

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M**

Rodrigo Afonso Hatwig

**APLICAÇÃO DE TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS PARA ADEQUAÇÃO
MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS-S32760
VISANDO CONFORMAÇÃO A FRIO**

**Porto Alegre
2015**

RODRIGO AFONSO HATWIG
Engenheiro Metalúrgico

APLICAÇÃO DE TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS PARA ADEQUAÇÃO
MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS-S32760
VISANDO CONFORMAÇÃO A FRIO

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

Área de Concentração: Processos de Fabricação.

Orientador: Dr. Alexandre da Silva Rocha
Co-Orientador: Dr. Nestor Cezar Heck

Porto Alegre
2015

RODRIGO AFONSO HATWIG
Engenheiro Metalúrgico

APLICAÇÃO DE TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS PARA ADEQUAÇÃO
MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS-S32760
VISANDO CONFORMAÇÃO A FRIO

Esta dissertação de mestrado foi analisada e julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia - área de concentração em Processos de Fabricação - e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Data da defesa: 26 de Maio de 2015

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Mario Wolfart Junior
Prof. Dr. Rafael Menezes Nunes
Prof. Dr. Alberto Moreira Guerreiro Brito

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Co-Orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann - Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre
2015

AGRADECIMENTOS

À Maristela Wentz pela fidelidade, amor e companheirismo.

Ao Professor Dr. Alexandre da Silva Rocha pela oportunidade, conselhos e confiança em mim depositados.

Ao Professor Dr. Nestor Cezar Heck pela constante motivação e dedicação nos ensinamentos transmitidos.

Aos integrantes do Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) e, especialmente, aos colegas do Grupo de Engenharia de Superfícies (GES) pelo inestimável apoio durante a realização deste estudo.

Ao bolsista de iniciação científica Gabriel Campos Bacellar, pelo grande engajamento e comprometimento nas atividades práticas realizadas durante o desenvolvimento desta dissertação.

Ao LAMEF, especialmente ao Professor Dr. Rafael Menezes Nunes responsável pelas análises de raios-X.

À empresa Multialloy - Metais e Ligas Especiais LTDA, especialmente ao M.Sc. Eng. Cesar Santaella, pelo fornecimento da matéria-prima.

À Escola de Engenharia da UFRGS, especialmente aos professores do DEMET, DEMEC e DELET - responsáveis pela minha formação acadêmica.

À Capes, pelo apoio financeiro.

"...And Justice for All"

Metallica

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 HISTÓRICO DOS AÇOS <i>DUPLEX</i> E <i>SUPERDUPLEX</i>	3
2.2 CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS <i>DUPLEX</i> E <i>SUPERDUPLEX</i>	8
2.2.1 Composição Química e Função dos Elementos de Liga	9
2.2.2 Propriedades Físicas	12
2.2.3 Propriedades Mecânicas	13
2.3 ENSAIOS MECÂNICOS.....	15
2.3.1 Técnicas para Medição da Dureza	15
2.3.2 Ensaio de Compressão	17
2.4 O FORJAMENTO DAS LIGAS <i>DUPLEX</i> E <i>SUPERDUPLEX</i>	18
2.4.1 O Forjamento a Frio.....	18
2.4.2 O Forjamento a Quente	19
2.5 A CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES	20
2.5.1 Nucleação Homogênea e Heterogênea.....	20
2.5.2 A Cinética das Transformações Difusionais	21
2.6 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA.....	22
2.6.1 Metodologia de Simulação.....	22
2.7 TRATAMENTOS TÉRMICOS	23
2.7.1 Temperaturas acima de 1050°C	23
2.7.2 Temperaturas entre 600°C e 1050°C	26
2.7.3 Temperaturas entre 300°C e 600°C	28
2.8 MICROESTRUTURAS CARACTERÍSTICAS.....	28

3.0	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1	MATERIAL	30
3.2	TRATAMENTO TÉRMICO	32
3.3	AMOSTRAS PARA O ENSAIO DE COMPRESSÃO.....	33
3.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	34
	3.4.1 Dureza Vickers	34
	3.4.2 Ensaio de Compressão	35
3.5	MICROSCOPIA ÓPTICA	37
	3.5.1 Quantificação das Fases	38
3.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	39
	3.6.1 Preparação da Amostra e Parâmetros do Ensaio.....	39
	3.6.2 Quantificação das Fases por Raios-X	39
3.7	TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL.....	40
	3.7.1 Banco de Dados	40
	3.7.2 Seções Isotérmicas Realizadas nas Simulações.....	40
4.0	RESULTADOS	41
4.1	ANÁLISE DO MATERIAL ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA	41
	4.1.1 Sistema Fe-Cr-Ni.....	41
	4.1.2 Diagramas 60-70% Fe-Cr-Ni	43
	4.1.2.1 Influência do N nos Diagramas 60-70% Fe-Cr-Ni....	44
	4.1.3 Curva de Resfriamento do Sistema Completo.....	46
	4.1.4 Partição dos Elementos.....	47
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	49
	4.2.1 Dureza	49
	4.2.1.1 Medidas de Microdureza sobre as Fases Ferrita (δ) e Austenita (γ) - (HV 0,025).....	49
	4.2.1.2 Medidas de Microdureza - (HV 1)	51
	4.2.2 Curvas Tensão-Deformação.....	54
4.3	MICROSCOPIA ÓPTICA (M.O.)	56
	4.3.1 Tratamento Isotérmico na Temperatura de 1050°C.....	56
	4.3.2 Tratamento Isotérmico na Temperatura de 1150°C.....	58

4.3.3	Quantificação das Fases Ferrita (δ) e Austenita (γ) por M.O.	60
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	60
4.4.1	Quantificação das Fases Ferrita (δ) e Austenita (γ) por DRX	60
5.0	DISCUSSÕES	62
5.1	EFEITO DOS TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS EMPREGADOS SOBRE A MICROESTRUTURA.....	62
5.2	EFEITO DOS TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS EMPREGADOS SOBRE A DUREZA	63
5.2.1	Medições de Microdureza (HV 0,025)	64
5.2.2	Medições de Microdureza (HV 1)	65
5.3	MICRODUREZAS <i>VERSUS</i> PORCENTAGEM DAS FASES.....	66
5.4	EFEITO DA PORCENTAGEM DAS FASES δ E γ SOBRE AS CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO	68
5.5	EFEITO DA DUREZA SOBRE AS CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO	69
5.6	ANÁLISE COMPARATIVA DAS TÉCNICAS DE QUANTIFICAÇÃO DE FASES	69
6.0	COMENTÁRIOS FINAIS	72
7.0	CONCLUSÕES	76
8.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
9.0	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE A – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS	81
	APÊNDICE B – MEDIDAS DE DUREZA	81
	APÊNDICE C – QUANTIFICAÇÃO DAS FASES FERRITA (δ) E AUSTENITA (γ) POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Evolução dos graus de ligas <i>duplex</i> em função dos teores de N, Cr e Mo ao longo dos anos. Fonte: Adaptado de GUNN, 2003.7
Figura 2	Microestrutura do AID UNS-S32550 forjado (austenita: branco / ferrita: escuro). Fonte: Adaptado de ALVAREZ-ARMAS I., DEGALLAIX-MOREUIL S., 2009.....9
Figura 3	Comparação da variação da σ_e com o aumento da temperatura dos AIA, AID e AISD. Fonte: IMO A, 2012. 14
Figura 4	Ensaio de compressão. Em (a) metal dúctil, deformação sem ruptura e, em (b) metal frágil, ruptura sem deformação lateral. Fonte: Adaptado de MARIN apud SOUZA (2011)..... 17
Figura 5	Limite de resistência (Rm) e limite de escoamento a 0,2% (Rp _{0,2}) para uma liga <i>duplex</i> após distintos graus de deformação. Adaptado de GUNN (2003).. 19
Figura 6	Diferentes condições de equilíbrio termodinâmico para os materiais A e B. Fonte: Adaptado de KESZEI E., 2012.....22
Figura 7	Perfis de concentração para o diagrama 60-70% Fe-Cr-Ni. A região hachurada da Figura 7(a) sinaliza o efeito da adição do N. Fonte: Adaptado de GUNN, 2003.....24
Figura 8	Evolução do coeficiente K em função da temperatura. ($K = \delta / \gamma$). Fonte: Adaptado de GUNN, 2003..25
Figura 9	Variação do percentual da fase δ com o aumento da temperatura para algumas ligas duplex. Fonte: Adaptado de GUNN, 2003.....25
Figura 10	Morfologias da fase austenítica (branca) obtidas em função de diferentes tratamentos térmicos de solubilização. Fonte: Adaptado de GUNN, 2003.....26
Figura 11	Diagramas TTT de AID obtidos por (i) microscopia óptica, entre 600°C e 1050°C e, (ii) medições de dureza, entre 300°C e 600°C. Adaptado de GUNN, 2003.....27
Figura 12	Microestrutura da amostra <i>como recebida</i> . Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.....31
Figura 13	Microestrutura da amostra <i>como recebida</i> . Seção transversal, 1000X. Ataque químico: Beraha.....31
Figura 14	Esquema dos tratamentos isotérmicos realizados no material <i>como recebido</i>32

Figura 15	Dimensão dos corpos de prova colocados no forno para tratamento isotérmico.....	33
Figura 16	Procedimento de usinagem dos corpos de prova a partir das barras da Figura 15.....	34
Figura 17	Metodologia empregada na medição das durezas.....	35
Figura 18	Metodologia empregada na determinação do <i>limite de escoamento</i> ..	36
Figura 19	Exemplo de cálculo realizado para a caracterização da região plástica.....	37
Figura 20	Em (a) exemplo de imagem e, em (b), imagem convertida para binária para quantificação das fases. (Neste caso: austenita em preto e ferrita em branco).....	38
Figura 21	Diagrama Fe-Cr-Ni em 3D; valores em fração ponderal. Fonte: Adaptado de ALVAREZ-ARMAS I., DEGALLAIX-MOREUIL S., 2009.....	40
Figura 22	Diagrama Fe-Cr-Ni. Seção isotérmica em 1050°C.....	41
Figura 23	Diagrama Fe-Cr-Ni. Seção isotérmica em 1100°C.....	42
Figura 24	Diagrama Fe-Cr-Ni. Seção isotérmica em 1150°C.....	42
Figura 25	Seção em 60% Fe no diagrama 3D da Figura 21.	43
Figura 26	Seção em 70%Fe no diagrama 3D da Figura 21.	44
Figura 27	Seção em 70% Fe e teor de N igual a 1E-4%.....	45
Figura 28	Seção em 70% Fe e teor de N igual a 1E-3%.....	45
Figura 29	Seção em 70% Fe e teor de N igual a 1,5E-3%.....	46
Figura 30	Curvas de resfriamento para a composição completa (ver APÊNDICE A).....	47
Figura 31	K em função da temperatura.....	48
Figura 32	Valores das medidas de microdureza (HV 0,025) sobre as fases δ e γ para as amostras tratadas isotermicamente em 1050°C.....	49
Figura 33	Valores das medidas de microdureza (HV 0,025) sobre as fases δ e γ para as amostras tratadas isotermicamente em 1150°C.....	50
Figura 34	Valores das medidas de microdureza (HV 1) realizadas nas amostras tratadas isotermicamente em 1050°C, nos tempos em estudo	52
Figura 35	Valores das medidas de microdureza (HV 1) realizadas nas amostras tratadas isotermicamente em 1150°C, nos tempos em estudo... ..	53

Figura 36	Grupo de curvas tensão-deformação para as condições de tratamento térmico descritas na seção 3.2.....	54
Figura 37	Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1050°C / 30 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.....	56
Figura 38	Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1050°C / 90 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.....	57
Figura 39	Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1050°C / 240 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.....	57
Figura 40	Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1150°C / 30 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.....	58
Figura 41	Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1150°C / 90 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.....	59
Figura 42	Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1150°C / 240 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.....	59
Figura 43	Dispersão das durezas segundo a Equação 11.....	68
Figura 44	Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra como recebida (1100°C / 240 minutos).....	85
Figura 45	Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1050°C / 30 minutos.....	86
Figura 46	Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1050°C / 90 minutos.....	86
Figura 47	Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1050°C / 240 minutos.....	87
Figura 48	Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1150°C / 30 minutos.....	87
Figura 49	Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1150°C / 90 minutos.....	88
Figura 50	Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1150°C / 240 minutos.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	AID ‘trabalhados’ listados na Unified Numbering System (UNS).....	5
Tabela 2	AID ‘fundidos’ listados na Unified Numbering System (UNS).....	8
Tabela 3	Propriedades físicas do aço UNS-S32760 na temperatura de 20°C..	12
Tabela 4	Valores mínimos para o limite de escoamento (σ_e), limite de resistência (σ_{LR}) e alongamento (%) na temperatura ambiente. Os valores de dureza apresentados são máximos para vários aços inoxidáveis na condição solubilizado.....	13
Tabela 5	Características cristalográficas das fases observadas em aços AID. Fonte: Adaptado de ALVAREZ-ARMAS I., DEGALLAIX-MOREUIL S., 2009 e GUNN R.N., 2003.....	28
Tabela 6	Características do aço UNS-S32760 na condição <i>como recebido</i>	30
Tabela 7	Composição química do aço AISD UNS-S32760. Fe: balanço.	30
Tabela 8	Composição química do reagente de Beraha.	37
Tabela 9	Partição dos elementos nas fases δ e γ , nas temperaturas em estudo.	48
Tabela 10	Durezas medidas nas fases ferrita (δ) e austenita (γ), individualmente. (Carga aplicada: 25 gf / Tempo de aplicação da carga: 15 seg.)	51
Tabela 11	Dureza média das amostras. Parâmetros: (Carga aplicada: 25 gf / Tempo de aplicação da carga: 15 seg.)	53
Tabela 12	Valores médios de σ_e , σ_{LR} e limite de deformação para os tempos e temperaturas em estudo.....	55
Tabela 13	Dados relativos à tensão de escoamento: $K_f = C\phi^n$ onde, “n” é o coeficiente de encruamento, “ ϕ ” é a deformação e, “C” o coeficiente de resistência.	55
Tabela 14	Resultados da quantificação das fases δ e γ através da M.O.....	60
Tabela 15	Resultados da quantificação das fases δ e γ por DRX.	61
Tabela 16	Cálculo da dureza final ($\% \gamma * \text{Dureza } \gamma + \% \delta * \text{Dureza } \delta$) para cada condição de tratamento térmico.	67
Tabela 17	Percentuais das fases γ e δ , em equilíbrio.....	70
Tabela 18	Percentuais das fases γ e δ obtidos pelas técnicas de M.O. e DRX...	70

Tabela 19	Fração mássica das fases δ e γ entre 1050°C e 1250°C.....	81
Tabela 20	Medidas de microdureza (HV 0,025) sobre as fases δ e γ da amostra <i>como recebida</i>	82
Tabela 21	Medidas de microdureza (HV 0,025) sobre as fases δ e γ para as três condições de tempo na temperatura de 1050°C.	82
Tabela 22	Medidas de microdureza (HV 0,025) sobre as fases δ e γ para as três condições de tempo na temperatura de 1150°C.	83
Tabela 23	Medidas de microdureza (HV 1) sobre a amostra <i>como recebida</i>	83
Tabela 24	Medidas de microdureza (HV 1) sobre as três condições tempo na temperatura de 1050°C.....	84
Tabela 25	Medidas de microdureza (HV 1) sobre as três condições tempo na temperatura de 1150°C.	84

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AID	Aços Inoxidáveis <i>Duplex</i>
AISD	Aços Inoxidáveis <i>Superduplex</i>
AIA	Aços Inoxidáveis Austeníticos
UNS	Unified Numbering System
Cr _{eq}	Cromo Equivalente
Ni _{eq}	Níquel Equivalente
DRX	Difração de Raios-X
M.O.	Microscopia Óptica
T.G.	Tamanho de Grão
PRE	Resistência ao Pite Equivalente
HV	Dureza Vickers
δ	Fase Ferrita
γ	Fase Austenita
γ_2	Fase Austenita Secundária
σ	Fase Sigma
χ	Fase Chi
ϵ	Fase Épsilon
τ	Fase Tau
Π	Fase Pi
K	Coeficiente de Partição (δ/γ)
σ_e	Limite de Escoamento
σ_{LR}	Limite de Resistência
ZAC	Zona Afetada pelo Calor
CG	Contorno de Grão
CIG	Corrosão Intergranular
I _{pass}	Corrente de Corrosão na Região Passiva
I _{max}	Corrente de Corrosão Máxima

RESUMO

A microestrutura típica dos aços inoxidáveis *duplex* (AID) e *superduplex* (AISD) proporciona uma excelente combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Como resultado, os AID e AISD possuem aplicações na indústria do óleo e gás, papel e celulose, química, petroquímica e geração de energia. Neste trabalho, foi realizado um estudo com o objetivo de analisar a influência de diferentes frações volumétricas das fases ferrita (δ) e austenita (γ) nas propriedades mecânicas do aço UNS-S32760. Inicialmente foi realizado um estudo termodinâmico-computacional, a fim de acompanhar a evolução das fases em termos de quantidade e composição química no intervalo de temperaturas compreendido entre 1050°C e 1150°C. Após as simulações termodinâmicas, foi realizada a caracterização mecânica e metalúrgica do aço em estudo. Assim, tendo por base as simulações termodinâmicas e objetivando-se analisar a evolução das fases ferrita e austenita, foram realizados tratamentos isotérmicos em diferentes tempos e temperaturas. Para tanto, fez-se uso (i) do software de simulação termodinâmica *FactSage v. 6.4*, (ii) técnicas metalográficas e DRX e, (iii) de uma máquina de ensaios universal. Os resultados mostraram que as frações volumétricas das fases ferrita e austenita são função do tempo e temperatura empregados e indicaram, também, forte correlação entre a morfologia e distribuição das fases e as propriedades mecânicas do aço inoxidável superduplex UNS-S32760.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis superduplex. Ensaios mecânicos. Simulação termodinâmica.

ABSTRACT

The typical microstructure of duplex (DSS) and superduplex (SDSS) stainless steels provides an excellent combination of corrosion resistance and mechanical properties. As a result, DSS and SDSS have applications in the oil and gas industry, pulp and paper, chemical, petrochemical and power generation. In this work, a study was conducted in order to analyze the influence of different volume fractions of ferrite and austenite phases on the mechanical properties of UNS-S32760 steel. Initially a computational thermodynamic study was conducted in order to follow the phase evolution in terms of amount and chemical composition in the temperature range between 1050°C and 1150°C. After the thermodynamic simulation, the mechanical and metallurgical characterization of the steel under study were carried out. Thus, based on the thermodynamic simulations and aiming to study the development of ferrite and austenite phases, isothermal treatments were performed at several time span and temperature. Consequently, (i) the thermodynamic simulation software FactSage v. 6.4, (ii) metallographic techniques and XRD and, (iii) a universal testing machine were use. The results showed that the volume fraction of ferrite and austenite phases are a function of the time and temperature and also indicated a strong correlation between morphology and phase distribution and the mechanical properties of superduplex stainless steel UNS-S32760.

Keywords: Superduplex stainless steel. Mechanical tests. Thermodynamic simulation.

1.0 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis *duplex* (AID) e *superduplex* (AISD) são ligas que se caracterizam por apresentar uma microestrutura bifásica composta por frações volumétricas similares das fases ferrita (δ) e austenita (γ). Entretanto, os AISD apresentam o índice equivalente de resistência ao pite (*Pitting Resistance Equivalent* - *PRE*) superior aos AID.

Os AISD são aços que aliam excelente resistência à corrosão e altos valores de resistência mecânica, além de apresentarem boa tenacidade, conformabilidade e soldabilidade. Esse conjunto de boas propriedades somente é possível mediante o controle rigoroso da composição química; além disso, a morfologia, o tamanho e a distribuição das fases ferrita (δ) e austenita (γ), confere a esta classe de aços uma ampla gama de aplicações em diversos setores industriais. Os mais comuns são: químico e petroquímico, óleo e gás, papel e celulose, geração de energia e plataformas *offshore*. Aplicações menos comuns situam-se em áreas de extração mineral, indústria alimentícia e de componentes estruturais.

Neste trabalho foi realizado um estudo de caracterização mecânica e metalúrgica do aço inoxidável AISD UNS-S32760, após a realização de tratamentos isotérmicos nas temperaturas de 1050°C e 1150°C. O objetivo foi relacionar as diferentes microestruturas obtidas após os tratamentos isotérmicos - partindo-se da amostra *como recebida* - nas temperaturas de 1050°C e 1150°C, com as propriedades mecânicas apresentadas pelo aço UNS-S32760 no ensaio de compressão a frio. A escolha deste ensaio deveu-se à similaridade apresentada com o processo de conformação (forjamento).

Especificamente, objetivou-se acompanhar a evolução das fases ferrita (δ) e austenita (γ) e determinar qual a melhor condição de tratamento isotérmico para o processamento a frio do material em estudo. Assim, diferentes tempos e temperaturas de exposição em forno foram conferidos ao aço UNS-S32760, de maneira que a evolução das fases ferrita (δ) e austenita (γ) pudesse ser determinada.

No desenvolvimento da caracterização metalúrgica, fez-se o uso: (i) da termodinâmica computacional, a fim de se caracterizar a evolução microestrutural da região analisada e, (ii) difração de raios-X e microscopia óptica de maneira a

quantificar a fração volumétrica das fases ferrítica e austenítica. Para a caracterização mecânica foram utilizados: (i) uma máquina de ensaios universal, para a realização dos ensaios de compressão e, (ii) um microdurômetro para a determinação das durezas relativas às diferentes condições de tratamento térmico.

Existem muitos estudos realizados com ligas AID e AISD abordando ensaios de corrosão, fadiga e técnicas de soldagem. Entretanto, no que se refere a ensaios mecânicos, de uma maneira geral, a literatura é bastante limitada. Neste sentido, este trabalho ganha relevância uma vez que busca desenvolver uma melhor compreensão dos efeitos produzidos pelos tratamentos isotérmicos - em temperaturas de solubilização - na microestrutura e nas propriedades mecânicas, permitindo determinar a condição mais apropriada para o processamento a frio deste material. Além disso, praticamente não existem estudos que descrevam, de maneira completa, as transformações que ocorrem na microestrutura desta classe de aços através de simulações termodinâmicas.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO DOS AÇOS *DUPLEX* E *SUPERDUPLEX*

BAIN e GRIFFITH *apud* GUNN (2003) relataram a existência de um campo bifásico, compreendendo as fases ferrita e austenita para o sistema ternário Fe-Cr-Ni. Esta foi, provavelmente, a primeira menção acerca dos aços inoxidáveis do tipo *duplex*.

Possivelmente, o primeiro produto comercial data de 1929 quando *Avesta Jernverk* produziu uma série denominada 453E cuja composição química aproximada era 25%Cr - 5%Ni. Logo depois, em 1932 e 1933, uma série modificada com 25%Cr - 5%Ni - 1%Mo (grau 453S) foi comercializada, possuindo aplicações em *coolers*, autoclaves e válvulas.

Outra menção acerca de produtos *duplex* remonta ao ano de 1933, na França, quando um erro durante o processo de fundição na *J. Holtzer Company* de um grau com 18%Cr - 9%Ni - 2,5%Mo levou a um aço com 20%Cr - 8%Ni - 2,5%Mo (GUNN, 2003). A posterior análise da peça fundida revelou uma grande fração volumétrica da fase ferrita contida em uma matriz austenítica apresentando, ainda, grande resistência à corrosão intergranular em diversos meios corrosivos. Esta foi uma grande descoberta, uma vez que os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) com elevado teor de carbono tendem a apresentar uma região sensibilizada pela formação de uma rede contínua de carbonetos de cromo nos contornos do grão. Esta observação, combinada à resistência mecânica superior aos AIA, incentivou a França a emitir patentes em 1935 e 1937.

Adições de cobre com o propósito de aumentar ainda mais a resistência à corrosão em meios ainda mais severos resultaram em outra patente no final de 1940 e uma nova família de aço inoxidável estava disponível. ROSCOE (1986) salienta que esta pesquisa foi realizada em vários laboratórios de modo que foi patenteada e comercializada simultaneamente na França, Suécia e EUA.

Em 1950 e 1951 houve a Guerra da Coreia comprometendo a quantidade de níquel disponível e maiores estudos acerca de ligas bifásicas, com baixos teores de níquel, foram desenvolvidos. Descobriu-se, assim, que o equilíbrio entre as fases ferrita e austenita apresentava uma maior resistência à corrosão sob tensão em meios contendo cloretos do que as ligas austeníticas. GUNN (2003) comenta que,

na França, o grau UR50 (UNS S32404) com 20% - 35% da fase ferrítica foi comercializado em várias formas de produtos, incluindo peças forjadas para setores de refino de petróleo, processamento de alimentos, papel e celulose e produtos farmacêuticos. CHARLES (1991) descreve que estes aços eram produzidos em fornos de indução de alta frequência usando-se adições de liga precisamente pesadas. Um vácuo parcial assegurava a remoção do carbono, mas a desoxidação era rudimentar e a entrada de nitrogênio era restrita.

No final da década de 1950, a liga fundida CD4-MCu, contendo cerca de 70% de ferrita foi comercializada como UNS J93370. Entretanto, apresentou baixa tenacidade e ductilidade e, por isso, conforme FONTANA *apud* GUNN (2003) o teor de cromo foi reduzido para 22% - 23% e um tratamento de têmpera e recozimento foi efetuado para tentar aumentar a ductilidade. GUNN (2003) comenta, ainda, que o entendimento da metalurgia física ainda não havia progredido o suficiente para sanar esses efeitos deletérios e oferecer um material que fosse fácil de fabricar. Com isso, os AID receberam a reputação de sensíveis à rachadura e ficaram restritos em um nicho de mercado até 1960.

No final dos anos de 1960 e nos primeiros anos de 1970, dois fatores alavancaram o uso de ligas duplex. Foram eles:

- houve outra uma grande escassez de níquel que aumentou o preço das ligas austeníticas e, concomitantemente, houve o aumento da atividade da indústria de petróleo *offshore*, que exigia um material inoxidável de menor custo para trabalhar em ambientes agressivos;
- as técnicas de produção de aço evoluíram drasticamente com a introdução dos processos de refino secundário VOD (*Vacuum Oxygen Decarburization*) e AOD (*Argon Oxygen Decarburization*);

Estas técnicas, VOD e AOD, permitiram o desenvolvimento de aços com um maior controle da composição química, com baixos teores de carbono, enxofre, oxigênio e, especialmente, aços com um maior teor de nitrogênio. GUNN (2003) cita que um exemplo de tal avanço foi o aço UNS S31500 (ou, 3RE60) que tinha um teor de carbono máximo de 0,03% concebido para aumentar a resistência à corrosão sob tensão.

Através das evoluções na fabricação do aço descritas anteriormente, a composição química pôde ser mais controlada, otimizando o balanço das fases ferrita e austenita. Além disso, a adição de maiores teores de N melhorou a

resistência à corrosão e a estabilidade da estrutura *duplex* em altas temperaturas o que permitiu a trabalhabilidade a quente, tornando possível a produção de chapas e bobinas.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os AID listados na UNS.

Tabela 1 - AID 'trabalhados' listados na Unified Numbering System (UNS).

UNS	Elemento químico, % peso										
	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	W	N
Alloy lean											
S31500 (3RE60)	0,03	0,03	0,03	1,4- 2	1,2- 2	4,25- 5,25	18- 19	2,5- 3	-	-	-
S32304 (2304)	0,03	0,04	0,04	1	2,5	3-5,5	21,5- 24,5	-	0,05- 0,06	-	0,05- 0,2
S32404 (Uranus 50)	0,04	0,01	0,03	1	2	5,5- 8,5	20,5- 22,5	2-3	1-2	-	0,2
Standard 22% Cr											
S31803 (2205)	0,03	0,02	0,03	1	2	4,5- 6,5	21- 23	2,5- 3,5	-	-	0,08- 0,2
S32205	0,03	0,02	0,03	1	2	4,5- 6,5	22- 23	3- 3,5	-	-	0,14- 0,2
High alloy											
S31200 (44LN)	0,03	0,03	0,045	1	2	5,5- 6,5	24- 26	1,2- 2	-	-	0,14- 0,2
S31260 (DP3)	0,03	0,03	0,03	0,75	1	5,5- 7,5	24- 26	2,5- 3,5	0,2- 0,8	0,1- 0,5	0,1- 0,3
S32550 (Ferralium)	0,04	0,03	0,040	1	1,5	4,5- 6,5	24- 27	2,9- 3,9	1,5- 2,5	-	0,1- 0,25
S32900 (329)	0,08	0,03	0,040	0,75	1	2,5-5	23- 28	1-2	-	-	-
S32950 (7-Mo Plus)	0,03	0,01	0,035	0,6	2	3,5- 5,2	26- 29	1- 2,5	-	-	0,15- 0,35
Superduplex											
S32520 (Uranus 52N+)	0,03	0,02	0,035	0,8	1,5	5,5-8	24- 26	3-5	0,5-3	-	0,2- 0,35
S32750 (2507)	0,03	0,02	0,035	0,8	1,2	6-8	24- 26	3-5	0,5	-	0,24- 0,32
S32760 (Zeron 100)	0,03	0,01	0,03	1	1	6-8	24- 26	3-4	0,5-1	0,5- 1	0,2- 0,3
S39226	0,03	0,03	0,03	0,75	1	5,5- 7,5	24- 26	2,5- 3,5	0,2- 0,8	0,1- 0,5	0,1- 0,3
S39274 (DP3W)	0,03	0,02	0,03	0,8	1	6-8	24- 26	2,5- 3,5	0,2- 0,8	1,5- 2,5	0,24- 0,32
S39277 (AF918)	0,025	0,02	0,025	0,8	-	6,5-8	24- 26	3-4	1,2-2	0,8- 1,2	0,22- 0,33

YUSHCHENKO *apud* GUNN (2003) cita outra abordagem feita na antiga União Soviética onde cerca de 0,4% de titânio foi adicionado ao aço. As vantagens são:

- o Ti forma, preferencialmente ao Cr, carbonetos de titânio e reduz a frequência de corrosão intergranular;
- os carbonetos de titânio também ajudam a restringir o crescimento do grão ferrítico na ZAC.

Ligas como a UNS S31500, anteriormente descrita, foram um avanço na elaboração dos AID; no entanto, ainda eram susceptíveis à corrosão intergranular sob determinadas condições. Na verdade, uma vez que a solubilidade do C e do N é muito baixa na ferrita, carbonetos e nitretos precipitam ao longo dos contornos de grão, causando a sensitização. Para superar este problema, níveis mais elevados de níquel e nitrogênio foram adicionados e a resistência à corrosão intergranular foi muito melhorada.

No início dos anos 1970, a Alemanha e a Suécia desenvolveram um grau contendo 22% de Cr denominado DIN 1.4462 ou UNS S31803, (ver Tabela 1). Este aço não era sensível à CIG após os processos de soldagem devido a uma composição química equilibrada e, também, pela adição de nitrogênio (GUNN, 2003). Demonstrou-se, no entanto, que é importante manter o teor de nitrogênio na extremidade superior do intervalo de composição química. Este fato marcou o surgimento da terceira geração de aços AID.

Durante os anos 1980, graus de AID de mais alta liga foram desenvolvidos para resistir a ambientes ainda mais agressivos. Os chamados graus *superduplex* (AISD) contêm 25%Cr, 6-7%Ni, 3-4%Mo, 0,2-0,3%N, 0-2%Cu e 0-2%W e apresentam o número de resistência ao pite equivalente, PRE, superior a 40.

O *pitting resistance equivalent number*, PRE, é derivado de uma relação empírica e pode assumir diversas formas. No entanto, a relação mais utilizada para ligas *duplex* é descrita conforme a Equação 1:

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

Devido à introdução do W (elemento que também melhora a resistência ao pite) em alguns AISD, uma versão modificada da relação PRE foi proposta, a saber:

$$PRE_w = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5 \%W) + 16(\%N)$$

Equação 2

Na fabricação de ligas *superduplex*, os fabricantes de aço tiveram o cuidado de (i) equilibrar os elementos Cr e Ni e, (ii) acrescentar níveis mais elevados de N, conforme pode ser observado na Figura 1.

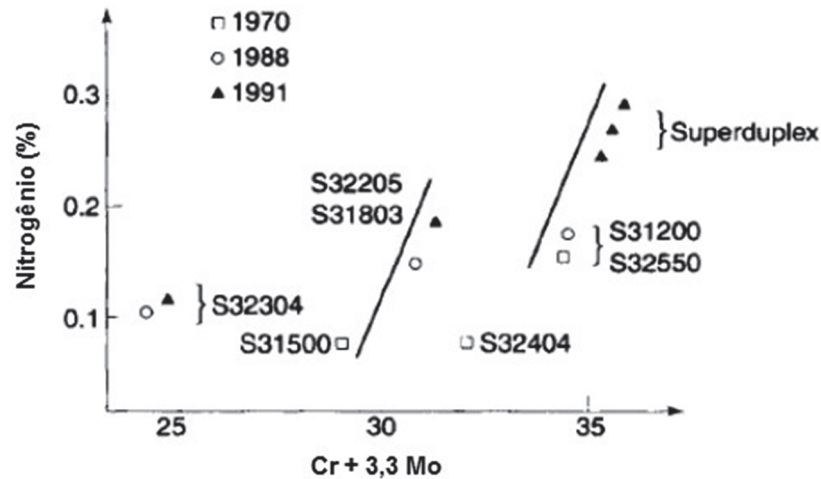


Figura 1 - Evolução dos graus de ligas *duplex* em função dos teores de N, Cr e Mo ao longo dos anos. Fonte: Adaptado de GUNN, 2003.

Estes dois fatores, atuando juntamente, passaram a garantir aos AID alta resistência e estabilidade térmica durante o processo de soldagem. Por outro lado, o teor superior de elementos de liga tornava a precipitação de compostos intermetálicos mais fácil.

Tabela 2 - AID 'fundidos' listados na Unified Numbering System (UNS).

UNS	Elemento químico, % peso (Balanço: Fe)										
	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Outros
Standard 22% Cr											
J92205 (2205)	0,03	0,02	0,04	1,00	1,50	4,5- 6,5	21- 23,5	2,5- 3,5	1	0,1- 0,3	-
J93183 (KCR-D183)	0,03	0,03	0,04	2	2	4-6	20- 23	2-4	1	0,08- 0,25	0,5-1,5 Co
High alloy											
J93345 (Escoloy)	0,08	0,025	0,04	-	1	8-11	20- 27	3-4,5	-	0,1- 0,3	-
J93370 (CD-4MCu)	0,04	0,04	0,04	1	1	4,75- 6	24,5- 26,5	1,75- 2,25	2,75- 3,25	-	-
J93371 (3A)	0,06	0,04	0,04	1	1	4-6	24- 27	1,75- 2,5	2,75- 3,25	0,15- 0,25	-
J93372 (CD-4MCuN)	0,04	0,04	0,04	1	1	4,7-6	24,5- 26,5	1,7- 2,3	2,7- 3,3	0,1- 0,25	-
J93550 (KCR-D283)	0,03	0,03	0,04	2	2	-	23- 26	5-8	1	0,08- 0,25	0,5-1,5 Co
Superduplex											
J93380 (Zeron 100)	0,03	0,025	0,030	1	1	6,5- 8,5	24- 26	3-4	0,5-1	0,2- 0,3	0,5-1 W
J93404 (Alloy 958)	0,030	-	-	1	1,5	6-8	24- 26	4-5	-	0,1- 0,3	-

Nos últimos anos, graus de aços *hiperduplex* têm sido desenvolvidos, como os graus S32750 e S32707, com valores de PRE de 42 e 49, respectivamente.

2.2 CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS *DUPLEX* E *SUPERDUPLEX*

A Figura 2 apresenta a microestrutura típica de um AID forjado, constituída por ilhas austeníticas alongadas na direção axial da barra e 'imersas' em uma matriz ferrítica.

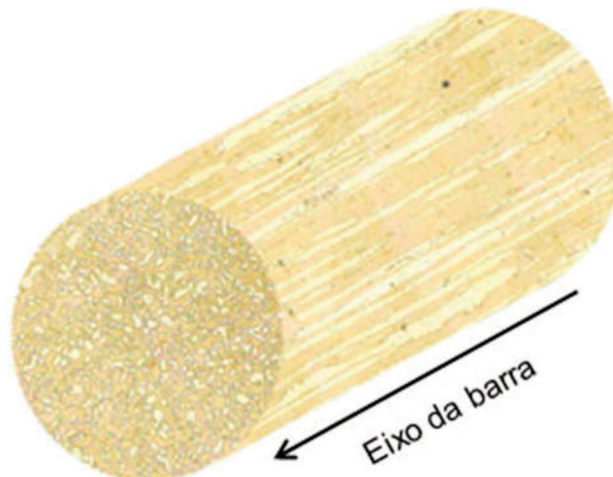


Figura 2 - Microestrutura do AID UNS-S32550 forjado (austenita: branco / ferrita: escuro). Fonte: Adaptado de ALVAREZ-ARMAS I., DEGALLAIX-MOREUIL S., 2009.

2.2.1 Composição Química e Função dos Elementos de Liga

É geralmente aceito que as boas propriedades dos AID são atingidas com o equilíbrio das fases δ e γ na faixa de 30% a 70%. Atualmente, a produção dos AID tem favorecido, levemente, uma maior quantidade da fase austenítica a fim de se obter uma maior tenacidade e melhores condições de processamento.

As interações dos principais elementos de liga, principalmente o cromo, molibdênio, nitrogênio e níquel são bastante complexas. A fim de atingir uma estrutura *duplex* estável, que responda bem ao processamento e trabalho, deve-se tomar cuidado para obter o nível correto de cada um destes elementos (IMO, 2012).

A seguir, serão descritos os efeitos mais importantes dos elementos de liga nas propriedades mecânicas e físico-químicas dos AID e AISD.

Cromo (Cr): é um elemento formador e estabilizador da estrutura CCC. GEMELLI (2001) e HASHIMOTO (1979) definem que a grande vantagem da adição de cromo ao aço é o aumento da resistência à corrosão localizada através da formação de uma camada passiva de óxido ou hidróxido com espessura de 2 - 3 nm. Um mínimo de 12% de Cr, em solução sólida, é necessário para estabelecer a passividade do aço inoxidável através da formação do filme de óxido-hidróxido. SEDRIKS (1985) define que, eletroquimicamente, o Cr estende a faixa passiva e

diminui a corrente de passivação (i_{pass}) neste intervalo, o que reduz a taxa geral de corrosão. Por outro lado, existe um limite para a adição de Cr com efeito benéfico e, níveis muito elevados, podem favorecer a precipitação de fases intermetálicas, tais como a fase sigma (σ) e a fase Chi (χ) que, além de reduzirem a resistência à corrosão, diminuem a tenacidade e a ductilidade do material.

Com a finalidade de consolidar seus efeitos, os elementos de liga estabilizadores da ferrita foram agrupados e o cálculo do *chromo equivalente* segue a Equação 3:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \%Si + 0.5 \%Nb \quad \text{Equação 3}$$

Níquel (Ni): possui efeito oposto ao apresentado pelo Cr, Mo, entre outros. O Ni pertence ao grupo de elementos que estabilizam a austenita e o cálculo do *níquel equivalente* segue a Equação 4:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0.5\% Mn + 30(\%C + \%N) \quad \text{Equação 4}$$

A fim de se manter um percentual de ferrita entre 40% - 60% os elementos estabilizadores da ferrita, Equação 3, devem ser balanceados com os elementos estabilizadores da austenita, Equação 4. Por esta razão, o nível de adição de Ni para uma dada liga *duplex* dependerá, principalmente, do teor de Cr (GUNN, 2003). No entanto, o excesso de Ni pode aumentar a precipitação de fases intermetálicas por provocar uma maior concentração de Cr e Mo na matriz ferrítica. GOLDSCHMIDT *apud* GUNN (2003) salienta, então, que fases intermetálicas podem surgir quando a liga é exposta a temperaturas entre 650°C e 950°C. Por fim, o Ni possui efeito direto sobre a resistência à corrosão, no controle do equilíbrio das fases e na partição dos elementos.

Molibdênio (Mo): o Mo apresenta um efeito similar ao Cr na estabilidade da ferrita. Atua reduzindo a densidade de corrente de corrosão (i_{max}) na faixa ativa e aumentando a faixa de potencial passivo. Este elemento ainda apresenta grande influência no aumento da resistência à corrosão por pite e frestas em soluções contendo cloretos. HALADA *et al.* (1995) estudou o mecanismo pelo qual o Mo

aumenta a resistência à corrosão e descobriu ser através do *fechamento* de sítios ativos pela formação de um oxi-hidróxido e de íons molibdato.

Tungstênio (W): ROSCOE (1986) e OKAMOTO (1992) afirmam que adições de W, até 2%, são realizadas nos AID para melhorar a resistência ao pite, ampliando o potencial passivo e reduzindo i_{pass} . GUNN (2003) enfatiza o trabalho de NAGANO *et al.* (1981) no qual é afirmado que o W aumenta a resistência à corrosão por frestas em soluções de cloreto aquecidas. Por outro lado, o W propicia a formação de intermetálicos na faixa de temperatura entre 700°C e 1000°C e favorece, segundo NILSSON (1994), a precipitação da austenita secundária (γ_2) em metal de solda.

Cobre (Cu): a adição de Cu em AID é limitada em 2%. Níveis mais altos reduzem a ductilidade a quente e podem provocar o endurecimento por precipitação. Adições de cobre em AIA são realizadas para reduzir a taxa de corrosão em ambientes não-oxidantes, tais como o ácido sulfúrico. Alguns estudos, a exemplo do realizado por PINI *apud* GUNN (2003), indicam que sob condições de água do mar contaminada com H₂S, em alta velocidade, onde ocorre erosão por cavitação, o Cu parece ser benéfico devido à formação de uma camada rica de Cu sobre a superfície durante a dissolução ativa.

Nitrogênio: o N é um dos elementos mais importantes nos AID e AISD aumentando a resistência mecânica por solução sólida, estabilizando a austenita e aumentando a resistência contra a corrosão por pites. Além disso, o N atua impedindo a precipitação de fases secundárias. GUNN (2003) salienta que em AID e AISD o N é adicionado na liga até quase seu limite de solubilidade quando, então, o Ni é adicionado para se atingir o balanço de fases desejado. IMO A (2012) destaca que os formadores de ferrita (Mo, Cr, entre outros) são balanceados de acordo com os formadores da austenita (N, Ni, entre outros) para formar a estrutura *duplex*.

Manganês (Mn): provavelmente, a maior importância na adição deste elemento seja aumentar o limite de solubilidade do N em solução sólida. Entretanto, ele também apresenta efeitos benéficos como aumento de resistência mecânica, resistência à abrasão e ao desgaste, sem perda de ductilidade. GUNN (2003)

destaca que este elemento pode ampliar o intervalo de surgimento da fase sigma (σ).

Silício (Si): contém, no máximo, 1% nos AID, pois é considerado um forte formador da fase sigma (σ). SOULIGNAC (1990) afirma que este elemento aumenta a resistência à oxidação em altas temperaturas e garante boa proteção em ambientes que contenham ácido nítrico. ROSCOE (1986) alega que AID que contém de 3,5 - 5,5% são imunes à corrosão sob tensão.

Carbono (C), Enxofre (S) e Fósforo (P): o teor de C na maioria dos AID é limitado a, no máximo, 0,03%. Este elemento pode precipitar juntamente com o Cr formando carbonetos que podem atuar como sítios para a corrosão localizada e ataque intergranular. O S e o P também são controlados buscando-se sempre a maior redução destes elementos. No entanto, SOULIGNAC (1990) afirma que a presença de certo teor de S é importante para a penetração do cordão de solda.

2.2.2 Propriedades Físicas

Os AID apresentam baixos coeficientes de dilatação térmica tornando-os adequados para rotas de fabricação que exijam ciclagem térmica. A condutividade térmica, quando comparada aos AIA, é mais elevada; fato que, quando associado à maior resistência mecânica permite a confecção de tubos e vasos com paredes menos espessas.

A Tabela 3 apresenta as propriedades físicas mais relevantes do aço UNS-S32760.

Tabela 3 - Propriedades físicas do aço UNS-S32760 na temperatura de 20°C.

Designação (Grau)	Propriedades físicas (temperatura, 20°C)			
UNS-S32760	Módulo de Young (GPa)	Coeficiente de expansão térmica ($10^{-6}K^{-1}$)	Calor específico $J Kg^{-1}K^{-1}$	Condutividade térmica ($Wm^{-1}K^{-1}$)
	190	12,8	482	12,9

GUNN (2003) ressalta, ainda, que os AID por conterem aproximadamente 50% da fase ferrítica em sua microestrutura, podem manifestar um determinado grau de magnetismo, mas que esse fenômeno é insuficiente para prejudicar o processo de usinagem destes materiais.

2.2.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos AID e AISD dependem, entre outros fatores, do tamanho de grão, textura e grau de segregação apresentados pela microestrutura. Entretanto, a microestrutura *duplex* finamente distribuída no material juntamente com o efeito de endurecimento por solução sólida intersticial apresentado pelo N, contido em altos teores nos aços AID e AISD, são os principais responsáveis pelo ganho de propriedades mecânicas.

A Tabela 4 apresenta uma comparação do limite de escoamento (σ_e), limite de resistência (σ_{LR}) e alongamento (%) para diversos graus de aços inoxidáveis, obtidos com o emprego da norma ASTM A240.

Tabela 4 - Valores mínimos para o limite de escoamento (σ_e), limite de resistência (σ_{LR}) e alongamento (%) na temperatura ambiente. Os valores de dureza apresentados são máximos para vários aços inoxidáveis na condição solubilizado.

	Grau	Limite de escoamento (σ_e)	Limite de resistência (σ_{LR})	Alongamento (%)	Dureza	
					HB	HRC
Ferríticos	S40900	205	380	20	179	-
	S44700	415	550	20	223	20
Austeníticos	S31603	170	485	40	217	-
	S31254	300	650	35	223	-
Duplex	S31200	450	690	25	293	31
	S31260	485	690	20	290	-
	S31803	450	620	25	293	31
	S32304	400	600	25	290	32
	S32550	550	760	15	302	32
	S32750	550	795	15	310	32
	S32760*	550	750	25	270	-
	S32900	485	620	15	269	28
S32950	485	690	15	293	32	

* AISD UNS-S32760, em estudo.

A principal característica dos AID e AISD é o alto limite de escoamento na temperatura ambiente, superando duas vezes os AIA. O limite de resistência e o alongamento (superior a 25%) também são elevados. Esta combinação de propriedades permite que os AID e AISD sejam usados com seções mais finas do que os AIA, podendo levar a uma economia considerável no peso e capital de investimento.

A Figura 3 apresenta uma comparação da variação do limite de escoamento (σ_e) em relação à temperatura para os aços inoxidáveis 316L (AIA), 2304 e 2205 (AID) e, 2507 e Zeron 100 (AISD).

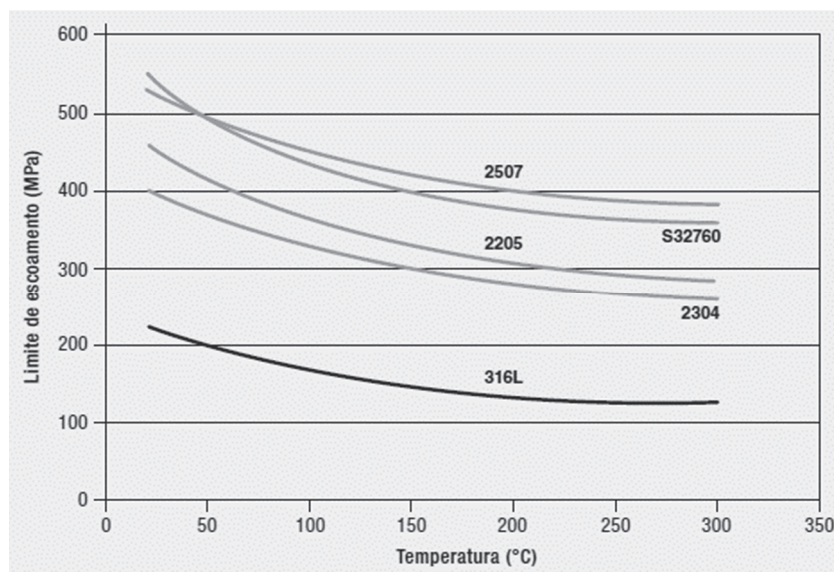


Figura 3 - Comparação da variação da σ_e com o aumento da temperatura dos AIA, AID e AISD. Fonte: IMO, 2012.

A Figura 3 apresenta valores de temperatura até 300°C. Temperaturas de operação superiores a esta podem ser prejudiciais pela possibilidade de surgimento de partículas de segunda fase.

GUNN (2003) afirma que os altos valores de σ_e e σ_{LR} são resultado de vários mecanismos simultâneos:

- endurecimento por solução sólida intersticial (C, N);
- endurecimento solução sólida substitucional (Cr, Mo, Ni, entre outros);
- refino do grão devido à presença das fases δ e γ ;
- possível endurecimento devido à formação da fase γ_2 ;
- aumento de resistência devido à fase ferrítica, desde que esta apresente uma composição química semelhante à fase austenítica;

- tensão induzida pela contração diferencial das duas fases durante o resfriamento, a partir da temperatura de solubilização;

Além destes fatores, deve ser considerado o *ancoramento*, ou a restrição ao movimento das discordâncias promovido pelo alto teor de elementos de liga presentes na composição química desta classe de aços.

A combinação destes efeitos metalúrgicos explica os altos valores de resistência mecânica apresentados pela classe de AID e AISD.

As Equações 5 e 6 relacionam os elementos de liga presentes na composição do aço com os valores de σ_e e σ_{LR} , por meio de uma regressão linear (NORDBERG, 1994; CHARLES, 1994).

$$\sigma_e = 120 + 210\sqrt{N + 0,02} + 2 (Mn + Cr) + 14Mo + 10Cu + (6,15 - 0,054\delta)\delta + (7 + 35 (N + 0,02))d^{-1/2} \quad \text{Equação 5}$$

$$\sigma_{LR} = 470 + 600(N+0,02) + 14Mo + 1,5\delta + 8d^{-1/2} \quad \text{Equação 6}$$

As Equações 5 e 6 evidenciam o grande efeito que elevado teor de nitrogênio presente na composição química dos AID e AISD exerce sobre a σ_e e σ_{LR} .

2.3 ENSAIOS MECÂNICOS

A seguir, serão realizadas algumas considerações a respeito dos ensaios mecânicos realizados neste estudo.

2.3.1 Técnicas para Medição da Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica amplamente utilizada na especificação de materiais e em pesquisas nas áreas da mecânica e da metalurgia. Entretanto, o conceito de dureza pode apresentar várias definições dependendo da experiência de quem o interpreta. DIETER (1981) sugere diferentes significados para a dureza como, por exemplo: resistência à deformação plástica (em metais), resistência à penetração de um material duro em outro (ensaios mecânicos), quantidade específica que fornece alguma informação sobre a resistência de um metal ou o seu

tratamento térmico (engenharia de projetos), resistência ao risco que um material pode fazer em outro (mineralogia). Podem existir outras definições, sendo essa conceituação divergente da dureza e dependente da experiência de cada um ao estudar o assunto.

Assim, não sendo possível encontrar uma definição única de dureza, divide-se o ensaio de dureza em três tipos principais. Sendo eles:

1. Dureza ao risco: a dureza ao risco é muito utilizada no ramo da Mineralogia e é medida de acordo com a escala de Mohs. Essa escala consiste na padronização de 10 minerais (talco, gipsita, calcita, fluorita, apatita, ortoclásio, quartzo, topázio, safira e diamante) relacionados, em ordem crescente, quanto à possibilidade de um riscar ao outro.
2. Dureza dinâmica (ou de rebote): de acordo com GARCIA (2000), o ensaio dinâmico de rebote produz uma impressão na superfície do material, que é causado pela queda livre de um êmbolo com uma ponta padronizada de diamante. Nos ensaios de dureza dinâmica, o valor da dureza é proporcional à energia de deformação consumida para formar a marca no corpo de prova e representada pela altura alcançada no rebote do êmbolo. Neste método, destaca-se a dureza Shore, onde se utiliza uma barra de aço com ponta arredondada de diamante colocada dentro de um tubo de vidro com uma escala graduada de 0 a 140.
3. Dureza à penetração: SOUZA (2011) cita que este tipo de dureza é utilizado com mais frequência no ramo da metalurgia e da mecânica sendo largamente utilizada e citada em especificações técnicas de materiais. São exemplos de dureza por penetração os testes de dureza Brinell, Rockwell, Knoop, Meyer e Vickers. Uma descrição mais detalhada acerca dos quatro primeiros métodos pode se encontrada em (DIETER, 1981; GARCIA, 2000; SOUZA, 2011). Adiante, o teste de dureza Vickers será visto com mais pormenores porque foi o tipo de teste de dureza utilizado neste trabalho.

Ainda, as normas (ISO 6705, 2005; ASTM E92-82, 2003; ASTM E384, 2010) descrevem o procedimento de medida da dureza pelo método Vickers como adequado para aplicação em todos os tipos de metais e ligas.

Segundo SOUZA (2011), as principais vantagens do método Vickers são:

- escala contínua;
- impressões extremamente pequenas que não inutilizam a peça;

- grande precisão de medida;
- deformação nula do penetrador (o penetrador é um diamante);
- aplicação para toda a gama de durezas encontradas em diversos materiais;
- aplicação em qualquer espessura de material podendo, portanto, medir durezas superficiais;

As principais desvantagens deste ensaio são o tempo de execução mais demorado, a exigência de uma melhor preparação do material a ser ensaiado e a possibilidade erros pessoais na medida das diagonais.

A aplicação desta técnica de medida está fortemente voltada para diversas áreas da pesquisa e em outros estudos mais específicos, como: (i) determinação da profundidade de camadas de proteção superficial em aços, (ii) medida da profundidade de descarbonetação nos aços, (iii) medição da dureza em chapas finas, (iv) medições de dureza em microconstituintes ou em fases de aços, entre outros.

2.3.2 Ensaio de Compressão

Neste ensaio, o corpo de prova é submetido a um gradual aumento do carregamento axial de compressão. O carregamento e a deformação do corpo de prova são monitorados - continuamente ou em incrementos finitos - e as propriedades mecânicas em compressão, determinadas.

A Figura 4 mostra um esquema - inicial e final - do ensaio de compressão para um metal dúctil e frágil, respectivamente.

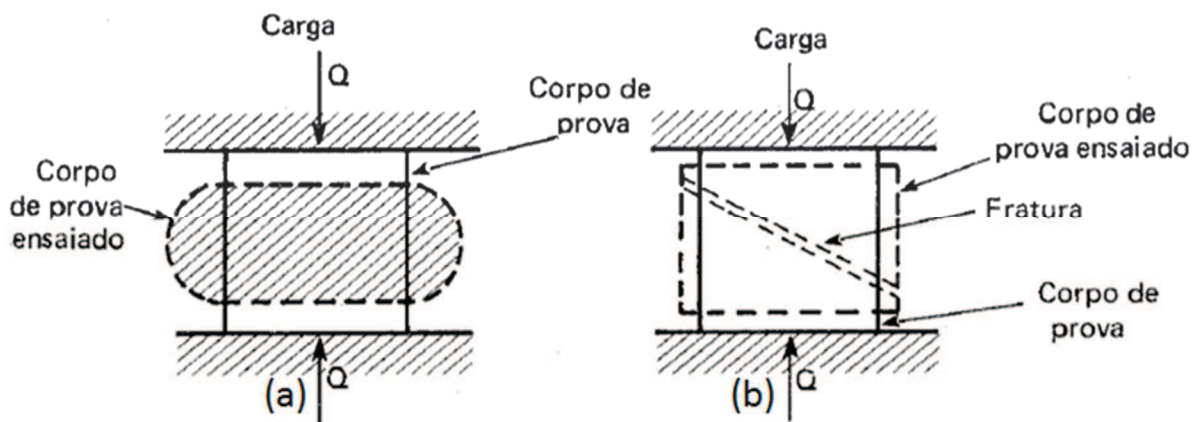


Figura 4 - Ensaio de compressão. Em (a) metal dúctil, deformação sem ruptura e, em (b) metal frágil, ruptura sem deformação lateral. Fonte: Adaptado de MARIN *apud* SOUZA (2011).

Os dados mais relevantes obtidos através deste ensaio são: (i) curva tensão - deformação, (ii) módulo de elasticidade, (iii) limite de escoamento, (iv) limite de resistência e, (v) limite de ruptura (ASTM E9 - 09).

Em um diagrama tensão-deformação observam-se duas regiões características: (i) zona elástica e, (ii) zona plástica. Entretanto, para a conformação mecânica a região mais importante situa-se entre o *limite de escoamento* e o *limite de resistência*. Dessa maneira, torna-se de fundamental importância a determinação da tensão que provoca o escoamento do material. Esta tensão, também denominada *resistência ao escoamento* é função do material, microestrutura do material, temperatura, deformação e velocidade de deformação (SCHAEFFER, 1999).

Entretanto, em metais, o emprego do ensaio de compressão para a determinação das propriedades mecânicas exige a tomada de alguns cuidados, o que torna este ensaio de difícil execução. Por isso, frequentemente ele é substituído pelo ensaio de tração.

Na execução do ensaio de compressão alguns cuidados devem ser tomados, os principais são:

- paralelismo das matrizes (superior e inferior);
- atrito existente entre o corpo de prova e as matrizes (lubrificação adequada);
- evitar a flambagem do corpo de prova;
- medição e processamento dos valores numéricos do ensaio;
- a geometria e o acabamento superficial do corpo de prova;
- a centralização do corpo de prova em relação às matrizes da máquina;

2.4 O FORJAMENTO DAS LIGAS *DUPLEX* E *SUPERDUPLEX*

2.4.1 O Forjamento a Frio

Quando comparados aos AIA, os AID apresentam uma resistência mecânica superior mas, menor ductilidade. GUNN (2003) destaca que o comportamento dos AID assemelham-se bastante aos AIA com altos teores de Mo e N, no processo de conformação a frio. No entanto, são necessárias forças de trabalho superiores às necessárias para conformar a liga 304, por exemplo.

GUNN (2003) comenta, ainda, que é prática comum realizar um tratamento térmico intermediário em casos onde a deformação verdadeira ultrapassa os 30%. A experiência industrial também tem mostrado que, tomando uma série de precauções, semelhantes às utilizadas em ligas austeníticas contendo elevados teores de molibdênio e nitrogênio, o estiramento a frio dos AID pode ser realizado facilmente.

CHARLES (1991) destaca o aumento da resistência à tração em produtos conformados a frio. Na Figura 5, pode ser observado que o limite de escoamento e o limite máximo de resistência podem chegar a valores próximos a 1400 MPa.

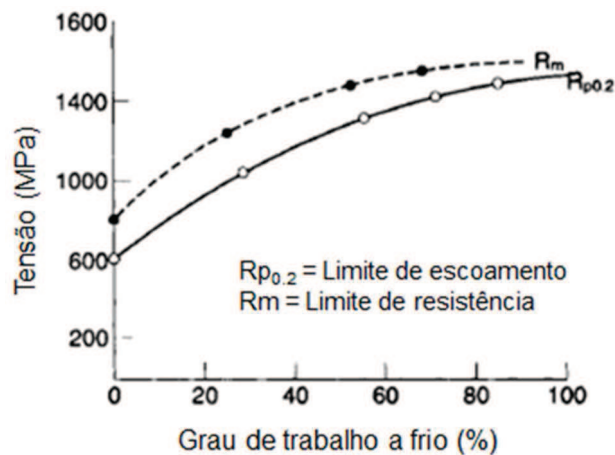


Figura 5 - Limite de resistência (R_m) e limite de escoamento a 0,2% ($R_{p_{0,2}}$) para uma liga *duplex* após distintos graus de deformação. Adaptado de GUNN (2003).

Ressalta-se, ainda, o cuidado a ser tomado em juntas soldadas, principalmente quando o metal de solda não foi otimizado no que diz respeito ao controle dos teores de oxigênio e hidrogênio e, também, quanto à presença de fases intermetálicas.

2.4.2 O Forjamento a Quente

Devido à microestrutura bifásica, com 50% da fração volumétrica constituída pela fase ferrítica, os AID podem ser facilmente conformados em temperaturas superiores a 950°C; contudo, faz-se necessário a tomada de determinadas precauções para evitar a deformação durante o tratamento térmico. GUNN (2003) cita que, no caso de tubos, uma maneira de superar este problema é mediante a

utilização de aquecimento por indução, o que impede a perda de forma, devido à sua rapidez e *natureza* local.

Os autores OSADA (1987) e MAEHARA (1991) descrevem o comportamento superplástico que os AID podem apresentar. Este fenômeno exige: (i) baixas taxas de deformação - poucos mm/min, (ii) uma temperatura de, pelo menos, 60% da temperatura de fusão absoluta e, (iii) uma microestrutura bastante refinada (T.G., aproximadamente, 1 μm). Neste sentido, GUNN (2003) descreve alguns procedimentos através dos quais é possível a obtenção de tais microestruturas superplásticas.

GUNN (2003) comenta, ainda, que alongamentos de 600-800% foram obtidos desta forma para uma liga contendo 26% de Cr, 7% de Ni e 0,2% de Ti, com ou sem Mo, e com níveis muito baixos de nitrogênio. Até agora, muito poucas aplicações industriais têm aproveitado esta excepcional conformabilidade a quente e LINDENMO (1987) destaca que essa característica poderia ser utilizada para a produção de chapas, ou para a produção de peças complexas por forjamento isotérmico, tal como já é o caso para certas ligas à base de titânio.

2.5 A CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES

2.5.1 Nucleação Homogênea e Heterogênea

Segundo CALLISTER (2012), na *nucleação homogênea* de uma fase sólida no seio de um líquido, os núcleos da nova fase se formam uniformemente por toda a fase original. Entretanto, a principal condição para que a nucleação homogênea aconteça é a necessidade de que todos os elementos de volume na matriz sejam quimicamente, estruturalmente e energeticamente idênticos. Na nucleação heterogênea, a situação é mais favorável, pois há a presença de um substrato.

Para os materiais já solidificados, como é o caso desta dissertação, segundo PORTER (2008) os sólidos apresentam diversas imperfeições (contornos de grão, discordâncias, entre outros) o que torna improvável o fenômeno da nucleação homogênea, isoladamente. Assim, surge o fenômeno da *nucleação heterogênea* incidindo, preferencialmente, nas heterogeneidades estruturais, pois a energia requerida para gerar um *núcleo crítico* é menor se ele for gerado em uma região de alta energia.

CUNHA (1986) afirma que os mecanismos mais comuns de nucleação heterogênea no estado sólido são: (i) em discordâncias – CAHN *apud* CUNHA (1986) apresenta um modelo de nucleação em discordâncias, (ii) nucleação em contornos de grão, quando um núcleo se forma em um contorno de grão, uma pequena parte deste contorno desaparece e a energia liberada do contorno de grão reduz a energia de formação do núcleo.

2.5.2 A Cinética das Transformações Difusionais

A cinética de uma transformação à temperatura constante pode ser descrita por equações que relacionam a fração transformada em função do tempo. CUNHA (1986) destaca que as principais equações obtidas empiricamente relacionadas às transformações difusionais em metais são:

1. Crescimento controlado por difusão a partir de uma solução sólida levemente supersaturada: um modelo que apresenta uma razoável aproximação com muitos processos de precipitação contínua é aquele em que um número fixo de núcleos da fase *produto* é formado simultaneamente e a taxa de crescimento é determinada pela taxa de difusão do soluto através da matriz.
2. Crescimento controlado por difusão a partir de soluções sólidas supersaturadas: modelo mais geral, supõe que a nucleação ocorre simultaneamente com o crescimento. Frente à dificuldade de se selecionar uma dependência realista do tempo para a nucleação, a única abordagem possível é derivar a cinética com base em suposições arbitrárias a respeito da dependência da taxa de nucleação com relação ao tempo. A análise que se segue ilustra algumas abordagens aproximadas para o problema.
 - Crescimento sem nucleação: para pequenos valores de fração transformada no tempo, a quantidade de soluto retirada da solução sólida é, também, pequena e o efeito de competição é desprezível.
 - Nucleação e crescimento: neste caso, a taxa de nucleação por unidade de volume é constante e a taxa de crescimento é controlada por difusão.

Existem outras teorias envolvendo a cinética das transformações difusionais, como a de crescimento de um número fixo de cristais a uma taxa influenciada pela

reação na interface; entretanto, não é o tipo de transformação que ocorre nos processos difusionais deste estudo.

2.6 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

2.6.1 Metodologia de Simulação

Através da termodinâmica é possível determinar o estado de equilíbrio de um determinado sistema. Na Figura 6 é possível observar, para uma dada composição, o estado de equilíbrio em função da energia livre de Gibbs entre as fases α e β - para uma determinada temperatura e pressão - assim como a condição de equilíbrio termodinâmico para cada uma destas fases.

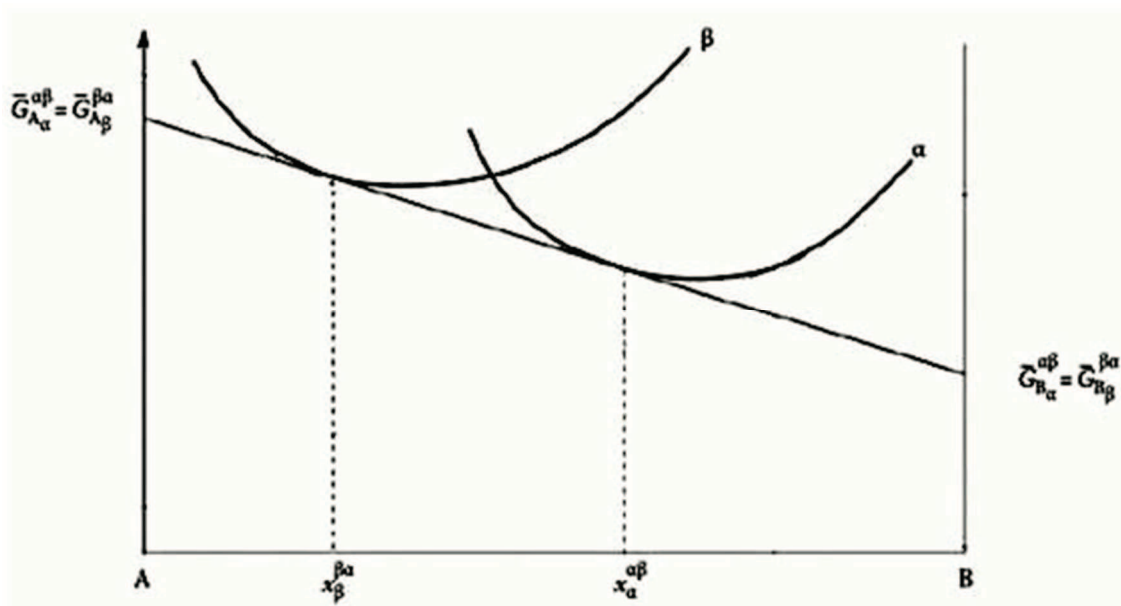


Figura 6 - Diferentes condições de equilíbrio termodinâmico para os materiais A e B.
Fonte: Adaptado de KESZEI E., 2012.

Dessa maneira, é possível determinar as fases em equilíbrio bem como a composição de cada fase. Entretanto, para além do sistema binário, quando se necessita a determinação do estado de equilíbrio, faz-se o uso da simulação 'termodinâmica computacional' (ou seja, assistida por computador).

A termodinâmica computacional apresenta condições de determinar estados de equilíbrio em termos de fase e composição química de cada fase para sistemas que apresentam "n" variáveis; sendo que, cada componente é uma variável

independente. O princípio fundamental para a realização deste tipo de cálculo é a minimização da energia de Gibbs. Isso é determinado através de um procedimento matemático conhecido por *método de Lagrange*; pelo qual é possível a determinação dos mínimos e máximos de uma função, com restrições (neste caso, conservação da matéria). Conforme SILVA (2015) o método de minimização de energia de Gibbs, com aproximação não-estequiométrica, tem sido amplamente utilizado e pode ser observado nos trabalhos de (YENUMALA, 2011; LIN *et. al.*, 2014; DUPONT *et. al.*, 2013). Dessa forma, é possível a construção de uma *função trabalho*, a qual leva em consideração tanto a energia de Gibbs do sistema quanto as restrições impostas. Um exemplo da *função trabalho* pode ser visualizado na literatura (SILVA, 2015).

Para a utilização desta técnica na pesquisa necessita-se a descrição da função de estado energia de Gibbs de múltiplas fases em função da temperatura e da pressão.

2.7 TRATAMENTOS TÉRMICOS

O tratamento térmico de solubilização é, de maneira geral, o tratamento térmico utilizado com maior frequência nos AID e AISD. Em particular, o tratamento térmico de solubilização aplicado aos AID e AISD tem por objetivo:

- promover a alteração da fração volumétrica das fases ferrita (δ) e austenita (γ) em temperaturas superiores a 1050°C;
- ‘dissolver’ as partículas de segunda fase e/ou compostos intermetálicos que, porventura, tenham precipitado durante o processamento termomecânico do material, em temperaturas inferiores a 1050°C;

2.7.1 Temperaturas acima de 1050°C

Os graus comerciais descritos nas Tabelas 1 e 2 e que contém um teor de Cr entre 18% – 27% solidificam, primeiramente, completamente no campo ferrítico (para taxas normais de resfriamento). À medida que o resfriamento prossegue surge a fase austenítica. Obviamente, esta transformação é reversível, de modo que um aumento na temperatura conduz a um aumento no teor de ferrita. Esta transformação pode ser melhor entendida analisando-se a Figura 7.

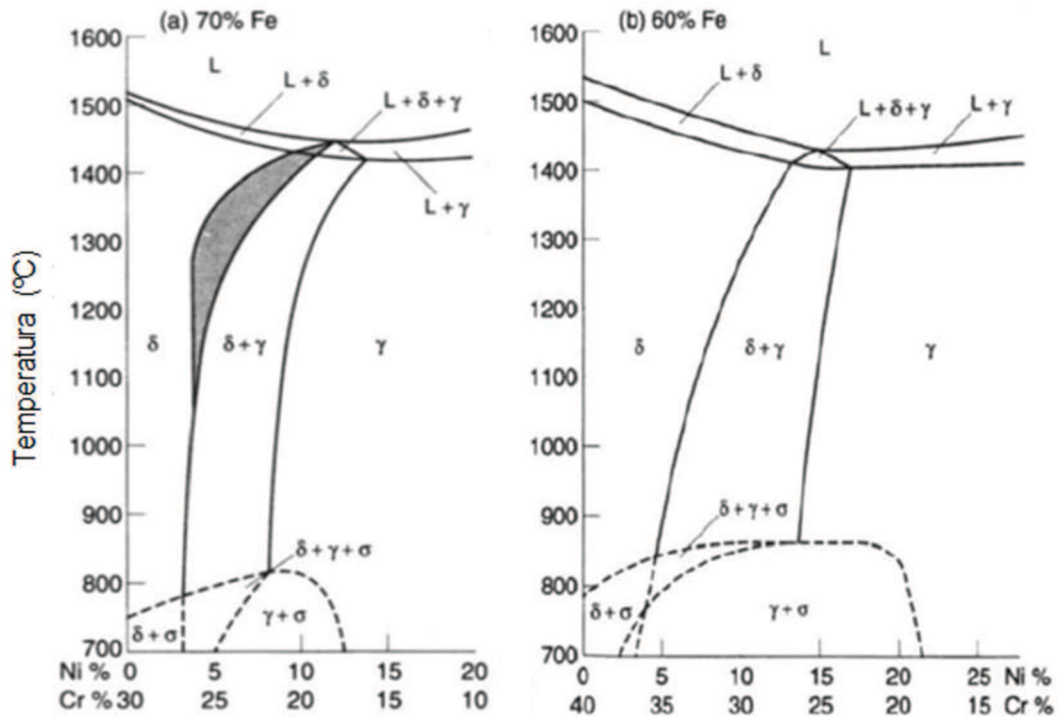


Figura 7 - Perfis de concentração para o diagrama 60-70% Fe-Cr-Ni. A região hachurada da Figura 7(a) sinaliza o efeito da adição do N. Fonte: Adaptado de GUNN, 2003.

Outro fenômeno que acontece quando se eleva a temperatura é a redução do particionamento dos elementos de liga entre as fases δ e γ ; isto é, K tende à unidade. A Figura 8 representa, graficamente, K em função da temperatura.

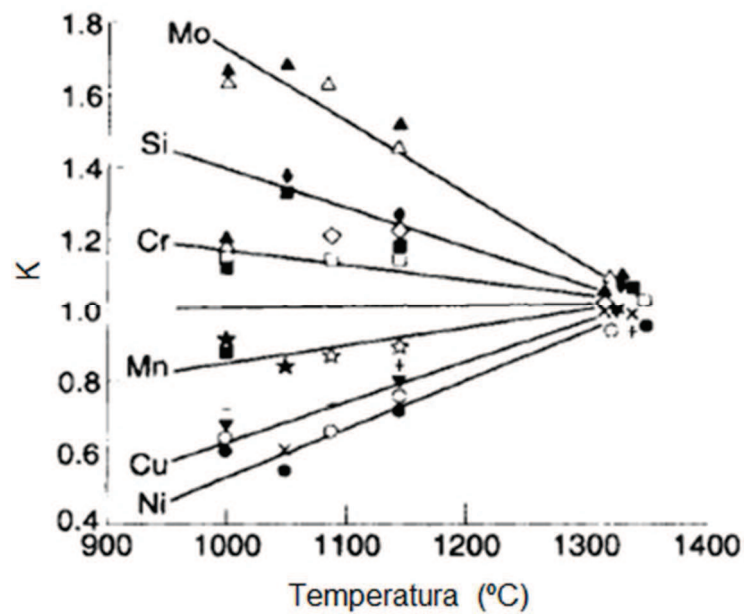


Figura 8 - Evolução do coeficiente K em função da temperatura. ($K = \delta / \gamma$). Fonte: Adaptado de GUNN, 2003.

GUNN (2003) comenta, ainda, que a fase δ torna-se enriquecida em elementos intersticiais, como N e C, com a elevação da temperatura.

A Figura 9 mostra a variação no teor de ferrita em função da temperatura para diferentes AID.

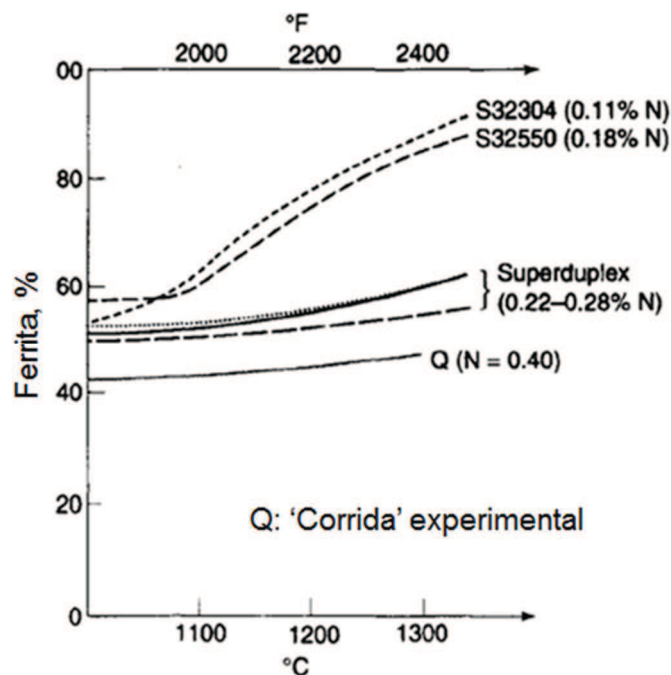


Figura 9 - Variação do percentual da fase δ com o aumento da temperatura para algumas ligas duplex. Fonte: Adaptado de GUNN, 2003.

Na análise da Figura 9, fica bem definido o efeito do teor de N na estabilidade da microestrutura *duplex*.

GUNN (2003) destaca os efeitos do tratamento térmico realizado entre 1100°C - 1200°C sobre a microestrutura *duplex*, Figura 10(a). A Figura 10(b) mostra que os grãos de austenita podem tornar-se equiaxiais quando submetidos a tratamentos prolongados em altas temperaturas. A Figura 10(c) apresenta a austenita com morfologia acicular, com um tipo de estrutura Widmannstätten, quando submetida a taxas intermediárias de resfriamento. Por fim, a Figura 10(d), apresenta uma microestrutura consistindo de grãos grosseiros e finos de austenita que pode ser obtida mediante diversos estágios de solubilização, existindo a possibilidade de haver a ação simultânea de mecanismos de deformação. Esta microestrutura também pode ser encontrada em cordões de solda.

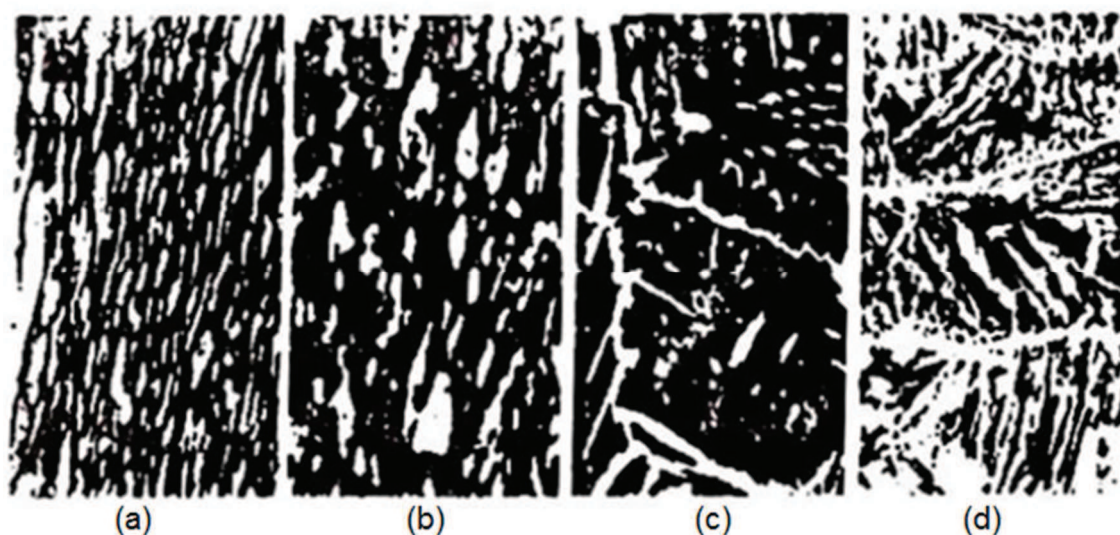


Figura 10 - Morfologias da fase austenítica (branca) obtidas em função de diferentes tratamentos térmicos de solubilização. Fonte: Adaptado de GUNN, 2003.

2.7.2 Temperaturas entre 600°C e 1050°C

A Figura 11 apresenta os diagramas TTT para diversos AID no intervalo de temperaturas situado entre 300°C e 1050°C. A confecção destes diagramas é realizada através de análises metalográficas - para as temperaturas mais altas, acima de 600°C - e, através de medições de dureza - para as temperaturas até 600°C.

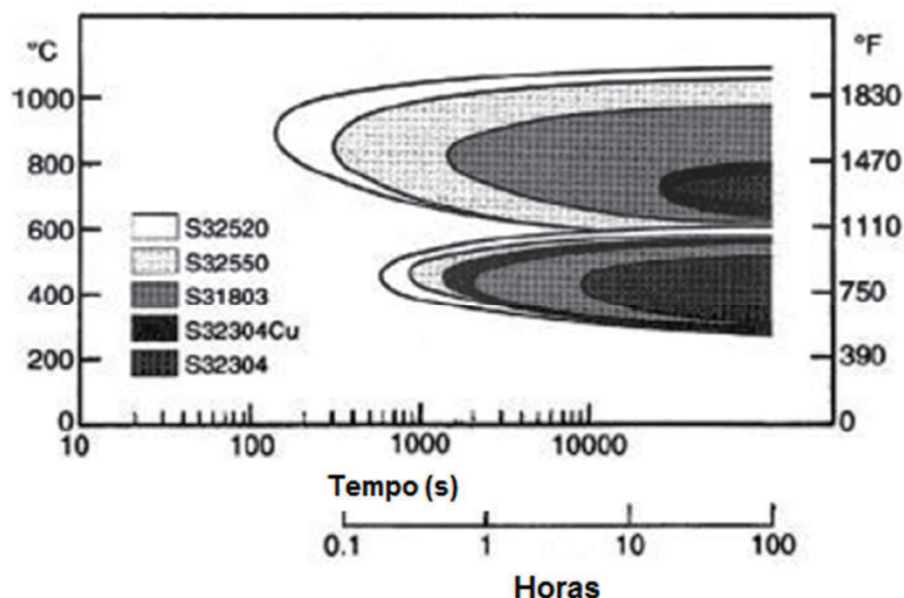


Figura 11 - Diagramas TTT de AID obtidos por (i) microscopia óptica, entre 600°C e 1050°C e, (ii) medições de dureza, entre 300°C e 600°C. Adaptado de GUNN, 2003.

Assim, o diagrama apresentado pela Figura 11 não descreve as fases como um diagrama TTT tradicional, pois se tratam de composições químicas complexas e distintas; além disso, o campo de atuação das fases também são diferentes. Contudo, ele define regiões com relação ao tempo e à temperatura onde ocorrem os precipitados, permitindo uma comparação entre os diferentes graus de aços.

Através deste diagrama, é possível visualizar, claramente, que liga S32304 possui menor propensão à formação de fases intermetálicas, requerendo exposição em 900°C, entre 10 a 20 horas. Assim, temperaturas de solubilização inferiores a 1000°C podem ser aplicadas neste material.

Ligas como a S31803 são mais sensíveis à precipitação de fases secundárias devido ao maior teor de Mo, que atua aumentando a taxa de precipitação e estendendo o intervalo de estabilidade da formação destes compostos intermetálicos. Por esta razão, as temperaturas de solubilização devem ser mais elevadas (acima de 1000°C).

Os AISD apresentam a maior propensão para a precipitação de fases intermetálicas devido aos maiores teores de Cr, Mo e W. Assim, estes graus devem ser solubilizados em temperaturas mais elevadas, entre 1050°C a 1070°C para as ligas S32550 e S32750, por exemplo. No entanto, ligas que apresentam W na composição devem ser solubilizados em temperaturas um pouco maiores, cerca de 1100°C.

2.7.3 Temperaturas entre 300°C e 600°C

Algumas ligas, como a UNS-S32304, são menos suscetíveis ao endurecimento nesta faixa de temperatura e um efeito significativo não é registrado até três horas de exposição em 400°C (ver Figura 11). No entanto, algumas ligas contendo molibdênio como a UNS-S32205 e UNS-S31803 apresentam um tempo de incubação de fases secundárias muito mais curto.

Os graus de aços *superduplex* identificados na Figura 11 também apresentam uma faixa de temperatura mais ampla para o endurecimento e tempos mais curtos de incubação. Isso se deve ao maior teor de Cr, Mo e Cu encontrado na composição química, e que também parecem acelerar o endurecimento.

2.8 MICROESTRUTURAS CARACTERÍSTICAS

A Tabela 5 apresenta as fases e os diferentes precipitados que podem ser encontrados nos aços AID. A característica e a morfologia dessas fases variam muito havendo, inclusive, grande divergência entre pesquisadores. O tempo e a faixa de temperatura onde ocorrem também são alvo de divergências. No entanto, o seu efeito sobre as propriedades mecânicas (de maneira geral) e de resistência à corrosão é sempre indesejável.

Tabela 5 - Características cristalográficas das fases observadas em aços AID. Fonte: Adaptado de ALVAREZ-ARMAS I., DEGALLAIX-MOREUIL S., 2009 e GUNN R.N., 2003.

Fase	Estrutura Cristalina	Átomos por célula	Parâmetro de rede (nm)	Composição	Faixa de Ocorrência, (°C)
Fases Principais					
Austenita (γ)	cfc	4	a = 0,358-0,362	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)	<1250
Ferrita (δ)	ccc	2	a = 0,285-0,289	(Fe,Cr,Ni,Mo)	-
Fases Intermetálicas					
Sigma (σ)	bct	30	a = 0,87-0,92 c = 0,4554-0,48	(Fe,Ni) _x (Cr,Mo) _y	600 – 1000
Chi (χ)	ccc	58	a = 0,881-0,895	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	700 – 900

				(Fe,Ni) ₃₆ Cr ₁₈ Mo ₄		
Laves (η)	hex.	12	a = 0,473-0,483 c = 0,772-0,786	Fe ₂ Mo; Fe ₂ Nb; Fe ₂ Ta; Fe ₂ Ti; Fe ₂ W	550 – 650	
α'	bcc	-	a = 0,286-0,288	(Fe,Cr,Ni)	300-525	
G	cfc	116	a = 1,115-1,120	Ni ₁₆ Nb ₆ Si ₇ ; Ni ₁₆ Ti ₆ Si ₇ ; (Ni,Fe,Cr) ₁₆ (Nb,Ti) ₆ Si ₇	300 – 400	
R	hex.	53 (159)	a = 1,08-1,10 c = 1,92-1,94	Fe ₂₂ Mo ₁₈ Cr ₁₃ ; (Fe,Ni) ₁₀ Cr ₅ Mo ₃ Si ₂	550 – 650	
Pi (II)	cúbica	-	a = 0,647	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550 - 600	
Tau (τ)	ortor.	-	a = 0,405 b = 0,484 c = 0,286	-	550 – 650	
Epsilon (ε)	-	-	-	Cu	Não definido	
Austenita secundária (γ ₂)	Tipo 1	cfc	-	-	Cr, Ni, Mo	< 650
	Tipo 2	-	-	-	(Cr, Ni, Mo)	650 – 800
	Tipo 3-	-	-	-	-	700 - 900
Carbonetos						
M ₂₃ C ₆	cfc	116	a=1,057-1,068	(Cr, Fe, Mo) ₂₃ C ₆ ; (Cr ₁₆ Fe ₅ Mo ₂)C ₆	650 - 950	
MC	ord cfc	8	a = 0,4131-0,4698	(Ti,Nb,V)C	-	
M ₆ C	cfc	112	a = 1,085-1,128	(Fe, Mo, Nb,Cr) ₆ C	-	
M ₇ C ₃	pseudo hex.	40	a = 1,395-1,400 c = 0,452-0,453	(Cr,Fe) ₇ C ₃	950 - 1050	
Nitretos						
MN	ord cfc	8	a = 0,4097-0,4577	CrN, ZrN; TiN; NbN; VN	-	
M ₂ N	hexagonal	9	a = 0,475-0,480 c = 0,443-0,447	(Cr,Fe) ₂ N	700 - 950	
Fase Z	tetragonal	6	a = 0,303-0,306 c = 0,738-0,740	Cr,N,Nb	-	

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O aço AISD UNS-S32760 utilizado neste estudo pertence à terceira geração dos AID. Esta *geração* de aços é caracterizada por graus altamente ligados contendo teores de Cr, Cu e N superiores aos graus anteriores.

O material utilizado neste trabalho foi recebido em forma de barra redonda, forjada, descascada e com tratamento térmico de solubilização.

A Tabela 6 descreve, de maneira geral, as principais características do aço UNS-S32760 na condição *como recebido*.

Tabela 6 - Características do aço UNS-S32760 na condição *como recebido*.

Designação do material	Produto	Dimensão (diâmetro, mm)	Condição do Tratamento Térmico	Norma atendida
UNS-S32760	Barra redonda	Ø = 28	Solubilização (1100°C / 4 horas)	ASTM A 182 / A182M - 13

Na Tabela 7 é apresentado o resultado da análise química do aço *como recebido*.

Tabela 7 - Composição química do aço AISD UNS-S32760. Fe: balanço.

Elemento químico (% peso)	Cr	Ni	Mo	Cu	W	C	N	Mn	Si	P	S
	25,6	7,4	3,56	0,58	0,63	0,019	0,261	0,64	0,31	0,025	0,0005

A Figura 12 apresenta a microestrutura do aço UNS-S32760 *como recebido*. Conforme citado na Tabela 6, o material foi fornecido pelo fabricante com tratamento térmico de solubilização.

A microestrutura do aço foi revelada seguindo os procedimentos metalográficos descritos em VOORT (2000) e com o emprego do reagente Beraha, descrito na Tabela 8 (seção 3.5). A fase escura corresponde à matriz ferrítica (δ) e a fase clara corresponde à fase austenítica (γ).

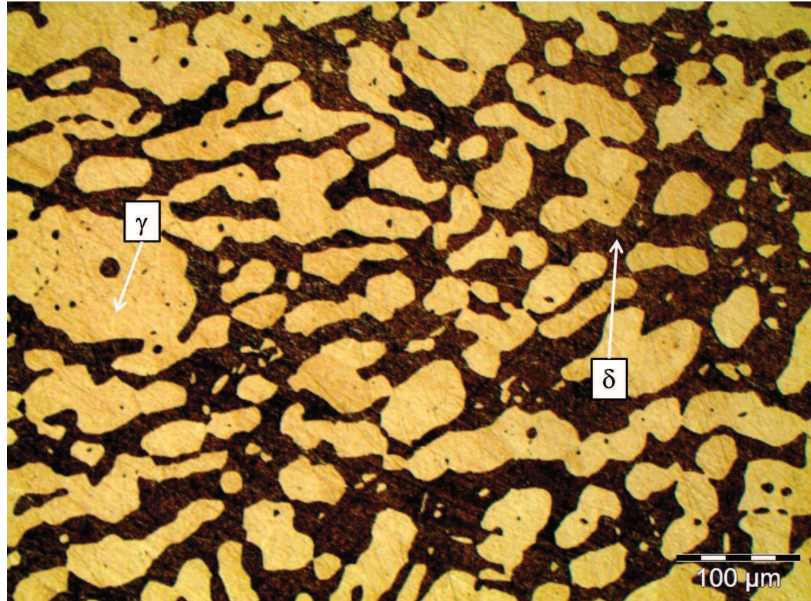


Figura 12 - Microestrutura da amostra *como recebida*. Seção transversal, 200X.
Ataque químico: Beraha.

A fim de observar a ausência de partículas de segunda fase na microestrutura da amostra *como recebida*, uma imagem de maior aumento é mostrada na Figura 13.

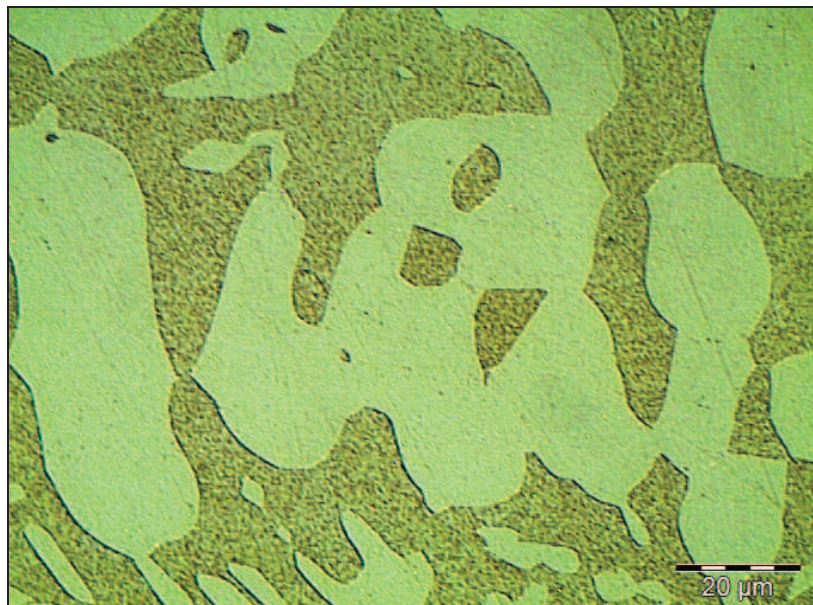


Figura 13 - Microestrutura da amostra *como recebida*. Seção transversal, 1000X.
Ataque químico: Beraha.

Conforme mencionado na seção 2.1, é característico desta classe de aços apresentar o PRE superior a 40. Assim, levando-se em consideração a composição

química apresentada na Tabela 7, torna-se possível a realização do cálculo do PRE_w , através da Equação 2:

$$PRE_w = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo + 0,5 \times \%W) + 16 \times \%N$$

$$PRE_w = 41,524$$

O valor de PRE, superior a 40, permite a utilização deste aço numa ampla gama de aplicações e em diversos setores industriais, como descrito anteriormente.

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Os tratamentos isotérmicos foram realizados em um forno de aquecimento elétrico e sem atmosfera controlada. Além disso, cada corpo de prova foi instrumentado com um termopar tipo K (faixa de utilização: -200°C a 1260°C).

Com a finalidade de alterar a fração volumétrica correspondente às fases ferrita (δ) e austenita (γ), a amostra *como recebida* foi submetida à diferentes condições de tratamento isotérmico, na faixa de temperaturas de solubilização, conforme apresentado na Figura 14.

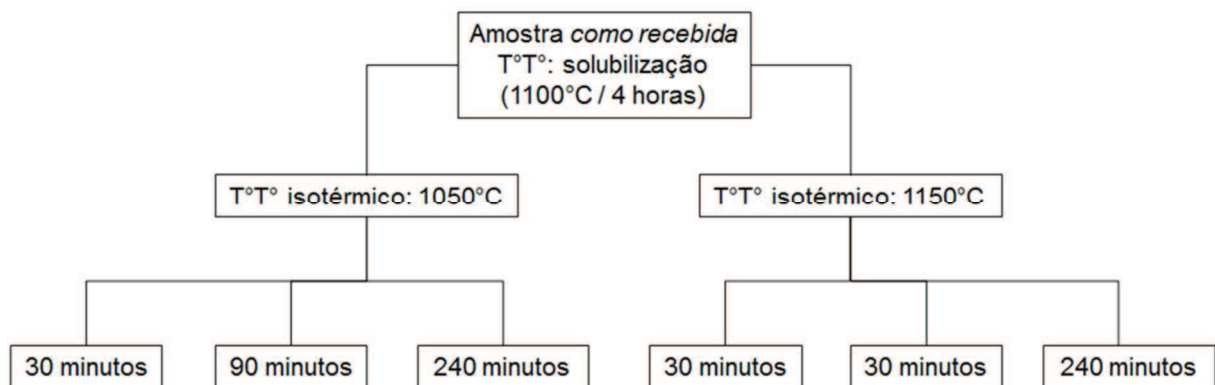


Figura 14 - Esquema dos tratamentos isotérmicos realizados no material *como recebido*.

Os tempos de exposição em forno de 30, 90 e 240 minutos foram escolhidos tendo-se em vista a exposição de resultados em diagramas semi-logarítmicos (por exemplo, os diagramas TTT e CCT); nestes diagramas, os tempos de exposição escolhidos estarão igualmente espaçados sobre o eixo logaritmo do tempo. Além disso, o tempo máximo correspondeu ao tempo empregado no tratamento de solubilização do material *como recebido*.

Para cada condição de ensaio (tempos e temperaturas indicados pela Figura 14) um segmento da barra com comprimento de 10 cm foi tratado isotermicamente de maneira que, no final dos experimentos, se obtivessem seis condições distintas, além da amostra *como recebida*.

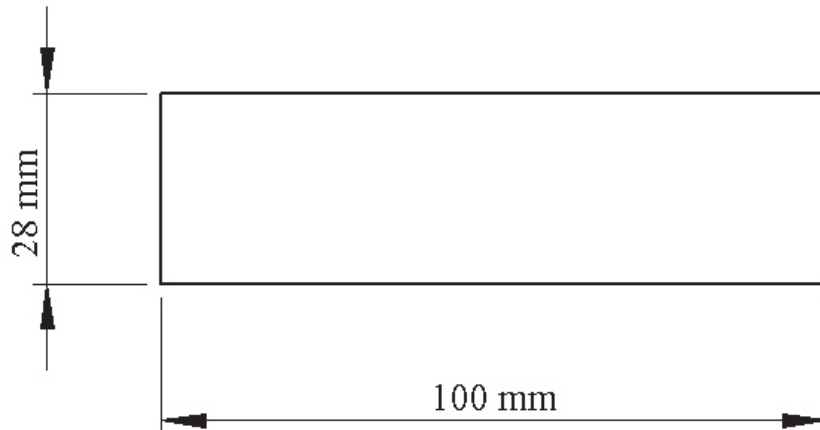


Figura 15 - Dimensão dos corpos de prova colocados no forno para tratamento isotérmico.

Os tratamentos isotérmicos foram realizados de maneira separada, na respectiva temperatura de interesse. O arrefecimento deu-se em água.

3.3 AMOSTRAS PARA O ENSAIO DE COMPRESSÃO

A partir das barras tratadas isotermicamente nas seis condições representadas pela Figura 14, além da condição *como recebida*, foram usinados os corpos de prova para o ensaio de compressão, conforme a Figura 16. No total, 21 corpos de prova, além das amostras para preparação metalográfica foram confeccionados. As dimensões dos corpos de prova seguem a norma ASTM E9.

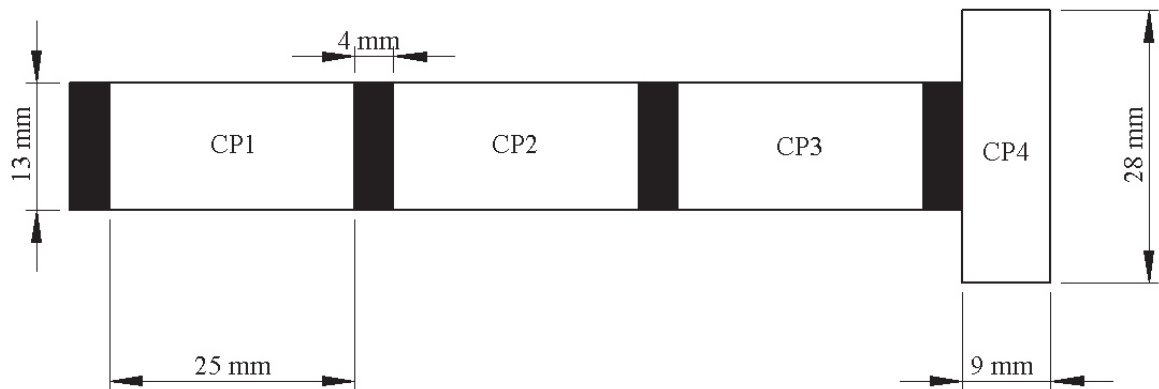


Figura 16 - Procedimento de usinagem dos corpos de prova a partir das barras da Figura 15.

3.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.4.1 Dureza Vickers

O teste de dureza Vickers usa um penetrador com base quadrada de diamante sendo o ângulo entre as faces opostas de 136° . A dureza é definida como o quociente entre a carga de ensaio, F , e a área, A , após a aplicação da carga.

A área é calculada a partir do valor médio, d , das duas diagonais, d_1 e d_2 , medidas a partir da indentação na superfície após a carga ter sido removida. Assume-se que o retorno elástico é geometricamente igual ao formato do indentador. Dessa forma:

$$HV = 0,102 * F / A \quad \text{Equação 7}$$

O cálculo da área é realizado conforme a Equação 8:

$$A = d^2 / (2 * \text{sen}68^\circ)$$

$$A = d^2 / 1,854 \quad \text{Equação 8}$$

Assim, substituindo a Equação 8 na Equação 7, temos:

$$HV = (0,102 * 1,854 * F) / d^2$$

$$HV = 0,1891 * F / d^2 \quad \text{Equação 9}$$

Neste trabalho, as amostras foram submetidas à medição de dureza Vickers com a aplicação de dois valores distintos de cargas: 25 gf (0,2452 N) e 1 Kgf (9,807 N). No primeiro caso, as identações foram tomadas individualmente sobre as fases ferrita (δ) e austenita (γ) e, no segundo caso, a medição abrangeu as duas fases, simultaneamente, conforme a Figura 17.

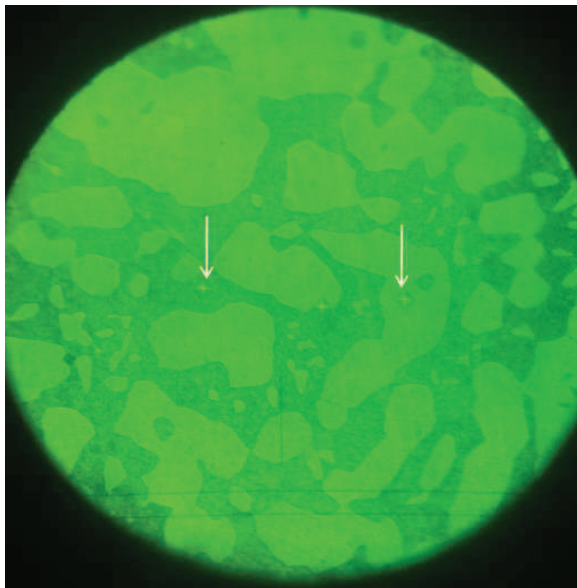


Figura 17(a) - Microdureza (HV 0,025)

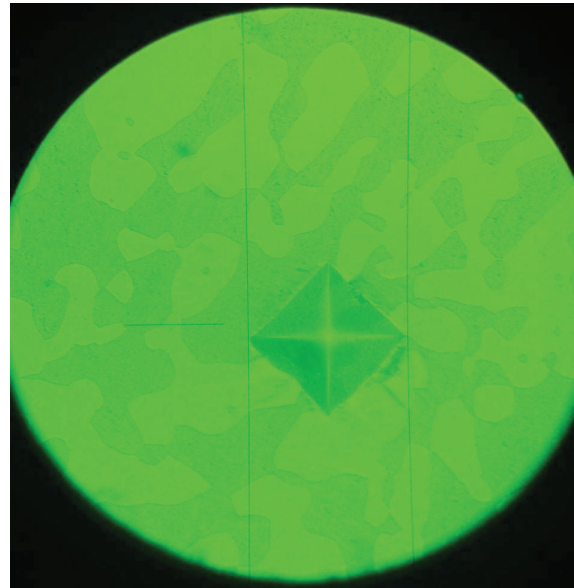


Figura 17(b) - Microdureza (HV 1)

Figura 17 - Metodologia empregada na medição das durezas.

3.4.2 Ensaio de Compressão

Para a realização do ensaio de compressão foram utilizados dois punções com revestimento de WCr, depositado por aspersão térmica de alta velocidade, entre as placas da matriz. Este procedimento foi adotado visando evitar a danificação das mesmas e diminuir, ainda mais, o atrito durante a realização do ensaio. Além dos cuidados anteriormente citados, seção 2.3.2, foram parâmetros para o ensaio de compressão: (i) o polimento das faces do corpo de prova, (ii) velocidade de compressão igual a 3 mm/s e, (iii) a utilização de micro-óleo como lubrificante.

Para a determinação do *limite de escoamento* foi tomado o maior segmento de reta possível da região elástica e realizado o deslocamento de 0,2% com relação à deformação verdadeira, conforme a Figura 18.

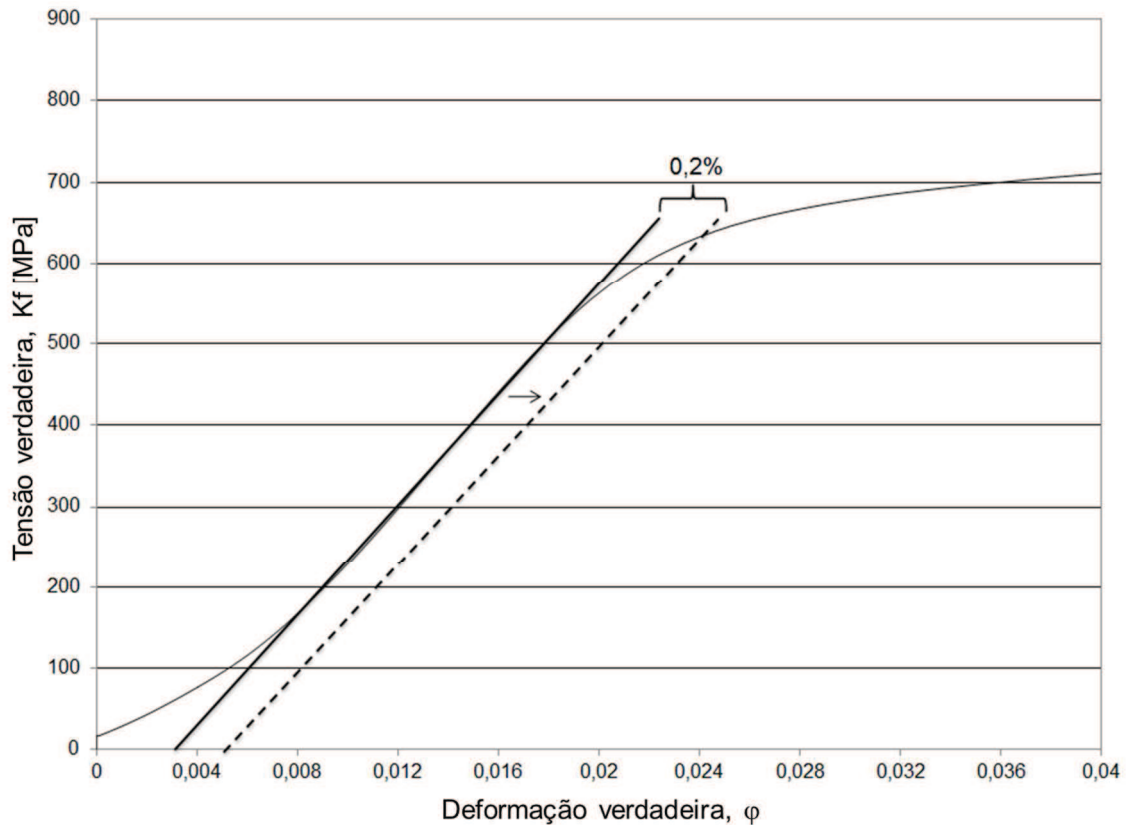


Figura 18 - Metodologia empregada na determinação do *limite de escoamento*.

Para a caracterização da região plástica através dos dados obtidos no ensaio de compressão, foi seguido o ajuste correspondente à equação de Ludwig-Hollomon, Equação 10, e os valores do coeficiente de ajuste, R^2 , são relativos à função potência.

$$K_f = C\varphi^n$$

Equação 10

Sendo: (i) K_f a tensão de escoamento, (ii) n o coeficiente de encruamento, (iii) φ a deformação e, (iv) C é o coeficiente de resistência.

A Figura 19 mostra um exemplo de cálculo realizado para a região plástica.

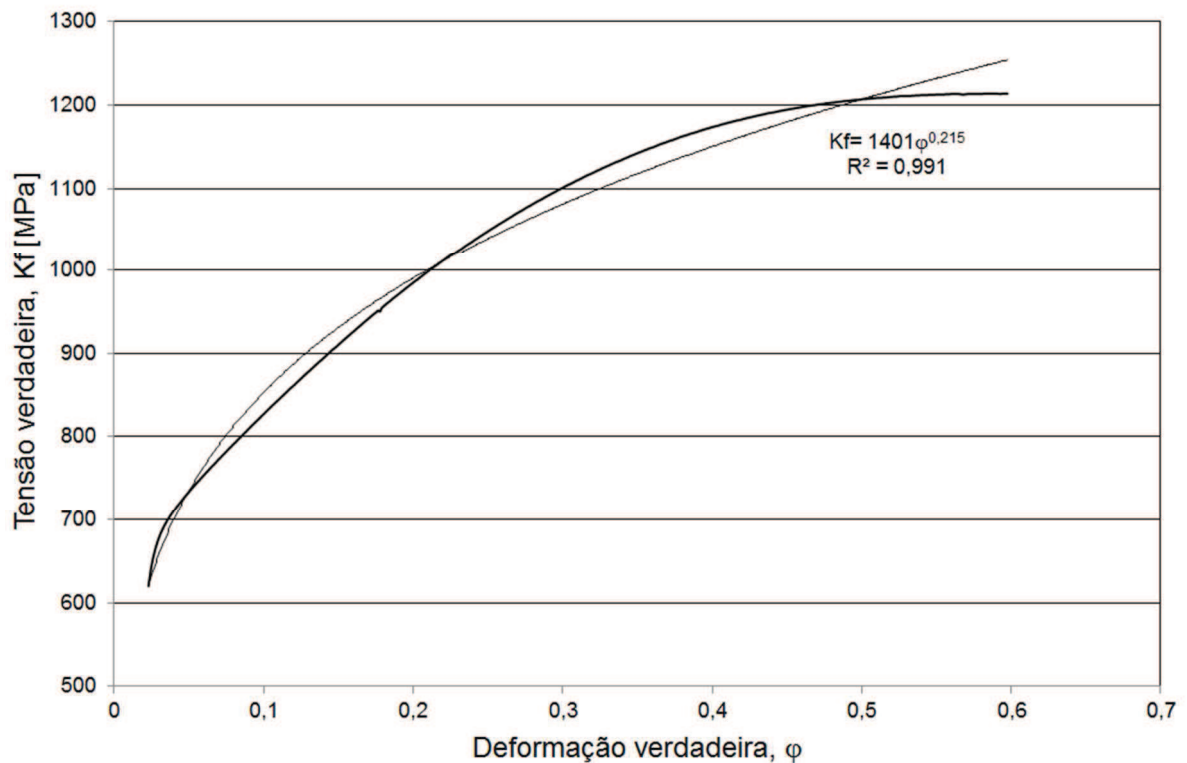


Figura 19 - Exemplo de cálculo realizado para a caracterização da região plástica.

3.5 MICROSCOPIA ÓPTICA

As amostras de trabalho para cada condição de tratamento isotérmico foram submetidas à análise metalográfica em um microscópio óptico Olympus, modelo GX51, seguindo os procedimentos metalográficos descritos em VOORT (2000).

O ataque metalográfico foi realizado com o reagente de Beraha (sob imersão), que é recomendado para a distinção entre as fases ferrita (δ) e austenita (γ) nos aços AID e AISD e cuja composição química é detalhada na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição química do reagente de Beraha.

Ataque químico	Composição química	Objetivo
Beraha	<ul style="list-style-type: none"> - 200 ml de HCl; - 100 ml de H₂O destilada; - 0,5 – 1g de metabissulfito de potássio (por 100 ml de solução); - 24 g de bifluoreto de amônia; 	Revelar as fases δ e γ das amostras solubilizadas.

3.5.1 Quantificação das Fases

A quantificação das fases ferrita (δ) e austenita (γ) no estado solubilizado foi realizada com o auxílio do programa *ImageJ v1.48*.

No processo de quantificação das fases foram tomadas 30 imagens para cada condição de tratamento térmico, conforme abaixo:

- 5 amostras com aumento de 50X;
- 10 amostras com aumento de 100X;
- 10 amostras com aumento de 200X;
- 5 amostras com aumento de 500X;

A Figura 20 mostra um exemplo de imagem obtida por microscopia óptica e, posteriormente, convertida em imagem binária para o processo de quantificação das fases.

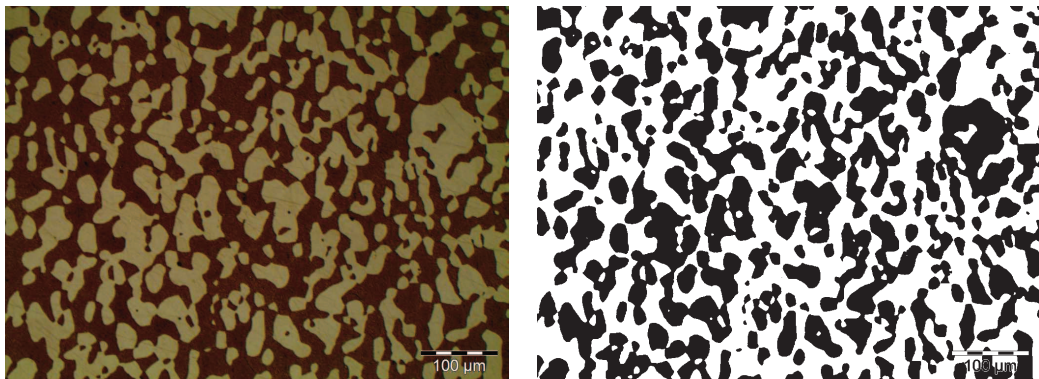


Figura 20(a)

Figura 20(b)

Figura 20 - Em (a) exemplo de imagem e, em (b), imagem convertida para *binária* para quantificação das fases. (Neste caso: austenita em preto e ferrita em branco).

Na imagem convertida em *binária*, o software *ImageJ* normalmente torna a austenita de cor preta e, a ferrita, de cor branca. Entretanto, essa conversão não é regra; eventualmente, a fase austenítica assume cor branca e a ferrítica assume cor preta, de acordo com a melhor condição para a distinção entre as fases.

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

3.6.1 Preparação da Amostra e Parâmetros do Ensaio

As amostras foram lixadas seguindo os procedimentos metalográficos descritos em VOORT (2000), até a lixa 600.

A obtenção dos difratogramas foi realizada utilizando-se um difratômetro de raios-X modelo *GE-Seifert-Charon-M research edition* com geometria Bragg-Brentano equipado com um tubo de raios-X de radiação Cr-K α e comprimento de onda, λ , igual a 2,28975. Utilizou-se um feixe difratado a partir de um colimador com abertura de 2 mm e um detector linear de 20° GE-Meteor-1D foi o responsável por detectar o raios-X difratado nas amostras.

Os ensaios foram realizados em um intervalo angular de varredura em 2θ de (35°-166°) e as medições foram realizadas na temperatura ambiente em modo contínuo de varredura, com passo angular de (0,02°) e tempo de contagem de 5 segundos.

Foi utilizado um porta amostra tipo *spinner* que rotaciona a amostra, objetivando-se minimizar o efeito de direção preferencial. A tensão e a corrente do tubo de raios-x utilizados no ensaio foram de 30 KV e 50 mA, respectivamente.

3.6.2 Quantificação das Fases por Raios-X

Os dados obtidos, em arquivos de extensão ".NJC", foram tratados através do programa GE Analyze. Este programa detecta, identifica os picos do α -Fe (ferrita) e do γ -Fe (austenita) a partir de um banco de dados tipo PDF-2 (*Powder Diffraction Data*). Entretanto, no material existem efeitos de tensões residuais e deformações plásticas de segunda ordem, que alteram a forma e alargamento dos picos de difração. Por isso, em muitos casos, o *fitting* - ajuste automático a partir do banco de dados do *software* dos picos de difração - não é adequado. Torna-se necessário, então, a realização do *fitting* manual para que o cálculo seja realizado com maior precisão (obtenção precisa do ângulo de Bragg (θ), altura do pico de difração, FWHM - largura a meia altura do pico de difração -, distância interplanar (d) e área integrada de cada pico de difração).

3.7 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

3.7.1 Banco de Dados

Os diagramas de fase e as curvas de resfriamento foram realizadas com o auxílio do software de simulação termodinâmica *FactSage v.6.4*.

Os dados termodinâmicos estão contidos nos bancos de dados (i) FSstel (FSstel53base.cdb) e, (ii) FactPS (FS53base.cdb).

3.7.2 Seções Isotérmicas Realizadas nas Simulações

A Figura 21 apresenta o diagrama ternário Fe-Cr-Ni em três dimensões. Neste diagrama, foram realizados 'cortes' ou seções isotérmicas nas temperaturas 1050°C, 1100°C e 1150°C. Por outro lado, diagramas com seções em 60-70% Fe também foram confeccionados de maneira a entender a transformação da ferrita em austenita e, também, o efeito do N sobre o campo bifásico.

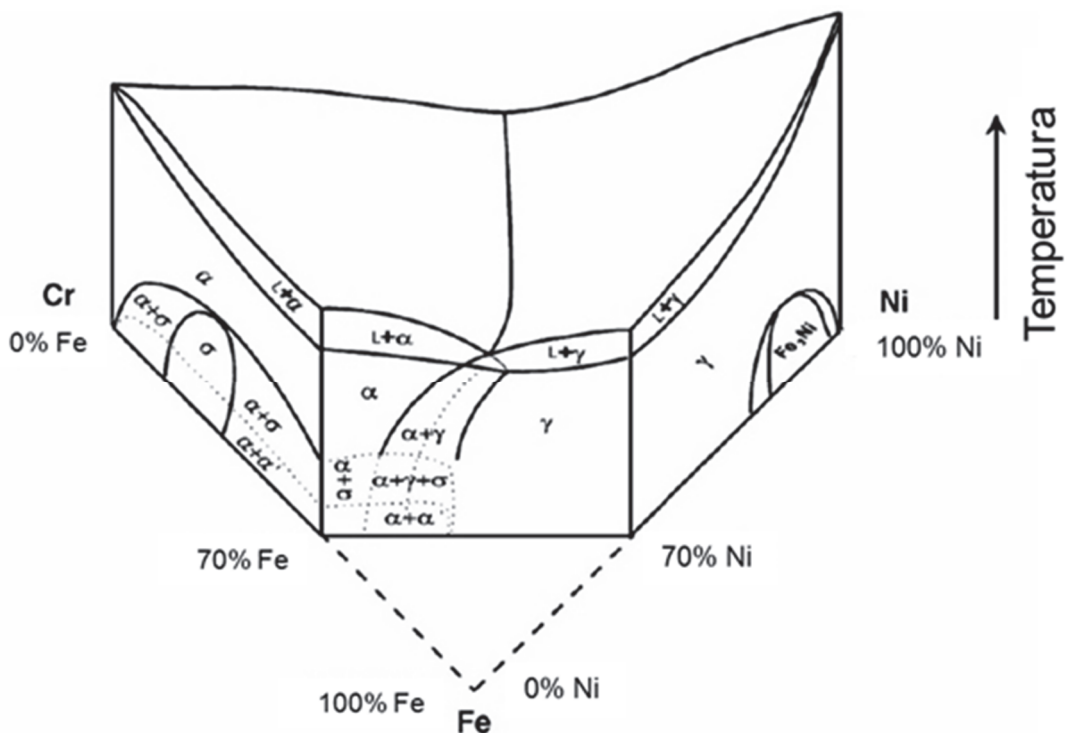


Figura 21 - Diagrama Fe-Cr-Ni em 3D; valores em fração ponderal. Fonte: Adaptado de ALVAREZ-ARMAS I., DEGALLAIX-MOREUIL S., 2009.

4.0 RESULTADOS

4.1 ANÁLISE DO MATERIAL ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

4.1.1. Sistema Fe-Cr-Ni

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os diagramas ternários resultantes das seções isotérmicas realizadas no diagrama da Figura 21, nas temperaturas de 1050°C, 1100°C e 1150°C, respectivamente.

Seção isotérmica na temperatura de 1050°C:

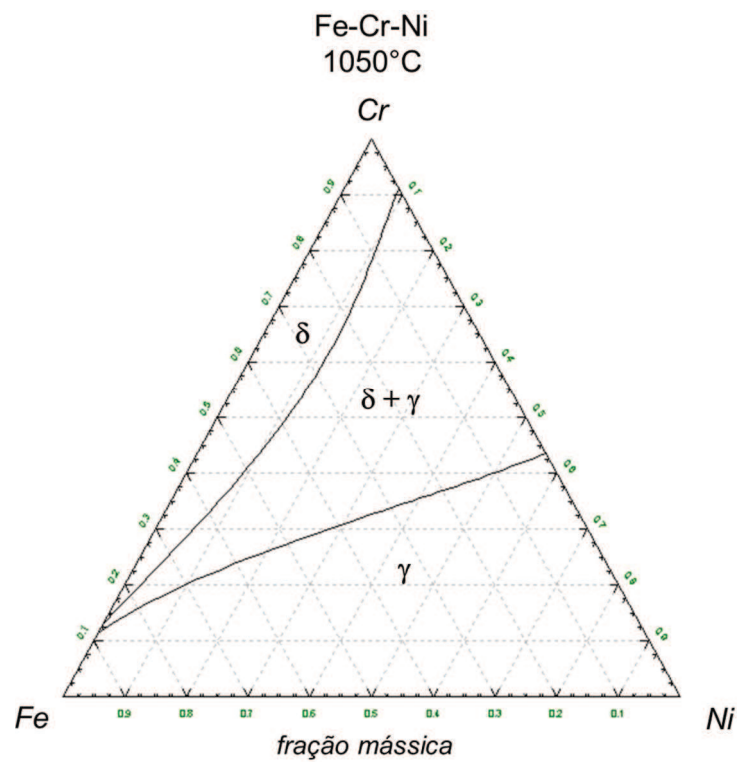


Figura 22 - Diagrama Fe-Cr-Ni. Seção isotérmica em 1050°C.

Seção isotérmica na temperatura de 1100°C:

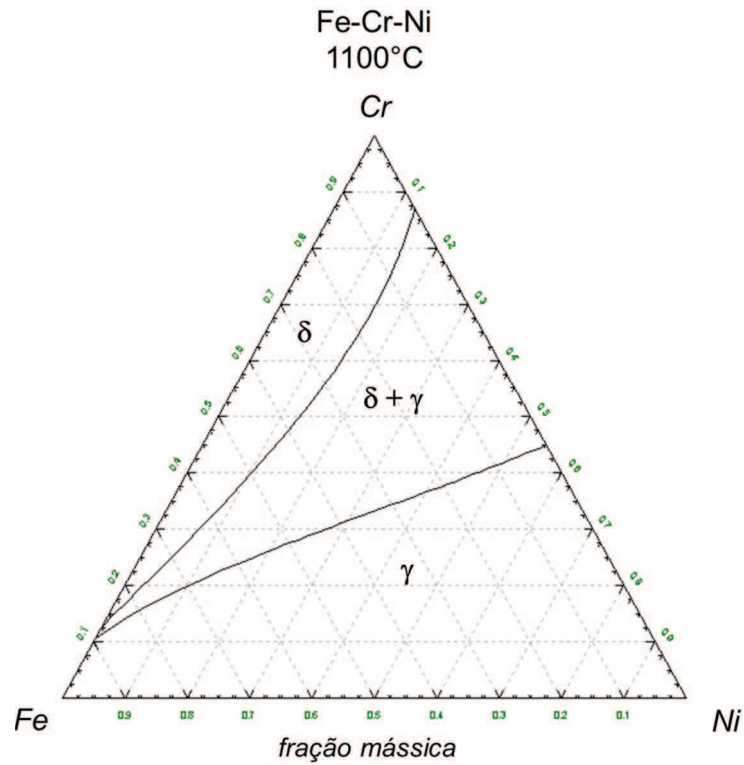


Figura 23 - Diagrama Fe-Cr-Ni. Seção isotérmica em 1100°C.

Seção isotérmica na temperatura de 1150°C:

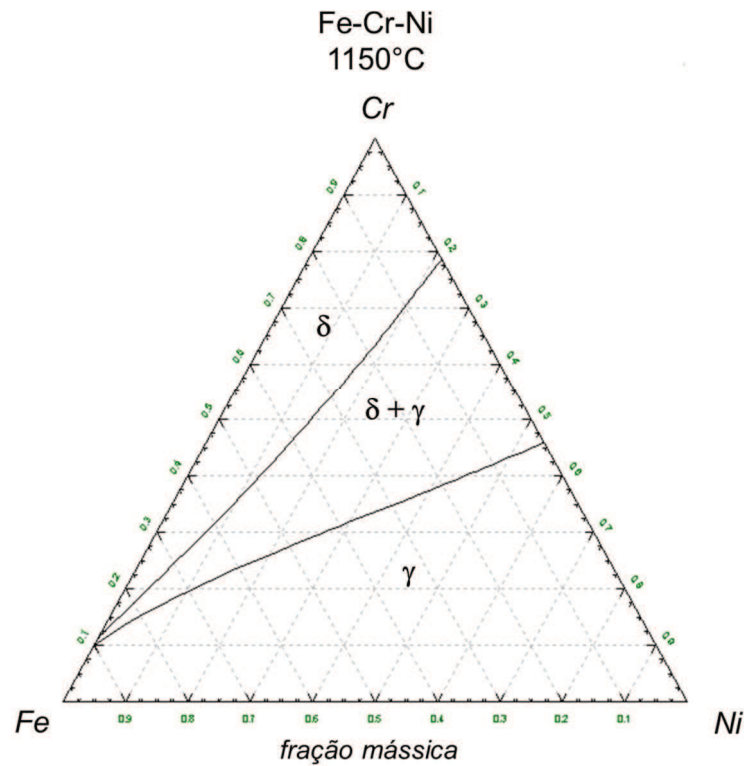


Figura 24 - Diagrama Fe-Cr-Ni. Seção isotérmica em 1150°C.

Percebe-se que há uma diminuição gradativa do campo bifásico, constituído pelas fases δ e γ , à medida que as seções são realizadas em temperaturas mais elevadas.

4.1.2. Diagramas 60-70% Fe-Cr-Ni

De maneira similar à confecção dos diagramas ternários, as Figuras 25 e 26 representam seções no diagrama da Figura 21. A diferença reside no fato da seção ser realizada em composições fixas de Fe, 60% e 70%, respectivamente. Os elementos Cr e Ni complementam-se.

Seção em 60% Fe:

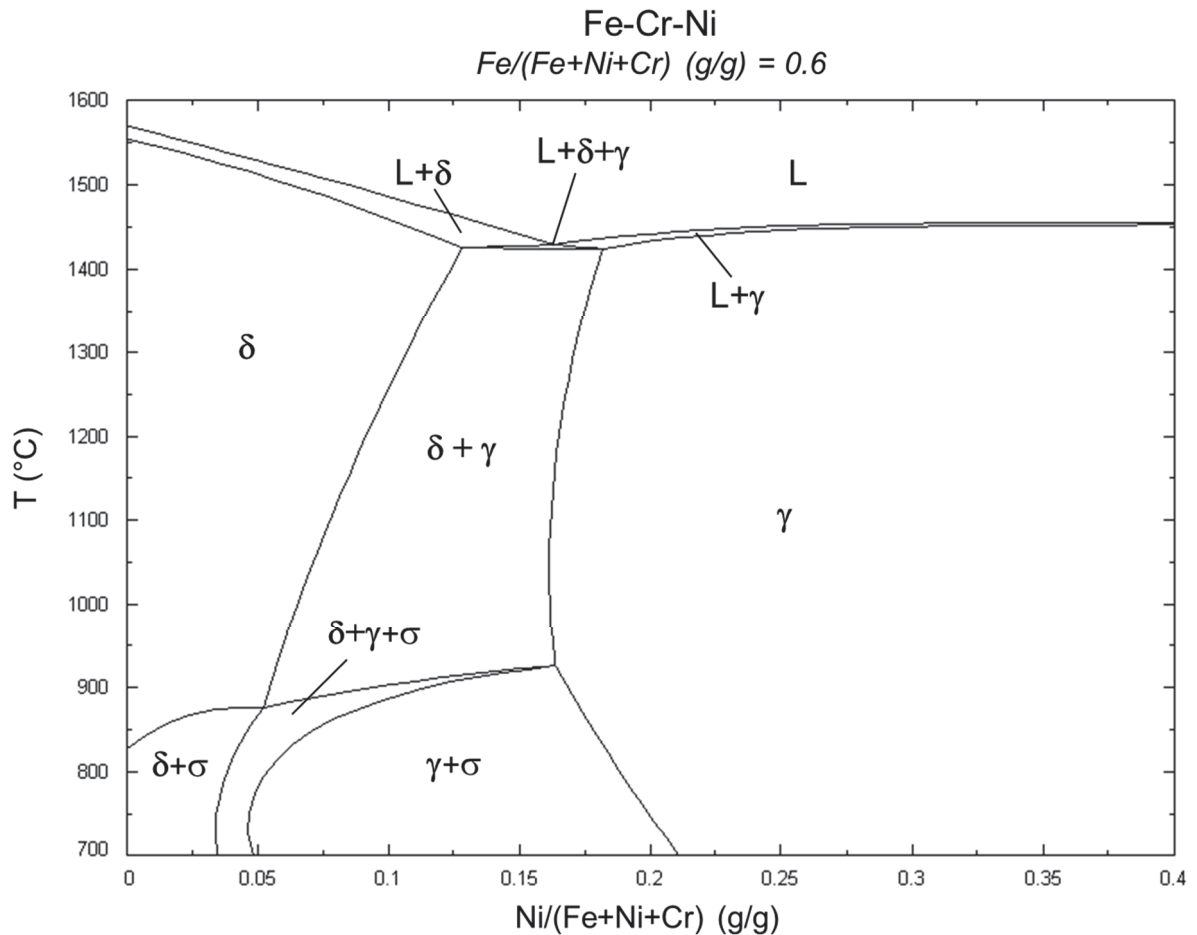


Figura 25 - Seção em 60% Fe no diagrama 3D da Figura 21.

Seção em 70% Fe:

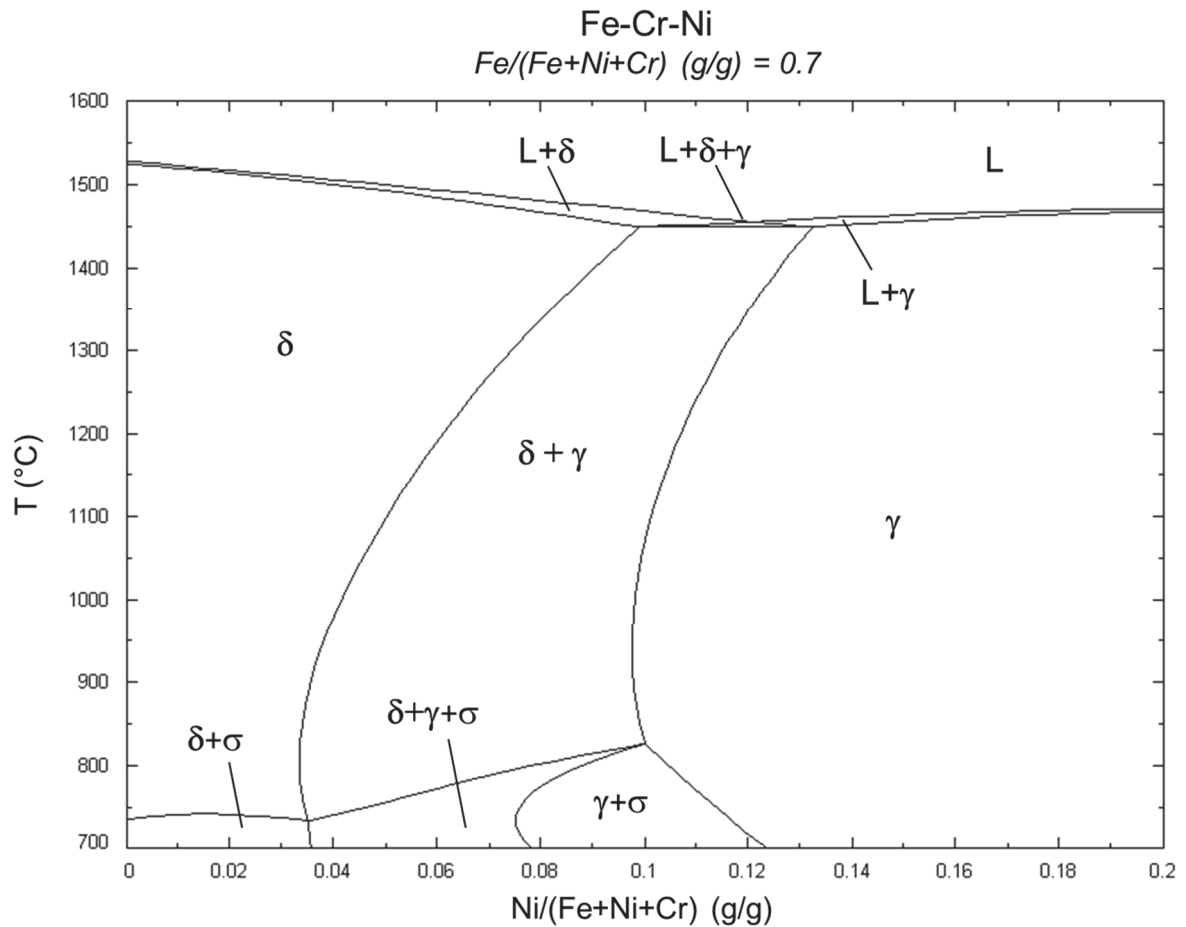


Figura 26 - Seção em 70%Fe no diagrama 3D da Figura 21.

Na análise dos dois diagramas destaca-se a alteração nos limites do campo de atuação das fases δ , γ e σ quando comparado com o diagrama da Figura 7 proposto por GUNN (2003).

4.1.2.1 Influência do N nos Diagramas 60-70% Fe-Cr-Ni

A análise das Figuras 27, 28 e 29 mostra o importante efeito que o N exerce na estabilização da austenita e, conseqüentemente, sobre o campo bifásico das fases δ e γ . Esta sequência de diagramas foi confeccionada a partir do corte em 70%Fe, para fins de comparação com GUNN (2003).

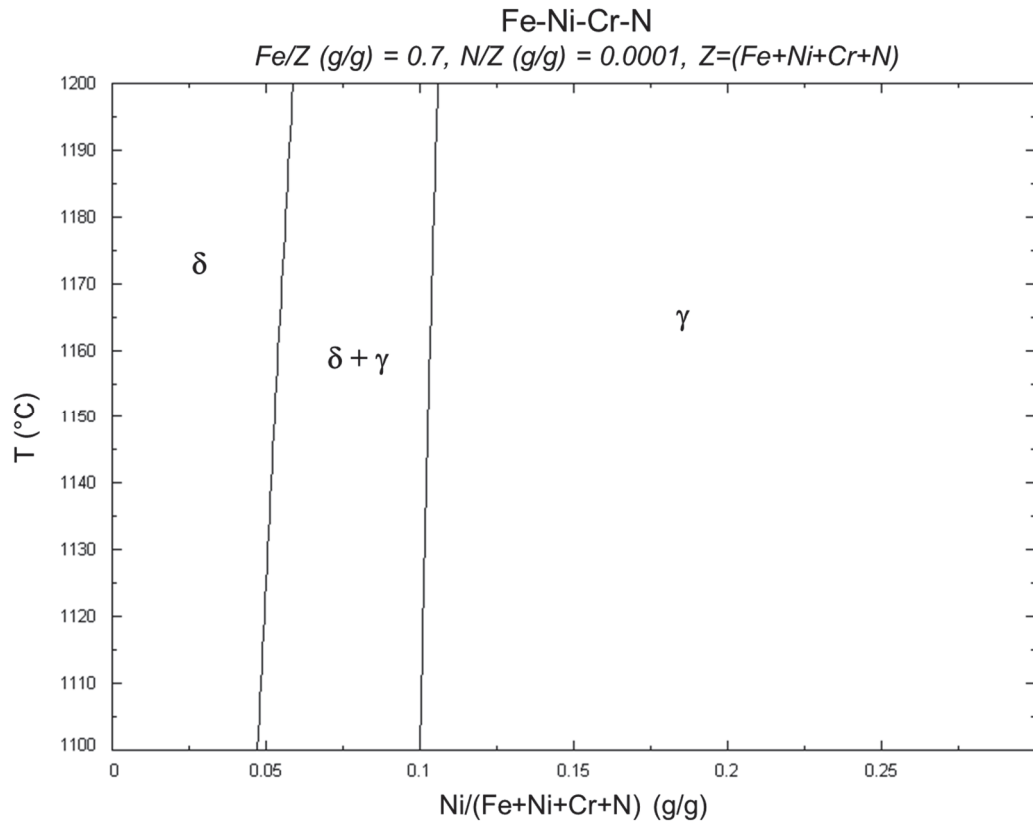


Figura 27 - Seção em 70% Fe e teor de N igual a 1E-4%.

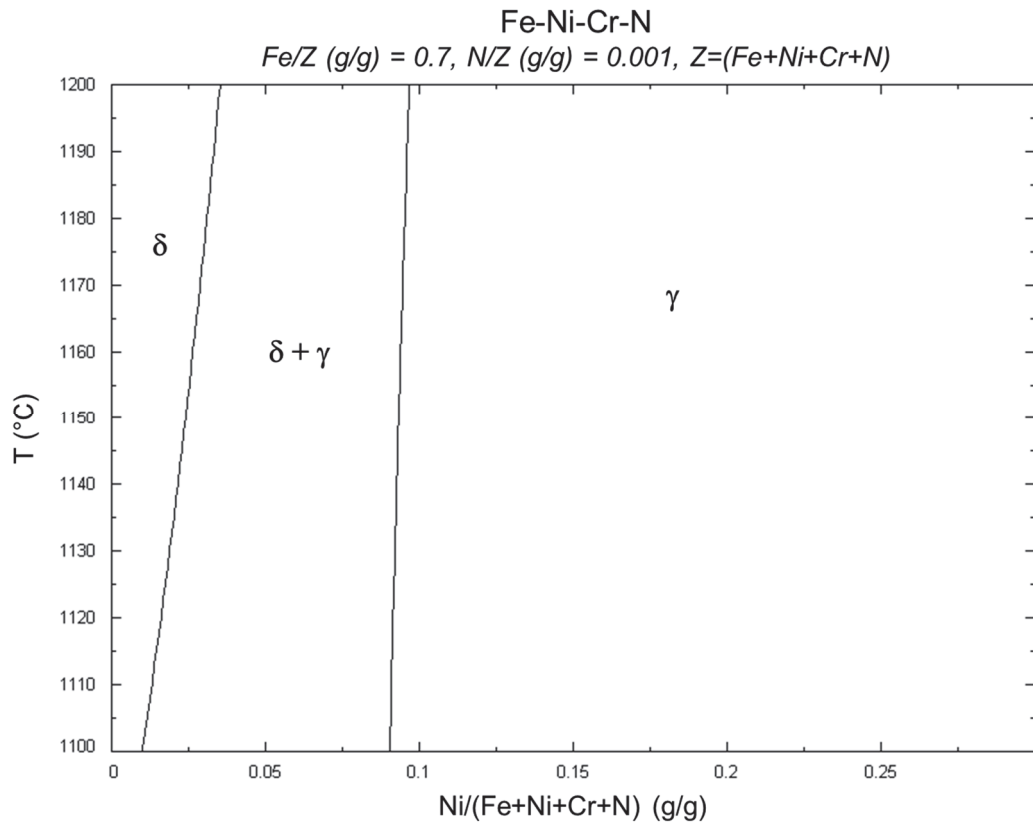


Figura 28 - Seção em 70% Fe e teor de N igual a 1E-3%.

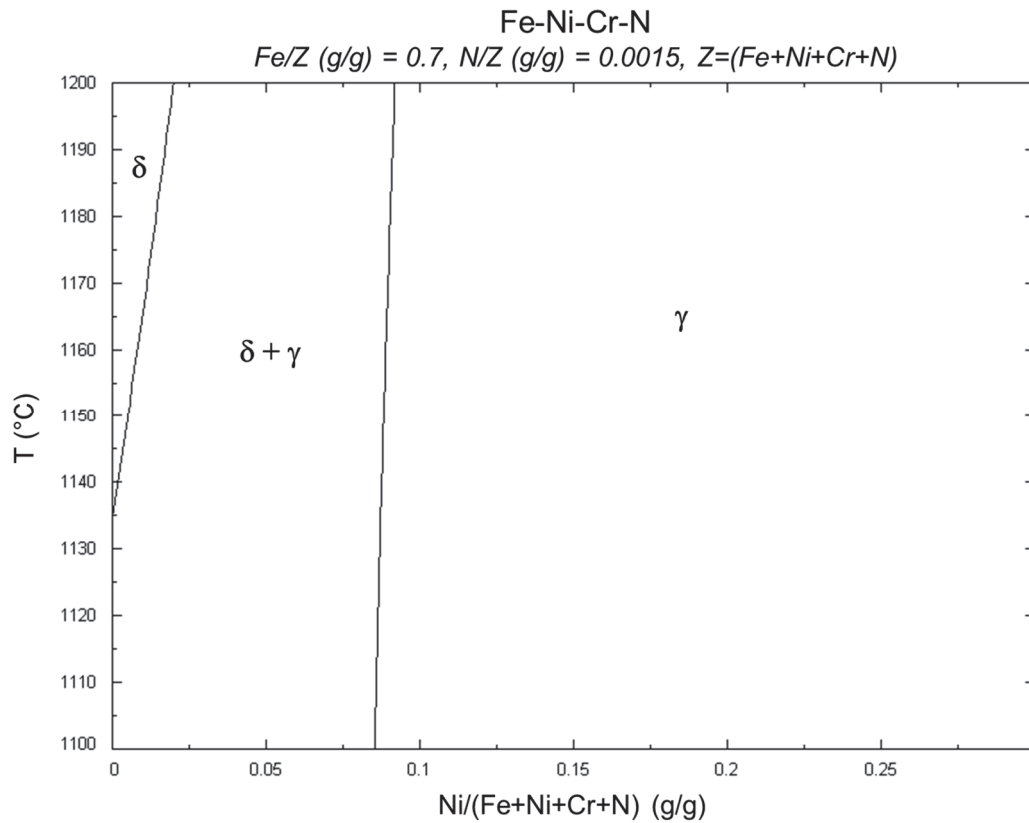


Figura 29 - Seção em 70% Fe e teor de N igual a 1,5E-3%.

4.1.3. Curva de Resfriamento do Sistema Completo

A Figura 30 apresenta o resultado do cálculo da fração mássica e volumétrica para a composição química do aço em estudo. Destacam-se o ponto de equilíbrio com 50% de cada fase e a evolução das fases δ e γ em função da temperatura.

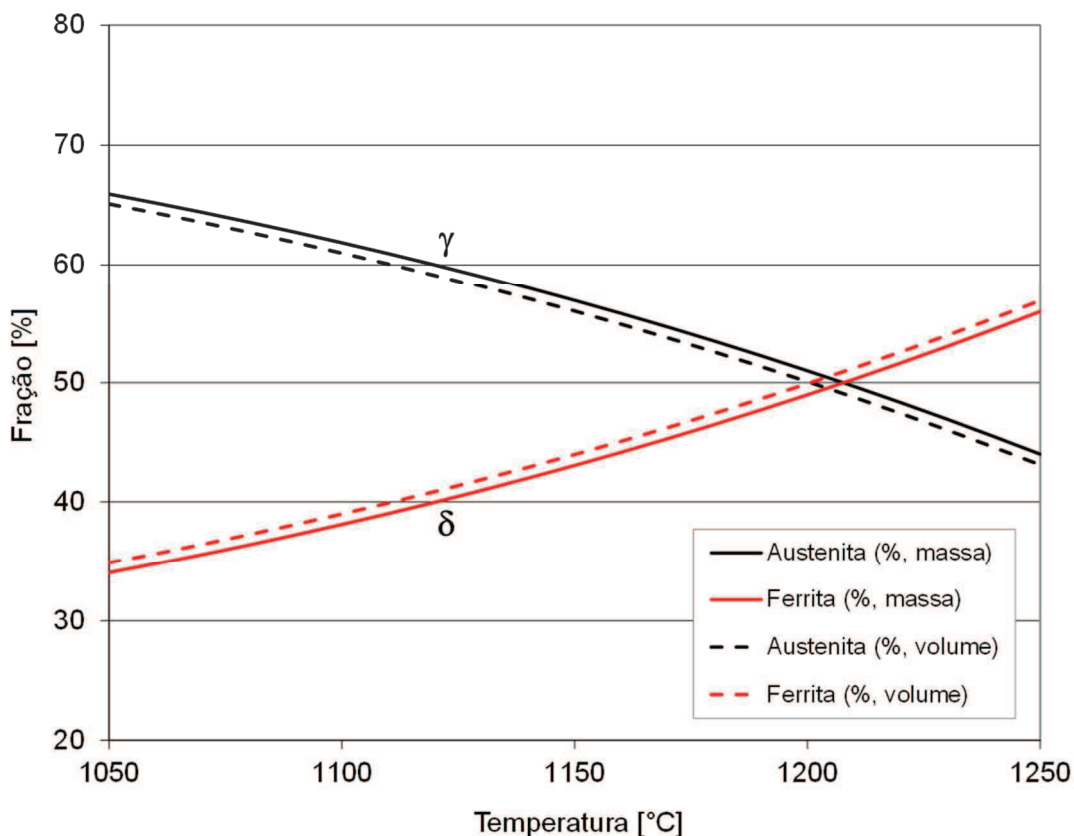


Figura 30 - Curvas de resfriamento para a composição completa (ver APÊNDICE A).

4.1.4. Partição dos Elementos

O objetivo desta sessão é analisar a distribuição dos elementos químicos que compõem a estrutura cristalina do aço em função da temperatura. Ou seja, analisar a partição dos elementos químicos nas fases δ e γ , com o aumento da temperatura. Nota-se que não há uma variação muito significativa na composição química entre as fases, com o aumento da temperatura, à exceção do N.

Tabela 9 - Partição dos elementos nas fases δ e γ , nas temperaturas em estudo.

% , massa	1050°C		1100°C		1150°C	
	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita
Fe	6,19E-01	5,92E-01	6,19E-01	5,96E-01	6,19E-01	5,96E-01
Cr	2,36E-01	2,94E-01	2,36E-01	2,87E-01	2,36E-01	2,87E-01
Ni	8,93E-02	4,44E-02	9,05E-02	4,82E-02	9,05E-02	4,82E-02
Mo	2,89E-02	4,85E-02	2,84E-02	4,68E-02	2,84E-02	4,68E-02
W	4,94E-03	8,93E-03	4,92E-03	8,45E-03	4,92E-03	8,45E-03
Mn	6,90E-03	5,43E-03	6,91E-03	5,60E-03	6,91E-03	5,60E-03
Cu	6,72E-03	4,01E-03	6,68E-03	4,42E-03	6,68E-03	4,42E-03
Si	3,54E-03	2,25E-03	3,61E-03	2,30E-03	3,61E-03	2,30E-03
N	3,75E-03	3,95E-04	3,94E-03	5,30E-04	3,94E-03	5,30E-04
C	2,50E-04	7,30E-05	2,62E-04	7,68E-05	2,62E-04	7,68E-05

A Figura 31 representa graficamente a informação contida na Tabela 9, em função do coeficiente de partição, K.

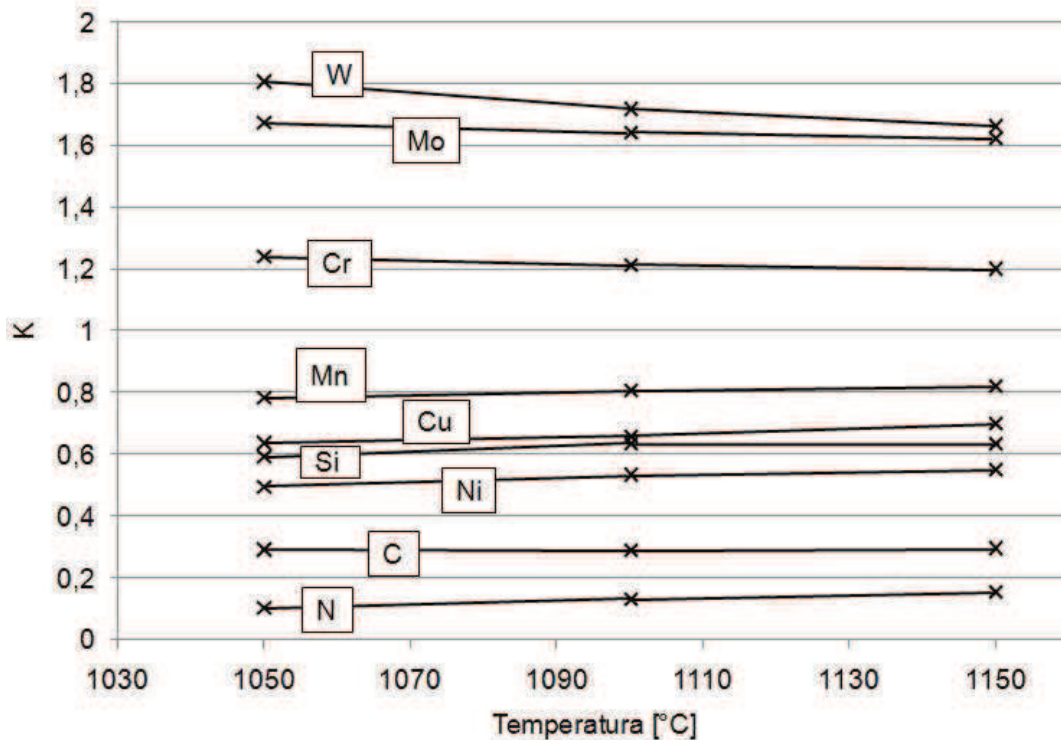


Figura 31 - K em função da temperatura.

A seguir, será realizada uma análise da Figura 32 com relação ao comportamento das medidas de microdureza para as três condições de tempo. Assim, para a amostra de:

30 minutos: houve um aumento *global* na dureza desta amostra em relação à amostra *como recebida*. Em particular, observa-se uma maior dispersão nos valores de dureza da fase austenítica em relação à fase ferrítica da mesma amostra.

90 minutos: esta amostra apresentou uma redução nos valores médios de dureza e uma grande redução da dureza da fase austenítica em relação à condição anterior.

240 minutos: esta amostra apresenta dureza idêntica nas fases δ e γ ; entretanto, superior às condições anteriores e com uma maior dispersão nos valores de dureza medidos.

Igualmente à Figura 32, será realizada uma análise da Figura 33 com relação ao comportamento das medidas de microdureza para as três condições de tempo na temperatura de 1150°C.

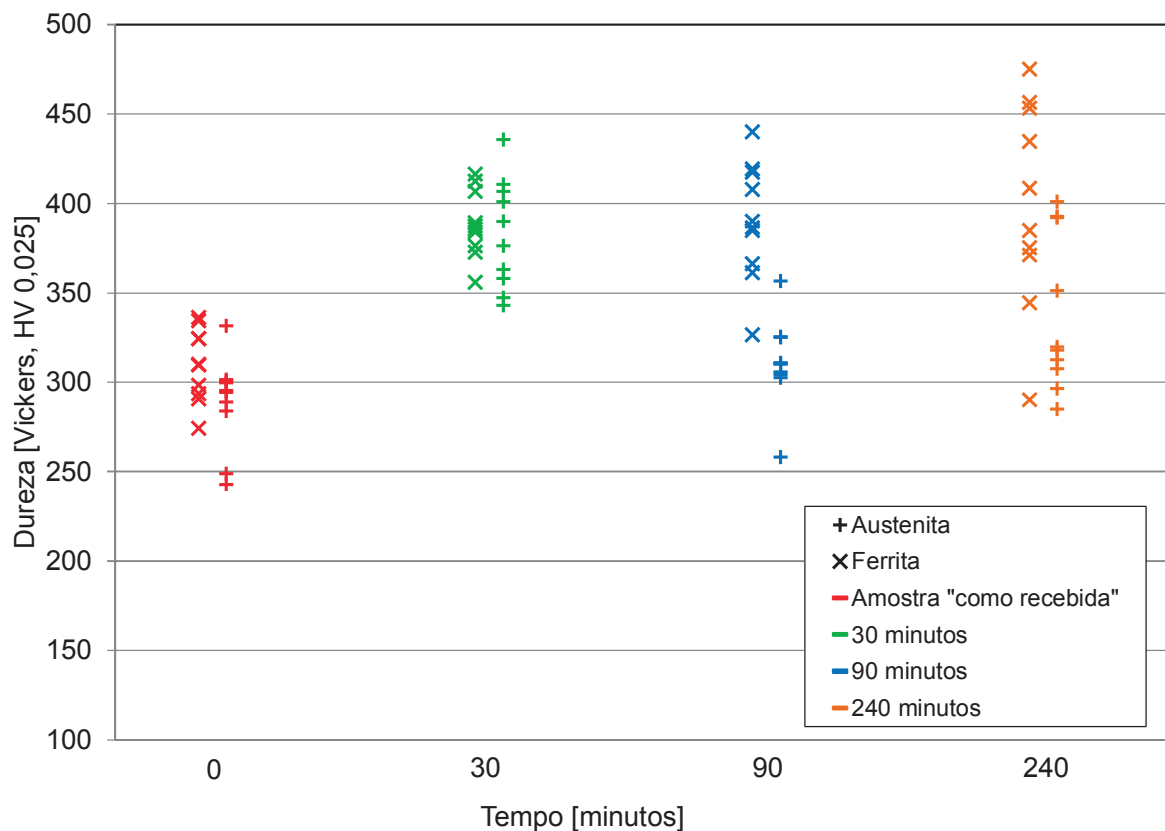


Figura 33 – Valores das medidas de microdureza (HV 0,025) sobre as fases δ e γ para as amostras tratadas isotermicamente em 1150°C.

Percebe-se que houve uma distribuição de durezas semelhante ao comportamento apresentado pelas amostras submetidas ao tratamento térmico de 1050°C. Assim, para o tempo de:

30 minutos: novamente, esta amostra apresentou um aumento na dureza média em comparação à amostra *como recebida*. No entanto, os valores de dureza são superiores aos medidos na temperatura de 1050°C - para o mesmo tempo.

90 minutos: esta condição, a exemplo da anterior, também apresentou um grande decaimento na dureza da fase austenítica em relação à dureza da fase ferrítica.

240 minutos: para esta amostra houve, como na temperatura anterior, uma grande dispersão nos valores de dureza e, em particular, um acréscimo na dureza da fase ferrítica em relação à fase austenítica da mesma amostra.

A Tabela 10 apresenta os valores médios das medidas de dureza, contendo o erro absoluto. Entretanto, as Tabelas 20, 21 e 22 contidas no APÊNDICE B apresentam a relação completa dos valores de microdureza medidos.

Tabela 10 - Durezas medidas nas fases ferrita (δ) e austenita (γ), individualmente. (Carga aplicada: 25 gf / Tempo de aplicação da carga: 15 seg.).

Temperatura (°C) / Tempo (minutos)	Dureza Vickers (HV 0,025)	
	Austenita	Ferrita
1100 / 240*	288,859 ± 25,93	309,713 ± 20,42
1050 / 30	344,155 ± 35,50	333,582 ± 18,94
1050 / 90	275,701 ± 11,70	311,388 ± 16,20
1050 / 240	373,469 ± 42,57	369,616 ± 50,64
1150 / 30	383,286 ± 30,58	388,749 ± 18,80
1150 / 90	311,08 ± 24,58	390,11 ± 33,14
1150 / 240	337,753 ± 43,30	399,538 ± 57,56

*Amostra como recebida

4.2.1.2 Medidas de Microdureza - (HV 1)

A Figura 34 apresenta a dispersão dos valores das medidas de microdureza Vickers (HV 1), para as amostras submetidas à temperatura de 1050°C nos tempos

de 30, 90 e 240 minutos, sem fazer distinção entre as fases δ e γ . Também são apresentadas as medidas de dureza do material na condição *como recebido*.

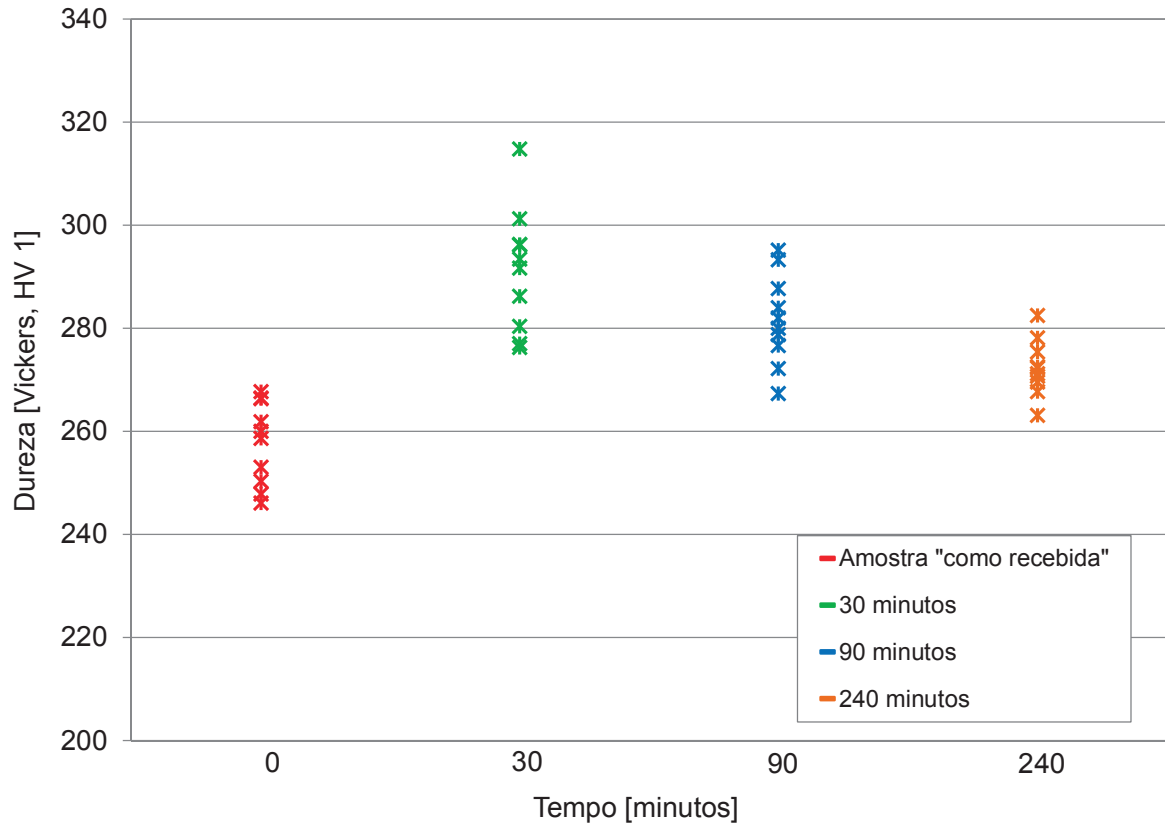


Figura 34 – Valores das medidas de microdureza (HV 1) realizadas nas amostras tratadas isotermicamente em 1050°C, nos tempos em estudo.

A análise da Figura 34 revela, para as amostras com tempos de 30 e 90 minutos, uma tendência de comportamento na dispersão das durezas similar às medições com carga de 25 gf. Entretanto, a amostra com tempo de 240 minutos de exposição em forno apresentou um decréscimo nos valores de dureza - tendência contrária à observada anteriormente, além de uma menor dispersão dos valores de dureza medidos.

Semelhante à Figura 34, observa-se um comportamento idêntico na distribuição das durezas para a Figura 35. Houve uma gradual diminuição dos valores de dureza medidos para os tempos de estudo, embora eles tenham se mostrado superiores, na média, aos da temperatura anterior.

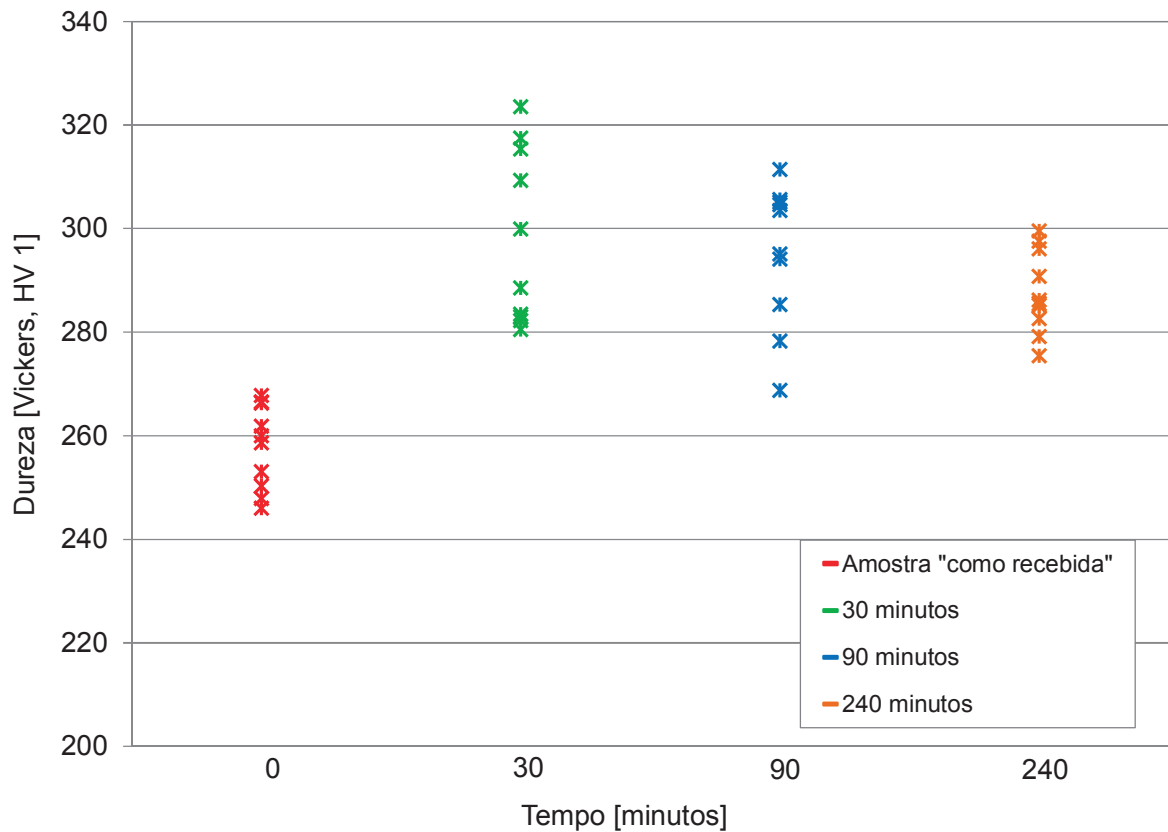


Figura 35 – Valores das medidas de microdureza (HV 1) realizadas nas amostras tratadas isotermicamente em 1150°C, nos tempos em estudo.

A Tabela 11 apresenta os valores médios das medidas de dureza, além do erro absoluto. Entretanto, as Tabelas 23, 24 e 25 contidas no APÊNDICE B apresentam a relação completa dos valores de dureza medidos.

Tabela 11 - Dureza média das amostras. Parâmetros: (Carga aplicada: 25 gf / Tempo de aplicação da carga: 15 seg.)

Temperatura (°C) / Tempo (minutos)	Dureza (Vickers, HV 1)
1100 / 240*	257,84 ± 7,64
1050 / 30	291,34 ± 11,92
1050 / 90	281,71 ± 8,76
1050 / 240	272,32 ± 5,43
1150 / 30	298,36 ± 16,83
1150 / 90	295,18 ± 13,81
1150 / 240	287,81 ± 8,04

*Amostra como recebida

4.2.2 Curvas Tensão-Deformação

As curvas tensão-deformação foram obtidas através do ensaio de compressão a frio, conforme descrito na seção 3.4.2.

Na Figura 36, são apresentados os resultados dos ensaios de compressão realizados, bem como a sequência das curvas (em detalhe).

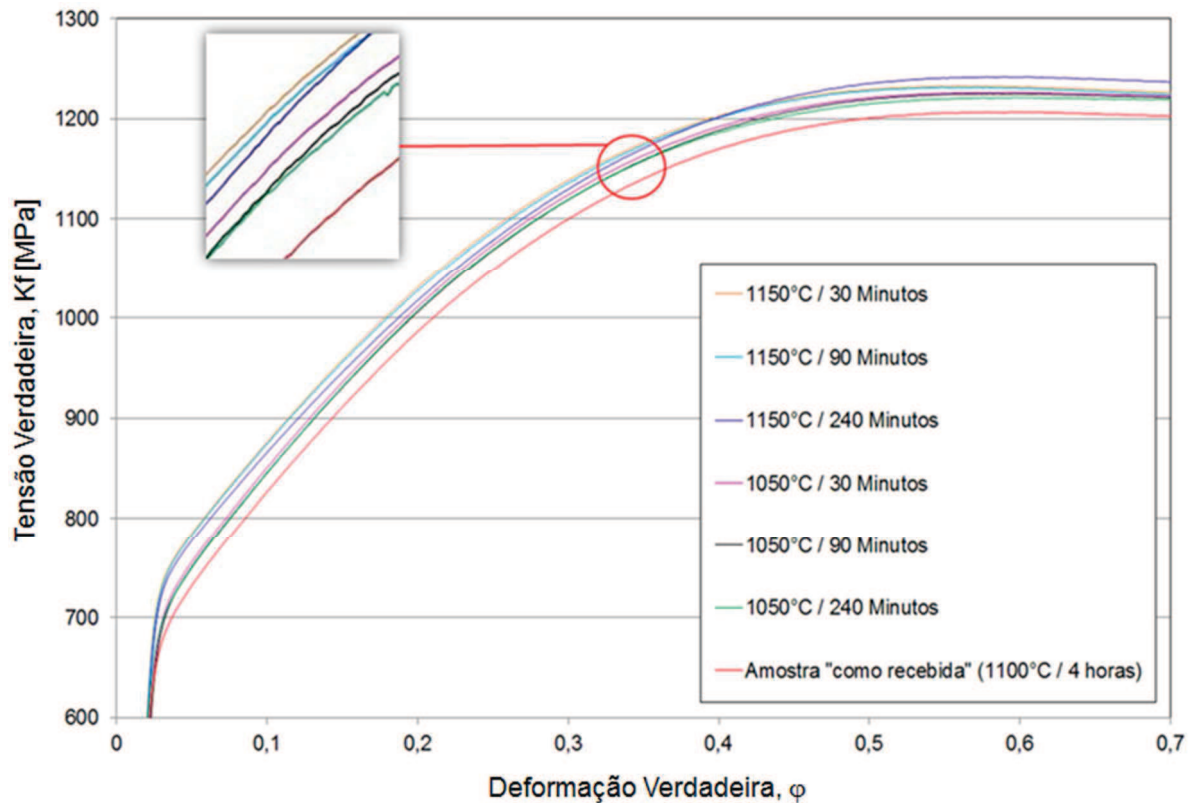


Figura 36 - Grupo de curvas tensão-deformação para as condições de tratamento isotérmico descritas na seção 3.2.

A Tabela 12 apresenta as principais propriedades mecânicas extraídas de cada uma das condições em estudo, após os ensaios.

Tabela 12 - Valores médios de σ_e , σ_{LR} e *limite de deformação* para os tempos e temperaturas em estudo.

Temperatura (°C)/ Tempo (min)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Limite de Deformação
1100 / 240*	624,33 ± 5,13	1214 ± 2,33	>1
1050 / 30	648,66 ± 7,76	1227 ± 2,48	>1
1050 / 90	644 ± 5,29	1223 ± 3,31	>1
1050 / 240	632,33 ± 6,80	1217 ± 4,26	>1
1150 / 30	685,66 ± 1,15	1238 ± 2,67	>1
1150 / 90	682,66 ± 2,51	1235 ± 1,25	>1
1150 / 240	677 ± 6,08	1226 ± 4,98	>1

*Amostra como recebida

Na Tabela 13, são apresentados os resultados obtidos de cada curva de escoamento, segundo a equação de Ludwig-Hollomon.

Tabela 13 - Dados relativos à tensão de escoamento: $K_f = C\varphi^n$ onde, “n” é o coeficiente de encruamento, “ φ ” é a deformação e, “C” o coeficiente de resistência.

Temperatura (°C)/ Tempo (min)	C	n	$\varphi_{ruptura}$	R ²
1100 / 240*	1401	0,215	>1	0,991
1050 / 30	1426	0,213	>1	0,991
1050 / 90	1421	0,212	>1	0,992
1050 / 240	1408	0,211	>1	0,992
1150 / 30	1425	0,200	>1	0,991
1150 / 90	1419	0,198	>1	0,990
1150 / 240	1416	0,201	>1	0,991

*Amostra como recebida

4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA (M.O.)

4.3.1 Tratamento Isotérmico na Temperatura de 1050°C

As Figuras 37, 38 e 39 apresentam a microestrutura do material na condição *como recebido* após o tratamento isotérmico na temperatura de 1050°C por tempos de 30, 90 e 240 minutos, respectivamente.

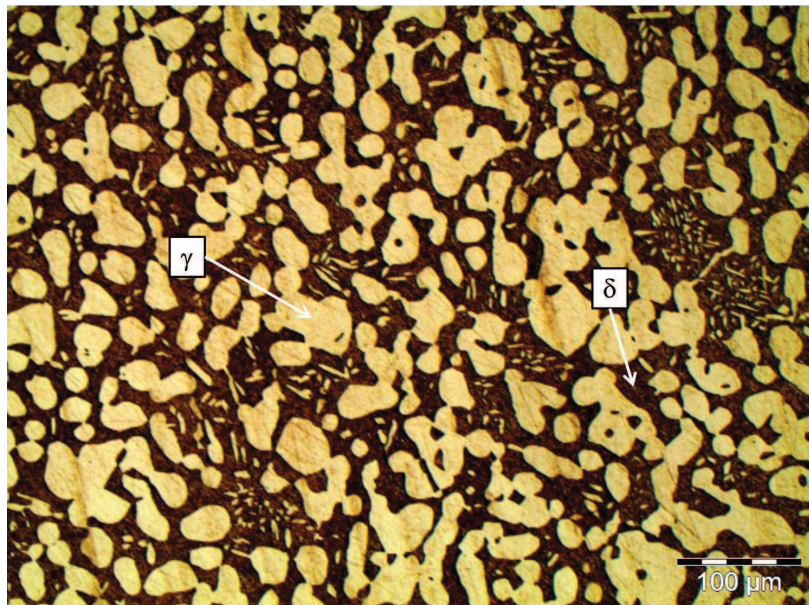


Figura 37 - Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1050°C / 30 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.

A análise microestrutural da Figura 37 revela que não houve uma grande mudança na morfologia da fase austenítica em comparação à amostra *como recebida*. Entretanto, é nítida a formação de aglomerados, ou *clusters*, da fase austenítica na matriz ferrítica.

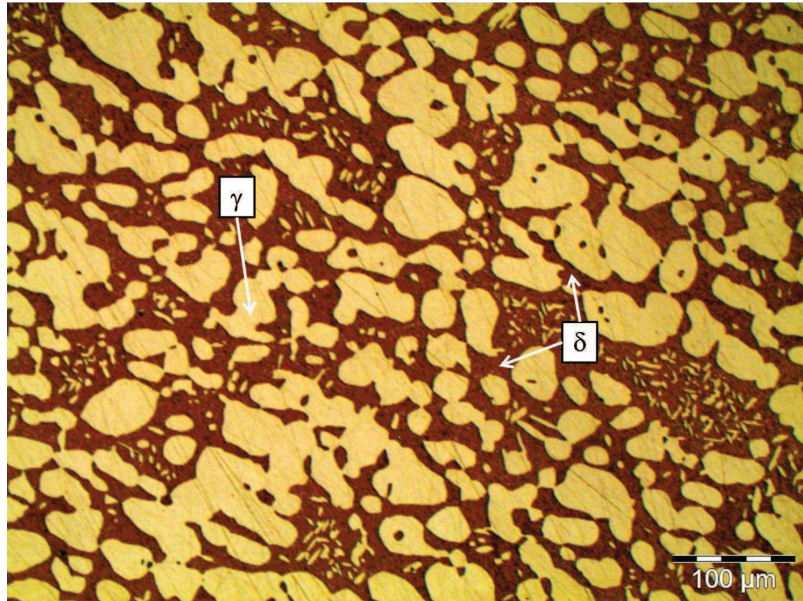


Figura 38 - Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1050°C / 90 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.

A análise da microestrutura da Figura 38 mostra uma mudança na morfologia da fase austenítica, onde as 'ilhas' austeníticas cresceram, tornando-se maiores em comparação às da Figura 37. Destaca-se, também, a evolução (em volume) dos *clusters* da fase austenítica.

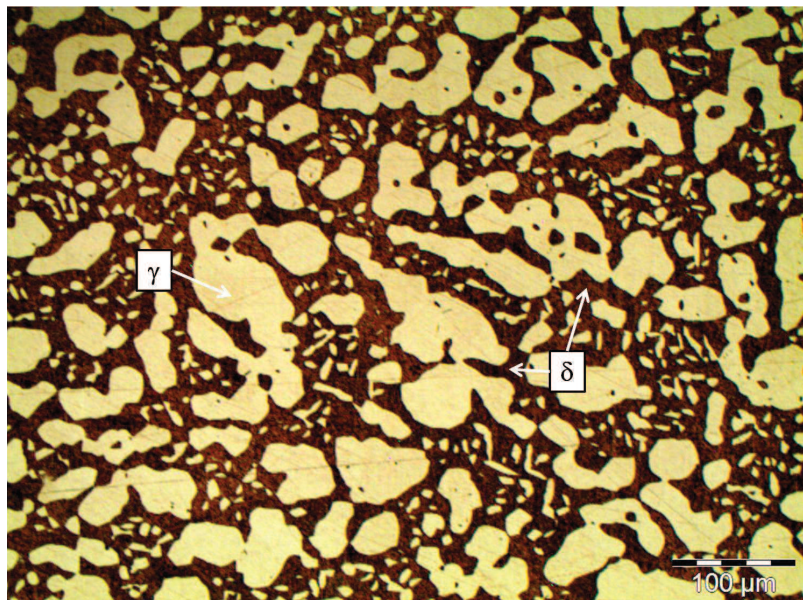


Figura 39 - Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1050°C / 240 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.

Na microestrutura da Figura 39 percebe-se claramente a evolução da fração volumétrica dos *clusters* da fase austenítica, em que pode ser visualizada a união de

algumas pequenas ‘ilhas’ austeníticas em função do crescimento desta fase. Destaca-se, também, o crescimento e a união das ‘ilhas’ austeníticas maiores, acarretando uma significativa mudança na morfologia e distribuição desta fase na matriz ferrítica.

4.3.2 Tratamento Isotérmico na Temperatura de 1150°C

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam a microestrutura da amostra *como recebida* após o tratamento térmico na temperatura de 1150°C por tempos de 30, 90 e 240 minutos, respectivamente.

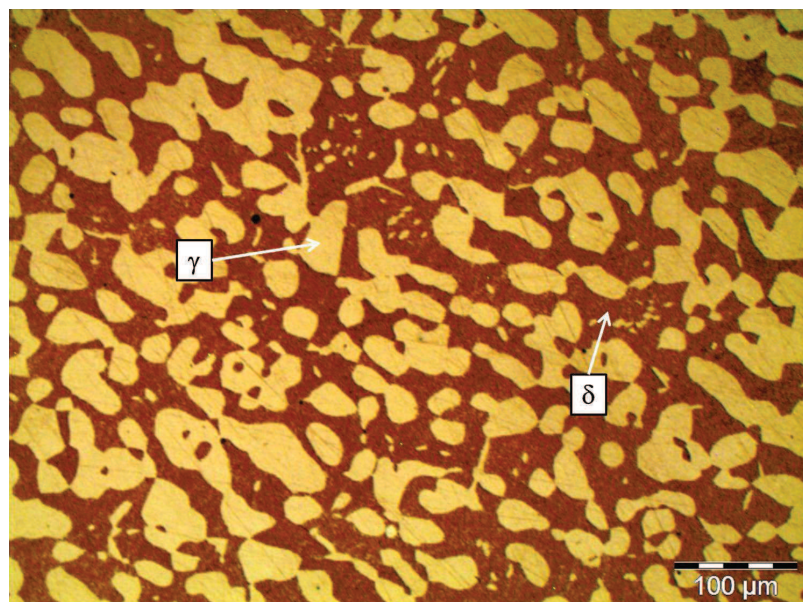


Figura 40 - Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1150°C / 30 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.

A análise metalográfica da Figura 40 mostra que, quando comparada à amostra *como recebida*, não houve mudança microestrutural significativa, especialmente da fase austenítica. Também não houve a nucleação de pontos desta fase na matriz ferrítica e as pequenas ‘ilhas’ austeníticas observadas provém da amostra *como recebida*.

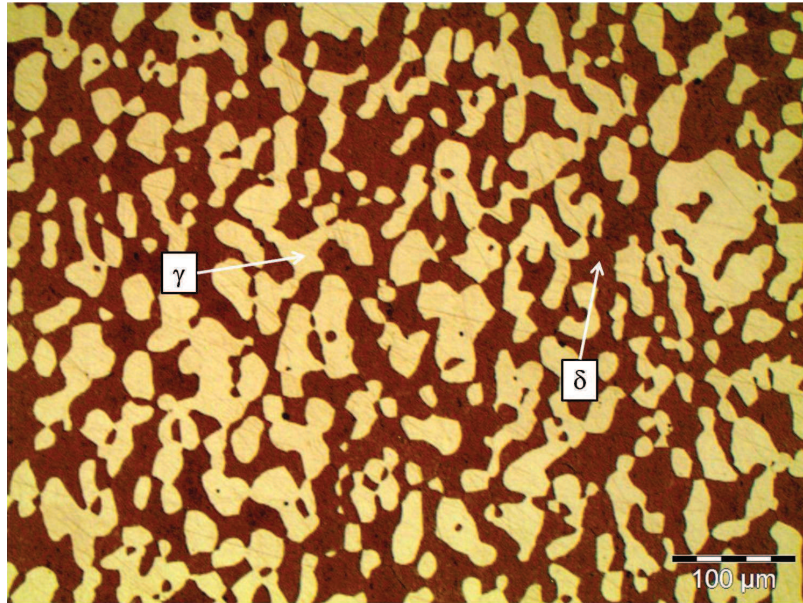


Figura 41 - Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1150°C / 90 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.

A Figura 41 revela uma tendência contrária à observada anteriormente, em que se percebe um aumento da fração volumétrica da matriz ferrítica e uma mudança na morfologia da fase austenítica, tornando as 'ilhas' irregulares e, em determinadas regiões, com aparência mais arredondada devido ao efeito da dissociação desta fase.

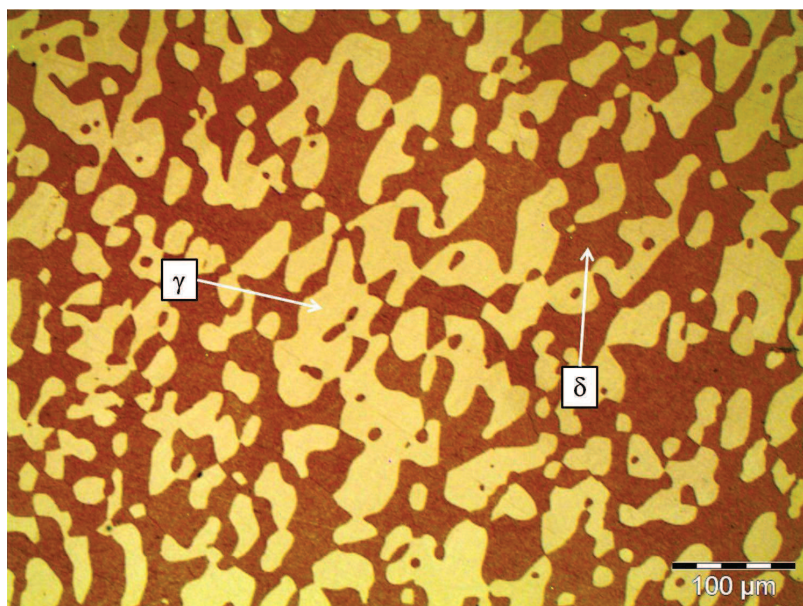


Figura 42 - Microestrutura da amostra com tratamento isotérmico na condição 1150°C / 240 minutos. Seção transversal, 200X. Ataque químico: Beraha.

A análise microestrutural da Figura 42 apresenta um efeito mais pronunciado da temperatura do tratamento isotérmico empregado. Percebe-se, claramente, a diminuição da fração volumétrica da fase austenítica e o aumento da fração volumétrica da matriz ferrítica. Nota-se a drástica redução de alguns glóbulos da fase austenítica alterando a morfologia, tamanho e distribuição da microestrutura final.

4.3.3 Quantificação das Fases Ferrita (δ) e Austenita (γ) por M.O.

A Tabela 14 apresenta os valores médios, além do erro absoluto, da quantificação das fases ferrita (δ) e austenita (γ) por M.O, conforme o procedimento descrito na sessão 3.5.1.

Tabela 14 - Resultados da quantificação das fases δ e γ através da M.O.

Temperatura (°C) / Tempo (minutos)	Quantificação das fases por M.O.	
	Austenita, %	Ferrita, %
1100 / 240*	52,57 ± 1,24	47,43 ± 1,24
1050 / 30	51,43 ± 0,83	48,57 ± 0,83
1050 / 90	53,57 ± 0,75	46,43 ± 0,75
1050 / 240	56,27 ± 0,97	43,73 ± 0,97
1150 / 30	47,37 ± 0,58	52,63 ± 0,58
1150 / 90	46,37 ± 0,45	53,63 ± 0,45
1150 / 240	45,22 ± 1,90	54,78 ± 1,90

*Amostra *como recebida*

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

4.4.1 Quantificação das Fases Ferrita (δ) e Austenita (γ) por DRX

De maneira similar ao método anterior, a Tabela 15 apresenta os valores médios, além do erro absoluto, da quantificação das fases ferrita (δ) e austenita (γ), por DRX, conforme o procedimento descrito na seção 3.6.2.

Pode ser visualizado no APÊNDICE C o resultado do cálculo da fração volumétrica da austenita retida, com o auxílio do software GE Analyze.

Tabela 15 - Resultados da quantificação das fases δ e γ por DRX.

Temperatura (°C) / Tempo (minutos)	Quantificação das fases por Raios-X	
	Austenita, %	Ferrita, %
1100 / 240*	58,9 ± 18	41,1 ± 18
1050 / 30	51,2 ± 2,2	48,8 ± 2,2
1050 / 90	47,9 ± 2	52,1 ± 2
1050 / 240	49,1 ± 2,6	50,9 ± 2,6
1150 / 30	49,3 ± 1,4	50,7 ± 1,4
1150 / 90	48,6 ± 6,8	51,4 ± 6,8
1150 / 240	46,1 ± 3	53,9 ± 3

*Amostra *como recebida*

5.0 DISCUSSÕES

Este capítulo tem o objetivo de elucidar as causas ou as prováveis razões para os fenômenos metalúrgicos e sua influência nas propriedades mecânicas do material em estudo.

5.1 EFEITO DOS TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS EMPREGADOS SOBRE A MICROESTRUTURA

A primeira consideração a ser realizada faz menção à microestrutura do material *como recebido*. Ou seja, a porcentagem inicial das fases ferrita e austenita. Esta microestrutura de *origem*, ou de partida, terá grande influência sobre o resultado final dos tratamentos térmicos.

Tomando-se como ponto de partida a Figura 30, que apresenta a fração mássica e volumétrica das fases δ e γ como resultado do cálculo de resfriamento realizado para a composição completa do aço – via *FactSage*. Neste diagrama de resfriamento, torna-se possível visualizar o comportamento das fases δ e γ em relação à mudança da temperatura. Dessa maneira, cabe a realização de algumas observações:

- existe um ponto de encontro na temperatura de 1200°C onde as fases ferrítica e austenítica apresentam frações volumétricas iguais a 50%;
- à esquerda deste ponto de cruzamento, a fase austenítica prevalece;
- à direita deste ponto, uma maior fração volumétrica da fase ferrítica é termodinamicamente mais estável;

Assim, através das considerações acima realizadas torna-se possível explicar:

(i) o aumento da fração volumétrica da fase austenítica quando as amostras foram submetidas ao tratamento isotérmico na temperatura de 1050°C, com o surgimento de aglomerados de pontos de nucleação, ou *clusters*, na matriz ferrítica que evoluíram, agrupando-se nas condições de maior tempo de exposição na temperatura, conforme Figuras 37, 38 e 39.

(ii) o aumento da fração volumétrica da fase ferrítica - a partir da condição microestrutural *original* - quando as amostras foram submetidas ao tratamento isotérmico na temperatura de 1150°C. Neste caso, houve a dissociação da fase γ

para a fase δ tornando as 'ilhas' austeníticas menores e com uma morfologia tendendo à forma globular e/ou esferoidal, conforme representam as Figuras 40, 41 e 42.

Apesar da temperatura de 1150°C não estar localizada à direita do referido ponto de cruzamento e todas as amostras submetidas a esta temperatura apresentarem frações volumétricas da fase δ superiores a 50%, deve-se à microestrutura de 'partida' ou *original* do material na condição *como recebido*, além de fatores cinéticos. Por outro lado, através da análise da Tabela 9 e da Figura 31 pode-se verificar que o coeficiente de partição, K, do nitrogênio (forte estabilizador da austenita) aumenta, com o aumento da temperatura. Isso significa que este elemento difunde para a fase ferrítica com a elevação da temperatura, concordando com GUNN (2003).

5.2 EFEITO DOS TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS EMPREGADOS SOBRE A DUREZA

Antes da abordagem principal, onde serão realizados comentários acerca das Figuras 32, 33, 34 e 35, três considerações são dignas de nota. Sejam elas:

- i. a primeira diz respeito à curva de aquecimento do forno utilizado para a realização dos tratamentos isotérmicos, na qual o aço fica exposto em toda a faixa de temperaturas de precipitação de fases secundárias (entre 300°C e 1050°C) por um tempo suficiente para que ocorra a precipitação destas fases.
- ii. o segundo ponto a ser destacado faz menção às nuances do método Vickers. SOUZA (2011) salienta que, apesar do método Vickers apresentar uma escala contínua de dureza, entre 5 gf e 1 Kgf, as medidas de dureza para cargas muito pequenas podem variar devido ao encruamento sofrido durante a preparação metalográfica. TARASOV *apud* SOUZA (2011), também comenta que quando cargas inferiores a 300 gf forem aplicadas, acontece uma pequena recuperação elástica, produzindo impressões menores e, por isso, apresentando valores de dureza mais elevados. Isso explica os resultados médios superiores das medidas de dureza com carga de 25 gf em relação às medições realizadas com carga aplicada de 1 Kgf.

- iii. Souza (2011) destaca que, na determinação da microdureza, podem acontecer problemas como *afundamento* e *aderência* que produzem valores inferiores de dureza.

5.2.1 Medições de Microdureza (HV 0,025)

Abaixo, serão realizados comentários acerca do comportamento das microdurezas medidas no material com carga aplicada de 25 gf, na temperatura de 1050°C, referente à Figura 32. Sejam elas:

1050°C / 30 minutos: possivelmente, o aumento na dureza média desta amostra, especialmente da fase austenítica (γ), seja resultado da precipitação de algum composto intermetálico durante a *rampa* de aquecimento do forno elétrico e que não se dissolveu no tempo de 30 minutos. Citam-se como prováveis precipitados: (i) GUNN (2003) menciona como uma das causas do possível aumento do *limite de escoamento* e do *limite de resistência* o possível endurecimento pela formação da fase austenita secundária (γ_2), (ii) NILSSON (1992) comenta que o nitreto Cr_2N precipita no tempo de 2 minutos quando exposto na temperatura de sua formação. Além disso, considerando que houve uma precipitação na fase γ , tendo em vista a diminuição drástica da dureza na condição de 90 minutos, pode-se, ainda, considerar a provável precipitação de algum carboneto.

1050°C / 90 minutos: conforme descrito anteriormente, esta amostra apresentou uma redução nos valores médios de dureza e uma grande redução na dureza da fase austenítica em relação à condição anterior; também apresentou uma dispersão nas microdurezas das fases δ e γ , similar à condição *como recebida*. Esse fato reforça a hipótese anterior (sobre a formação de alguma partícula de segunda fase) e a sensível diminuição na dureza da fase austenítica pode estar relacionada a uma possível dissociação deste composto intermetálico – provavelmente: austenita secundária (γ_2) do tipo 2 e 3, nitretos (CrN e Cr_2N) e carbonetos – já que é comum o surgimento destas partículas de segunda fase na austenita.

1050°C / 240 minutos: esta amostra apresenta dureza idêntica nas fases δ e γ ; entretanto, superior às condições anteriores e com uma maior dispersão nos valores de dureza medidos. Conforme GUNN (2003), este fenômeno pode estar

associado a um possível endurecimento por solução sólida - intersticial e substitucional. Possivelmente, esse aumento de dureza seja função da difusão do N para a fase austenítica, conforme foi visto anteriormente.

Abaixo, serão realizados comentários acerca do comportamento das microdurezas medidas no material com carga aplicada de 25 gf, na temperatura de 1150°C, Figura 33.

1150°C / 30 minutos: novamente, esta amostra apresentou um aumento na dureza média em comparação à amostra *como recebida* e a explicação para este fenômeno é a mesma encontrada para o caso anterior. Destaca-se, no entanto, que os valores de dureza superiores aos medidos na temperatura de 1050°C são efeito de um tempo permanência maior no intervalo de temperatura compreendido entre 300°C e 1050°C.

1150°C / 90 minutos: esta amostra também apresentou um grande decaimento na dureza da fase austenítica em relação à amostra de 30 minutos. Entretanto, não se observou alteração na dureza da fase ferrítica. Esse fato reforça, ainda mais, a possível precipitação de alguma partícula de segunda fase na fase γ . ALVARES-ARMAS (2009) comenta que a precipitação de pequenas quantidades do nitreto hexagonal, Cr_2N , podem ocorrer na austenita na mesma faixa de temperatura e, quase simultaneamente com o carboneto M_{23}C_6 .

1150°C / 240 minutos: o acréscimo na dureza da fase ferrítica em relação à fase austenítica da mesma amostra, e também com relação às condições anteriores, provavelmente seja resultado do endurecimento por solução sólida intersticial provocado pelo N; uma vez que o coeficiente de partição, K, deste elemento aumenta com a elevação da temperatura para 1150°C, conforme Figura 31. No entanto, um efeito menos pronunciado causado pela difusão de elementos substitucionais como o Cr, Mo, entre outros, não pode ser descartada.

5.2.2 Medições de Microdureza (HV 1)

Abaixo, serão realizados comentários acerca do comportamento das microdurezas medidas no material com carga de 1 Kgf, Figura 34. Assim, para a condição:

1050°C / (30 e 90 minutos): embora as durezas médias para as amostras medidas com carga de 1 Kgf sejam inferiores às medidas com carga de 25 gf pelos motivos descritos anteriormente, a dispersão das medidas seguiu o mesmo comportamento aumentando e diminuindo de dureza, respectivamente.

1050°C / 240 minutos: ao contrário do observado anteriormente, a amostra com tempo de 240 minutos de exposição em forno apresentou um decréscimo nos valores de dureza, além de uma menor dispersão dos valores de dureza medidos. Esse fato pode estar relacionado com o crescimento excessivo do grão - ferrítico e austenítico. A maior área de abrangência da indentação, neste caso, parece estar representando um comportamento mais realístico do material em relação às propriedades mecânicas.

Abaixo, serão realizados comentários acerca dos valores de dureza medidas no material com carga de 1 Kgf, Figura 35. Assim, para a condição:

1150°C / (30 e 90 minutos): seguindo o comportamento das medidas com carga de 25 gf na temperatura de 1150°C, estas amostras também apresentaram as durezas médias superiores à temperatura de 1050°C para a mesma condição de tempo. Os efeitos metalúrgicos e mecânicos seguem a explicação anterior (cargas de 25 gf).

1150°C / 240 minutos: novamente, esta amostra apresentou uma redução nos valores de dureza, além de uma menor dispersão (em comparação às medições com carga de 25 gf). Embora exista o possível endurecimento por solução sólida, mais acentuado que na temperatura de 1050°C, é bastante provável que o tamanho exagerado do grão nesta condição de tempo e temperatura tenha um efeito mais pronunciado.

5.3 MICRODUREZAS *VERSUS* PORCENTAGEM DAS FASES

Utilizando-se os resultados obtidos através das análises metalográficas e os resultados das medições de microdureza torna-se possível estimar, com maior precisão, a dureza final de cada amostra, já que as dispersões de valores e a utilização de valores médios de dureza apenas indicam uma tendência de comportamento, podendo conter erros associados quando uma medida se afasta muito das demais. É importante destacar que a própria Equação 11 leva em sua

fórmula valores médios de dureza e de quantificação de fases por M.O. Por outro lado, ressalta-se a precisão das medidas realizadas por M.O. devido à grande quantidade de amostras analisadas.

$$D_{\text{final}} = \% \gamma * \text{Dureza } \gamma + \% \delta * \text{Dureza } \delta \quad \text{Equação 11}$$

A Tabela 16 apresenta o cálculo da dureza final realizado através da aplicação da Equação 11.

Tabela 16 - Cálculo da dureza final ($\% \gamma * \text{Dureza } \gamma + \% \delta * \text{Dureza } \delta$) para cada condição de tratamento isotérmico.

Temperatura (°C) / Tempo (minutos)	Austenita (%)	Microdureza na Fase (γ)	Ferrita (%)	Microdureza na Fase (δ)	Dureza Final
1100 / 240*	52,57	288,859	47,43	309,713	298,7519
1050 / 30	51,43	344,155	48,57	333,582	339,0198
1050 / 90	53,57	275,701	46,43	311,388	292,2694
1050 / 240	56,27	373,469	43,73	369,616	371,7843
1150 / 30	47,37	383,286	52,63	388,749	386,1608
1150 / 90	46,37	311,08	53,63	390,11	353,4603
1150 / 240	45,22	337,753	54,78	399,538	371,6035

*Amostra como recebida

A Figura 43 é similar às Figuras 32 - 35 e foi criada a partir das durezas finais calculadas na Tabela 16.

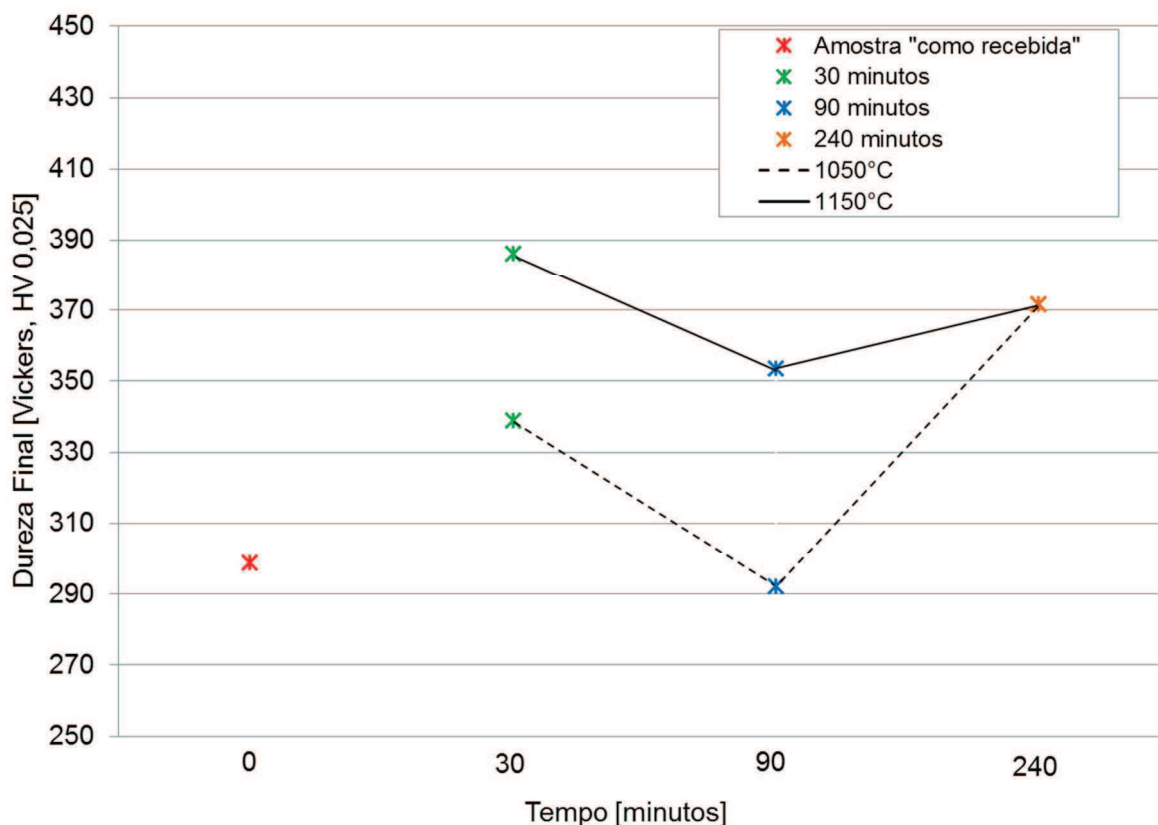


Figura 43 - Dispersão das durezas segundo a Equação 11.

A análise da Figura 43 revela uma tendência de comportamento da dureza final semelhante ao obtido com a aplicação da carga de 25 gf; entretanto, é mais precisa. A explicação para este comportamento segue a explicação descrita nos casos anteriores.

No entanto, destaque deve ser dado para a dureza das amostras obtidas no tempo de 240 minutos - que obtiveram durezas finais iguais em ambas as temperaturas. Assim, parece haver um limite máximo associado ao mecanismo de endurecimento, provavelmente por solução sólida (substitucional e intersticial). Entretanto, o endurecimento por solução sólida intersticial parece ser mais pronunciado em função do alto teor de N.

5.4 EFEITO DA PORCENTAGEM DAS FASES δ E γ SOBRE AS CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO

GUNN (2003) enfatiza que a fase ferrítica será mais resistente que a fase austenítica desde que estas duas fases apresentem composições químicas semelhantes. A partição dos elementos químicos em função da temperatura pode

ser analisada na Tabela 9. Percebe-se que, com exceção do N, não há mudança significativa de composição de uma fase para outra, o que está de acordo com STRUTT *apud* GUNN (2003) e LARDON *apud* GUNN (2003).

Esse fato fica evidenciado quando se analisa o grupo de curvas tensão-deformação da Figura 36 onde se percebe que as amostras tratadas em 1150°C - que possuem maior fração volumétrica da fase ferrítica - apresentam valores superiores do *limite de escoamento* e *limite de resistência* às amostras submetidas ao tratamento isotérmico na temperatura de 1050°C.

5.5 EFEITO DA DUREZA SOBRE AS CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO

As curvas tensão-deformação, Figura 36, embora não tenham se distanciado muito para as diferentes condições de tratamento isotérmico, seguiram a sequência de distribuição dos valores de dureza médios medidos com a carga de 1 Kgf.

Outro fato associado diz respeito à possível formação de fases secundárias e, por isso, as amostras com 30 minutos de tratamento isotérmico ficam com as curvas superiores às amostras de 90 e 240 minutos, nas duas temperaturas de estudo. Cabe destacar, novamente, o provável aumento exagerado do tamanho de grão (ferrítico e austenítico) para a condição de tempo igual a 240 minutos, o que pode estar afetando, negativamente, as propriedades mecânicas do material.

5.6 ANÁLISE COMPARATIVA DAS TÉCNICAS DE QUANTIFICAÇÃO DE FASES

Uma análise comparativa entre as diferentes técnicas de quantificação de fases utilizadas, cabe ser realizada.

A Tabela 17 apresenta o resultado do cálculo realizado através do *software* de simulação termodinâmica *FactSage v.6.4* e os valores dos percentuais finais de γ e δ são para a condição de equilíbrio (ver Figura 30).

Tabela 17 - Percentuais das fases γ e δ , em equilíbrio.

Temperatura (°C)	FactSage v6.4	
	Austenita, %	Ferrita, %
1050	65,10288	34,89712
1100	60,99572	39,00428
1150	56,01299	43,98701

A Tabela 18 apresenta resultados de quantificação das fases obtido através das técnicas de M.O. e DRX.

Tabela 18 - Percentuais das fases γ e δ obtidos pelas técnicas de M.O. e DRX.

Temperatura (°C) / Tempo (minutos)	Microscopia Óptica (M.O.)		Difração de Raios-X (DRX)	
	Austenita,%	Ferrita,%	Austenita,%	Ferrita,%
1100 / 240*	52,57 ± 1,24	47,43 ± 1,24	58,9 ± 18	41,1 ± 18
1050 / 30	51,43 ± 0,83	48,57 ± 0,83	51,2 ± 2,2	48,8 ± 2,2
1050 / 90	53,57 ± 0,75	46,43 ± 0,75	47,9 ± 2	52,1 ± 2
1050 / 240	56,27 ± 0,97	43,73 ± 0,97	49,1 ± 2,6	50,9 ± 2,6
1150 / 30	47,37 ± 0,58	52,63 ± 0,58	49,3 ± 1,4	50,7 ± 1,4
1150 / 90	46,37 ± 0,45	53,63 ± 0,45	48,6 ± 6,8	51,4 ± 6,8
1150 / 240	45,22 ± 1,90	54,78 ± 1,90	46,1 ± 3	53,9 ± 3

*Amostra como recebida

Conforme referido anteriormente, os resultados obtidos via *FactSage v.6.4* sinalizam a condição de equilíbrio. Ou seja, este tipo de simulação não leva em consideração a microestrutura inicial das amostras (% das fases iniciais), nem tampouco, o tempo de tratamento. Por isso, a comparação dos resultados obtidos deve ser realizada com cautela.

Em comparação ao *FactSage*, os resultados obtidos por M.O. assemelham-se – não em números – mas, sim, na tendência de evolução das frações volumétricas das fases δ e γ .

Os resultados obtidos por DRX, à exceção das amostras tratadas isotermicamente na temperatura de 1150°C, não seguiram a tendência de evolução

das fases observadas pelas técnicas anteriores. Isso pode ser resultado da pequena área sob análise (cerca de 2 mm²) abrangida por esta técnica e, também, de uma microestrutura em transformação das amostras tratadas isotermicamente em 1050°C. Entretanto, as análises por DRX não estão erradas; apenas, não contemplam uma área da amostra tão grande quanto a que é possível analisar pela M.O.

6.0 COMENTÁRIOS FINAIS

A grande vantagem do processamento a frio dos aços AID e AISD é evitar a precipitação de fases secundárias - correspondentes à faixa de temperatura situada entre 300°C e 1050°C - durante a transformação do material até o produto acabado.

Em processos de soldagem, forjamento a morno / quente e/ou após o material sofrer algum tratamento termomecânico incorreto é bastante comum ocorrer a precipitação de partículas de segunda fase. Dessa maneira, faz-se necessário a realização de um tratamento térmico de solubilização a fim de dissolver as partículas secundárias formadas durante o resfriamento. Entretanto, esta etapa posterior aumenta os custos de produção, além da incerteza da completa dissociação das fases secundárias – fazendo-se necessário, ainda, analisar microscopicamente o aço após o tratamento térmico, a fim de se certificar que estas partículas foram dissociadas, o que aumenta ainda mais o tempo de produção.

Ante o exposto, torna-se interessante processar o aço de duas maneiras:

- i. em temperaturas até 300°C;
- ii. alterando-se a relação das fases ferrita e austenita;

No último caso, a variação da relação ferrita (δ) / austenita (γ), mais especificamente Cr_{eq} / Ni_{eq} , pode ser realizada diretamente na usina - o que é inexequível com o produto já acabado e pronto para o forjamento - ou, então, ser realizado um tratamento isotérmico posterior em temperaturas de solubilização, em função da microestrutura desejada. Assim, se o aço deverá apresentar uma maior tenacidade e soldabilidade, o predomínio da fase austenítica é favorável. Por outro lado, a maior fração volumétrica da fase ferrítica confere um aumento no limite de resistência mecânica e, especialmente, da resistência à corrosão sob tensão.

Além disso, o presente estudo permite as seguintes considerações:

1. Através da caracterização por microscopia óptica (M.O.) foram observadas alterações microestruturais nas amostras tratadas isotermicamente em relação ao estado *como recebido*. As principais são:
 - Para a temperatura de 1050°C houve um aumento significativo da fração volumétrica da fase austenítica - termodinamicamente mais estável nesta temperatura - em relação ao estado *como recebido*. Este incremento em volume da fase γ foi promovido através dos fenômenos de nucleação e

crescimento sobre a matriz ferrítica e, também, crescimento a partir das 'ilhas' austeníticas já estabelecidas.

- O tratamento isotérmico na temperatura de 1150°C promoveu a gradativa dissociação da fase austenítica, conforme aumentavam os tempos de tratamento isotérmico. Ou seja, houve um incremento em volume da fase ferrítica, mais estável nesta temperatura. Em parte, este efeito está associado à difusão do N (forte estabilizador da fase γ) para a fase δ , em altas temperaturas.
2. Através de medições de dureza, efetuadas nas diversas condições de tratamento isotérmico, ressalta-se que:
- Provavelmente, houve a precipitação de alguma partícula de segunda fase na microestrutura do material – podendo esta precipitação ter ocorrido tanto na fase ferrítica como na austenítica, durante a *rampa* de aquecimento do forno elétrico. Entretanto, haja vista o grande incremento na dureza da fase austenítica, em ambas as temperaturas e na condição de tempo igual a 30 minutos e a posterior diminuição na dureza das amostras com tempo de 90 minutos, conclui-se que esta precipitação ocorreu preferencialmente na fase γ .
 - Nas duas temperaturas de trabalho, (1050°C e 1150°C) o tempo de 90 minutos foi suficiente para que a amostra retornasse à condição de dureza original; possivelmente, relacionado ao fenômeno de dissociação dos precipitados gerados na condição de tempo anterior.
 - Para a condição de tempo igual a 240 minutos enfatiza-se o provável endurecimento por solução sólida intersticial, provocado pelo N. Conforme apresentado pela Figura 31, o coeficiente de partição, K, para o N eleva-se com o aumento da temperatura, indicando que o N *migra* para a fase ferrítica e provoca um aumento na dureza desta fase em relação à fase austenítica da mesma amostra - para a temperatura de 1150°C e carga aplicada de 25 gf. Entretanto, para as medições realizadas com carga de 1 Kgf, a redução nos valores medidos parece estar associado à diminuição da resistência mecânica provocada pelo crescimento excessivo do grão do material.

3. As análises efetuadas por DRX permitem considerar como relevantes:
 - Os percentuais relativos às fases δ e γ obtidos por DRX para as amostras tratadas isotermicamente na temperatura de 1150°C apresentaram pequenas variações em relação aos percentuais obtidos por M.O. Contudo, desviam-se dos resultados obtidos por M.O. as seguintes condições: (i) *como recebido*, (ii) 1050°C / 30 minutos e, (iii) 1050°C / 90 minutos. Estes cálculos não estão errados; porém, como a medida é realizada em uma região bastante pontual da amostra (área com, aproximadamente, 2 mm²), possivelmente a região aferida apresentava-se com a microestrutura irregular.

4. Através do estudo de caracterização microestrutural realizada com o *software* de simulação termodinâmica *FactSage v6.4*, verifica-se que:
 - A simulação é termodinâmica fornece o embasamento fundamental para o correto entendimento do sistema sob análise; uma vez que, fornece dados relativos ao estado de equilíbrio das fases permitindo planejar, com maior precisão, os experimentos. Neste sentido, a termodinâmica computacional permite determinar o estado de equilíbrio das fases, além da composição química das fases em equilíbrio de sistemas extremamente complexos.
 - A diferença no campo de atuação das fases quando comparada a dados da literatura não invalida os resultados. Pelo contrário, podem ressaltar uma possível evolução dos bancos de dados de programas computacionais nos últimos anos.

5. Os ensaios de compressão, relativos às diferentes microestruturas obtidas pelos tratamentos isotérmicos empregados, permitem verificar que:
 - O maior percentual da fase δ confere maior resistência mecânica ao material.
 - A distribuição do grupo de curvas tensão-deformação deu-se em função das medidas de microdureza (HV 1) conforme explicação apresentada anteriormente.

6. Considerações gerais - para ambas as temperaturas, 1050°C e 1150°C:
- a) As amostras com condição de tempo igual a 30 minutos não são indicadas para serem forjadas e colocadas em serviço – sem tratamento térmico posterior - tendo em vista a provável precipitação de alguma partícula de segunda fase, como: nitretos, carbonetos ou alguma fase intermetálica.
 - b) As amostras na condição de tempo igual a 90 minutos apresentam-se como as mais indicadas para o processamento (forjamento a frio). Entretanto, levando-se em consideração a dureza, σ_e , σ_{LR} , maior fração volumétrica da fase austenítica e provável menor crescimento do grão do material, torna-se mais atrativo trabalhar com o material envelhecido isotermicamente na temperatura de 1050°C.
 - c) As amostras na condição de 240 minutos de exposição em forno destacam-se como a segunda opção de trabalho. Entretanto, há indícios de que o longo tempo e elevada temperatura de exposição em forno promoveram um crescimento exagerado do grão, o que limita a aplicabilidade deste material nesta condição de tempo.

7.0 CONCLUSÕES

As condições empregadas neste trabalho, sobre o aço UNS-S32760, permitem concluir:

- As técnicas empregadas de termodinâmica computacional, DRX e microscopia óptica não concordaram entre si na quantificação das fases, mas podem dar indicativos quanto à evolução das fases δ e γ .
- O aumento inesperado da dureza na condição de tempo igual a 30 minutos provavelmente deve-se à precipitação de fases secundárias.
- As amostras com condição de tempo igual a 30 minutos não são indicadas para serem forjadas e colocadas em serviço sem tratamento térmico posterior.
- As amostras na condição de tempo igual a 90 minutos apresentam-se como as mais indicadas para o processamento (forjamento a frio). Porém, torna-se mais atrativo trabalhar com o material envelhecido isotermicamente na temperatura de 1050°C.
- As amostras na condição de 240 minutos de exposição em forno destacam-se como a segunda opção de trabalho, ressaltando-se o possível crescimento exagerado do grão.
- O exagerado crescimento do grão para a condição de tempo igual a 240 minutos - em ambas as temperaturas, 1050°C e 1150°C – restringe sua aplicação pela influência negativa sobre as propriedades mecânicas do material.
- Aparentemente, como pode ser visto nos ensaios de compressão e dureza, não houve uma mudança significativa das propriedades mecânicas que justificariam um tratamento isotérmico apenas para o processamento do material; no entanto, seguramente, esta alteração na fração volumétrica terá influência dependendo da aplicação do material. Por exemplo: se o material deverá apresentar resistência à corrosão, tenacidade e soldabilidade, então o predomínio da fase austenítica é favorável; caso contrário, em aplicações que exijam maior limite de resistência mecânica e de resistência à corrosão sob tensão, a maior fração volumétrica da fase ferrítica é benéfica.

8.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são destacados alguns tópicos como sugestão para trabalhos futuros:

1. Realizar ensaios de corrosão segundo a norma ASTM G48 nas amostras utilizadas para o desenvolvimento deste estudo.
2. Avaliar o percentual de N final das amostras submetidas aos tratamentos isotérmicos nas temperaturas de 1050°C e 1150°C.
3. Verificar a possível formação de partículas de segunda fase, como a austenita secundária (γ_2) e nitretos (CrN, Cr₂N) na microestrutura das amostras de 30 minutos (em ambas as temperaturas – 1050°C e 1150°C), utilizando ataque eletrolítico, MEV e, se necessário, MET.
4. Avaliar o crescimento do grão ferrítico e austenítico nas amostras que sofreram tratamento isotérmico (principalmente nas amostras de 240 minutos) e comparar com o tamanho de grão original.
5. Simular as fases secundárias através da termodinâmica computacional destacando a faixa de temperaturas onde prevalecem.
6. Avaliar a tenacidade do material nas condições estudadas (ensaio Charpy e/ou Izod).
7. Realizar outros tipos de caracterização, como: ensaios de tração, ensaios de torção e ensaios de corrosão sob tensão (CST).

9.0 REFERÊNCIAS

ALVAREZ-ARMAS I., DEGALLAIX-MOREUIL S., *Duplex Stainless Steels*, 1ª Ed. Great Britain: John Wiley & Sons; 2009.

ASTM A240/A240M-94a: Heat-resisting chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet and strip for pressure vessels, ASTM, Vol.01.03, 1996.

ASTM E9 – 09 “Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature” *Book of Standards Volume: 03.01*.ASTM International, 2009.

CALLISTER W. D., RETHWISCH D. G., *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2012.

CHARLES J., *Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '94*, Glasgow, Vol. 1, paper KI, 1994.

CHARLES J., *Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91*, Beaune, Les éditions de physique, Vol. 1, p. 3-48, 1991.

CHARLES J., *Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91*, Beaune, Les éditions de physique, Vol. 1, p. 151-168, 1991.

CHARLES, J., “Super duplex stainless steels: structure and properties”. *Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91*, France, Vol.1, p.3-48, 1991.

CUNHA C. A., “ESTUDO DA CINÉTICA DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE NO ESTADO SÓLIDO $UAl_3+Al=UAl_4$ ”, *Instituto de Pesquisas Energéticas - Dissertação de mestrado*, p. 20-42, 1986.

DIETER G. E., *Metalurgia Mecânica*. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1981.

DUPONT V., TWIGG M.V., ROLLINSON A.N., JONES J.M., “Thermodynamics of hydrogen production from urea by steam reforming with and without in situ carbon dioxide sorption”. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38:10260-9.

FactSage 6.4 - Summary of databases. www.crct.polymtl.ca/.

GEMELLI E., *Corrosão de Materiais Metálicos e sua caracterização*, 1ª Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2001.

GUNN, R. N. *Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications*. Cambridge - England: Abington Publishing, 2003.

HALADA G.P., CLAYTON C., FRITZ J.D., KIM D., *Corrosion '95, Orlando, NACE*, paper 95531.

HASHIMOTO, K., ASAMI, K., TERAMOTO, K., *Corrosion Science*, Vol.19, p.3-14, 1979.

HERRMANN, K., *Hardness testing – Principles and Applications*. ASM International, 2011.

<http://imagej.nih.gov/ij/>. Acesso em 02.10.2014.

IMOA – International Molybdenum Association, “Orientações práticas para processamento dos aços inoxidáveis Duplex”, 2012. Disponível em: www.imoa.info. Acesso em 24.04.2015.

KESZEI E. *Chemical Thermodynamics - An Introduction*. London: Springer, 2012.

LIN J., TRABOLD T. A., WALLUK M. R., SMITH D. F., “Bio-fuel reforming for solid oxide fuel cell applications”. Part 2: biodiesel. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39:183-95.

LINDENMO M., *Conf. Proc. Stainless Steel '87*, York, Institute for Metals, p. 34-41, 1987.

MAEHARA Y., *Conf. Proc. Stainless Steel '91*, Chiba, ISIJ, Vol. 1, p. 647-654, 1991.

Metallic Materials - Vickers Hardness Test, ISO 6507, Parts 1 to 4, International Organization for Standardization, 2005.

NAGANO H., Kudo T., Inaba Y., Harada M., *Metaux Corrosion Itidusttie 667*, 1981 23.1.

NILSSON J-O, JONSSON P., WILSON A., *Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '94* “, Vol. 2, paper 39, 1994.

NORDBERG H., *Conf. Proc. Innovation of Stainless Steels*, Florence, AIM, p. 2.217-2.229, 1994.

OKAMOTO H., *Conf. Proc. Applications of Stainless Steel '92*, Stockholm, Jernkontoret, Vol. 1, p. 360-369, 1992.

OSADA K., UEKOH S., EBATO K., *Conf. Proc. Stainless Steel '87*, York, Institute for Metals, p. 490-499, 1987.

PORTER D. A., EASTERLING K. E., SHERIF M. Y., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Third Edition. London: CRC Press, 2008.

ROSCOE C.V., GRADWELL K.J., *Conf. Proc. Duplex Stainless Steels '86*, The Hague, Nederlands Instituut voor Lastechniek, paper 34, p. 126-135, 1986.

SCHAEFFER, L. *Conformação Mecânica*. 1ª Ed. Porto Alegre: Ed. Imprensa Livre, 1999.

SEDRIKS A. J., *Conf. Proc. Stainless Steels '84*, Goteborg, Institute of Metals, p.125-133, 1985.

SILVA A. L., HECK, N. C., "Oxide incorporation into Ni-based solid oxide fuel cell anodes for enhanced sulfur tolerance during operation on hydrogen or biogas fuels: A comprehensive thermodynamic study", *Int J Hydrogen Energy*. Vol. 40, p. 2334-2353, 2015.

SOULIGNAC P., DUPOIRON F., *Stainless Steel Europe 2*, p.18 - 21,1990.

SOUZA S. A., *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos*, 5ª Ed. São Paulo: Editora Blucher, 2011.

SPIM J. A., GARCIA A., SANTOS C. A., *Ensaio dos Materiais*, 1ª Ed.: Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000.

Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, ASTM E384 - 10e1, ASTM International, 2010.

Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, ASTM E92-82(2003) e2, ASTM International, 2003.

VOORT G. F. V., *Metallography: principles and practice*. ASM International, 2000.

YENUMALA S. R., MAITY S. K., "Reforming of vegetable oil for production of hydrogen: a thermodynamic analysis". *Int J Hydrogen Energy* 2011; 36:11666-75.

APÊNDICE A – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS

Pontos das curvas de resfriamento para a composição completa, em fração mássica:

Tabela 19 - Fração mássica das fases δ e γ entre 1050°C e 1250°C.

T(C)	Austenita	Ferrita
1,05E+03	6,59E+01	3,41E+01
1,06E+03	6,52E+01	3,48E+01
1,07E+03	6,44E+01	3,56E+01
1,08E+03	6,36E+01	3,64E+01
1,09E+03	6,27E+01	3,72E+01
1,10E+03	6,19E+01	3,81E+01
1,11E+03	6,09E+01	3,90E+01
1,12E+03	6,00E+01	4,00E+01
1,13E+03	5,90E+01	4,10E+01
1,14E+03	5,80E+01	4,20E+01
1,15E+03	5,69E+01	4,31E+01
1,16E+03	5,58E+01	4,42E+01
1,17E+03	5,47E+01	4,53E+01
1,18E+03	5,35E+01	4,65E+01
1,19E+03	5,23E+01	4,77E+01
1,20E+03	5,10E+01	4,90E+01
1,21E+03	4,97E+01	5,03E+01
1,22E+03	4,83E+01	5,16E+01
1,23E+03	4,69E+01	5,30E+01
1,24E+03	4,55E+01	5,45E+01
1,25E+03	4,40E+01	5,60E+01

APÊNDICE B – MEDIDAS DE DUREZA

Nas Tabelas 20, 21 e 22 são apresentados os valores das medidas de microdureza Vickers (HV 0,025).

Tabela 20 - Medidas de microdureza (HV 0,025) sobre as fases δ e γ da amostra como recebida.

Amostra como recebida (1100°C / 4 horas)	
Austenita	Ferrita
331,54	309,57
248,8	293,74
299,68	290,84
242,98	274,3
284,05	324,63
301,51	334,36
289,13	336,36
300,9	310,21
294,49	298,49
295,51	324,63

Tabela 21 - Medidas de microdureza (HV 0,025) sobre as fases δ e γ para as três condições de tempo na temperatura de 1050°C.

1050°C					
30 minutos		90 minutos		240 minutos	
Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita
300,3	346,02	278,59	315,33	335,78	279,11
392,81	315,33	296,69	303,67	314,05	299,56
379,68	310,83	287,99	312,1	373,73	397,46
391,98	330,84	279,11	321,27	314,68	328,06
358,29	335,78	276,97	284,6	444,48	404,9
351,31	321,27	262,53	285,17	366,3	386,77
323,28	346,02	262,08	313,4	408,73	438,04
311,47	372,89	259,64	319,29	406,81	401,15
326,01	340,85	277,51	335,08	394,71	384,01
306,42	315,99	275,9	323,97	375,42	377,1

Tabela 22 - Medidas de microdureza (HV 0,025) sobre as fases δ e γ para as três condições de tempo na temperatura de 1150°C.

1150°C					
30 minutos		90 minutos		240 minutos	
Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita
401,15	384,01	310,83	384,88	296,69	344,52
358,29	372,89	310,21	390,19	391,98	408,73
347,53	387,52	258,17	386,64	285,17	434,87
406,81	412,59	304,56	417,52	401,15	475,4
343,04	389,31	325,67	407,77	307,67	375,42
363,06	385,62	305,8	326,67	312,75	290,26
410,64	416,53	325,31	361,46	351,31	384,88
376,26	355,95	310,83	366,3	392,91	453,35
390,19	376,26	302,71	419,49	319,94	371,23
435,89	406,81	356,71	440,18	317,96	456,72

Nas Tabelas 23, 24 e 25 são apresentados os valores das medidas de microdureza Vickers (HV 1).

Tabela 23 - Medidas de microdureza (HV 1) sobre a amostra *como recebida*.

Amostra <i>como recebida</i> (1100°C / 4 horas)
258,63
267,73
266,52
246,06
253,08
266,37
260,02
250,3
247,9
261,85

Tabela 24 - Medidas de microdureza (HV 1) sobre as três condições tempo na temperatura de 1050°C.

1050°C		
30 minutos	90 minutos	240 minutos
276,29	280,04	278,16
280,38	281,95	270,66
293,5	295,18	272,6
291,67	278,74	272,3
276,97	293,33	263,12
314,81	276,64	267,65
296,31	267,33	269,59
301,23	272,21	275,48
296,11	284	282,51
286,2	287,69	271,22

Tabela 25 - Medidas de microdureza (HV 1) sobre as três condições tempo na temperatura de 1150°C.

1150°C		
30 minutos	90 minutos	240 minutos
317,5	304,61	285,18
288,58	305,58	285,55
283,5	295,08	299,6
282,92	311,46	286,16
282,3	305,19	297,6
280,48	303,54	290,77
299,97	285,3	282,56
315,44	294,15	275,48
323,62	268,7	279,13
309,33	278,27	311,77

APÊNDICE C – QUANTIFICAÇÃO DAS FASES FERRITA (δ) E AUSTENITA (γ) POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Abaixo, são apresentados os resultados das análises dos difratogramas, após a realização do *fitting* manual.

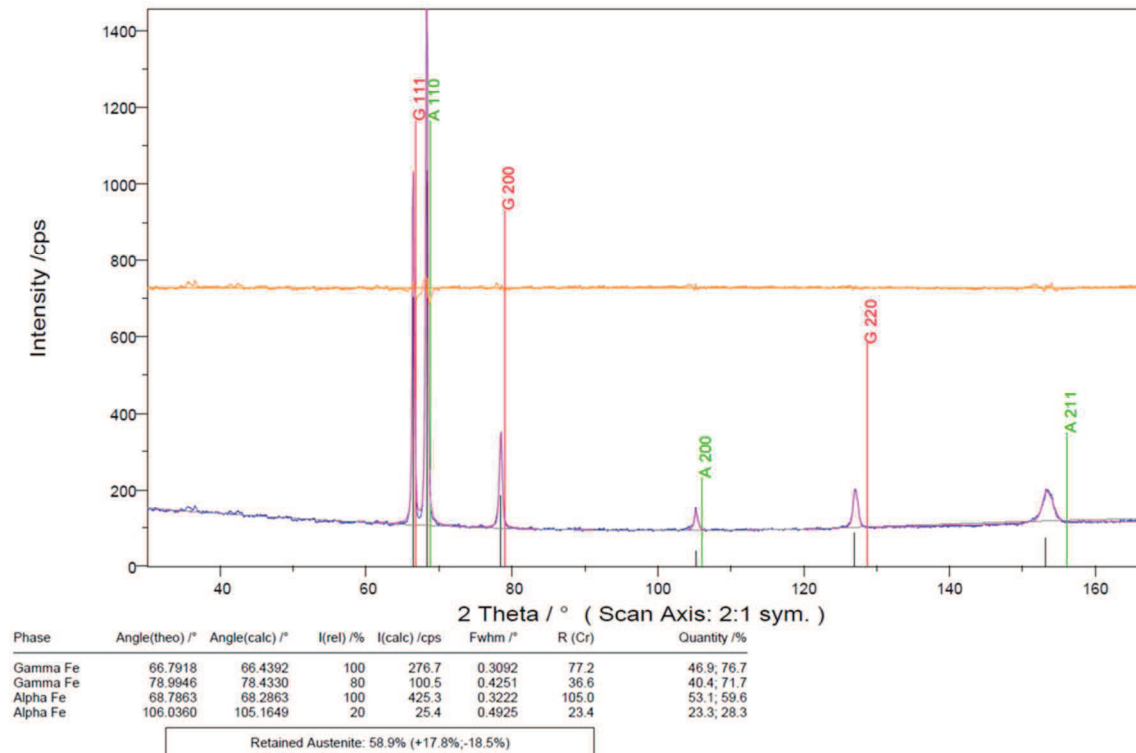


Figura 44 - Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra *como recebida* (1100°C / 240 minutos).

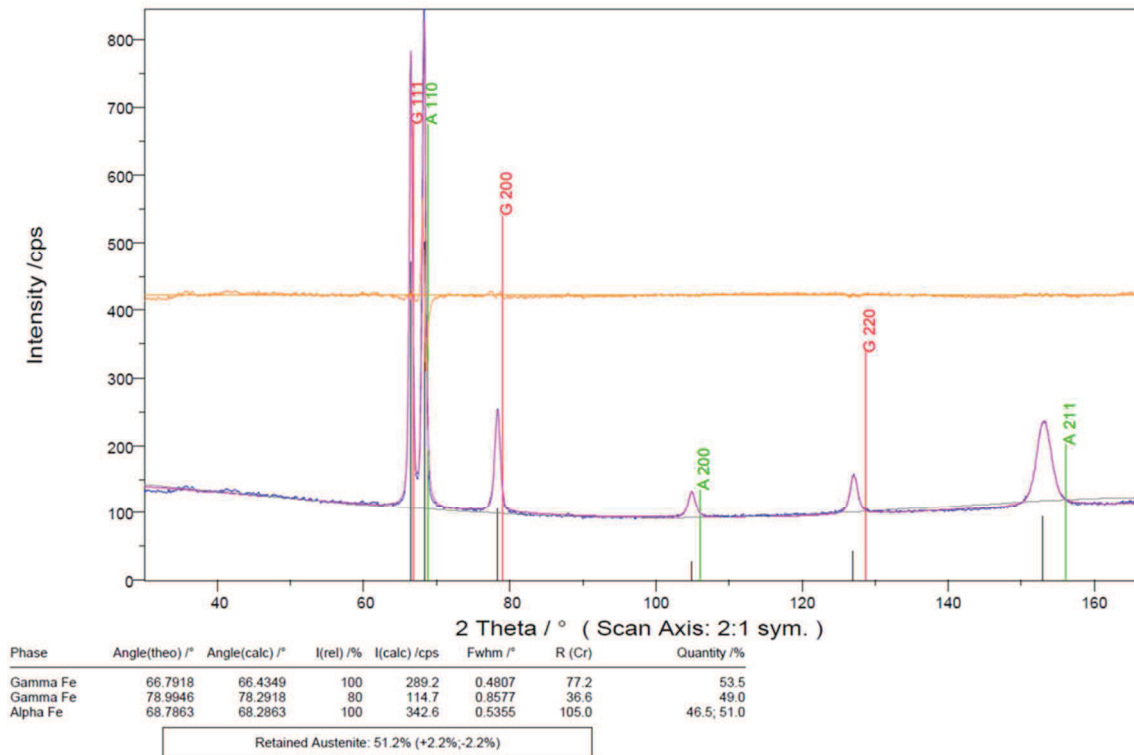


Figura 45 - Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1050°C / 30 minutos.

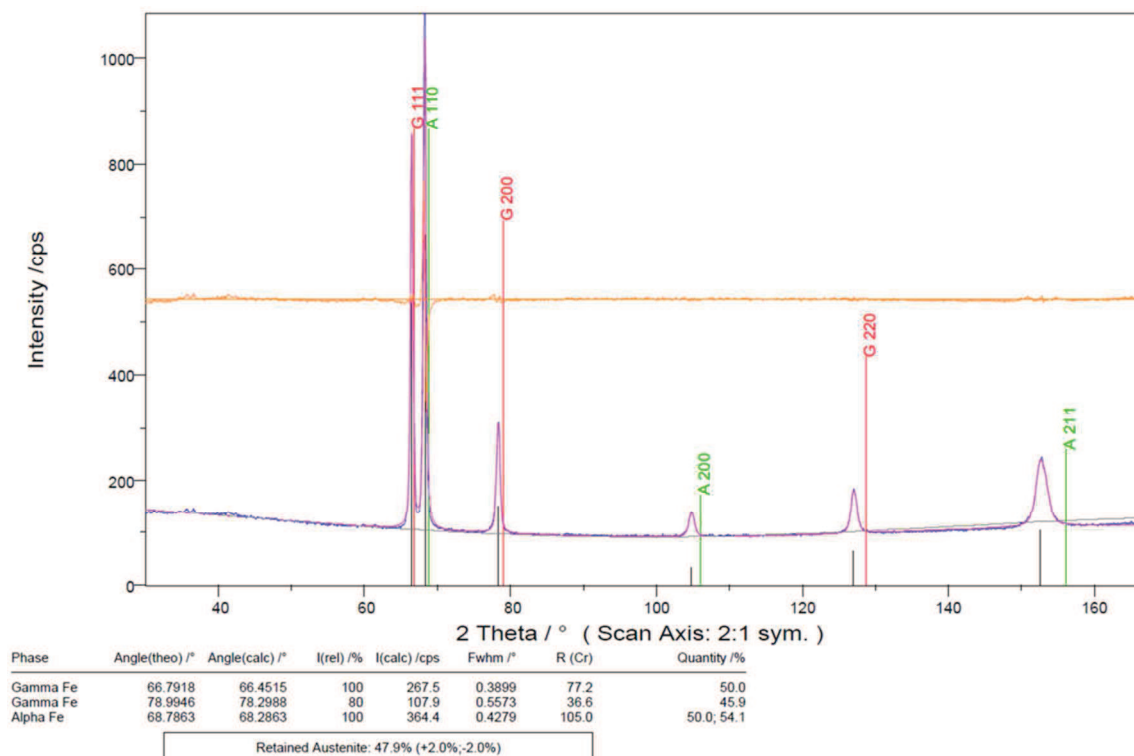


Figura 46 - Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1050°C / 90 minutos.

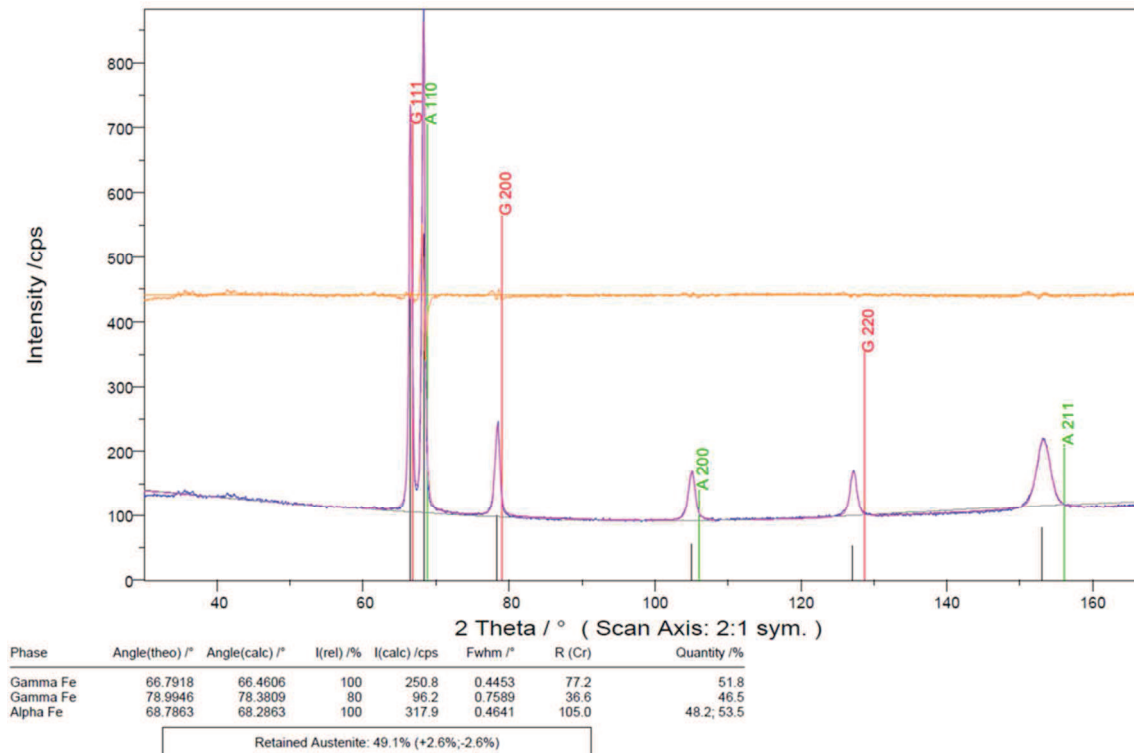


Figura 47 - Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1050°C / 240 minutos.

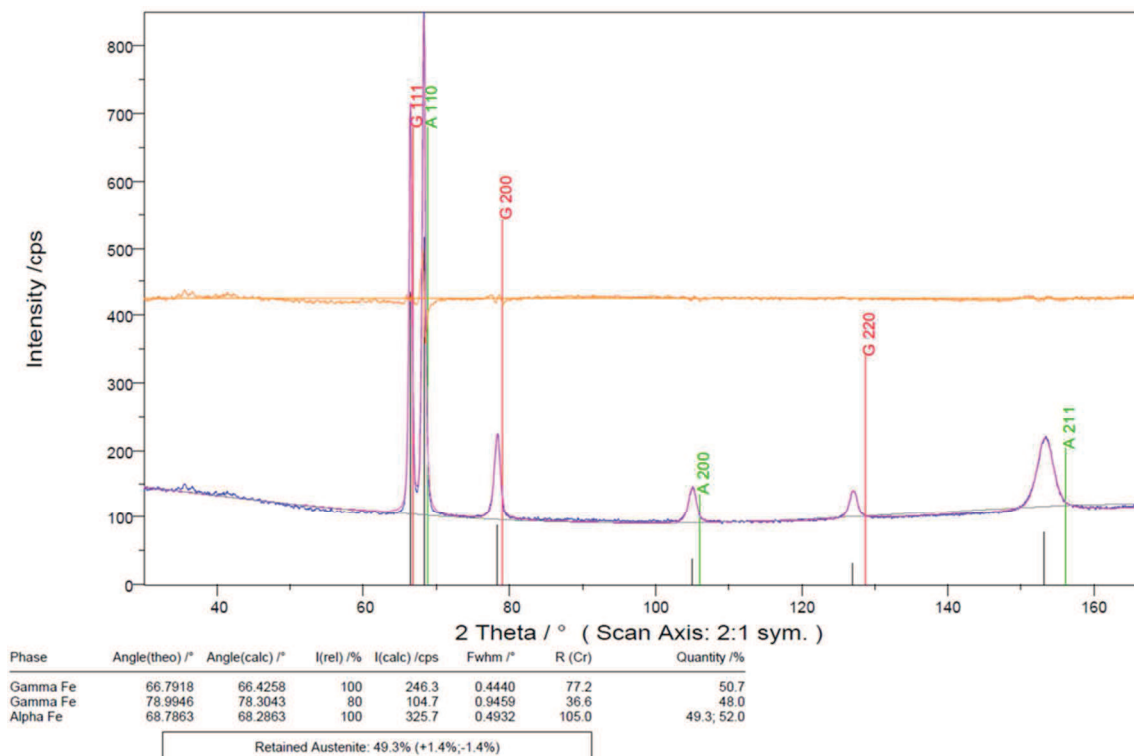


Figura 48 - Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1150°C / 30 minutos.

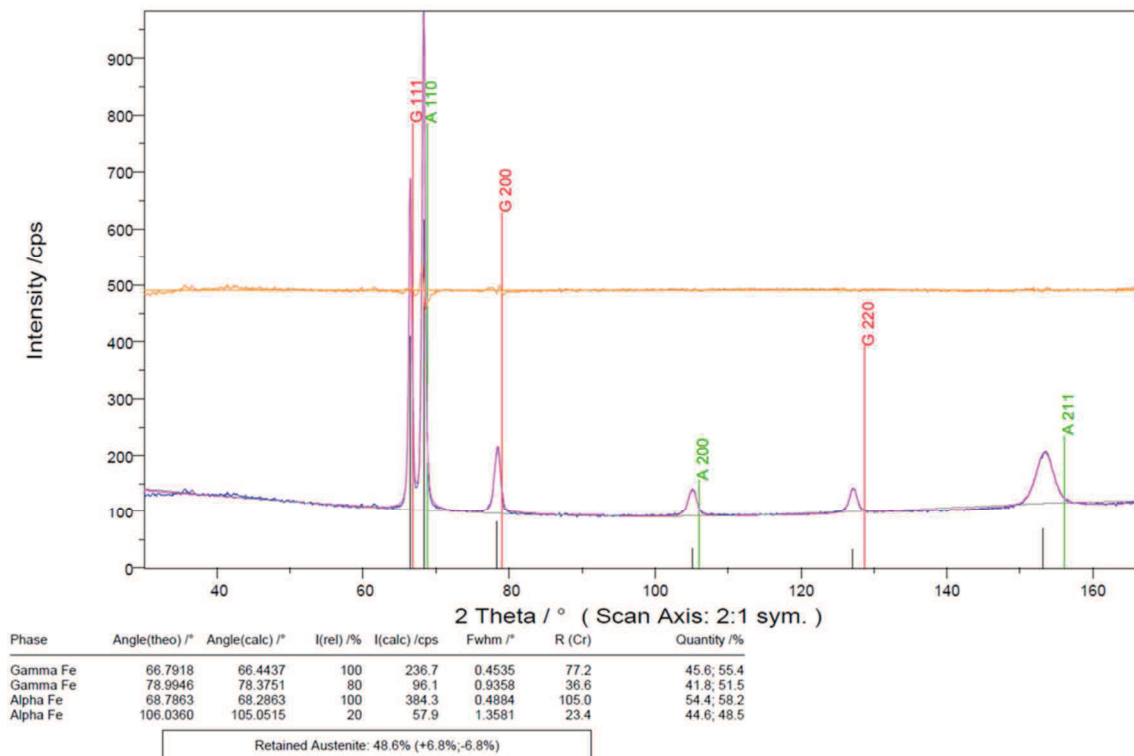


Figura 49 - Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1150°C / 90 minutos.

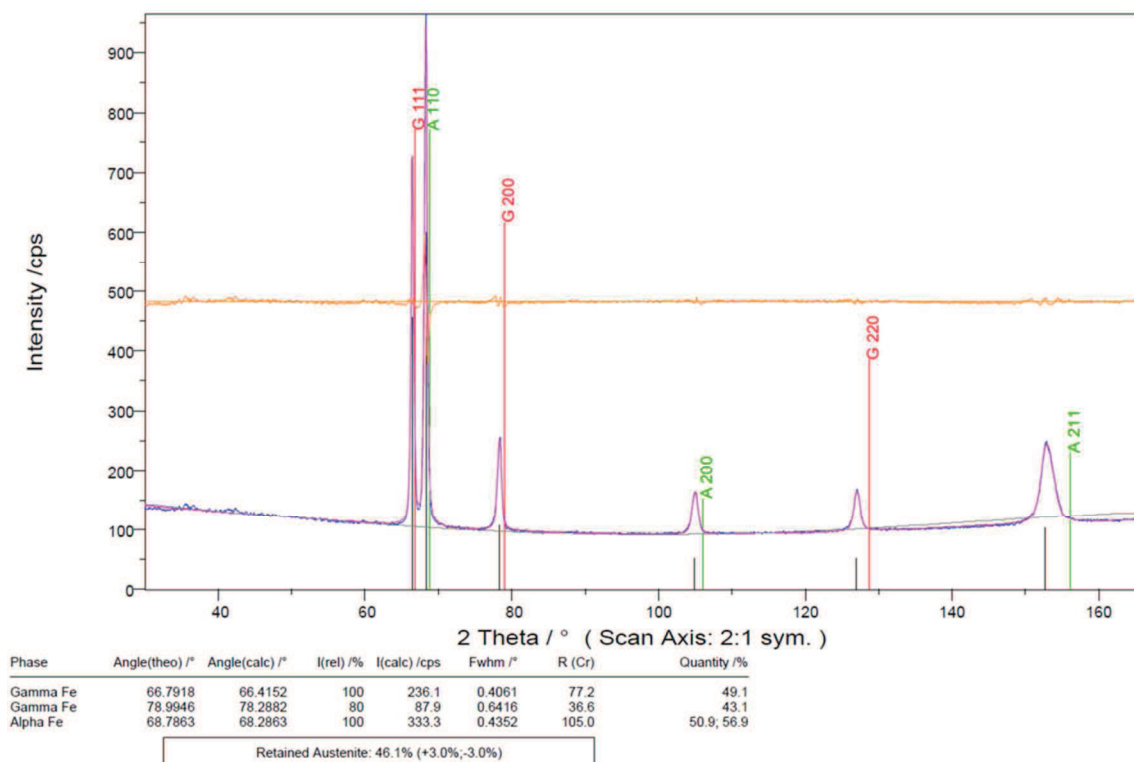


Figura 50 - Cálculo do percentual de austenita retida para a amostra na condição 1150°C / 240 minutos.