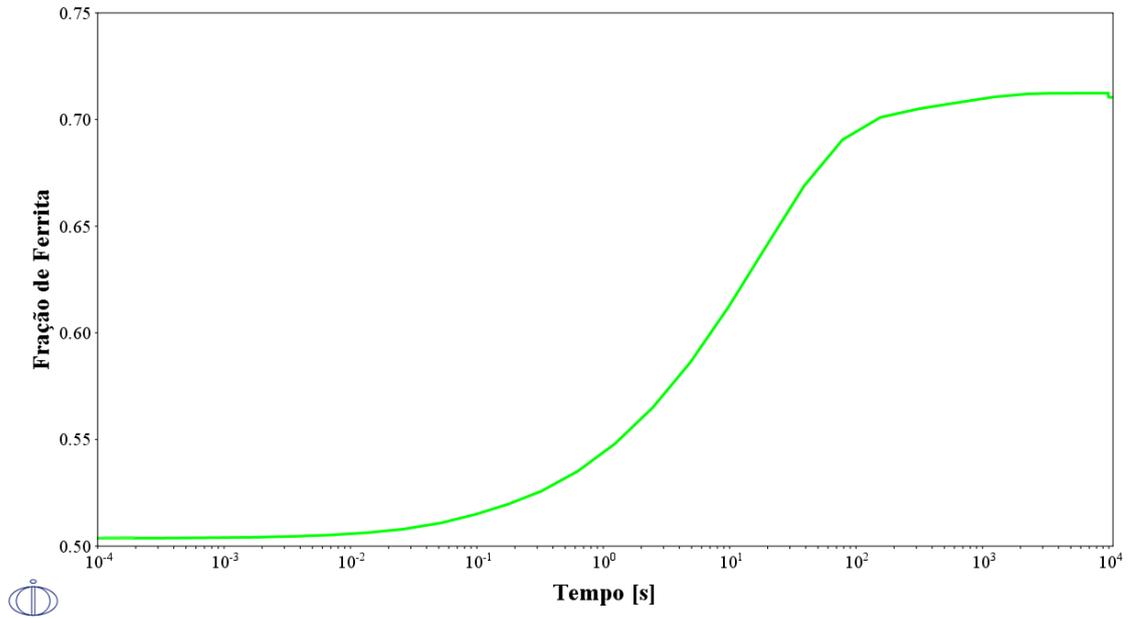
Fonte: Autora.

Fonte:

Seguindo o mesmo raciocínio, elevou-se a temperatura de 1115°C para 1250°C no DICTRA, provocando o aumento da fração de ferrita até 72%, vide gráfico da Figura 21.

A diferença entre os modelos 1 e 2 é mínima e será discutida posteriormente, ao final do item 4.1.3.

Figura 21 – Fração de ferrita em função do tempo para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBF3.

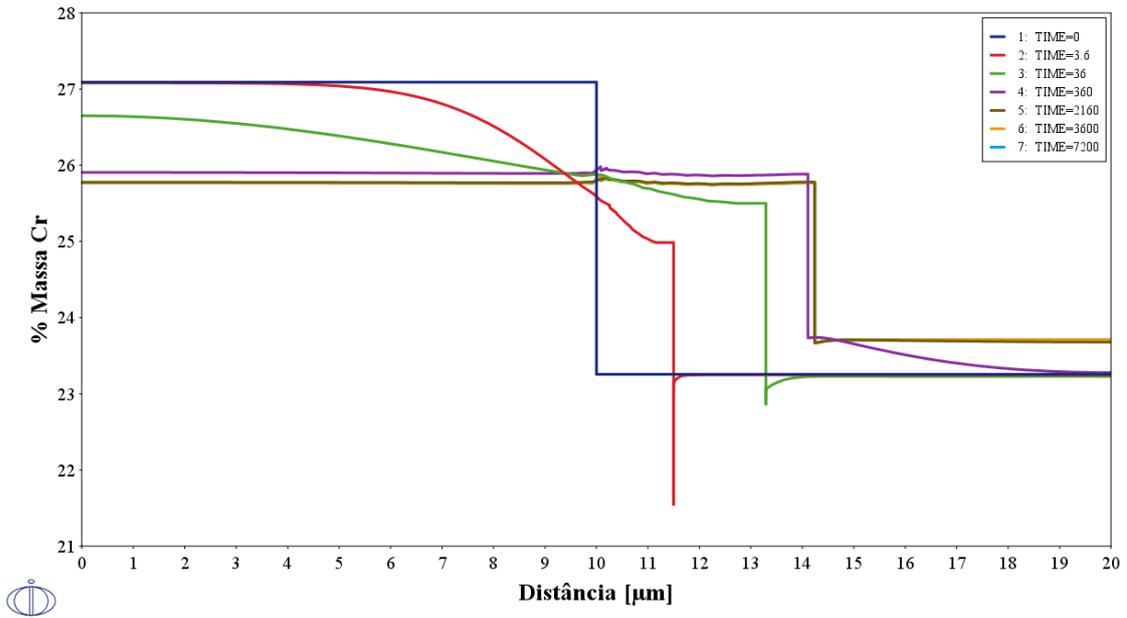


Fonte: Autora.

O perfil de Cr apresentado na Figura 22 é semelhante à simulação de composição química reduzida da Figura 16, a fração inicial do elemento de 27,1% em α reduz para 25,8% pois difunde-se para γ , a qual é enriquecida em 0,5 pontos percentuais, ou seja, tem seu valor aumentado de 23,2% para 23,7% ao final do tratamento térmico.

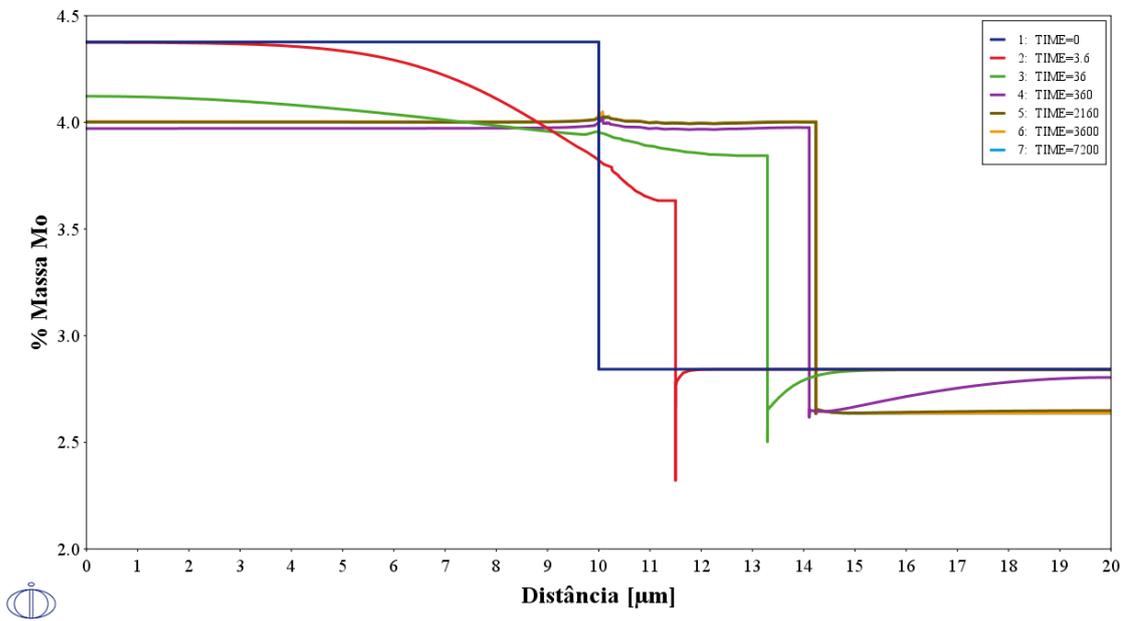
Exatamente como ocorre para o modelo 1, Figura 17, as frações iniciais de Mo de 4,38% na α e 2,84% na γ , são empobrecidas, restando 3,97% e 2,64%, respectivamente, após atingir o equilíbrio em 2160 segundos, conforme pode ser visto na Figura 23.

Figura 22 – Variação da % em massa do Cr em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3



Fonte: Autora.

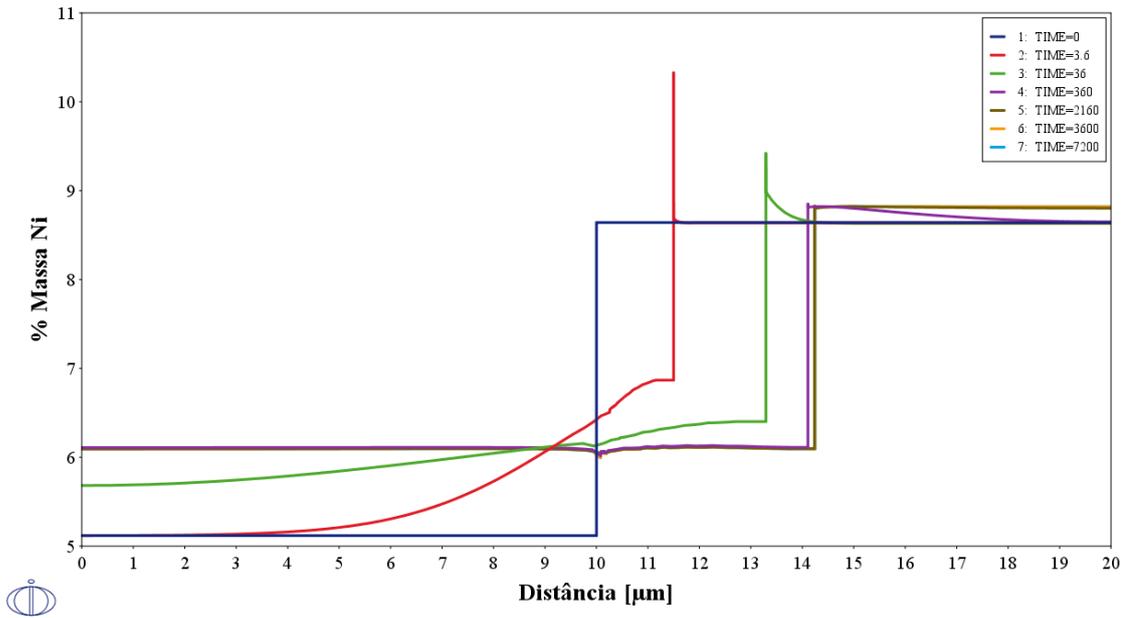
Figura 23 – Variação da % em massa do Mo em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.



Fonte: Autora.

O Ni, assim como na simulação do modelo 1, Figura 18, enriquece tanto na ferrita quanto na austenita, apresentando valores iniciais de 5,12% em α e 8,64% em γ , e finais de 6,11% e 8,83%, respectivamente. Além disso, após 2160 segundos o equilíbrio também é atingido, como se pode observar na Figura 24 e semelhante ao modelo 1.

Figura 24 – Variação da % em massa do Ni em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.

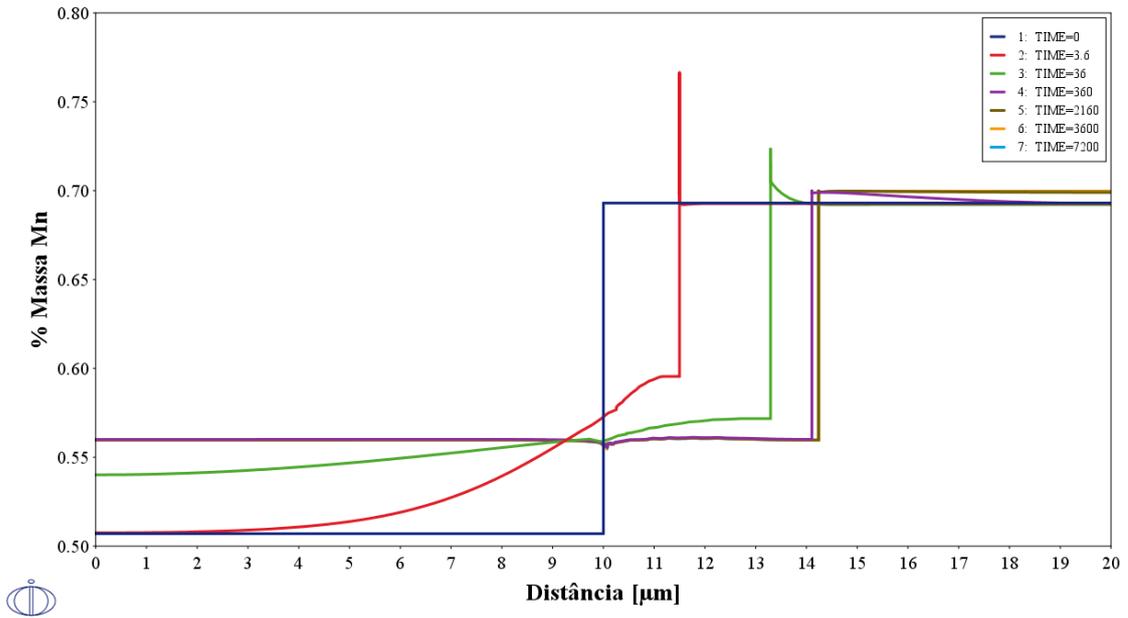


Fonte: Autora.

Em relação aos perfis do manganês (Mn) e do N, apresentados na Figura 25 e na Figura 26, respectivamente, é possível observar que as porcentagens em massa destes elementos são mínimas tanto na ferrita quanto na austenita, sendo 0,51% e 0,69% respectivamente para o Mn e de 0,06% e 0,44% para o N, onde ambos apresentam um enriquecimento sutil na porcentagem em massa para as duas fases ao longo do tratamento térmico quando comparados aos demais elementos.

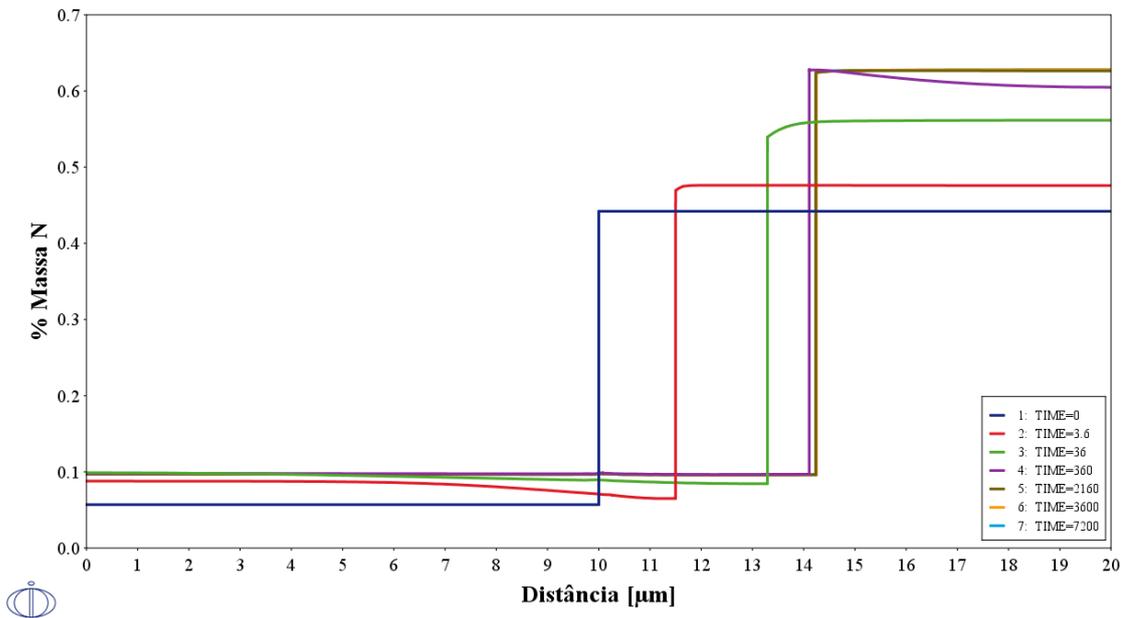
Já, analisando-se o gráfico da Figura 27, percebe-se que o teor de tungstênio (W) de 0,85% em α empobrece em 1% ao longo do tratamento térmico, resultando em 0,75%, porém o teor inicial de 0,53% em γ não enriquece proporcionalmente e mantém-se praticamente o mesmo, o que indica que ocorreu diluição do elemento na fase ferrítica.

Figura 25 – Variação da % em massa do Mn em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.



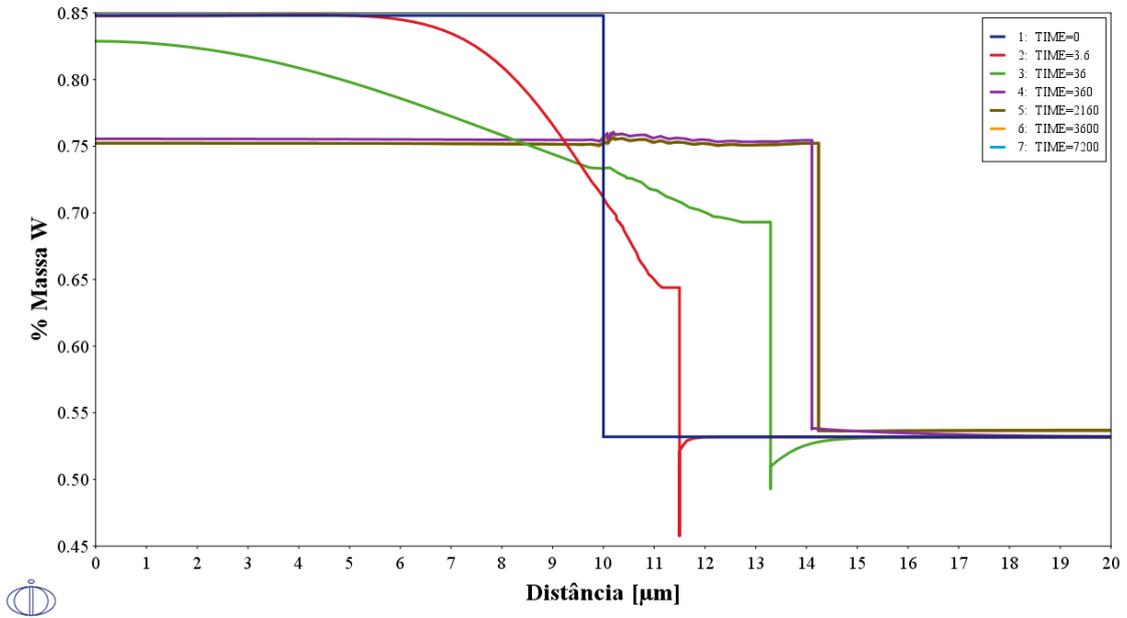
Fonte: Autora.

Figura 26 – Variação da % em massa do N em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.



Fonte: Autora.

Figura 27 – Variação da % em massa do W em função da distância para o modelo 2: Composição química completa e base de dados TCFE8/MOBFE3.

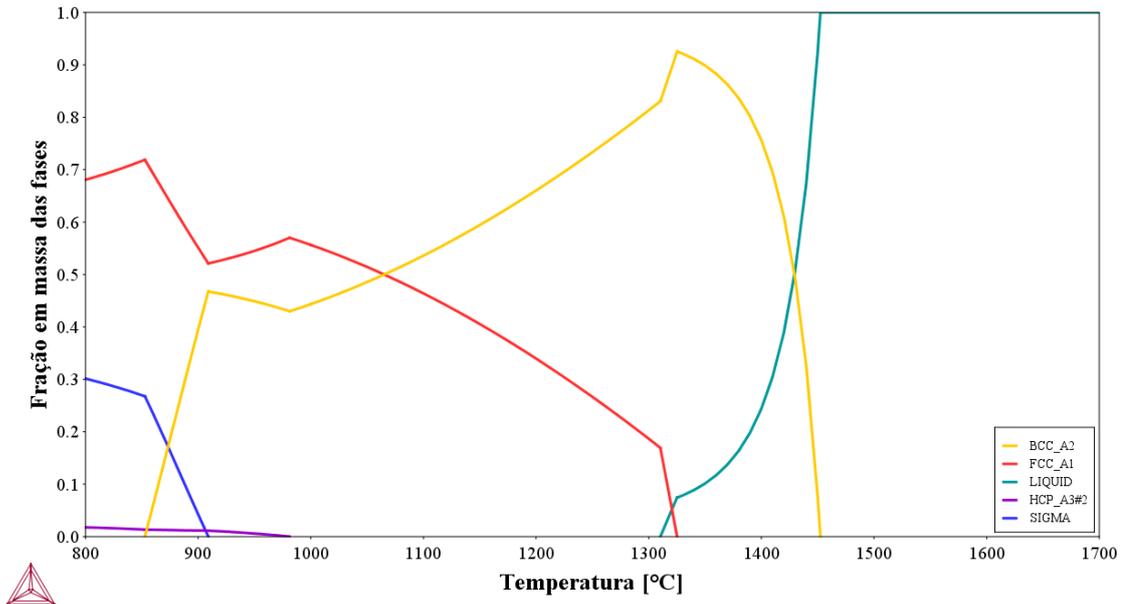


Fonte: Autora.

4.1.3 Análise da simulação realizada com composição química completa, utilizando-se as bases de dados SSOL4 e MOB2.

Observando-se o diagrama de fases da Figura 28, nota-se uma grande diferença para os demais, visto que não há uma faixa de temperatura onde se tem apenas ferrita, portanto entre 1452°C e 1325°C há ferrita nucleando na fase líquida. Abaixo de 1325°C inicia-se o processo de nucleação da fase austenítica na ferrita, até que em 1064°C obtém-se 50% de cada fase.

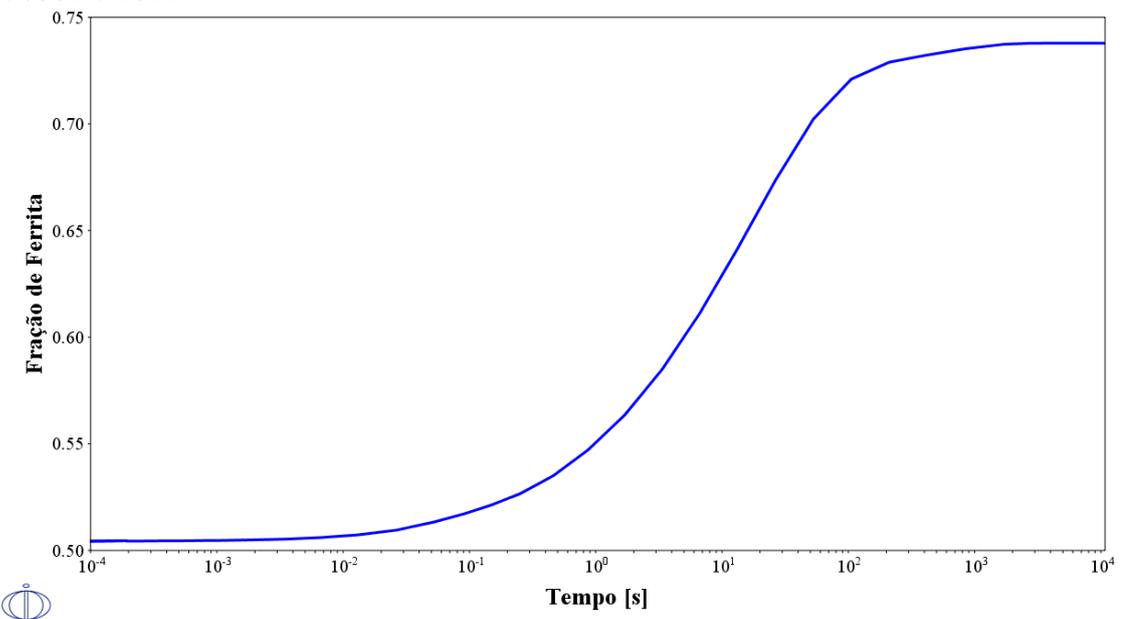
Figura 28 – Diagrama de fases em função da temperatura para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.



Fonte: Autora.

Considerando que em 1064°C existe 50% de cada fase, realizou-se a simulação com a composição química de ferrita e austenita nesta temperatura para a simulação do aquecimento do aço até 1250°C também para o modelo 3, provocando um aumento sigmoidal até 74% da fração de ferrita, vide o gráfico da Figura 29.

Figura 29 – Fração de ferrita em função do tempo para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.



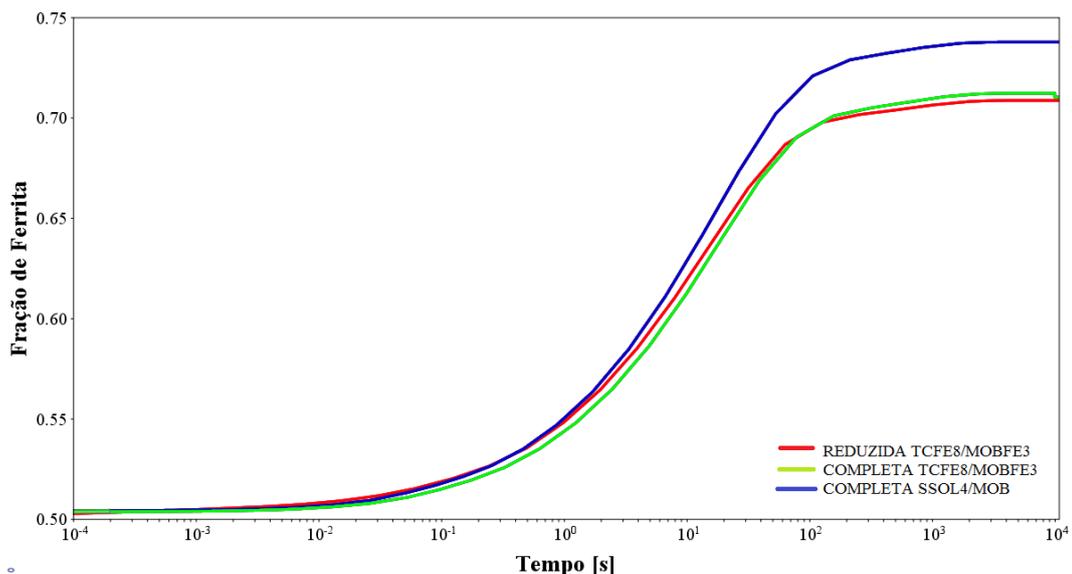
Fonte: Autora.

Comparando-se o crescimento sigmoidal de ferrita nos três modelos, Figura 30, percebe-se que a simulação completa feita com as bases SSOL4/MOB2 apresenta sempre uma quantidade de ferrita maior em relação às demais para um mesmo tempo. Já a simulação completa utilizando-se as bases TCFE8/MOBFE3 é maior em apenas 1% em relação à composição química reduzida de mesmas bases apenas a partir de 80 segundos.

Isso indica que até 80 segundos, uma simulação cuja composição química possui menos elementos, demonstra facilitar o aumento da fração de ferrita durante o aquecimento do aço inoxidável em questão.

Quanto as diferenças na fração volumétrica de ferrita obtida, pode-se afirmar que a mesma é desprezível entre as curvas completa e reduzida de bases de dados TCFE8 e MOBFE3, por ser de apenas 1%, e sutilmente considerável entre as mesmas com a de base de dados SSOL4 e MOB2, por atingir-se 4% na última.

Figura 30 – Comparação do crescimento da fração de ferrita entre os 3 modelos.



Fonte: Autora.

Além dos perfis dos elementos para os modelos vistos, foram obtidos os perfis em função do comprimento e tempo de tratamento térmico para o terceiro modelo utilizando-se a base de dados termodinâmica SSOL4 e a base de mobilidade atômica MOB2, com o mesmo objetivo.

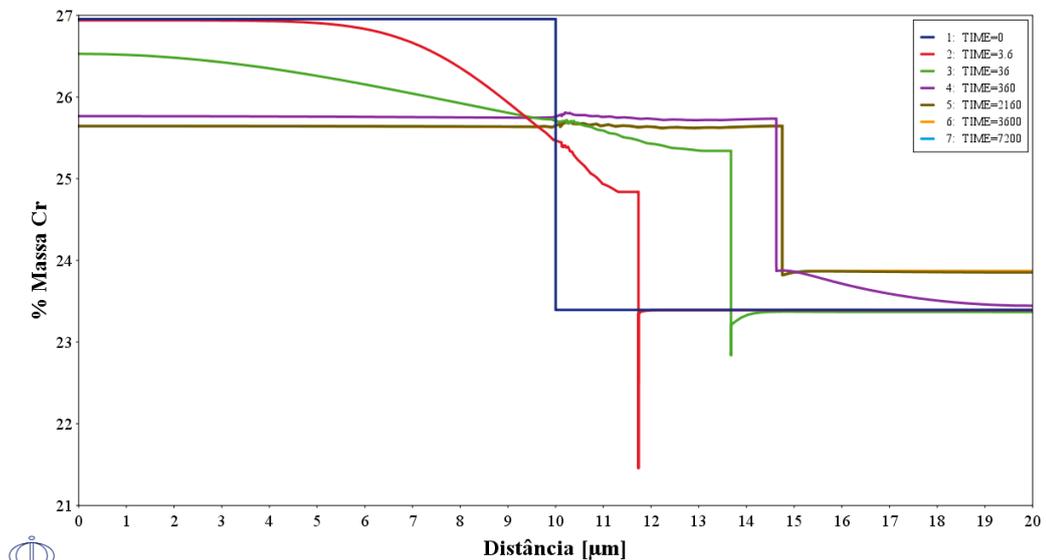
Comparando-se o perfil de Cr do modelo 3, Figura 31, com o do modelo 2, Figura 22, observa-se que apesar de apresentarem as mesmas quantidades iniciais e finais de ferrita e

austenita, a interface α/γ do modelo 3 caminhou aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$ para a direita após 3,6 segundos, indicando que a difusão ocorreu mais rapidamente.

Quanto ao perfil de Mo da Figura 32, a fração inicial de 4,52% é maior na ferrita em relação ao modelo 2, Figura 23, enquanto que na austenita, apresenta-se 0,5% menor, sendo de 2,66%, onde ambas as fases são empobrecidas no elemento ao longo do tempo de tratamento térmico, resultando em 4% na α e 2,49% na γ .

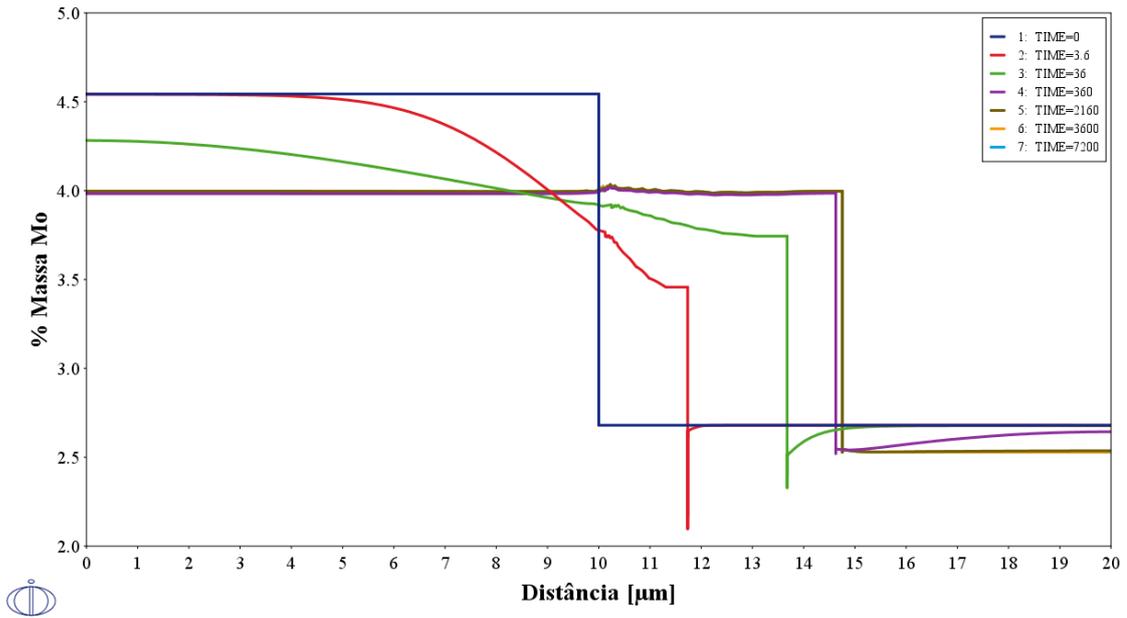
Semelhante ao Cr, as porcentagens em massa de Ni, Figura 33, não se alteram do modelo 2 para o 3, porém a interface α/γ também caminha $0,4 \mu\text{m}$ para a direita a partir de 3,6 segundos.

Figura 31 - Variação da % em massa do Cr em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.



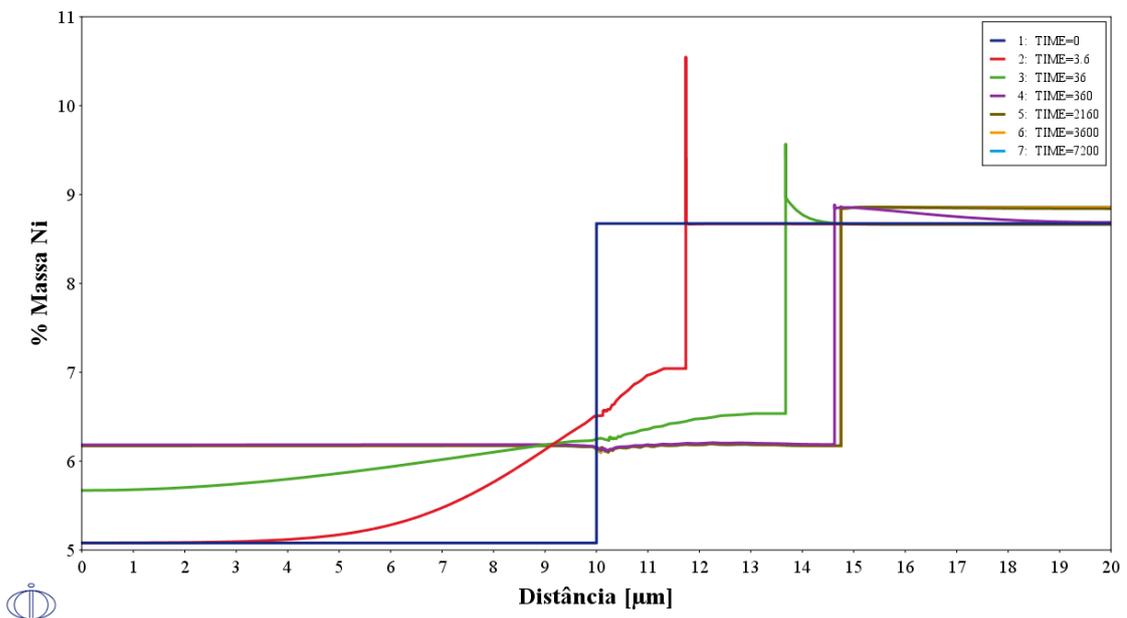
Fonte: Autora.

Figura 32 – Variação da % em massa do Mo em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.



Fonte: Autora.

Figura 33 – Variação da % em massa do Ni em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.



Fonte: Autora.

Pela análise do perfil de Mn da Figura 34, percebe-se que este apresentou-se exatamente ao contrário com a alteração das bases de dados, visto que no modelo 2, Figura 25, a fase α é enriquecida em Mn ao passo que a fase γ empobrece no elemento. Já para o modelo 3, a fase α que avança em direção a γ , deslocando a interface α/γ 0,6 μm para a direita a partir de 3,6 segundos, de modo que a fase α empobreça de 0,55% para 0,518% em Mn,

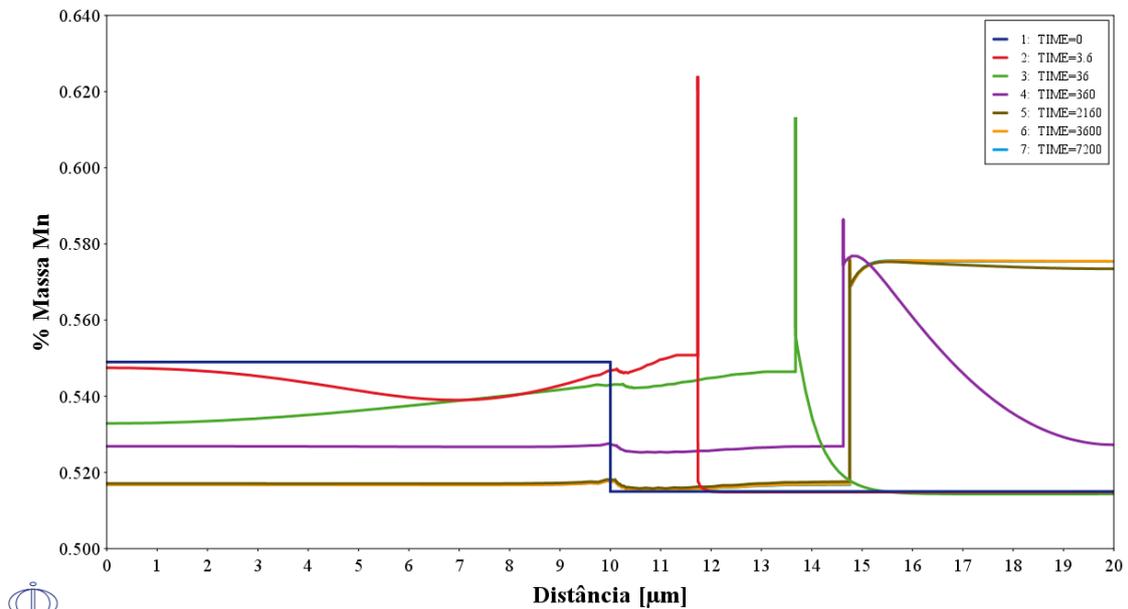
enquanto que a fase γ enriquece de 0,517% a 0,58% e, portanto, apresentando uma maior e mais lenta variação em relação ao modelo 2.

Assim como ocorreu ao Cr e Ni, as porcentagens em massa de N, Figura 35, mantêm-se as mesmas do modelo 2, Figura 26, deslocando apenas a interface α/γ 0,5 μm para a direita.

Por fim, analisando-se o perfil de W,

Figura 36, e comparando-se com o do modelo 2, Figura 27, percebe-se que tanto a porcentagem inicial e final do elemento na ferrita quanto na austenita são maiores que no modelo 2, apresentando-se inicialmente 0,855% em α e 0,65% em γ e ao final 0,81% em α e 0,56% em γ . Além disso, a interface α/γ deslocou-se 0,6 μm para a direita.

Figura 34 – Variação da % em massa do Mn em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.



Fonte: Autora.

Figura 35 – Variação da % em massa do N em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.

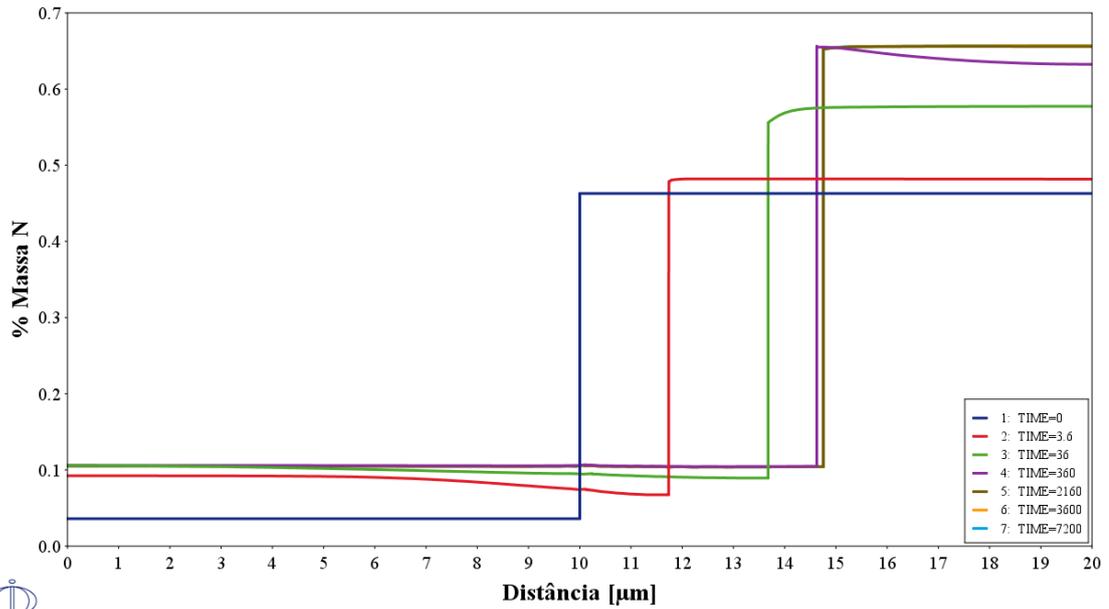
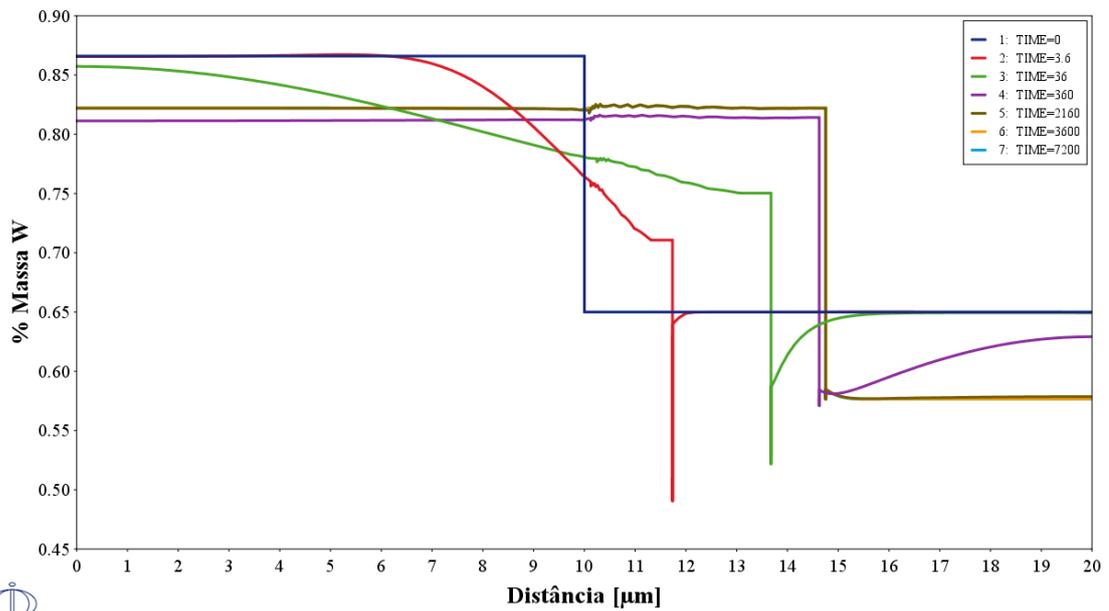


Figura 36 – Variação da % em massa do W em função da distância para o modelo 3: Composição química completa e base de dados SSOL4/MOB2.



4.2 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

Os resultados obtidos experimentalmente em laboratório estão expostos nos itens a seguir, bem como a comparação com as simulações previamente obtidas.

4.2.1 Microscopia Óptica

As imagens obtidas por microscopia óptica das amostras solubilizadas a 1250°C durante diferentes tempos podem ser vistas da Figura 37 a Figura 41 - Microscopia óptica da amostra 13, solubilizada a 1250°C por 2400s (100x). Figura 41. Observa-se a fase ferrítica na cor escura e a fase austenítica na cor clara de morfologia padrão, por tratar-se de amostras laminadas e solubilizadas.

Até 60 s, nota-se grãos menores e quantidades equilibradas de ambas as fases, ao passo que entre 2 e 40 min os grãos ferríticos aumentam proporcionalmente ao tempo de tratamento térmico, obtendo-se maior fração volumétrica desta fase.

Figura 37 – Microscopia óptica da amostra 1, solubilizada a 1250°C por 36s (100x).



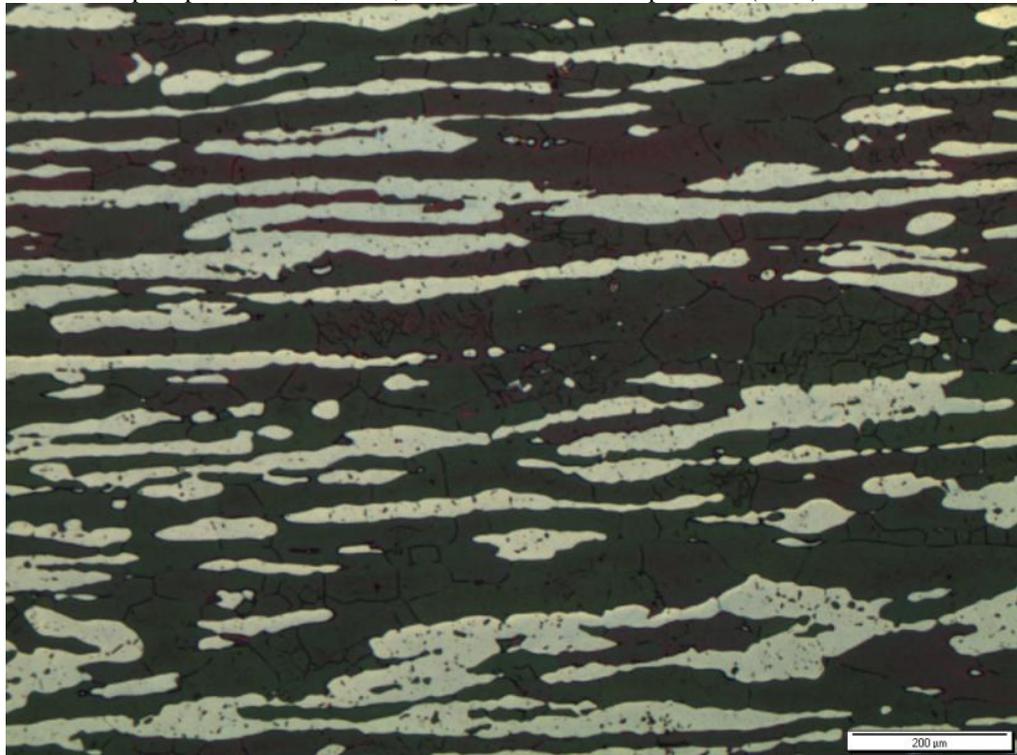
Fonte: Autora.

Figura 38 - Microscopia óptica da amostra 7, solubilizada a 1250°C por 60s (100x).



Fonte: Autora.

Figura 39 - Microscopia óptica da amostra 19, solubilizada a 1250°C por 120s (100x).



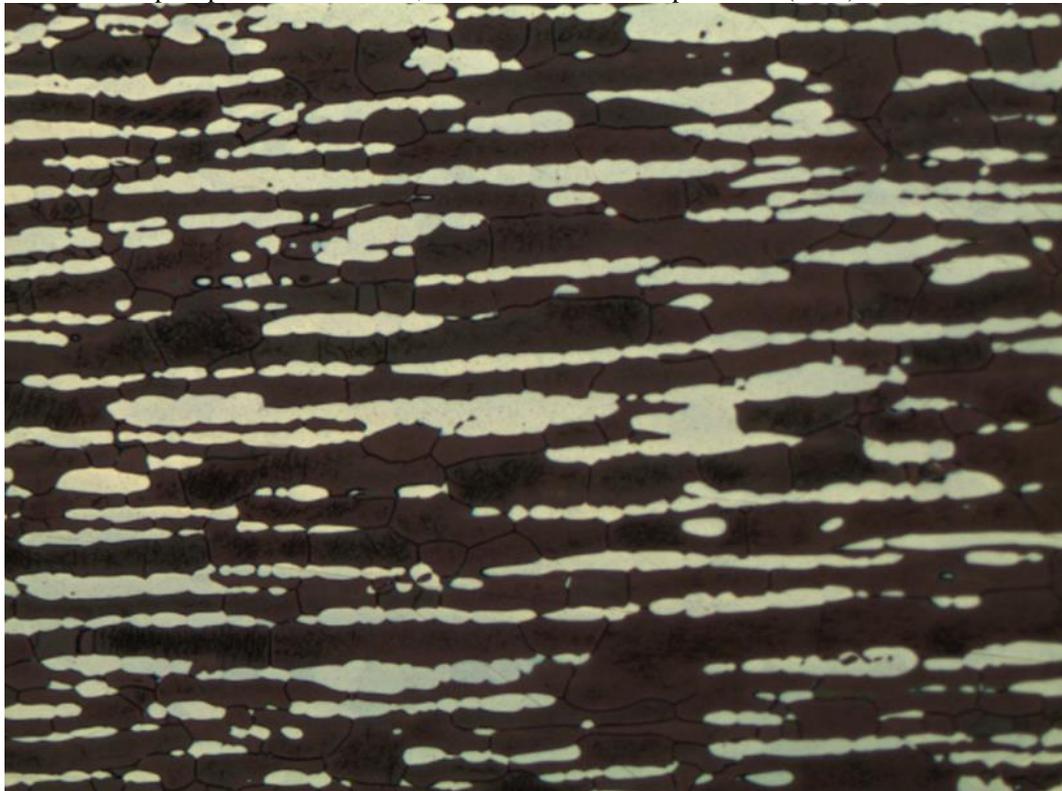
Fonte: Autora.

Figura 40 - Microscopia óptica da amostra 3, solubilizada a 1250°C por 1800s (100x).



Fonte: Autora.

Figura 41 - Microscopia óptica da amostra 13, solubilizada a 1250°C por 2400s (100x).



Fonte: Autora.

4.2.2 Análise Quantitativa

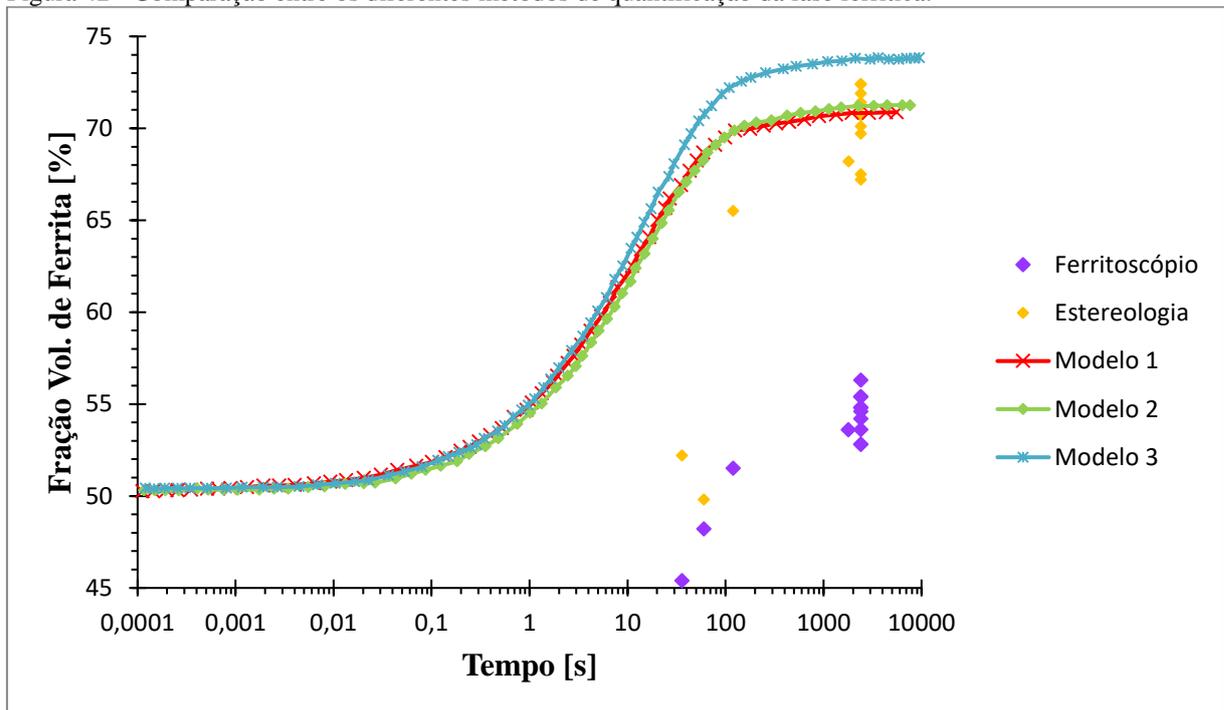
A fim de confirmar as informações sugeridas através da análise das micrografias, foi obtida a fração volumétrica da ferrita após solubilização por dois métodos: estereologia quantitativa e ferritoscopia.

Na análise por estereologia quantitativa, é possível observar que há uma tendência de evolução da ferrita com o aumento do tempo de tratamento térmico, visto que entre 36s e 60s, não há transformação de fase, enquanto que em 2 min inicia-se o aumento da fração de ferrita e, depois de 30 min a transformação de fase encerrou-se por atingir valores próximos ou superiores a 70%. Ao passo que na análise por ferritoscópio, a fração volumétrica de ferrita obtida não ultrapassou 55%, indicando equilíbrio de composição entre as fases para qualquer tempo de tratamento térmico. Isto mostra a inabilidade do ferritoscópio em descrever o aumento da fração de ferrita, esperado pelas simulações de equilíbrio e cinéticas, observados qualitativamente nas micrografias e mensurado pela estereologia quantitativa.

O funcionamento do ferritoscópio se baseia na quantificação da corrente induzida pelo campo magnético resultante do componente ferromagnético (ferrita) presente na amostra, permitindo a obtenção da porcentagem da fase (SPOMBERG, 2010). A imprecisão obtida provavelmente se deve a interferência da austenita na medição do instrumento, uma vez que a estrutura texturizada por laminação dificulta a separação da fase ferromagnética da paramagnética (austenita).

O comparativo entre as análises pode ser visto no gráfico da Figura 42.

Figura 42 - Comparação entre os diferentes métodos de quantificação da fase ferrítica.



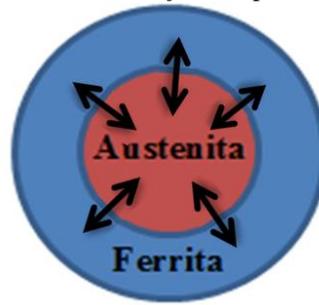
Fonte: Autora.

Nota-se que os valores obtidos por ambos os métodos apresentam diferenças expressivas entre si e com a simulação computacional. Por conta disso, uma nova simulação foi proposta, e apresentada no próximo item, com a finalidade de aproximar-se dos resultados reais obtidos em laboratório, através de alteração da geometria do modelo para esférica, obtendo-se diferentes valores para a constante “n” de K-J-M-A, o que faz com que a curva sigmoide mude sua inclinação, conforme discutido em Crescimento de Segunda Fase (item 2.2). Além disso, através de diferentes tempos de tratamento térmico, é alterada a cinética de transformação de fase e, respectivamente, a constante K, fazendo com que a curva se desloque para a esquerda ou direita.

4.3 NOVA ESTRATÉGIA DE SIMULAÇÃO

Por meio de uma nova estratégia para descrever os resultados experimentais obtidos em laboratório, foram feitas simulações computacionais com modelo geométrico esférico para as fases, conforme esquema da Figura 43.

Figura 43 –Modelo geométrico utilizado na nova simulação computacional.

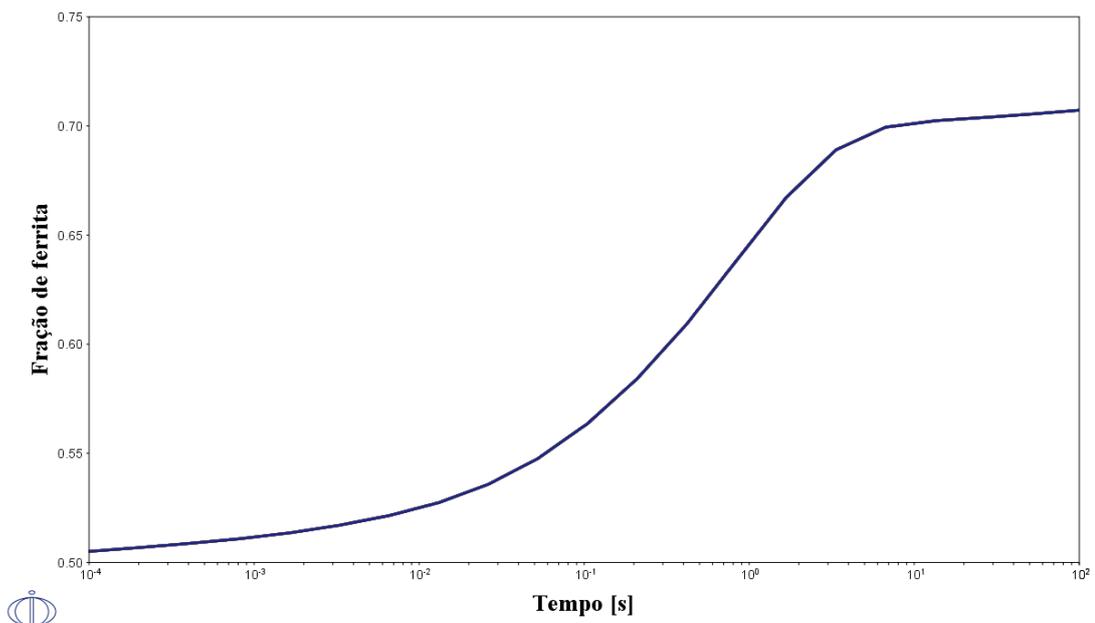


Fonte: Autora.

Visto que entre os três modelos simulados com geometria planar as diferenças são desprezíveis, não somente em relação a fração volumétrica obtida mas também da cinética de transformação de fases, realizou-se a simulação com geometria esférica apenas do modelo 1, de composição química reduzida e bases TCFE8/MOBFE3, por ser concluída mais rapidamente no software, possibilitando a comparação dos resultados obtidos.

Para tanto, foi simulado o aquecimento até 1250°C para avaliação da variação da fração de ferrita, utilizando-se raio inicial de 7,0 μm para a austenita e 1,8 μm para a ferrita e tempo final= 1000s, obtendo-se a evolução da ferrita conforme sigmoideal da Figura 44. A ferrita, envolvendo a austenita, simula a situação da fase ferrítica ser a fase matriz do sistema.

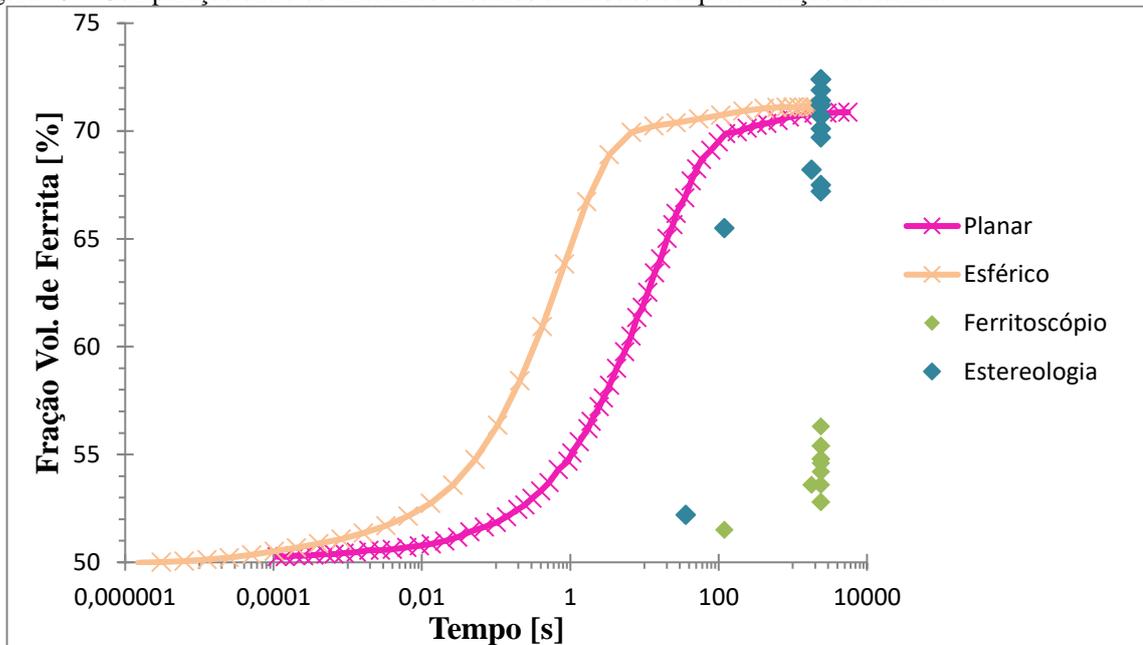
Figura 44 – Fração de ferrita em função do tempo para o modelo 1, geometria esférica: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.



Fonte: Autora.

Comparando-se a simulação de geometria planar com a esférica e os resultados experimentais tem-se o gráfico da Figura 45. Nota-se que nenhum dos dois modelos geométricos de simulação computacional descreve os resultados experimentais obtidos, exceto após 30 minutos quando se atinge o equilíbrio entre as fases.

Figura 45 – Comparação entre os diferentes modelos e métodos de quantificação de ferrita.



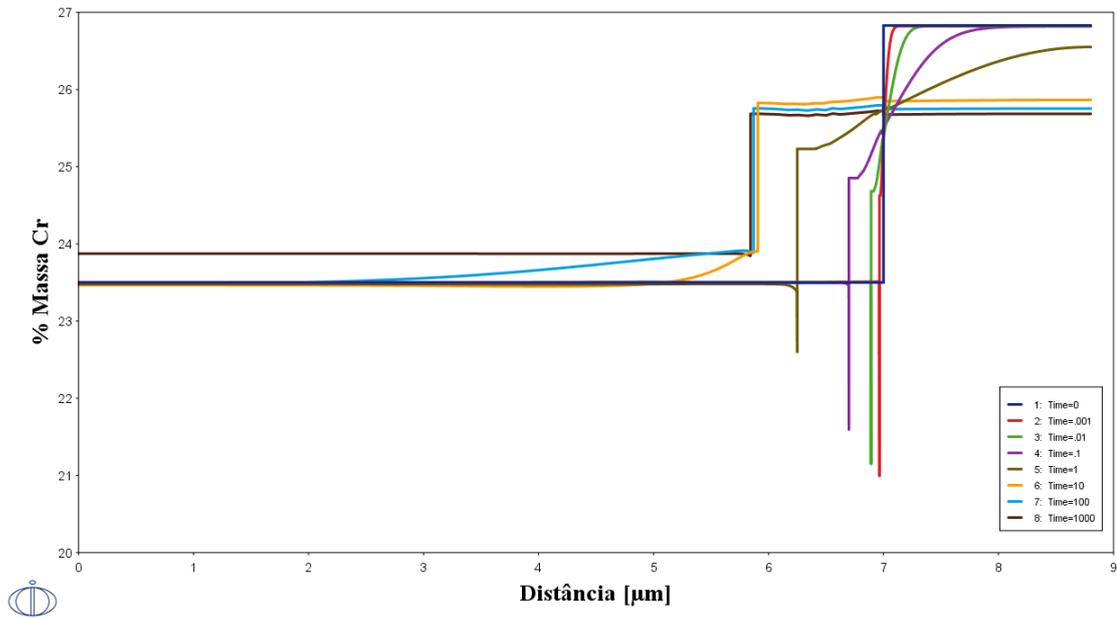
Fonte: Autora.

Quanto à cinética de transformação de fases, obteve-se a curva de perfil de Cr, um importante elemento químico, em função do comprimento a fim de comparar os modelos geométricos entre si, em relação ao modelo 1 de simulação computacional.

Conforme visto na simulação de geometria planar, Figura 16, a fração inicial de Cr na ferrita cai de 26,8% para 25,6% e aumenta de 23,5% para 23,7% na austenita após 3h de simulação do tratamento térmico, atingindo-se o equilíbrio após 2160s.

Para a simulação de geometria esférica, Figura 46, o Cr comporta-se exatamente ao contrário, visto que aumenta sua fração na ferrita de 23,5% para 23,9% e reduz de 26,8% para 25,6% na austenita. Além disso, o elemento atinge o equilíbrio em 100s de tratamento térmico, tempo inferior ao modelo planar como já era de se esperar, dado que a ferrita também se estabiliza antecipadamente para este modelo, próximo de 2s, conforme visto na Figura 45.

Figura 46 - Variação da % em massa do Cr em função da distância para o modelo 1, geometria esférica: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.



Fonte: Autora.

Os demais elementos agiram da mesma maneira, exatamente ao contrário das simulações de geometria planar e encontram-se no apêndice deste trabalho.

5. CONCLUSÕES

Os diferentes modelos de simulações, de geometria planar, utilizados para quantificar a evolução da fração volumétrica de ferrita do aço em estudo mostram claramente que as bases de dados SSOL4/MOB2 permitem que seja formada uma maior fração de ferrita, para um mesmo tempo de solubilização, atingindo-se 4% a mais que os demais.

Também é possível observar que há uma variação dos perfis de composição em relação aos modelos de simulações, os quais dependem do elemento químico em estudo. Percebe-se que apesar da ferrita estabilizar-se entre 100s e 1000s, elementos substitucionais dissolvidos na matriz, como o Cr e o Mn, só entram em equilíbrio em um tempo posterior à estabilização da ferrita, em 2160s.

A validação da fração volumétrica de ferrita em função da temperatura mostrou que até 60s de envelhecimento não há transformação fase, enquanto que de 2 min a 30 min há considerável aumento de ferrita, até quem em 40 min ocorre reequilíbrio das fases α e γ .

Por meio dos resultados obtidos por estereologia quantitativa e ferritoscopia, conclui-se que a simulação computacional de geometria planar não descreve os resultados obtidos em laboratório da quantificação da porcentagem de ferrita, sendo necessários outros estudos para melhorar a resposta da simulação às observações experimentais.

Nota-se que além das novas simulações não descreverem os resultados experimentais, progridem exatamente ao contrário das simulações de geometria planar, mostrando que os elementos podem ser enriquecidos ou empobrecidos numa dada fase dependendo do modelo geométrico que se utiliza para as simulações.

REFERÊNCIAS

- AVRAMI, M. Kinetics of phase change I. *Journal of Chemical Physics*, 1939. p.1103 a 1112.
- BSSA, 2017 – British Stainless Steel Association BAIN, E.C; GRIFFITHS, W.E. An Introduction to the Iron-Chromium Nickel Alloys *Trans*, 1927. AIME, p.166-213.
- BORGENSTAM et al. DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. *Journal of Phase Equilibria*, 2000. v. 21, n°3, p. 269 – 280.
- MORAIS, L. C. Simulação da cinética de formação da fase sigma durante o envelhecimento isotérmico de aço inoxidável dúplex, 2017. Centro Universitário FEI.
- DAVIS, J. R. *Metals Handbook Desk Edition, Second Edition*, 1998. ASM International Handbook Committee. p. 868. Table 4.
- ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. Direct observation of sigma phase formation in duplex stainless steel using in-situ synchrotron X-Ray diffraction, 2007. *Metallurgical and materials transactions*.p. 464-475.
- FORGAS, A. Influência da temperatura de recozimento intercrítico no comportamento mecânico de aço bifásico, 2009. Centro Universitário FEI.
- LEANDRO, R. M. Cinética De Crescimento De Grão Na Solubilização De Um Aço Inoxidável Dúplex, 2016. Centro Universitário FEI.
- MAGNABOSCO, R. Modelling of sigma phase formation during isothermal aging of superduplex stainless steel, 2015. In: *European Stainless Steel Conference – Science & Market*, Praga.
- NILSSON, J.O. Super Dúplex Stainless Steel. *Materials Science and Technology*, 1992. p. 685-700.
- PORTER, D.A; EASTERLING, K.E. *Phase transformations in metals and alloys*. 2 Ed. New York: Taylor & Francis, 1992, 514p.
- PORTGIETER, H. J.; CORTIE, M. B. Determination of the Microstructure and Alloy Element Distribution in Experimental Duplex Stainless Steels, 1991, South Africa. P. 155-165.
- RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V. G. *Phase equilibria in iron ternary alloys*. : London, 1985, p. 316-32.
- SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. Jr. Dúplex Stainless Steel: A tale of two phases. In: *DÚPLEX STAINLESS STEELS*, 1982, Ohio, Conference Proceedings. ASM Metals Park. p. 693-756.

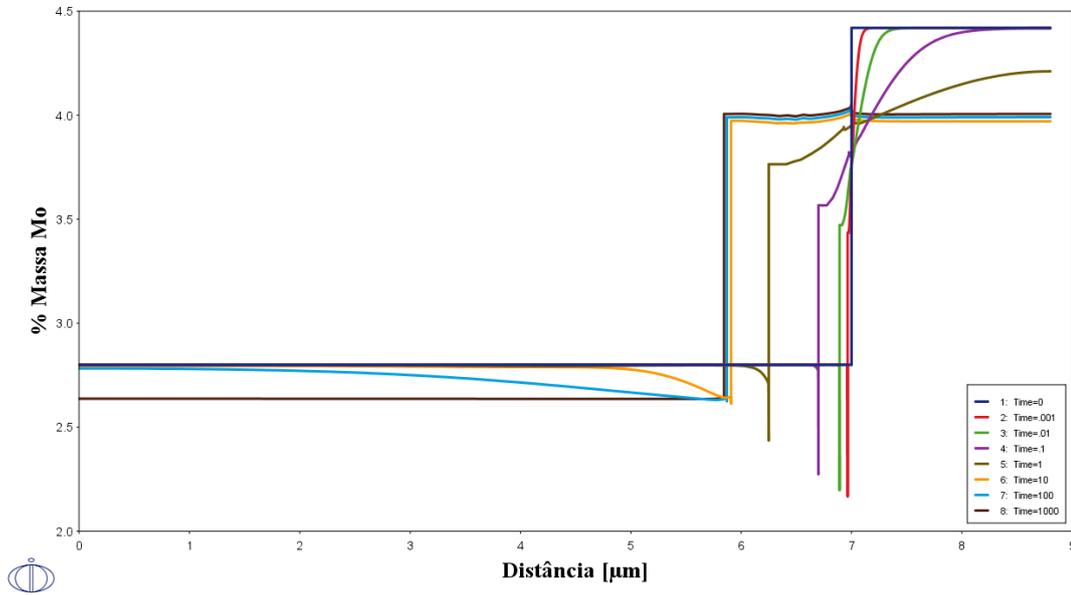
SANTOS, D. C. Estudo das transformações de fase isotérmica do aço UNS S31803 envelhecido entre 700 e 950 °C, 2013. Tese. (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica). Instituto de Tecnologia de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 303p.

SANTOS, C. D.; MAGNABOSCO, R. Kinect study to predict sigma phase formation in duplex stainless steel, 2016. Metallurgical and Materials Transactions A.

Thermo-Calc Software, 2017. Acesso em: Setembro de 2017. Disponível em: <http://www.thermocalc.com/>.

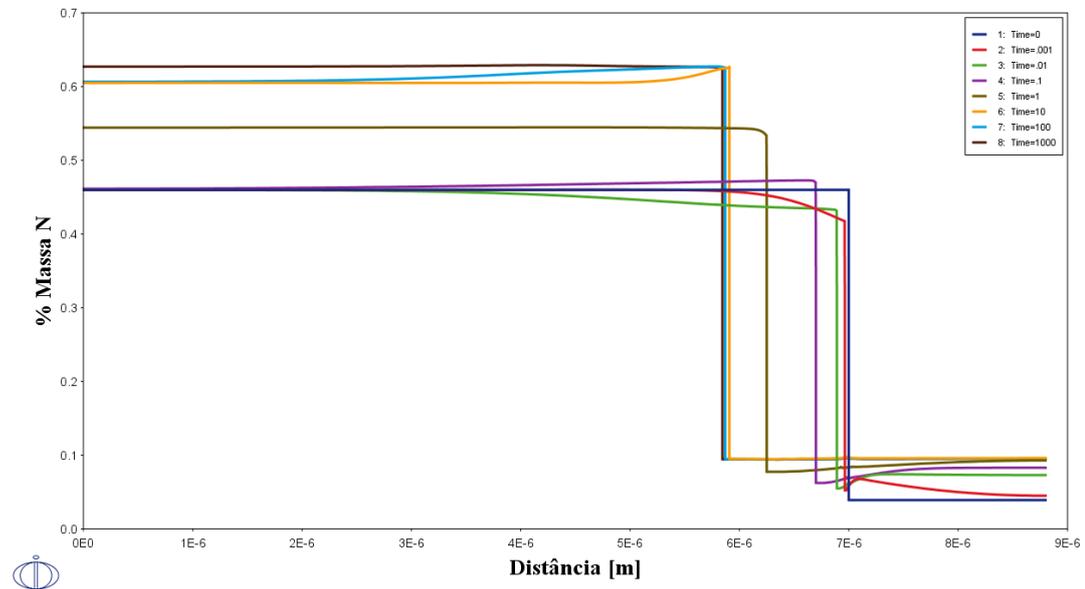
APÊNDICE

Figura 47 - Variação da % em massa do Mo em função da distância para o modelo 1, geometria esférica: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.



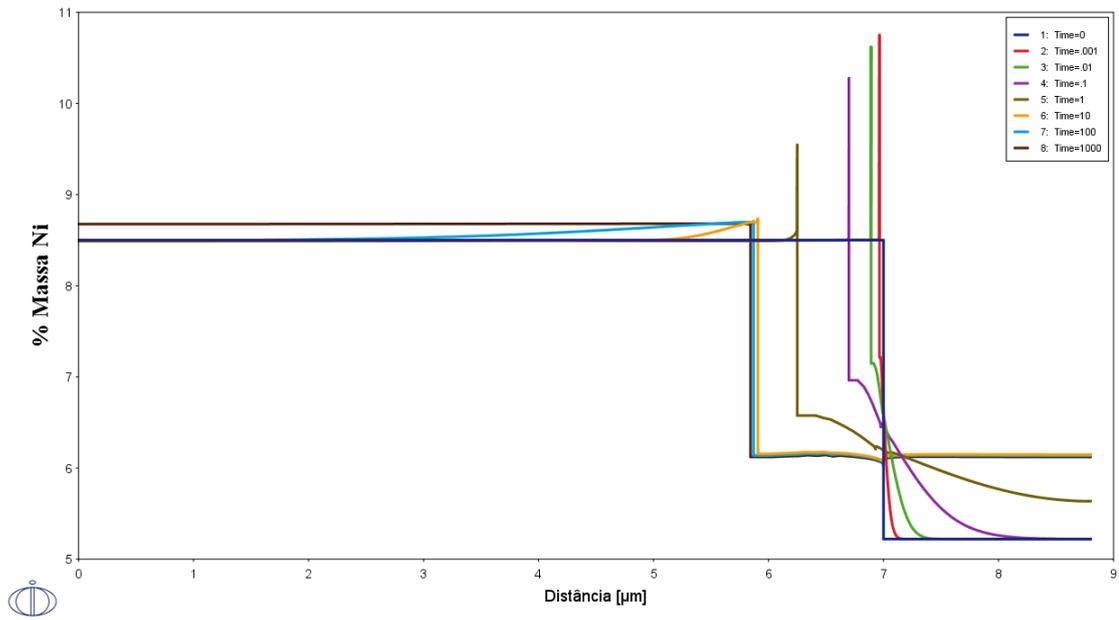
Fonte: Autora.

Figura 48 - Variação da % em massa do N em função da distância para o modelo 1, geometria esférica: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.



Fonte: Autora.

Figura 49 - Variação da % em massa do Ni em função da distância para o modelo 1, geometria esférica: Composição química reduzida e base de dados TCFE8/MOBFE3.



Fonte: Autora.