

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
RENATA CAROLINE MOTA SANTOS

**TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS
S83071 ATRAVÉS DE MODELAMENTO COMPUTACIONAL E SUA VALIDAÇÃO
EXPERIMENTAL**

São Bernardo do Campo

2025

RENATA CAROLINE MOTA SANTOS

**TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS
S83071 ATRAVÉS DE MODELAMENTO COMPUTACIONAL E SUA VALIDAÇÃO
EXPERIMENTAL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Centro
Universitário FEI, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Mecânica. Orientada pelo Prof.
Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2025

Santos, Renata Caroline Mota.

Transformações de fases em aço inoxidável superdúplex UNS S83071
através de modelamento computacional e sua validação experimental /
Renata Caroline Mota Santos. São Bernardo do Campo, 2025.

105 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

1. UNS S83071. 2. Superdúplex. 3. Sigma. 4. ThermoCalc. 5.
DICTRA. I. Magnabosco, Rodrigo, orient. II. Título.



APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

Mestrado

PGM-10

Aluno(a): Renata Caroline Mota Santos

Matrícula: 223.110-8

Título do Trabalho: TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS S83071 ATRAVÉS DE MODELAMENTO COMPUTACIONAL E SUA VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador(a): Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Data da realização da defesa: 30/04/2025

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

A candidata apresentou seu trabalho com segurança, respondeu as arguições da banca de forma segura, e demonstrou as contribuições científicas e tecnológicas de sua dissertação de forma clara. As sugestões de melhoria da banca serão incorporadas ao texto final da dissertação.

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒

REPROVADO ☐

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Prof. Dr. Julio César Dutra

Dr. Carlos Eduardo Pinedo

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

À minha mãe, Adriana, e aos meus avós, Maria e Orlando, que me ensinam sempre buscar minha felicidade e batalhar pelos objetivos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela dádiva da vida e por estar sempre comigo, é graças a Ele que pude alcançar meus sonhos.

À minha mãe, Adriana, que sempre me apoiou e me deu muito amor. Te amo.

Aos meus avós, Maria e Orlando, pela criação e apoio durante toda minha jornada. Obrigada por tudo.

À Juliana, que me apoia e está ao meu lado sempre. Obrigada.

Aos demais familiares que sempre estiveram ao meu lado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pela orientação, paciência, ensinamentos e amizade.

À Alleima pela confiança no trabalho, ensinamentos e incentivo. Agradeço especialmente ao time de pesquisa e desenvolvimento da Suécia: Laura Rioja-Monllor, Darshan Chalapathi, Oscar Öhlin e Daniel Gullberg pelo fornecimento da amostra, realização de testes e todo suporte. Agradeço também ao time da Alleima do Brasil por todo apoio.

À Prof^a. Dr^a. Daniella Caluscio dos Santos pela amizade e ensinamentos.

Ao Centro Universitário FEI pela oportunidade de realizar esse projeto de pesquisa. Aos professores e aos funcionários do Centro de Laboratórios de Materiais, em especial: Caio, Geleci e Fabricio.

Aos amigos que sempre estiveram comigo proporcionando alegrias e ao meu lado em todos os momentos.

A todos que contribuíram de alguma maneira para meu crescimento pessoal e profissional.

“O essencial é invisível aos olhos.”

Antonie de Saint-Exupéry

RESUMO

O aço inoxidável superdúplex UNS S83071 foi desenvolvido recentemente com o objetivo de mitigar a corrosão generalizada em ácidos e bases fortes. Entretanto, por ser um material com elevado teor de elementos de liga (Fe – 0,03%C – 0,50%Si – 0,50-1,50%Mn – 29-31%Cr – 6-8%Ni – 3-4%Mo – 0,80%Cu – 0,28-0,40%N), o estudo sobre a formação de fase sigma e nitretos se torna interessante por diversos aspectos, seja devido ao fato delas serem deletérias à resistência à corrosão do material, ou apresentarem boa resistência à abrasão. Dessa maneira, a presente dissertação estudou, a partir de resultados experimentais e de simulações termodinâmicas, como se dá a transformação das fases no material. Primeiramente, foram realizadas simulações de equilíbrio no Thermo-Calc[®] na base de dados TCFE9 e, posteriormente, foram realizados experimentos de solubilização a 1060 °C e tratamento isotérmico de envelhecimento a 850 °C com o intuito de verificar a formação das fases e suas características utilizando microscopia óptica, difratometria de raios-X, ferritoscopia, microscopia eletrônica de varredura e teste de dureza. A partir de tais resultados, verificou-se que a formação de fase sigma se dá a partir da ferrita com formação de ferrita empobrecida em cromo e molibdênio para tempos até 60 minutos e, para tempos superiores, a formação de sigma se dá a partir da austenita devido ao consumo total da ferrita. A elevada formação de fase sigma promoveu aumento na dureza do material, o que é benéfico para os tubos formadores de espiras, que demandam elevada resistência mecânica. As simulações de cinética em DICTRA[®] foram consistentes com os resultados experimentais, indicando que 60 minutos a 850°C (temperatura de envelhecimento) são suficientes para a máxima formação de sigma, levando a maior dureza, mostrando potencial deste aço para aplicação em tubos formadores de espiras.

Palavras-chave: Aço inoxidável; superdúplex; sigma; nitreto de cromo; UNS S83071; ThermoCalc; DICTRA.

ABSTRACT

The superduplex stainless steel UNS S83071 has recently been developed to mitigate general corrosion in strong acids and bases. However, due to its high alloying element content (Fe – 0.03%C – 0.50%Si – 0.50-1.50%Mn – 29-31%Cr – 6-8%Ni – 3-4%Mo – 0.80%Cu – 0.28-0.40%N), studying the formation of sigma phase and nitrides becomes interesting for various reasons, either because they are detrimental to the material's corrosion resistance or because they provide good wear resistance. Thus, based on experimental results and thermodynamic simulations, this dissertation investigated some important phase transformations in this steel, particularly the sigma phase precipitation. First, equilibrium simulations were performed using Thermo-Calc[®] with the TCFE9 database. Then, solution treatments at 1060 °C and isothermal aging treatments at 850 °C were carried out to assess the percentage of phase formation and their characteristics using optical microscopy, X-ray diffraction, ferritoscopy, scanning electron microscopy, and hardness testing. The results showed that sigma phase formation occurs from ferrite, with the formation of chromium- and molybdenum-depleted ferrite for times up to 60 minutes, and for longer times, sigma formation occurs from austenite due to the total consumption of ferrite. The high formation of the sigma phase promoted increases in the material's hardness, which is beneficial for laying head pipes that require high mechanical strength. DICTRA[®] simulations were consistent with the experimental results, indicating that 60 minutes at 850 °C (aging temperature) is sufficient for maximum sigma formation and increased hardness, showing potential for application in laying head pipes.

Keywords: Stainless steel; super duplex; sigma; chromium nitride; UNS S83071; ThermoCalc DICTRA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Microestrutura em microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado por 30 minutos a 1175 °C mostrando as fases ferrita e austenita em ataque (a) Behara e (b) eletrolítico em ácido oxálico.....	15
Figura 2 - Diagrama Fe-Cr-Ni na temperatura de 1100 °C	16
Figura 3 - Classificação dos aços inoxidáveis dúplex conforme geração e PREN	17
Figura 4 - Diagrama isotérmico do sistema Fe-Cr-Ni-Mo-N com fração fixada de 4%Mo e..	20
Figura 5 - Tubo formador de espira.....	21
Figura 6 - Tubo formador de espira em materiais diferentes	22
Figura 7 - Natureza da interface em função da porcentagem total de fases intermetálicas.....	25
Figura 8 - Precipitação de sigma para o aço UNS S32750 envelhecido a 920 °C por 60 minutos	26
Figura 9 - Esquema da formação de fases da liga UNS S32707 a 950°C	27
Figura 10 - Microestrutura do aço inoxidável UNS S31803 após envelhecimento de 10 minutos na temperatura de 850 °C revelando a presença de ferrita (escuro), austenita (cinza) e sigma (branco)	28
Figura 11 - Fração de sigma e ferrita formada após tratamento de envelhecimento à 850 °C.	29
Figura 12 - Fração em volume das fases em função do tempo de envelhecimento a 800 °C para o UNS S1803	29
Figura 13 - Diagrama de precipitação de fases em função da fração transformada e do tempo para diversas temperaturas.....	31
Figura 14 - Diagrama TTT de formação de fase sigma para a liga UNS S31803.....	32
Figura 15 - Diagrama TTT para o aço inoxidável 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N.....	33
Figura 16 - Formação de nitreto de cromo no centro do grão de ferrita para resfriamento a partir de 1250 °C com taxa de (a) 20 K/s e (b) 100 K/s obtida em microscópio eletrônico de varredura com elétrons secundários.....	34
Figura 17 - MEV de elétrons secundários com a presenças de nitretos de cromo intragranulares para as ligas (a) UNS S32205 e (b) UNS S32750	35
Figura 18 - Micrografia de MEV com elétrons secundários em diferentes aumentos para a liga UNS S32750 (a) e (c) à 1125°C e resfriada e (b) e (d) à 800 °C por 10 minutos	36

Figura 19 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para o UNS S32750 com formação de nitretos de cromo no interior da ferrita	38
Figura 20 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para o material envelhecido a 900 °C por 72h.....	39
Figura 21 - Microscópio eletrônico de transmissão (MET) com preparação em folhas finas para o material envelhecido a 850 °C por 72h com formação de Cr ₂ N associado à formação de fase sigma.....	39
Figura 22 - Modelo (a) 1 e (b) 2 para simulação em DICTRA [®]	42
Figura 23 - Volume de fração de sigma em função do tempo de envelhecimento do UNS S31803 a 940 °C	43
Figura 24 - Comparativo entre experimental e simulação computacional para a formação de fase sigma em função do tempo para envelhecimento a 850 °C da liga UNS S31803	44
Figura 25 - Curva CCT para a formação de 1% em volume de sigma para o aço UNS S31803	45
Figura 26 - Amostra de UNS S83071 a ser utilizada na dissertação	46
Figura 27 - Sentido de análise da amostra de UNS S83071	48
Figura 28 - Desenho esquemático das células difusivas considerada na simulação, com as setas indicando a posição em que sigma poderá se formar.	51
Figura 29 - Simulação computacional no Thermo-Calc [®] na base dados TCFE9 para verificar a fração em volume das fases em função da temperatura.....	53
Figura 30 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra como recebida ...	54
Figura 31 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra solubilizada a 1060	55
Figura 32 - Imagem de MEV com elétrons secundários para a amostra solubilizada a 1060 °C	56
Figura 33 - EBS na amostra solubilizada a 1060 °C	56
Figura 34 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra envelhecida a 850 °C por 10 minutos (a) 500x (b) 1000x (c) 4000x	57
Figura 35 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos (a) 500x (b) 1000x.....	60
Figura 36 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos enfatizando a trinca	61
Figura 37 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra envelhecida a 850	

°C por 60 minutos (a) 1000x (b) 4000x.....	62
Figura 38 - EDS na amostra envelhecida a 850 °C por 60 minutos	63
Figura 39 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra envelhecida a 850 °C por 600 minutos.....	64
Figura 40 - Ensaio de EDS para um campo da amostra envelhecida a 859°C por 600 minutos	65
Figura 41 - Ensaio de EBSD para as amostras (a) como recebida, (b) solubilizada a 1060 °C, e envelhecidas a 850 °C por (c) 10 minutos, (d) 30 minutos, (e) 60 minutos e (f) 600 minutos sendo a fase vermelha representando a ferrita, em verde a austenita e em azul a fase sigma.....	67
Figura 42 - Dureza Vickers com carga de 5kgf para diferentes tempos de envelhecimento a 850 °C	72
Figura 43 - Microscopia óptica da amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos após ataque em 10% NaOH por 5 segundos	73
Figura 44 - Microscopia óptica da amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos sob análise do <i>ImageJ</i>	74
Figura 45 - Amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos com trinca transgranular à sigma	76
Figura 46 - Fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento	77
Figura 47 - Difratoograma da raio-X da amostra como recebida.....	78
Figura 48 - Difratoograma da raio-X da amostra solubilizada a 1060 °C por uma hora	79
Figura 49 - Difratoograma da raio-X da amostra envelhecida a 850 °C por 10 minutos.....	80
Figura 50 - Difratoograma da raio-X da amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos.....	81
Figura 51 - Difratoograma da raio-X da amostra envelhecida a 850 °C por 60 minutos.....	82
Figura 52 - Difratoograma da raio-X da amostra envelhecida a 850 °C por 600 minutos.....	83
Figura 53 - Simulação difusiva do Modelo A para diferentes tamanhos de célula	84
Figura 54 - Simulação difusiva do Modelo B para diferentes tamanhos de célula	85
Figura 55 - Fração em volume de ferrita em função do tempo para os resultados de ferritoscópio e a simulação com o tamanho de célula adaptado.....	86
Figura 56 - Fração em volume de sigma em função do tempo para os resultados de estereologia quantitativa e a simulação com o tamanho de célula adaptado.....	87
Figura 57 - Perfil de cromo obtido em simulação computacional para o tamanho de célula adaptado considerando tratamento de 600 minutos.....	88
Figura 58 - Perfil de cromo obtido em simulação computacional para o tamanho de célula adaptado considerando tratamento de 600 minutos.....	88

Figura 59 - Porcentagem de ferrita a 850°C em função do tempo para diversos aços inoxidáveis do tipo dúplex.....	93
Figura 60 - Porcentagem de sigma a 850°C em função do tempo para diversos aços inoxidáveis do tipo dúplex.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da liga UNS S83071	18
Tabela 2 - Composição química da amostra a ser estudada	47
Tabela 3 - Resultados obtidos no ferritoscópio para todas condições	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	11
2	REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1	AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX	14
2.1.1	Metalurgia dos aços inoxidáveis dúplex	19
2.2	PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS	21
2.2.1	Fase sigma	23
2.2.2	Nitretos de cromo	33
2.3	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	40
2.3.1	Thermo-Calc®	40
2.3.2	DICTRA®	41
3	METODOLOGIA	46
3.1	SIMULAÇÕES DE EQUILÍBRIO	47
3.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	47
3.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	48
3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
3.3.2	Ferritoscopia	48
3.3.3	Dureza Vickers	49
3.3.4	Microscopia óptica	49
3.3.5	Difratometria de raios-X	49
3.4	SIMULAÇÕES DIFUSIVAS	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	SIMULAÇÕES DE EQUILÍBRIO	52
4.2	MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	53
4.3	FERRITOSCÓPIO	70
4.4	DUREZA	70
4.5	MISCROSCOPIA ÓPTICA (MO)	72
4.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	77
4.7	SIMULAÇÕES DE CINÉTICA	84
4.8	COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS	89

4.9 COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES AÇOS DÚPLEX COM RELAÇÃO À FORMAÇÃO DE FASE SIGMA	92
5 CONCLUSÕES.....	95
6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	96
REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As ligas de aços inoxidáveis do tipo dúplex são compostas por ferro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni) com adições de molibdênio (Mo) e nitrogênio (N). Elas possuem microestrutura composta por ferrita (α) e austenita (γ) com fração em volume das fases muito similar, apresentando em torno de 40 a 45% de fase α e 55 a 60% de fase γ (Gun, 1997; Nilsson, 1992; Sedriks, 1996; Solomon; Devine, 1982; Magnabosco, 2009).

Esses materiais apresentam uma combinação atrativa de propriedades mecânicas e resistência à corrosão (Nilsson et al, 2000), sendo utilizadas em diferentes aplicações da indústria nos segmentos petroquímicos, químicos, papel e celulose, óleo e gás, entre outros.

Segundo Öhlin e Gullberg (2022), quando comparado com os austeníticos, os aços do tipo dúplex apresentam vantagens em relação a resistência à corrosão por pite e corrosão sob tensão em meios com cloretos, além de mais elevada resistência mecânica. Dessa forma, muitos dos desenvolvimentos de novas ligas de aço inoxidável dúplex tiveram enfoque em proporcionar avanços em relação a tais vantagens.

Geralmente, os aços inoxidáveis dessa categoria lançados nos últimos anos apresentavam também moderada resistência à corrosão generalizada. Contudo, viu-se a necessidade de desenvolvimento de uma liga com enfoque neste aspecto devido à elevada taxa de corrosão dos superdúplex em alguns meios ácidos e básicos (Alleima, 2024). Dessa forma, deu-se o lançamento recente da empresa Alleima de uma nova liga superdúplex, o SAF™ 3006 (UNS S83071).

A liga apresenta composição típica de Fe – 0,03%C – 0,50%Si – 0,50-1,50%Mn – 29-31%Cr – 6-8%Ni – 3-4%Mo – 0,80%Cu – 0,28-0,40%N, proporcionando PREN mínimo de 43,5, limite de escoamento mínimo de 680 MPa e limite de resistência à tração mínimo de 830 MPa (Öhlin; Gullberg, 2024; Alleima, 2024).

Comparando tal liga com o AISI 316/316L, um dos aços inoxidáveis austeníticos mais comuns do mercado, tem-se que este possui PREN mínimo de 24, limite de escoamento mínimo de 220 MPa e limite de resistência à tração mínimo de 515 MPa (Alleima, 2024), tendo o SAF™ 3006 um limite de escoamento três vezes superior ao do AISI 316/316L.

Öhlin e Gullberg (2022) e Öhlin e Gullberg (2024) publicaram trabalhos para divulgação sobre a liga e seus dados obtidos em relação a resistência à corrosão. Os autores realizaram ensaios em relação à corrosão por pite e em fresta, mecanismos de corrosão estes em que os dúplex apresentam bons resultados, além de testes de corrosão intergranular e generalizada em meios de ácido clorídrico, sulfúrico com e sem cloretos, fórmico, nítrico,

hidróxido de sódio e de potássio. De acordo com esses autores, o material apresentou resultados superiores em corrosão generalizada em comparação aos aços dúplex recomendados para cada aplicação dos meios ácidos e básicos, como é o caso do UNS S32750, UNS S32906 e UNS S32304, além de melhor resistência à corrosão ao ser comparado com outras ligas austeníticas (UNS S08904, UNS S30403, UNS S31254) e de níquel (UNS N08825) tipicamente utilizadas nas indústrias químicas e de óleo e gás. Os autores estudaram, por exemplo, o comportamento do material em relação ao meio de ácido fórmico para diferentes concentrações na sua temperatura de ebulição, em que a liga apresentou resultado superior ao aço UNS S32750 e à liga de níquel UNS N08904.

A elevada quantidade de elementos químicos (especialmente Cr, Mo e N) torna este material suscetível à formação de fase sigma e nitretos, deletérias ao comportamento eletroquímico por prejudicar a ação protetiva da película passiva, por formar regiões empobrecidas nesses elementos (Magnabosco; Morais; Dos Santos, 2019; Morais; Magnabosco, 2017). Por outro lado, como abordado por Gilman (1951) em estudos iniciais sobre a fase sigma, tal formação pode provocar o endurecimento do material em elevadas temperaturas, sendo interessante para aplicações nessa condição para atuar com resistência à abrasão, como é o caso dos tubos formadores de espiras na produção de fio-máquina.

Por conta da complexidade da metalurgia dessa liga - associada com as transformações de fase - há possibilidade de formação de intermetálicos a depender da temperatura de uso ou fabricação, tornando-se fundamental entender como se dá a precipitação de fases no material. Assim, a presente dissertação discorre sobre a formação de sigma e nitretos nesta liga superdúplex com o objetivo de mitigar problemas relativos à soldagem, tratamento térmico e possíveis processos de fabricação - laminação, forjamento ou conformação de chapas - ou até mesmo verificar a quantidade de fase formada como possível estratégia para melhoria da resistência à abrasão.

Para que isso fosse possível, o presente trabalho utilizou simulações nos *softwares* Thermo-Calc[®] e DICTRA[®], para compreender como se dá a formação de tais fases. Com o primeiro *software* foi possível a realização de simulações de equilíbrio termodinâmico, enquanto o segundo permitiu verificar a cinética das transformações de fase controladas por difusão.

O Thermo-Calc[®] foi utilizado primeiramente com o intuito de definir a faixa de temperatura de solubilização, e a de formação de fase sigma e de nitretos. A partir de tais resultados, os experimentos de solubilização e envelhecimento foram realizados. Posteriormente, a fim de uma melhor compreensão acerca da cinética de formação das fases,

os resultados obtidos experimentalmente nos tratamentos de envelhecimento foram simulados em DICTRA[®].

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesse capítulo serão abordados os conceitos sobre os aços inoxidáveis dúplex que abrangem sua definição, aplicações e formações de fases. Também será abordada a cinética e formação de fase sigma e nitretos. A simulação computacional será apresentada com foco nos *softwares* utilizados no projeto (Thermo-Calc[®] e DICTRA[®]), a fim de compreender seu funcionamento e como serão essenciais para a execução deste trabalho.

2.1 AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX

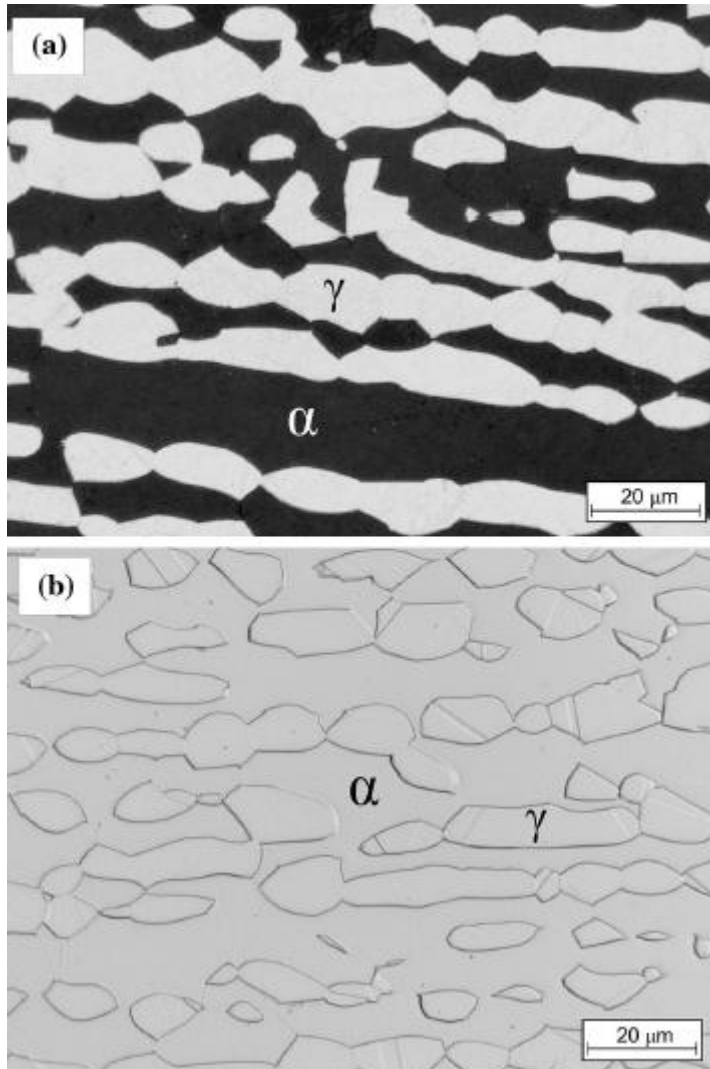
Os aços inoxidáveis são materiais que apresentam um mínimo de aproximadamente 11% de cromo em sua composição química (Davis, 1994; Sedriks, 1996). Este elemento promove a formação de uma película passiva autorregenerativa na superfície do material que é capaz de torná-lo resistente à corrosão em diversos meios. Além do cromo, elementos como nitrogênio e molibdênio também auxiliam no aumento da resistência à corrosão destes materiais (Sedriks, 1996). Tais fatores tornam os aços inoxidáveis interessantes para uso em indústrias químicas, petroquímicas, de papel e celulose, entre outros.

Esta classe de aço pode ser dividida em cinco categorias, das quais quatro dizem respeito à microestrutura do material: ferríticos, austeníticos, martensíticos ou dúplex (contendo as fases ferrita e austenita). A quinta categoria é relacionada ao tratamento térmico, a dos endurecíveis por precipitação (Davis, 1994). No presente projeto, será estudado o aço inoxidável dúplex.

Os aços inoxidáveis do tipo dúplex são ligas que possuem em sua microestrutura ferrita – α (de estrutura cúbica de corpo centrado) e austenita – γ (de estrutura cúbica de face centrada) com volume das fases muito similar, apresentando em torno de 40 a 45% de fase α e 55 a 60% de fase γ (Gunn, 1997; Nilsson, 1992; Sedriks, 1996; Solomon; Devine, 1982; Magnabosco, 2009).

Na Figura 1 é possível verificar a microestrutura típica de um aço inoxidável dúplex após solubilização a 1175 °C por 30 minutos apresentando somente ferrita e austenita (Dos Santos; Magnabosco, 2016).

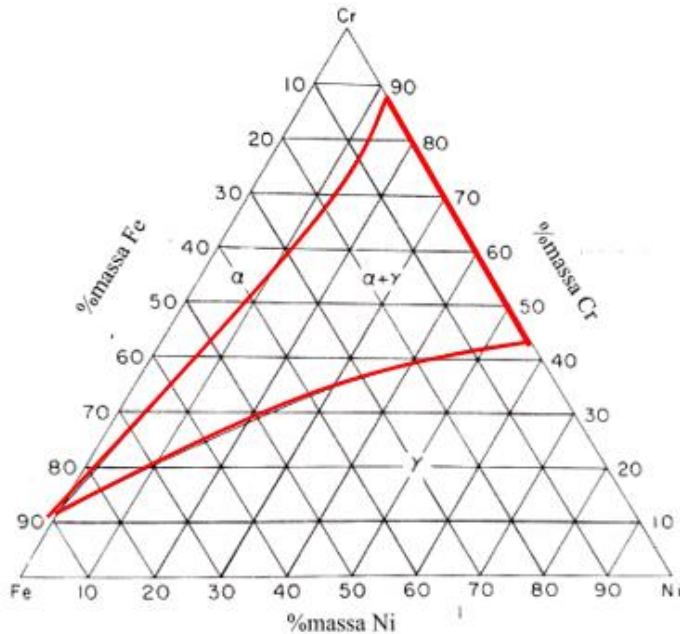
Figura 1 - Microestrutura em microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado por 30 minutos a 1175 °C mostrando as fases ferrita e austenita em ataque (a) Behara e (b) eletrolítico em ácido óxalico



Fonte: Dos Santos e Magnabosco, 2016.

Tal microestrutura foi descrita pela primeira vez por um trabalho publicado por Bain e Griffith (1927) sobre o sistema Fe-Cr-Ni, no qual verificaram a existência de um campo no diagrama ternário que possuía concomitantemente ferrita e austenita em diversas temperaturas (Nilsson, 1992; Solomon; Devine, 1982). Na Figura 2 é possível observar o diagrama ternário Fe-Cr-Ni na temperatura de 1100 °C, em que a região limitada pelas curvas em vermelho revela tal campo constituído por ferrita e austenita.

Figura 2 - Diagrama Fe-Cr-Ni na temperatura de 1100 °C



Fonte: Autora “adaptado de” Raynor e Rivlin, 1988, p.323.

Após o trabalho de Bain e Griffith (1927), outros artigos relevantes foram publicados acerca desse sistema e, na década de 1930, iniciou-se a comercialização dos aços inoxidáveis do tipo duplex (Nilsson, 1992).

Sua utilização se dá principalmente nas indústrias químicas, petroquímicas, e de papel e celulose. Esses materiais possuem maior limite de escoamento e resistência à corrosão sob tensão em meio com cloretos quando comparado aos austeníticos, maior tenacidade e ductilidade em relação aos ferríticos, além de excelente resistência à corrosão por pite e em fresta, tornando-os excelentes para tais aplicações (Davis, 1994; Öhlin; Gullberg, 2022).

A primeira geração dos aços inoxidáveis duplex estava relacionada a ligas sem nitrogênio na composição química. Já na segunda geração, houve aumento do teor desse elemento químico, que possibilita a formação da austenita em alta temperatura, promovendo melhor partição de cromo e molibdênio entre as fases. Além disso, a adição de nitrogênio proporcionou melhorias na resistência à corrosão por pite dessas ligas (Sedriks, 1996; Nilsson 1992; Hertzman; Charles, 2011; Davidson; Redmond, 1990; Öhlin; Gulllberg, 2022).

Com o passar do tempo, mais estudos foram realizados com esses materiais a fim de entender a influência dos elementos químicos, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas, e com isso outras ligas foram desenvolvidas. Nilsson (1992) relata em seu artigo de revisão sobre aços inoxidáveis duplex que ao longo dos anos a necessidade de materiais ainda mais resistentes à corrosão por pite e sob tensão em meios com cloretos permitiu subdivisões

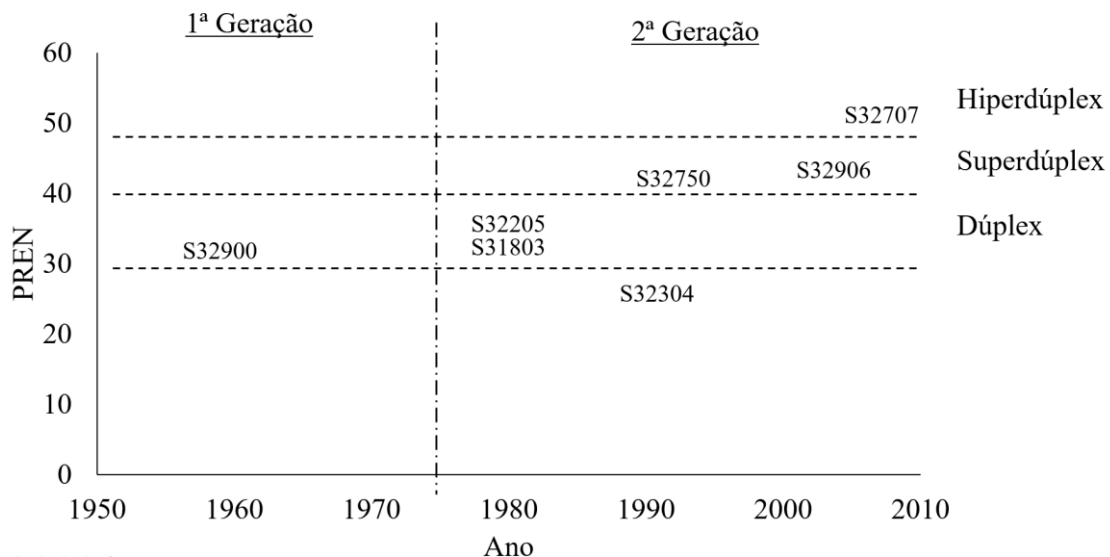
na categoria dos aços inoxidáveis dúplex por intermédio do valor de PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*). Este número está associado à Equação 1 citada por Nilsson (1992) que leva em consideração a composição química do material em estudo. Assim, quanto maior o valor de PREN, maior a resistência à corrosão por pite do material.

Vale ressaltar que, apesar de largamente aceita no meio industrial, a equação do PREN é uma equação de natureza empírica, que pode ser relacionada a demais elementos químicos que estão presentes nos aços inoxidáveis, a depender da literatura a ser considerada como base.

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

Assim, dependendo do valor de PREN, os materiais podem ser classificados como lean dúplex (PREN de até 30), dúplex (PREN de 30 a 40), superdúplex (PREN de 40 a 48) e hiperdúplex (PREN acima de 48). Na Figura 3 é possível verificar a classificação de alguns aços inoxidáveis dúplex conforme geração e PREN até o ano de 2010.

Figura 3 - Classificação dos aços inoxidáveis dúplex conforme geração e PREN



Fonte: Autora “adaptado de” Sandvik, 2020.

Com o intuito de mitigar ainda mais os danos causados por corrosão nos diversos segmentos industriais, o desenvolvimento de novas ligas é contínuo. Assim, Öhlin e Gullberg (2022) e Öhlin e Gullberg (2024) apresentaram ao mercado uma nova liga superdúplex, a UNS S83071 ou SAF™ 3006, material que será objeto de estudo no presente trabalho.

O UNS S83071 foi incluso na ASTM A789 e A790, que dizem respeito a tubulações de aços inoxidáveis dúplex, com aprovação de acordo com a ASME Seção VIII Code Case 2914 (Öhlin; Gullberg, 2022). Na Tabela 1 há mais detalhes sobre as faixas admitidas de cada elemento de liga.

Tabela 1 - Composição química da liga UNS S83071

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,030	0,50	0,50-1,50	0,030	0,020	29,0-31,0	6,0-8,0	3,0-4,0	0,80	0,28-0,40

Fonte: Autora “adaptado de” Öhlin e Gullberg, 2022, p.2.

O UNS S83071 foi desenvolvido para atuar com boa resistência à corrosão generalizada em ambientes ácidos e na presença de hidróxido de sódio, com todas as vantagens aqui citadas dos aços inoxidáveis dúplex em relação a resistência à corrosão por pite e em fresta, por exemplo (Öhlin; Gullberg, 2022; Öhlin; Gullberg, 2024).

Esse aço possui elevados teores de cromo, molibdênio e nitrogênio, que promovem tal resistência à corrosão. Por outro lado, tornam este material suscetível à formação de nitretos e de fase sigma, criando regiões empobrecidas nesses elementos, extremamente deletérias ao comportamento eletroquímico por prejudicar a ação protetiva da película passiva (Magnabosco; Morais; Dos Santos, 2019; Morais, 2017). Contudo, para algumas aplicações, como equipamentos usados na produção de fio-máquina, a formação de sigma e demais intermetálicos pode ser favorável em relação a resistência à abrasão do material (Gilman, 1951; Moreira, 2023; Moreira; Maia; Faria, 2024).

Há diversos relatos na literatura sobre a formação de fase sigma e formação de nitretos em aços inoxidáveis da categoria superdúplex (Magnabosco, 2019; Magnabosco; Fiorante, 2015; Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015). Nilsson et al (2000) em estudo do superdúplex 29Cr-6Ni-2Mo-0,38N, composição química muito similar ao material em estudo nessa dissertação, verificaram a presença das duas fases na microestrutura do material após tratamentos térmicos de envelhecimento, tornando-se relevante o estudo para o UNS S83071.

Devido à metalurgia dos aços inoxidáveis da classe dúplex - possibilidade de formação de fases intermetálicas a depender da temperatura de uso ou fabricação -, torna-se fundamental entender como se dá a precipitação de fases no material. Assim, a presente dissertação discorrerá sobre a formação de fase sigma e de nitretos na liga superdúplex com o objetivo de mitigar problemas relativos à soldagem, tratamento térmico, possíveis processos de fabricação

na utilização desta liga e até mesmo entender como a precipitação de tais fases pode trazer benefícios ao material.

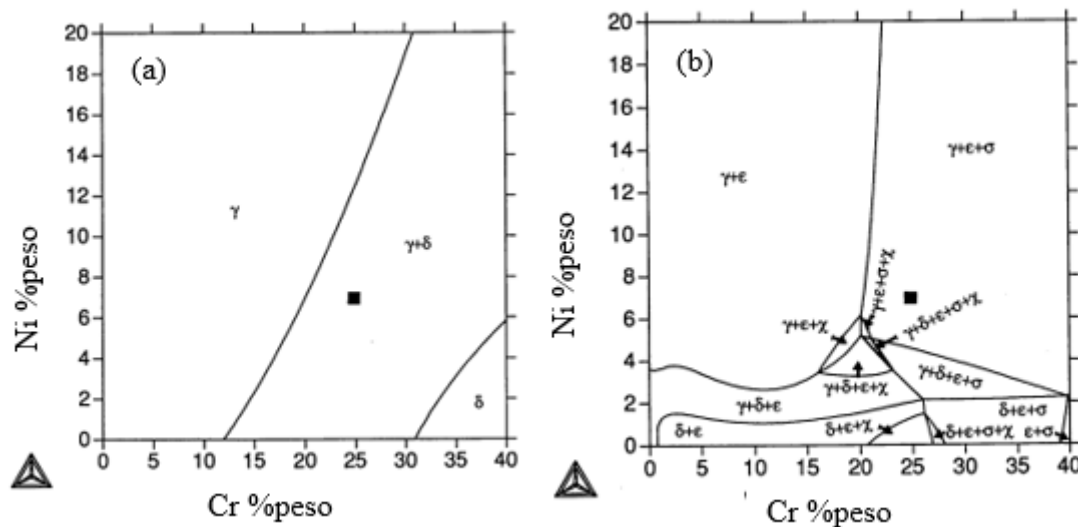
2.1.1 Metalurgia dos aços inoxidáveis dúplex

Na solidificação dos aços austeno-ferríticos, usualmente é a ferrita a primeira fase a se formar, seguida da precipitação e crescimento da austenita (γ) nos contornos α/α em direções cristalográficas preferenciais, sendo que a quantidade da fase γ formada está relacionada com a taxa de resfriamento do material, ou seja, quanto menor a taxa, maior a quantidade de austenita formada (Sedriks, 1996).

No caso do superdúplex 25Cr-7Ni, por exemplo, no intervalo de 1000 °C a 1200 °C as únicas fases estáveis são ferrita e austenita, sendo o intervalo de temperatura adequado para realização de trabalho a quente no material, que estará ausente de fases intermetálicas nessa faixa de temperatura (Nilsson, 1992).

Nilsson (1992) fixou os teores de molibdênio (4%) e nitrogênio (0,3%) e plotou as isopletras com variação dos teores de cromo e níquel para diferentes temperaturas. De acordo com a Figura 4a, em 1200 °C tem-se somente ferrita e austenita para a liga sinalizada por um quadrado no diagrama; já quando há um resfriamento até a temperatura de 800 °C (Figura 4b) é possível perceber que os campos com presença de fases intermetálicas são bastante expressivos no sistema, havendo fase sigma na condição de equilíbrio nessa temperatura. Sabendo-se de tais comportamentos, é nítida a relevância do estudo sobre a formação de fases nesses materiais.

Figura 4 - Diagrama isotérmico do sistema Fe-Cr-Ni-Mo-N com porcentagem fixada de 4%Mo e 0,3%N a (a) 1200 °C e (b) 800 °C



Fonte: Autora “adaptado de” Nilsson, 1992, p. 687.

A partir da literatura, Nilsson (1992) verificou que normalmente o trabalho a quente nos aços inoxidáveis superdúplex é feito de 1000 °C a 1200 °C podendo atingir até 1300 °C e o tratamento térmico de solubilização em torno de 1050 °C a 1100 °C para garantir a microestrutura dúplex. Após esses processos, o material é resfriado a taxas que impeçam transformações envolvendo fases deletérias durante o resfriamento, garantindo que as únicas fases presentes sejam a austenita e a ferrita.

Os elementos de liga estão diretamente relacionados à estabilidade dessas duas fases, bem como a formação de fases deletérias no material, sendo de suma importância compreender a função da adição de cada elemento de liga.

A adição de cromo, molibdênio (estabilizadores de ferrita) e nitrogênio (estabilizador da austenita) é feita com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão por pite. Por outro lado, o cromo e o molibdênio auxiliam na formação de fase sigma (σ), componente que será abordado no próximo capítulo (Sedriks, 1996; Merello, 2003).

Além disso, o nitrogênio auxilia na partição dos demais elementos entre as fases e promove melhorias na soldabilidade, como já mencionado anteriormente sobre os aços do tipo dúplex de segunda geração. Por outro lado, elevados teores deste elemento possibilitam a formação de nitretos quando o material é exposto à elevadas temperaturas (Sedriks, 1996; Lo; Shek; Lai, 2009).

2.2 PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS

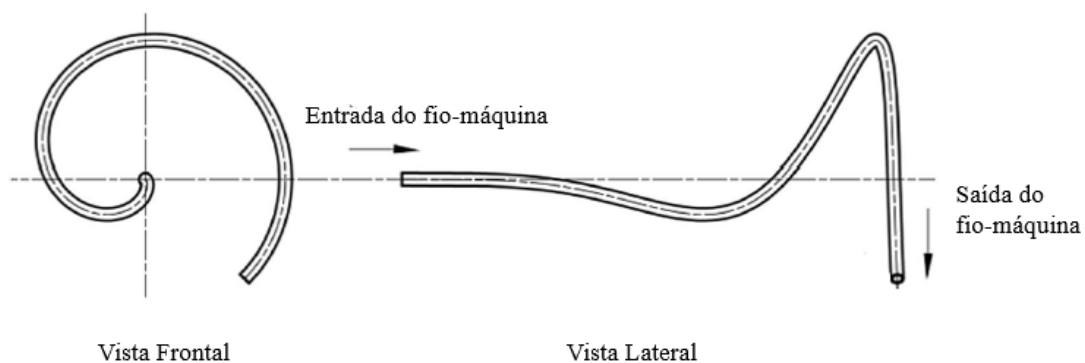
Os aços inoxidáveis do tipo dúplex apresentam diferenças de quais fases são estáveis dependendo da temperatura e dos elementos de liga. Podem apresentar precipitação de fases no caso de aplicação em temperatura elevada, tratamento térmico ou soldagem realizados fora dos padrões desejáveis para a liga, dentre outros fatores.

Para esses materiais pode haver a formação de fase sigma, nitretos, fase chi, carbonetos, entre outras (Davis, 1994; Melo, 2013). Dentre elas, a fase sigma é a que promove maior influência na tenacidade e no comportamento de resistência à corrosão da liga, e é a fase formada em maior fração volumétrica.

Estudou-se bastante sobre o efeito deletério da fase sigma (Adhe et al, 1996; Silva et al, 2021; Kobayashi; Wolyne, 1999, Kim et al, 2013), porém Gilman (1951) citou em seu artigo que a formação dessa fase pode promover resistência à abrasão em elevadas temperaturas. Atualmente, tal aplicação é explorada nos tubos formadores de espiras no segmento siderúrgico.

Esses tubos são utilizados na última etapa da produção de fio-máquina com o intuito de comercializá-los em bobinas. O equipamento, popularmente conhecido como *Laying Head*, possui uma tubulação (*Laying Head Pipe*) em seu interior com curvaturas calculadas para que o fio-máquina entre linear e tenha sua saída em bobina (Yao et al, 2019; Mukhopadhyay; Bhattacharyya, 2013; Moreira, 2023). A Figura 5 mostra o desenho do tubo para essa aplicação, que possui em média 50 mm de diâmetro externo, 5 mm de espessura de parede e comprimento variando de 4 a 6 m.

Figura 5 - Tubo formador de espira



Fonte: Autora “adaptado de” Yao et al, 2019, p. 3.

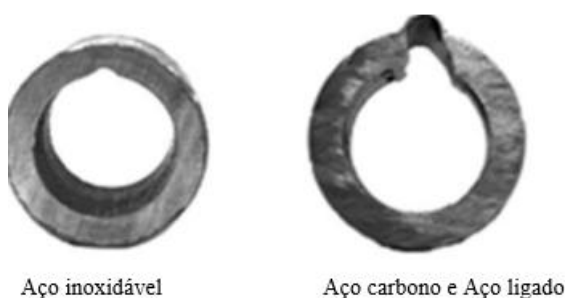
O arame tem sua entrada pelo tubo (Figura 5) em alta velocidade e temperatura (700-900 °C) e, devido também à geometria do tubo, provoca elevado desgaste nas regiões de mudança de ângulo do tubo levando a formação de sulcos, ocasionando paradas de manutenção frequentes e diminuição da produtividade (Yao et al, 2019; Moreira, 2023).

Na literatura diversos autores relatam sobre alguns fatores determinantes para o bom rendimento do tubo formador de espira: material do tubo, temperatura do processo, velocidade e diâmetro do fio-máquina, sendo os trabalhos com diferentes enfoques em relação a estes fatores (Yao et al, 2019; Spaghetti, 2016; Moreira; Maia; Faria, 2024; Moreira, 2023). Alguns deles, como são os casos dos trabalhos de Mukhopadhyay e Bhattacharyya (2013), Spaghetti (2016) e Moreira (2023) que trazem à tona a seleção de materiais como fator relevante para o processo.

Mukhopadhyay e Bhattacharyya (2013) estudaram o comportamento do aço-liga P5 em relação ao comportamento do tubo formador de espira e verificaram que a elevada temperatura da superfície interna com contato contínuo do arame promoveu diminuição da dureza na região de desgaste ao ser comparada com a superfície externa do tubo. Isso pois a martensita presente na estrutura do aço-liga P5 se transformou em ferrita e cementita globular, tornando o material mais macio e, conseqüentemente, menos resistente à abrasão.

Spaghetti (2016), em artigo sobre tal aplicação, ressalta sobre a elevada abrasão causada pelo fio-máquina em alta temperatura e velocidade no tubo formador de espira e a utilização de aço inoxidável dúplex, no caso UNS S32750, devido à formação de intermetálicos benéficos para tal aplicação. A autora destaca a diferença da vida útil do tubo ao compará-lo com aços de baixa liga (P9 e P22) e aços ao carbono (Figura 6), em que o aço inoxidável apresentou menor abrasão -menor formação de sulcos- e, conseqüentemente, maior vida útil e possibilidade de maior produtividade devido ao aumento de velocidade no processo. Segundo o estudo, com o aço dúplex foi possível produzir cerca de cinco vezes mais fio-máquina do que os demais materiais estudados considerando-se as mesmas condições de processo.

Figura 6 - Tubo formador de espira em materiais diferentes



Fonte: Autora “adaptado de” Spaghetti, 2016, p.331.

Posteriormente, Moreira (2023) estudou as precipitações de sigma e nitretos nessa aplicação e as associou ao aumento de desempenho. O autor solubilizou a amostra a 1150 °C resfriando-as até as temperaturas de 850, 950 e 1050 °C (três condições distintas), e mantendo-as nestas temperaturas por 10 minutos, 30 minutos, 150 minutos e 24 horas de envelhecimento. Além disso, o autor também realizou alguns ensaios tribológicos para relacionar o desgaste do tubo com o diâmetro do fio máquina e a velocidade do processo.

O estudo mostra que a 850 °C, por exemplo, houve aumento de 54% na dureza do material com a formação de 26,87% em volume de sigma e 0,37% de nitretos após 24h de tratamento térmico de envelhecimento, sendo benéfico para o comportamento aos tubos formadores de espiras. Diferentemente do encontrado por Mukhopadhyay e Bhattacharyya (2013) para o aço-liga, quando os dúplex são expostos a elevadas temperaturas, sua dureza é aumentada assim como sua resistência à abrasão na temperatura de uso, ou seja, na temperatura de fabricação dos fios-máquinas.

Dessa forma, considerando-se somente a escolha do material para a aplicação, tem-se a relevância do estudo da precipitação da fase sigma e nitretos, apesar de sua formação ser deletéria para utilizações habituais dessas ligas quando o requisito é de melhoria à resistência à corrosão. Ambas as fases serão abordadas nos tópicos seguintes desse capítulo.

2.2.1 Fase sigma

A fase sigma (σ) é uma fase de estrutura tetragonal com trinta átomos por célula unitária que se forma nos aços inoxidáveis expostos em altas temperaturas em tempos elevados. Foi descoberta Bain e Griffiths (1927) após observarem uma fase muito frágil e com alta dureza em temperatura ambiente ao estudarem ligas do sistema Fe-Cr-Ni (Hall; Algie, 1966; Dos Santos, 2013; Padilha; Guedes, 1994, Kim et al, 2013).

A fase é formada preferencialmente a partir da ferrita, e tal fenômeno é comprovado em diversos estudos sobre as ligas do sistema Fe-Cr-Ni-Mo, como no trabalho de Hall e Algie (1966), já que a fase é rica em elementos formadores de ferrita, e assim sua nucleação nesta fase é facilitada (Gilman, 1951; Melo, 2015).

A fase sigma é considerada deletéria na maioria das aplicações para os aços inoxidáveis pois, devido à sua fragilidade, diminui a tenacidade desses aços. Além disso, provoca diminuição da resistência à corrosão já que é uma fase rica em cromo e molibdênio (Dos Santos, 2013; Guilherme; De Oliveira, 2012), provocando o consumo destes na formação desta fase e, conseqüentemente, prejudicando a formação da película passiva.

Além do cromo, outros elementos promovem a formação da fase sigma, como é o caso do molibdênio, silício, alumínio e titânio, enquanto os elementos formadores de austenita reduzem a possibilidade de sua formação, como níquel, carbono e nitrogênio (Hall; Agie, 1966).

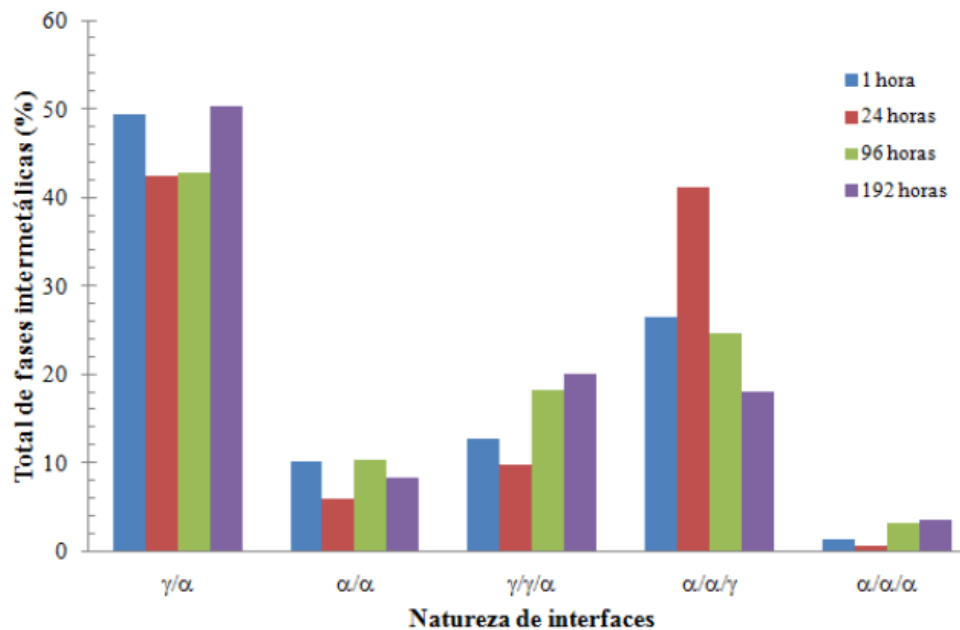
O carbono, por exemplo, reduz a precipitação de sigma por intermédio da formação de carbonetos que diminuem o teor local de cromo do material; assim, a fase só se forma após a precipitação dos carbonetos (Hall; Agie, 1966; Padilha; Guedes, 1994). Por outro lado, tais carbonetos podem ser sítios de nucleação de σ , o que reduziria o tempo de sua formação (Hall; Agie, 1966).

Ao estudar sobre a formação de sigma nos aços inoxidáveis da categoria dúplex, tem-se que os denominados superdúplex possuem a precipitação mais acentuada devido aos elevados teores de cromo e molibdênio ao ser comparado com os dúplex convencionais (Nilsson, 1992), o que corrobora sobre a fase ser rica em ambos os elementos químicos.

De acordo com Villanueva et al. (2006), a precipitação da fase sigma ocorre a partir da ferrita, por apresentar elevados teores de cromo e molibdênio, formadores de sigma. Ela também se dá nas regiões de interface ferrita/ferrita, ferrita/austenita e junções triplas, já que possuem elevada energia de interface, facilitando a nucleação heterogênea (Melo; Magnabosco, 2017; Porter, 2009).

Tal fator foi observado no trabalho de Melo e Magnabosco (2017), que estudaram a influência da nucleação heterogênea na cinética de precipitação de fases intermetálicas no UNS S31803 (dúplex) após solubilização a 1100 °C com tempos variando de 1 até 192 h seguido de envelhecimento a 850 °C por 10 minutos. Os autores verificaram que para todos os tempos estudados, a interface austenita/ferrita possui maior área de superfície, indicando que a área para a nucleação heterogênea é maior e, apresentando maior ocupação das fases intermetálicas como é observado na Figura 7.

Figura 7 - Natureza da interface em função da porcentagem total de fases intermetálicas



Fonte: Melo, 2015.

Além disso, vale ressaltar também que a difusão do cromo na ferrita é cerca de cem vezes mais rápida ao ser comparada com a austenita, facilitando o crescimento da fase a partir da ferrita. Com isso, a região com teor de cromo reduzido na ferrita é maior que na austenita, aumentando a probabilidade de corrosão nesta (Sedriks, 1996).

Magnabosco (2009), Magnabosco (2019), Santos e Magnabosco (2016), Moraes e Magnabosco (2017) e Nilsson (1992) mencionam que a formação de fase sigma nos aços inoxidáveis duplex ocorre no intervalo de 700 a 900 °C, com máximo de precipitação geralmente em torno de 850 °C (Villanueva, 2006; Silva; Avillez, 2009), e pode acontecer de acordo com os seguintes mecanismos:

- a) nucleação e crescimento a partir da ferrita, resultando em sigma e ferrita com baixo teor de cromo e molibdênio;



- b) decomposição eutetóide da ferrita formando austenita secundária com teores reduzidos de cromo, molibdênio e nitrogênio;



c) crescimento a partir da austenita depois de consumo total de ferrita original.

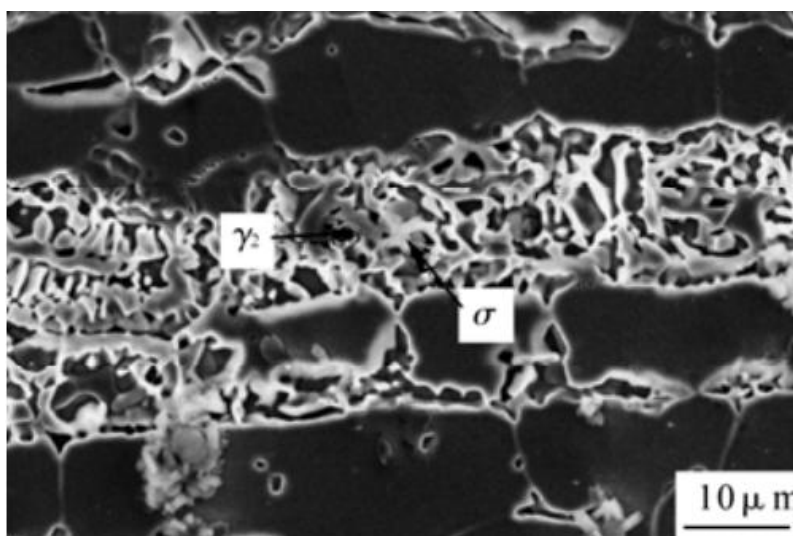


Em todos os mecanismos, a matriz será empobrecida em cromo e molibdênio, diminuindo a resistência à corrosão do material. No primeiro mecanismo mencionado, segundo Moraes e Magnabosco (2017), a ferrita supersaturada dá origem a fase sigma e ferrita empobrecida de cromo e molibdênio. Assim, a ferrita formada, por ser empobrecida nos elementos que a estabilizam, pode se transformar em austenita secundária. Dessa forma, os mecanismos a e b podem ser difíceis de serem discernidos.

Para o segundo mecanismo, o crescimento da fase sigma se dá a partir da ferrita com o crescimento cooperativo da austenita secundária (empobrecida em cromo, molibdênio e nitrogênio) até que toda a ferrita seja consumida e a estrutura tenha somente austenita, austenita secundária e sigma.

Dening et al (2011) observaram a ocorrência deste segundo mecanismo na formação de sigma para a liga superdúplex UNS S32750, e é possível verificar isso por intermédio da análise do microscópio eletrônico de varredura para o material envelhecido a 920 °C por 60 minutos, em que há fase sigma e austenita secundária, segundo a hipótese dos autores.

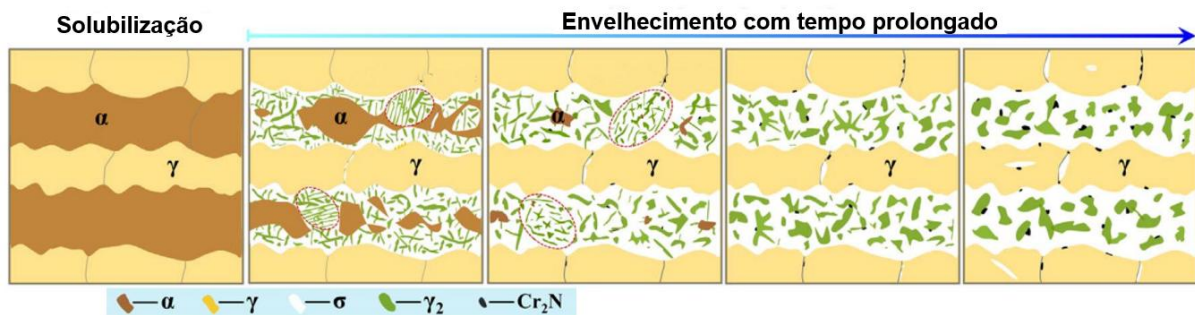
Figura 8 - Imagem de MEV com elétrons secundários mostrando a precipitação de sigma para o aço UNS S32750 envelhecido a 920 °C por 60 minutos



Fonte: Dening et al, 2011.

Zhang et al (2017) também observaram a presença do segundo mecanismo ao estudarem o aço hiperdúplex UNS S32707 envelhecido a 950 °C. De acordo com os autores, a partir dos resultados de MEV, é possível inferir que a formação das fases acontece conforme ilustrado na Figura 9, sendo o crescimento a partir da ferrita se iniciando na interface α/γ com posterior formação de sigma e austenita secundária. Além da precipitação de sigma, os autores também consideram a formação de nitretos.

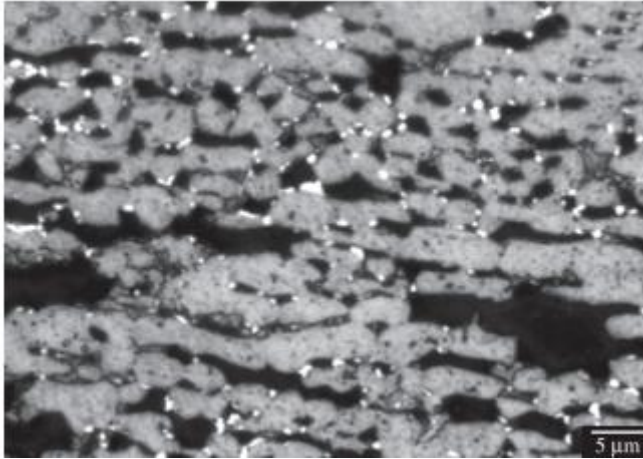
Figura 9 - Esquema da formação de fases da liga UNS S32707 a 950°C



Fonte: Autora “adaptado de” Zhang et al, 2017.

Magnabosco (2009) em seus estudos sobre o aço inoxidável dúplex UNS S31803 pôde verificar que a nucleação da fase sigma para a liga se deu preferencialmente na interface α/γ e o crescimento da fase a partir do consumo da ferrita, fator também observado posteriormente por Melo e Magnabosco (2017). Na Figura 10 é possível observar que a fase sigma formada está sempre na interface da região da ferrita (escura), dando indícios que há o consumo da ferrita para a formação de sigma.

Figura 10 – Microestrutura do aço inoxidável UNS S31803 após envelhecimento de 10 minutos na temperatura de 850 °C revelando a presença de ferrita (escuro), austenita (cinza) e sigma (branco)

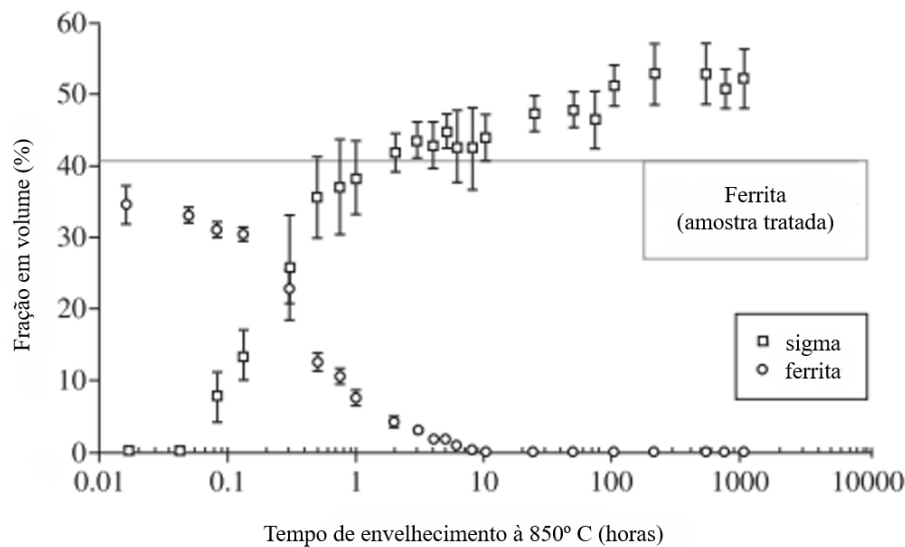


Fonte: Magnabosco, 2009, p. 322.

Em relação ao terceiro mecanismo, a literatura afirma que após toda a ferrita do sistema ser consumida, a formação de fase sigma se dá a partir da austenita.

Na Figura 11, a linha contínua em torno de 40% da fase representa a quantidade inicial de ferrita que o material possuía. Com o passar do tempo de tratamento, é possível verificar a redução da fração de ferrita e aumento da fase sigma, mecanismos a e b apresentados nesse item 2.2.1. Entretanto, para tempos mais prolongados, é possível observar que o teor de sigma formado supera a quantidade inicial de ferrita no material, indicando o consumo da austenita para a formação da fase sigma, resultando assim em fase sigma e austenita empobrecida.

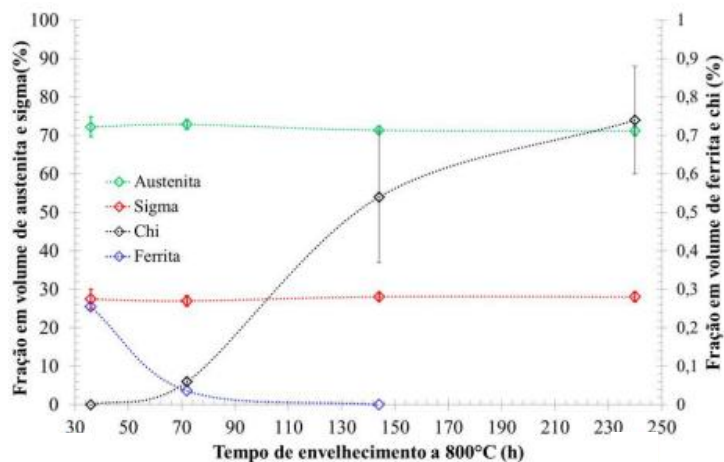
Figura 11 - Fração de sigma e ferrita formada após tratamento de envelhecimento a 850 °C



Fonte: Autora “adaptado de” Magnabosco, 2009, p. 323.

Dos Santos (2013) estudou a influência da formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 no envelhecimento do material a 800 °C para diferentes tempos de tratamento (Figura 12). É possível notar a queda expressiva dos teores de ferrita nas primeiras horas de tratamento, que é explicado pela autora pela possível formação de sigma, conforme os dois primeiros mecanismos apresentados. Entretanto, analisando 240h de tratamento, observa-se o aumento da fração de sigma com a redução da quantidade de austenita, que pode ser justificada pela formação de sigma de acordo com o terceiro mecanismo.

Figura 12 - Fração em volume das fases em função do tempo de envelhecimento a 800 °C para o UNS S1803



Fonte: Dos Santos, 2013.

Analisando a cinética de formação das fases, Dos Santos (2013) e Moraes (2017) em revisões sobre a cinética de formação da fase sigma, reportam que a precipitação segue o modelo de J-M-A-K (Johnson-Mehl-Avrami-Kolgomorov), ou seja, possuem comportamento sigmoidal de precipitação da fase conforme o tempo. Assim, tal fenômeno é mensurado pela Equação 5.

$$f = 1 - e^{(-k.t^n)} \quad (5)$$

Em que:

f – Fração de fase transformada

k – Constante relacionada à energia de ativação

t – Tempo

n – Expoente de J-M-A-K

O valor de “n” na Equação 5 pode variar até sete unidades, em que seu valor se dá conforme as condições de nucleação e crescimento (Dos Santos, 2013). Já a constante “k” pode ser determinada por intermédio da Equação 6.

$$k = k_0 \cdot e^{(-\frac{Q_\sigma}{R.T})} \quad (6)$$

Em que:

k₀ – Constante pré-exponencial

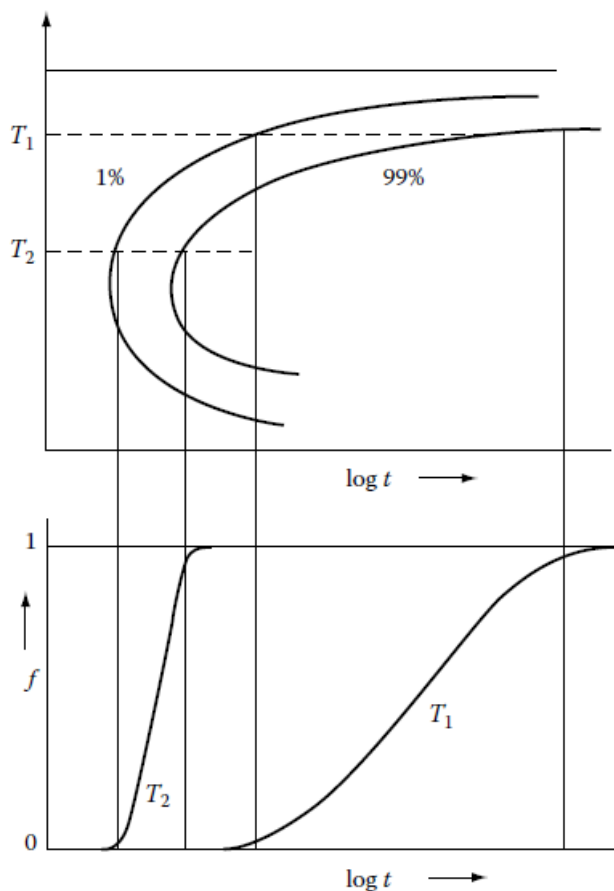
Q_σ – Energia de ativação para a precipitação de sigma

R – Constante universal dos gases

T – Temperatura

Dessa forma, a partir das curvas sigmoidais para diferentes temperaturas estudadas, é possível obter os diagramas TTP (tempo-temperatura-precipitação) que mostram a previsão da formação das fases. A Figura 13 revela como o processo acontece, onde uma curva sigmoidal em determinada temperatura é capaz de prever o início e fim da precipitação e demais curvas sigmoidais em diferentes temperaturas irão compor o diagrama a ser estudado. Tais diagramas são importantes pois permitem prever a formação de fases e estudar o comportamento da liga em determinada temperatura.

Figura 13 - Diagrama esquemático de precipitação de fases em função da fração transformada e do tempo para diversas temperaturas

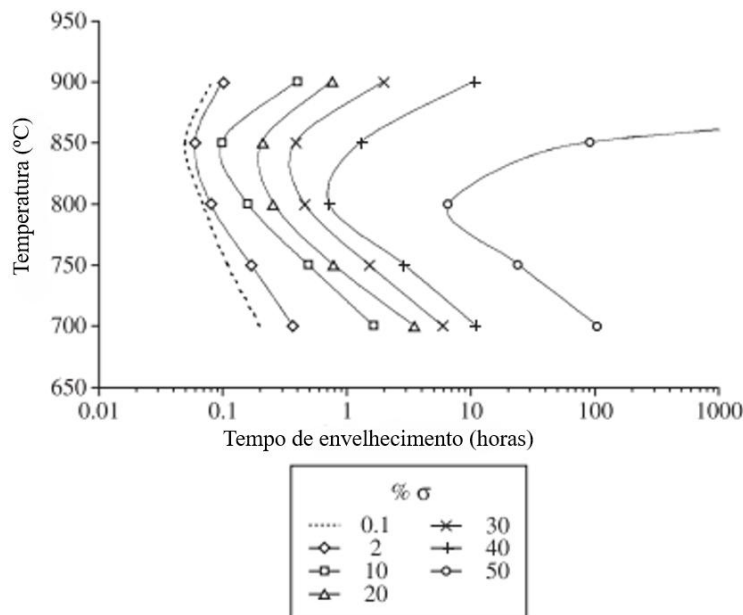


Fonte: Autora “adaptado de” Porter, Easterling e Sherif, 2009. p. 285.

Magnabosco (2009) em estudo sobre o UNS S31803 determinou a energia de ativação para a nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita e verificou que esse valor é muito próximo da energia de ativação de difusão do cromo na ferrita e menor do que a energia de ativação de difusão deste elemento na austenita. Assim, foi possível verificar a relação entre a formação da fase e o consumo de ferrita.

Além disso, a partir do modelo de JMAK obtido para o material, foi possível associar com os dados presentes na literatura sobre a constante “n” na fórmula. Dessa forma, o autor inferiu que a formação da fase está de fato relacionada com os fenômenos de difusão, informações interessantes para entender melhor como se dá a cinética de precipitação. Ademais, a partir dos dados obtidos, foi traçado o diagrama TTT do material entre 700 e 900 °C (Figura 14).

Figura 14 - Diagrama TTT de formação de fase sigma para a liga UNS S31803

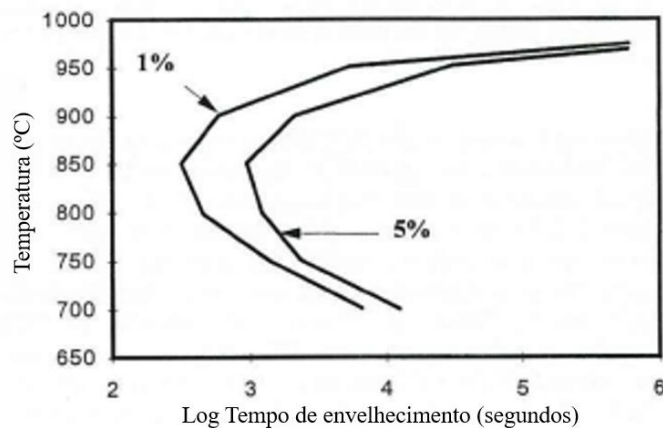


Fonte: Autora “adaptado de” Magnabosco, 2009, p.324.

Em continuação aos estudos de formação de sigma utilizando o modelo de JMAK apresentados por Magnabosco (2009), Dos Santos e Magnabosco (2016) observaram uma mudança no mecanismo de formação da fase, que inicialmente é controlada por nucleação, e passa a ser controlada por difusão. Além disso, o diagrama TTT foi reajustado com a presença de duas curvas “c”, mostrando máxima cinética de precipitação em dois pontos devido a dois diferentes mecanismos de formação de sigma.

Artigos foram publicados nos últimos anos para estudo da formação da fase sigma nos aços inoxidáveis dúplex devido à sua complexidade e importância de entendimento para o comportamento desses materiais. Nilsson et al (2000) plotou o diagrama TTT para o aço inoxidável superdúplex 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N de composição muito similar ao material estudado nesta dissertação, em que a máxima precipitação se dá a 850 °C (Figura 15). Nilsson et al (2000) plotaram o diagrama a partir da utilização dos dados obtidos de fração em volume das fases por microscopia ótica, que serviram de base para os valores da equação de JMAK. Eles analisaram também a formação de sigma e sua relação com a resistência ao impacto da liga, percebendo que para 5% de formação da fase já é possível verificar a **diminuição** da tenacidade do material.

Figura 15 - Diagrama TTT para o aço inoxidável 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N



Fonte: Autora “adaptado de” Nilsson et al, 2000.

2.2.2 Nitretos de cromo

Diversos autores relatam que as ligas em aços inoxidáveis dúplex de segunda geração são suscetíveis à precipitação de nitretos de cromo devido aos teores de cromo e nitrogênio presentes (Lo et al, 2009; Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015; Liao, 2001; Hereñu et al, 2014). Na literatura, a presença de nitretos de cromo nos aços inoxidáveis está relacionada à diminuição na sua resistência à corrosão por conta de regiões com empobrecimento de cromo e nitrogênio, e diminuição de tenacidade e ductilidade (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015; Bettini et al, 2013; Bettini et al, 2013). Por outro lado, a precipitação desse intermetálico pode ser benéfica para os tubos formadores de espiras (Moreira, 2023). Dada essa questão, é interessante o estudo dos nitretos de cromo para a liga UNS S83071.

Normalmente o nitrogênio é encontrado na austenita, mas quando há aumento na temperatura dessa liga, há redução da fração de austenita e consequente migração desse elemento de liga para a ferrita, aumentando o teor desse elemento na fase α (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015; Machado; Padilha, 2000). Essa consideração é relevante para compreender os possíveis mecanismos de formação dos nitretos.

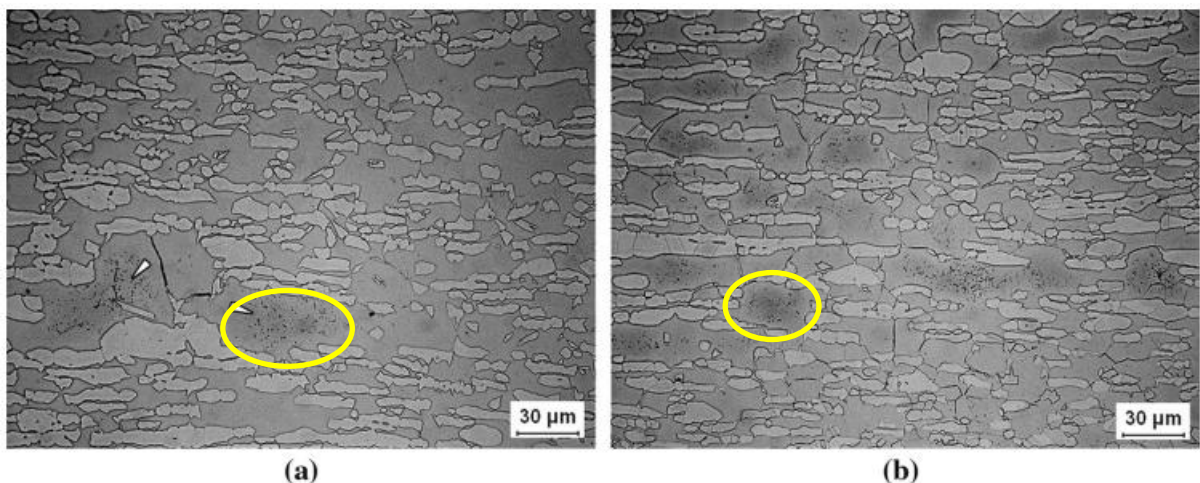
Segundo os trabalhos de Pettersson, Pettersson e Wessman (2001) e Bettini et al (2013), esse fenômeno pode ocorrer de duas formas distintas. O primeiro mecanismo apontado se trata da precipitação a partir de tratamento isotérmico, em que os nitretos são formados **na interface** de grão α/γ ou α/α com tamanhos e quantidade a depender do tempo de tratamento (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2014; Bettini et al, 2013). De acordo com esse mecanismo, o nitrogênio

presente na ferrita supersaturada migra para a austenita, formando as condições de precipitação de nitretos na interface entre as fases.

Já o segundo mecanismo diz respeito a sua precipitação durante o rápido resfriamento da liga a partir de alta temperatura (acima de 1000 °C), em que o nitrogênio se tornará supersaturado na ferrita; devido à elevada taxa de resfriamento, o nitrogênio não consegue se difundir para a austenita e os nitretos de cromo podem ser precipitados no interior dos grãos de ferrita de forma fina e dispersa (Hereñu et al, 2014; Bettini et al, 2013).

Pettersson, Pettersson e Wessman (2015) estudaram a influência da taxa de resfriamento e da microestrutura no aço superdúplex UNS S32750 para avaliar a precipitação de nitretos de cromo. Na Figura 16, tem-se a metalografia feita em MEV dos materiais que os autores submeteram ao resfriamento rápido na taxa de 20 K/s e 100 K/s a partir da temperatura de 1250 °C, sendo observada a presença de nitretos (destacados em círculos amarelos na imagem) no interior da ferrita, sem precipitação no contorno de grão. Ademais, pôde-se perceber que quanto maior a taxa de resfriamento aplicada, maior a fração formada de nitreto. Nota-se também que a temperatura de início de resfriamento é superior às temperaturas usuais de solubilização, e portanto espera-se maior fração de ferrita, e enriquecimento desta fase em nitrogênio, e isto provavelmente facilita a precipitação de nitreto de cromo a partir desta fase, que se torna supersaturada em nitrogênio no resfriamento subsequente.

Figura 16 - Formação de nitreto de cromo no centro do grão de ferrita para resfriamento a partir de 1250 °C com taxa de (a) 20 K/s e (b) 100 K/s obtida em microscópio eletrônico de varredura com elétrons secundários

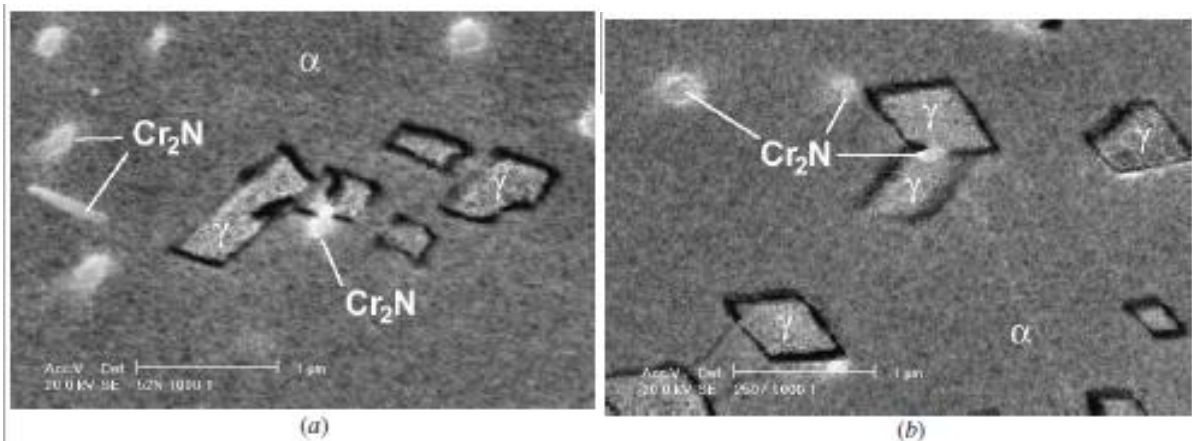


Fonte: Petterson, Petterson e Wessman, 2015.

Além disso, alguns autores (Ramirez; Lippold; Brandi, 2003; Petterson et al, 2019) notaram a formação de austenita secundária neste segundo mecanismo, formando-se no grão de ferrita.

Ramirez, Lippold e Brandi (2003) estudaram a nucleação de nitretos de cromo intra e intergranulares em cinco aços inoxidáveis dúplex diferentes. Eles mostraram imagens de MEV (Figura 17) para (a) o dúplex UNS S32205 e para (b) o superdúplex UNS S32760 em que, após tratamento térmico de envelhecimento, é possível observar os nitretos de cromo do tipo Cr_2N próximo dos grãos de austenita secundária em algumas regiões. Os autores relatam duas hipóteses em relação a nucleação de γ_2 , uma em que há relação causal da formação de austenita secundária com os nitretos, ou seja, as partículas de Cr_2N seriam como os sítios de nucleação para a formação de γ_2 , e outra considerando a precipitação cooperativa de ambas as fases.

Figura 17 - MEV de elétrons secundários com a presenças de nitretos de cromo intragranulares para as ligas (a) UNS S32205 e (b) UNS S32750



Fonte: Ramirez, Lippold e Brandi, 2003, p. 1594.

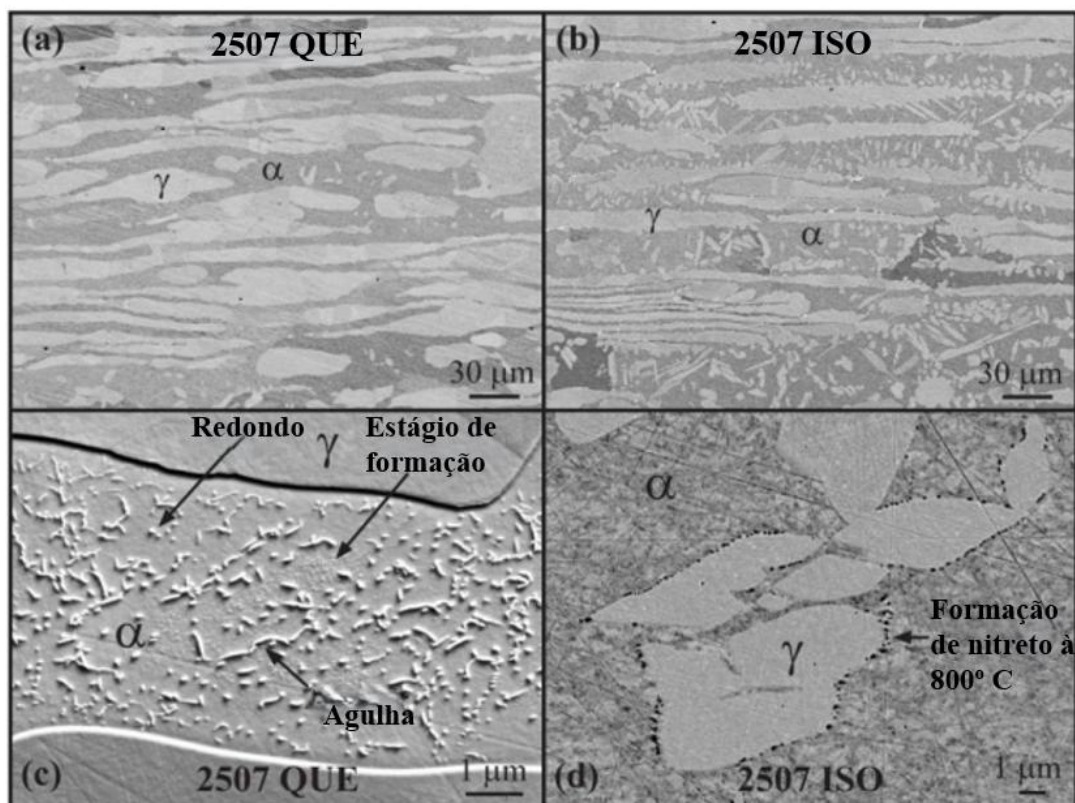
Bettini et al (2013) estudaram o comportamento da liga UNS S32750 que foi submetida a duas condições diferentes para observar os dois possíveis mecanismos de formação de nitretos nos aços inoxidáveis dúplex. Para simular o primeiro mecanismo, o material foi submetido a temperatura de 1125°C por 10 minutos seguido de resfriamento rápido quanto para o segundo mecanismo a temperatura de 800 °C foi escolhida, com permanência nesse patamar por 10 minutos e posterior resfriamento rápido.

Na Figura 18 é possível observar a imagem obtida em MEV para as duas condições com dois aumentos distintos. Na Figura 18(c) tem-se que os nitretos se precipitam no interior da ferrita de maneira dispersa e com menor tamanho (50 – 100 nm); já na Figura 18(d) a formação

se dá entre a austenita e ferrita com tamanho maior (80 – 250 nm), sendo possível observar também o crescimento do nitreto dentro da ferrita. Tais resultados se mostraram aderentes aos dois mecanismos propostos na literatura sobre os nitretos.

Além disso, Bettini et al (2013) realizaram teste de polarização potenciodinâmica em 1M de NaCl a 20 °C e 90 °C, observando que a presença de nitretos afetou a resistência à corrosão do superdúplex em estudo, sendo mais crítico para o tratamento térmico a 800 °C, revelando que sua formação está associada com a diminuição da resistência à corrosão do aço.

Figura 18 - Micrografia de MEV com elétrons secundários em diferentes aumentos para a liga UNS S32750 (a) e (c) à 1125°C e resfriada e (b) e (d) a 800 °C por 10 minutos



Fonte: Autora “adaptado de” Bettini et al, 2013, p. 7.

Além de discussões sobre como se dá a formação de nitretos de cromo, existem diversos estudos acerca de qual será a estequiometria do nitreto formado, se haverá presença de CrN, Cr₂N ou de ambos. Os autores (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015; Liao, 2001; Petterson et al, 2019; Bettini et al, 2013) abordam o assunto com várias hipóteses diferentes sobre o motivo da formação de cada um deles.

Pettersson, Pettersson e Wessman (2015), por exemplo, notaram a presença de ambos nitretos de cromo para o aço inoxidável superdúplex UNS S32750 após análises no microscópio

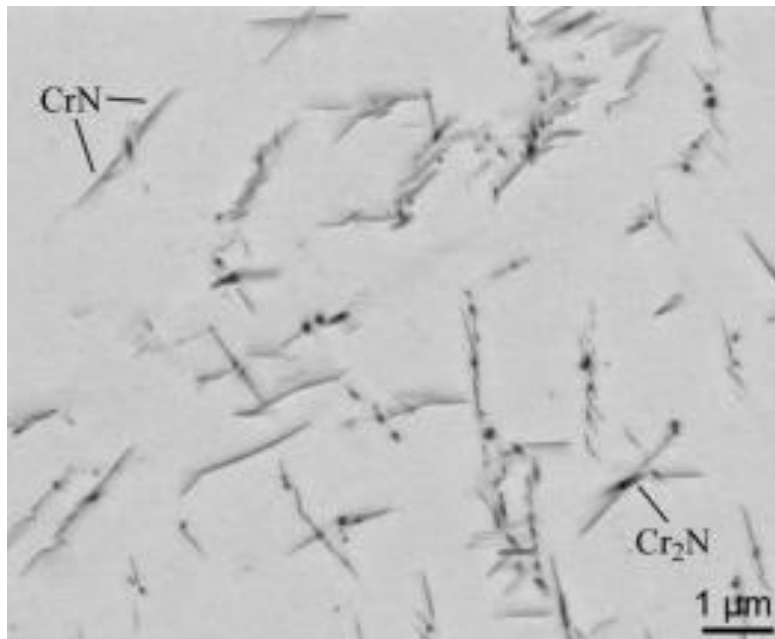
eletrônico de transmissão (MET) quando os materiais foram submetidos ao tratamento térmico em que o mecanismo de formação de nitretos em altas temperaturas (na interface alfa/gama) e com elevadas taxas de resfriamento acontece. Os autores, a partir de simulação utilizando o Thermo-Calc para cálculo de força motriz para formação de nitretos e fase sigma para diferentes temperaturas, verificaram que a formação de CrN é preferencial comparado com o Cr₂N. Assim, devido à presença de ambos para essa condição, eles acreditam que os nitretos do tipo Cr₂N tenham sua nucleação a partir do CrN.

Já Liao (2001), em estudo da precipitação de nitretos na zona termicamente afetada do aço inoxidável dúplex 24,94%Cr-4,64%Ni-1,81%Mo-0,14%N, sugere que o CrN é precipitado devido à baixa difusão do cromo em combinação com o empobrecimento de cromo devido à formação de Cr₂N, de forma controversa aos demais artigos estudados.

A formação preferencial de determinado tipo de nitreto ainda é objeto de estudo e passível de discussão. Para o presente trabalho é importante notar que o material pode apresentar um ou os dois tipos de nitreto a depender do tratamento térmico utilizado, posto que há diversos registros de ligas superdúplex que apresentam ambos ou algum dos tipos de nitreto aqui mencionados. Contudo, para intuito de melhoria de resistência à abrasão, o tipo de nitreto formado não é determinante para o comportamento do material, ambos atuarão da mesma forma, sendo partículas de maior dureza que a matriz original.

Pettersson et al (2019), por exemplo, em estudo sobre o UNS S32750, notaram a presença de CrN (em discos ou placas) e Cr₂N (em bastões) no interior dos grãos da ferrita (Figura 19) após tratamento térmico a 1350 °C seguido de resfriamento rápido. Contudo, vale ressaltar que as porcentagens de formação dos nitretos são baixas, tornando-se difícil identificar a diferença entre ambos na microscopia eletrônica de varredura devido ao tamanho pequeno e até mesmo dificuldades na simulação computacional, sendo usual analisar somente o Cr₂N.

Figura 19 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para o UNS S32750 com formação de nitretos de cromo no interior da ferrita



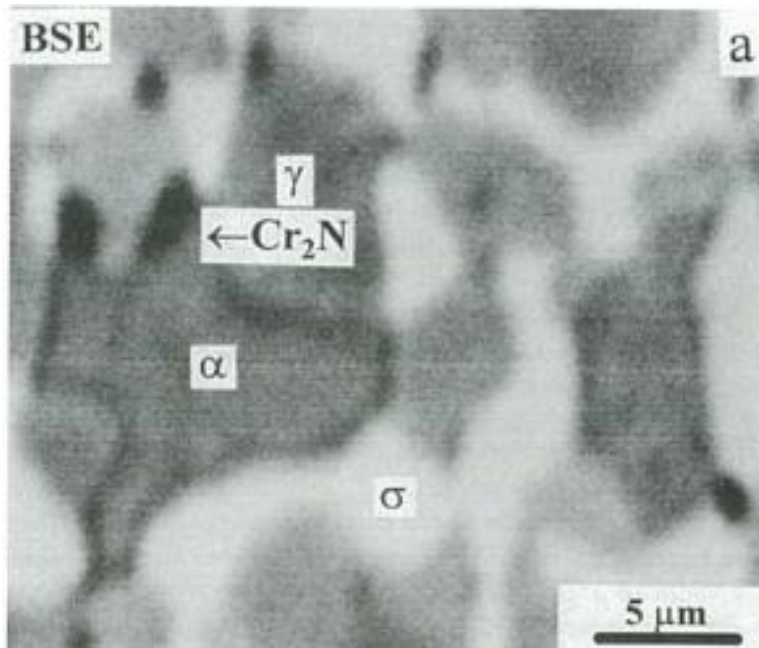
Fonte: Pettersson et al, 2019.

O UNS S83071 pode ter o teor de nitrogênio variando de 0,28 até 0,40% em massa (Öhlin; Gullberg, 2024; Alleima, 2024), o que, provavelmente possibilita a formação de nitretos no material, sendo interessante estudar como se dá a formação desta fase intermetálica.

Nilsson et al (2000) estudaram o superdúplex 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N no que diz respeito a formação de fases deletérias desse material, em que sua composição química é similar ao UNS S83071 em relação a quantidade de cromo e nitrogênio, formadores de nitretos.

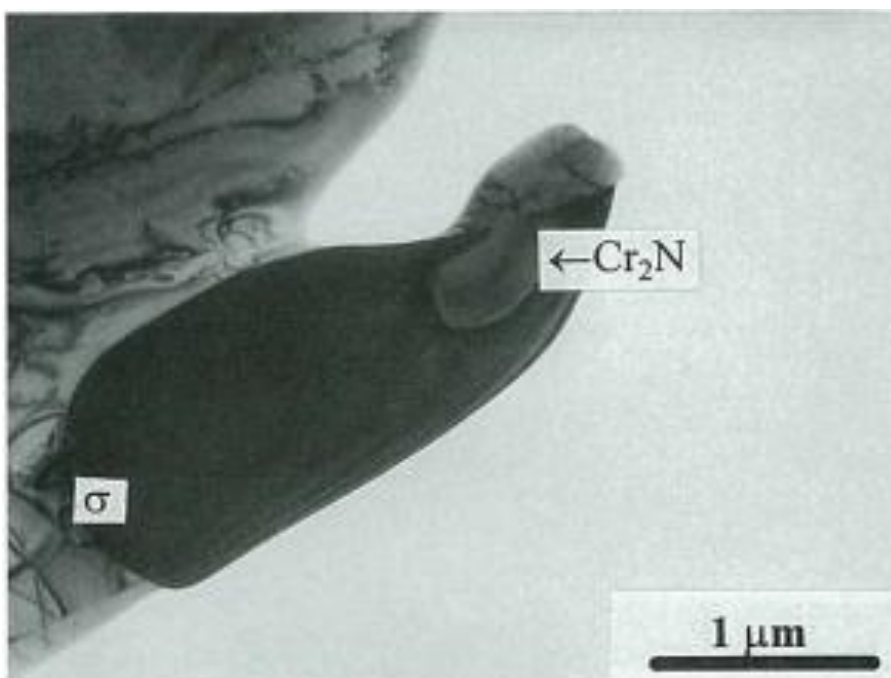
Os autores realizaram tratamento térmico a 1060 °C por 2 minutos seguido de resfriamento em ar. Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamentos isotérmicos variando de 700 a 1010 °C para diferentes tempos (de 1 minuto até 72 horas). Nas micrografias feitas pelo MEV e MET foi possível observar a presença dos nitretos do tipo Cr₂N sendo formados em junções triplas, interface (Figura 20) ou em associação à fase sigma (Figura 21), como observado também por Machado e Padilha (2000) no superdúplex 25Cr-17Mn.

Figura 20 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para o material envelhecido a 900 °C por 72h



Fonte: Nilsson et al, 2000.

Figura 21 - Microscópio eletrônico de transmissão (MET) com preparação em folhas finas para o material envelhecido a 850 °C por 72 h com formação de Cr_2N associado à formação de fase sigma.



Fonte: Nilsson et al, 2000.

Devido às limitações das técnicas utilizadas para detecção da formação de nitretos na liga, os autores enfatizaram sua presença em tempos mais elevados de envelhecimento, porém o resultado pôde ser observado em diversos casos, como no estudo de Bettini et al (2013) para estudo da liga 25Cr-07Ni a 800 °C com 10 minutos de tratamento.

2.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

A simulação computacional é cada vez mais presente no cotidiano da engenharia metalúrgica e de materiais. A facilidade para prever condições de tratamentos térmicos e transformação de fase, por exemplo, permite redução de custos, desenvolvimento de novos materiais e melhor compreensão sobre fenômenos de formação de fases.

Ela surgiu com o grupo CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*), criado na década de 1970 diante da necessidade de solucionar expressões matemáticas complexas. Assim, com o desenvolvimento da tecnologia dos computadores, foi possível a resolução do problema e diversos modelamentos termodinâmicos foram possíveis baseando-se no cálculo de energia livre de Gibbs para sistemas multicomponentes com variações de pressão, temperatura e composição química (Garzón; Tschiptschin, 2006).

O Thermo-Calc[®] é um *software* de simulação computacional bastante conhecido por sua capacidade de realizar complexos cálculos termodinâmicos a partir de vasta quantidade de dados, permitindo que seu usuário obtenha dados de diagramas de equilíbrio. Entretanto, o programa apenas permite que a condição de equilíbrio seja calculada; assim, módulos foram desenvolvidos para que as informações obtidas sejam ainda mais amplas. O DICTRA[®] é um dos módulos desenvolvidos para que simulações de transformações de fases controladas por difusão em sistemas multicomponentes sejam feitas, considerando-se o equilíbrio local nas interfaces entre fases calculadas pelo Thermo-Calc[®] (Thermo-Calc[®], 2023).

2.3.1 Thermo-Calc[®]

O Thermo-Calc[®] teve sua primeira versão em 1981, criada por três alunos do Departamento de Metalurgia Física do Instituto Real de Tecnologia em Estocolmo, na Suécia. A ideia veio da necessidade que os alunos tinham de obter alguns dados termodinâmicos para que seus projetos fossem exequíveis. O *software* teve diversas modificações e inserção de dados, e é atualizado continuamente. Ele pode ser usado na versão console ou gráfica, sendo a última a maneira mais simples de acessar os dados (Thermo-Calc[®], 2023).

O *software* é capaz de mostrar o equilíbrio de fases e diagramas para diferentes ligas. O usuário tem autonomia para definir elementos químicos e condições termodinâmicas (atividade e potencial termodinâmico, por exemplo) para que seu estudo seja realizado (ANDERSSON, 2002).

O Thermo-Calc[®] será utilizado no presente projeto para determinação de situações de equilíbrio que nortearão os experimentos laboratoriais, e o desenvolvimento das demais simulações que serão feitas no DICTRA[®].

2.3.2 DICTRA[®]

O DICTRA[®] é um módulo do Thermo-Calc[®] cuja implantação se deu em 1994 e, com o passar dos anos, ampliou a capacidade de prever a cinética de formação das fases controladas por difusão e apresentar informações sobre difusão dos mais diferentes elementos. O Thermo-Calc[®] fornece todos os dados termodinâmicos necessários para a realização da simulação, calculando equilíbrios locais em interfaces de regiões distintas do modelo, enquanto o DICTRA[®] possui os dados de mobilidade, proporcionando os resultados da simulação da cinética da formação das fases (Andersson, 2002).

O *software* pode calcular diferentes modelos, como difusão em sistemas dispersos, células e migração de interface, que são extremamente complexos em seus cálculos termodinâmicos e difusivos. Ainda não é possível realizar simulações com geometrias mais elaboradas, portanto há restrição na célula computacional simulada, sendo possível avaliar a difusão em apenas uma dimensão, em geometria de interface plana, cilíndrica ou esférica (Andersson, 2002; Borgenstam, 2000).

O sistema realiza seus cálculos baseado nas Leis de Fick sobre difusão. A difusão é um fenômeno que acontece no estado sólido com a transferência de átomos para que se reduza o potencial químico dos elementos no sistema (Porter, 2009), respeitando dessa maneira a primeira lei de Fick (Equação 7), que foi elaborada para a difusão em estado estacionário, considerando que o potencial químico de um dado elemento possa ser descrito pelo seu gradiente de concentração.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

Em que:

J - Fluxo de difusão [kg/(m²s)]

D - Coeficiente de difusão [m²/s]

dC/dx - Gradiente de concentração em função da distância [kg/m⁴]

Já a segunda Lei de Fick (Equação 8) diz respeito à difusão em regime de estado não estacionário, onde o tempo, incógnita representada por “t” na equação, influencia de maneira significativa na difusão do material, ou seja, o gradiente de concentração é dependente da distância e do tempo (Porter, Easterling e Sherif, 2009).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (8)$$

A equação é bastante complexa pois depende de diversos fatores, entretanto o *software* faz o cálculo do equilíbrio em cada ponto do sistema para cada incremento de tempo utilizando a base de dados termodinâmicos do Thermo-Calc[®], fornecendo os gradientes de potenciais químicos e de perfis de composição que, usados junto com os dados de mobilidade, tornam possível a solução das leis de Fick e a obtenção de resultados compatíveis com a realidade (BORGENTAM et al., 2000).

Morais e Magnabosco (2017) estudaram a formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido a 940 °C. O estudo se deu comparando resultados experimentais com os resultados apresentados nas simulações computacionais. Dois modelos foram propostos no DICTRA[®] utilizando as bases de dados TCFE8 e MOB2 e, ao relacionar com os dados experimentais, se mostraram fiéis à realidade. A simulação computacional foi aderente aos resultados empíricos, comprovando que sua utilização é viável.

Morais e Magnabosco (2017) testaram dois modelos de célula diferentes no DICTRA[®]. No primeiro modelo, a fase sigma foi colocada entre a ferrita e a austenita; já no segundo modelo a fase sigma era colocada somente ao lado da ferrita, que foi posicionada ao lado da austenita (Figura 22).

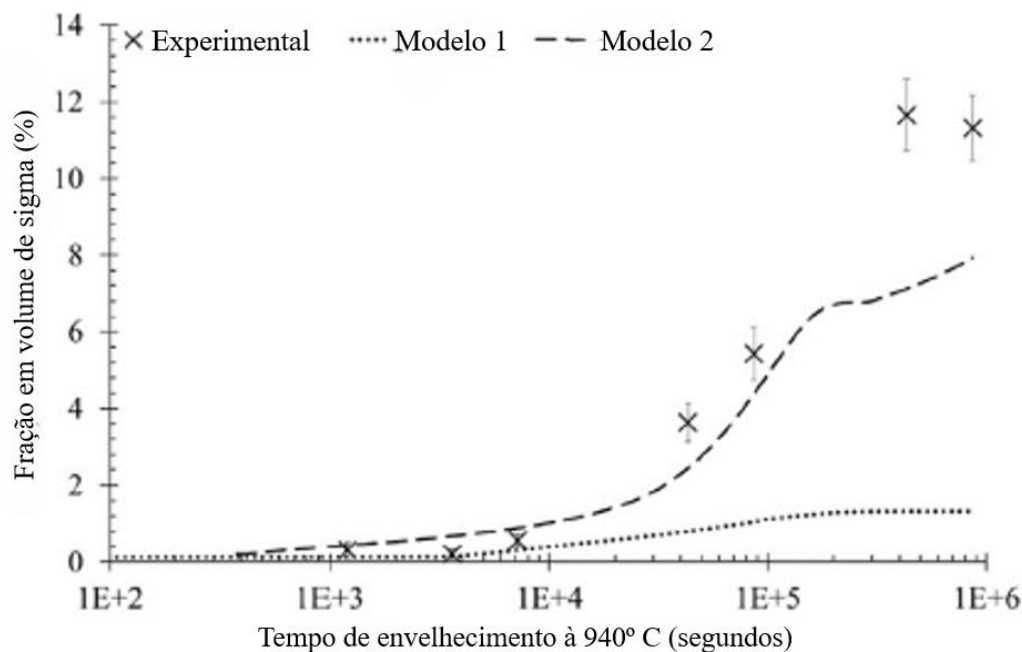
Figura 22 - Modelo (a) 1 e (b) 2 para simulação em DICTRA[®]



Fonte: Moraes e Magnabosco, 2017.

Os resultados de ambos foram colocados em comparativo com os resultados experimentais obtidos, sendo o modelo 1 descrevendo melhor o início da formação de sigma e o modelo 2 com melhor aderência aos resultados quando maiores tempos de tratamento são testados (Figura 23). Além disso, o modelo 1 representa bem o perfil de composição do cromo e molibdênio quando há seu empobrecimento nas regiões de formação de sigma.

Figura 23 - Volume de fração de sigma em função do tempo de envelhecimento do UNS S31803 a 940 °C



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

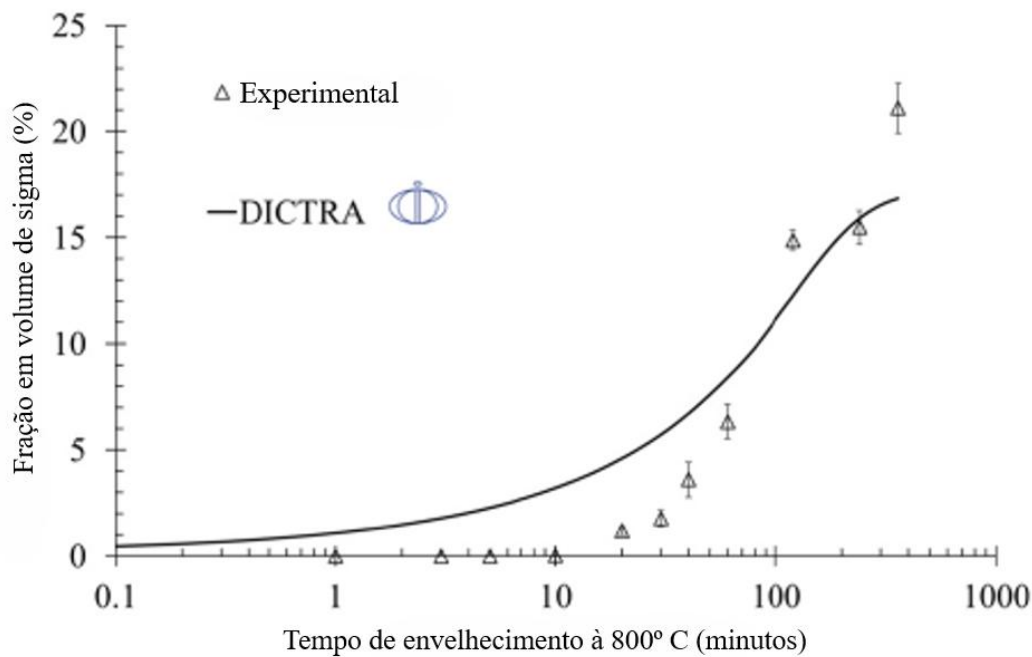
Morais (2017) descreve diversos modelos testados anteriormente ao seu trabalho que foram submetidos a ajustes para que a simulação se tornasse mais próxima dos resultados experimentais e o modelo se tornou cada vez mais aderente. Isso mostra o potencial da utilização de simulações computacionais para a previsão de formação de fases em aços inoxidáveis dúplex.

Posteriormente, Magnabosco, Morais e Santos (2019), ainda em estudo sobre o UNS S31803, fizeram um comparativo entre resultados experimentais e obtidos por intermédio de simulação computacional para o tratamento térmico de envelhecimento em diversas temperaturas. Na Figura 24 é possível perceber que há bastante similaridade entre as duas curvas obtidas pelos autores, revelando que a simulação computacional pode ser uma maneira de prever a formação de fases do aço inoxidável dúplex em estudo. As divergências foram

explicadas pelos autores devido a variações dos resultados experimentais e simplificações do modelo ao não inserir os teores de nitrogênio na simulação.

O nitrogênio é um elemento químico que pode trazer algumas inconsistências na simulação de formação fase sigma em DICTRA[®] dos aços inoxidáveis, sendo relevante entendê-las para realização das simulações do presente projeto.

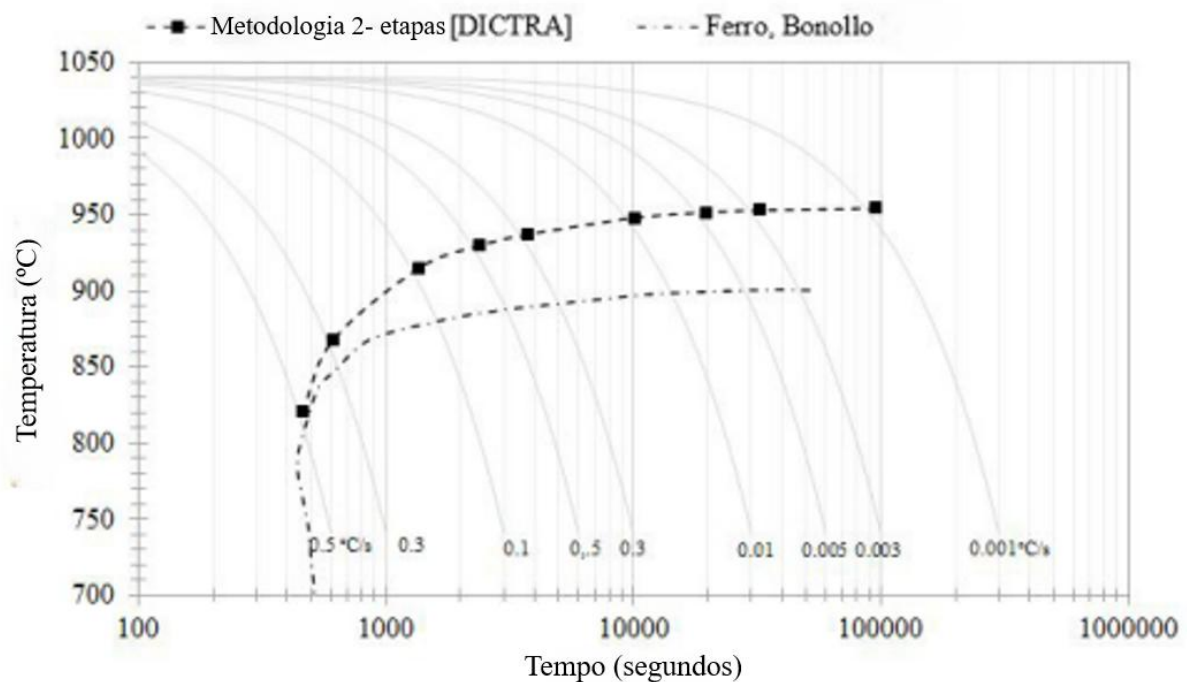
Figura 24 - Comparativo entre experimental e simulação computacional para a formação de fase sigma em função do tempo para envelhecimento a 850 °C da liga UNS S31803



Fonte: Autora “adaptado de” Magnabosco, Moraes e Dos Santos, 2019, p.127.

Andrade e Magnabosco (2022), em artigo mais recente sobre simulação computacional utilizando o DICTRA[®] para prever formação de fases para os aços inoxidáveis dúplex, desenvolveram uma nova metodologia para entender a formação de fase sigma para o resfriamento contínuo. Os autores conseguiram prever a curva TRC (Transformação sob Resfriamento Contínuo) para a formação de 1% de volume de sigma bastante similar ao encontrado em dados experimentais da literatura (Figura 25).

Figura 25 - Curva CCT para a formação de 1% em volume de sigma para o aço UNS S31803



Fonte: Autora “adaptado de” Andrade e Magnabosco, 2022.

Vale ressaltar que diversas condições de contorno e metodologias foram estudadas ao longo dos anos para as simulações dos aços inoxidáveis e até hoje são parâmetros de estudo. A instabilidade provocada pela presença do nitrogênio citada por Magnabosco, Moraes e Dos Santos (2019), dois métodos diferentes para realizar uma simulação que seja mais aderente ao modelo real como o mostrado por Andrade e Magnabosco (2022), até mesmo testes com diferentes células de simulação como feito por Magnabosco e Fiorante (2015) ao estudar dois diferentes tratamentos térmicos nos aços inoxidáveis superdúplex foram necessários para que se entendesse melhor as simulações computacionais.

As diversas condições estudadas dão suporte para as simulações que serão realizadas no presente projeto para a liga superdúplex UNS S83071. Será possível também verificar se os métodos podem ser utilizados para esse material e se são compatíveis com os resultados laboratoriais.

3 METODOLOGIA

O presente projeto estudou a formação de fase sigma e nitretos na liga inoxidável superdúplex UNS S83071 por intermédio dos softwares de simulação computacional ThermoCalc[®] e DICTRA[®], sendo o primeiro utilizado para a realização de simulações de equilíbrio termodinâmico, e o segundo para a cinética de transformações de fase controladas por difusão.

A fim de validar as simulações, os dados foram comparados com os resultados obtidos em laboratório após tratamentos térmicos com utilização de análise micrográfica e estereologia quantitativa em microscopia óptica (MO), microscópio eletrônico de varredura (MEV), ferritoscopia, difração de raios-X, espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e dureza.

A amostra recebida para estudo estava na forma de um tubo mecânico de 51 mm de diâmetro externo e 6 mm de espessura de parede que foi produzido por laminação e, posteriormente, extrusão a quente (aproximadamente a 1200 °C) seguida de resfriamento a ar, sem tratamento térmico posterior. O material foi submetido à decapagem para remoção do vidro usado para lubrificação no processo de extrusão e óxidos remanescentes da extrusão (Figura 26).

Figura 26 - Amostra de UNS S83071 a ser utilizada na dissertação



Fonte: Autora.

A composição química do material pode ser verificada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química da amostra a ser estudada

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,013	0,23	0,91	0,018	0,001	30,32	6,98	3,10	0,12	0,36

Fonte: Autora.

3.1 SIMULAÇÕES DE EQUILÍBRIO

O material, por não ter sido submetido a tratamento térmico posterior à extrusão, deve ser submetido à solubilização, permitindo a previsão das fases presentes no início dos tratamentos. Assim, a simulação computacional do Thermo-Calc[®] na base de dados TCFE9 foi realizada para verificação da temperatura ideal de solubilização, em que há somente de ferrita (BCC_A2) e austenita (FCC_A1). Os resultados podem ser observados na seção seguinte deste trabalho.

Após tal etapa, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização seguida de análise metalográfica em microscópio ótico para verificar a aderência das simulações de equilíbrio, assim como ferritoscopia, difratometria de raios-X, MEV, EDS e EBSD.

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

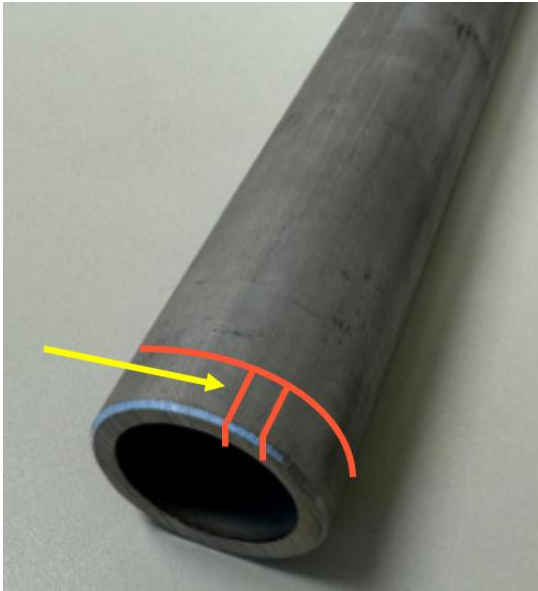
As amostras foram cortadas em seis anéis com espessura de 10 mm a 12 mm em uma máquina de corte manual do modelo PANCUT 120 no Laboratório de Materiais do Centro Universitário FEI. Reservou-se um disco para a condição “como recebido” (CR) e os demais foram solubilizados a 1060 °C (temperatura definida nas simulações de Thermo-Calc[®] já mencionada e detalhada na seção de resultados a seguir) por 1 h em forno tubular a vácuo, e resfriados posteriormente em água.

Uma das amostras foi selecionada para a condição “solubilizada” (SOL) e as quatro restantes foram envelhecidas a 850 °C por 10, 30, 60 e 600 minutos em forno tubular a vácuo, para evitar oxidação da amostra, com resfriamento em água após o ciclo de envelhecimento.

Após todos os tratamentos térmicos realizados, duas amostras de cada condição foram cortadas em dimensões aproximadas de 12 mm x 6 mm e embutidas em baquelite com exposição da face paralela à direção da seção longitudinal (indicada pela seta amarela na Figura

27) para a caracterização microestrutural, seguida de lixamento e polimento automático até $1\mu\text{m}$ em pasta de diamante com lubrificação de álcool etílico.

Figura 27 - Sentido de análise da amostra de UNS S83071



Fonte: Autora.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada nos laboratórios da Alleima na Suécia utilizando o equipamento ZEISS GeminiSEM 460. As amostras foram polidas e imagens de elétrons retroespalhados e secundários foram obtidas para cada condição.

Além disso, a análise de espectroscopia por energia dispersiva foi realizada utilizando o detector OXFORD Ultim Max, e a análise de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) com o detector OXFORD Symmetry utilizando passo de $0,4\mu\text{m}$.

3.3.2 Ferritoscopia

As amostras foram submetidas a ferritoscopia para determinação da fração de ferrita após cada tratamento térmico. Assim, cada amostra foi submetida a 10 medições no ferritoscópio FISCHER modelo MP30, em que as médias das frações de ferrita e o desvio padrão das medições foram obtidos pelo próprio aparelho.

3.3.3 Dureza Vickers

Com o intuito de verificar o impacto das transformações de fase na dureza do material foi realizado o teste de dureza Vickers em todas as amostras, sendo que foram realizadas 10 medições para cada condição com carga de 5 kgf no durômetro Wolpert UH930.

3.3.4 Microscopia óptica

As amostras foram expostas ao ataque eletrolítico com hidróxido de sódio (NaOH) com 10% de concentração a 3 Vcc de diferença de potencial por 5 segundos. Após isso, as amostras foram imersas em água e posteriormente limpas com álcool etílico que foram secas por intermédio de jato de ar quente.

Posteriormente, as amostras foram observadas no microscópio Olympus BX60M. Cada condição teve vinte campos escolhidos de forma aleatória para posterior quantificação de fase sigma utilizando o *software* ImageJ.

3.3.5 Difratometria de raios-X

A difratometria de raios-X foi realizada no equipamento da marca SHIMADZU modelo XRD-7000 para identificar quais fases estavam presentes em cada condição. A radiação utilizada foi de Cu-K α e monocromador de Ni com velocidade de 1°/min e amostragem a cada 0,02°, varrendo-se ângulos de difração de 30°<2 θ <120°. A fonte de raios-X foi excitada a 30 kV e 30 mA.

3.4 SIMULAÇÕES DIFUSIVAS

As simulações difusivas foram realizadas no DICTRA[®] para a liga estudada a fim de estimar a formação de fase sigma e nitretos a 850 °C para os diversos tempos utilizando a base de dados termodinâmicos TCFE9 e a base cinética MOBFE4.

Dessa forma, as frações em volume das fases ferrita e austenita formadas após a solubilização, segundos dados obtidos no Thermo-Calc[®], foram inicialmente introduzidas no DICTRA[®], e para controlar a acuracidade da simulação a partir da geometria escolhida,

cinquenta pontos foram dispostos linear e uniformemente em cada uma das fases da célula para que os cálculos fossem feitos conforme a região apresente transformação de fase. A temperatura de 850 °C foi simulada como envelhecimento a partir da condição solubilizada a 1060 °C, com composições químicas e frações de ferrita e austenita assumidas como as calculadas em condição de equilíbrio pelo Thermo-Calc[®] e, após tratamento dos dados no MS Excel, gráficos com os resultados foram criados.

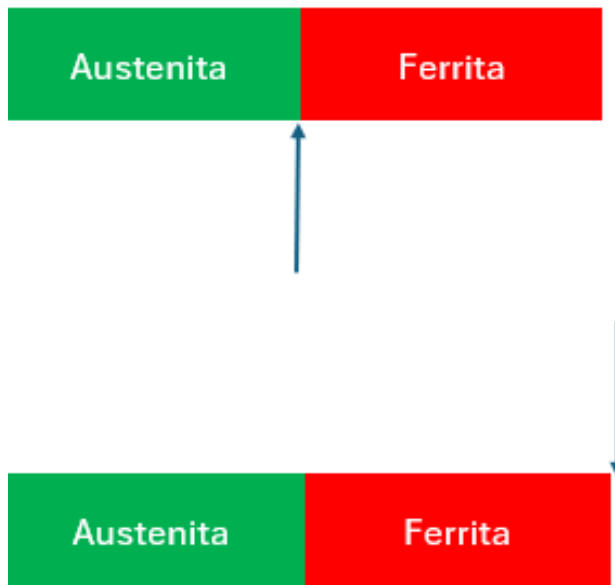
No projeto, duas configurações de células computacionais planas foram estudadas. Na primeira (modelo A) a formação de fases se dá entre a austenita e ferrita (Figura 28). Já na segunda (modelo B), a formação de fases ocorre à direita da ferrita, mesma proposta por Moraes (2017) e que apresentou melhor aderência às simulações de longo tempo de envelhecimento.

Vale ressaltar que os tamanhos de células ilustrados na Figura 28 não são diferentes para cada fase, a diferença entre os modelos se dá somente onde se dará a formação de sigma, sendo entre a austenita e ferrita no modelo A e ao lado somente da ferrita no modelo B.

Na simulação computacional, o tamanho de célula representa o caminho para difusão, em que quanto menor o tamanho, mais fácil os elementos se difundirem para outras regiões. Dessa forma, para os dois modelos, três tamanhos de célula foram testados: 10 µm, 5 µm e 3 µm de cada fase, para compará-los com os resultados do ferritoscópio.

O *software* permitiu prever o início da formação de fase sigma considerando o potencial termodinâmico para surgimento das fases de $10^{-5} \cdot R \cdot T$ [J/mol], posto que este é um valor que o DICTRA[®] sugere de forma automática em seus cálculos (Thermo-Calc, 2020), e já testado pelo grupo de pesquisa em que este trabalho se insere (Moraes, 2017; Andrade; Magnabosco, 2022; Magnabosco; Fiorante, 2015; Magnabosco; Moraes; Dos Santos, 2019; Moraes; Magnabosco, 2017).

Figura 28 - Desenho esquemático das células difusivas considerada na simulação, com as setas indicando a posição em que sigma poderá se formar.



Fonte: Autora.

Assim, a composição química de cada fase (exceto os teores de silício e cobre, que não possuem dados termodinâmicos suficientes no *software*) foi inserida na condição obtida pelo Thermo-Calc[®] após o tratamento de solubilização a 1060 °C e a formação tanto da fase sigma como a de nitretos de cromo foi permitida. Para a simulação de sigma, nitrogênio também não foi considerado.

As simulações foram feitas com a variação do tamanho da célula e configurações de posição das fases, que serão detalhadas no tópico de Resultados e Discussão. Dessa maneira, pode-se avaliar a viabilidade da utilização do DICTRA[®] para prever a precipitação de fase sigma e nitretos para o superdúplex da presente dissertação, comparando as simulações aos resultados experimentais obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão das simulações computacionais e ensaios laboratoriais.

A liga UNS S83071 foi simulada no Thermo-Calc[®] a fim de saber qual a temperatura de solubilização e de envelhecimento. Posteriormente foi realizada a análise das amostras em laboratório, com os resultados de MEV, ferritoscópio, dureza, MO e difração de raios-X para cada condição. Em seguida, diversas simulações isotérmicas a 850 °C foram realizadas no DICTRA[®] com o objetivo de avaliar a formação de nitretos de cromo e fase sigma e sua aderência com os resultados experimentais.

A discussão dos resultados continua com uma comparação entre todas as técnicas utilizadas, bem como a comparação do UNS S83071 com demais aços inoxidáveis do tipo dúplex.

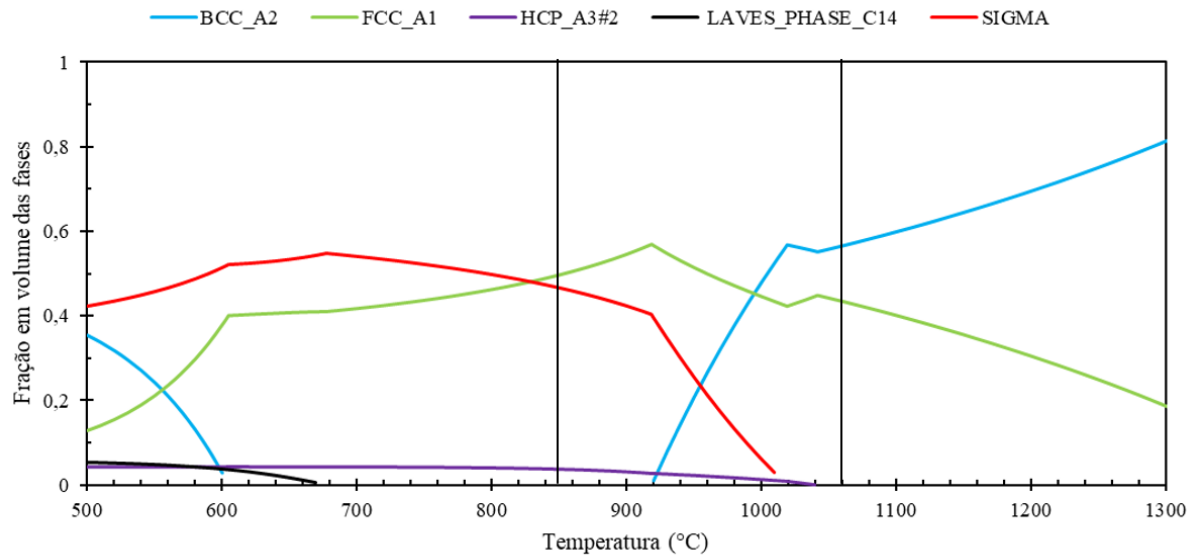
4.1 SIMULAÇÕES DE EQUILÍBRIO

A liga UNS S83071 foi submetida a simulação computacional do Thermo-Calc[®] na base de dados TCFE9 usando a composição química da Tabela 2 para verificação da temperatura de solubilização, em que há somente ferrita (BCC_A2) e austenita (FCC_A1).

Na Figura 29 tem-se os resultados obtidos da fração em volume das fases em função da temperatura, observando-se que a 1060 °C há somente duas fases presentes no material, com 56,5% de ferrita e 43,5% de austenita, sendo esta a temperatura de solubilização escolhida para início dos testes. Esta temperatura é próxima à temperatura mais baixa que possui apenas estas duas fases (aproximadamente 1040 °C), já que abaixo desta inicia-se a formação de nitreto do tipo Cr₂N (HCP_A3#2). Temperaturas maiores levariam a maiores teores de ferrita, colocando o material numa microestrutura diferente da tipicamente observada nos aços dúplex.

Vale ressaltar que caso fosse considerada a porcentagem de fases ferrita e austenita em mesmas proporções, a liga, de acordo com a simulação, apresentaria 7,92% de fase sigma e 1,42% de nitreto do tipo Cr₂N (HCP_A3#2) em aproximadamente 995°C; por isso, optou-se pela temperatura de 1060 °C, com apenas as duas fases de interesse, em proporções aceitas na literatura como um aço dúplex. Entretanto, vale ressaltar que para condições de produção, a temperatura deve ser analisada novamente, já que um forno industrial pode ter significativas variações de temperatura.

Figura 29 - Simulação computacional no Thermo-Calc® na base dados TCFE9 para verificar a fração em volume das fases em função da temperatura



Fonte: Autora.

Após solubilização das amostras em laboratório, tratamentos isotérmicos foram realizados na temperatura de 850 °C em 10, 30, 60 e 600 minutos para avaliação dos resultados em comparativo com as simulações computacionais. Tal temperatura foi escolhida pela quantidade apreciável de nitretos e possibilidade de formação de sigma, comprovada pela simulação de equilíbrio da Figura 29 e já estudada por outros autores nos estudos de inoxidáveis dúplex (Moreira, 2023; Nilsson et al, 2000; Dos Santos, 2013; Magnabosco; Dos Santos, 2016).

4.2 MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

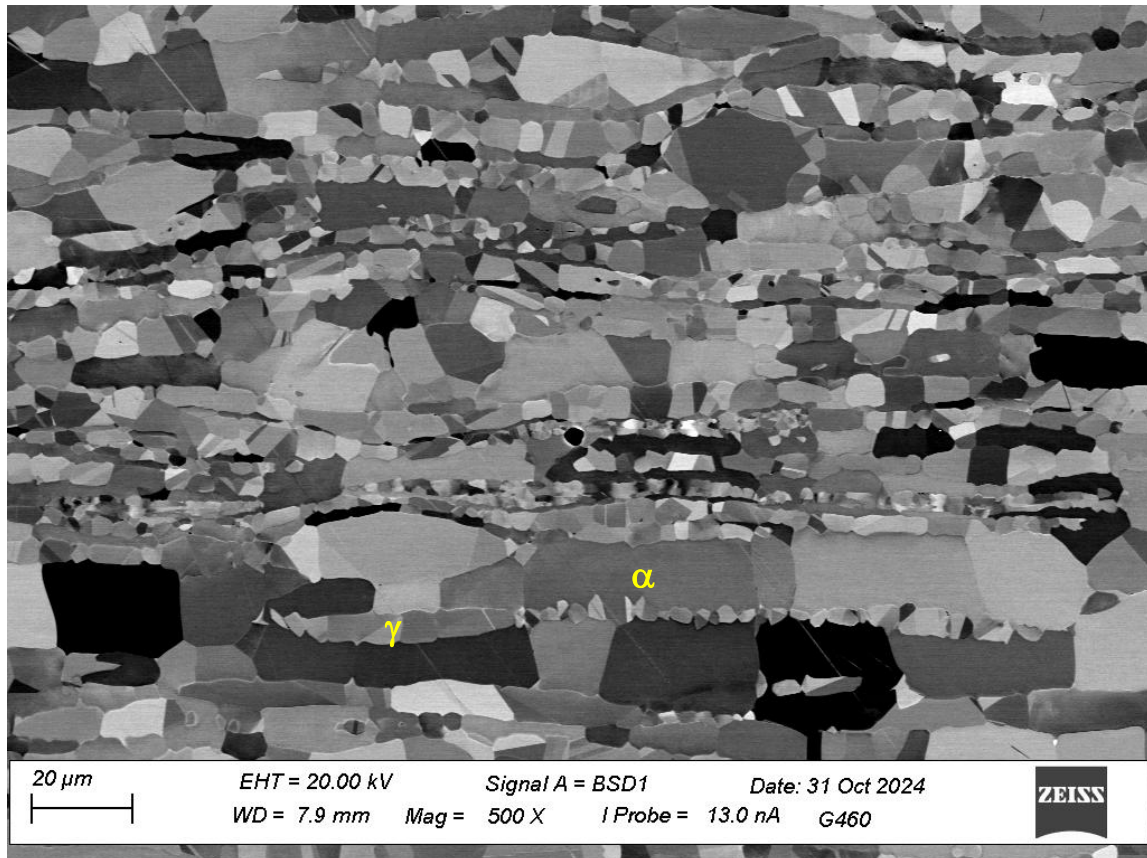
As amostras nas diversas condições foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) com o objetivo de verificar as fases presentes em cada uma delas: como recebida (CR), solubilizada e envelhecidas nos diferentes tempos.

Na Figura 30 tem-se a amostra CR, em que há ferrita e austenita em sua microestrutura sinalizadas na imagem, sendo a austenita os grãos mais finos com maclas e a ferrita os grãos maiores sem maclas.

Outro fator que pode ser observado na imagem é o fato dos grãos de austenita apresentarem tamanhos muito divergentes entre si, tendo a austenita espessura expressivamente

menor do que a da ferrita, mostrando que a estrutura está bandeada por conta do processo produtivo do tubo, a extrusão.

Figura 30 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra como recebida

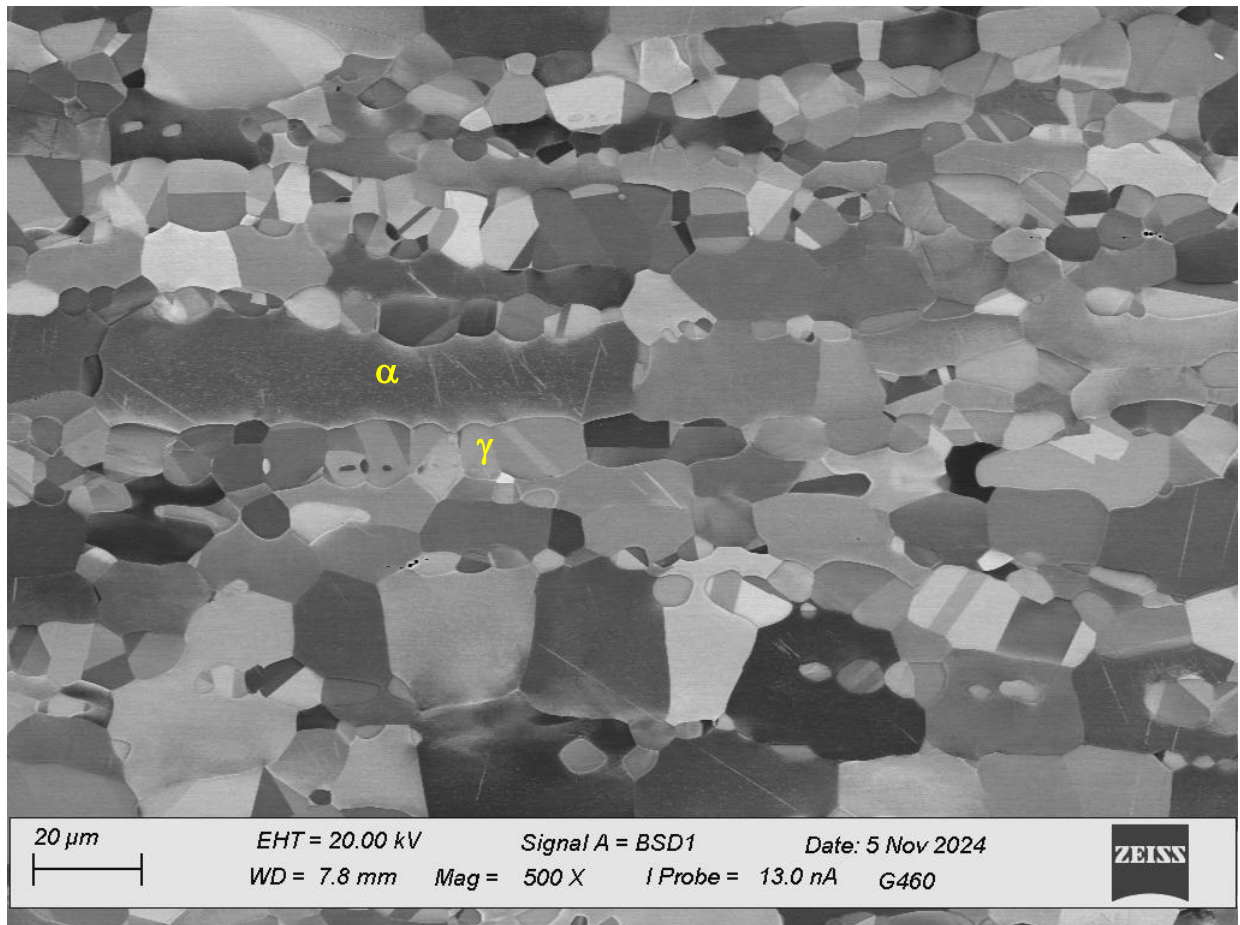


Fonte: Autora.

A Figura 31 mostra o material solubilizado a 1060 °C por uma hora, observando-se a presença de ferrita e austenita, igual à condição como recebida. Contudo, após solubilização o material ficou mais homogêneo em tamanhos de grão.

Tal fator é importante visto que materiais mais anisotrópicos podem ter diferenças em comportamentos de resistência à corrosão e mecânica. Os tubos formadores de espiras, por exemplo, muitas vezes são fornecidos sem a realização do tratamento térmico, o que pode trazer influências negativas no ciclo de vida do material.

Figura 31 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra solubilizada a 1060 °C

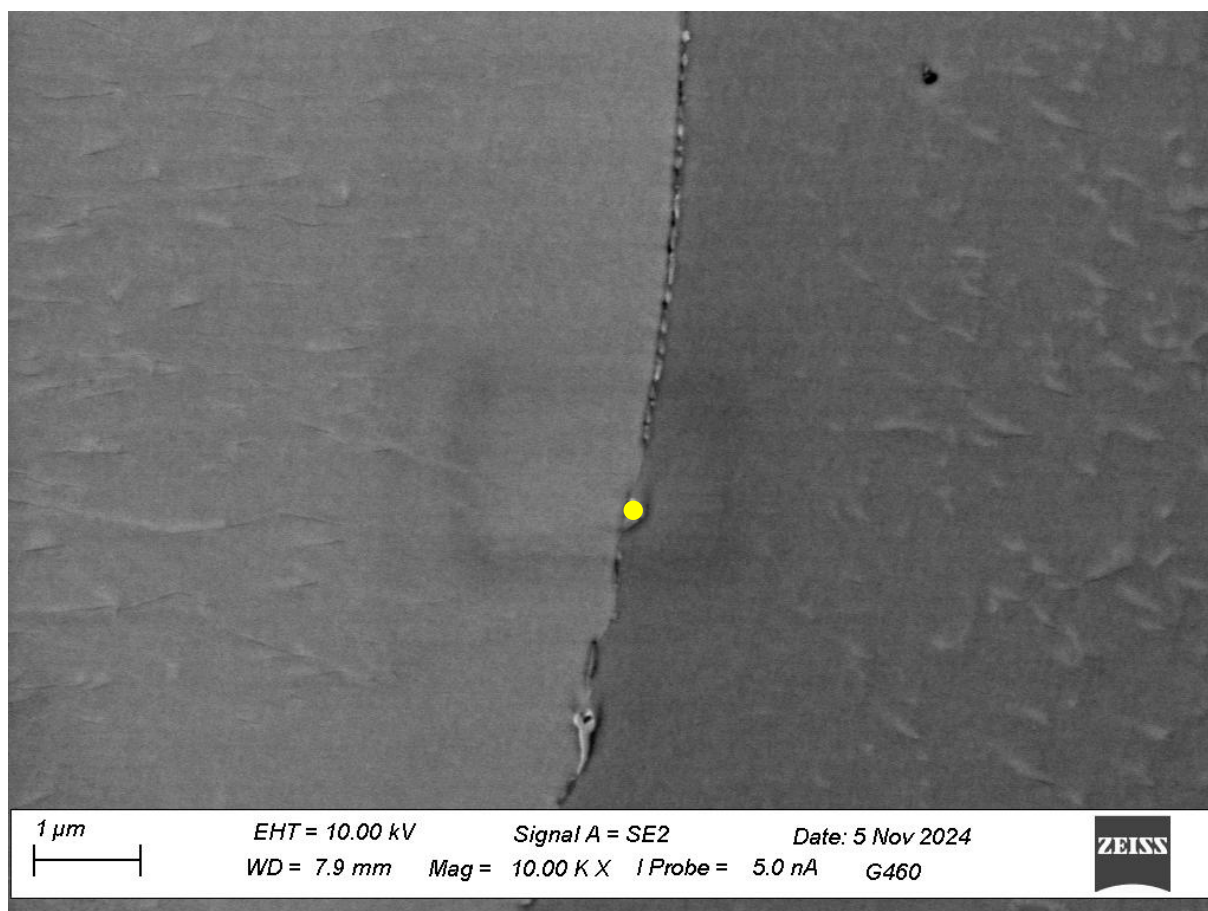


Fonte: Autora.

Na Figura 32 tem-se a imagem com maior aumento para a mesma condição havendo pontos formados entre os grãos por todo comprimento da interface. A partir de análise de EDS (Figura 33) no ponto amarelo da Figura 32 torna-se perceptível que se trata de uma nova fase rica em cromo e nitrogênio, possivelmente indicando a presença de nitretos já na amostra solubilizada.

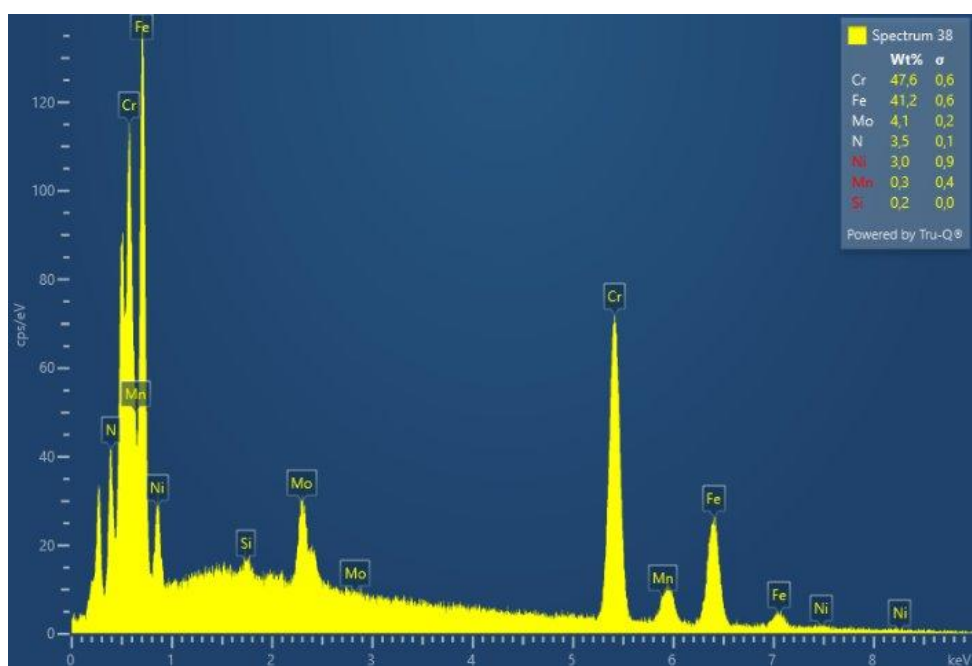
Entretanto, como o tamanho do nitreto é pequeno, o ponto do EDS também contabilizou os elementos químicos da matriz, não sendo possível discernir se o nitreto é do tipo CrN ou Cr₂N.

Figura 32 - Imagem de MEV com elétrons secundários para a amostra solubilizada a 1060 °C



Fonte: Autora.

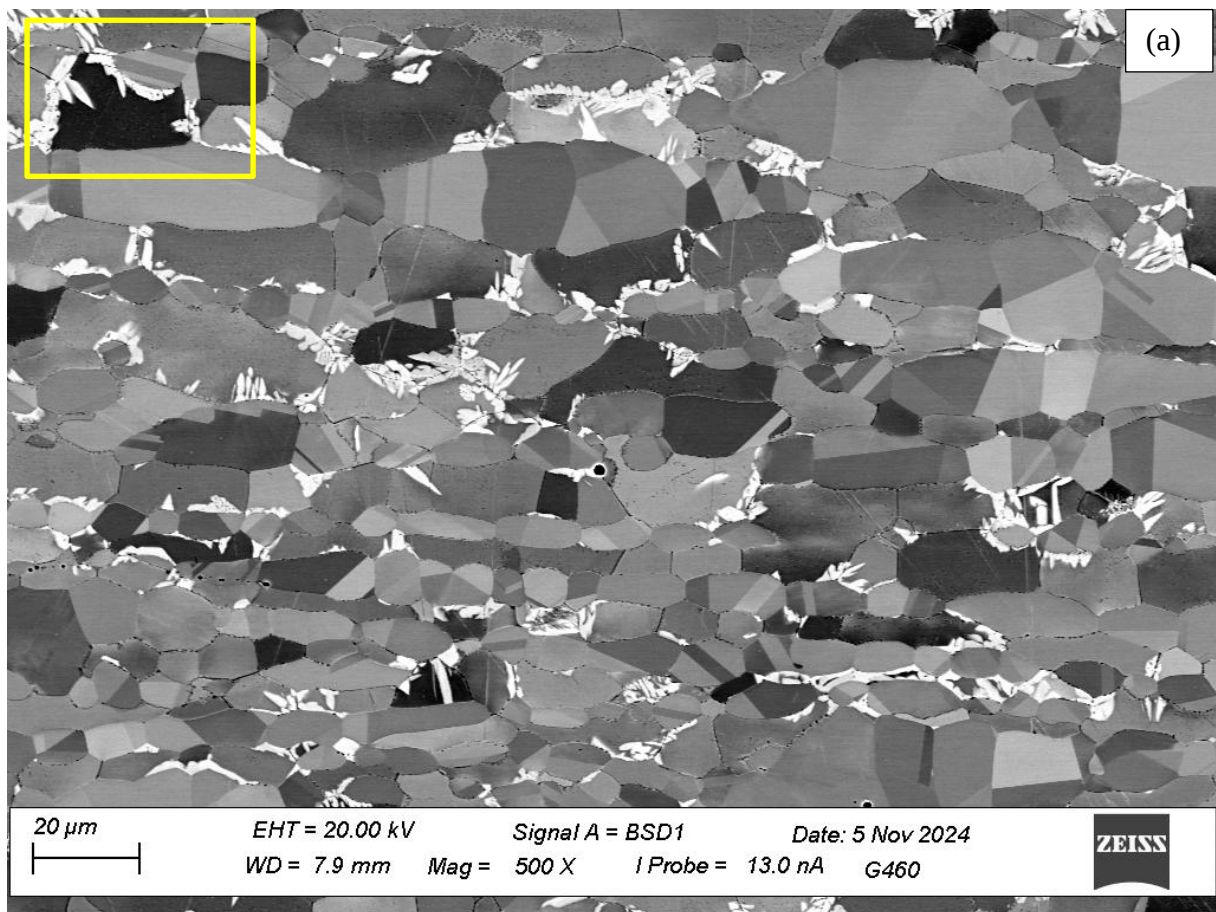
Figura 33 - EBS na amostra solubilizada a 1060 °C

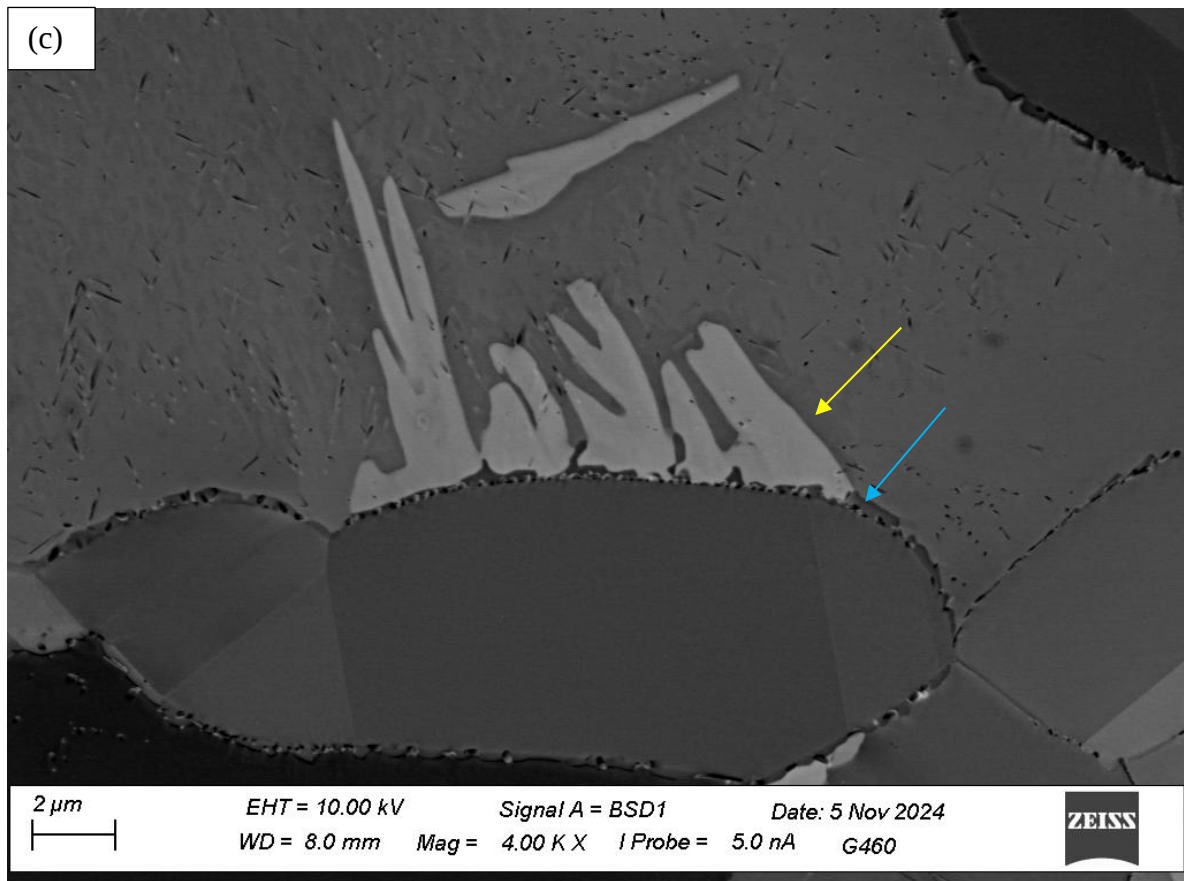
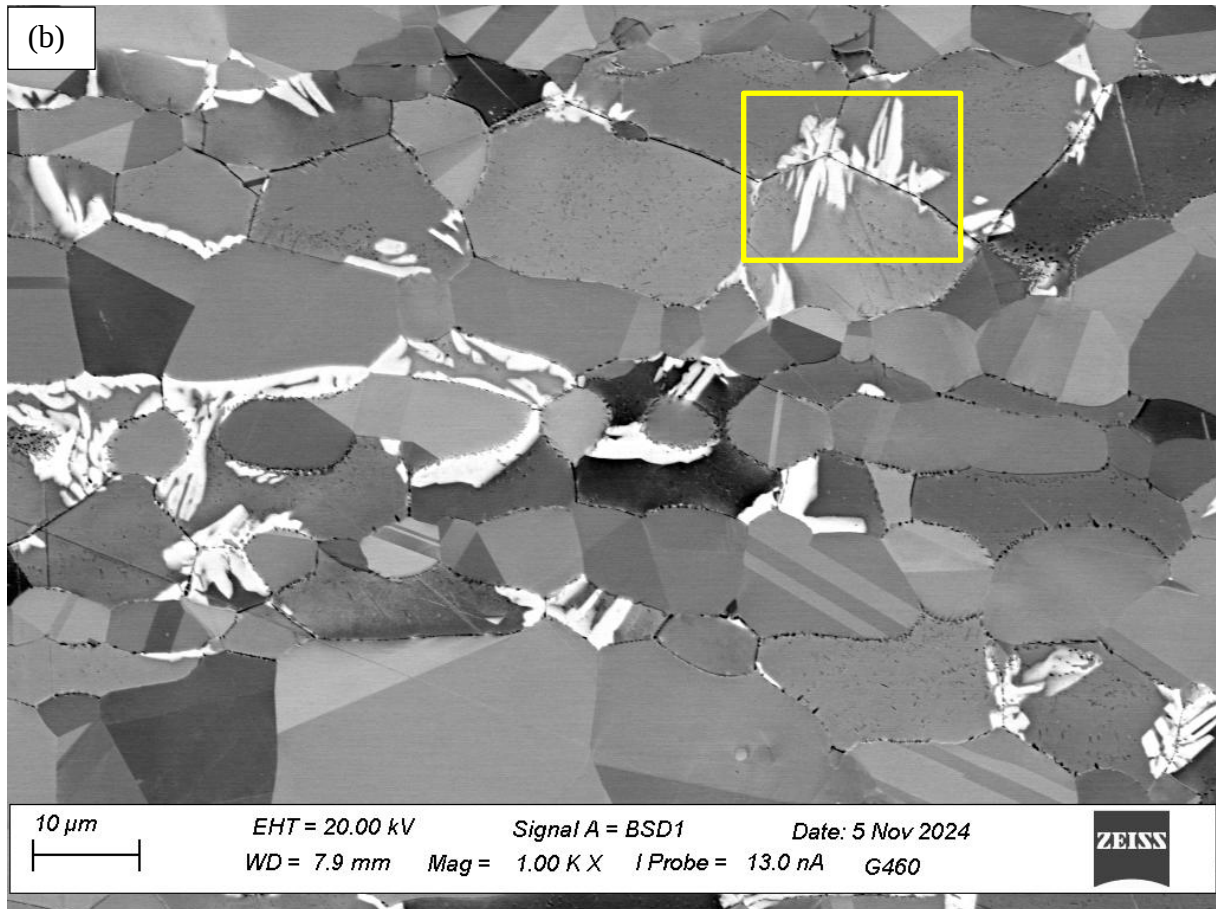


Fonte: Autora.

Ao contrário das condições anteriores, para o primeiro tempo de envelhecimento a 850 °C, de 10 minutos, já é notável a formação de fase sigma, cor branca na Figura 34. Na região delimitada pelo retângulo amarelo na Figura 34 (a) tem-se o grão de austenita na região superior (maclas) e o grão mais escuro (ferrita) adjacente a ele, com a formação de sigma da interface e crescimento na direção da ferrita, como foi verificado na revisão da literatura. Analisando a imagem completa, o mesmo comportamento se repete, com a formação de sigma preferencialmente na interface ferrita/austenita e crescendo na direção da ferrita.

Figura 34 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra envelhecida a 850 °C por 10 minutos (a) 500x (b) 1000x (c) 4000x





Fonte: Autora.

Conforme houve a ampliação da imagem (Figura 34(b)), pode-se perceber que há incidência de nitretos (pontos pretos) em toda interface ferrita/austenita e ferrita/ferrita indicando a nucleação heterogênea e tendo, visualmente, maior quantidade ao ser comparado com a condição solubilizada. Além da observação de formação de nitreto no contorno, é notável também a presença de nitretos no interior da ferrita na Figura 34 (c), os dois mecanismos abordados na revisão da literatura, em que apresentam morfologias distantes devido a interface coerente e semi-incoerente. No caso dos nitretos formados na interface, provavelmente a ferrita estava supersaturada em nitrogênio e o mesmo estava tentando migrar para a austenita, mas devido ao rápido resfriamento, não houve tempo suficiente para a migração do nitrogênio e houve a formação de nitretos na interface.

Na Figura 34(b), na região delimitada pelo retângulo amarelo, observa-se a formação de sigma entre três grãos de ferrita. No entanto, não é possível afirmar que a sigma também tenha crescido nos contornos ferrita/ferrita, pois as imagens são bidimensionais, o que impede a verificação da presença de grão de austenita na terceira dimensão.

A Figura 34 (c) mostra mais detalhes sobre o crescimento de sigma, onde a seta amarela indica uma região próxima à sigma com coloração diferente do grão de ferrita. Isso pode ser explicado devido ao consumo de ferrita que formou sigma e ferrita empobrecida em cromo e molibdênio, condição relatada no mecanismo (b) de formação da fase sigma apresentado na revisão bibliográfica, Equação 3.

Já a seta azul indica uma região de coloração cinza escura próxima aos nitretos e que é contínua em toda interface. A hipótese para isso seria que a região próxima ao nitreto se transformou em austenita secundária e, por isso, deslocou a interface, de forma análoga ao apresentado na revisão da literatura, em que a ferrita supersaturada dá origem aos nitretos e à austenita secundária.

Para a amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos, representada na Figura 35 (a), nota-se, visualmente, que a quantidade de sigma formada é superior à amostra com o mesmo tratamento, mas com 10 minutos de aquecimento.

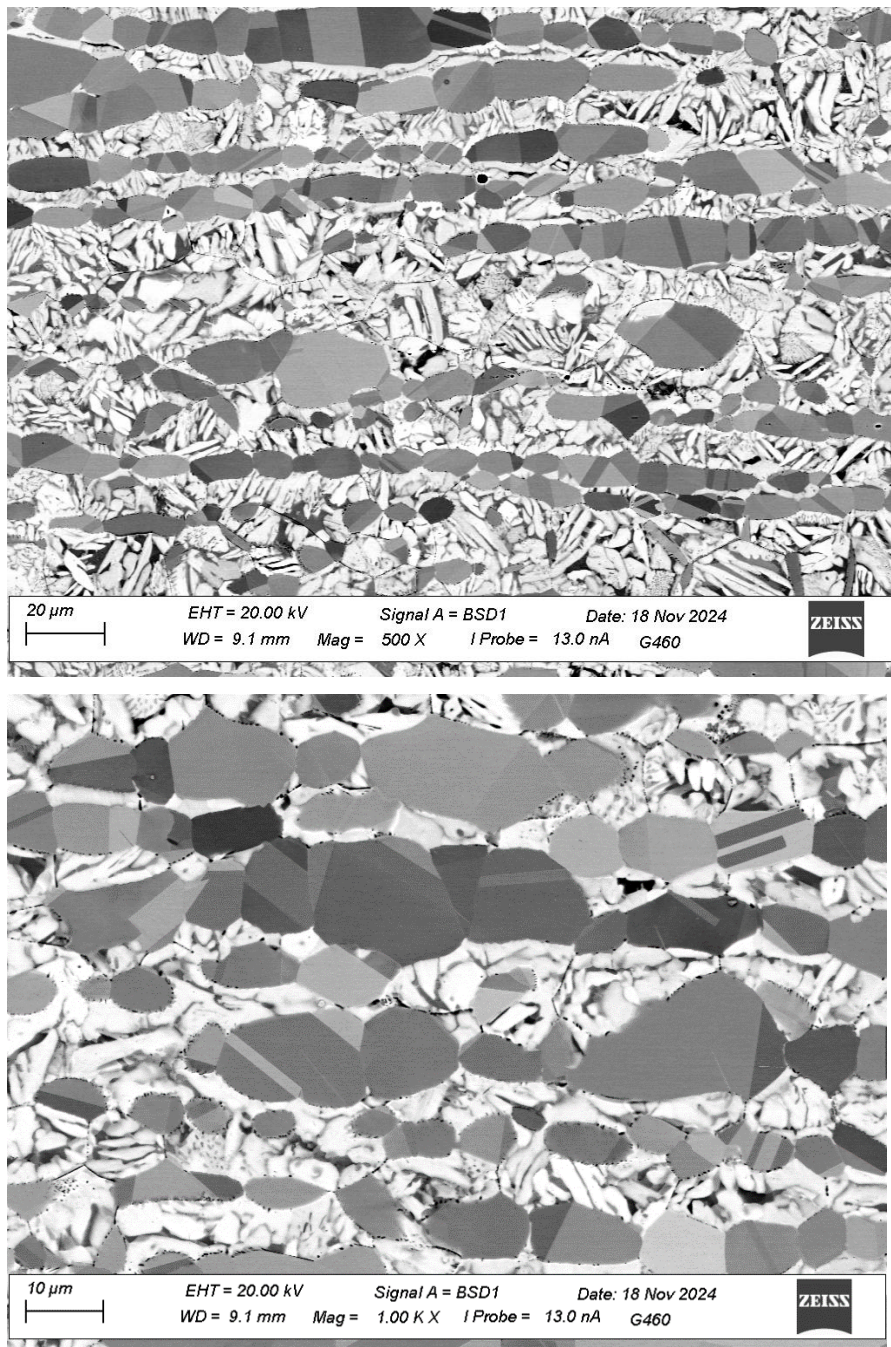
Os grãos de austenita não apresentam precipitação de sigma em seu interior nem mesmo para a maior ampliação (Figura 35(b)). Por outro lado, a matriz possui diversas tonalidades, que pode ser relativa à ferrita (mais escura) e sigma com diversos tons por conta de possíveis crescimentos da fase em diferentes tempos.

Os nitretos também foram observados nas interfaces austenita/ferrita e ferrita/ferrita, com tamanhos maiores e em maior quantidade, comparado aos tempos anteriores, mas mesmo

assim a fração de nitretos é muito inferior à de sigma (já esperado pela simulação no ThermoCalc[®]).

Ou seja, mesmo o nitreto sendo uma fase dura, o aumento de dureza do material (e o consequente aumento esperado de resistência a abrasão) é devido à formação de sigma, não à formação incipiente de nitretos.

Figura 35 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos (a) 500x (b) 1000x

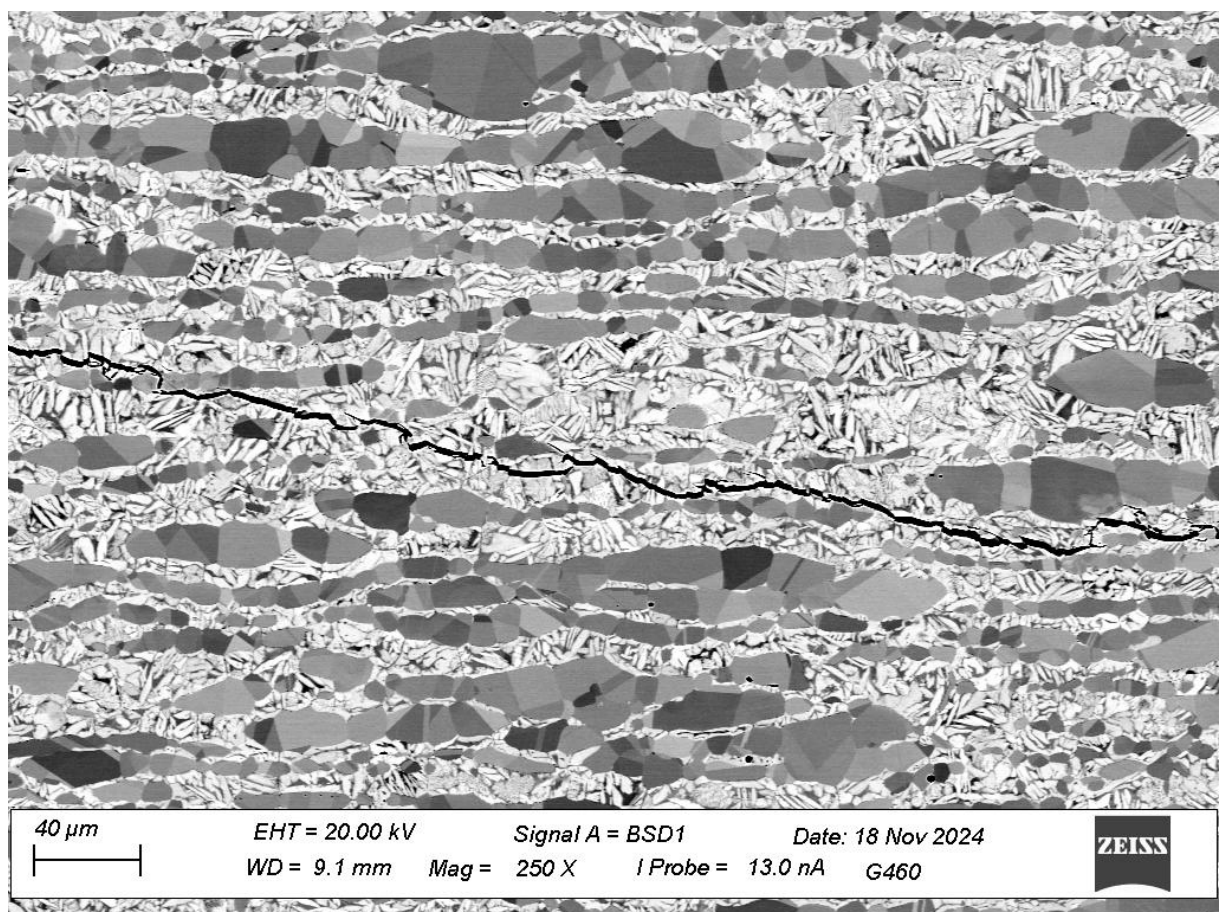


Fonte: Autora.

O material submetido ao tratamento por 30 minutos apresentou trincas. A imagem de MEV (Figura 36) mostra com maior nitidez a trinca transgranular na sigma, sem relação com a austenita, isso pois a fase intermetálica é bastante frágil, sendo possível apresentar trincas com maior facilidade ao ser comparado com a austenita.

Quanto mais o material estiver bandeado e com regiões de ferrita mais espessas, maior a probabilidade de trincas no material, pela concentração de formação de fase sigma nestes locais após o envelhecimento. Na aplicação de tubo formadores de espiras, por exemplo, o fornecimento muitas vezes é solicitado sem o tratamento térmico de solubilização, podendo trazer impactos no comportamento do material dada a heterogeneidade provocada pelos processos de laminação e extrusão a quente, indicando a necessidade da solubilização, e seu controle para obtenção de microestrutura homogênea e refinada, anterior à formação de sigma.

Figura 36 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos enfatizando a trinca



Fonte: Autora.

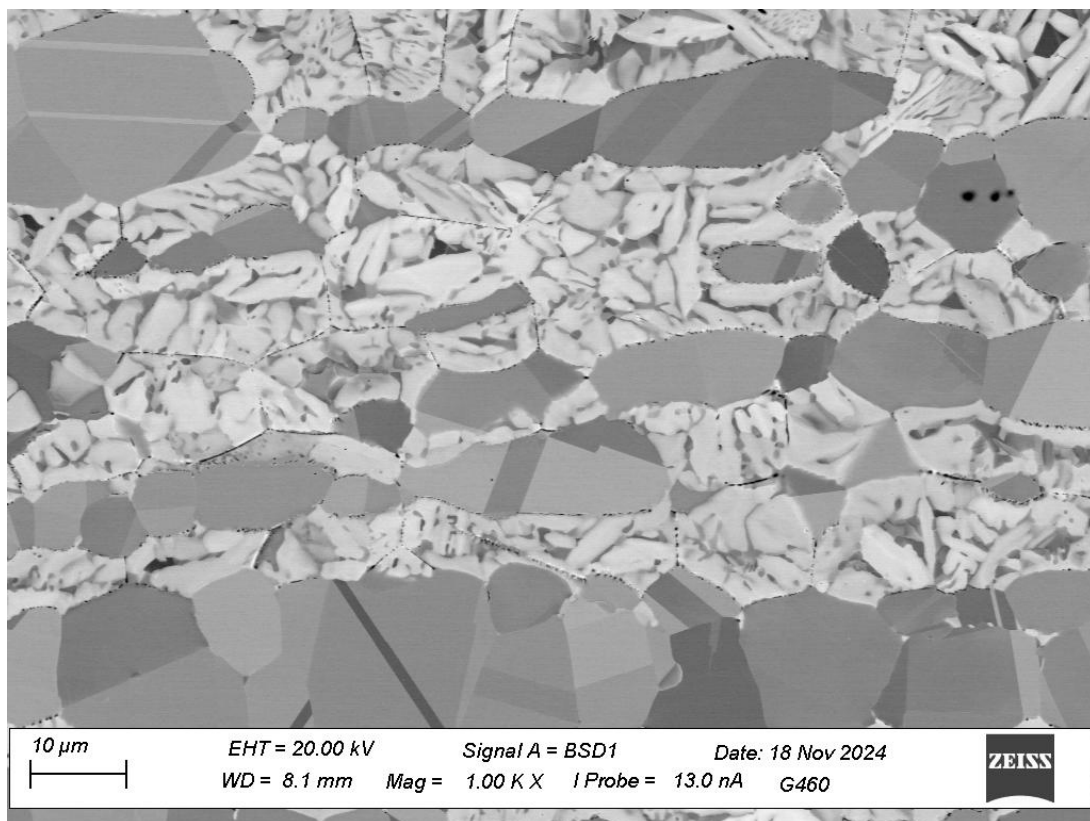
A Figura 37 (a) diz respeito a amostra envelhecida a 850 °C por 60 minutos. Os nitretos estão contínuos em toda interface.

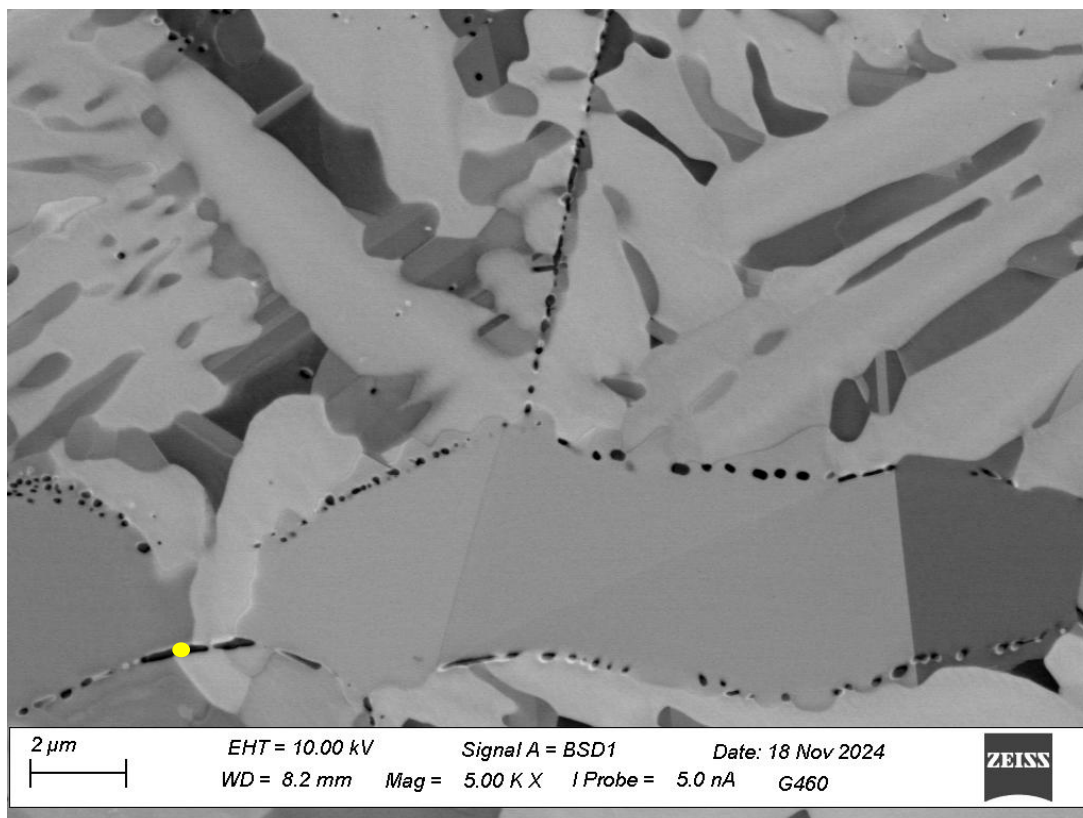
Para maiores aumentos (Figura 37 (b)), o coalescimento dos nitretos é mais nítido e a presença na interface também é visível. Para comprovação sobre a presença de nitretos, foi realizado o ensaio de EDS no ponto amarelo da Figura 37 (b), sendo os resultados na Figura 38.

De acordo com o EDS, a fase é rica em cromo e nitrogênio, indicando a presença de nitretos, mas não sendo possível determinar a estequiometria do mesmo devido à presença de outros elementos químicos. Os teores de cromo e nitrogênio podem ser parcialmente indicados por serem presentes em outras fases adjacentes ao ponto que foi analisado. Ademais, o deslocamento da interface observado na amostra envelhecida por 10 minutos também é observado.

Já em relação a matriz, as regiões de tons mais escuros (associados à ferrita) na matriz diminuíram ainda mais, indicando que a ferrita se transformou em sigma.

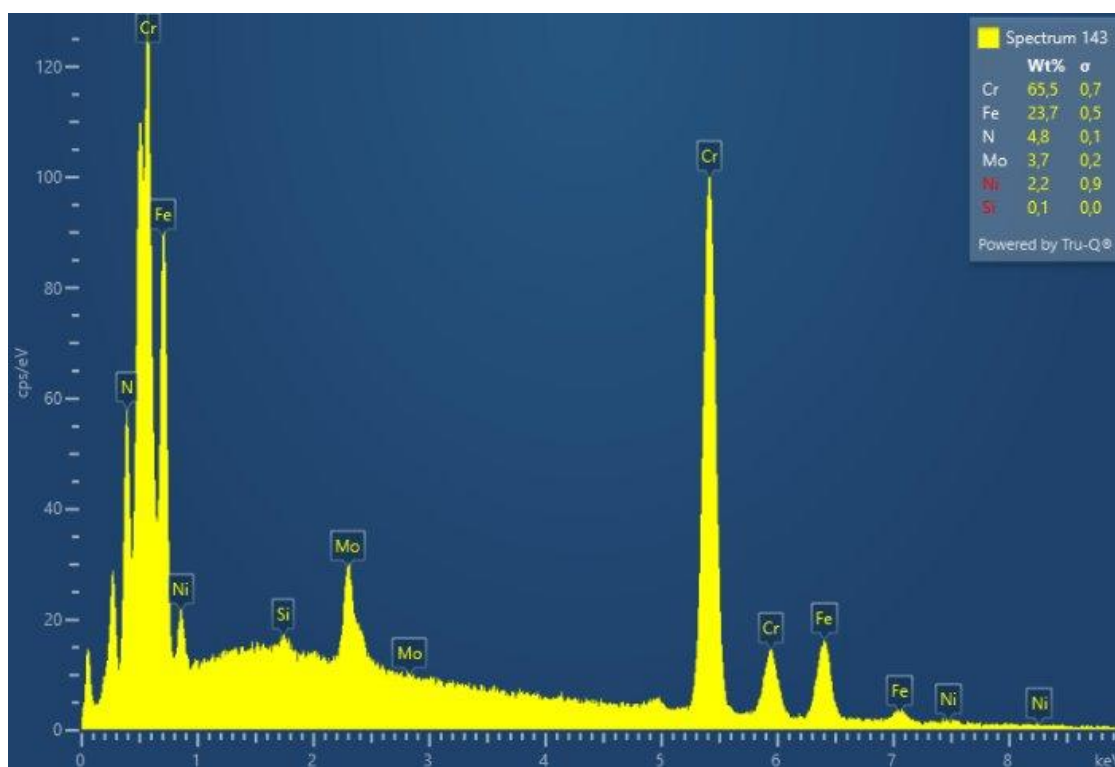
Figura 37 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra envelhecida a 850 °C por 60 minutos (a) 1000x (b) 5000x





Fonte: Autora.

Figura 38 - EDS na amostra envelhecida a 850 °C por 60 minutos



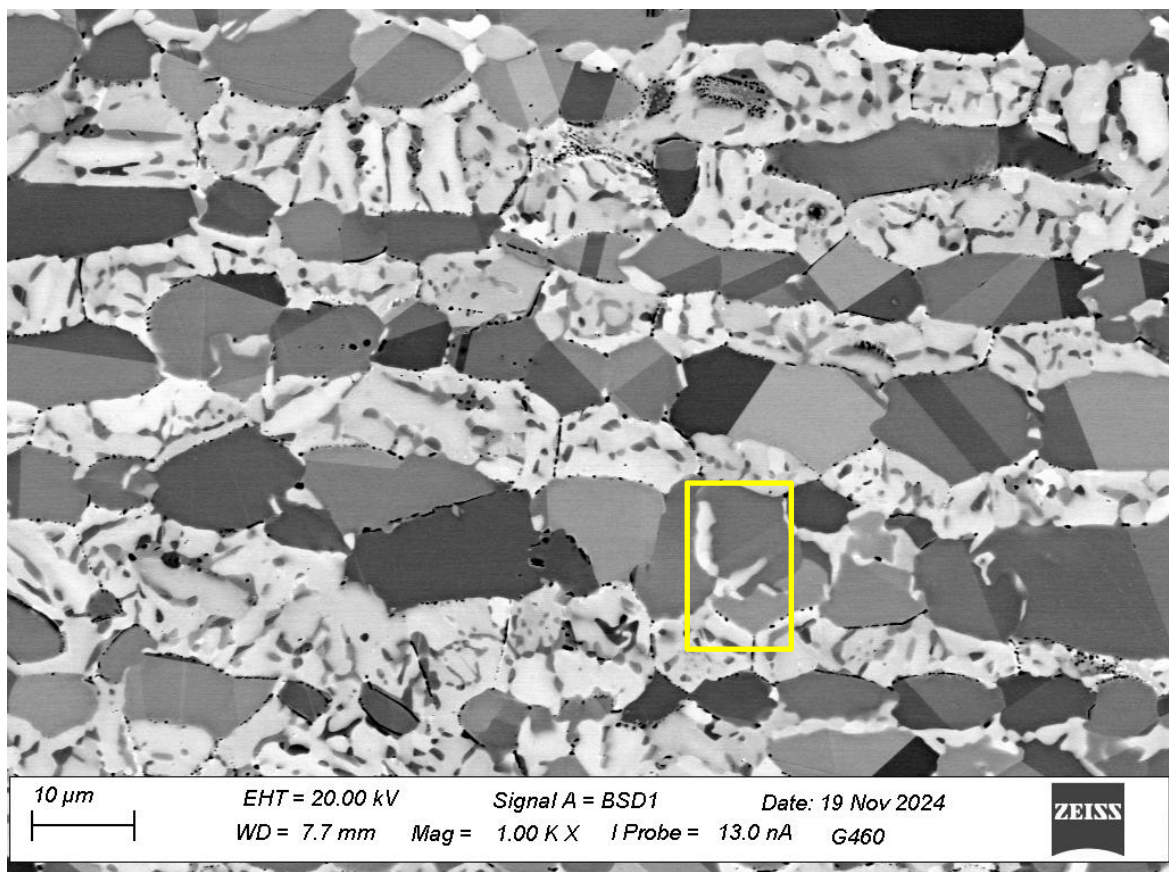
Fonte: Autora.

Na Figura 39 é apresentado o resultado de MEV para a amostra envelhecida por maior tempo (600 minutos). Nessa condição é perceptível maior fração de nitretos, além de maior tamanho destes em relação aos demais tratamentos apresentados. Além disso, para 600 minutos de tratamento os nitretos também aparecem na interface austenita/austenita, o que não ocorria nas demais condições. Contudo, ainda se nota (como era esperado da simulação de equilíbrio da Figura 29) que a fração de nitretos é bastante inferior à de fase sigma presente.

A fase sigma também inicia seu crescimento nos contornos de grão da austenita. No retângulo amarelo na Figura 39 tem-se esse fenômeno, em que toda ferrita foi consumida para formação de sigma e agora a fase tem sua nucleação e crescimento no contorno austenita/austenita, como acontece no terceiro mecanismo de formação de sigma mencionado na revisão de literatura apresentada.

É válido ressaltar que alguns contornos de grãos de austenita/austenita possuem somente nitretos, em outros somente sigma e algumas regiões a formação de ambos, não mostrando relação causal de formação entre as fases.

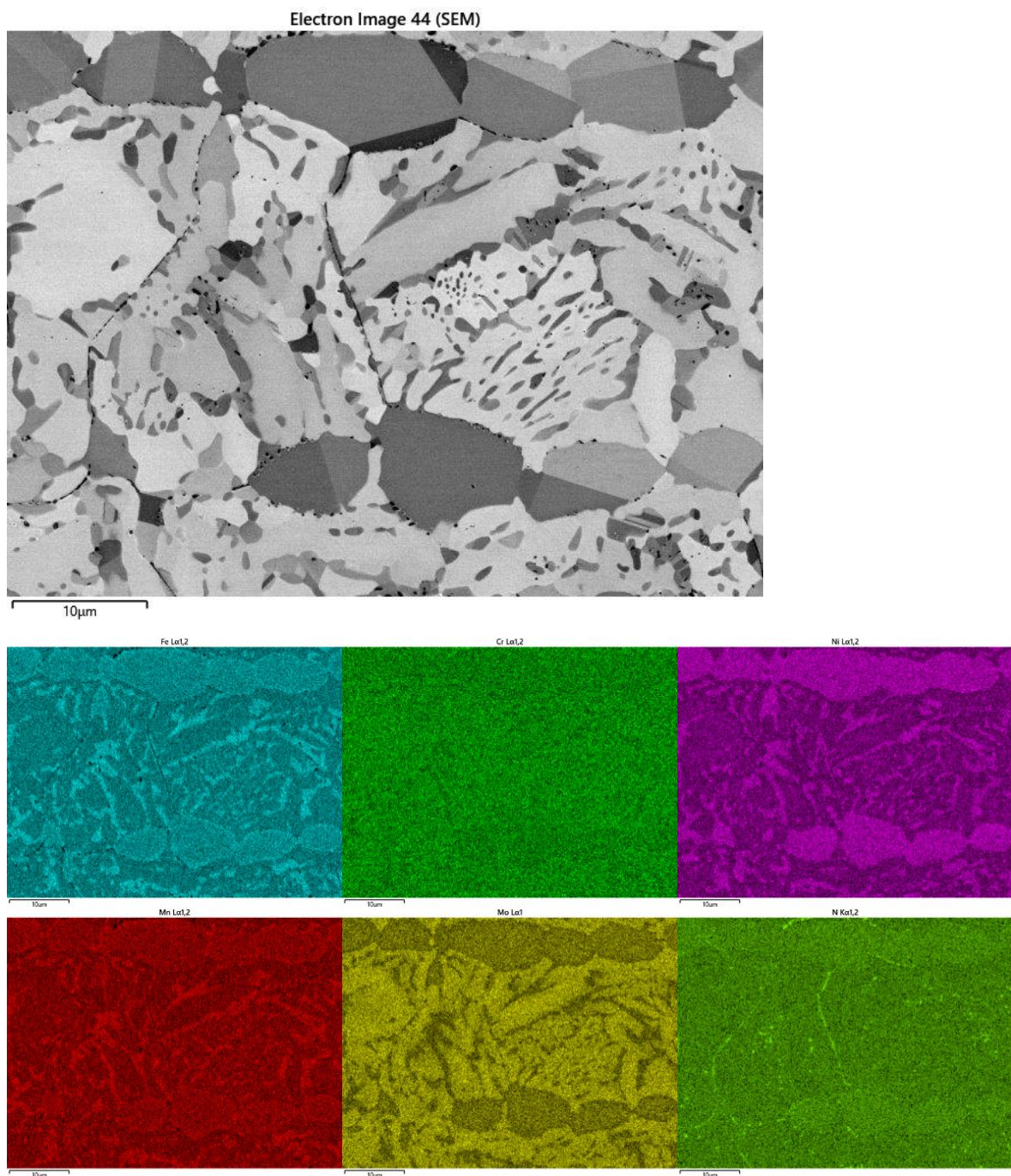
Figura 39 - Imagem de MEV com elétrons retroespalhados para a amostra envelhecida a 850 °C por 600 minutos



Fonte: Autora.

O ensaio de EDS também foi realizado para um campo da amostra envelhecida por 600 minutos (Figura 40), com a criação de mapas de composição, verificando que a fase sigma é rica em cromo e molibdênio e que os pontos pretos no contorno são ricos em nitrogênio, indicando a formação de nitretos.

Figura 40 - Ensaio de EDS para um campo da amostra envelhecida a 859°C por 600 minutos



Fonte: Autora.

Com a utilização de detector adequado acoplado ao MEV, o ensaio de EBSD foi realizado em um campo aleatório de cada condição e os resultados são mostrados na Figura 41. Nesta, a fase vermelha indica a presença de célula unitária cúbica de corpo centrado, representando a ferrita; em verde tem-se a célula cúbica de face centrada, representando a austenita e em azul a fase sigma. Por conta da pequena dimensão dos nitretos, não foi possível identificá-los neste método.

Na condição como recebida e solubilizada há somente ferrita e austenita. Nota-se que a amostra solubilizada ainda apresenta-se bandeada, apesar de bandeamento menos intenso que na amostra como recebida, como já observado no MEV.

Para as amostras envelhecidas a 850 °C, nota-se que para o tempo de 10 minutos já se observa o início de formação de sigma majoritariamente na interface ferrita/austenita.

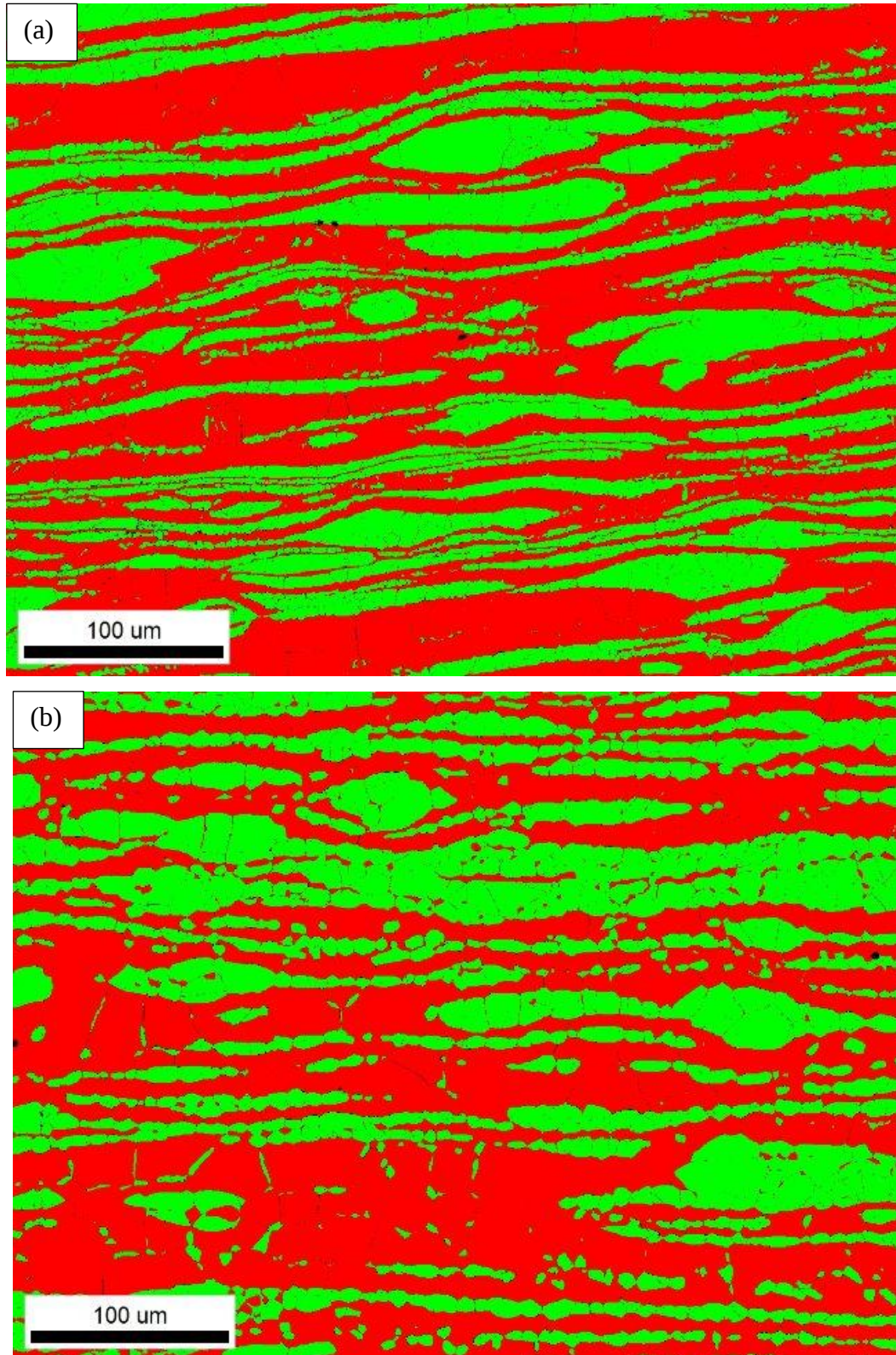
Quando o tempo é de 30 minutos, a fração de sigma cresce expressivamente na matriz, que ainda permanece com a ferrita, indicando que há nucleação e crescimento a partir da ferrita, resultando em sigma e ferrita com baixo teor de cromo e molibdênio, como mostrado na Equação 2, sendo o oposto do observado por Zhang et al (2017) e Dening et al (2011) em seus estudos sobre os aços inoxidáveis do tipo dúplex, que há a formação de austenita secundária.

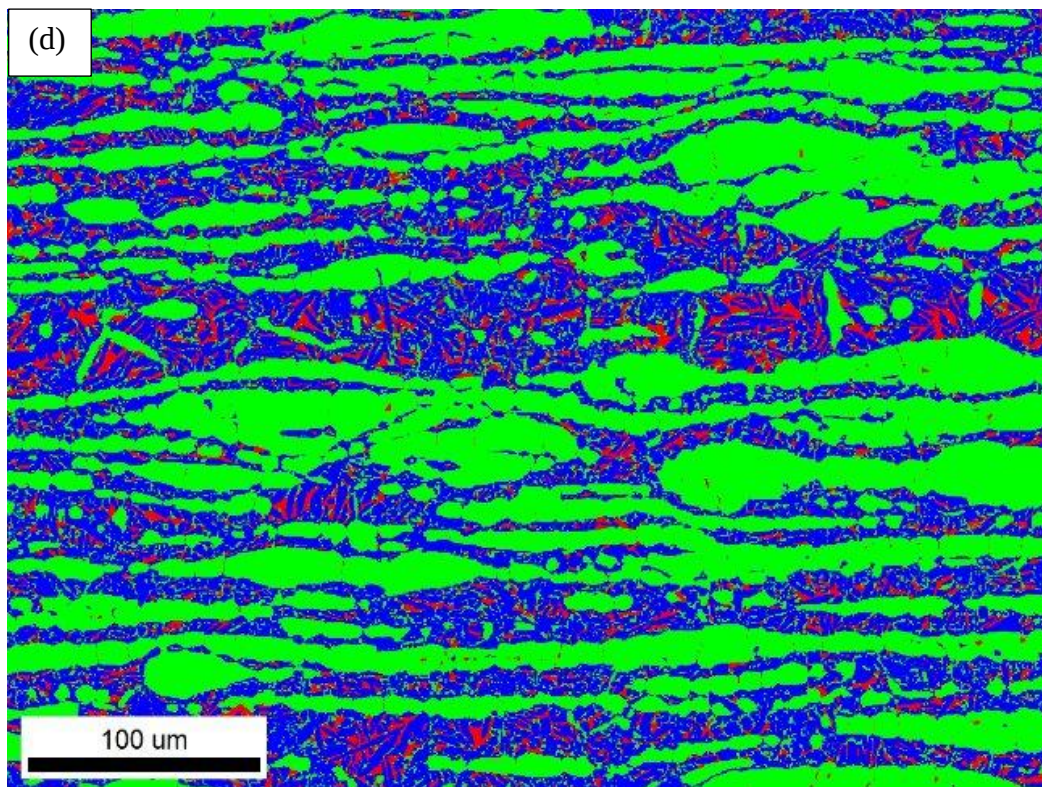
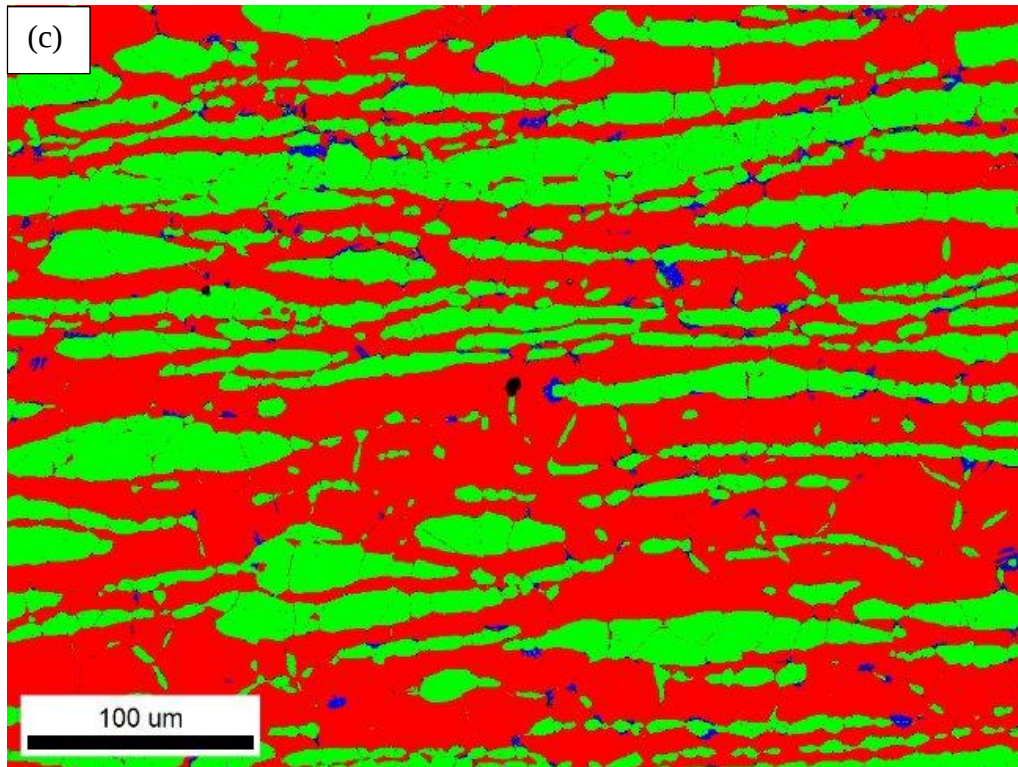
Os autores inferiram que, possivelmente, a formação de fases se dava conforme o segundo mecanismo, em que a ferrita se transforma em sigma e austenita secundária, como o desenho esquemático (Figura 9) proposto por Zhang et al (2017), porém eles não realizaram um ensaio como o EBSD para corroborar a informação como a aqui apresentada.

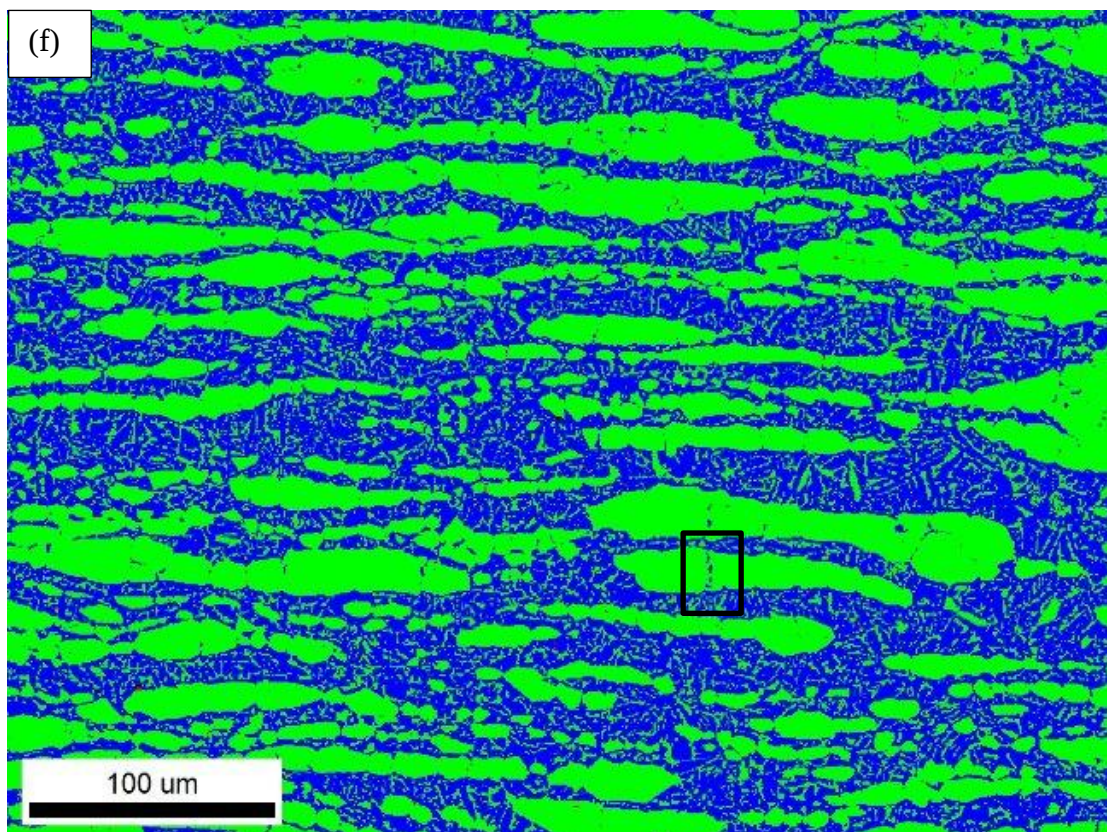
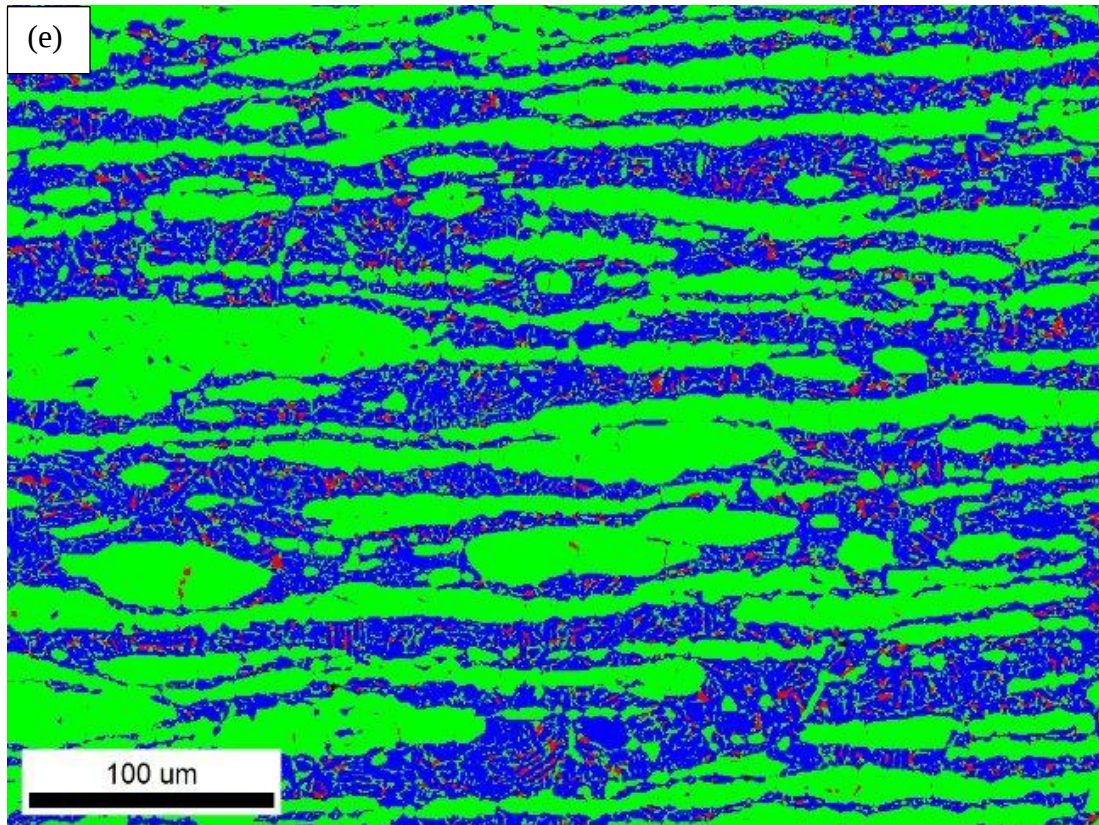
Já no tratamento térmico por 60 minutos, apesar do mecanismo ainda ser presente, nota-se também austenita entre a sigma formada, podendo ser associada à ferrita empobrecida que se transformou em austenita.

Na última condição, tratamento por 600 minutos, a ferrita não está mais presente, existe somente austenita e sigma, com indícios que toda ferrita empobrecida se transformou em austenita. Além disso, na região representada pelo retângulo preto é possível notar a formação de sigma no contorno austenita/austenita, já observado no MEV. Nessa situação, o terceiro mecanismo de formação de sigma é presente, como já foi observado por Magnabosco (2009) no aço inoxidável UNS S31803.

Figura 41 - Ensaio de EBSD para as amostras (a) como recebida, (b) solubilizada a 1060 °C, e envelhecidas a 850 °C por (c) 10 minutos, (d) 30 minutos, (e) 60 minutos e (f) 600 minutos sendo a fase vermelha representando a ferrita, em verde a austenita e em azul a fase sigma







Fonte: Autora.

4.3 FERRITOSCÓPIO

As amostras foram testadas no ferritoscópio realizando 10 medições por condição testada. Na Tabela 3 tem-se as frações volumétricas de ferrita, mostrando que há aumento na porcentagem da fase da condição “como recebida” para “solubilizada”, já esperado pelo resultado obtido no Thermo-Calc no diagrama de equilíbrio da Figura 29, já que na condição de equilíbrio era esperada fração volumétrica de ferrita de 56,5%.

Em relação aos tratamentos de envelhecimento, conforme esperado a partir das informações da literatura, com o aumento do tempo de exposição do material a 850 °C, há diminuição do teor de ferrita, o que pode ser associado ao consumo da fase para a formação de sigma.

Ao realizar o comparativo do ferritoscópio com os resultados de MEV e EBSD, tem-se que as amostras envelhecidas por 30 e 60 minutos apresentavam pouca ferrita (fase vermelha nas Figuras 41d e 41e), já a amostra com 600 minutos de tratamento (Figura 41f) não havia a fase, indicando coerência com as medições do ferritoscópio da Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados obtidos no ferritoscópio para todas condições

Condição	Fração em volume de ferrita		
Como recebido	33,3	±	3,4
Solubilizado	54,8	±	1,5
10 min	41,6	±	0,4
30 min	5,2	±	0,2
60 min	2,5	±	0,1
600 min	0	±	0

Fonte: Autora.

Os valores obtidos no ferritoscópio foram utilizados como calibração das simulações computacionais para os modelos testados e tamanhos de célula, já que analisam toda a superfície da amostra ao realizar o teste.

4.4 DUREZA

A dureza Vickers foi mensurada em todas as amostras. Na condição “como recebido” a dureza medida foi de 299 HV5 ± 9, já a amostra solubilizada apresentou dureza de 293HV5 ± 9, o que pode ser explicado de acordo com os dados obtidos no ferritoscópio, em que a condição

solubilizada apresenta maior porcentagem de ferrita, fase mais mole ao ser comparada com a austenita.

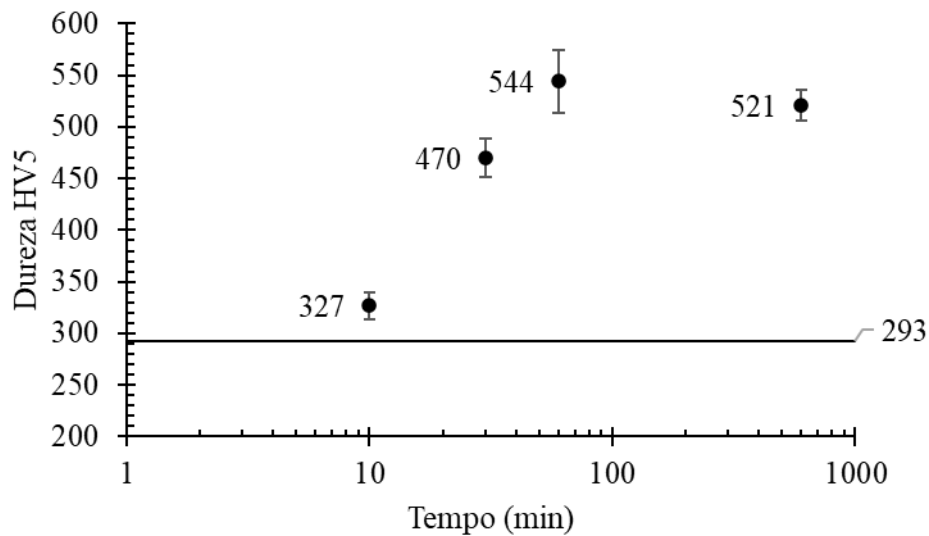
Na Figura 42 tem-se os resultados para as demais condições com variações de tempo de envelhecimento e considerando também uma linha em 293 HV5 para representar o valor obtido para o material solubilizado. À medida que aumento do tempo, maior é a dureza mensurada na amostra, o que se relaciona com a literatura sobre a fase sigma apresentar alta dureza. Assim, com o aumento do tempo, e maior fração de fase sigma, maior a dureza apresentada. A partir de 30 minutos, por exemplo, há expressivo aumento de dureza.

Ao analisar a última condição, com 600 minutos de tratamento térmico a 850 °C, tem-se que numericamente o valor de dureza foi inferior ao tempo anterior a esta, de 60 minutos. Contudo, após realização de análise de variância ANOVA para 95% de confiabilidade, foi constatado que os valores podem ser considerados sem alteração já que o valor-P foi de 0,0546, superior a 0,05.

Isso indica que, provavelmente, algumas medições foram feitas mais em alguma região com austenita, que possui dureza inferior a fase sigma, explicando até mesmo o desvio padrão mais expressivo. Assim, apesar de visualmente os resultados da última condição (600 minutos) aparentarem ser inferiores aos de 60 minutos de envelhecimento, os resultados podem ser considerados iguais entre si. Com isso, mais uma vez se comprova que a presença de uma estrutura solubilizada refinada é necessária, permitindo maior uniformidade da formação de sigma nas amostras envelhecidas.

Além disso, a porcentagem de ferrita disponível para a formação de sigma na condição de 60 minutos era de 2,5% conforme o ferritocópio, ou seja, após os 600 minutos, apesar de haver a formação de sigma a partir da austenita também, o teor de sigma não apresentou significativo aumento para que houvesse impactos na dureza do material, revelando que uma condição limítrofe (60 minutos) para aumento da dureza.

Figura 42 - Dureza Vickers com carga de 5kgf para diferentes tempos de envelhecimento a 850 °C



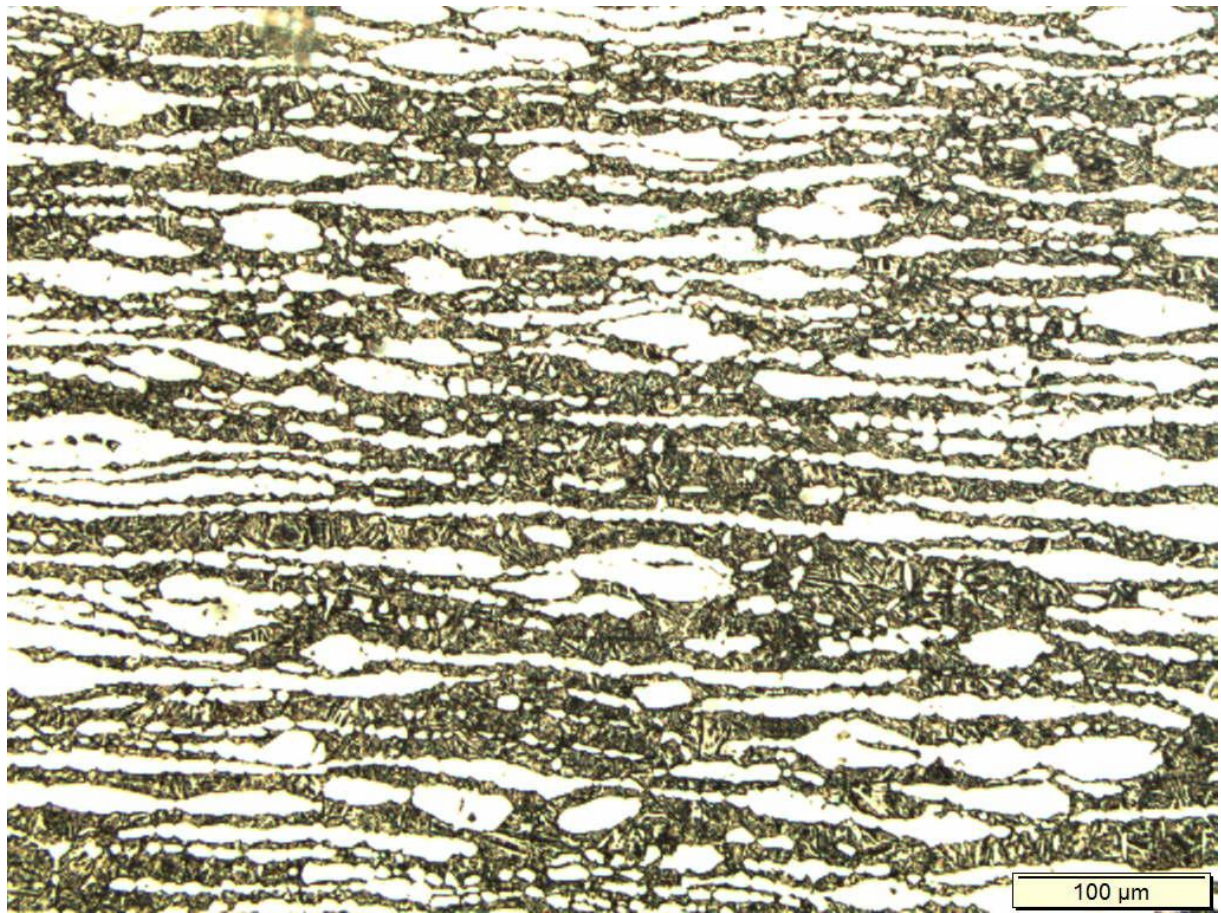
Fonte: Autora.

4.5 MISCROSCOPIA ÓPTICA (MO)

As amostras de UNS S83071, após tratamento e preparação metalográfica, foram analisadas por intermédio do microscópio óptico (MO) em diferentes aumentos para as condições envelhecidas nos diferentes tempos, para quantificar a porcentagem de fase sigma formada para cada condição de envelhecimento.

Na Figura 43 tem-se a micrografia óptica da amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos, na qual, após ataque em 10% de hidróxido de sódio (NaOH), tem-se a fase sigma atacada preferencialmente em preto. Nota-se a semelhança morfológica da fase sigma aqui apresentada com a observação em MEV (Figura 35) e em EBSD (Figura 41d).

Figura 43 - Microscopia óptica da amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos após ataque em 10% NaOH por 5 segundos



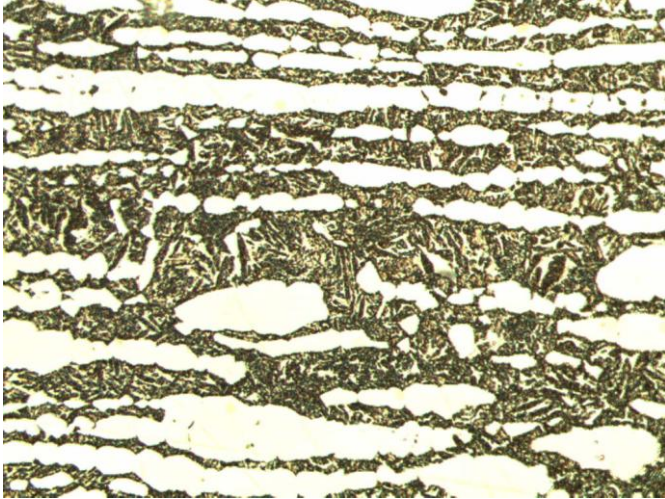
Fonte: Autora.

Assim, realizou-se estereologia quantitativa de tais regiões em preto utilizando como base vinte campos diferentes na amostra, em análise realizada no *software* ImageJ. No processo utilizou-se as imagens sem a escala de barra para que as cores não influenciassem no resultado (Figura 44a).

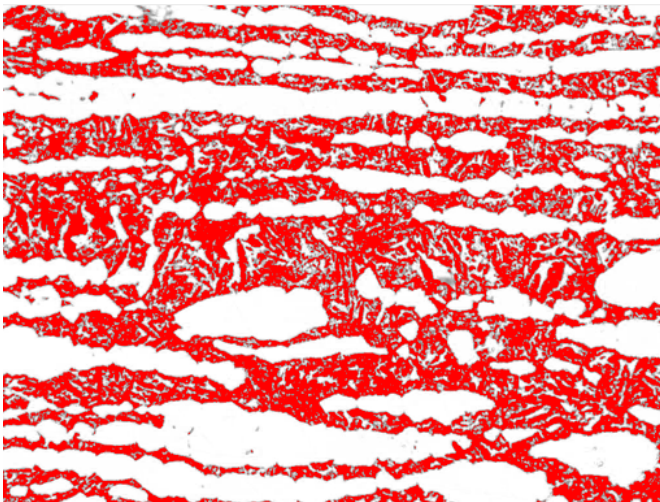
Posteriormente a imagem foi colocada em escala cinza para melhor identificação das nuances de cores e o *software* identificou onde havia os tons mais escuros e os coloriu de vermelho (Figura 44b), determinando a fração presente, que para a imagem analisada foi de 35,0% de sigma. O processo foi realizado para todas as condições e os resultados indicados na Figura 46.

Figura 44 - Microscopia óptica da amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos sob análise do ImageJ

(a)



(b)



Fonte: Autora.

De acordo com os resultados, foi contabilizado cerca de 25,3% de intermetálicos para a condição de 10 minutos de envelhecimento, que possivelmente, são associados à formação de fase sigma. O desvio padrão para a quantificação foi de 6,12%, que é justificado pela baixa diferenciação de coloração entre as fases e pelo fato do ataque formar relevos na superfície da amostra, provocando diminuição da sua nitidez e podendo comprometer na quantificação.

Na estereologia quantitativa relativa à condição de 30 minutos, o teor de sigma para a amostra foi de 34,9% com desvio padrão de 5,3%, indicando maior teor de fase em relação ao tratamento anterior dado maior tempo de exposição da amostra em temperaturas elevadas para a formação da fase.

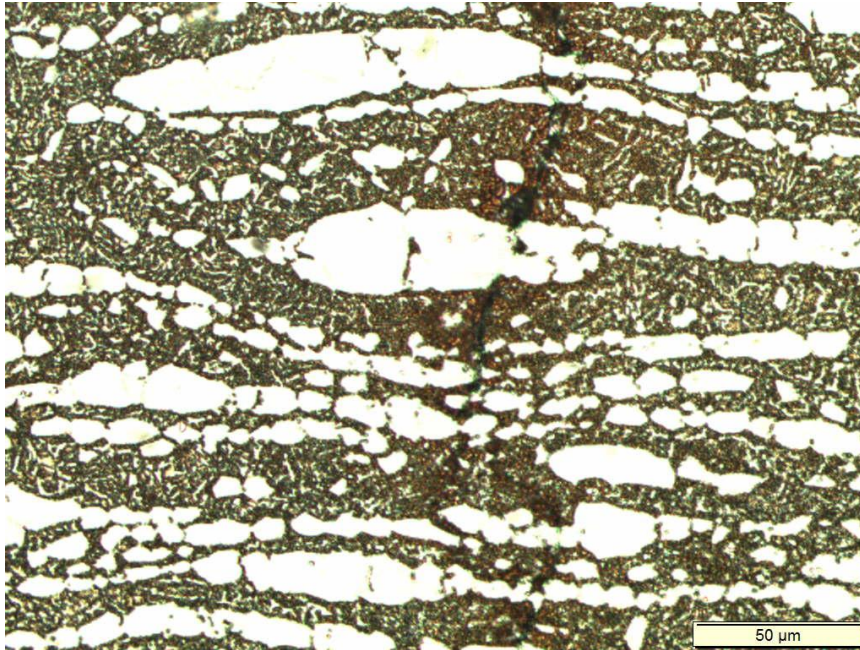
Já o tratamento térmico com 60 minutos de duração apresentou fração volumétrica de sigma de 36,2% com desvio padrão de 5,2%. Ao realizar a análise ANOVA de fator único com 95% de confiança para o tratamento de 30 e 60 minutos, obteve-se valor P superior a 0,05, indicando que não houve diferença significativa entre os resultados das duas amostras.

Tal fato pode ser explicado devido à pequena diferença no teor de ferrita obtido pelo ferritoscópio (Tabela 3) entre estas duas condições, com uma diferença de apenas 2,7 pontos percentuais, ou seja, o teor de sigma possível de ser formado a partir da ferrita nas duas condições é equivalente.

A última amostra analisada foi submetida ao envelhecimento a 850 °C por 600 minutos e de acordo com a estereologia quantitativa, a fração volumétrica de sigma foi de 42,1% com desvio de 4,2%, indicando aumento da quantidade de fase conforme em maiores tempos de envelhecimento, como notado na revisão da literatura, provavelmente também com formação a partir da austenita. Entretanto, esse aumento de 36,2 % para 42,1% não provoca aumento substancial na dureza. Isso significa que esse aumento de cerca de 6 pontos percentuais não afeta significativamente a dureza.

Além disso, para essa condição, foi verificada a presença de trincas na superfície da amostra, bem como observado no MEV para a amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos. A Figura 45 - Amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos com trinca transgranular à sigma mostra todo comprimento de trinca quase perpendicularmente aos grãos de austenita. Verifica-se que a trinca percorre o caminho somente da fase sigma, não tendo relação com a austenita, isso pois a fase intermetálica é bastante frágil, sendo possível de apresentar trincas com maior facilidade ao ser comparado com a austenita.

Figura 45 - Amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos com trinca transgranular à sigma

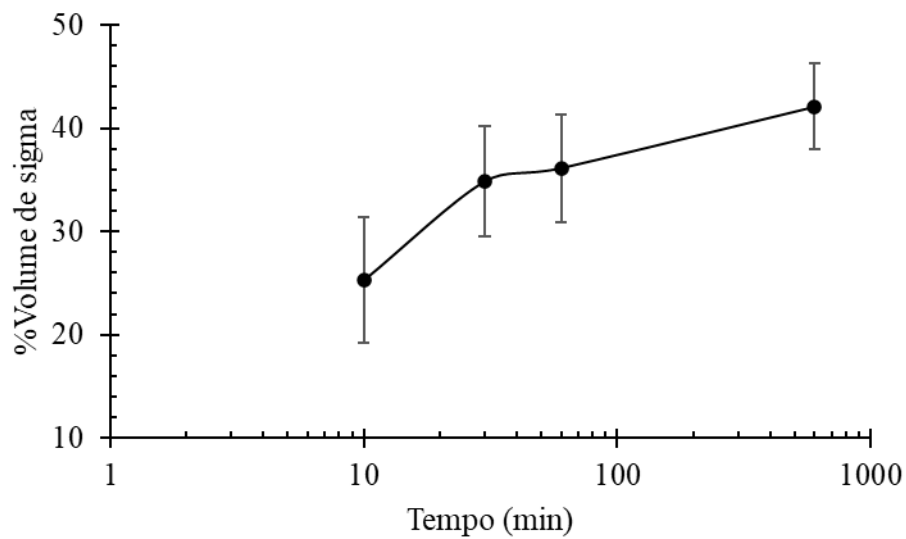


Fonte: Autora.

Na Figura 46 tem-se o gráfico da evolução da fração em área da fase sigma conforme os resultados obtidos na estereologia quantitativa, mostrando que conforme há aumento do tempo, maior a quantidade de fase sigma formada.

A análise de variância ANOVA foi realizada para os quatro tempos analisados considerando-se confiabilidade de 95%. O valor-P obtido foi abaixo de 0,05, indicando que de fato há diferenciação entre os teores de sigma obtidos em cada uma das condições, ou seja, há aumento do teor de fase com maiores tempos de tratamento térmico.

Figura 46 - Fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento



Fonte: Autora.

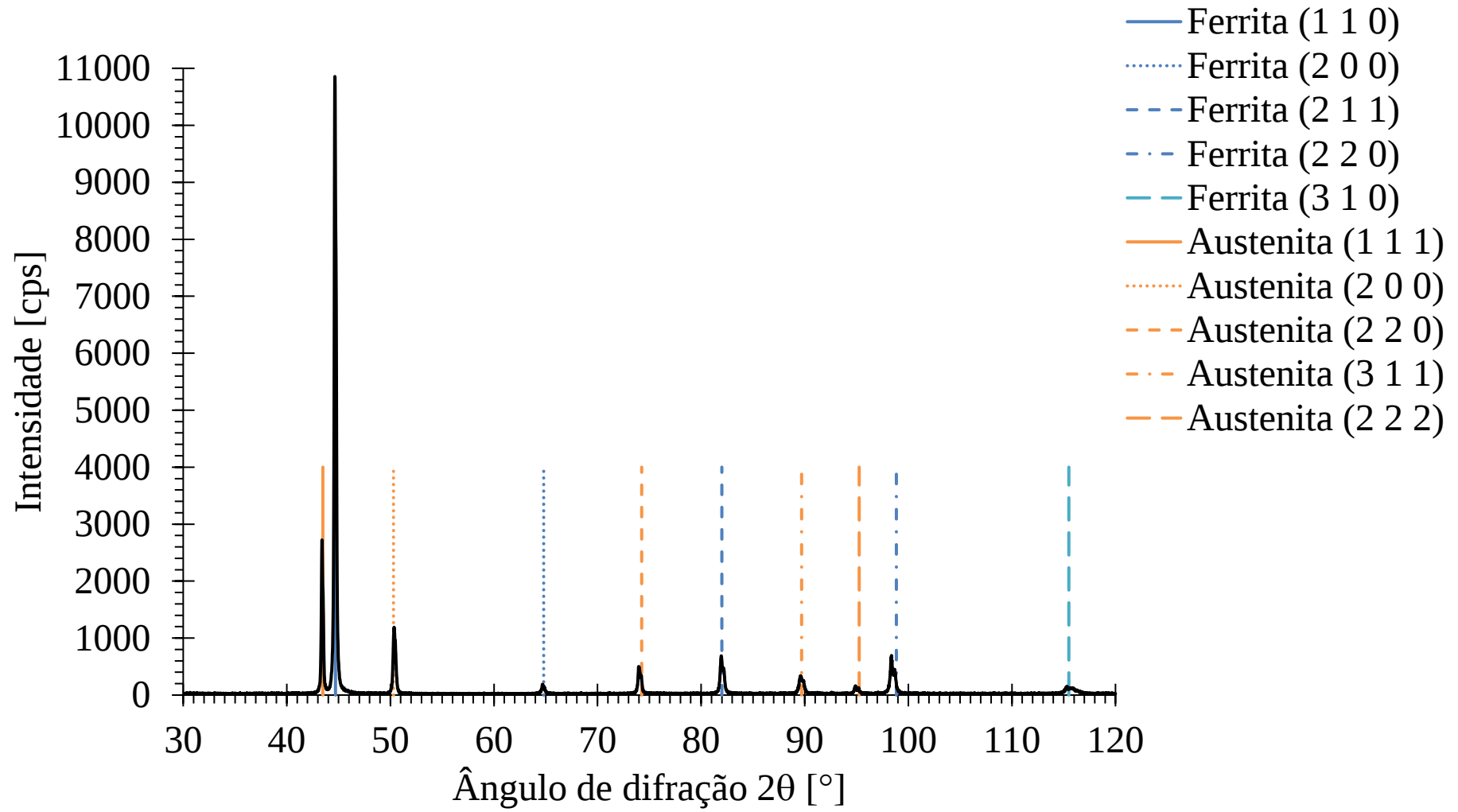
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X foi realizada em todas as condições estudadas. Da Figura 47 até a Figura 52 é possível visualizar os resultados. As duas primeiras Figuras, correspondentes às condições CR e SOL, são compostas somente por ferrita e austenita. O resultado é condizente com o esperado para a liga, com as observações microestruturais realizadas, e comprova o sucesso do tratamento de solubilização proposto.

Já para o tempo de 10 minutos, além de ferrita e austenita, observou-se também alguns picos de fase sigma. Para 30 e 60 minutos de tratamento, além das três já citadas, foi possível constatar a presença de nitretos do tipo M_2N , como previsto na revisão da literatura, sem identificação de nitretos do tipo MN.

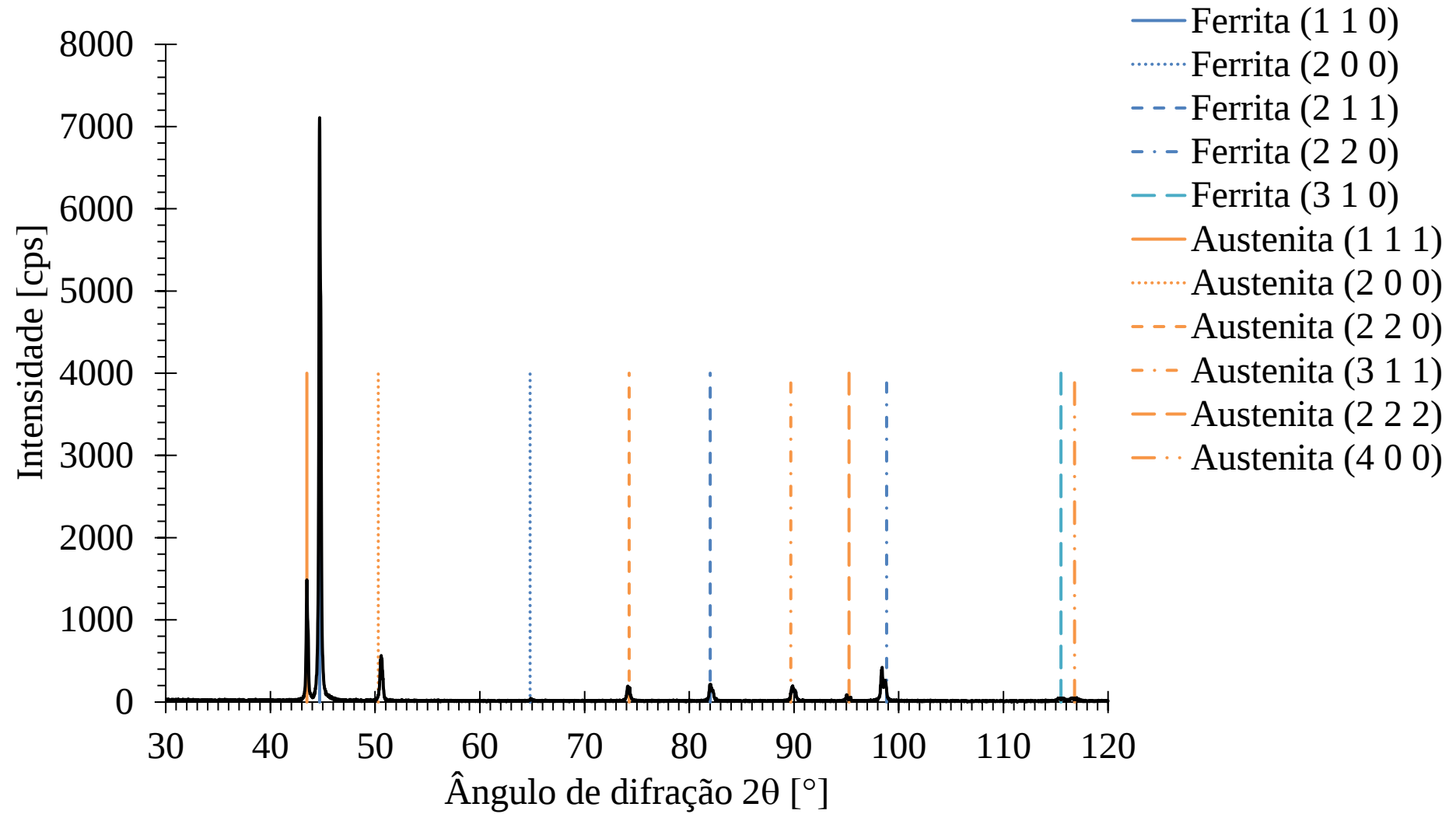
Para o maior tempo de envelhecimento (600 minutos), os picos de ferrita já não estão presentes, tendo apenas austenita, sigma e nitretos do tipo M_2N , o que concorda com os resultados de ferritoscópio da Tabela 3.

Figura 47 - Difratograma da raio-X da amostra como recebida



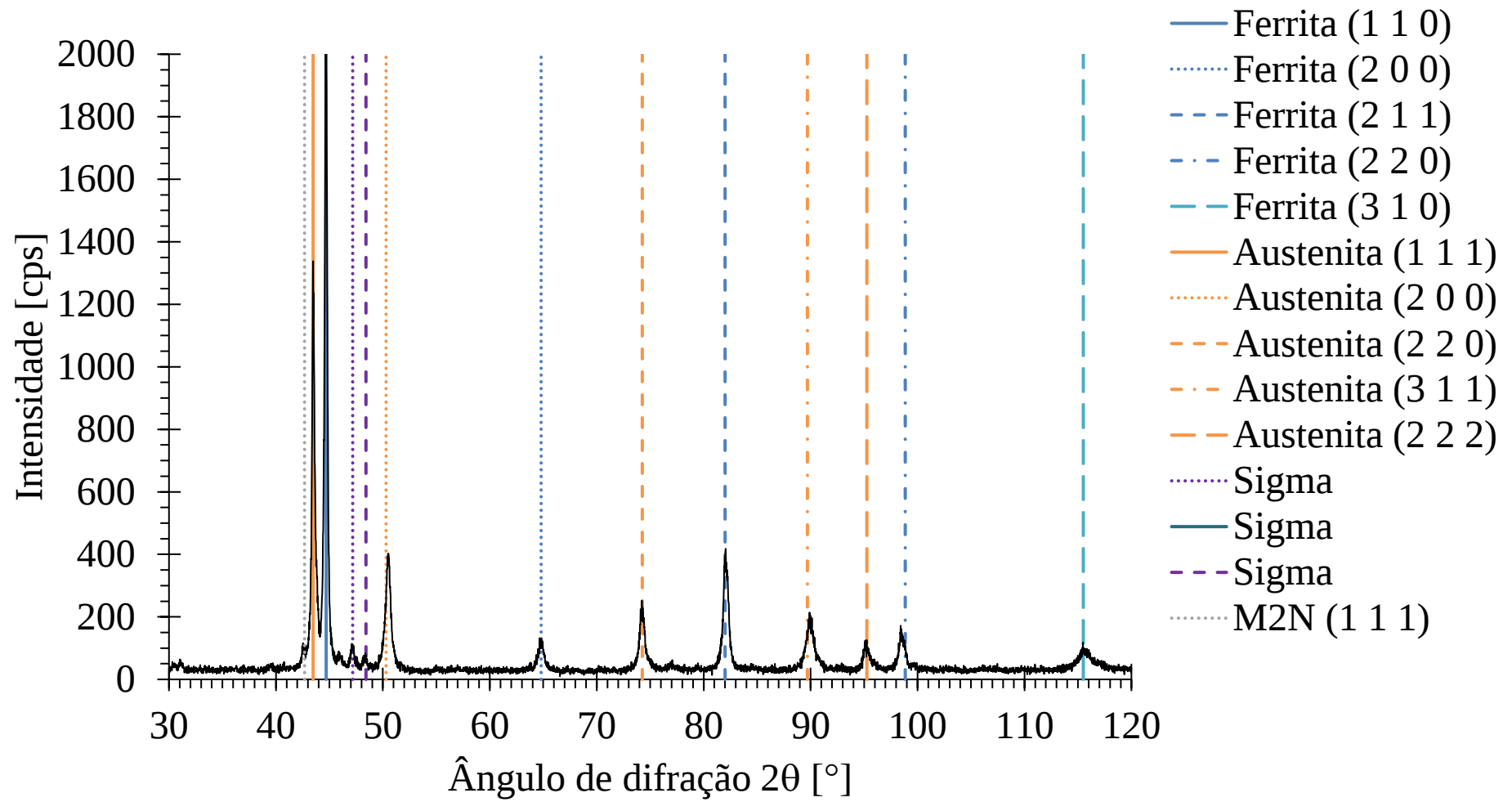
Fonte: Autora.

Figura 48 - Difratograma da raio-X da amostra solubilizada a 1060 °C por uma hora



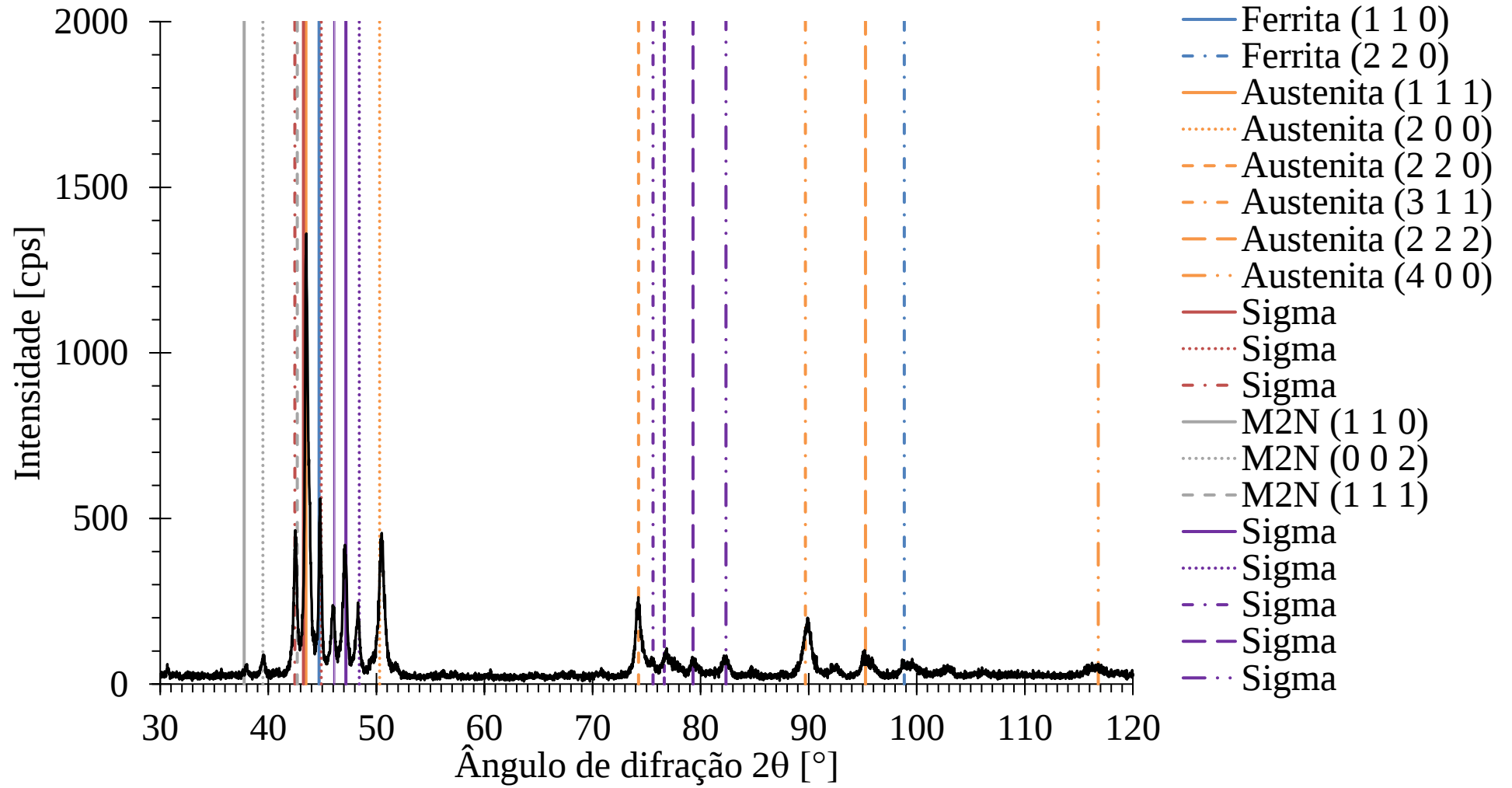
Fonte: Autora.

Figura 49 - Difratoograma da raio-X da amostra envelhecida a 850 °C por 10 minutos



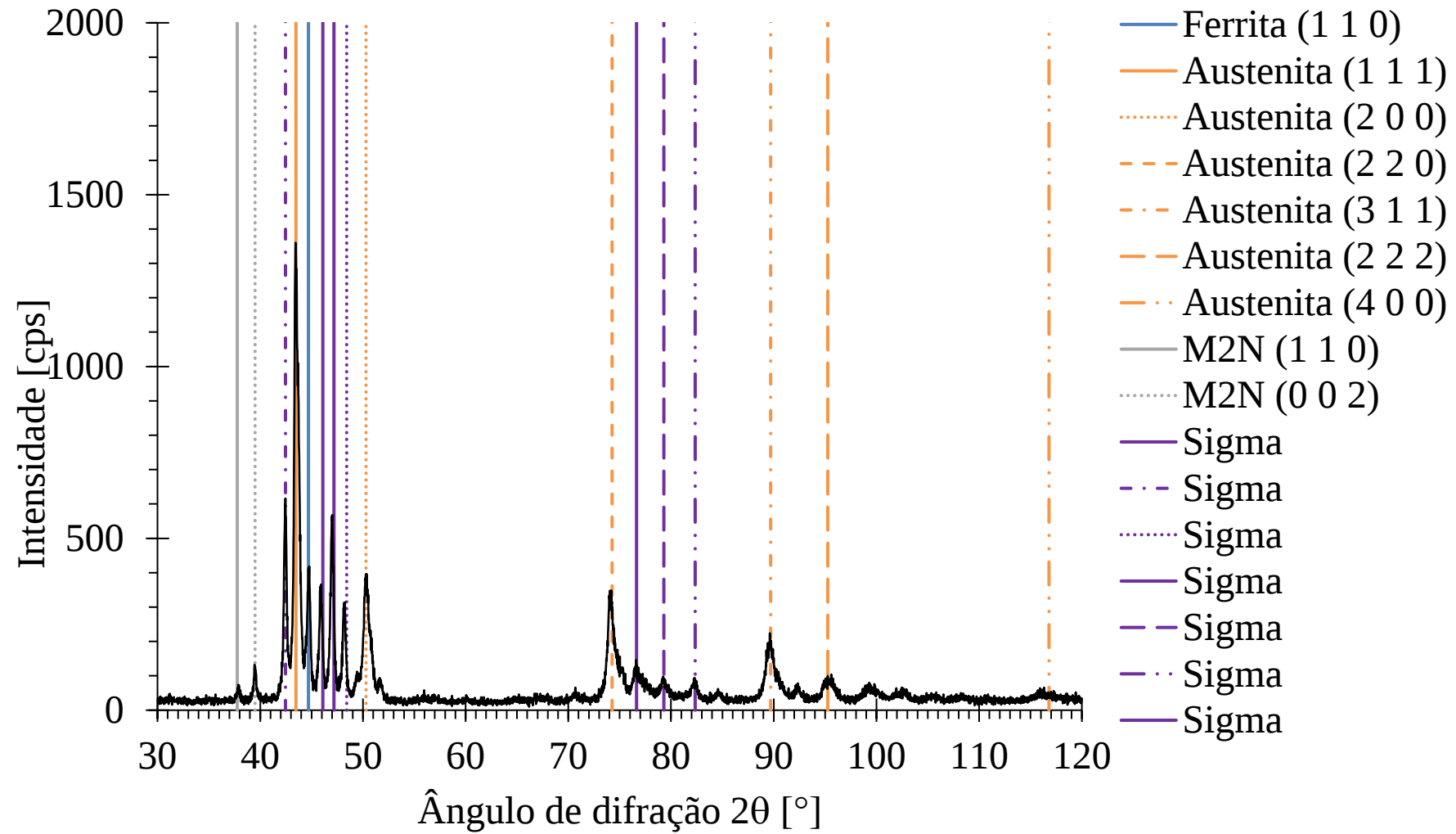
Fonte: Autora.

Figura 50 - Difratoograma da raio-X da amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos



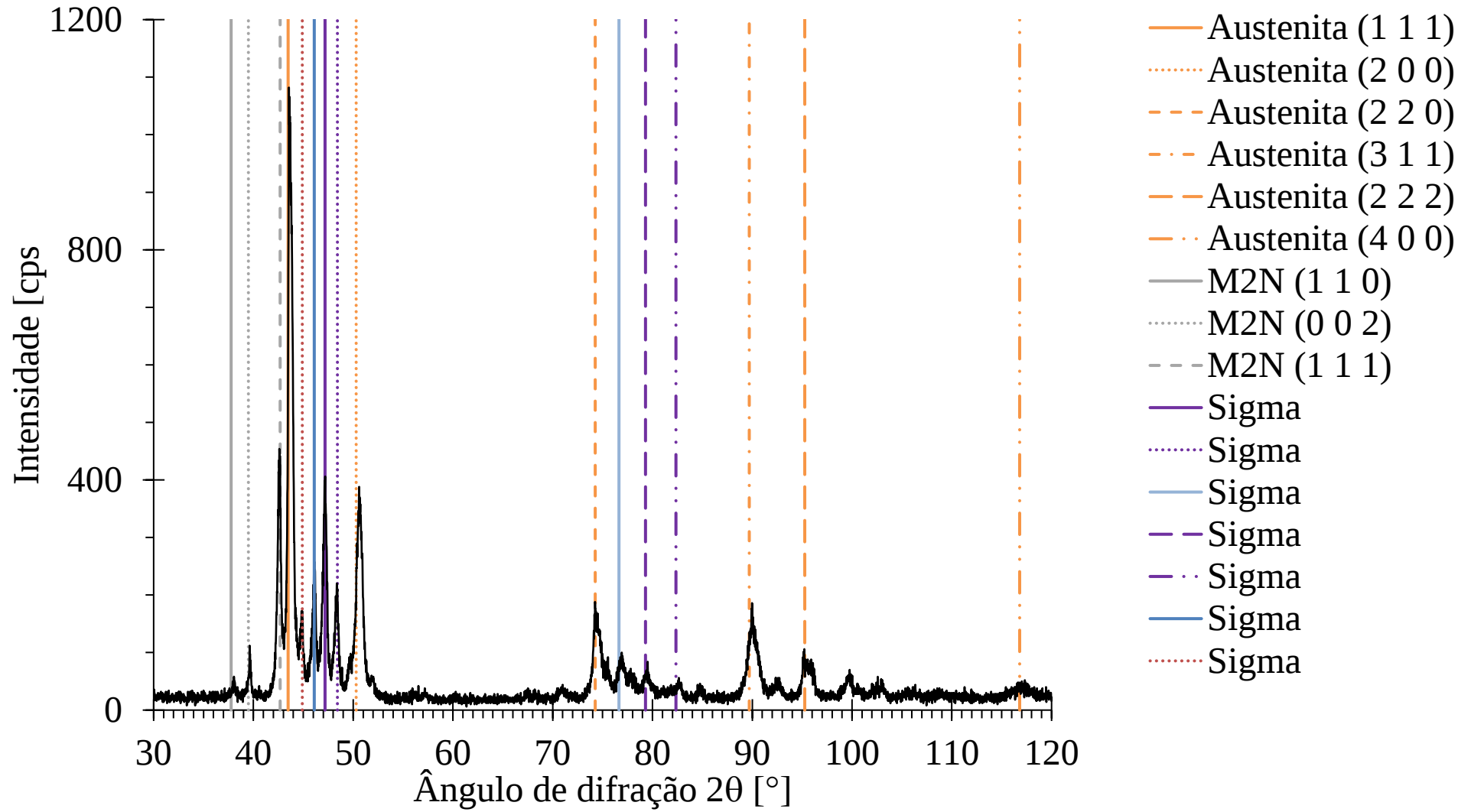
Fonte: Autora.

Figura 51 - Difratoograma da raio-X da amostra envelhecida a 850 °C por 60 minutos



Fonte: Autora.

Figura 52 - Difratoograma da raio-X da amostra envelhecida a 850 °C por 600 minutos



Fonte: Autora.

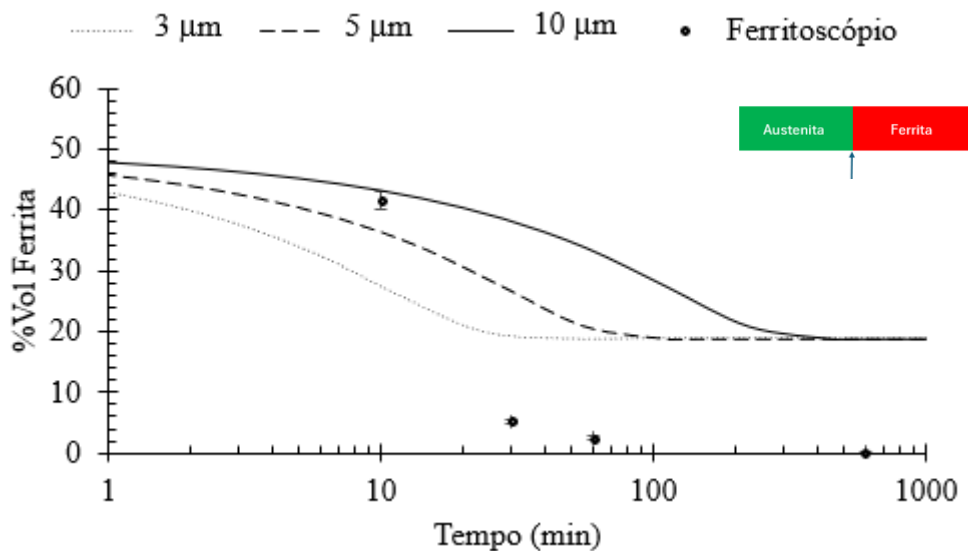
4.7 SIMULAÇÕES DE CINÉTICA

Após obtenção dos resultados laboratoriais, as simulações de cinética foram realizadas no DICTRA®. Inicialmente, devido ao histórico da literatura, a fase sigma foi simulada considerando as duas formatações de célula mencionadas na metodologia deste trabalho.

No modelo A (Figura 53), o dado de fração volumétrica de ferrita foi plotado em função do tempo de tratamento. A partir dos resultados, percebe-se que quanto menor o tamanho da célula, a difusão acontecia de maneira mais fácil e a diminuição do teor de ferrita conforme tempo de envelhecimento tinha maior queda em comparativo com os outros tamanhos de célula. Contudo, o modelo mostrou uma limitação na diminuição da fração volumétrica de ferrita em 18,5%, não representando a realidade, em que há consumo total de ferrita para tempos maiores.

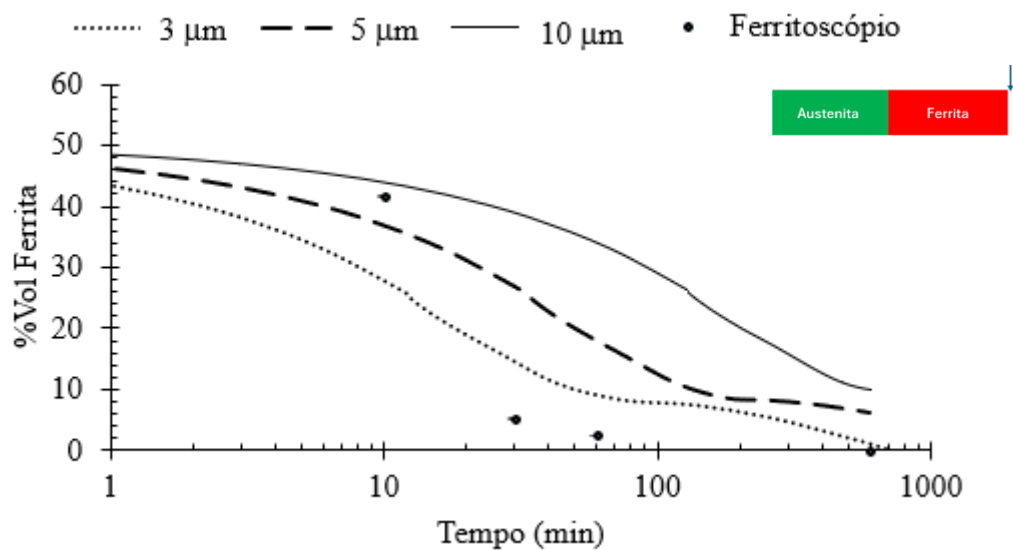
No modelo B (Figura 54), da mesma forma que o modelo A, quanto menor o caminho de difusão (tamanho da célula), mais o teor de ferrita diminuía com o tempo, mas sem restrição da fração de ferrita, sendo mais aderente ao resultado do ferritoscópio, que apresenta barra de erros no gráfico, mas devido ao seu baixo valor, não é possível visualizá-la.

Figura 53 - Simulação difusiva do Modelo A para diferentes tamanhos de célula



Fonte: Autora.

Figura 54 - Simulação difusiva do Modelo B para diferentes tamanhos de célula

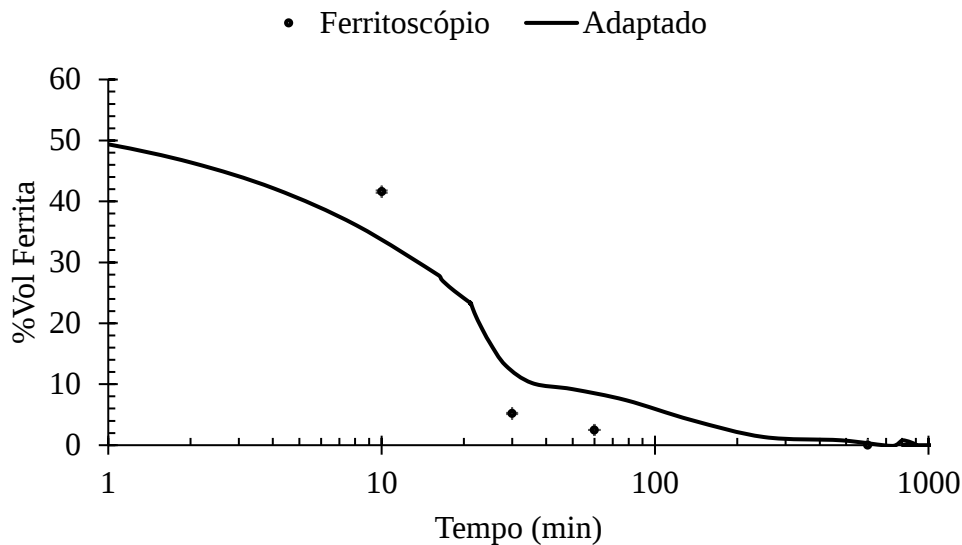


Fonte: Autora.

Admitindo o modelo B como o mais aderente aos resultados obtidos no ferritoscópio para o menor tamanho de célula, um novo teste foi realizado. Sabendo-se que o tamanho total das células é de 6 μm e que as simulações são iniciadas a partir das condições da amostra solubilizada (56,5% de ferrita e 43,5% de austenita), foi feito um cálculo de equivalência para que o tamanhos de cada célula fossem proporcionais aos teores das fases.

Assim, o modelo B com a célula de tamanhos adaptado foi testado com tamanho da célula de ferrita de 3,4 μm e de austenita de 2,6 μm . Para os tempos testados experimentalmente, a simulação difusiva representou o comportamento do material, como mostra a Figura 55 - Fração em volume de ferrita em função do tempo para os resultados de ferritoscópio e a simulação com o tamanho de célula adaptado.

Figura 55 - Fração em volume de ferrita em função do tempo para os resultados de ferritoscópio e a simulação com o tamanho de célula adaptado

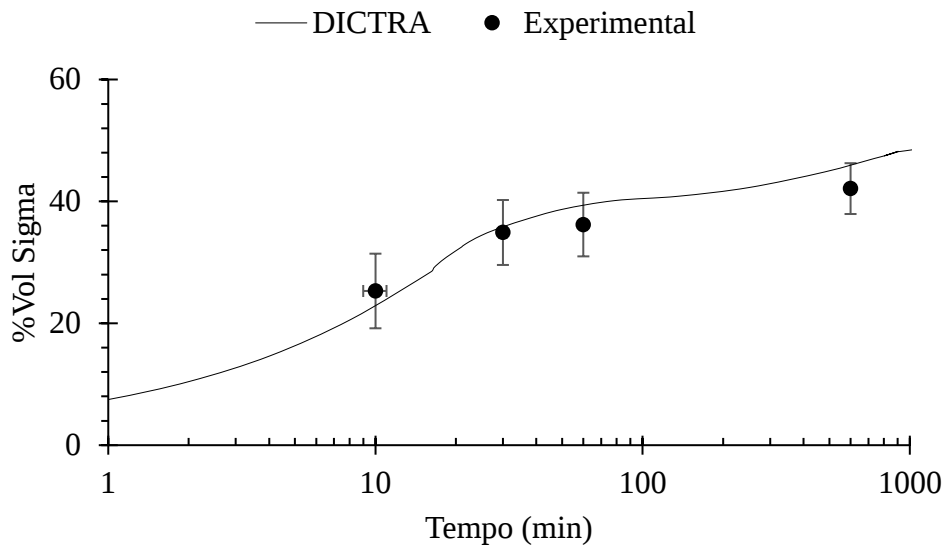


Fonte: Autora.

Analogamente ao que foi realizado para a ferrita, a quantidade de sigma formada obtida nos resultados de estereologia quantitativa foi comparada com o resultado da simulação. A Figura 56 mostra que para os poucos resultados experimentais, o resultado de simulação foi condizente com os experimentos, mas seriam necessários mais dados em diferentes tempos para corroborar que a simulação de fato está condizendo com o comportamento do material.

Além disso, é importante notar que não se encontra no resultado de simulação o patamar de formação de sigma, mostrando que o *software* não é capaz de prever qual a quantidade máxima de sigma que é possível ser formada para o material a 850 °C. Por outro lado, sabendo-se que a quantidade de ferrita pode ser prevista devido ao comportamento similar da simulação com os dados do ferritoscópio, é possível utilizar o DICTRA[®] para prever também a máxima formação de sigma tendo como base todo o consumo da ferrita, posto que apesar do início do crescimento a partir da austenita, ele acontece de forma bastante lenta e com pequenas diferenças no teor de sigma do material. Assim, é possível a utilização do DICTRA[®] para prever a formação de sigma da liga, e prever o tempo de envelhecimento para maximização de sigma, obtido pelo total consumo de ferrita, o que é o esperado no equilíbrio desta liga, como calculado na Figura 29.

Figura 56 - Fração em volume de sigma em função do tempo para os resultados de estereologia quantitativa e a simulação com o tamanho de célula adaptado



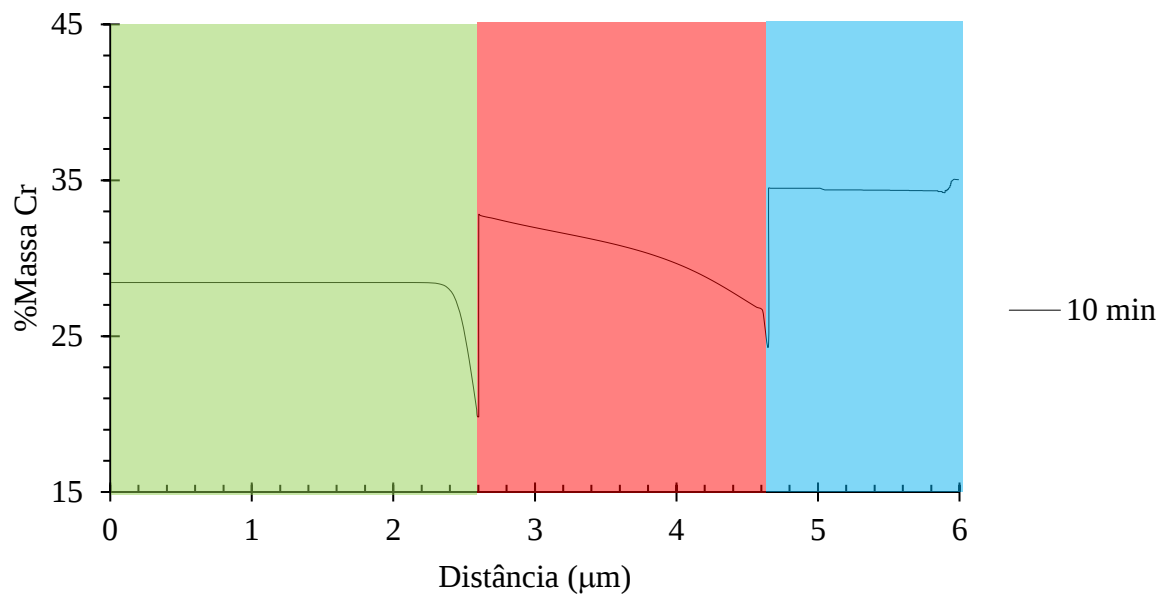
Fonte: Autora.

Em seguida, para entender como o perfil de cromo varia conforme a distância da célula, foi plotado o gráfico da fração em massa de cromo em função da distância da célula para diversos tempos de envelhecimento.

Na Figura 57 tem-se o resultado para o tratamento com 10 minutos de duração, em que a região verde representa a austenita, a vermelha sendo a ferrita e a azul a fase sigma. Próximo a interface austenita/ferrita há redução do teor de cromo que pode ter sido doado para a ferrita. Isso acontece pois, uma vez que há partição de cromo da ferrita para a sigma, a ferrita tem possibilidade de dissolver mais cromo e, com isso, como há disponibilidade na austenita, a fase γ doa o cromo para a fase α .

Já na interface ferrita/sigma, a ferrita tem diminuição da fração de cromo, já que ela está fornecendo o elemento para a formação de sigma na última região do gráfico, que possui maior porcentagem de cromo ao ser comparada com as demais fases.

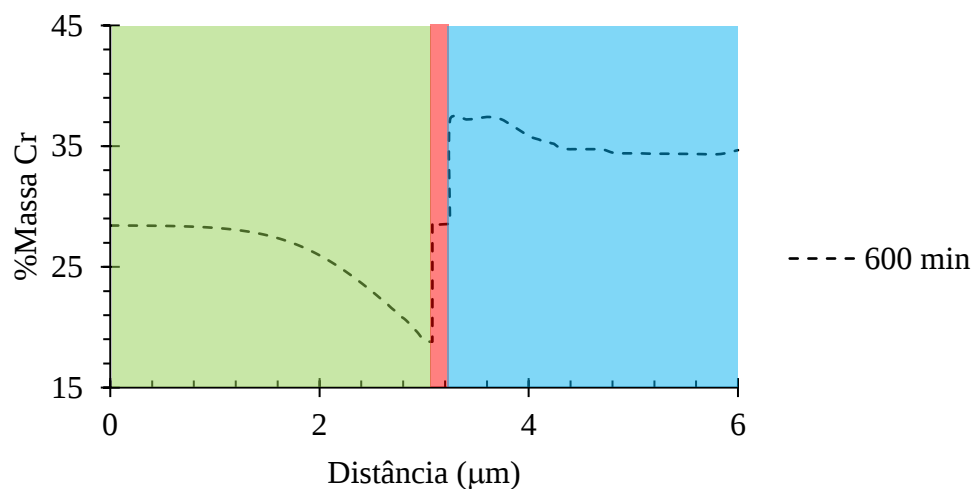
Figura 57 - Perfil de cromo obtido em simulação computacional para o tamanho de célula adaptado considerando tratamento de 600 minutos



Fonte: Autora.

O perfil de cromo em função do tamanho da célula também foi analisado para o tratamento de 600 minutos (Figura 58). A célula de austenita aumenta de tamanho, de 2,6 μm para aproximadamente 3 μm e a ferrita fica com cerca de 0,2 μm devido ao consumo para a formação de sigma, enquanto essa representa todo restante do tamanho da célula.

Figura 58 - Perfil de cromo obtido em simulação computacional para o tamanho de célula adaptado considerando tratamento de 600 minutos



Fonte: Autora.

Em relação as simulações que prevêm a formação e nitretos, a composição química inserida no *software* continha todos os elementos já considerados além do nitrogênio. Para essa condição, os modelos A e B foram testados e conseguiu-se obter resultados apenas com o modelo B, em que a formação de nitretos se dá entre a ferrita e austenita.

Entretanto, o tempo máximo de tratamento térmico que foi possível simular foi de 34 segundos, que não corresponde ao menor tempo (10 minutos) utilizado neste trabalho. Isso acontece pois a definição das fases com o nitrogênio não é aprimorada no DICTRA®, provocando dificuldades na execução da simulação computacional.

4.8 COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS

A liga UNS S83071 foi submetida a diversos testes experimentais para as duas condições: como recebida e solubilizada. Na amostra como recebida, os resultados de MEV indicaram a presença somente de ferrita e austenita (Figura 30). No EBSD (Figura 41a), as células unitárias que apareceram nos resultados também eram respectivas às duas fases. Além disso, no ensaio de difração de raios-X somente os picos relativos a austenita e ferrita foram encontrados, indicando que a amostra não apresentava demais fases advindas do processo produtivo.

Contudo, foi notável a estrutura bandeada para todos os ensaios de imagem desta amostra, que pode trazer problemas futuros pois a matriz apresentou espaçamento maior ao ser comparado com os grãos de austenita e, é justamente nessa região que a sigma é formada em condições de envelhecimento. Como observado em imagens de MO para a amostra envelhecida por 30 minutos e em MEV para a amostra envelhecida por 600 minutos, as trincas aconteceram transgranularmente à sigma, sendo importante a realização do tratamento térmico de solubilização controlado, buscando estrutura mais homogênea, para evitar estas ocorrências de trinca e futuras paradas de manutenção não programadas para aplicações que venham a utilizar o material na condição envelhecida, como é o caso do tubo formador de espira.

A amostra solubilizada a 1060 °C apresentou somente ferrita e austenita no EBSD (Figura 41b) e nos picos obtidos no difratômetro de raio-X (Figura 48). Contudo, nas imagens de MEV (Figura 31) foi possível notar a presença de nitretos formados heterogeneamente na interface ferrita/austenita para aumentos de 10.000 vezes. Ou seja, há nitreto já na condição solubilizada, porém o tamanho das partículas formadas não foram suficientes para ter resolução nas outras técnicas.

Comparando a microestrutura de ambos os casos, devido à solubilização da amostra, houve menor anisotropia ao comparar ao material na condição de recebimento. Contudo, para que o material fique mais homogêneo, outros estudos de controle de formação da estrutura solubilizada devem ser conduzidos.

A simulação computacional foi realizada para a amostra solubilizada utilizando-se o Thermo-Calc[®], que apresentou a fração volumétrica de ferrita muito similar ao resultado obtido no ferritoscópio, sendo os valores de 56,5% e 54,8%, respectivamente. Ademais, quando se faz uma comparação indireta com os resultados do ferritoscópio com a dureza das amostras, os resultados são compatíveis com os experimentos. A amostra como recebida, por apresentar menor fração de ferrita (33,3%) - fase mais mole em comparação com a austenita - em relação ao material solubilizado (54,8%) teve como resultado a dureza mais elevada.

As amostras envelhecidas a 850 °C apresentaram um comportamento condizente com o esperado pela literatura. Na condição de 10 minutos foi observado no MEV as fases ferrita, austenita e a precipitação e crescimento da fase sigma a partir da ferrita na interface ferrita/austenita. O resultado também foi constatado no EBSD. O consumo de ferrita para a formação de sigma foi observado, além das imagens, no ferritoscópio, em que se constatou diminuição em cerca de 13 pontos percentuais da fração dessa fase ao comparar com a amostra solubilizada.

As imagens de MEV também mostraram a presença das três fases e também dos nitretos. O ensaio de EDS conseguiu comprovar a formação de nitretos devido ao elevado teor de cromo e nitrogênio do ponto escolhido. Além disso, acredita-se que houve crescimento da fase, pois os picos do nitreto do tipo Cr₂N já apareceram no difratograma de raio-X, indicando ainda qual a natureza da estequiometria do nitreto presente na amostra.

Com a precipitação de fase sigma e nitretos na amostra foi perceptível o aumento de dureza comparado com a amostra solubilizada. Ademais, o desvio padrão também foi maior, pois há probabilidade do indentador atingir a austenita em algumas medições e a sigma em outras, o que permite expressiva diferença nos valores de dureza medidos para uma única amostra.

No envelhecimento por 30 minutos, da mesma maneira que o tratamento por 10 minutos, também foi notória a presença de ferrita, austenita, sigma e nitretos para o MEV e difração de raio-X. Na matriz da microestrutura do material, nos resultados de MEV e EBSD, foi notório o crescimento de fase sigma a partir da ferrita. No ferritoscópio a porcentagem de ferrita diminuiu de 41,6% em volume para 5,2% e, visivelmente (MEV e EBSD) a ferrita diminuiu sua incidência para os diversos campos analisados.

De acordo com a estereologia quantitativa, que apresentou resultados muito compatíveis com o comportamento do DICTRA[®], a fração de sigma foi de 34,9%, comparada com 23,3% na condição anterior (10 minutos).

O EBSD para essa amostra é compatível, qualitativamente, com os resultados obtidos nas demais técnicas, além de ter informações sobre o crescimento de sigma. É possível inferir que a formação e o crescimento de sigma se dá, primeiramente, com o consumo da ferrita para formação de sigma e de ferrita empobrecida em cromo e molibdênio, uma vez que nota-se a presença de regiões de ferrita em meio à sigma que possuem, em sua interface, a presença de austenita. Tal fase se forma por conta da concentração de cromo e molibdênio cada vez menor na ferrita já empobrecida, permitindo sua transformação em austenita.

Devido à fração de sigma aumentar significativamente e a ferrita diminuir, há aumento na dureza do material, de 327 HV5 para 470 HV5.

As mesmas observações de MEV, EBSD e difração de raios-X foram observadas para a amostra envelhecida por 60 minutos, mas pelo fato de maior tempo em exposição, os nitretos tiveram aumentos de tamanhos e/ou coalesceram. No EBSD, visualmente, a fração de ferrita diminuiu, sendo condizente com a maior redução do teor de ferrita obtido pelo ferritoscópio. Todavia, essa comparação exige cuidados uma vez que o valor de ferritoscopia foi medido dez vezes em toda amostra e há somente um campo analisado de EBSD. De qualquer maneira, visualmente, há diminuição da ferrita e aumento da austenita dentro da sigma, indicando ainda formação de sigma. Outro indício de crescente precipitação é o aumento da dureza do material ao ser comparado com o envelhecimento por 30 minutos.

Na amostra envelhecida por 600 minutos, o crescimento e coalescimento de nitretos foram percebidos visualmente no MEV, bem como em condições anteriores. O difratograma de raios-X indica também a existência do precipitado. Devido às diversas tonalidades da matriz, é difícil comprovar somente com as imagens de MEV que toda ferrita do sistema foi convertida em fase sigma, mas na difração de raios-X e ferritoscopia a fase não é mais observada, comprovando seu total consumo.

Por outro lado, pelo MEV é possível verificar o início do consumo da austenita para a precipitação de sigma, já que a interface austenita/austenita apresentam a formação dessa fase. No EBSD, alguns grãos de austenita apresentam a fase sigma na interface também. Além disso, não se nota mais a presença de ferrita nessa condição, mas sim uma estrutura totalmente composta por sigma, austenita e nitretos, estes últimos em menor fração volumétrica, como esperado nas simulações de equilíbrio.

Apesar da redução de ferrita e formação na interface da austenita, o valor de dureza não sofreu variação significativa conforme a análise de variância ANOVA. Presume-se que 60 minutos de tratamento a 850°C sejam suficientes para formar toda sigma e atingir a máxima dureza no material.

De acordo com os resultados obtidos, ao analisar somente a transformação de fase, o UNS N08371 se mostra promissor para a aplicação dos tubos formadores de espiras por conta da velocidade de transformação de fase associada com a dureza do material para o tempo de 60 minutos de tratamento a 850°C. Contudo, demais testes são necessários para verificar se o material possui todos os fatores necessários para melhor comportamento nessa aplicação.

As simulações de equilíbrio e difusão foram realizada por intermédio da utilização do Thermo-Calc[®] e DICTRA[®] e os resultados para a formação de fase sigma foram confrontados com os experimentos.

De forma geral, os *softwares* puderam descrever as composições de equilíbrio para as fases e a tendência de precipitação no aço inoxidável dúplex. Entretanto, ensaios com mais tempos de tratamento térmico permitem verificar se realmente o comportamento do material para demais tempos está convergindo com os resultados do DICTRA[®].

Ademais, a simulação de DICTRA[®] permitiu prever o tempo necessário para praticamente consumir toda ferrita (60 minutos), que é o tempo para máxima formação de sigma a partir da ferrita.

Os resultados são relevantes para o estudo dos materiais, pois podem auxiliar no desenvolvimento de novas ligas com redução de alguns testes a serem realizados no material. O software pode ser aliado para desenhar tratamentos a outras temperaturas não estudadas no presente trabalho ou para ligas com modificação da composição química.

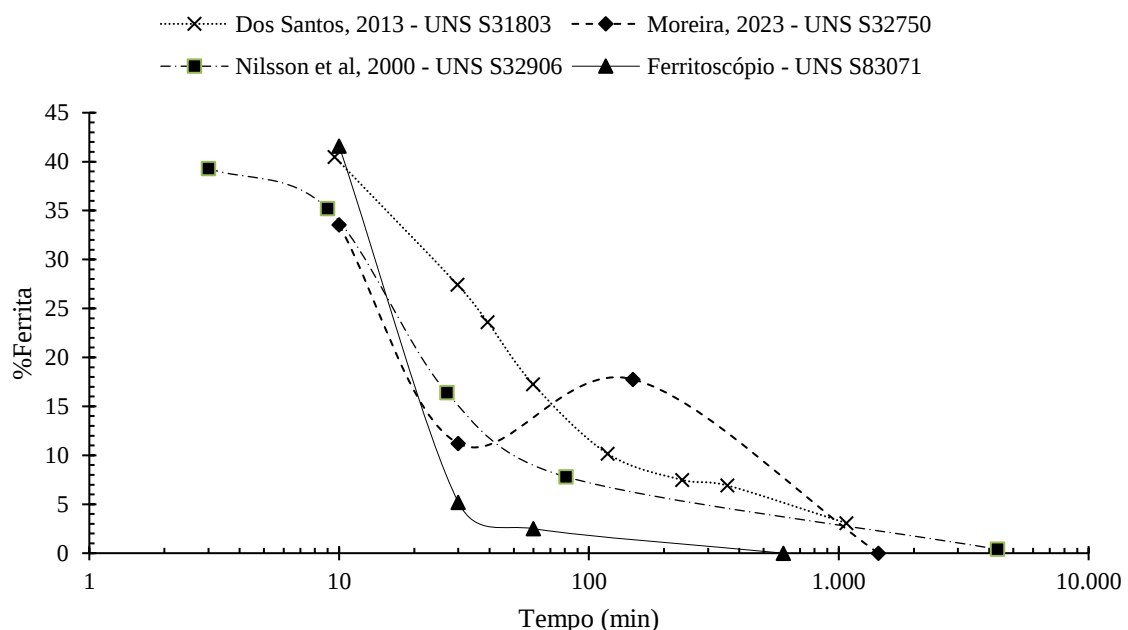
4.9 COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES AÇOS DÚPLEX COM RELAÇÃO À FORMAÇÃO DE FASE SIGMA

A partir de dados coletados de diferentes publicações já mencionadas no presente trabalho, a Figura 59 apresenta a porcentagem de ferrita formada a 850 °C em função do tempo para quatro diferentes aços inoxidáveis do tipo dúplex, incluindo o UNS S83071, com os resultados obtidos pelo ferritoscópio. Cada trabalho obteve a porcentagem de ferrita utilizando um método diferente, além de outros fatores como tamanho de grão, o grau de bandejamento e a fração dessas fases após a solubilização. Contudo, todos foram colocados juntos para comparação.

O aço inoxidável dúplex UNS S31803 foi o material que apresentou maior tempo para consumir completamente a ferrita do sistema, revelando que seu processo precisa de mais tempo para a formação de sigma comparado com os demais. Já em relação ao superdúplex (UNS S32906 e UNS S32750), o S32750 foi o que apresentou primeiro o esgotamento da ferrita. Ao analisar o UNS S83071, liga em estudo nesta dissertação, foi a liga em que primeiro houve todo consumo da ferrita, indicando que a fase sigma se forma de forma mais rápida ao comparar com os demais.

Vale notar que no trabalho de Moreira (2023) com o UNS S32750, para o tempo de 150 minutos, houve aumento do teor de ferrita, o que pode indicar alguma medição equivocada ou problemas relativos ao tratamento térmico.

Figura 59 - Porcentagem de ferrita a 850°C em função do tempo para diversos aços inoxidáveis do tipo dúplex

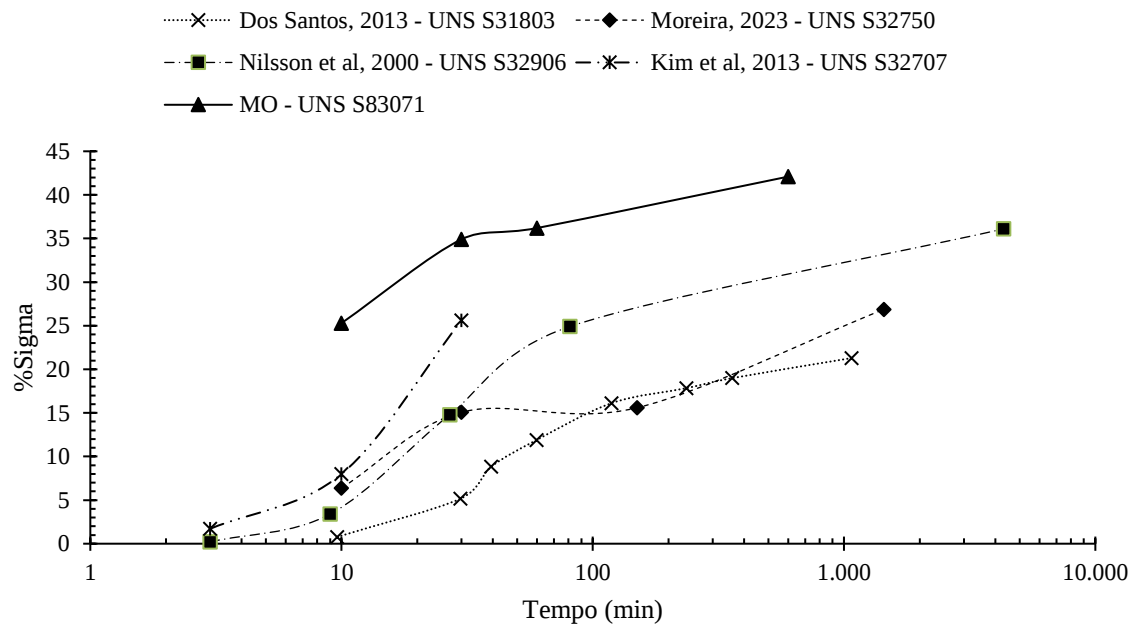


Fonte: Autora.

Além do teor de ferrita, comparou-se também a porcentagem de sigma a 850°C para diferentes tempos para diversos aços inoxidáveis do tipo dúplex (Figura 60). Os materiais possuem diferentes composições químicas com variação nos teores de cromo, molibdênio e demais que afetam diretamente na formação de fase sigma, diferentes sequências da tratamento térmico, tamanho de grão, entre outros, não sendo possível fazer uma relação direta entre eles. Contudo, pode-se notar que o UNS S83071 é o material que apresenta maior porcentagem de

fase sigma dentre os aços comparados, com possível maior contribuição para aumento de dureza do material na aplicação em condição envelhecida, como é o caso de tubos formadores de espiras.

Figura 60 - Porcentagem de sigma a 850°C em função do tempo para diversos aços inoxidáveis do tipo dúplex



Fonte: Autora.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou o estudo da formação de fase sigma e nitretos para a liga UNS S83071 por intermédio de ensaios laboratoriais e simulação computacional nos *softwares* Thermo-Calc[®] e DICTRA[®]. As principais conclusões do trabalho são:

1. A microestrutura bandeada pode impactar em formação de trincas para longos tempos de tratamento térmico de envelhecimento.
2. Para o aço inoxidável UNS S83071, a fase ferrita quando exposta à temperatura de 850 °C, se transforma em sigma e ferrita empobrecida de cromo e molibdênio em seus estágios iniciais. Após todo consumo da ferrita, a austenita começa se transformar em sigma.
3. Apesar de presentes, os nitretos podem não trazer grandes influências no aumento de dureza de aço envelhecido, dada sua menor fração volumétrica quando comparada à fração de fase sigma formada.
4. O DICTRA[®] pode ser utilizado como auxílio para avaliar formação de fases intermetálicas em aços dúplex envelhecidos, avaliando-se o consumo de fase ferrita em função do tempo de envelhecimento.
5. O tamanho da célula computacional e modelos de simulação apresentam significativa variação sem apresentar dados que sejam convergentes. Assim, é parâmetro que requer calibração conforme a demanda da simulação a ser realizada.

6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

1. Realização do estudo para demais tempos de tratamento isotérmico a 850 °C.
2. Realização de ensaios para outras temperaturas a fim de obter o diagrama TTT da liga.
3. Aplicação da liga na aplicação dos tubos formadores de espiras para investigar o comportamento do material diante demais fatores que envolvem o processo.
4. Estudar o ciclo termomecânico e o tratamento de solubilização na obtenção das estruturas em tubos de paredes grossas.

REFERÊNCIAS

- ADHE, K.N et al. Influence of Sigma-Phase Formation on the Localized Corrosion Behavior of a Duplex Stainless Steel. **ASM International**, v. 5, p. 500 – 506, 1996.
- ALLEIMA. **SAF 3006 tube and pipe, seamless**. 2024.
- ALLEIMA. **3R65 tube and pipe, seamless**. 2024.
- ANDERSSON, J.O. Thermo-Calc & Dictra, computational tools for materials science. **Calphad**, v. 26, n.2, 2002. p.273-312.
- ANDRADE, R.A.; MAGNABOSCO, R. Computational Simulation of Duplex Stainless Steel Continuous Cooling Transformation Curves Using DICTRA[®]. **Materials Research-Ibero-american Journal of Materials**, 2022.
- BAIN, E. C; GRIFFITH, W. E. **An Introduction to the Iron-Chromium Nickel Alloys** Trans. AIME, n.75, p.166-213, 1927.
- BETTINI, E. et al. Study of corrosion behavior of a 2507 super duplex stainless steel: Influence of quenched-in and isothermal nitrides. **Int. J. Electrochem. Sci.** v.8, 2013.
- BETTINI, E. et al. Study of corrosion behavior of a 22% duplex stainless steel: Influence of nano-sized chromium nitrides and exposure temperature. **Eletrochimica Acta**. v. 113, p. 280-289, 2013.
- BORGENSTAM et al. DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. **Journal of Phase Equilibria**, v. 21, n. 3, 2000, p. 269-280.
- DAVIDSON, R.M.; REDMOND, J.D. Practical guide to using duplex stainless steel. **Materials performance**, v.29, n.1, p. 57-62, 1990.
- DAVIS, J.R. **ASM Specialty Handbook Stainless Steels**. Russel Township, condado de Geauga, Ohio, EUA: ASM International, 1994.
- DENING, Z. et al. Sigma phase precipitation and properties of super-duplex stainless steel UNS S32750 aged at the nose temperature. **Journal of Wuhan University of Technology-Materials**. v. 26, n.2, 2011
- DOS SANTOS, D.C. **Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700 °C e 950 °C**. 213. 303f. Tese de doutorado – Instituto tecnológico de aeronáutica, São José dos Campos, 2013.
- DOS SANTOS, D.C.; MAGNABOSCO, R. Kinetic study to predict sigma phase formation in duplex stainless steels. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 47A, p. 1554-1565, 2016.

GARZÓN, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Modelamento Termodinâmico e Cinético por meio do Método Calphad do Processamento Térmico e Termoquímico de Aços. **Revista matéria**, v. 11, n.2, 2006, p. 70-87.

GILMAN, J.J. Hardening of high-chromium steels by Sigma phase transformation. **Transactions of the A.S.M.**, v.43, 1951, p. 161-192.

GUILHERME, L.H.; OLIVEIRA, M.F. O estado da arte da precipitação de fase Sigma em aços inoxidáveis austeníticos: foco na liga AISI 316L. *In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2012, São Paulo. Anais...* São Paulo: Documentar, 2012.

GUNN, R. N. **Dúplex Stainless Steel: Microstructure, properties and applications**. Abington Publishing, 1997.

HALL, E.O.; ALGIE, S.H. The Sigma Phase. **Metallurgical Reviews**, v.11, 1966, p. 61-88.

HEREÑU, S. et al. The influence of chromium nitrides precipitation on the fatigue behavior of duplex stainless steel. **Procedia Engineering**, v. 74, p. 179-182, 2014.

HERTZMAN, S.; CHARLES J. On the effect of nitrogen on duplex stainless steels. *Revue de Métallurgie*, v. 108, p. 413-425, 2011.

KIM, S.M. et al. Effect of Ce addition on secondary phase transformation and mechanical properties of 27Cr-7Ni hyper duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 573, p. 27-36, 2013.

KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. **Materials Research**, v. 2, n. 4, 1999.

LIAO, J. Nitride precipitation in weld HAZs of a duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 41, n.5, p. 460-467, 2001.

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

MACHADO, I.F.; PADILHA, A.F. Aging behavior of 25Cr-17Mn high nitrogen duplex stainless steel. **ISIJ International**. v. 40, n. 7, p. 719-724, 2000.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, v.12, n.3, p. 321-327, 2009.

MAGNABOSCO, R. Modeling of sigma phase formation during isothermal aging of a superduplex stainless steel. *In: 10th EUROPEAN STAINLESS STEEL & DUPLEX STAINLESS STEEL CONFERENCE, Austria. Anais...* Viena: 2019.

MAGNABOSCO, R.; FIORANTE, M.T.M. Thermo-Calc® and Dictra® simulations of the solution heat treatment of superduplex stainless steels. *In: 8th EUROPEAN STAINLESS STEEL & DUPLEX STAINLESS STEEL CONFERENCE*, Austria. **Anais...** Austria: 2015.

MAGNABOSCO, R.; MORAIS, L.C.; DOS SANTOS, D.C. Use of composition profiles near sigma phase for assessment of localized corrosion resistance in a duplex stainless steel. **Calphad**, v. 64, 2019, p. 126-130.

MERELLO, R. et al. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 45, 2003, p. 909-921.

MELO, E.B. **Influência das transformações de fase a 475°C e a 650 °C no comportamento eletroquímico do aço UNS S31803**. 2013. 283f. Tese de doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2013.

MELO, E.A. **Estudo da influência do tamanho de grão na nucleação e cinética de formação de fases intermetálicas em aço inoxidável dúplex**. 2015. 160 p. Dissertação de mestrado – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2015.

MELO, E.A.; MAGNABOSCO, R. Influence of the heterogeneous nucleation sites on the kinetics of intermetallic phase formation in aged duplex stainless steel. **Metallurgical and Minerals Transactions A**. v. 48, 2017.

MOREIRA, G.D. **Efeito da fração de fase sigma sobre o desempenho mecânico em tração e em desgaste de tubos formadores de espira de aços inoxidável duplex UNS S32750 utilizados em laminação de fio máquina**. 2023. 134f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2023.

MOREIRA, G.D.; MAIA, J.F.; FARIA, G.L. Precipitação de fase sigma em tubos formadores de espiras manufaturados em aço inoxidável duplex UNS S32750 e sua relação com a formação de canais preferenciais por desgaste. **Metal Mater Min.** v. 21, p. 2176-1523, 2024.

MORAIS, L.C. **Simulação da cinética de formação da fase sigma durante envelhecimento isotérmico de aço inoxidável dúplex**. Orientador: Rodrigo Magnabosco, 2017, 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2017.

MORAIS, L.C.; MAGNABOSCO, R. Experimental investigations and DICTRA® simulation of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 58. p.214-218, 2017.

MUKHOPADHYAY, G; BHATTACHARYYA, S. **Wear of laying head pipes in wire rod mill**. **Journal of failure analysis and prevention**, v.13, p. 474-482, 2013

NILSSON, J.O. Overview Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v.8, p. 685-700, 1992.

NILSSON, J.O. et al. Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of s-phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex stainless steel. **Metallurgical and materials transaction A**, v. 31A, 2000.

ÖHLIN, O.; GULLBERG, D. Corrosion properties of UNS S83071 in acid and caustic environments. *In*: AMPP annual Conference + Expo, Louisiana. **Anais...** Louisiana, 2024.

ÖHLIN, O.; GULLBERG, D. Corrosion properties of UNS S83071, super duplex stainless steel with high acid corrosion resistance. *In*: AMPP annual Conference + Expo, Texas. **Anais...** Texas, 2022.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. **Aços inoxidáveis austeníticos**: microestrutura e propriedades. Hemus, 1994.

PETTERSSON, N.H.; PETTERSSON, F.A.; WESSMAN, S. Precipitation of chromium nitrides in the super duplex stainless steel 2507. **Metallurgical and materials transactions A**, v.50, p. 5592-5601, 2015.

PETTERSSON, N.H. et al. Formation of chromium nitride and intergranular austenite in super duplex stainless steel. **Metallurgical and materials transactions A**, v.46, p. 1062-1072, 2019.

PORTER, D.; EASTERLING, K.; SHERIF. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. CRC, Press, 3^a ed., 2009.

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. 33A, p. 1575-1597, 2003.

RAYNOR, G.V.; RIVLIN, V.G. Phase equilibria in iron ternary alloys. **The institute of metals**, p. 316-332, 1988.

SANDVIK. **Duplex stainless steel and its applications in different industries**. 2020.

SAINT-EXUPÉRY, A. **O pequeno príncipe**. Barueri: Grupo Novo Século, 2015.

SEDRIKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2 ed. NY: John Wiley & Sons, 1996.

SILVA, A.L.V.C., AVILLEZ, R. Precipitation of intermetallics in duplex stainless steels – a kinetic evaluation. *In*: XXXVIII CALPHAD. **Anais...** Praga, 2009.

SILVA et al. Microstructural influence of sigma phase on pitting corrosion behavior of duplex stainless steel/NaCl electrolyte couple. **Materials Chemistry and Physics**, v. 259, 2021.

SOLOMON, H.D.; DEVINE JR., T.M. (1982) **Duplex Stainless Steels: A Tale of Two Phases**. Conference of the Duplex Stainless Steels, ASM, p. 693-756, 1982.

SPAGHETTI, A. Laying head pipe material for production of wire roads in long rolling mills. In: 53rd Rolling ABM Week. **Anais...** São Paulo, 2016.

THERMO-CALC. **Thermo-Calc Documentation Set**: Thermo-Calc Version 2023b. 2023.

VILLANUEVA, D.M.E.; JUNIOR, F.C.P; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steel: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology**, v. 22, n. 9, p. 1098-1104, 2006.

YAO, S. et al. Force analysis and curve design for laying pipe in loop laying head of wire rod mills. **Chin. J. Mech. Eng.** v. 32, 2019.

ZHANG, B. Precipitation behavior and phase transformation of hyper duplex stainless steel UNS S32707 at nose temperature. **Materials Characterization**, v.129, p. 31-39, 2017.